

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Instituto de Química
Departamento de Físico-Química

Tese para obtenção do título de Doutor em Ciências

*Fotoionização e Fotodissociação
de Ácidos e Álcoois em
Regiões de Formação Estelar*

Sérgio Pilling

Orientadores:

G. Gerson B. de Souza & Heloisa M. Boechat-Roberty

Rio de Janeiro, 23 fevereiro de 2006.

À minha querida filha Maria Clara.



Agradecimentos

Primeiramente gostaria de expressar minha imensa gratidão ao bondoso Deus que sempre iluminou (e ilumina) o meu caminho, livrando-me do mal e das tentações. Em relação aos mortais, explico meus sinceros agradecimentos todos os amigos e pesquisadores que contribuíram com suas discussões para a confecção desse manuscrito. Em particular gostaria de mencionar as agradáveis conversas de caráter científico que tive com os amigos Toni, Faraudo, Manoel Gustavo, Leonardo Baptista, Fábio Paranhos e Maria Suely, que contribuíram em muito para a confecção do presente manuscrito.

Obviamente, não poderia deixar de mencionar as rejuvenescedoras conversas, acompanhadas de muita cerveja (etanol!), entre os amigos Baby face, Bob, Pará e Jujuba nas espeluncas lá do mangue.

De forma super honrosa deixo meus agradecimentos a toda equipe do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS e do Laboratório de Impacto de Fótons e Elétrons -LIFE/UFRJ. Nesse contexto deixo um grande obrigado aos amigos Reinaldo Cavasso e Frederico Pontes. E com grande satisfação que menciono as conversas inspiradoras tidas com meus orientadores, o Dr. Gerardo Gerson B. de Souza e Dra. Heloisa M. Boechat-Roberty, que muito me instruíram e ampliaram meus horizontes.

Por fim, mas não menos importante, agradeço a minha querida esposa Diana Paula e a minha adorável filha Maria Clara por tornarem meus dias e noites mais alegres e coloridos e, deixarem meus pensamentos livres para cavalgar sem medo através do mundo da ciência. Este projeto de tese não poderia ter acontecido sem o auxílio das agências de fomento CAPES, CNPq e FAPERJ.

Resumo

O objetivo do presente trabalho foi investigar experimentalmente os processos de fotoionização e fotodissociação de algumas moléculas orgânicas (pré-bióticas) extensivamente detectadas no meio interestelar, em condições de radiação análogas às encontradas nas regiões de formação estelar. As moléculas selecionadas para este estudo, principalmente devido sua importância ímpar na síntese de grandes biomoléculas, foram os ácidos carboxílicos interestelares: ácido fórmico (HCOOH) e ácido acético (CH_3COOH) e, os álcoois interestelares: metanol (CH_2OH) e etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

Os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando fótons na faixa dos raios X moles (100 - 310 eV) oriundos da linha experimental do monocromador de grades toroidais TGM. A montagem experimental consistiu de uma câmara de alto vácuo contendo um espectrômetro de massas por tempo de voo (TOF-MS). Os espectros de massa foram obtidos pelo método de coincidência entre o fotoelétron ejetado e o fotoíon (PEPICO). Determinamos as energias cinéticas, a abundância de cada íon resultante das fragmentações e as seções de choque de fotoionização e de fotodissociação. Apesar de exibir um maior perfil de fragmentação, o ácido acético mostrou-se mais resistente aos raios X do que a molécula de ácido fórmico, cuja sobrevivência foi de cerca de $\sim 1\%$, enquanto que para o ácido acético foi de 6% . Este resultado é interessante pois, apesar de ambas as moléculas terem uma sobrevivência da ordem de 23% na faixa do UV, aparentemente a presença do grupo metil acoplado ao carbono com ligação dupla produz uma estabilidade extra à molécula no tocante a radiação de mais alta energia.

A sobrevivência do metanol e do etanol, na região dos raios X moles estudada, foi em média cerca de 14% e 5.3% , respectivamente. A fotodissociação de ambas as moléculas teve como principal consequência a liberação da espécie CH_2OH^+ . Uma pequena fração (cerca de 15%) dos canais de fotodissociação do etanol levaram à produção de fragmentos do grupo do C_2 (C_2^+ , C_2H^+ , C_2H_2^+ e C_2H_3^+).

As moléculas investigadas revelaram uma grande produção de íons reativos, como por exemplo, CCO^+ , COH^+ e COOH^+ (no caso dos ácidos) que teriam um papel extremamente importante na formação de moléculas orgânicas mais complexas. Isto devido à in-

existência de barreira de ativação entre reações envolvendo espécies iônicas (e radicalares). Além disso, devido aos grandes valores de energia cinética exibidos por alguns dos fragmentos iônicos liberados pela fotodissociação, algumas reações químicas endotérmicas poderiam ter energia suficiente para ocorrer.

Pretendemos que este estudo contribua para um melhor conhecimento sobre os processos de fotoionização e fotodissociação existentes nas regiões de formação estelar, bem como, nos processos de formação de moléculas orgânicas mais complexas.

Abstract

The goal of this work is to experimentally study the ionization and photodissociation processes of some organic (pre-biotic) molecules that have been extensively detected at interstellar medium, under radiation conditions analogous to the star-forming regions. The molecules selected for this study, mainly due to its importance in the synthesis of large biomolecules, were the interstellar carboxylic acids: formic acid (HCOOH) and acetic acid (CH_3COOH), and the interstellar alcohols: methanol (CH_2OH) and ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

In star forming regions the radiation field can promote several photophysical and photochemical process onto molecules, including the photodissociation. The products of organic molecules dissociation (ex. reactive ions and radicals) can provide the formation of interstellar complex molecules like long carbon chain molecules and amino acids (ex. glycine). The measurements were taken at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), employing soft X-ray photons (100 - 310 eV) from a toroidal grating monochromator TGM) beamline. The experimental set up consists of a high vacuum chamber with a time-of-flight mass spectrometer TOF-MS. Mass spectra were obtained using PhotoElectron PhotoIon Coincidence (PEPICO) technique. Kinetic energy distributions and abundances for each ionic fragment have been obtained from the analysis of the corresponding peak shapes in the mass spectra. Dissociative and non-dissociative photoionization cross sections were also determined.

Due to the large photodissociation cross section of HCOOH it is possible that in star-forming regions, just after molecules evaporation from the grains surface, acid formic molecules are almost totally destructed by soft X-rays, justifying the observed low abundance of HCOOH in gaseous phase. Perhaps the preferential path for the glycine formation from formic acid would be through ice phase reaction. We found that about 6% of CH_3COOH survive the soft X-ray ionization field. The CH_3CO^+ and COOH^+ ions were the main fragments produced by high energy photons. The existence of the former may indicate that the production-destruction cycle of acetic acid in hot molecular cores could decrease the H_2O abundance, since the net result of this process is the conversion of water

into $\text{OH} + \text{H}$.

In the case of methanol and ethanol, we have found that about $\sim 14\%$ and 5.3% , respectively, survive to the X rays. The CH_2OH^+ , COH^+ (or HCO^+) and H^+ were their main photodissociation products. Due to the high photodissociation cross section of both interstellar alcohols it is possible that, to justify the high abundance detected in star-forming regions, their formation mechanisms involve both gas and ice phase.

The ionic products released by dissociation become an alternative and efficient route to complex molecular synthesis, since some ion-molecule reactions do not have an activation barrier and are also very exothermic.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Sumário	vii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xix
Lista de Abreviaturas	xxiii
Introdução	1
1 A astroquímica das regiões de formação estelar	5
1.1 Regiões de formação estelar	6
1.1.1 PDRs e XDRs	10
1.1.2 Sgr B	14
1.1.3 Órion	16
1.2 Moléculas interestelares	18
1.2.1 Ácido fórmico	21
1.2.2 Ácido acético	25
1.2.3 Metanol	30
1.2.4 Etanol	33
2 Princípios básicos da excitação, ionização e dissociação molecular	37
2.1 Processos de fotoabsorção, fotoexcitação e fotoionização eletrônica	38
2.2 Processos de relaxação eletrônica	42
2.2.1 Processos de fluorescência de raios X	42
2.2.2 Processos de ionização Auger	43
2.2.3 Processos de dissociação iônica	45
3 Metodologia experimental	47
3.1 Espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS)	49
3.1.1 O espectrômetro	50

3.1.2	A fonte de radiação	55
3.1.3	Aquisição e tratamento dos dados experimentais	58
3.1.4	Os espectros	59
3.1.5	Análise dos espectros	65
4	Resultados, discussões e implicações em astroquímica	79
4.1	Ácido fórmico	80
4.1.1	Multi-ionização	86
4.1.2	Implicações astrofísicas	89
4.2	Ácido acético	93
4.2.1	Multi-ionização	98
4.2.2	Implicações astroquímicas	103
4.3	Metanol	110
4.3.1	Multi-ionização	114
4.3.2	Implicações astroquímicas	117
4.4	Etanol	121
4.4.1	Multi-ionização	125
4.4.2	Implicações astroquímicas	128
5	Conclusões e considerações finais	133
5.1	Ácidos interestelares	133
5.1.1	Cenário para formação da glicina interestelar	135
5.2	Álcoois interestelares	140
5.3	Taxa de fotodissociação e tempo de meia-vida	143
5.4	Sugestões para trabalhos posteriores	145
	Apêndices	146
A	Programas em FORTRAN	147
A.1	2DFRAGKED	147
A.2	PROJECTION	149
A.3	3DFRAGFINDER	150
A.4	4DFRAGFINDER	154
B	TOF-MS com feixe contínuo de elétrons	157
B.1	A física de um canhão de elétrons	158
B.1.1	Potencial e campo elétrico gerado por uma superfície cilíndrica carregada	159
B.1.2	Equação de movimento de um elétron dentro de uma superfície cilíndrica carregada	160
B.1.3	Características do feixe de elétrons	162
B.2	TOF-MS com feixe contínuo de elétrons	163

C Duplo TOF-MS	173
Artigos publicados/submetidos.	177
Bibliografia	179

Lista de Figuras

- 1.1 Cenário atual de formação e evolução estelar. Ver detalhes no texto (<http://chandra.harvard.edu>).
7
- 1.2 Nebulosa de Órion iluminada pela radiação das estrelas recém formadas em seu interior. No primeiro plano, observamos o interior da nebulosa de Orion (M 42) apresentando e estrelas jovens do complexo estelar conhecido como Trapézio. (Hubble Space Telescope 2003). 9
- 1.3 Diagrama esquemático de uma região de fotodissociação é formada ao redor de uma estrela jovem de alta massa. Ver detalhes no texto. (adaptado de Lebron et al. 2003) . 11
- 1.4 Diagrama esquemático de uma PDR extensa associada a uma nuvem molecular gigante (GMC). Exemplos típicos dessas estruturas em grande escala (esquerda) e pequena escala (direita) podem ser encontradas nas regiões da nebulosa da Roseta (Rosette nebula) e barra de Orion (Orion Bar), respectivamente. Ver detalhes no texto. (Gorti & Hollenback 2002) 12
- 1.5 Região de fotodissociação conhecida como “Gaseous Pillars” no âmago da região de formação estelar da nebulosa da Águia (M16). No primeiro plano, observamos as diferentes formas provocadas pela pressão de radiação nos resquícios da nuvem molecular gigante que deu origem ao complexo de formação estelar (Hubble Space Telescope 2003). 13
- 1.6 Imagem em 330 MHz da região do centro da Galáxia obtida pelo VLA. Em detalhe apresentamos uma ampliação da região de Sgr B2 juntamente, com observações em diferentes comprimentos de ondas, de duas de suas sub-estruturas, Sgr B2N e Sgr B2M . A ilustração mais a direita contém uma representação esquemática das sub-estruturas internas da região de Sgr B2 (adaptado de Goicoechea et al. 2004). 15
- 1.7 Imagem composta da região do Trapézio dentro da nebulosa de Orion exibindo contornos em raios X (Chandra; Schulz et al. 2001) sobreposto a uma imagem no óptico (HST) em cores falsas (ver também figura 1.2). 16
- 1.8 Diagrama esquemático da PDR formada nas vizinhanças das estrelas do Trapézio dentro da nebulosa de Orion (Tielens & Hollenbach 1985). Na região central da ilustração é possível visualizar a localização do complexo molecular Orion BN/KL dentro da nebulosa. 17

1.9	Principais tipos de reações químicas presentes em ambientes astrofísicos (Fraser et al. 2002).	20
1.10	A) imagem composta da região de Sgr B2, W51 e Orion KL contendo a emissão do HCOOH (contornos) sobreposta a emissão contínua em 87 Ghz. B) espectros observados dessas regiões exibindo diferentes transições do HCOOH. Ver detalhes no texto (Adaptado de Liu et al. 2001).	23
1.11	a) imagem composta das regiões de Sgr B2N, W51 e1/e2 e G34.3+0.2 exibindo a emissão do CH ₃ COOH (contornos) sobreposta a emissão contínua em rádio (escala de cinza). b) espectros observados dessas regiões exibindo transições do CH ₃ COOH. Ver detalhes no texto (adaptado de Mehringer et al. 1997 (Sgr B2N); Remijan et al. 2002 (W51 e1/e2); Remijan et al. 2003 (G34.3+0.2)).	27
1.12	Comparação dos valores de (a) densidade de coluna média e da (b) abundância relativa à acetonitrila (CH ₃ CN) entre as moléculas de ácido fórmico (HCOOH), ácido acético (CH ₃ COOH) e formiato de metila (HCOOCH ₃). As barras brancas indicam valores superiores de abundância (adaptado de Remijan et al. 2004).	29
1.13	A) imagens compostas das regiões de formação estelar G19.61-0.23, G45.47+0.05 e Orion KL exibindo a emissão do CH ₃ OH (contornos) sobreposta a emissão contínua em rádio (escala de cinza). B) espectros observados dessas regiões exibindo transições do metanol. Ver detalhes no texto (adaptado de Remijan et al. 2004 (G19.61-0.23 e G45.47+0.05); Remijan et al. 2003 (Orion KL)).	31
1.14	Espectros observados de diferentes nuvens moleculares associadas a regiões de formação estelar exibindo transições do etanol. Adaptado de Zuckerman et al. 1975 (Sgr B2), Minh et al. 1992 (Sgr A), Millar et al. 1988 (W51M) e Mehringer & Snyder 1996 (G34.3+0.2).	34
1.15	Comparação entre a abundância relativa do etanol em função do H ₂ com diversas outras moléculas deste estudo em diferentes regiões de formação estelar. Ver detalhes no texto. (adaptado de Minh et al. 1992 (diagrama) e Millar et al. 1988 (tabela)).	35
2.1	O espectro eletromagnético.	37
2.2	Representação esquemática dos orbitais moleculares ocupados (de valência e de camada interna) e do orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) da molécula de metanol.	39
2.3	Representação esquemática dos processos de fotoexcitação e fotoionização molecular de valência e de camada interna.	40
2.4	Representação esquemática da probabilidade de absorção em função da energia do fótons. Em detalhe estão apresentados diagramas ilustrando dois processos de fotoionização típicos de valência (esquerda) e de camada interna (direita) e, representações esquemáticas de alguns orbitais moleculares da molécula de glicina (NH ₂ CH ₂ COOH).	41
2.5	Processos de relaxamento molecular via fluorescência ou ionização Auger (adaptada de Jenkins 1999).	43

2.6	(a) Diagrama esquemático mostrando o rendimento de fluorescência devido a excitação dos orbitais de camada interna K e L em função do numero atômico. (b) Rendimento de fluorescência para a excitação da elétrons da camada K de átomos de baixo numero atômico em função da energia do fóton ionizante. (c) Probabilidade de ocorrência de fluorescência e do processo Auger em função do número atômico. (adaptado de Jenkins 1999)	44
2.7	Representação esquemática dos processos de ionização Auger possibilitando a múltipla ionização molecular.	45
3.1	Diagrama do experimento para a obtenção de espectros de massa utilizando a técnica de tempo de voo contendo a localização dos detectores de partículas carregadas, os componentes eletrônicos para amplificação e discriminação.	49
3.2	Visão esquemática do espectrômetro de massas por tempo de voo (TOF-MS) utilizado, desenvolvido e construído pelo LNLS. As trajetórias dos fotoelétrons e dos íons positivos (10 eV) dentro do espectrômetro podem ser observadas nas duas ilustrações inferiores.	51
3.3	Detalhes da região interna no espectrômetro por tempo de voo utilizado. A ilustração superior apresenta a superfície de potencial juntamente com algumas linhas equipotenciais em destaque. Em baixo observamos a localização dos eletrodos listados na Tabela 3.1.1 e a posição da região isenta de campo elétrico (tubo de voo). As trajetórias simuladas para elétrons e protons de 10 eV produzidos na região de interação também são apresentadas.	52
3.4	Fotografia do espectrômetro de tempo de voo utilizado, desenvolvido e construído no LNLS. Segurando o espectrômetro está o Dr. Antônio Carlos F. Santos (Toni).	54
3.5	Ilustração do processo de emissão de radiação síncrotron por um elétron relativístico na presença de um campo magnético (esquerda). Luz síncrotron emitida através de uma janela (visor) em uma das linhas experimentais do LNLS (direita)	56
3.6	Fotografia do hall central do LNLS onde são efetuados os experimentos. Ao lado temos uma representação esquemática das linhas de luz experimentais disponíveis no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. No canto inferior direito desta figura podemos localizar a linha experimental TGM utilizada neste trabalho.	57
3.7	Fotografia da estação experimental desenvolvida e construída pelo LNLS, acoplada à linha TGM. No primeiro plano temos o o sistema da admissão de amostras.	58
3.8	Espectro PEPICO da molécula de água, obtido pelo bombardeamento por fótons de 290 eV. Na figura da esquerda os valores da abscissa estão tempo de voo (ns) e na direita em m/q (unidades atômicas, u.a.). Note a mudança entre a posição relativa dos picos entre os dois espectros devido a não linearidade entre as duas escalas.	61
3.9	Espectro PE2PICO típico. Em destaque (direita) temos uma figura de coincidência dupla dos íons representados por m_1 e m_2 com uma dada inclinação α .	62
3.10	Espectro PE3PICO típico. Em destaque temos uma figura de coincidência tripa dos ions representados por m_1 , m_2 e m_3 . As projeções da figura de coincidência nos planos XY, YZ, XZ, bem como suas respectivas inclinações projetadas α_{12} , α_{13} e α_{23} também podem ser observadas.	64

3.11	Esquema do alargamento do pico devido as diferentes orientações da direção de ejeção de um dado fragmento iônico na região de extração com velocidade inicial v_o	67
3.12	Efeito dos fragmentos com grande energia cinética inicial no seu perfil num espectro PEPICO. Ver detalhes no texto.	69
3.13	Ilustração do processo para obtenção da distribuição de energia cinética de um fragmento de razão m/q a partir do seu perfil num espectro PEPICO. Ver detalhes no texto. . . .	70
4.1	Espectros de massas (tempo de voo) da molécula de ácido fórmico obtido com fótons na faixa do raios X moles. As energias dos fótons incidentes estão indicadas na figura. . . .	80
4.2	Espectro de massas da molécula de ácido fórmico obtido pela dissociação provocada por fótons de 300 eV. Regiões com baixas contagens de íons podem ser vista em detalhes. . .	81
4.3	Detalhes dos espectro de massas da molécula de ácido fórmico nas regiões de aparecimento dos íons H^+ , HCO^+ (ou COH^+), CO_2^+ , $COOH^+$ e $HCOOH^+$ em função da energia do fóton. As energias dos fótons incidentes estão indicadas na figura.	82
4.4	Produção percentual relativa (Partial Ion Yield, PIY) de alguns fragmentos do $HCOOH$ em função da energia do fóton.	84
4.5	Comparação entre a produção percentual relativa (PIY) obtida a partir de fótons na faixa dos raios X moles e no UV. Ver detalhes no texto.	85
4.6	Espectro massas dos fragmentos em coincidência dupla (PE2PICO) da molécula de ácido fórmico obtido com fótons de 200 à 310 eV. Em detalhe, vemos os íons em coincidências com H^+	87
4.7	Temperatura cinética média dos fragmentos iônicos produzidos pela fotodissociação da molécula de ácido fórmico em função da energia do fóton.	89
4.8	Seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} (■), e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} (●), da molécula de ácido fórmico em função da energia do fóton. A seção de choque de fotoabsorção, σ_{ph-abs} , obtida por Ishii & Hitchcock (1987) também é mostrada (linha cheia).	91
4.9	Espectros de massas (tempo de voo) da molécula de ácido acético obtido com fótons na faixa do raios X moles. As energias dos fótons estão indicadas na figura.	93
4.10	Espectro de massa da molécula de ácido acético obtido com fótons de 288.3 eV.	94
4.11	Produção iônica percentual (PIY) de alguns fragmentos oriundos da dissociação da molécula de ácido acético em função da energia do fóton.	95
4.12	Comparação entre o percentual de produção iônica (PIY) dos fragmentos oriundos da dissociação do ácido acético por fótons na faixa dos raios X moles e fótons no UV. . . .	96
4.13	Espectro massas dos fragmentos em coincidência dupla (PE2PICO) da molécula de ácido acético obtido com fótons de 200 eV. Em detalhe, a figura em forma de barra inclinada representa a coincidência entre os íons $COOH^+$ e CH_3^+ resultado da dissociação molecular em dois corpos carregados (inclinação $\alpha=1$).	98
4.14	Canais de foto-decomposição do ácido acético em fase gelo pela radiação ultravioleta. Ver detalhes no texto. (adptado de Maçôas et al. 2004)	104

4.15	Seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} (■), e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} (●), da molécula de ácido fórmico em função da energia do fóton. A seção de choque de fotoabsorção, σ_{ph-abs} , obtida por Robin et al. (1988) também é mostrada (linha cheia).	109
4.16	Espectros de massas (tempo de voo) da molécula de metanol obtido com fótons na faixa dos raios X moles. As energias dos fótons estão indicadas na figura.	110
4.17	Espectro de massas da molécula de metanol obtido a partir da dissociação por fótons de 288 eV.	111
4.18	Percentual de produção iônica (PIY) devido a fotodissociação do metanol em função da energia do fóton.	113
4.19	Comparação entre o percentual de produção iônica dos fragmentos do metanol oriundo da dissociação por fótons na faixa dos raios X moles e fótons UV.	114
4.20	Espectro massas dos fragmentos em coincidência dupla (PE2PICO) da molécula de metanol obtido com fótons na faixa de 240 eV à 310 eV. Em detalhe, podemos observar alguns pares de íons em coincidências.	115
4.21	Seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} (■), e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} (●), da molécula de metanol em função da energia do fóton. A seção de choque de fotoabsorção, σ_{ph-abs} , obtida de Ishii & Hitchcock (1988) também é mostrada (linha cheia).	120
4.22	Espectros de massas (tempo de voo) da molécula de etanol obtido com fótons na faixa dos raios X moles. As energias dos fótons estão indicadas na figura.	121
4.23	Espectro de massas da molécula de etanol obtido a partir da dissociação por fótons de 292 eV.	122
4.24	Percentual de produção iônica (PIY) dos fragmentos liberados pela fotodissociação do etanol em função da energia do fóton.	123
4.25	Comparação entre o percentual de produção iônica dos fragmentos do etanol oriundo da dissociação por fótons na faixa dos raios X moles e fótons UV.	123
4.26	Espectro de massas dos fragmentos em coincidência dupla (PE2PICO) da molécula de etanol obtido com fótons de 300 eV. Em detalhe, vemos alguns pares de íons em coincidências e inclinações experimentais de algumas figuras de coincidências. Ver detalhes no texto.	125
4.27	Seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} (■), e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} (●), da molécula de etanol em função da energia do fóton. A seção de choque de fotoabsorção, σ_{ph-abs} , obtida de Hitchcock (1992) também é mostrada (linha cheia).	131
5.1	Comparação entre espectros de massas da molécula de ácido fórmico e ácido acético obtido com fótons próximo ao potencial de ionização dos elétrons de camada K do carbono. Ver detalhes no texto.	134

5.2	Comparação entre a seção de choque de fotoionização σ_{ph-i} (■), e a seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} (●) das moléculas de ácido fórmico (linha cheia) e ácido acético (linha tracejada) em função da energia do fóton. Ver detalhes no texto.	135
5.3	Possível cenário sobre a formação da glicina no meio interestelar.	139
5.4	Comparação entre espectros de massas da molécula de metanol e etanol obtido com fótons próximo ao potencial de ionização dos elétrons de camada K do carbono. Ver detalhes no texto.	141
5.5	Comparação entre a seção de choque de fotoionização σ_{ph-i} (■), e a seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} (●) das moléculas de metanol (linha cheia) e etanol (linha tracejada) em função da energia do fóton. Ver detalhes no texto.	142
5.6	Comparação entre a sobrevivência media dos ácidos e álcoois interestelares na presença de um campo de radiação ionizante na faixa do UV (elétrons de 70 eV; NIST) e por fótons na faixa integrada dos raios X moles.	143
A.1	Representação esquemática da metodologia de funcionamento do programa 2DFRAGGED.	148
A.2	Representação esquemática da metodologia de funcionamento do programa PROJECTION.	150
A.3	Diagrama do Funcionamento do programa 3DFRAGFINDER.	153
A.4	Diagrama do Funcionamento do programa 4DFRAGFINDER.	155
B.1	Equipotenciais geradas por duas superfícies cilíndricas coaxiais submetidas a potenciais diferentes.	160
B.2	Representação esquemática de um canhão de elétrons.	164
B.3	Amperagem do feixe de elétrons em função da corrente aplicada no filamento e da tensão de aceleração (Quintella 1985).	165
B.4	Temperatura do filamento e Curva de emissão do canhão de elétrons.	166
B.5	Visão esquemática do TOF-MS, desenvolvido e construído pelo LIFE, utilizado na experiência com feixe contínuo de elétrons.	167
B.6	Exemplos de simulações de íons com diferentes energias cinéticas iniciais produzidos a partir de um feixe contínuo de elétrons. Na ilustração inferior está indicado a localização dos eletrodos descritos na Tabela B.2.	168
B.7	Deflecção do feixe de elétrons pelo campo elétrico na região de extração.	169
B.8	Exemplos de espectro de massas do argônio, do N ₂ (nitrogênio líquido) e do dióxido de carbono (CO ₂) obtidos à partir do impacto por elétrons de 2000 eV.	170
B.9	Espectros de massas da molécula de ácido fórmico obtidos à partir do impacto com elétrons energéticos. Ver detalhes no texto.	171
B.10	Comparação entre os espectros de massa da molécula de ácido fórmico obtidos à partir do impacto por elétrons energéticos (1 keV) e por fótons na faixa dos raios X (290 eV) moles (LNLS).	171
B.11	Comparação entre percentual de produção iônica PIY dos fragmentos da molécula de ácido fórmico obtidos a partir por elétrons de 1000 eV e por fótons de 290 eV.	172
C.1	Visão esquemática do Duplo-TOF. Ver detalhes no texto.	175

C.2	Detalhes do Duplo-TOF com as regiões de aplicação de potencial elétrico.	176
-----	--	-----

Lista de Tabelas

1.1	As 143 espécies moleculares efetivamente detectadas no espaço (janeiro de 2006).	19
1.2	Densidade de coluna (abundância) do ácido fórmico em diversas regiões de formação estelar (Liu et al. 2001).	22
1.3	Concentração (em ppm) do ácido fórmico e ácido acético em diversos meteoritos do tipo condritos (Briscoe & Moore 1993.)	24
1.4	Densidade de coluna do ácido acético em diversas regiões de formação estelar (adaptado de Remijan et al. 2003).	26
2.1	Processos moleculares de excitação e ionização, como consequência direta da fotoabsorção.	38
2.2	Energias de ligação dos elétrons de camada interna (orbital 1s) dos principais átomos de interesse biológico.	40
2.3	Principais processos moleculares de relaxação eletrônica.	42
3.1	Potenciais aplicados para a simulação das trajetórias dos íons de energias até 30 eV com eficiência máxima utilizando como fonte de ionização um feixe de raios X moles.	53
3.2	Modos de funcionamento do TGM.	57
4.1	Percentual de produção iônica (Partial Ion Yield - PIY) e energia cinética U_0 liberada pela fotodissociação do ácido fórmico, em função da energia do fóton. Apenas fragmentos com intensidades maiores do que 0.1 % foram tabulados.	83
4.2	Percentual de produção iônica de fragmentos em coincidência dupla (Partial Double Coincidence Yield, PDCY), a inclinação da figura de coincidência e energia cinética média U_0 liberada por cada fragmento em coincidência dupla, oriundos da fotodissociação do ácido fórmico, em duas regiões distintas de energia dos fótons.	88
4.3	Principais caminhos de fotodissociação do ácido fórmico a partir da ionização simples por fótons de energias entre 200 e 310 eV.	90
4.4	Principais caminhos de fotodissociação do ácido fórmico a partir da ionização dupla por fótons de energias entre 200 e 310 eV.	90

4.5	Valores obtidos para a seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} , e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} , da molécula de ácido fórmico em função da energia do fóton. O erro experimental estimado é da ordem de 30%. Os valores da seção de choque de fotoabsorção, σ_{ph-abs} , foram obtidos de Ishii & Hitchcock (1987).	92
4.6	Percentual de produção iônica (Partial Ion Yield - PIY) e energia cinética média U_0 liberada pela fotodissociação do ácido acético, em função da energia do fóton. Apenas fragmentos com intensidades maiores do que 0.1 % foram tabulados.	97
4.7	Percentual de produção iônica de fragmentos em coincidência dupla (Partial Double Coincidence Yield, PDCY) e energia cinética média U_0 liberada por cada fragmento em coincidência dupla, oriundos da fotodissociação do ácido acético, em três regiões de energia dos fótons.	99
4.8	Percentual de produção iônica de fragmentos em coincidência tripla (Partial Triple Coincidence Yield, PTCY) oriundos da fotodissociação do ácido acético, em três regiões de energia dos fótons.	102
4.9	Principais caminhos de fotodissociação do ácido acético a partir da ionização simples por fótons de energias entre 100 e 310 eV.	105
4.10	Principais caminhos de fotodissociação do ácido acético a partir da ionização dupla por fótons de energias entre 100 e 310 eV.	106
4.11	Principais caminhos de fotodissociação do ácido acético a partir da ionização tripla por fótons de energias entre 100 e 310 eV.	107
4.12	Valores obtidos para a seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} , e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} , da molécula de ácido acético em função da energia do fóton. A incerteza experimental estimada é da ordem de 30%. Os valores da seção de choque de fotoabsorção, σ_{ph-abs} , foram obtidos de Robin et al. (1988).	109
4.13	Percentual de produção iônica (Partial Ion Yield, PIY) e energia cinética U_0 liberada pela fotodissociação do metanol, em função da energia do fóton.	112
4.14	Percentual de produção iônica de fragmentos em coincidência dupla (Partial Double Coincidence Yield, PDCY), a inclinação da figura de coincidência e a energia cinética média U_0 liberada por cada fragmento em coincidência dupla, oriundos da fotodissociação do metanol, em três regiões distintas de energias dos fótons.	116
4.15	Principais caminhos de fotodissociação do metanol a partir da ionização simples na faixa de 100 a 310 eV.	118
4.16	Principais caminhos de fotodissociação do metanol a partir da ionização dupla na faixa de 100 a 310 eV.	118
4.17	Valores obtidos para a seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} , e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} , da molécula de metanol em função da energia do fóton. A incerteza experimental estimada é da ordem de 30%. Os valores da seção de choque de fotoabsorção, σ_{ph-abs} , foram obtidos de Ishii & Hitchcock (1988)	120

4.18	Percentual de produção iônica (Partial Ion Yield - PIY) e energia cinética média U_0 liberada pela fotodissociação do etanol, em função da energia do fóton. Apenas fragmentos com intensidades maiores do que 0.1 % foram tabulados.	124
4.19	Percentual de produção iônica dos principais fragmentos em coincidência dupla (Partial Double Coincidence Yield, PDCY), a inclinação da figura de coincidência e a energia cinética média U_0 liberada por cada fragmento em coincidência dupla, oriundos da fotodissociação do etanol, em função da energia do fóton.	126
4.20	Percentual de produção iônica de fragmentos em coincidência tripla (Partial Triple Coincidence Yield, PTCY) oriundos da fotodissociação do etanol acético por fótons de 292 eV.	128
4.21	Principais caminhos de fotodissociação do etanol a partir da ionização simples por fótons de energia entre 275 e 300 eV.	129
4.22	Principais caminhos de fotodissociação do etanol a partir da ionização dupla por fótons de energia entre 275 e 300 eV.	129
4.23	Principais caminhos de fotodissociação do etanol a partir da ionização tripla por fótons de energia entre 275 e 300 eV.	130
4.24	Valores obtidos para a seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} , e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} , da molécula de etanol em função da energia do fóton. O erro experimental estimada é da ordem de 30%. Os valores da seção de choque de fotoabsorção, σ_{ph-abs} , foram obtidos de Hitchcock (1992).	131
5.1	Valores calculados de Entalpia $\Delta H = H_{produtos} - H_{reagentes}$ de reação (kcal/mol) em diferentes níveis de teoria com as bases 6-31g* e 6-31++g** para algumas das reações de formação da glicina no meio interestelar propostas na literatura.	138
5.2	Valores de taxa de fotodissociação e tempo de meia-vida para os ácidos e álcoois interestelares na faixa dos raios X moles (280 à 310 eV), em três diferentes em regiões de formação estelar e dentro do sistema solar. Ver detalhes no texto.	144
B.1	Possíveis reações envolvendo elétrons em ambientes astrofísicos.	157
B.2	Potenciais aplicados para a simulação das trajetórias dos íons de energias até 5 eV com eficiência máxima utilizando como fonte de ionização um feixe contínuo de elétrons.	169
C.1	Potenciais aplicados para a simulação das trajetórias dos íons de energias até 40 eV com eficiência máxima.	174

Lista de Abreviaturas

AU:	Unidade astronômica (Astronomical Unit).
B3LYP:	Método DFT com o funcional de troca de Becke (1993) e o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (1998).
C1s:	Orbital mais interno (camada K) do átomo de carbono.
DF:	Frente de dissociação (Dissociation Front).
DFT:	Teoria do funcional da densidade.
EUV ou VUV	Ultravioleta extremo ou ultravioleta de vácuo.
FUV :	Ultravioleta distante (Far Ultraviolet).
FWHM:	Largura à meia altura (Full Wight of Half Maximum).
GMC:	Nuvem molecular gigante (Giant Molecular Cloud).
GTO:	Orbitais do tipo gaussiano.
HF:	Método Hartree-Fock.
HII	Hidrogênio ionizado.
HMC ou HC:	Complexo molecular quente (Hot Molecular Core).
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia (Highest energy occupied molecular orbital).
HST:	Telescópio espacial Hubble (Hubble Space Telescope).
IF:	Frente de ionização (Ionization Front).
IR:	Infravermelho (Infrared).
LIFE:	Laboratório de Impacto de Fótons e Elétrons.
LNLS:	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia (Lowest energy Unoccupied Molecular Orbital).
L _X :	Luminosidade na faixa dos raios X.
MCP:	Detector de partículas energéticas do tipo Micro-Channel Plate.
MP:	Método de perturbação de Moller-Plesset (1934).
N1s:	Orbital mais interno (camada K) do átomo de nitrogênio.
O1s:	Orbital mais interno (camada K) do átomo de oxigênio.
PAH:	Hidrocarboneto policíclico aromático (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon).

	Hydrocarbon).
PEPICO:	Coincidência entre um foto-elétron com foto-íon (Photo-Electron Photo-Ion Coincidence).
PE2PICO:	Coincidência entre um foto-elétron com 2 foto-íons (Photo-Electron Photo-Ion Photo-Ion Coincidence).
PE3PICO:	Coincidência entre um foto-elétron com 3 foto-íons (Photo-Electron Photo-Ion Photo-Ion Photo-Ion Coincidence).
PDCY:	Percentual de coincidência dupla (Partial Double Coincidence Yield).
PDR:	Região de fotodissociação (Photodissociation Region).
PIY:	Percentual de produção iônica (Partial Ion Yield).
PTCY:	Percentual de coincidência tripla (Partial Double Coincidence Yield).
STO:	Orbitais do tipo Slater.
TDC:	Placa de aquisição de dados experimentais do tipo time-to-digital.
TGM:	Monocromador de grades toroidais (Toroidal Grating Monochromator).
TOF-MS:	Espectrômetro (ou espectrometria) de massas por tempo de voo (Time-Of-Flight Mass Spectrometer).
UV:	Ultravioleta (Ultraviolet).
XDR:	Região de fotodissociação dominada por fótons de raios X (X-ray Photodissociation Region).
YSO:	Objeto estelar jovem (Young Stellar Object).

Introdução

Até o momento cerca de 143 moléculas, incluindo varias biomoléculas, têm sido detectadas em diferentes regiões astrofísicas (ver Tabela 1.1). Regiões como as atmosferas planetárias, cometas e meteoritos se destacam como reservatórios de moléculas. Entretanto, a maior contribuição molecular advém de regiões do meio interestelar como as nuvens moleculares densas, regiões circunstelares e regiões de formação estelar.

Naturalmente, umas das questões mais interessantes que surgem quando nos deparamos com a presença dessas moléculas nesses ambientes astrofísicos (astroquímicos) é o porquê estarem presentes nestes meios aparentemente tao inóspitos. Como explicar as diferentes abundâncias detectadas? Como a presença de uma molécula influencia na presença de outra? Existiriam diferenças significativas envolvidas nos processos de formação e destruição quando na presença de um catalizador, como as superfícies de grãos interestelares? Entretanto, a questão mais intrigante de todas certamente esta associada a presença de biomoléculas no espaço. Estariam essas moléculas numa sequência natural para formação de longas cadeias poliméricas orgânicas como proteínas, RNA, DNA, e conseqüentemente, para dar origem à formação da vida na Terra (no Universo)?

Embora essas questões apresentem um considerável grau de dificuldade, certamente um conhecimento multidisciplinar é necessário para, ao menos, tentarmos apontar a direção certa para o caminho das respostas. Nesse contexto, na tentativa de preencher um pouco o vazio da nossa ignorância sobre estas questões, realizamos uma serie de estudos sobre o efeito da radiação ionizante em algumas moléculas orgânicas (pre-bióticas) encontradas nesses meios, principalmente nas regiões de formação estelar.

No Capítulo 1 veremos as principais características das regiões de formação estelar e a física e química do material circunjacente à estas regiões. Inicialmente versaremos sobre as alterações na nuvem protoestelar devido ao aumento da densidade nas regiões centrais resultando na formação estelar. Além disso, discorreremos sobre as mudanças significati-

vas na química da “placenta interestelar” na qual estão embebidas estes objetos jovens, iniciadas à partir do momento de seus primeiros “suspiros”. Duas regiões de formação estelar típicas (Sgr B e Orion) serão descritas de forma detalhada para contextualizar o leitor no cenário astroquímico e astrofísico do presente trabalho. O inventário molecular detectado nessas regiões e as reações químicas relevantes que justificam a presença destas espécies também são apresentadas. Por fim, apresentaremos detalhadamente algumas evidências observacionais concretas sobre a detecção das moléculas do presente estudo (ácido fórmico, ácido acético, metanol e etanol) em algumas regiões de formação estelar e, descreveremos alguns dos mecanismos propostos na literatura, tanto na fase gasosa quanto diretamente na superfície dos grãos interestelares (mantos), para a formação dessas moléculas interestelares.

Os processos básicos de interação da radiação com o material molecular, ou seja, fotoexcitação, fotoionização e fotodissociação serão apresentados no Capítulo 2. Nesse capítulo também serão descritos alguns dos processos de relaxação eletrônica como a fluorescência e a ionização Auger.

No Capítulo 3 descreveremos, por completo, o procedimento experimental utilizado no presente projeto de tese. Veremos detalhadamente uma descrição sobre o espectrômetro de massas utilizado, bem como a fonte de radiação empregada para a fotoionização das espécies moleculares. Por fim apresentaremos o procedimento de aquisição, tratamento e análise dos dados experimentais.

Os resultados obtidos a partir das experiências realizadas poderão ser vistos no Capítulo 4. Além dos resultados físico-químicos, para cada uma das moléculas estudadas, apresentamos algumas implicações astroquímicas identificadas/determinadas. Dentre estas, destacamos os mecanismos de fotodissociação e as seções de choque absolutas de fotoionização e fotodissociação na faixa de energia dos fótons de raios X moles. A partir dos valores de seções de choque determinados, juntamente com dados sobre o fluxo estelar obtidos da literatura, estimamos valores para a taxa de dissociação e tempo de meia-vida dessas moléculas orgânicas em algumas regiões de formação estelar na faixa de energia estudada.

No Capítulo 5 concluímos o manuscrito apresentando algumas considerações finais e implicações astrofísicas relevantes do presente projeto de tese de doutorado.

O presente texto apresenta 3 apêndices contendo atividades desenvolvidas em paralelo durante presente projeto de tese. No Apêndice A, apresentamos os programas em **FORTRAN** desenvolvidos com o intuito de otimizar o processo de tratamento e análise dos dados experimentais: **2DFRAGKED**; **PROJECTION**, **3DFRAGFINDER** e **4DFRAGFINDER**. No Apêndice B, apresentamos alguns resultados dos estudos envolvendo a interação entre elétrons energéticos com moléculas na fase gasosa, de forma a complementar nossa compreensão

sobre a física e a química das regiões de formação estelar. Esta etapa complementar foi desenvolvida porque, além do grande campo de radiação ionizante (UV e raios X), os elétrons e prótons livres presentes nestes meios possuem também um papel importante no balanço de energia e nas características físico-químicas dessas regiões.

Como a produção de íons negativos, apesar de ordens de grandeza menor do que a produção dos íons positivos, durante os processos de fotodissociação não é nula, apresentamos no Apêndice C um projeto de instrumentação capaz de detectá-los. Esse espectrômetro, denominado de Duplo-TOF, complementaria os experimentos atuais de espectroscopia de massas, revelando informações sutis, sobre os processos de interação da radiação com a matéria, ainda desconhecidos.

Os artigos publicados/submetidos durante o presente projeto de tese e as referências bibliográficas citadas são apresentados na última parte do manuscrito.

O CD em anexo que acompanha a presente publicação contém os programas, disponibilizados para domínio público, bem como os arquivos (.pdf) dos artigos publicados/submetidos, além do presente texto. A apresentação oral (.ppt) da defesa da tese de doutorado também encontra-se no CD. Maiores informações contatar o autor através do endereço eletrônico sergiopilling@yahoo.com.br

A astroquímica das regiões de formação estelar

Acredita-se que nas grandes nuvens interestelares, principalmente próximo a regiões de formação estelar onde a densidade é maior, moléculas simples como CO, CH₃, H₂O e outras, são congeladas na superfície de grãos interestelares de silicato ou grafite formando um manto sobre estes. Quando aquecidas pela radiação das estrelas recém formadas, as moléculas adsorvidas passariam por processos fotoquímicos e, reações do tipo ion-molécula aconteceriam, aumentando a complexidade molecular. A etapa final desse processo de síntese culmina com a liberação, via evaporação, de várias espécies complexas para o meio interestelar. Apesar de menos eficientes, prevê-se que algumas dessas reações possam acontecer diretamente na fase gasosa. A medida que o material molecular recém produzido no gelo é ejetado para a fase gasosa para o meio interestelar, este é exposto diretamente aos “fenômenos climáticos” da região. Fótons de vários comprimentos de onda, raios X, UV, Visível e IR, assim como partículas carregadas (prótons e elétrons) que interagem com as moléculas induzindo processos de excitação, ionização e dissociação. As transições vibracionais e rotacionais promovidas e, detectadas na faixa do infravermelho e microondas em diversas observações astronômicas, revelam a natureza da química da região.

Neste capítulo descreveremos as principais características das regiões de formação estelar e a física e química do material circunjacente (meio interestelar) à estas regiões. Inicialmente versaremos sobre as alterações na nuvem protoestelar devido ao aumento da densidade nas regiões centrais resultando na formação estelar. O texto culmina nas mudanças significativas na química da “placenta interestelar” na qual estão embebidas estes objetos jovens, iniciadas a partir do momento de seus primeiros “suspiros”. Versaremos sobre as principais estruturas associadas a regiões com intensos campos de radiação ion-

izante os complexos moleculares quentes (HMCs) e regiões de fotodissociação (PDR). Duas regiões de formação estelar típicas (Sgr B e Orion) são descritas de forma detalhada para contextualizar o leitor no cenário astroquímico e astrofísico do presente trabalho. O inventário molecular detectado nessas regiões e as reações químicas relevantes que justificam a presença destas espécies também são apresentadas.

Por fim, apresentaremos detalhadamente algumas evidências observacionais concretas sobre a detecção das moléculas orgânicas do presente estudo (ácido fórmico, ácido acético, metanol e etanol) em algumas regiões de formação estelar. Além disso, descreveremos alguns dos mecanismos propostos na literatura, tanto na fase gasosa quanto diretamente na superfície dos grãos interestelares (mantos), para a formação dessas moléculas interestelares.

1.1 Regiões de formação estelar

Quando olhamos para as estrelas, podemos ser levados a pensar que elas sempre existiram e que são imutáveis. No entanto, esta percepção é uma ilusão e resulta da enorme diferença que existe entre as escalas de tempo que regem a nossa vida e a vida das estrelas. De fato, hoje é bem sabido que as estrelas nascem, vivem e morrem, tal como nós. Entretanto, compreender a forma como isto acontece não é uma tarefa fácil. Perceber todo o processo evolutivo de uma estrela requer o uso de técnicas observacionais avançadas que só nas últimas décadas se tornaram disponíveis. Além disso, a escala de tempo da humanidade corresponde apenas a uma pequena fração da vida de uma estrela. Como compreender e desvendar os mistérios que regem a formação, evolução e morte das estrelas? A solução adotada pelo astrônomos foi estudar diferentes estrelas em diferentes estágios de evolução. Pelas informações obtidas das estrelas, desde aquelas que ainda se encontram no seu casulo embrionário prestes a nascer, até às mais velhas e já condenadas a uma morte certa é possível propor um modelo de sequência evolutiva. Na Figura 1.1 apresentamos de forma esquemática os diferentes estágios de evolução estelar de estrelas com diferentes massas. Percebemos uma diversidade enorme de objetos a medida que estudamos estrelas com massas e tempos de vida distintos. Assim como em muitos seres vivos, algumas fases evolutivas são bem características pois alteram bastante a morfologia e a química (entre outras propriedades) dos mesmos.

Observações realizadas durante as últimas décadas permitiram concluir que as estrelas se formam dentro de concentrações relativamente altas de gás e poeira interestelar conhecidas como nuvens moleculares (ilustrado pelo canto direito da Figura 1.1). Estas regiões são extremamente frias ($T \sim 10\text{-}20\text{ K}$). A essas temperaturas, gases se tornam moleculares, ou seja, os átomos se agrupam para formar moléculas, o que acontece principalmente sobre

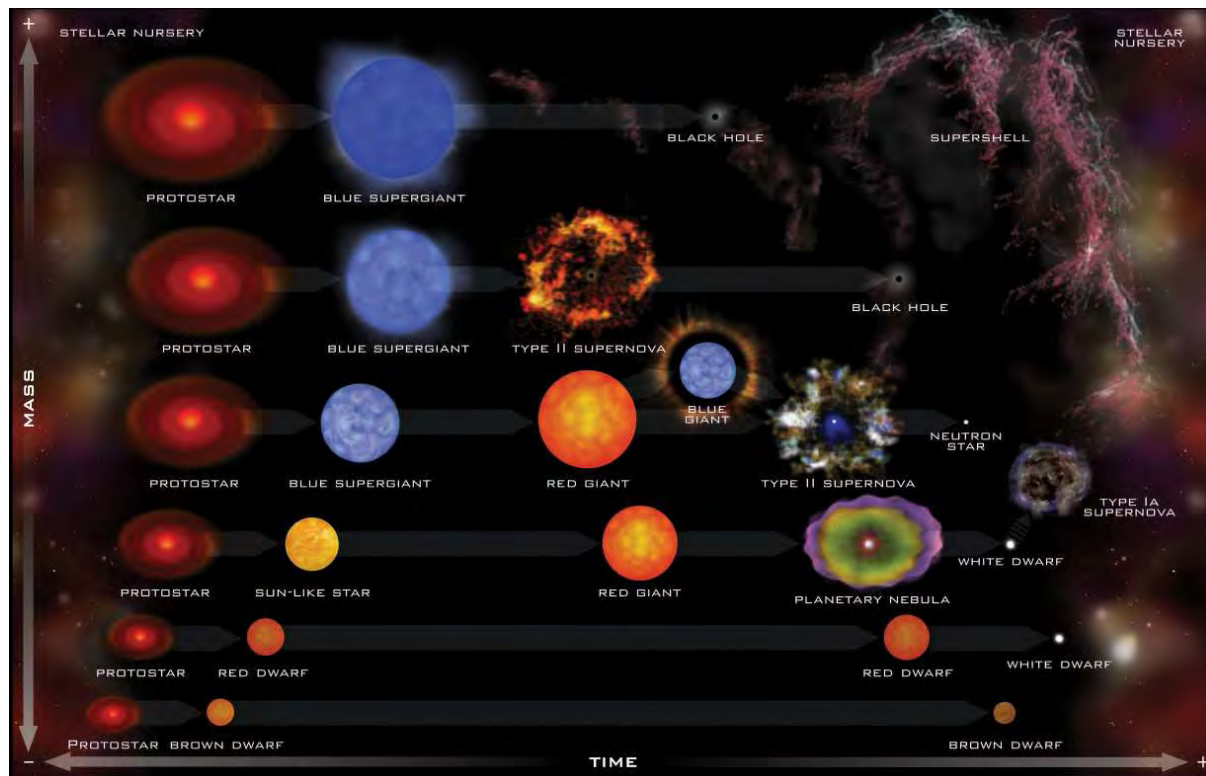


FIGURA 1.1: Cenário atual de formação e evolução estelar. Ver detalhes no texto (<http://chandra.harvard.edu>).

a superfícies de grãos de poeira interestelares com dimensões da ordem de 1 à 10 μm . As moléculas de H_2 e CO são as mais comuns nas nuvens de gás interestelar. A baixa temperatura também favorece a aglomeração do gás em regiões de densidades mais altas e, quando a densidade atinge um valor limite as estrelas se formam.

A alta densidade das regiões onde as estrelas se formam impede a passagem de luz visível emitida por estrelas próximas. Essas regiões, são chamada de nebulosas escuras e é necessário utilizar outras faixas do espectro eletromagnético para estudá-las, como por exemplo, as regiões do IR (infravermelho) e rádio.

A formação estelar inicia-se quando os fragmentos mais densos das nuvens moleculares colapsam sob a ação de sua própria gravidade. Tais regiões têm tipicamente uma massa¹ de $10^4 M_{\odot}$ na forma de gás e poeira. À medida em que colapsam, as regiões centrais se fragmentam em pedaços menores, cada um com algo em torno de 0.1 pc de extensão² e contendo de 10 a 50 $M_{\odot}$. Esses fragmentos então formam as protoestrelas. A escala de tempo envolvida em todo este processo de colapso das regiões centrais das nuvens

¹1 $M_{\odot}$ = 1 Massa Solar = 1.98×10^{30} kg

²1 pc = 1 parsec = 3.085×10^{16} m

moleculares e de formação de estrelas é da ordem de milhões de anos. Uma descrição mais detalhada sobre a formação e evolução estelar pode ser obtida em Maciel (1999)

Uma vez que um fragmento se destaca das outras partes da região de formação estelar, podemos considerá-lo como um objeto bem definido, com identidade própria e campo gravitacional destacado do restante da nuvem. Chamamos a este objeto de protoestrela. À medida que o objeto vai atraindo o gás interestelar, este converte energia cinética em energia interna (calor) de tal forma que, tanto sua pressão quanto sua temperatura aumentem. Ao atingir alguns milhares de graus, a protoestrela se torna uma fonte de infra-vermelho. Nesta fase, a estrela ainda não é visível e encontra-se embebida no seio do gás e da poeira da nuvem molecular, em sua “placenta interestelar”. Este material vai-se acumulando cada vez mais na região central, fazendo com que o ambiente circunstelar vá se dissipando, deixando que a radiação emitida pelo núcleo central comece a escapar por entre o nevoeiro proto-estelar.

Durante o colapso inicial, o fragmento é transparente à radiação e o colapso se dá rapidamente. À medida em que se torna mais denso, o fragmento se torna opaco. A radiação infra-vermelha não escapa do interior da protoestrela e a temperatura e pressão no centro começam a aumentar mais rápido. Em algum momento a pressão é suficientemente grande para conter o colapso e o objeto se torna uma protoestrela estável. A protoestrela, inicialmente, tem apenas cerca de 1% de sua massa final e o material continua a contrair acumulando-se em suas regiões mais externas. Após alguns milhões de anos, reações de fusão termonuclear iniciam-se em seu centro. Um forte vento estelar (radiação e partículas) é produzido, diminuindo assim a queda do gás interestelar em direção ao centro. A protoestrela é agora considerada uma estrela jovem (em muitos casos conhecida como estrelas T-Tauri) e sua evolução não depende mais do material placentário interestelar.

Estrelas nestas fases iniciais são sempre encontradas no interior de nuvens de gás das quais nascem. Um exemplo é o aglomerado do Trapézio no interior da Nebulosa de Órion, cuja imagem obtida com o telescópio espacial Hubble pode ser vista na Figura 1.2. Na região central da figura é possível ainda identificar um objeto protoestelar em forma de gota (proplídeo) resultado da “erosão” causada pela radiação ionizante no material nebular. A pressão de radiação estelar empurra o material circundante formando verdadeiras paredes ou barreiras de gás e poeira, como por exemplo, a barra de Orion (Orion bar).

As protoestrelas recém nascidas aquecem o material circunjacente com sua radiação, elevando a temperatura dos grãos interestelares a valores acima da sublimação dos mantos e conseqüentemente, as moléculas ali contidas passam a fazer parte do inventário gasoso da região. As regiões que apresentam essas características são conhecidas complexos moleculares quentes (hot cores - HCs ou hot molecular cores - HMCs). Suas principais

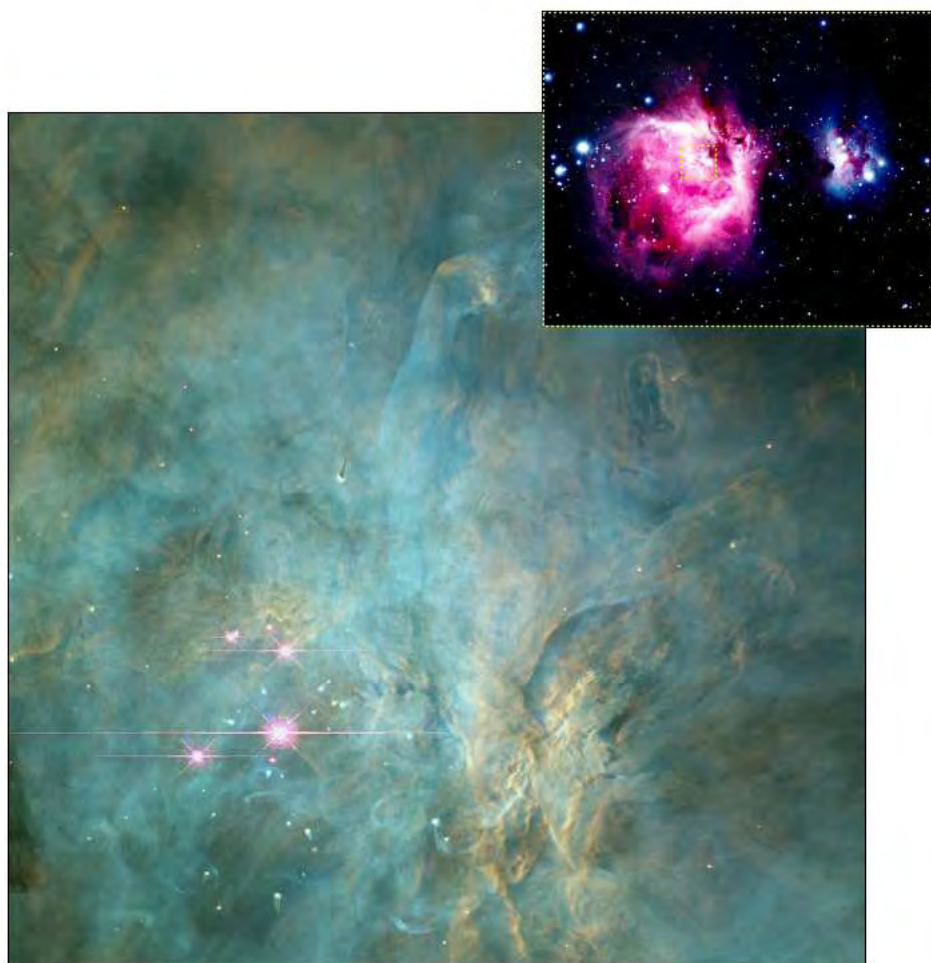


FIGURA 1.2: Nebulosa de Órion iluminada pela radiação das estrelas recém formadas em seu interior. No primeiro plano, observamos o interior da nebulosa de Orion (M 42) apresentando e estrelas jovens do complexo estelar conhecido como Trapézio. (Hubble Space Telescope 2003).

características físicas são: a presença de altas densidades³ ($n \geq 10^7 \text{ cm}^{-3}$), serem objetos compactos (diâmetros $\leq 0.1 \text{ pc}$), possuírem temperaturas relativamente altas ($T \geq 100\text{-}300 \text{ K}$) e serem objetos escuros ($A_v \geq 100 \text{ mag}$). Acredita-se que alguns desses objetos seriam precursores de regiões de hidrogênio ionizado (HII) ultracompactas. Quanto às suas características químicas, destacamos a abundante presença de espécies saturadas como H_2O , NH_3 , H_2S , CH_3OH e outras (Menten et al. 1988), previstas de serem formadas

³Em textos de astronomia é comum a densidade numérica de partículas, átomos ou moléculas ser escrita em termos de cm^{-3} . Além disso, tratando-se de regiões do meio interestelar, a densidade numérica é dada em termos do hidrogênio molecular, visto que esta molécula é a mais abundante. Uma outra notação bastante utilizada é a densidade de coluna, em unidades de cm^{-2} , que representa a densidade numérica integrada ao longo da linha de visada.

principalmente nos mantos dos grãos interestelares e, espécies orgânicas complexas ricas em hidrogênio como ácido fórmico, ácido acético e etanol (Millar et al. 1995; Liu et al. 2001; Remijan 2004) difíceis de se formarem em fase gasosa.

1.1.1 PDRs e XDRs

Segundo Gorti & Hollenbach (2002), as estrelas jovens massivas dos tipos espectrais⁴ O e B (e estrelas anãs brancas) influenciam significativamente na estrutura, na dinâmica, na química, e no balanço térmico das suas nuvens moleculares associadas, ricas em gás e poeira. Seus fótons no ultravioleta extremo ou de vácuo (EUV ou VUV; $h\nu > 13.6$ eV) ionizam o gás imediatamente ao seu redor produzindo uma região de hidrogênio ionizado chamada de região de HII. Os fótons na faixa do ultravioleta distante (FUV; $6 \text{ eV} < h\nu < 13.6$ eV) conseguem penetrar mais no meio interestelar e dissociam o gás molecular além da região HII, criando uma região de interface conhecida como região dominada por fótons ou região de fotodissociação (PDR). Maiores detalhes podem ser encontrados em Hollenbach & Tielens (1999).

Na Figura 1.3 apresentamos um diagrama esquemático de uma região de fotodissociação formada ao redor de uma estrela massiva jovem. Próximo à estrela é possível notar a região de hidrogênio ionizado. Na figura podemos observar como o estado de ionização das espécies decresce à medida que nos afastamos da estrela. Segundo Lebron et al. (2003), as camadas mais internas (base) da PDR envolvem a região onde o hidrogênio e o oxigênio se apresentam neutros e apenas o carbono está ionizado (CII). A fronteira externa da região de fotodissociação é delimitada quando a radiação ionizante não consegue mais penetrar na nuvem molecular densa, embora elétrons produzidos nas camadas inferiores possam excitar/ionizar parte do material. Os fótons de mais baixa energia (IR) dominam o aquecimento do gás nas PDRs e afetam a química e a física do gás ao longo de uma grande região em volume e em massa da nuvem molecular.

As PDRs estão presentes em inúmeros cenários astrofísicos, envolvendo desde regiões associadas aos estágios iniciais da formação estelar (ex. estrelas jovens O e B), bem como regiões associadas aos estágios finais da evolução estelar (ex. estrelas pós-AGBs e nebulosas planetárias), devido ao material circunstelar rico em gás e poeira presente nestes meios.

⁴A classificação espectral (tipos O, B, A, F, G, K, M) é um sistema essencialmente unidimensional, cujo o parâmetro básico é a temperatura efetiva, T_{ef} (fluxo total integrado), diminuindo ao longo da sequência. Por exemplo, as estrelas do tipo O e B, possuem T_{ef} da ordem de $5 - 3 \times 10^4$ K, enquanto as estrelas mais frias, as do tipo espectral M, apresentam T_{ef} em torno de $4 - 3 \times 10^4$ K. Maiores detalhes sobre os tipos estelares e suas diferentes classificações podem ser obtidos em Maciel (1999).

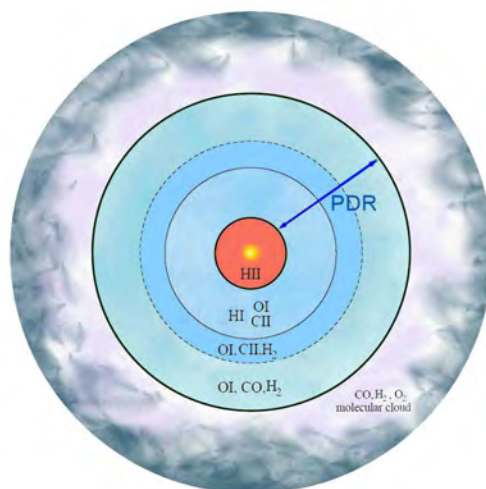


FIGURA 1.3: Diagrama esquemático de uma região de fotodissociação é formada ao redor de uma estrela jovem de alta massa. Ver detalhes no texto. (adaptado de Lebron et al. 2003)

As regiões de fotodissociação são as principais fontes de emissão IR na Galáxia. Grãos de poeira e moléculas carbonadas grandes tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (polycyclic aromatic hydrocarbons - PAH) absorvem a radiação vinda das estrelas, reemitindo no IR. Em geral, seus espectros IR apresentam uma estrutura contínua devido à emissão térmica dos grãos de poeira e sobrepostas ao contínuo estão as bandas espectrais significativas de moléculas como os PAHs.

O estudo das interações entre a radiação estelar e as nuvens moleculares é, portanto, importante para a compreensão dos processos de ionização, dissociação, compressão e dissipação do material interestelar, bem como no balanço energético das regiões de formação estelar.

Em regiões de intensa formação estelar, geralmente embebidas em nuvens moleculares gigantes (GMC) as PDRs produzidas pelas estrelas individuais se interceptam formando uma região de fotodissociação bem extensa e morfologicamente complexa. Observações no IR e em rádio indicam que o gás nesses objetos não se distribui de forma homogênea, o que de fato não é surpreendente uma vez que as próprias nuvens moleculares não apresentam homogeneidade em sua química numa escala de dezenas de parsecs. Sendo assim, segundo Gorti & Hollenbach (2002), a presença de regiões super densas ($10^7 - 10^6 \text{ cm}^{-3}$) conhecida como “clumps” em contraste com regiões menos densas ($10^5 - 10^3 \text{ cm}^{-3}$) é comum nesses meios como pode ser observado na Figura 1.4. Os fótons FUV oriundos do aglomerado de estrelas jovens penetram, através de uma frente de ionização (IF), nas regiões mais densas dentro da nuvem. À medida que a radiação penetra, uma frente de dissociação (DF) avança através da região resultando no aparecimento da PDR. As regiões densas

denominadas de “cores” que sobreviverem à ionização/dissociação possivelmente darão origem a novas estrelas.

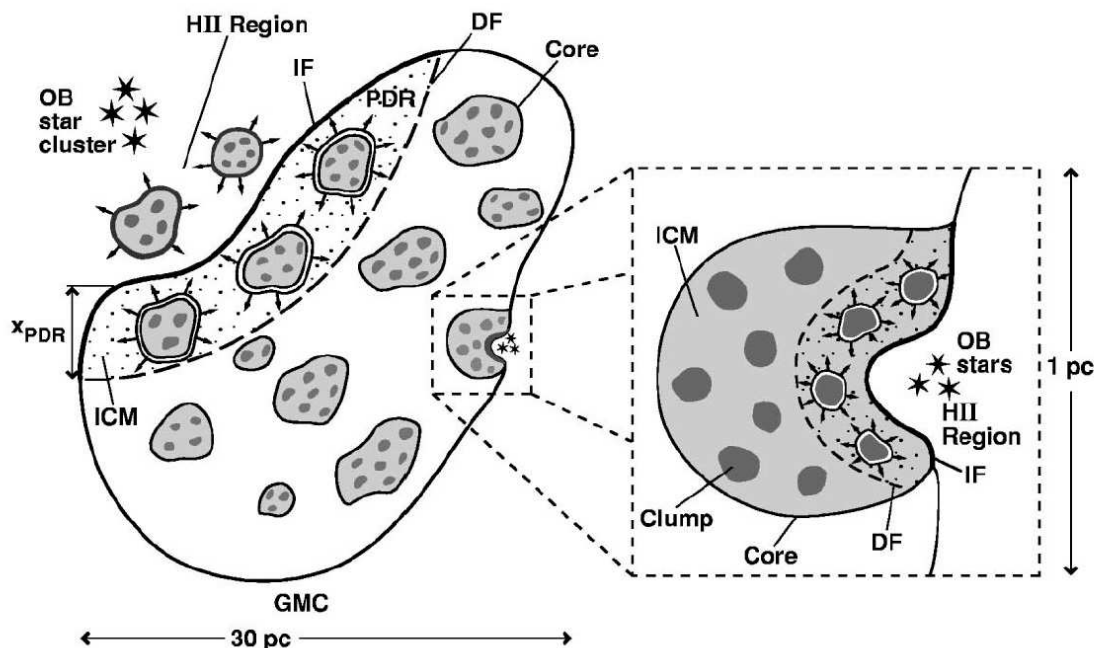


FIGURA 1.4: Diagrama esquemático de uma PDR extensa associada a uma nuvem molecular gigante (GMC). Exemplos típicos dessas estruturas em grande escala (esquerda) e pequena escala (direita) podem ser encontradas nas regiões da nebulosa da Roseta (Rosette nebula) e barra de Orion (Orion Bar), respectivamente. Ver detalhes no texto. (Gorti & Hollenback 2002)

Na Figura 1.5 apresentamos uma imagem da região conhecida como Pilares Gasosos (Gaseous Pillars) obtida com o telescópio espacial Hubble. Esta região pertence à parte central da região de formação estelar da nebulosa da Águia - M16 (figura menor) localizada na constelação da Serpente à aproximadamente 7000 anos luz ⁵. As regiões brilhantes evidenciam a PDR delimitando os contornos físicos das regiões de maiores densidades.

Segundo Koyama et al. (1996), além da radiação no UV, as protoestrelas emitem uma quantidade significativa de raios X e, em alguns casos, as regiões de formação estelar possuem tantas estrelas jovens que a produção de raios X ultrapassa muito a produção dos fótons UV. Nesse caso, os fótons produzidos penetram mais profundamente nas nuvens moleculares nas vizinhanças da região de formação estelar, em outras palavras, atravessam uma quantidade muito maior do gás interestelar antes de serem absorvidos. A excitação/ionização ocorre principalmente a partir da ejeção dos elétrons de orbitais mais internos, ligados mais fortemente (ex. os elétrons do orbital mais interno do carbono

⁵1 ano luz $\simeq 0.3$ pc $\simeq 9.5 \times 10^{15}$ m

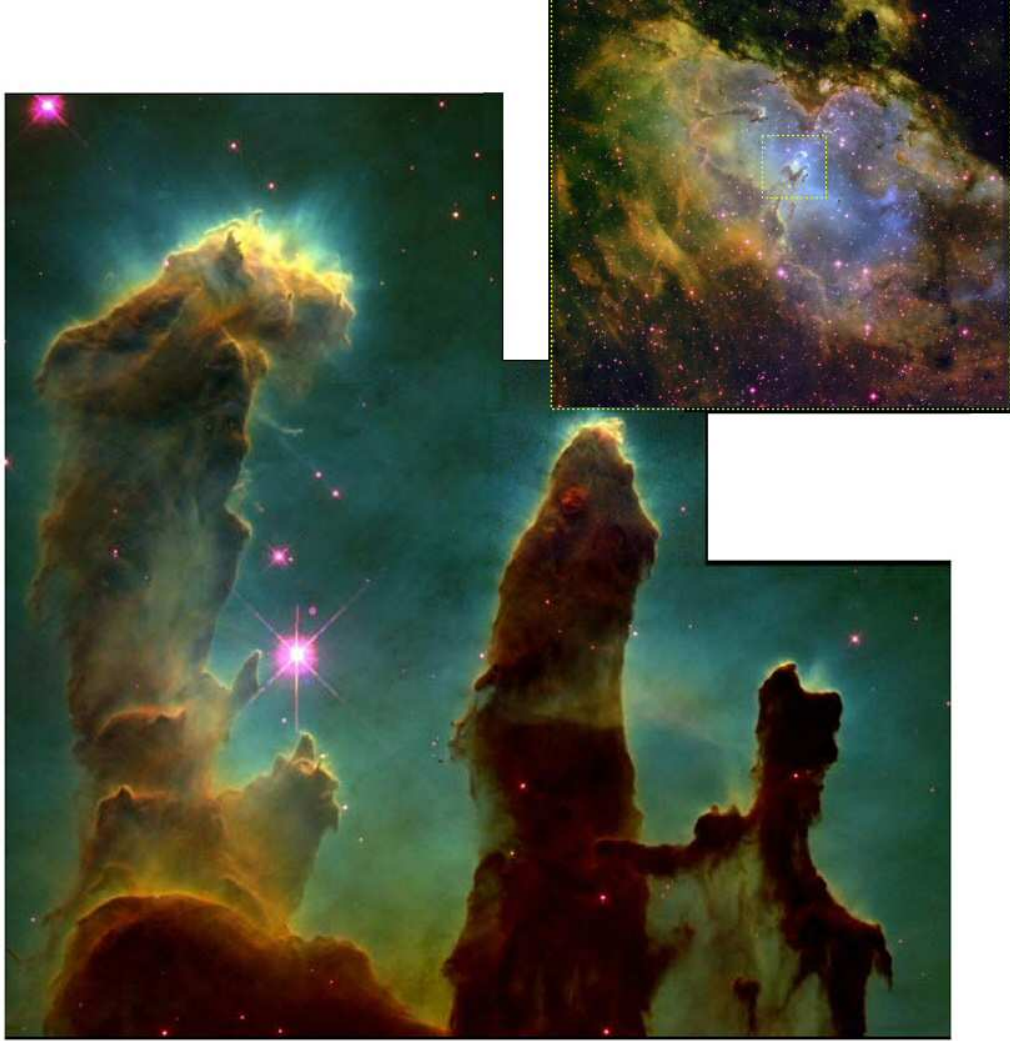


FIGURA 1.5: Região de fotodissociação conhecida como “Gaseous Pillars” no âmago da região de formação estelar da nebulosa da Águia (M16). No primeiro plano, observamos as diferentes formas provocadas pela pressão de radiação nos resquícios da nuvem molecular gigante que deu origem ao complexo de formação estelar (Hubble Space Telescope 2003).

(C1s) apresentam energia de ligação em torno de $290 \text{ eV} \sim 42 \text{ \AA}^6$, cujas transições apresentam valores elevados de seção de choque nessa faixa de energia. Os fotoelétrons produzidos interagem com o gás interestelar (molecular), aquecendo-o e promovendo excitações dos níveis rotacionais-vibracionais. A interface entre o gás ionizado/dissociado por esses fótons e as camadas mais densas e protegidas de gás neutro, é conhecida como região dominada por fótons de raios X (XDR). A complexidade física e química tanto das PDRs quanto das XDRs possibilita a combinação de diferentes cenários e mecanismos de excitação coexistirem (Goicoechea et al. 2004).

⁶ $E(\text{eV}) \simeq 12398 / \lambda(\text{\AA})$

Dentre as regiões de formação estelar estão as regiões de Sgr B2 e de Orion. Estas regiões, além da física extraordinária marcada pela presença de radiação na faixa dos ultravioleta e raios-X, têm exibido dezenas de espécies moleculares. Veremos a seguir mais detalhes sobre essas regiões.

1.1.2 Sgr B

O complexo de Sagitário B (Sgr B) é uma intensa região de formação estelar localizada próximo ao centro da nossa Galáxia na direção da constelação de Sagitário. Suas três principais fontes de radiação eletromagnética na faixa de rádio são Sgr B2 e Sgr B1 e G.06-0.0. Segundo Goicoechea et al. (2004) e Pierce-Price et al. (2000), a região de Sgr B2 seria a principal responsável pela ionização de todo o complexo de Sgr B, sendo caracterizada por uma radiação térmica contínua de estrelas O7 típicas ($T_{ef} \sim 36000$ K). Lis & Goldsmith (1990) estimaram uma massa de cerca de $10^7 M_{\odot}$ para a região de Sgr B2. Recentemente, Takagi et al. (2002a) estudaram algumas fontes de raios X associadas à região de Sgr B2 que promovem a maior região de hidrogênio ionizado (HII) de todo o complexo. Segundo os autores a região apresenta luminosidade na faixa dos raios X (L_X) da ordem de 10^{33} ergs s $^{-1}$.

Na Figura 1.6 apresentamos uma imagem em 330 MHz ($\lambda = 90$ cm) obtida pelo VLA⁷ da região próxima ao centro Galáctico, contendo diferentes regiões de formação estelar (figura superior). O centro da Galáxia se localiza na direção da região de Sgr A. Em detalhe apresentamos uma ampliação da região de Sgr B2 juntamente com observações, em diferentes comprimentos de ondas, de duas de suas sub-estruturas, Sgr B2M (canto direito) e Sgr B2N (canto esquerdo). A ilustração mais à direita apresenta uma representação esquemática das sub-estruturas internas da região de Sgr B2 (Goicoechea et al. 2004). Nessa região de formação estelar, existem três condensações de poeira e gás denominadas Sgr B2N (norte), Sgr B2M (intermediária) e Sgr B2S (sul). Elas contêm todos os traçadores dos processos de formação estelar: regiões HII ultracompactas criadas pelo campo de radiação UV das estrelas O e B recentemente geradas, fontes de raios X associadas a regiões HII, fontes de raios X sem contrapartidas no ótico ou no infravermelho, aglomerados densos de material (HCs) com temperaturas $T \sim 150 - 300$ K e densidades $n_{H_2} \simeq 10^7$ cm $^{-3}$, protoestrelas embebidas, entre outras. Estas componentes estão embebidas numa nuvem de densidade moderada ($n_{H_2} \simeq 10^5 - 10^6$ cm $^{-3}$) com cerca de 10 pc de extensão. Maiores detalhes sobre a região de Sgr B2 podem ser encontrados em Gaume et al. (1998) e De Pree et al. (1998).

A presença dos fótons UV e de raios X iluminando grandes porções do envelope gasoso do

⁷Very Large Array, Radio Interferômetro localizado nos EUA.

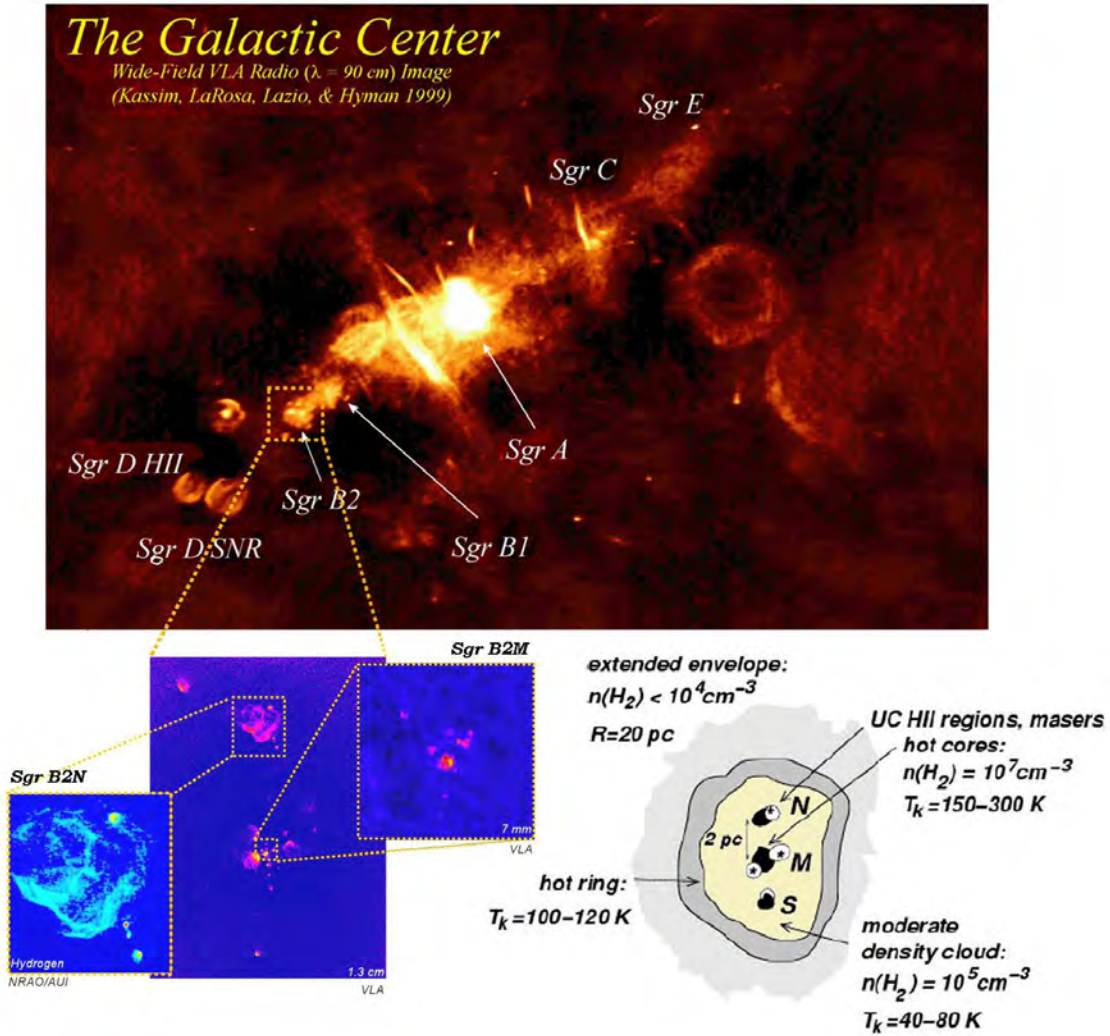


FIGURA 1.6: Imagem em 330 MHz da região do centro da Galáxia obtida pelo VLA. Em detalhe apresentamos uma ampliação da região de Sgr B2 juntamente, com observações em diferentes comprimentos de ondas, de duas de suas sub-estruturas, Sgr B2N e Sgr B2M. A ilustração mais a direita contém uma representação esquemática das sub-estruturas internas da região de Sgr B2 (adaptado de Goicoechea et al. 2004).

complexo de Sgr B2 da origem a regiões de PDRs e XDRs extensas nas interfaces entre o gás ionizado e as camadas de gás neutro mais protegidas.

Essa região é considerada atualmente o melhor laboratório de astrofísica já encontrado. Isto porque cerca de 80% das moléculas interestelares/circunstelares já detectadas (ver tabela 1.1 para todas as moléculas interestelares detectadas) foram encontradas também nessa região. Em particular, na região conhecida como Sgr B2N foram detectadas moléculas

uma imagem composta da região do Trapézio dentro da nebulosa de Orion exibindo contornos em raios X (obtidas pelo telescópio espacial Chandra) sobreposto a uma imagem no óptico (obtida pelo telescópio espacial Hubble - HST) em cores falsas (adaptada de Schulz et al. 2001). Nessa figura é possível verificar a forte emissão de fótons na faixa dos raios X por esses objetos jovens, em particular pela a estrela θ^1 Ori C. A luminosidade⁸ das estrelas ionizantes atingem cerca de $10^5 L_\odot$ e as estrelas estão localizadas a cerca de 0.1-0.2 pc da nuvem molecular (Werner et al. 1976) resultando uma extensa PDR, como pode ser visto no diagrama esquemático da Figura 1.8 (Tielens & Hollenbach 1985).

Segundo o modelo proposto por Tielens & Hollenbach (1985), a densidade e a temperatura da região de fotodissociação atingem valores da ordem de 10^5 - 10^6 cm^{-3} e $\sim 50 \text{ K}$, respectivamente. Na Figura 1.8 a região de mais alta densidade ($\sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$) se localiza no pequeno círculo, próximo à região central, que representa o complexo molecular Becklin-Neugebauer/Kleinmann-Low (Orion BN/KL). Essa região é composta por muitos conjuntos de objetos massivos nos estágios iniciais da formação estelar (ex. BN e IrC2) que emitem fortemente no infravermelho. O complexo molecular Orion BN/KL também apresenta uma grande luminosidade na faixa dos raios X e do infravermelho, associadas a presença de estrelas do tipo O e B ($\sim 35000 \text{ K}$) embebidas na região.

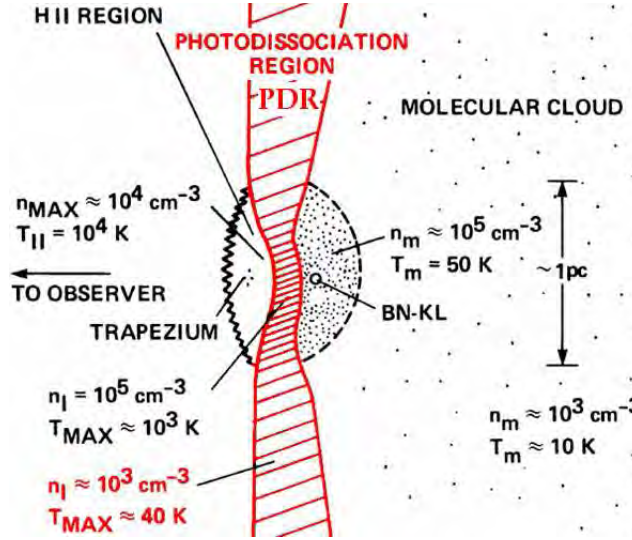


FIGURA 1.8: Diagrama esquemático da PDR formada nas vizinhanças das estrelas do Trapézio dentro da nebulosa de Orion (Tielens & Hollenbach 1985). Na região central da ilustração é possível visualizar a localização do complexo molecular Orion BN/KL dentro da nebulosa.

Além do infravermelho, observações nos comprimentos de onda milimétricos e sub-milimétricos revelaram a presença de muitas moléculas em regiões fisicamente distintas, contidas no interior da nebulosa de Órion (Genzel & Stutzki 1989). As emissões moleculares foram

⁸1 $L_\odot = 3.83 \times 10^{33} \text{ erg/s}$

detectadas principalmente nas aglomerações conhecidas como barra de Orion (Orion bar), borda de gás (gas ridge), a borda compacta (compact ridge), condensação molecular quente (the hot core) e na região de fotodissociação em torno do gás ionizado próximo da fonte IrC2. Nessa região foram detectados choques entre o material ionizado e o gás neutro produzindo temperaturas da ordem de 1000 a 2000 K. A região de Orion KL contém fluxos de fótons em várias energias (dos raios X ao IR), e é na região da borda compacta que esse fluxo radiativo encontra o material interestelar mais denso. A alta temperatura induzida pelos choques acelera as reações envolvendo moléculas neutras que em condições normais seriam suprimidas devido às suas altas barreiras de ativação (Kaufman & Neufeld 1996; Pineau de Forêts et al. 1993) aumentando a complexidade química da região. Maiores detalhes sobre a região de Órion podem ser encontrados nos trabalhos de Genzel & Stutzki (1989) e Schulz et al (2001) e nas referências ali contidas.

1.2 Moléculas interestelares

Segundo Fraser et al. (2002), cerca de 0.5% do universo observado (bariônico) se encontra na forma molecular. Entretanto, apesar desse baixo valor, o componente gasoso do meio interestelar (principalmente as moléculas) tiveram e ainda têm um papel fundamental. Inicialmente, as moléculas permitiram que o universo primordial pudesse se resfriar à medida que o hidrogênio atômico foi sendo convertido em hidrogênio molecular (ver detalhes em Fraser et al. 2002). À medida que a temperatura do gás interestelar atingiu valores da ordem de centenas de Kelvin, os novos ingredientes (C, N, O, Mg, Al, Si, etc.) disponibilizados no meio interestelar pelos ventos estelares (e supernovas) das estrelas primogênicas originaram algumas moléculas que formaram sólidos (grãos interestelares) refratários como os silicatos e o grafite. Como o aumento da concentração de metais no meio interestelar, a razão poeira/gás foi crescendo e as consequências foram o aparecimento dos primeiros planetesimais, cometas e sistemas planetários. Por fim, mas não com menos importância, com o aumento da complexidade (uma propriedade do próprio universo), surgiram as primeiras moléculas orgânicas que em seguida possibilitaram o aparecimento das espécies pre-bióticas, culminando na origem da vida em seu momento oportuno.

Atualmente (janeiro de 2006) cerca de 143 moléculas já foram detectadas com evidências concretas no espaço. Essas moléculas estão listadas na Tabela 1.1. O número de moléculas complexas detectadas (ex. $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) é bem menor do que o número de moléculas simples como o (H_2 , CO e H_2O) embora essas últimas sejam extremamente mais abundantes (cerca de 10^8 vezes mais abundantes). Entretanto cerca de 54% das espécies detectadas são moléculas orgânicas (contém átomos de C e H) das quais cerca de 32% também contém o átomo de oxigênio (ex. o ácido acético, CH_3COOH) e, cerca de 35% contem

TABELA 1.1: As 143 espécies moleculares efetivamente detectadas no espaço (janeiro de 2006).

Species	Mass	Species	Mass	Species	Mass	Species	Mass
H ₂	2	CH ₃ CH ₃	30	N ₂ O	44	CH ₃ CH ₂ CHO	58
H ₃ ⁺	3	H ₂ CO	30	SiO	44	CH ₃ COCH ₃	58
CH	13	NO	30	HCS ⁺	45	NaCl	58
CH ⁺	13	CH ₃ NH ₂	31	HOCO ⁺	45	HNCS	59
CH ₂	14	H ₃ CO ⁺	31	NH ₂ CHO	45	C ₅	60
CH ₃	15	HNO	31	PN	45	CH ₂ OHCHO	60
NH	15	CH ₃ OH	32	AlF	46	CH ₃ COOH	60
CH ₄	16	SiH ₄	32	C ₂ H ₅ OH	46	HCOOCH ₃	60
NH ₂	16	HS	33	CH ₃ OCH ₃	46	OCS	60
NH ₃	17	HS ⁺	33	H ₂ CS	46	SiS	60
OH	17	H ₂ S	34	HCOOH	46	C ₅ H	61
OH ⁺	17	H ₂ S ⁺	34	NS	46	AlCl	62
H ₂ O	18	C ₃	36	CH ₃ SH	48	HOCH ₂ CH ₂ OH	62
H ₂ O ⁺	18	HCl	36	SO	48	HC ₄ N	63
NH ₄ ⁺	18	c-C ₃ H	37	SO ⁺	48	CH ₃ C ₄ H	64
H ₃ O ⁺	19	l-C ₃ H	37	C ₄ H	49	S ₂	64
HF	20	c-C ₃ H ₂	38	NaCN	49	SiC ₃	64
C ₂	24	H ₂ CCC	38	C ₃ N	50	SO ₂	64
C ₂ H	25	HCCN	39	H ₂ CCCC	50	CH ₃ C ₃ N	65
C ₂ H ₂	26	C ₂ O	40	HCCCCH	50	C ₃ S	68
CN	26	CH ₂ CN	40	MgCN	50	FeO	72
CN ⁺	26	CH ₃ CCH	40	MgNC	50	C ₆ H	73
HCN	27	SiC	40	HC ₃ N	51	C ₅ N	74
HNC	27	CH ₃ CN	41	HCCNC	51	C ₆ H ₂	74
C ₂ H ₄	28	CH ₃ NC	41	HNCCC	51	HCCCCCCH	74
CO	28	H ₂ CCO	42	c-SiC ₂	52	HC ₅ N	75
CO ⁺	28	NH ₂ CN	42	C ₃ O	52	KCl	75
H ₂ CN	28	SiN	42	H ₂ C ₃ N ⁺	52	NH ₂ CH ₂ COOH	75
HCNH ⁺	28	CP	43	AlNC	53	SiC ₄	76
N ₂ ⁺	28	HNCO	43	CH ₂ CHCN	53	C ₆ H ₆	78
CH ₂ NH	29	HNCO ⁻	43	HC ₂ CHO	54	C ₇ H	85
HCO	29	c-C ₂ H ₄ O	44	SiCN	54	C ₈ H	97
HCO ⁺	29	CH ₃ CHO	44	SiNC	54	HC ₇ N	99
HN ₂ ⁺	29	CO ₂	44	CH ₃ CH ₂ CN	55	HC ₉ N	123
HOC ⁺	29	CO ₂ ⁺	44	C ₂ S	56	HC ₁₁ N	147
SiH	29	CS	44	C ₃ H ₄ O	56		

Fonte: www.astrochemistry.net

o átomo de nitrogênio como (ex. a acetonitrila, CH₃CN). As moléculas orgânicas são assim chamadas pois constituem e participam ativamente de sistemas biológicos (orgânicos) sendo essenciais para a origem e manutenção dos mesmos.

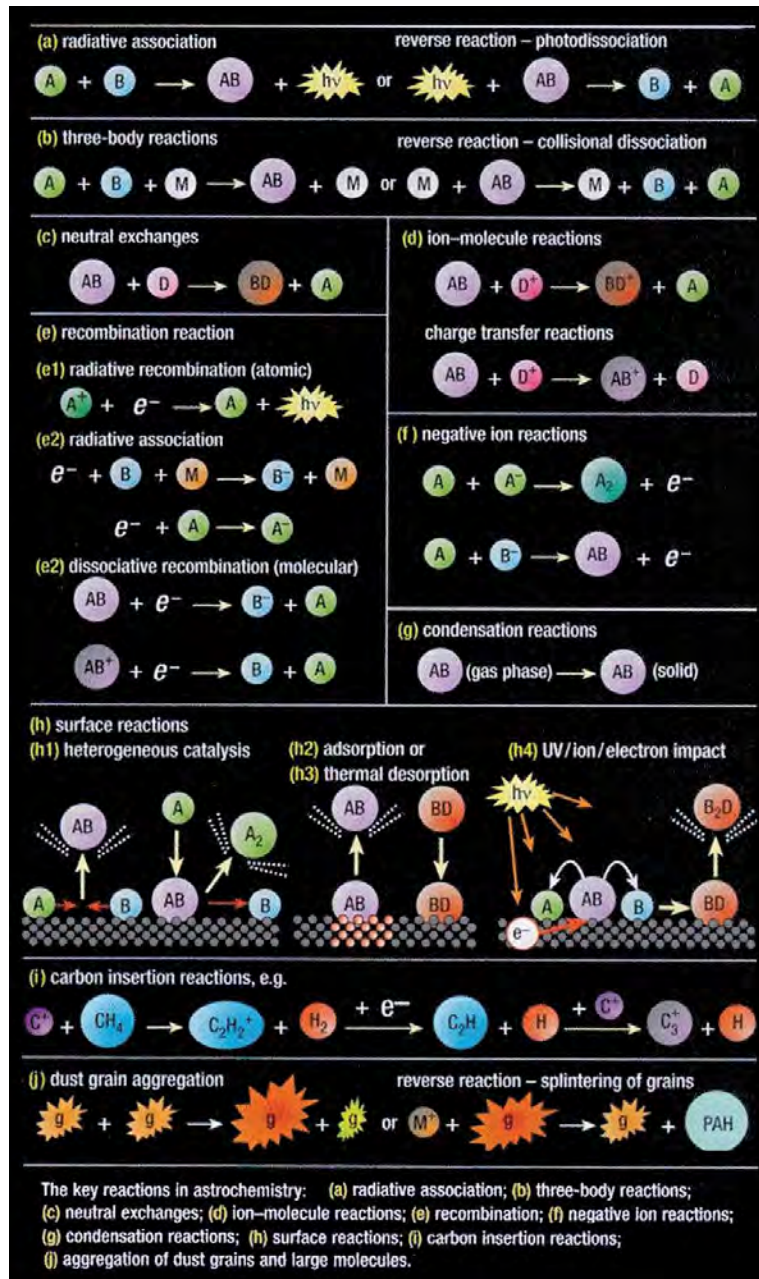


FIGURA 1.9: Principais tipos de reações químicas presentes em ambientes astrofísicos (Fraser et al. 2002).

Para justificar a presença das diferentes moléculas detectadas no espaço, diversos autores (Largo et al. 2004, Mendoza et al. 2004, Woon 2002, Ehrenfreund & Charnley 2000 e nas referências neles contidas) têm direcionado suas pesquisas na compreensão dos caminhos de reação ou nos diferentes mecanismos de produção de moléculas, envolvendo tanto reações nas fases gasosa quanto na superfície de grãos interestelares (fase gelo). Em seus

modelos químicos, diferentes fontes de energia são empregadas para iniciar ou sustentar uma determinada rota de reação. Por exemplo, fótons produzidos por fontes térmicas (radiação de corpo negro) ou não térmicas (choques, aceleração de partículas carregadas, etc.), raios cósmicos, colisões, etc. Na Figura 1.9 apresentamos os principais tipos de reações químicas previstas de ocorrerem em ambientes astrofísicos (Fraser et al. 2002).

Dentre as reações listadas na Figura 1.9 as reações ion-molécula são as mais eficientes para a formação de moléculas complexas (Woon et al 2002, Ehrenfreund & Charnley 2000; Herbst et al. 1986) pois, nessas reações praticamente não existe barreira de ativação entre os reagentes, favorecendo em muito a reação. A eficiência desse tipo de reação é aumentada na presença de uma superfície como nos mantos dos grãos interestelares (Woon et al 2002). Conseqüentemente um processo cíclico, envolvendo etapas em ambas as fases gelo e gás, seria a rota ideal para o aumento da complexidade molecular.

Como dito anteriormente, a presente tese de doutorado tem como objetivo principal investigar experimentalmente ácidos carboxílicos (fórmico e acético) e álcoois (metanol e etanol) na presença da radiação ionizante análoga as exibidas pelas regiões de formação estelar onde estes são detectados. Nas próximas seções apresentaremos detalhadamente algumas evidências observacionais concretas de detecções dessas quatro moléculas em regiões de formação estelar. Além disso, descreveremos alguns dos mecanismos de formação propostos na literatura envolvendo tanto a fase gasosa quanto diretamente na superfície dos grãos interestelares (mantos).

1.2.1 Ácido fórmico

Dentre as espécies orgânicas complexas já detectadas no espaço, o ácido fórmico (HCOOH) é de grande interesse. Esta molécula é o ácido orgânico mais simples e, na Terra, é um agente ativo nas picadas de formigas e de abelhas e, em plantas como a urtiga. Segundo Liu et al. (2002), estudos realizados sobre esta molécula são de extrema importância, já que o ácido fórmico apresenta elementos estruturais (ex. radical carboxílico, O-C=OH) também presentes muitas espécies biologicamente importantes como os aminoácidos.

As primeiras detecções do HCOOH interestelar foram reportadas na faixa das ondas de rádio por Zuckerman, Ball & Gottlieb (1971) e por Winnewisser & Churchwell (1975), ambas ao longo da região de Sgr B2. Desde então, uma série de buscas pelas transições ro-vibracionais da molécula de ácido fórmico foram iniciadas utilizando antenas de rádio individuais (Woods et al. 1983; Sutton et al. 1985; Turner 1991; Ziurys & McGonagle 1993) ao longo de duas regiões de formação estelar intensa: Sgr B2 e Orion KL. Nessa época, o HCOOH também foi detectado na nuvem escura L134 N (Irvine et al. 1990).

Recentemente Liu et al. (2001), numa busca utilizando um conjunto de antenas de rádio (radio interferômetro), encontraram diversas transições do ácido fórmico em outras regiões de formação estelar como, por exemplo, a região de W51. Além disso, limites superiores de abundância foram estimados para outras seis regiões. Alguns valores de densidade de coluna (abundância) determinada para a molécula de ácido fórmico em diferentes complexos moleculares associados a regiões de formação estelar podem ser vistos na Tabela 1.2.

TABELA 1.2: Densidade de coluna (abundância) do ácido fórmico em diversas regiões de formação estelar (Liu et al. 2001).

COLUMN DENSITY	
Source	N_{HCOOH} (10^{15} cm^{-2})
Orion compact ridge	1.9 (0.4)
Sgr B2(N)	11.0 (2.7)
W51e2	18.3 (1.6)
W51e1	17.7 (1.8)
W51d	13.4 (1.6)
W3(H ₂ O)	<4.1
Sgr A-A	<5.8
G34.3+0.2	<7.7
DR 21(OH)	<3.9
NGC 7538 IRS 9	<7.1
NGC 7538 IRS 1	<4.5

Na Figura 1.10a apresentamos três imagens compostas de associações moleculares próximas a regiões de intensa formação estelar (Sgr B2, W51 e Orion KL) mostrando a presença do ácido fórmico. Em escala de cinza é exibido o contínuo em 87 GHz e, sobreposto estão os contornos obtidos a partir da intensidade da transição ro-vibracional⁹ ($4_{1,4} - 3_{1,3}$) do HCOOH (adaptado de Liu et al. 2001). Algumas transições do ácido fórmico encontradas nos espectros rádio dessas regiões podem ser visto na Figura 1.10b, onde a abscissa representa a velocidade em relação ao padrão local de repouso (LSR) e na ordenada temos a intensidade em Jy/Beam¹⁰. Os números quânticos das transições do HCOOH também estão indicados nas figuras.

Além das nuvens moleculares associadas a regiões de formação estelar (Liu et al. 2001, 2002, Ohishi et al. 1992) e objetos protoestelares (Ehrenfreund & Shutte, 2000, Cazaux et al. 2003; Bottinelli et al. 2004), a molécula de ácido fórmico tem sido detectada em diversos cometas, como o Hale-Bopp (C/1995 O1), o Hyakutake (C/1996 B2), o Neat

⁹Transições envolvendo níveis de energia rotacionais e vibracionais.

¹⁰1 Jy (Jansky) = $10^{-26} \text{ W m}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$; Beam representa a largura da banda passante.

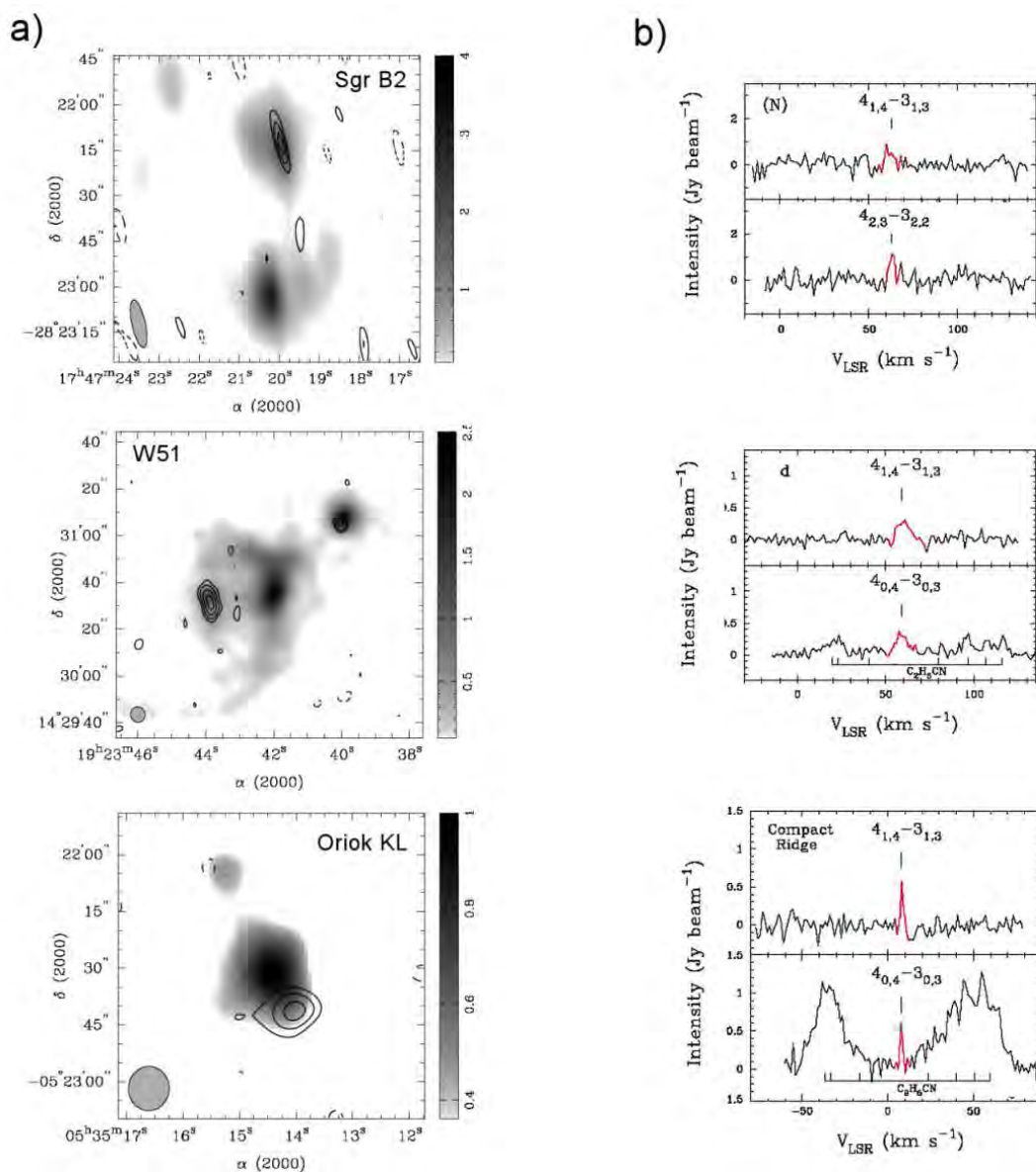


FIGURA 1.10: A) imagem composta da região de Sgr B2, W51 e Orion KL contendo a emissão do HCOOH (contornos) sobreposta a emissão contínua em 87 GHz. B) espectros observados dessas regiões exibindo diferentes transições do HCOOH. Ver detalhes no texto (Adaptado de Liu et al. 2001).

(C/2001 Q4) e o cometa Machholz (C/2004 Q2) (Crovisier & Bockelée-Morvan 1999, Crovisier 2004, Bockelée-Morvan D. et al 2000, Biver et al. 2005).

Briscoe & Moore (1993), reportaram a presença dos dois ácidos orgânicos mais simples em meteoritos do tipo condritos. A concentração em ppm (partes por milhão) para ambos, ácido fórmico e ácido acético, encontrada em diversos meteoritos pode ser vista

na Tabela 1.3. Esse estudo revelou que a concentração do ácido fórmico é cerca de duas vezes menor do que a do ácido acético nos meteoritos do tipo condritos.

TABELA 1.3: Concentração (em ppm) do ácido fórmico e ácido acético em diversos meteoritos do tipo condritos (Briscoe & Moore 1993.)

Chondrite	Formic Acid	Acetic Acid	Ratio
Murchison (CM2)	258.67	711.42	0.37
Allende (CV3)	133.25	217.44	0.61
Parnallee (LL3)	209.41	513.12	0.41
Leedey (L6)	166.83	289.37	0.58
Abee (E4)	152.31	256.77	0.59

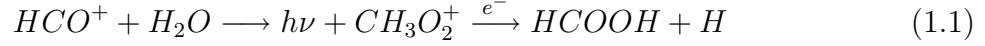
Bem recentemente, Kuan et al. (2003, 2004) detectaram o mais simples dos aminoácidos, a glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) nas nuvens moleculares associadas a regiões de formação estelar SgrB2, Orion KL e W51, onde algumas de suas moléculas precursoras como a amônia (NH_3), o ácido fórmico e o ácido acético também foram detectadas (Liu et al. 2001, Turner 1991 and Sutton et al. 1985). Esse tipo de detecção reforça a importância dos estudos sobre a sobrevivência dos ácidos simples nas regiões de intensos campos de radiação, uma vez que moléculas biológicas contendo o grupo carboxílico (COOH), como os aminoácidos, possivelmente seriam uns de seus produtos.

Mecanismos de formação

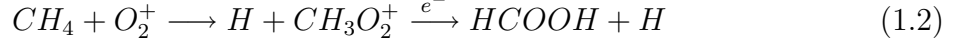
Atualmente, acredita-se que o ácido fórmico teria caminhos de reação bem determinados envolvendo tanto a fase sólida (mantos congelados sobre os grãos interestelares) quanto na fase gasosa. A formação do HCOOH na superfície congeladas de grãos interestelares via inserção de H e O na molécula de CO foi sugerida experimental e teoricamente por Tielens & Hagen (1982), Allamandola & Sandford (1990) e Charley (1995). Observações recentes de ácidos orgânicos nos espectros dos gelos circunstelares das fontes NGC 7538 e W33A tornaram essa rota um mecanismo possível para a formação do ácido fórmico (Schutte et al. 1999, e referencias nele contidas). Devido à constante presença da radiação ionizante nesses meios, a evaporação dos grãos teria como consequência a liberação do HCOOH (e diversas outras moléculas) para a fase gasosa onde seria então, detectado a partir de suas transições ro-vibracionais em comprimentos de ondas milimétricos (ex. Liu et al 2001, 2002). Um outro mecanismo sugerido para evaporação dos mantos seria o provocado por ondas choque devido ao encontro de um gás quente e rápido com uma nuvem mais densa (Millar & Hatchell 1998).

Segundo Leung, Herbst & Huebner (1984) e Herbst (1995), as reações do tipo ion-molécula

seguidas por recombinação dissociativa com elétrons livres presentes na região,



e



seriam duas possíveis rotas para formação do HCOOH diretamente na fase gasosa. Irvine et al. (1990) indicaram que a segunda reação, envolvendo CH₄ e O₂⁺, poderia justificar a abundância de HCOOH na nuvem escura L134 N.

Apesar dos possíveis caminhos de formação em ambas as fases (sólida ou gasosa), Ehrenfreund et al (2001) mostraram que o ácido fórmico é muito mais abundante na fase gelo, tanto em gelos interestelares quanto no material cometário, do que no gás interestelar derivando uma razão gelo/gás $\sim 10^4$. Este resultado levantaria uma questão interessante sobre a baixa sobrevivência desta molécula na fase gasosa, ressaltando a necessidade de realização de experimentos sobre essa natureza.

Sorrell (2001) propôs que o bombardeamento por fótons UV em gelos de H₂O e CO seria suficiente para formação do radical carboxílico na superfície de gelos interestelares. Mendoza et al. (2004) mostraram, a partir de cálculos quânticos, que o radical carboxílico (COOH) também poderia ser produzido sobre superfícies contendo moléculas de grafite, a partir de moléculas de CO e H₂O adsorvidas.

A fotodissociação do ácido fórmico tem sido estudada experimentalmente e teoricamente na região do ultravioleta de vácuo (VUV) (Su et al. 2000; Tabayashi et al. 1999; Schwell et al. 2002). Entretanto, uma vez que cerca de 20% do ácido fórmico sobrevive à radiação VUV, os resultados desses experimentos não justificam a grande discrepância entre as abundâncias observadas entre as fases sólida e gasosa em fontes astronômicas. Apesar de alguns poucos estudos de fotoabsorção na faixa dos raios-X (Ishii & Hicthcock 1987; Prince et al. 2003) desconhecemos estudos sobre a fotodestruição do ácido fórmico na faixa dos raios-X moles. A questão sobre as abundâncias relativas do HCOOH na fase gelo e na fase gasosa ainda está em aberto (Ehrenfreund et al. 2001). O presente trabalho tem como um de seus objetivos elucidar essa questão.

1.2.2 Ácido acético

Assim como o ácido fórmico, o ácido acético (CH₃COOH) tem sido observado em diversos ambientes astroquímicos como, por exemplo, nas condensações moleculares quentes (hot molecular cores - HMCs) associadas as regiões de formação estelar (Remijan et al. 2002, 2003, 2004; Cazaux et al. 2003; Mehringer et al. 1997; Wotten et al. 1992 and Wlodarczak

& Demaiso 1988), em cometas (Crovisier et al. 1999, 2004) e em meteoritos (Briscoe & Moore 1993). Alguns valores de densidade de coluna (abundância) determinados para a molécula de ácido acético em diferentes complexos moleculares associados a regiões de formação estelar podem ser vistos na Tabela 1.4 (adaptado de Remijan et al. 2003).

TABELA 1.4: Densidade de coluna do ácido acético em diversas regiões de formação estelar (adaptado de Remijan et al. 2003).

COLUMN DENSITIES	
Source	$N_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ ($\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)
High-Mass Star-forming Regions	
W3(H ₂ O)	<0.66–0.93
W3(OH).....	<0.44
Orion hot core.....	<1.91
Orion compact ridge	<0.35
M17-SW	<0.56
G34.3+0.2	0.77–1.64
W49 A.....	<0.36
Sgr B2(N-LMH)	6.10 ^a
W51e2.....	17.5 ^a
Low-Mass Star-forming Regions	
L1448-C.....	<0.04
NGC 1333 IRAS4.....	<0.42
NGC 2024 FIR5.....	<0.53
IRAS 16293–2422	<1.97
Serpens SMM 1.....	<0.30

^a Remijan et al. 2002.

Na Figura 1.11a apresentamos três imagens compostas de associações moleculares próximas a regiões de intensa formação estelar (Sgr B2N, W51 e1/e2 e G34.3+0.2) mostrando a presença do ácido acético. Em escala de cinza é exibido o contínuo em rádio e sobreposto estão os contornos obtidos a partir da intensidade da transição ro-vibracional do CH₃COOH (adaptado de Mehringer et al. 1997 (Sgr B2N); Remijan et al. 2002 (W51 e1/e2); Remijan et al. 2003 (G34.3+0.2)). Algumas transições do ácido acético encontradas nos espectros rádio dessas regiões podem ser visto na Figura 1.11b, onde a abscissa representa a velocidade em relação ao padrão local de repouso (LSR) e na ordenada temos a intensidade em Jy/Beam. Os números quânticos das transições do CH₃COOH também estão indicados nas figuras.

A busca pelo CH₃COOH interestelar tem grande relevância biológica pois em experimentos de laboratório o mais simples dos aminoácidos, a glicina, é produzida a partir de reações envolvendo o ácido acético com o ion NH₂⁺. Dessa forma, regiões interestelares que apresentam o ácido acético seriam boas candidatas a conterem também a glicina. Além disso, o CH₃COOH também é importante para os estudos astroquímicos devido à presença da estrutura C-C-O. e moléculas interestelares com essa estrutura parecem ter formação menos favorecida do que as que apresentam estrutura do tipo C-O-C (Millar et al. 1988).

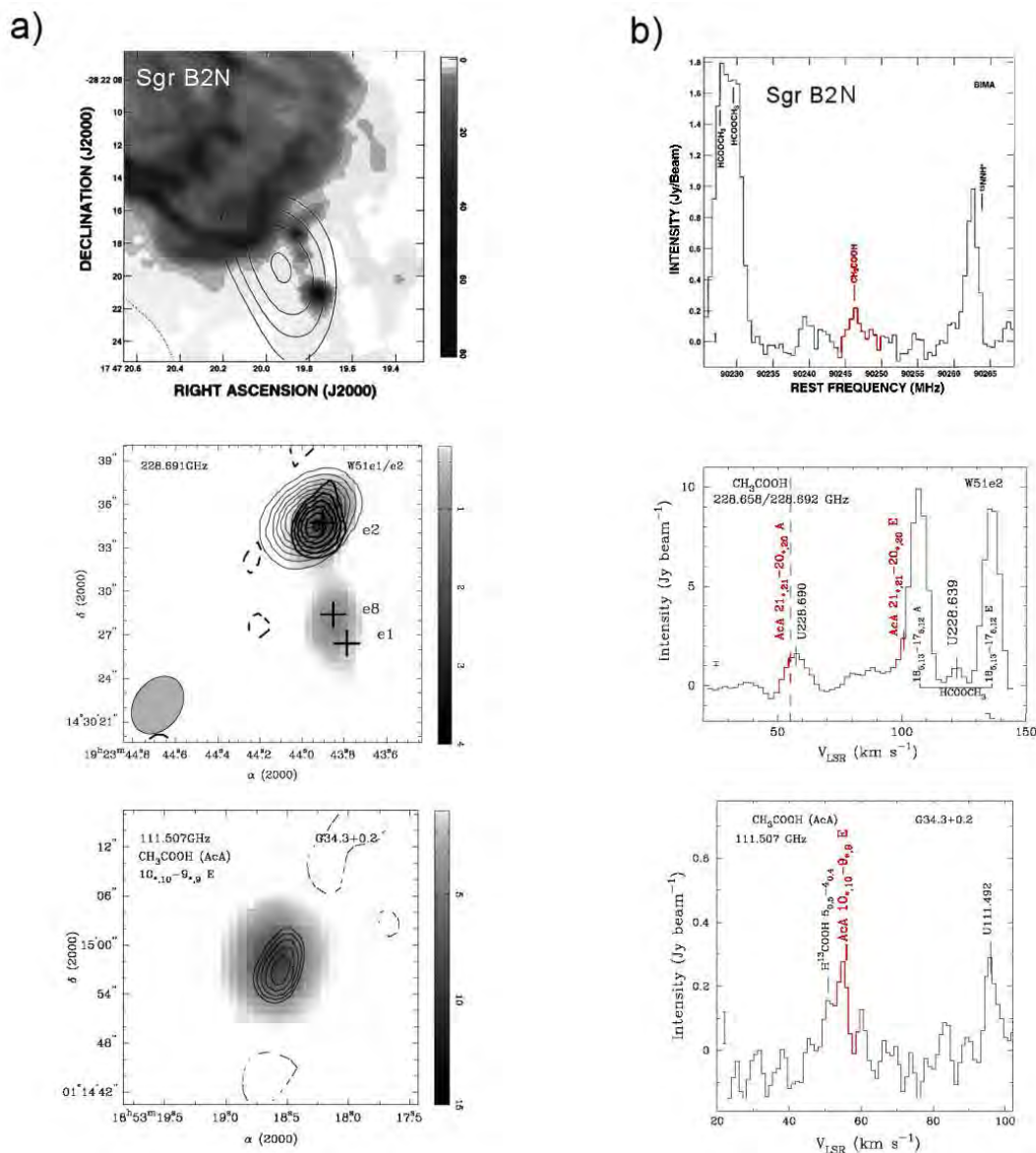


FIGURA 1.11: a) imagem composta das regiões de Sgr B2N, W51 e1/e2 e G34.3+0.2 exibindo a emissão do CH_3COOH (contornos) sobreposta a emissão contínua em rádio (escala de cinza). b) espectros observados dessas regiões exibindo transições do CH_3COOH . Ver detalhes no texto (adaptado de Mehringer et al. 1997 (Sgr B2N); Remijan et al. 2002 (W51 e1/e2); Remijan et al. 2003 (G34.3+0.2)).

Este fato fica bastante evidente quando, por exemplo, comparamos a abundância do ácido acético com a de seus isômeros, como veremos adiante.

Mecanismos de formação

Como muitas das moléculas interestelares, a formação do ácido acético é prevista tanto na fase gasosa quanto na superfície dos grãos interestelares. Huntress & Mitchell (1979) propuseram o seguinte mecanismo de reação na fase gasosa



Segundo Ehrenfreund & Charnley (2000), um outro mecanismo possível na fase gasosa envolveria uma reação entre moléculas de metanol protonado ($CH_3OH_2^+$) e o próprio ácido fórmico, recém evaporadas da fase gelo. Segundo Remijan et al. (2002), o ácido fórmico evaporado da superfície dos grãos teria um papel fundamental (como uma semente) para os ácido mais complexos. Nesse contexto, o ácido acético poderia ser produzido diretamente na fase gasosa através de reações do tipo



Dessa forma, regiões que apresentam HCOOH também seriam boas candidatas para conterem o ácido acético.

Sorrel (2001) ressaltou que a adsorção continua das espécies H, O, OH, H₂O, CH₄, NH₃ e CO em grãos interestelares, na presença da radiação UV estelar desencadearia uma série de reações químicas na superfície dos grãos, cuja consequência seria a produção de diversas moléculas complexas, entre elas o CH₃COOH. Além disso, segundo Remijan et al. (2002) esse tipo de reação na superfície dos grãos certamente teria um papel importante na formação do ácido acético uma vez que esta molécula está presente nas mesmas regiões interestelares que outras moléculas também previstas de se formarem nas superfícies dos grãos.

Além do ácido acético, seus dois isômeros também têm sido detectados nas HMCs associadas a regiões de formação estelar: o formiato de metila (HCOOCH₃) e o glicol-aldeído (CH₂OHCHO). Hollis et al. (2001) determinaram a densidade de coluna de ambos os isômeros na região de Sgr B2 (LMH) próximo ao centro galáctico. Suas abundâncias relativas mostraram-se bem distintas, cerca de 1:26:0.5 (CH₃COOH:HCOOCH₃:CH₂OHCHO). Estes valores possivelmente refletiriam diferenças significativas nas eficiências das reações de formação destas moléculas e/ou ainda na estabilidade das mesmas à fortes campos de radiação ionizante.

Remijan et al. (2004), propuseram que a presença do CH₃COOH parece ser mais evidente em HMCs que contem moléculas ricas em N e O, bem misturadas, apesar do ácido acético não conter o átomo de N. Se isto for provado, será um vínculo importante na formação do CH₃COOH e possivelmente em outras moléculas orgânicas estruturalmente similares.

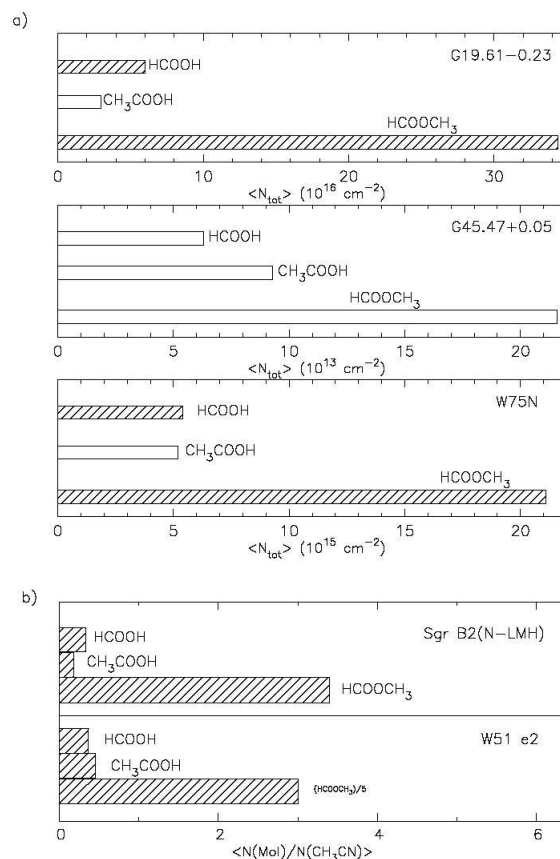


FIGURA 1.12: Comparação dos valores de (a) densidade de coluna média e da (b) abundância relativa à acetonitrila (CH_3CN) entre as moléculas de ácido fórmico (HCOOH), ácido acético (CH_3COOH) e formiato de metila (HCOOCH_3). As barras brancas indicam valores superiores de abundância (adaptado de Remijan et al. 2004).

Um outro ponto interessante é que apesar de terem estruturas moleculares e caminhos de formação distintos, a acetonitrila (CH_3CN), a propanonitrila ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$) e o ácido acético apresentem abundâncias similares na região de W51.

Na Figura 1.12a apresentamos uma comparação entre as abundâncias do ácido acético, seu principal isômero o formiato de metila e o ácido fórmico em cinco regiões de formação estelar, G12.61-023, G45.47+0.05, W75N, Sgr B2 (N-LMH) e W51 e2. Nos painéis inferiores (Figura 1.12b) os valores densidade apresentados são em relação a molécula de acetonitrila (CH_3CN), também encontrada nesses ambientes. As barras brancas indicam valores superiores de abundância (adaptado de Remijan et al. 2004).

Muitos autores estudaram experimentalmente e teoricamente a fotodissociação do ácido acético na região do UV (Bernstein et al. 2004; Maçôas et al. 2004; Fang et al. 2002; Naik et al. 2001; Hunnicutt et al. 1989; Blake & Jackson 1969). Entretanto, apesar de

poucos estudos sobre a fotoabsorção na faixa dos raios X (Robin et al. 1988, e referências nele contidas) desconhecemos estudos sobre a sobrevivência do ácido acético, bem como, sobre os caminhos de fotodissociação na presença de fótons na faixa dos raios X moles.

1.2.3 Metanol

A molécula de metanol (CH_3OH), o álcool mais simples, é uma das moléculas mais detectadas no meio interestelar e em regiões de formação estelar. Atualmente existem no mínimo cerca de seis catálogos contendo espectros de regiões de formação estelar exibindo linhas do metanol na faixa de GHz (ex. Schutte et al. 1993; Caswell et al. 1995; Walsh et al. 1997; Slysh et al. 1999; Szymczak, Hrynek, & Kus 2000). Em muitos dos textos encontrados na literatura, a emissão maser do metanol é a sua principal fonte de detecção.

O CH_3OH é amplamente observado tanto na fase gasosa quanto na fase condensada (gelos interestelares) em diferentes regiões astrofísicas, como por exemplo em nuvens moleculares densas (Irvine, Goldsmith & Hjalmarson 1987; Tielens & Alamandola 1987), nuvens moleculares associadas a regiões de formação estelar (Remijan et al 2004, De Buizer et al. 2000; Menten 1991; Norris et al. 1993, Caswell et al. 1993 e referências nele contidas), meios circunstelares e proto-estelares (Schutte 1999; Keane et al. 2001; Goldsmith et al. 1999; Pontoppidan et al. 2003, 2004; Grim et al. 1991) e em cometas (Mumma et al. 2001; Bockelee-Morvan et al. 1994; Crovisier & Bockelee-Morvan 1999 e referências neles contidas)

Pei et al. (2000) derivaram uma densidade de coluna total de cerca de $4.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ e um valor de abundância relativa ao H_2 de $\sim 4 \times 10^{-8}$ na região central de Sgr B2N-LMH. Entretanto, sua abundância relativa ao H_2 na fase gasosa pode atingir valores desde 10^{-9} , em nuvens escuras frias (Friberg et al. 1988), até valores elevados como 10^{-7} - 10^{-6} em HMCs associadas regiões de formação estelar intensa (Menten et al. 1988) e regiões HII ultracompactas (Churchwell 1990).

Atualmente acredita-se que as mais altas abundâncias do metanol em fase gasosa são encontradas em regiões onde os mantos dos grãos sofreram processos de evaporação recentes (Charnley et al 1995). Segundo Millar, Herbst & Charnley (1991), os processos de formação diretamente na fase gasosa não seriam suficientes para justificar as abundâncias observadas da ordem de 10^{-7} ou mais e, as reações nas superfícies dos grãos são necessárias.

Na Figura 1.13 apresentamos três imagens compostas das regiões de formação estelar G19.61-0.23, G45.47+0.05 e Orion KL exibindo a emissão do CH_3OH (contornos) sobreposta a emissão continua em rádio (escala de cinza), adaptados de Remijan et al. 2004

(G19.61-0.23 e G45.47+0.05); Remijan et al. 2003 (Orion KL). Os respectivos espectros exibindo transições ro-vibracionais do metanol podem ser vista ao lado de cada imagem.

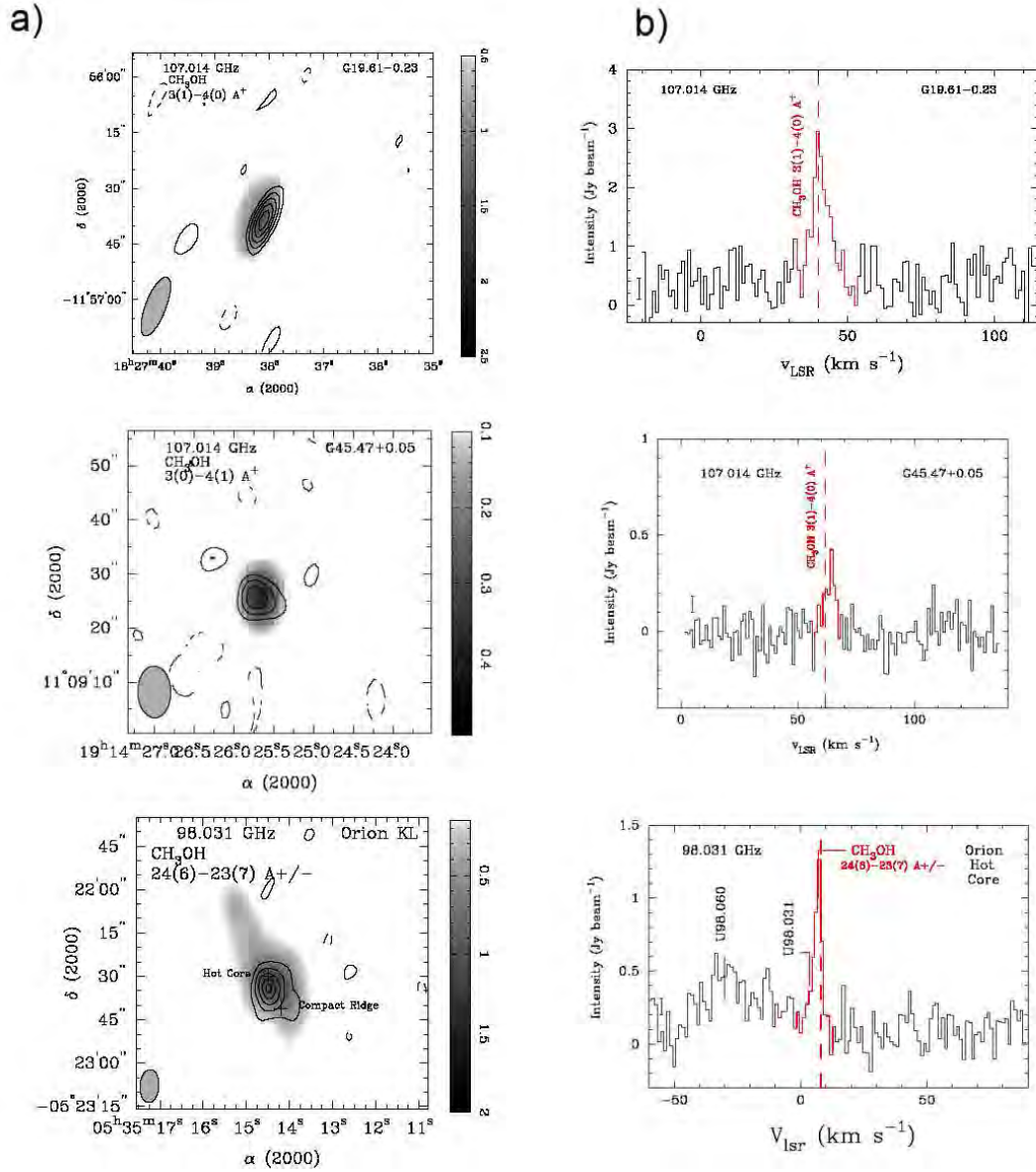
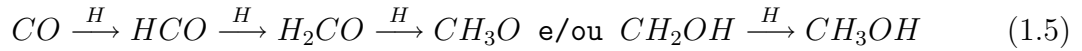


FIGURA 1.13: A) imagens compostas das regiões de formação estelar G19.61-0.23, G45.47+0.05 e Orion KL exibindo a emissão do CH_3OH (contornos) sobreposta a emissão contínua em rádio (escala de cinza). B) espectros observados dessas regiões exibindo transições do metanol. Ver detalhes no texto (adaptado de Remijan et al. 2004 (G19.61-0.23 e G45.47+0.05); Remijan et al. 2003 (Orion KL)).

Mecanismos de formação

Desde sua descoberta no meio interestelar, a formação do metanol tem sido estudada tanto teoricamente quanto experimentalmente. Reações diretamente na fase gasosa (Shalabiea & Greemberg 1994) e fotólise UV em gelos de $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}$ (Allamandola, Sanforn & Valero 1988; Shuttle et al. 1996) demonstram que apesar de produzirem metanol, são insuficientes para explicar as abundâncias detectadas nos gelos interestelares. Experimentos com bombardeio de prótons em gelos de $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}$ (Hudson & Moore 1999) demonstraram uma produção de metanol de cerca de 12%, que apesar de pouco significativa poderia dar conta, numa escala de tempo de bilhões de anos, da produção de metanol em núcleos cometários.

Segundo os modelos teóricos propostos por Tielens & Whittet (1997) e Charnley, Tielens & Rodgers (1997), a hidrogenação sucessiva do CO presente na superfície dos gelos interestelares



resultaria na produção de moléculas mais complexas como o metanol. Inspirados nesses modelos, Hudson & Moore (1999) realizaram experimentos de bombardeio de prótons de 0.8 MeV em gelos de $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}$. Os autores encontraram uma correlação inversa entre a quantidade de H_2O inicialmente presente no gelo com a produção de Metanol. Para reações do tipo



os autores encontraram uma taxa de produção de cerca 12% para gelos com razão $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$ de 5:1.

Num trabalho anterior, Moore & Hudson (1998) mostraram que o CH_3OH também poderia ser produzido a partir do bombardeio de gelos de $\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_4$ com eficiência da ordem de 15%. Entretanto, apesar da produção de metanol em gelos ricos em metano ser ligeiramente superior quando comparada aos gelos ricos em CO, a molécula de CO apresenta uma abundância muito maior nos gelos interestelares e cometários do que o CH_4 , conseqüentemente dominando sua produção.

Recentemente, Watanabe & Kouchi (2002) realizaram uma nova série de experimentos de bombardeio com átomos frios de H em gelos de $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}$. Os resultados encontrados mostraram uma forte correlação entre a quantidade de CH_3OH produzida e taxa de prótons incidentes, atingindo rendimentos de cerca de até 17% para uma dose de prótons de $4 \times 10^{18} \text{ H}^+/\text{cm}^2$.

Muitos autores estudaram experimentalmente e teoricamente a fotodissociação do metanol na região do UV (Shi et al. 2002; Tang et al. 2002, Zavilopulo 2005). Entretanto, apesar

de poucos estudos sobre a fotoabsorção na faixa dos raios-X (Ishii & Hitchcock 1988; Prince et al. 2003; Burton et al. 1992) desconhecemos estudos sobre a sobrevivência do CH_3OH , bem como, sobre os caminhos de fotodissociação na presença de fótons na faixa dos raios X moles.

1.2.4 Etanol

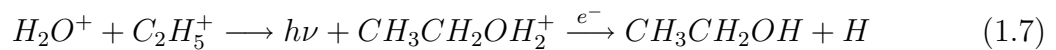
A molécula de etanol ou álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) é o segundo álcool mais simples e, apesar de menos abundante do que o metanol, também tem sido observado em diversas fontes astronômicas. Além presença em diversas regiões associadas à formação estelar como, por exemplo, Orion KL (Turner 1989, 1991; Ohishi et al. 1995; Schilke et al. 1997), Sgr A (Minh et al. 1992), Sgr B2 (Zuckerman et al. 1975; Nummelin et al. 2000, Irvine et al. 1987), W3(OH)(Zuckerman et al. 1975), W51 (Millar et al. 1988), G34.3+0.2 (Snyder 1996) and G34.3+0.15 (MacDonald et al. 1996; Millar, Macdonald & Habing 1995). O etanol também faz parte do inventário orgânico detectado de muitos cometas como, por exemplo, o cometa Hale-Bopp (C/1995 O1) (Crovisier et al. 2004, Crovisier & Bockelée-Morvan 1999).

Segundo MacDonald et al. (1996), a região G34+0.15 tem apresentado o maior valor de densidade de coluna já detectado para esta molécula, cerca de $2 \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e com uma abundância em relação ao H_2 de $\sim 10^{-8}$.

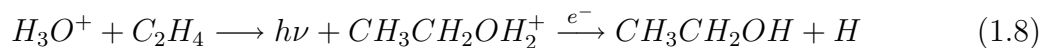
Na Figura 1.14 apresentamos algumas transições do etanol em espectros observados de diferentes nuvens moleculares associadas a regiões de formação estelar (Zuckerman et al. 1975 (Sgr B2); Minh et al. 1992 (Sgr A); Millar et al. 1988 (W51M) e Mehringer & Snyder 1996 (G34.3+0.2)).

Mecanismos de formação

Herbst & Leung (1986) sugeriram a seguinte reação como caminho de formação para o etanol diretamente na fase gasosa.



Millar et al. (1991) e Charnley et al. (1992) propuseram um caminho alternativo de formação para o etanol envolvendo reações com o íon da água protonada nos mantos dos grãos interestelares:



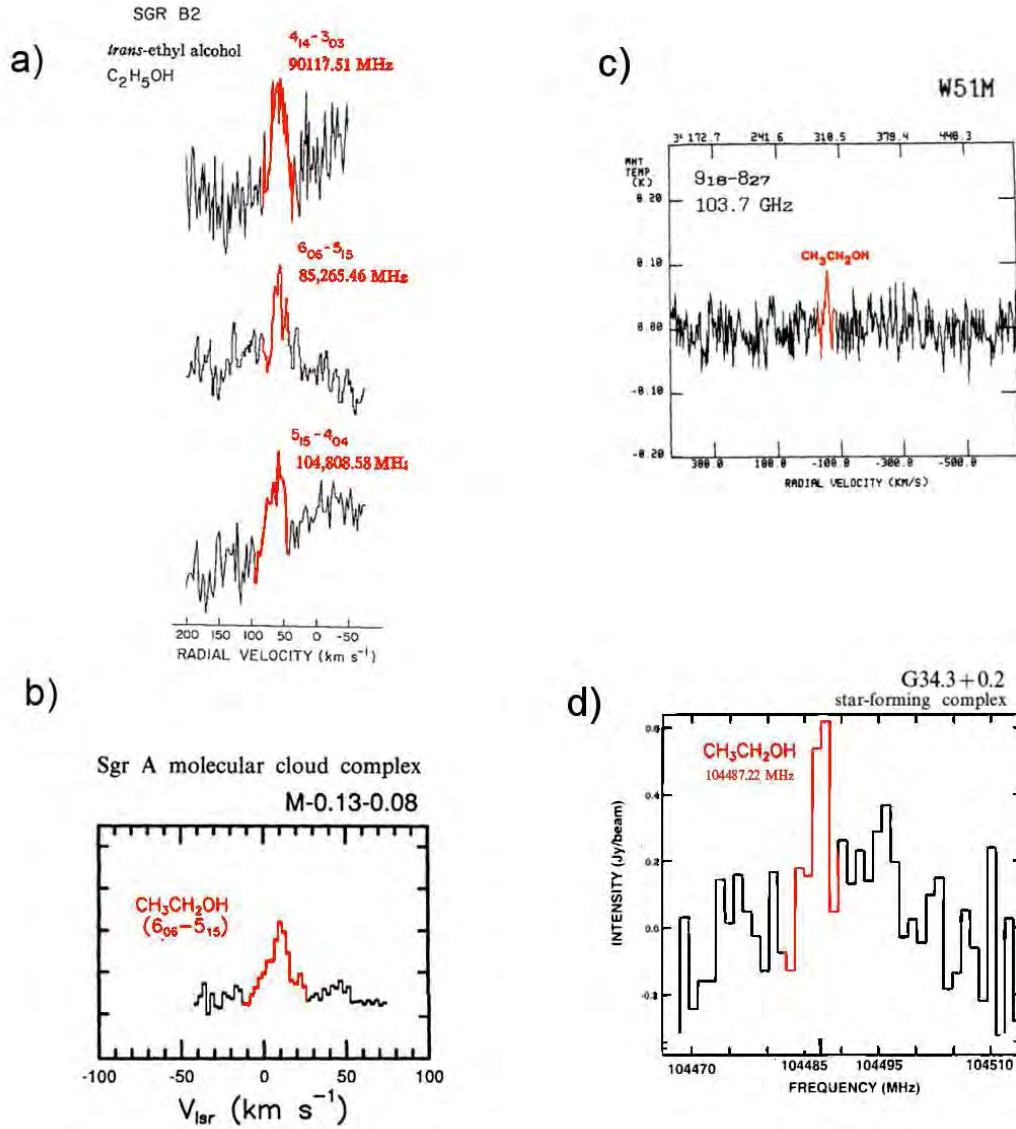


FIGURA 1.14: Espectros observados de diferentes nuvens moleculares associadas a regiões de formação estelar exibindo transições do etanol. Adaptado de Zuckerman et al. 1975 (Sgr B2), Minh et al. 1992 (Sgr A), Millar et al. 1988 (W51M) e Mehringer & Snyder 1996 (G34.3+0.2).

Em ambos os cenários a molécula precursora $CH_3CH_2OH_2^+$, após uma recombinação dissociativa com um elétron, resultaria na produção de etanol com a liberação de um átomo de hidrogênio.

Caseli, Hasegawa & Herbst (1993) sugeriram que inicialmente a molécula de etanol seria formada na superfície dos grãos (mantos) dentro de nuvens moleculares e com o início

da formação estelar os mantos seriam expostos a grandes doses de radiação e pressão resultando em sua evaporação. Conseqüentemente, o material presente nos mantos seria liberados para fase gasosa aumentando consideravelmente a densidade de coluna do etanol na região, além de outras moléculas também formadas na fase gelo.

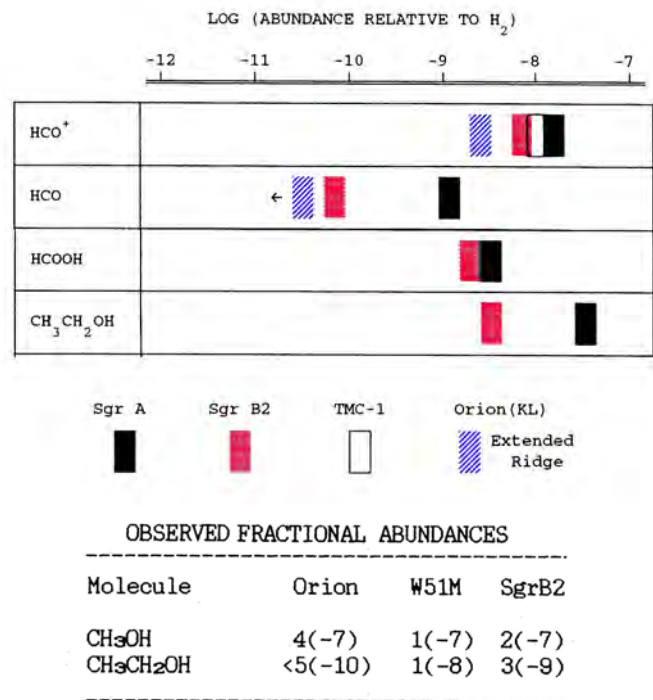


FIGURA 1.15: Comparação entre a abundância relativa do etanol em função do H₂ com diversas outras moléculas deste estudo em diferentes regiões de formação estelar. Ver detalhes no texto. (adaptado de Minh et al. 1992 (diagrama) e Millar et al. 1988 (tabela)).

Na Figura 1.15 apresentamos uma comparação entre a abundância do etanol, metanol e ácido fórmico em cinco regiões de formação estelar: Sgr A, Sgr B2, TMC-1, Orion KL e W51M. No diagrama superior são apresentados valores de abundância relativa em função da molécula de H₂. Além dos valores para o etanol e ácido fórmico, também são apresentados as abundâncias relativas dos radicais HCO e HCO⁺. Estes radicais, além de participarem de inúmeras reações no meio interestelar (Herbst & Leung 1986), são encontrados entre os fragmentos oriundos da fotodissociação das moléculas investigadas no presente estudo, como sera visto detalhadamente no Capítulo 4. Na tabela, os parênteses apresentados indicam a potência de 10 (adaptado de Millar et al. 1988). Segundo Millar et al. (1988), a abundância de metanol é, em geral, cerca de duas ordens de grandeza maior do que a abundância do etanol.

Charnley et al. (1995) ressaltaram que reações nos mantos de grãos seriam a principal

rota para formação de álcoois, éteres e ésteres. Tais reações geralmente possuem barreira de ativação mas devido ao tunelamento quântico promovido pela presença da superfície essas reações seriam favorecidas nos mantos dos grãos (Tielens & Hagen 1982, Tielens 1992).

A fotoionização e a fotodissociação do etanol tem sido estudada experimentalmente e teoricamente na região do ultravioleta de vácuo (Itakura et al. 2003; Xu et al. 1999; Feng & Brion 2002 e referências nele contidas). Entretanto, apesar de alguns poucos estudos de fotoabsorção na faixa dos raios-X (Hicthcock 1992, não publicado) desconhecemos estudos sobre sua fotoionização e fotodestruição nessa faixa de energia.

Princípios básicos da excitação, ionização e dissociação molecular

Neste capítulo descreveremos os processos básicos de interação da radiação eletromagnética com a matéria, sob o ponto de vista molecular. Chamamos de radiação eletromagnética, a energia radiante, independente de meio material para se propagar, que se desloca com velocidade constante igual a $c \simeq 3 \times 10^8 \text{ m/s}$. Tais entidades, como as ondas de rádio, luz do sol, raios-X e raios gama, têm propriedades similares, podendo também ser consideradas como ondas em movimento - onda eletromagnética (combinação de oscilação dos campos elétrico e magnético percorrendo o espaço).

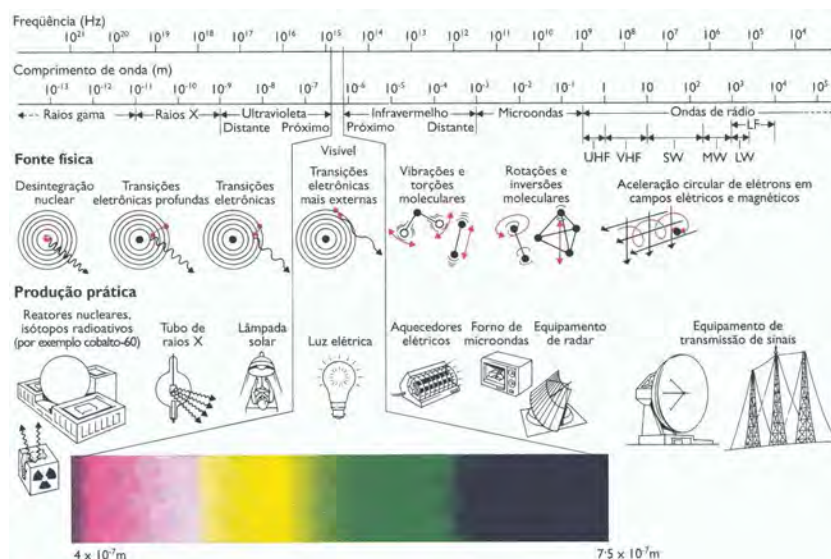


FIGURA 2.1: O espectro eletromagnético.

Na Figura 2.1 apresentamos um esquema do espectro eletromagnético e as dimensões associadas as diferentes faixas de energia da radiação. Em destaque observamos que a luz visível (detectada pelo olho humano) corresponde apenas a uma estreita faixa do espectro eletromagnético. A energia da radiação está intimamente associada ao comprimento de onda (dimensão) eletromagnética através da expressão $E = h\nu$ onde $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ Js} = 4.13 \times 10^{-15} \text{ eVs}$ é a constante de Planck.

2.1 Processos de fotoabsorção, fotoexcitação e fotoionização eletrônica

Chamamos de fotoabsorção o processo de interação entre um fóton (radiação eletromagnética) e um átomo ou molécula, cuja consequência é a absorção deste. Veremos mais a diante que a probabilidade de fotoabsorção não é a mesma para todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético, dependendo das dimensões do sistema (alvo) e das energias envolvidas, além de outros fatores. O processo de fotoabsorção, que geralmente ocorre numa escala de tempo de $10^{-17} - 10^{-18}$ segundos, tem conseqüências diretas e indiretas no alvo atômico ou molecular (Stöhr 1996).

Se durante um processo de fotoabsorção a energia do fóton for suficiente para promover a excitação de um elétron (de valência ou de caroço) de um orbital de energia mais baixa para um orbital de maior energia, a molécula passa para um estado chamado excitado. Este processo é normalmente conhecido como fotoexcitação ressonante. Caso a energia

TABELA 2.1: Processos moleculares de excitação e ionização, como consequência direta da fotoabsorção.

Processos	Representação esquemática
Fotoexcitação	$h\nu + AB \longrightarrow AB^*$
Fotoionização	$h\nu + AB \longrightarrow AB^+ + e^-$
Fotoionização shake-UP [†]	$h\nu + AB \longrightarrow AB^{*+} + e^-$
Fotoionização shake-OFF [†]	$h\nu + AB \longrightarrow AB^{2+} + 2e^-$

AB^* representa a molécula num estado excitado.

[†] para energias de fótons superiores ao potencial de ionização de camada interna.

do fóton seja suficiente para vencer as forças que mantém o elétron ligado (poço de potencial molecular), este pode ser então ejetado, desacoplando-se completamente dos orbitais moleculares. O resultado é a molécula sem um de seus elétrons e um elétron livre (fotoelétron). Neste caso dizemos que a espécie molecular está ionizada. Na Tabela 2.1

listamos os processos de excitação e ionização, como consequência direta da fotoabsorção. Estes processos são conhecidos como fotoexcitação e fotoionização.

Numa situação de grande transferência de energia provocada pela fotoionização, o excesso de energia pode ser transferido ao fotoelétron ejetado. Segundo a lei da conservação de energia, a energia cinética do fotoelétron pode ser escrita como $E_e = h\nu - PI$, onde PI corresponde ao potencial de ionização, ou em outras palavras, a diferença de energia entre a molécula neutra e seu íon.

Os processos de excitação e ionização podem envolver transições tanto de elétrons dos orbitais mais externos (de valência) quanto de orbitais mais internos (de camada interna ou de caroço). Na Figura 2.2 apresentamos uma possível geometria dos orbitais moleculares da molécula de metanol (CH_3OH) obtidos a partir de cálculos Hartree-Fock (6-31g) para molécula neutra, utilizando o programa GAUSSIAN-2003®. Nessa figura, o orbital de camada interna do carbono ($\text{C}1s$) e do oxigênio ($\text{O}1s$), bem como o orbital ocupado de energia mais alta (HOMO) e o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO), podem ser vistos.

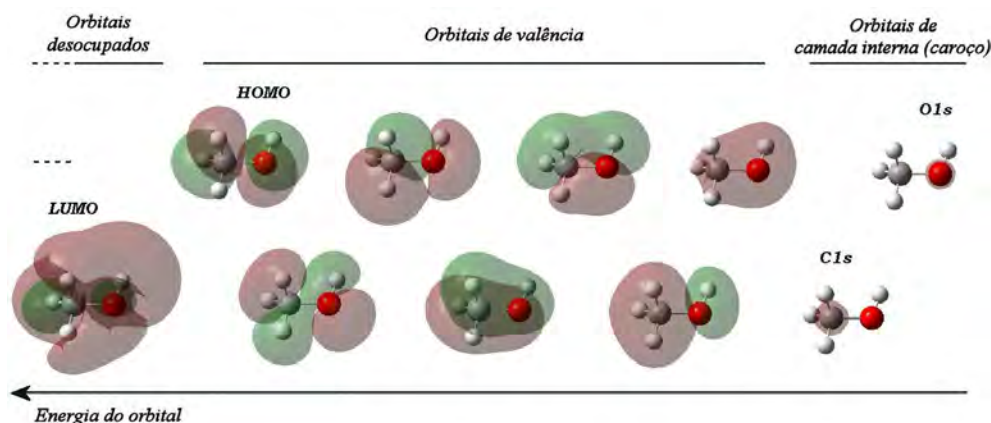


FIGURA 2.2: Representação esquemática dos orbitais moleculares ocupados (de valência e de camada interna) e do orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) da molécula de metanol.

Os processos de fotoexcitação e fotoionização nos orbitais de valência e nos orbitais de caroço podem ser vistos esquematicamente na Figura 2.3. Um estado de excitado de camada interna corresponde a situação em que um elétron de caroço tenha sido excitado ou ionizado, deixando então uma vacância no orbital mais interno. Na Tabela 2.2 (Berkowitz 1979), observamos o potencial de ionização de elétrons de caroço (orbital $1s$) dos principais átomos de interesse biológico. É possível perceber claramente a mudança na energia de ionização de camada interna em função do número atômico Z , principalmente devido a mudança na atração eletrônica com o aumento do número de prótons. Este fenômeno nos permite selecionar com exatidão a excitação/ionização de um dado sítio atômico em uma

determinada molécula poliatômica. Isto porque a probabilidade de absorção dos elétrons num dado orbital é uma função da energia do fóton, aumentando nas regiões próximas as ressonâncias (transições eletrônicas entre orbitais moleculares).

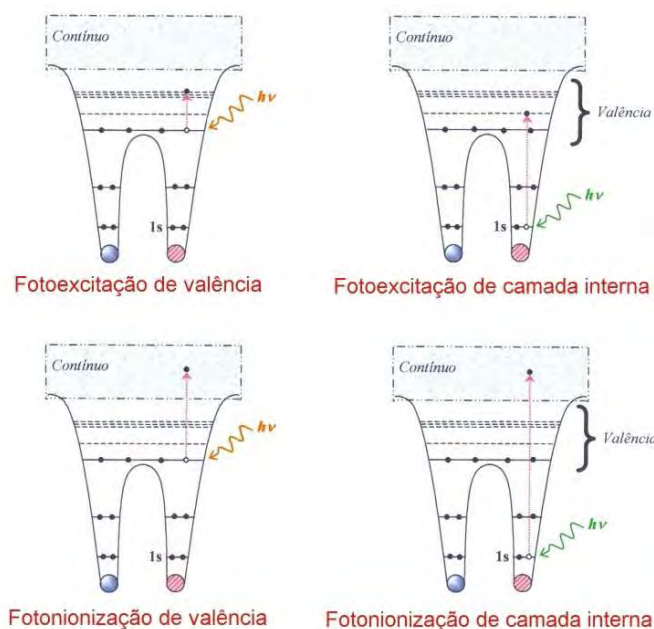


FIGURA 2.3: Representação esquemática dos processos de fotoexcitação e fotoionização molecular de valência e de camada interna.

TABELA 2.2: Energias de ligação dos elétrons de camada interna (orbital 1s) dos principais átomos de interesse biológico.

Átomo	Energia de ligação (eV)
H	~ 13.6
C	~ 290
N	~ 410
O	~ 540

Para baixas energias (ex. ultravioleta) a probabilidade de absorção dos fótons pelos elétrons de orbitais de valência é grande, diminuindo para as energias maiores. À medida que nos aproximamos das energias necessárias para excitar os orbitais de camada interna, a probabilidade destes eventos é bastante aumentada como podemos observar no esquema apresentado na Figura 2.4 onde é possível perceber (de forma qualitativa) os diferentes domínios de absorção exibidos pela molécula da glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). Analogamente à Figura 2.2, a geometria dos orbitais da glicina foi obtida a partir de cálculos Hartree-Fock (6-31g) para a molécula neutra.

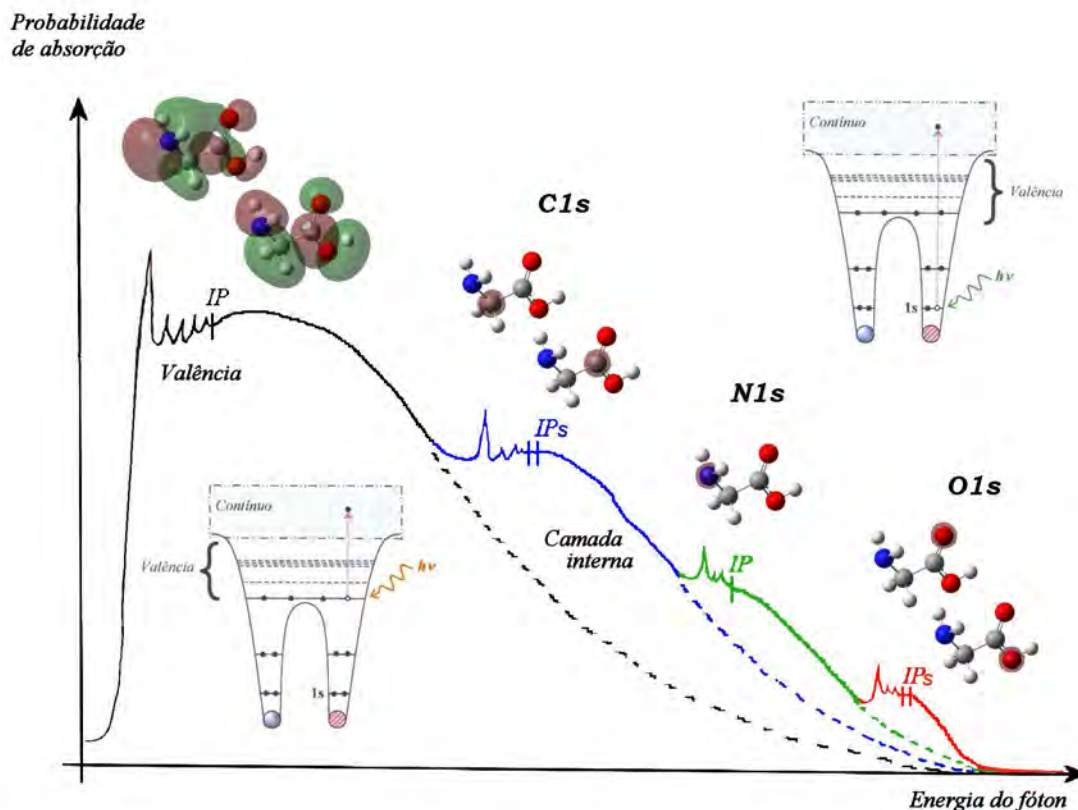


FIGURA 2.4: Representação esquemática da probabilidade de absorção em função da energia do fótons. Em detalhe estão apresentados diagramas ilustrando dois processos de fotoionização típicos de valência (esquerda) e de camada interna (direita) e, representações esquemáticas de alguns orbitais moleculares da molécula de glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$).

Esse tipo de comportamento molecular (ou atômico) garante que ao realizarmos experimentos com energias de fótons na faixa dos raios X moles, apenas os elétrons dos orbitais mais internos (de caráter atômico) sejam excitados/ionizados.

As energias das ressonâncias dependem da natureza das ligações químicas entre o átomo inicialmente excitado, e seus átomos vizinhos, assim como de suas distâncias e ângulos de ligação. Dessa forma, selecionando um comprimento de onda do fóton para coincidir com uma certa ressonância é possível excitar especificamente uma transição eletrônica, por exemplo a excitação de um elétron de caroço para um dado orbital anti-ligante de valência. Conseqüentemente, um dos grandes interesses no estudo dos processos de decaimento de moléculas excitadas ou ionizadas nas camadas internas é o conhecimento de como a energia inicial adquirida pela molécula, sua forma geométrica e sua localização espacial são mantidas ou alteradas através dos diversos processos de ionização e fragmentação.

2.2 Processos de relaxação eletrônica

Após os processos de excitação/ionização a molécula, devido à sua nova distribuição eletrônica, é forçada a buscar uma nova configuração de mais baixa energia e diversos processos de relaxação eletrônica podem ocorrer. Na Tabela 2.3 listamos os principais processos moleculares de relaxação eletrônica.

TABELA 2.3: Principais processos moleculares de relaxação eletrônica.

Processos	Representação esquemática
Fluorescência	$AB^* \longrightarrow AB + h\nu$
Dissociação com fluorescência	$AB^* \longrightarrow A + B + h\nu$
Dissociação	$AB^* \longrightarrow A + B$
Dissociação com separação de cargas	$AB^* \longrightarrow A^+ + B^-$
Autoionização (ou Auger ressonante)	$AB^* \longrightarrow AB^+ + e^-$
Dissociação iônica	$AB^+ \longrightarrow A + B^+$
Ionização Auger	$AB^+ \longrightarrow AB^{++} + e^-$

Versaremos a seguir mais detalhadamente sobre alguns destes processos.

2.2.1 Processos de fluorescência de raios X

Uma das possibilidades de desexcitação molecular é a emissão de fótons secundários levando consigo a energia em excesso transferida à molécula pela fotoexcitação/fotoionização. Quando a fotoexcitação/fotoionização ocorre nos elétrons de caroço, o excesso de energia é muito grande podendo resultar, após o rearranjo eletrônico entre orbitais, na liberação de fótons na faixa dos raios X. Nesta situação, conhecida como fluorescência de raios X, a molécula que se encontra num estado excitado de grande energia decai para seu estado eletrônico fundamental liberando um fóton de energia correspondente a região dos raios X (Berkowitz, 1979).

Na Figura 2.5, adaptada de Jenkins (1999), mostramos que, além da fluorescência de raios X, o relaxamento através da ionização Auger também é uma grande possibilidade de desexcitação molecular para processos de excitação/ionização envolvendo orbitais de camada interna. A probabilidade de relaxamento via fluorescência de raios X é pequena nos átomos de baixos números atômicos (ex. C, O, N, ...), só sendo o mecanismo de relaxação dominante para os átomos com número atômico maior do que 35 (ex. Kr, Rb, ...) como mostra a Figura 2.6c. Na Figura 2.6a podemos ver o comportamento da eficiência de fluorescência em função do número atômico. Por exemplo, para o átomo do

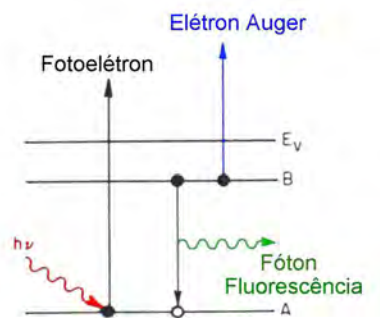


FIGURA 2.5: Processos de relaxamento molecular via fluorescência ou ionização Auger (adaptada de Jenkins 1999).

carbono a eficiência de fluorescência é extremamente baixa, com valor da ordem de 10^{-3} . O rendimento de fluorescência para a excitação de elétrons da camada K de átomos de baixo número atômico, em função da energia do fóton ionizante, pode ser visto na Figura 2.6b. Nesta figura também podemos observar como a energia de ligação dos elétrons de camada interna aumenta com o número atômico, sendo necessário fótons cada vez mais energéticos para ionizá-los.

2.2.2 Processos de ionização Auger

Consideremos aqui uma molécula na qual uma vacância tenha sido gerada pela ionização de camada interna de átomos de baixo numero atômico, por exemplo o carbono. Nesse caso, como visto na Figura 2.6c, o principal caminho de relaxamento se dá através do processo Auger, sendo muito provável um elétron, de um orbital de um nível superior, rapidamente preencher a vacância interna e o excesso de energia resultar na promoção de um segundo elétron, conhecido como elétron Auger (ver Sundin 1998 e referências nele contidas). Para moléculas compostas por elementos de baixo numero atômico, este elétron Auger é normalmente ejetado dos orbitais de valência. Cabe ainda salientar que a energia do elétron Auger independe da energia do fóton que gerou a primeira vacância na molécula.

Na Figura 2.7 apresentamos de forma esquemática os processos de produção de elétrons Auger (Hollas, 1986). No decaimento Auger participante, o próprio elétron excitado participa no processo de decaimento, ocupando a vacância na camada interna ou sendo ejetado do sistema. No decaimento conhecido como Auger espectador, o elétron excitado permanece no mesmo orbital e um outro elétron de valência ocupa o “buraco” na camada interna, o excesso de energia tem como consequência a ejeção de um elétron valência. Existe ainda a possibilidade da vacância na camada interna ser preenchida por um elétron

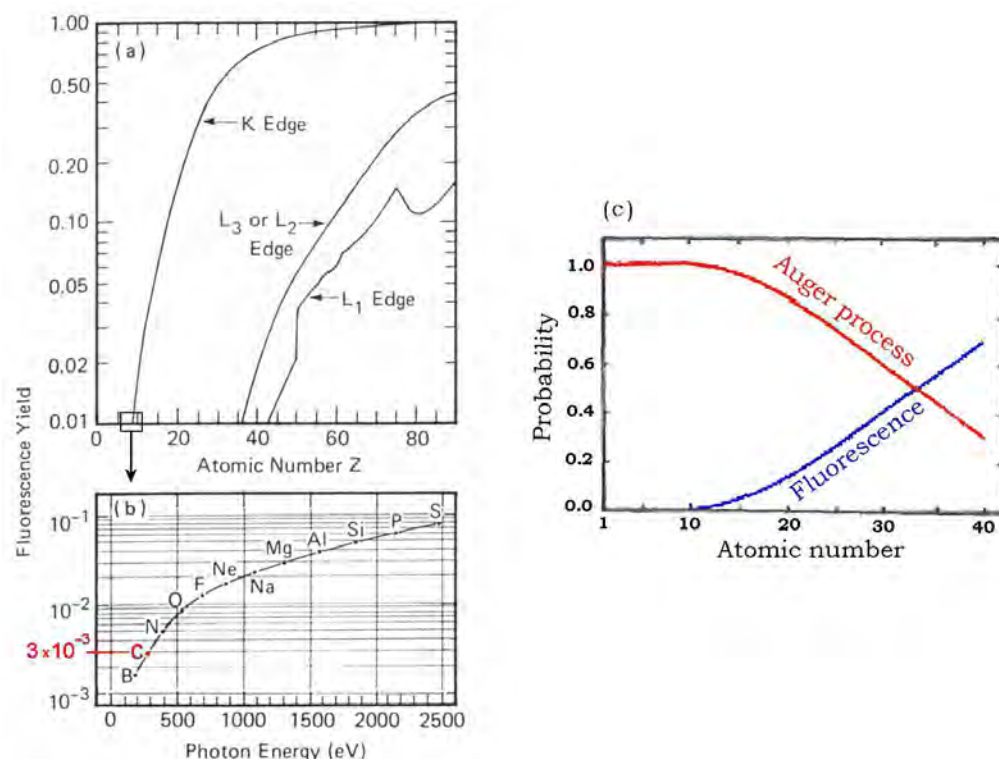


FIGURA 2.6: (a) Diagrama esquemático mostrando o rendimento de fluorescência devido a excitação dos orbitais de camada interna K e L em função do número atômico. (b) Rendimento de fluorescência para a excitação da elétrons da camada K de átomos de baixo número atômico em função da energia do fóton ionizante. (c) Probabilidade de ocorrência de fluorescência e do processo Auger em função do número atômico. (adaptado de Jenkins 1999)

de um orbital próximo. Neste caso, denominado de Auger satélite, o excesso de energia, além de promover uma ionização de elétron de valência pode excitar outros elétrons, como é mostrado na ilustração mais à direita da Figura 2.7

O processo de autoionização é similar ao Auger, ou seja, ambos são processos secundários. Entretanto, a autoionização envolve um passo inicial onde um ou mais elétrons de camada interna são promovidos a orbitais desocupados gerando um estado excitado (superexcitado) na molécula. Se a energia de excitação exceder a energia necessária para ionizar qualquer um dos elétrons da molécula, então ocorrerá um rearranjo eletrônico com a expulsão de um elétron e a formação do íon molecular (Berkowitz, 1979).

Ao contrário do processo de autoionização, que inicialmente é produzido a partir a excitação de um elétron de orbital de caroço, no processo Auger ocorre inicialmente a ionização deste. E após a ejeção dos elétrons Auger o produto final é uma espécie multi-carregada. Nesse contexto o processo de autoionização também é conhecido como Auger

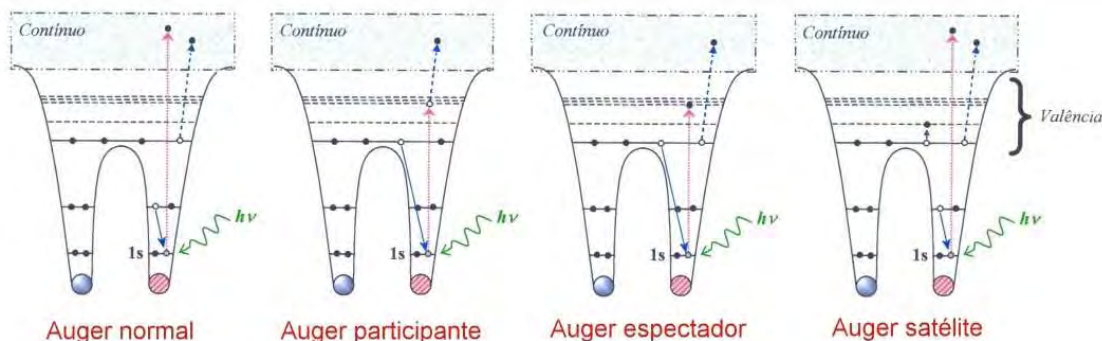


FIGURA 2.7: Representação esquemática dos processos de ionização Auger possibilitando a múltipla ionização molecular.

ressonante. Segundo Störn (1996), a escala de tempo para os processos de relaxamento envolvendo autoionização, ou elétrons Auger é da ordem $10^{-15} - 10^{-13}$ segundos.

2.2.3 Processos de dissociação iônica

Neste tipo de relaxamento molecular, o excesso de energia proveniente da excitação/ionização eletrônica é suficiente para romper as forças de ligação interatômicas levando à fragmentação molecular. Obviamente, dependendo da complexidade molecular, diferentes canais de dissociação poderão ser criados. Em muitos casos, a ionização Auger, devido à promoção da molécula a estados de ionização múltipla (dois, três...), possibilita o aparecimento de canais de dissociação bem peculiares, onde forças de repulsão Coulombianas são um dos principais agentes da dissociação. Veremos mais detalhes sobre esses processos dissociativos no Capítulo 3.

A escala de tempo dos movimentos vibracionais dos núcleos é baixa devido à inércia envolvida, resultando em valores da ordem de $10^{-13} - 10^{-12}$ segundos (ver Stöhr 1996, e referências nele contidas), para os processos de dissociação molecular.

Metodologia experimental

A espectrometria de massas por tempo de voo (Time of Flight Mass Spectroscopy, TOF-MS) é uma técnica analítica poderosa que é usada para identificar compostos desconhecidos, quantificar materiais conhecidos e elucidar as propriedades químicas e estruturais das moléculas. A detecção de compostos pode ser conseguida para quantidades tão pequenas como 10^{-15} g para um composto de massa de 1000 Dalton¹. Isto significa que os compostos podem ser identificados em concentrações muito baixas (uma parte em 10^{12}) em misturas quimicamente complexas. Essa técnica fornece informações sobre a natureza molecular e seu comportamento mediante a processos de dissociação, beneficiando tanto químicos como físicos, biólogos e astroquímicos.

Os princípios científicos em que a técnica se baseia são simples, utilizando apenas as leis da mecânica e eletromagnetismo clássicos. A essência da técnica envolve a geração de íons por partículas ionizantes (fótons, elétrons, prótons, ...) que são depois detectados. A sofisticação surge nos métodos que são usados para a geração desses mesmos íons e no modo de os analisar. Muitos experimentos contribuíram para a formação de nossas idéias e conceitos físico-químicos. As primeiras indicações mais importantes datam de 1833 com Faraday e prosseguiram mais tarde com Thomson e Millikan. O pilar da espectrometria de massas está no controle da trajetória de íons em fase gasosa, já que, diferentemente do que acontece com átomos ou moléculas neutras, íons podem ser manipulados através do uso de campos elétricos e magnéticos.

A partir dos conhecimentos de eletrostática, da Lei de Lorentz, e da mecânica clássica, concebeu-se instrumentos nos quais a razão massa/carga (m/q) de íons é mensurada.

¹1 Da (Dalton) = 1.6×10^{-27} kg = 1 u.m.a. ou u.a. (unidade de massa atômica)

Por sua vez, os espectrômetros de massas atuais permitem muito mais do que medidas da razão m/q (que é o objetivo básico), possibilitando também, a medida da energia cinética de íons, eventos dissociativos múltiplos (coincidências entre íons), identificação de espécies metaestáveis e, até mesmo, o aprisionamento de espécies iônicas por longos intervalos de tempo. Com estas possibilidades, e visando as mais diversas aplicações, um grande número de equipamentos de espectrometria de massas surgiu nos últimos anos. Assim, para obtenção da razão m/q dos fragmentos ionizados produzidos, existem instrumentos que se baseiam, por exemplo, nas trajetórias dos íons em um campo magnético (instrumentos de “setor magnético”). Outros utilizam o tempo necessário para que íons com determinada energia cinética percorram um determinado percurso fixo (instrumentos de “tempo de voo”). E existe ainda os que aproveitam da estabilidade da trajetória de íons de uma dada razão m/q e velocidade sobre a influência de campos quadrupolares oscilantes (instrumentos do tipo “quadrupolo”). Os equipamentos capazes de medir m/q e confinar os íons em uma determinada região do espaço são chamados os espectrômetros de massas de “armadilha quadrupolar de íons”, e existem também os espectrômetros de massas por “Transformada de Fourier”. Em cada uma destas versões existem variações em termos da formação dos íons, montagem do instrumento e detecção de acordo com o interesse de aplicação.

Em aplicações tecnológicas, a característica relevante é sua capacidade de produzir uma espécie de “impressão digital” da amostra introduzida no instrumento. Nesta forma de utilização do instrumento é dispensada qualquer interpretação dos espectros obtidos e é feita uma simples comparação dos resultados com dados armazenados em uma biblioteca de espectros. Chama-se espectro de massas ao gráfico ou tabela em que se mostrem as intensidades relativas dos sinais correspondentes aos vários valores de m/q . O espectro de massas pode fornecer o peso molecular exato; indicar a fórmula molecular ou indicar a presença de certas unidades estruturais na molécula para ajudar a elucidar a estrutura de um novo composto.

Neste capítulo descreveremos, por completo, o procedimento experimental utilizado no presente projeto de tese. Veremos detalhadamente uma descrição sobre o espectrômetro de massas utilizado, bem como a fonte de radiação empregada para a fotoionização das espécies moleculares. Por fim apresentaremos o procedimento de aquisição, tratamento e análise dos dados experimentais.

3.1 Espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS)

Na Figura 3.1 apresentamos um diagrama esquemático dos componentes do espectrômetro utilizado. A eletrônica utilizada no tratamento dos sinais gerados pelo espectrômetro consiste basicamente de um par de pré-amplificadores (Ortec -9301, 600Mhz), um par de discriminadores de sinal (Philips - 6915), uma placa TDC (FastCom - P7886) e um microcomputador dotado com os softwares de aquisição: MCDWin® (FastCom) e Igor Pro 4.5® (WaveMetrics).

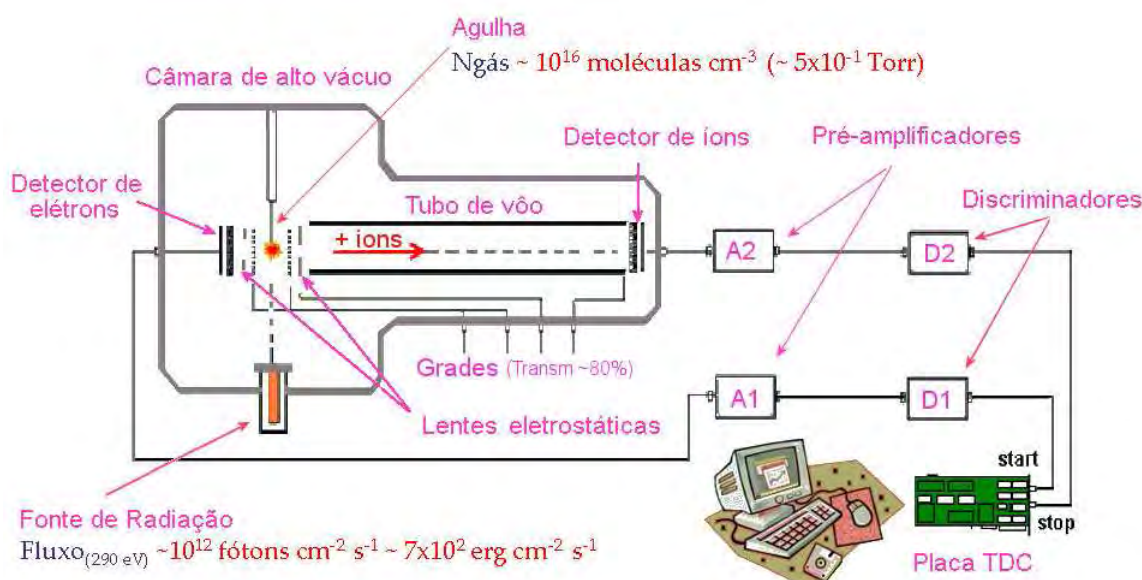


FIGURA 3.1: Diagrama do experimento para a obtenção de espectros de massa utilizando a técnica de tempo de voo contendo a localização dos detectores de partículas carregadas, os componentes eletrônicos para amplificação e discriminação.

O processo de produção das espécies iônicas pode ser descrito da seguinte forma. A amostra, admitida sob a forma de um jato molecular através de uma agulha hipodérmica, colide perpendicularmente com um feixe de fótons na região de interação² (ou extração), onde um campo elétrico intenso e uniforme acelera os íons positivos e os elétrons (fotoelétrons) produzidos em direções opostas. Os íons percorrem uma região livre de campos sofrendo uma discriminação em massa (m/q) devido aos diferentes tempos de voo dentro do espectrômetro. Os íons de maiores razões m/q terão um tempo de voo maior do que os de menor m/q . No final do tubo de voo, os íons são detectados por dois detectores do tipo micro-channel plate (MCP) dispostos em uma configuração Chevron (em V). Maiores detalhes sobre os MCPs podem ser obtidos em <http://www.sciner.com/MCP/MCP.htm>.

²Volume definido pela intercessão do feixe molecular com o feixe luminoso ($\sim 2 \text{ mm}^3$).

Para cada evento único de fotoionização, os fotoelétrons produzidos no processo são acelerados no sentido contrário do campo elétrico na região de extração. Ao atingir o detector de elétrons (MCP), produzem um sinal de início (START) da contagem do tempo numa placa conversora de pulsos (time-to-digital converter, TDC), ligada a um computador (ver Figura 3.1). Também conectada à placa TDC está o detector de íons que fornece um sinal de chegada (STOP) assim que um fragmento iônico é detectado. A Placa TDC está configurada de tal forma à possibilitar a detecção de até três fragmentos iônicos em coincidência com os fotoelétrons. Em outras palavras, com os dados experimentais é possível produzir, além do espectro de massa convencional, outros dois tipos de espectros envolvendo a coincidência entre dois e três íons com um fotoelétron. Estes eventos, oriundos de processos de ionização múltipla, são bem menos prováveis do que o processo de ionização simples. Veremos mais detalhes sobre dados experimentais e produção desses espectros de multicoincidência adiante.

3.1.1 O espectrômetro

Na Figura 3.2 apresentamos um esquema do espectrômetro de massas por tempo de voo (TOF) feito com o software de simulação de trajetórias de partículas carregadas em meios elétricos e magnéticos SIMION 7[®]. Nas ilustrações central e inferior apresentamos cortes longitudinais do espectrômetro mostrando sua estrutura interna e as diferentes trajetórias exibida pelas partículas carregadas (neste caso elétrons e prótons de 10 eV) em direção aos respectivos detectores. O alargamento no feixe (trajetória) dessas partículas é causado principalmente pelas diferentes orientações do vetor velocidade (energia cinética) inicial na região de interação. A existência de uma distribuição de orientações e velocidades das partículas carregadas produzidas pela fotoionização na região de interação, provoca trajetórias e tempos de voo ligeiramente diferentes, cuja consequência é um alargamento natural no sinal dos fragmentos detectados, como veremos mais adiante.

O presente espectrômetro por tempo de voo, desenvolvido e construído pelo grupo do LNLS³ sob a supervisão do Dr. Arnaldo N. de Brito, foi construído com o intuito de coletar com eficiência máxima íons com até 30 eV, segundo as especificações propostas inicialmente por Wiley & McLaren (1955). Durante o processo de fotoionização e fotodissociação existe a possibilidade da produção de íons negativos, mas a seção de choque para estes eventos é desprezível quando comparada com a produção dos íons positivos e fragmentos neutros. Cabe ainda salientar que nosso aparato experimental não possui um analisador de energia de elétrons para mensurar as energia dos fotoelétrons produzidos pela ionização.

Uma visão mais detalhada da superfície de potencial dentro do espectrômetro, bem como

³Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

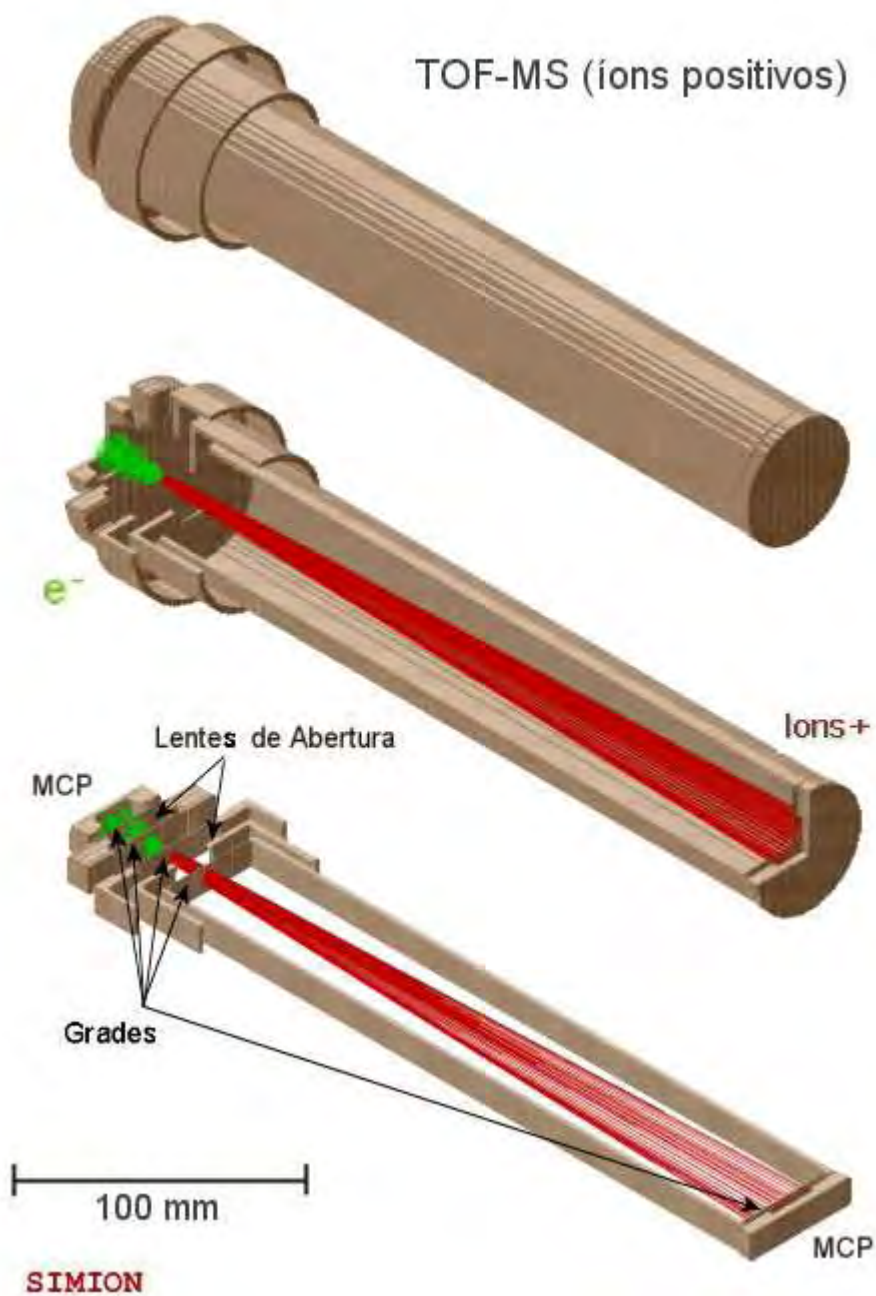


FIGURA 3.2: Visão esquemática do espectrômetro de massas por tempo de voo (TOF-MS) utilizado, desenvolvido e construído pelo LNLS. As trajetórias dos fotoelétrons e dos íons positivos (10 eV) dentro do espectrômetro podem ser observadas nas duas ilustrações inferiores.

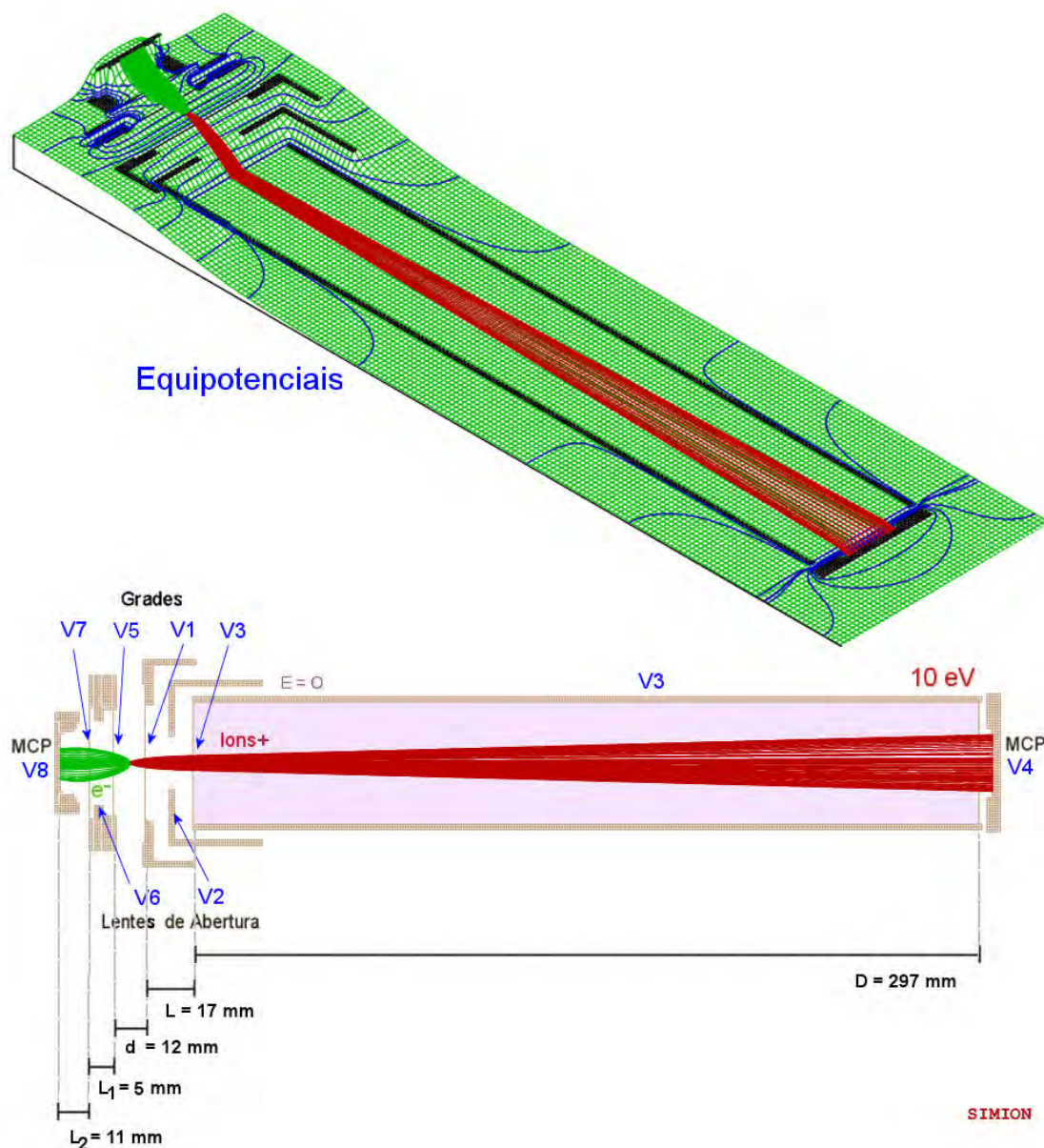


FIGURA 3.3: Detalhes da região interna no espectrômetro por tempo de voo utilizado. A ilustração superior apresenta a superfície de potencial juntamente com algumas linhas equipotenciais em destaque. Em baixo observamos a localização dos eletrodos listados na Tabela 3.1.1 e a posição da região isenta de campo elétrico (tubo de voo). As trajetórias simuladas para elétrons e prótons de 10 eV produzidos na região de interação também são apresentadas.

a posição de algumas linhas equipotenciais é apresentada na Figura 3.3 em cima. Na ilustração inferior apresentamos uma projeção bidimensional do espectrômetro, destacando

TABELA 3.1: Potenciais aplicados para a simulação das trajetórias dos íons de energias até 30 eV com eficiência máxima utilizando como fonte de ionização um feixe de raios X moles.

	Eletrodo	Potencial
V1	Grade de extração (ions)	- 425 V
V2	Lente de abertura (ions)	- 1950 V
V3	Grade e tubo do drift	- 4350 V
V4	Detector-MCP (ions)	- 4670 V e - 3150 V
V5	Grade de extração (elétrons)	+ 425 V
V6	Lente de abertura (elétrons)	- 1350 V
V7	Grade de elétrons	+ 1000 V
V8	Detector-MCP (elétrons)	+ 3600 V

a região isenta de campo elétrico (tubo de voo) e a localização dos eletrodos listados na Tabela 3.1.1. Nessa figura é possível observar com bastante clareza a trajetória das partículas carregadas dentro do espectrômetro em direção ao detectores. Mais uma vez lembramos aqui que as tensões impostas aos elementos do espectrômetro, expostas na Tabela 3.1.1, foram definidas inicialmente a partir de simulações realizadas através do programa SIMION 7®, onde se buscou uma condição de focalização em que praticamente todos os íon gerados com energias cinéticas até 30 eV pudessem alcançar o detector.

Uma fotografia do espectrômetro de massas utilizado neste trabalho pode ser visto na Figura 3.4.

Equações dos tempos de voo

Supondo que a energia inicial dos fragmentos formados na região de interação seja desprezível, $v_o = \sqrt{2U_o/m} = 0$ podemos escrever, de forma sucinta, as equações para o tempo de voo dos fotoelétrons t_{vooe} e íons t_{vooi} produzidos na região de interação até a chegada em seus respectivos detectores, por

$$\begin{aligned}
 t_{vooi} &= t_d + t_L + t_D \\
 t_{vooi} &= \frac{\sqrt{\frac{q}{m} E_d d}}{\frac{q}{m} E_d} + \frac{\sqrt{\frac{q}{m} (E_d d + E_L L)} - \sqrt{\frac{q}{m} E_d d}}{\frac{q}{m} E_L} + \frac{D}{\sqrt{\frac{q}{m} (E_d d + E_L L)}}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

e

$$\begin{aligned}
 t_{vooe} &= t'_d + t_{L1} + t_{L2} \\
 t_{vooe} &= \frac{\sqrt{\frac{|q_e|}{m_e} E_d d}}{\frac{|q_e|}{m_e} E_d} + \frac{\sqrt{\frac{|q_e|}{m_e} (E_d d + E_{L1} L_1)} - \sqrt{\frac{|q_e|}{m_e} E_d d}}{\frac{|q_e|}{m_e} E_{L1}} + \frac{\sqrt{\frac{|q_e|}{m_e} (E_d d + E_{L1} L_1 + E_{L2} L_2)} - \sqrt{\frac{|q_e|}{m_e} (E_d d + E_{L1} L_1)}}{\frac{|q_e|}{m_e} E_{L2}}
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

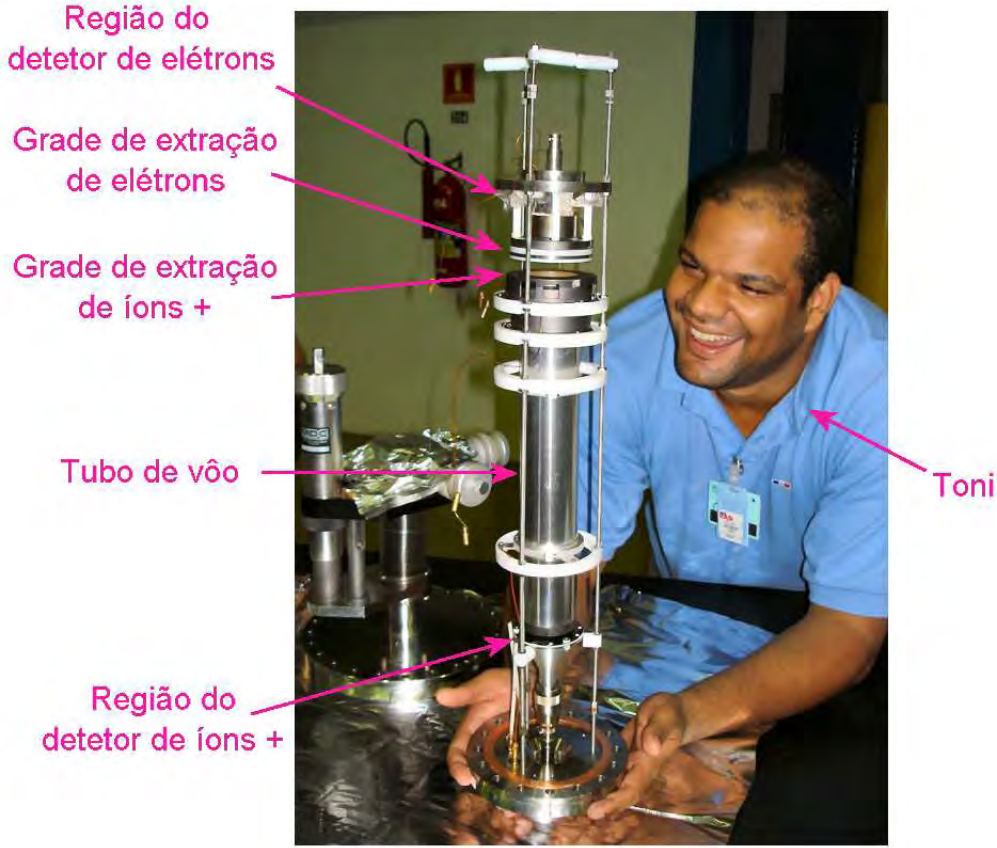


FIGURA 3.4: Fotografia do espectrômetro de tempo de voo utilizado, desenvolvido e construído no LNLS. Segurando o espectrômetro está o Dr. Antônio Carlos F. Santos (Toni).

onde L_2 , L_1 , d (região de extração), L , D (Tubo de voo) representam os tamanhos característicos de regiões dentro do TOF (ver figura 3.3). Uma descrição mais detalhada sobre os tempos de voo nas diferentes regiões do espectrômetro pode ser obtida em Lago (2003).

Obviamente, devido à técnica de coincidência adotada, o tempo de voo dos íons não corresponde exatamente ao tempo de detecção t_{det} dos mesmos, uma vez que é necessário o fotoelétron produzido no processo de ionização atingir o detector de elétrons para inicializar a contagem do tempo de detecção dos íons ($t_{voo_i} \gg t_{voo_e} \neq 0$). Uma vez que os campos elétricos aplicados nas diversas regiões do TOF têm valores $E_d = 850/0.012 = 70833$ V/m, $E_L = 3950/0.017 = 230882$ V/m, $E_{L_1} = 575/0.005 = 115000$ V/m e $E_{L_2} = 2600/0.011 = 236364$ V/m, podemos estimar por exemplo, o tempo de voo de prótons ~ 415 ns e de elétrons ~ 1 ns até seus respectivos detectores.

Rigorosamente, podemos escrever o tempo de detecção t_{det} para um dado íon produzido

na região de interação como sendo a diferença entre o tempo de voo do íon até o detector e o tempo de voo do seu respectivo fotoelétron ao detector de elétrons:

$$t_{det} = t_{voo_i} - t_{voo_e} \quad (3.3)$$

Substituindo a Eq. 3.1 na Eq. 3.3 e reescrevendo-a em termos das constantes $a' = \sqrt{E_d d}/E_d + (\sqrt{E_d d + E_L L} - \sqrt{E_d d})/E_L + D/(\sqrt{E_d d + E_L L})$ e $b' = -t_{voo_e}$ encontramos uma relação quadrática entre a razão m/q e o tempo de detecção dos íons:

$$t_{det} = \frac{a'}{\sqrt{\frac{q}{m}}} + b' \quad \text{ou ainda} \quad \frac{m}{q} = \left(\frac{t_{det} - b'}{a'} \right)^2 = at_{det}^2 + bt_{det} + c \quad (3.4)$$

onde $a = 1/a'^2$, $b = -2b'/a'^2$ e $c = b'^2$.

A partir da Eq. 3.4 é possível ainda perceber que a resolução de um espectrômetro do tipo tempo de voo está relacionada com a razão m/q dos íons. De tal forma que quanto maior esta razão menor a resolução do espectrômetro. Uma descrição mais detalhada sobre a resolução do espectrômetro pode ser obtida em Maciel (2000) e Lago (2003).

3.1.2 A fonte de radiação

Como visto no Capítulo 1, as regiões de formação estelar apresentam um forte campo de radiação ionizante (UV e raios X), de tal forma que seria necessário uma fonte muito intensa de radiação para reproduzir tal condição. Dessa forma, com o intuito de reproduzir os processos de fotoexcitação, fotoionização e fotodissociação de moléculas orgânicas encontrados nessas regiões, utilizamos as instalações experimentais do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas, São Paulo. Para maiores detalhes acessar www.lnls.br.

O LNLS é o único no hemisfério sul a possuir uma fonte de luz síncrotron. Isto coloca o Brasil entre os 14 países que dominam este tipo de tecnologia. Além da infra-estrutura de equipamentos o LNLS desenvolve tecnologias, faz a capacitação de recursos humanos bem como o desenvolvimento de instrumentação científica.

Chamamos de radiação síncrotron a energia eletromagnética emitida por partículas carregadas com velocidades relativísticas que sofrem algum tipo de aceleração, seja de origem mecânica, elétrica ou magnética. Na Figura 3.5 apresentamos uma pequena ilustração representando a emissão de radiação síncrotron devido à deflexão provocada na trajetória (aceleração centrípeta) de um elétron relativístico, por um campo magnético. Mostramos



FIGURA 3.5: Ilustração do processo de emissão de radiação síncrotron por um elétron relativístico na presença de um campo magnético (esquerda). Luz síncrotron emitida através de uma janela (visor) em uma das linhas experimentais do LNLS (direita)

também a fotografia da luz síncrotron observada através de uma janela (visor) em uma das linhas experimentais do LNLS.

As principais características da radiação síncrotron são sua alta intensidade e a ampla faixa espectral (cobertura) de energia, estendendo-se do infravermelho até os raios-X duros (Magaritondo 1988; Kock et al. 1983; Kunz 1979). Além disso, a radiação síncrotron é extremamente colimada, resultando num fluxo de fótons de até centenas de milhares de vezes maior, por exemplo, ao gerado por uma fonte convencional de raios X. Uma outra característica da luz síncrotron é ser 100 % linearmente polarizada no plano da órbita e elipticamente polarizada abaixo e acima do plano. Por fim, a radiação síncrotron ainda tem a vantagem de poder ser emitida de modo pulsado (estrutura temporal formada por pulsos bem curtos com intervalos da ordem de ~ 300 ns como, por exemplo, no modo Single-bunch do LNLS) a partir da aceleração periódica de pacotes de elétrons.

Em muito casos, para uma exata caracterização de um fenômeno, seja ele químico ou físico, é necessário a utilização de pequenas faixas de energia do espectro eletromagnético. Como a radiação síncrotron tem uma grande cobertura espectral, é necessário a utilização de artefatos como fendas, monocromadores ou redes de difração para selecionar a exata faixa da radiação em que se quer realizar um dado experimento. Para reproduzir as condições de radiação das regiões de formação estelar utilizamos, dentre as diversas linhas existentes no LNLS, a linha de luz experimental do monocromador de grade toroidal (Toroidal Grating Monochromator, TGM) operada em um regime de ultra alto vácuo ($\sim 10^{-11}$ torr). Esta linha de luz foi especialmente desenvolvida (Fonseca et al. 1992, Brito de Castro et al. 1993) para operar na região do ultravioleta de vácuo (UVV) e raios-X moles, regiões espectrais ideais, por exemplo, para o estudo das camadas de valência e camadas internas de átomos de carbono (e biomoléculas). Na Tabela 3.2 apresentamos as faixas de energia para as três grades da linha TGM.

TABELA 3.2: Modos de funcionamento do TGM.

Grade	Cobertura espectral	Resolução
1	300-100 eV (40-120 Å)	$< 0.1 \text{ Å}$
2	100-35 eV (120-360 Å)	$< 0.3 \text{ Å}$
3	35-12 eV (360-1000 Å)	$< 1.1 \text{ Å}$

Na TGM a dispersão do feixe de fótons é menor do que 30.2 Å/grau . O Fluxo de fótons na amostra é de cerca de $10^{12} \text{ fótons cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}$ e o tamanho (espessura) do feixe na amostra é aproximadamente igual a 1 mm^2 .

Nas Figura 3.6 apresentamos uma fotografia do hall central do LNLS, onde estão o anel armazenador de elétrons relativísticos e as linhas experimentais. O esquema ao lado exibe a localização das diferentes linhas experimentais (linhas de luz) podendo-se identificar a posição da TGM dentro do laboratório. Além da espectroscopia molecular, outras áreas da ciência utilizam a linha experimental TGM, tais como a física e química de superfícies e a estrutura eletrônica da matéria condensada, entre outras.

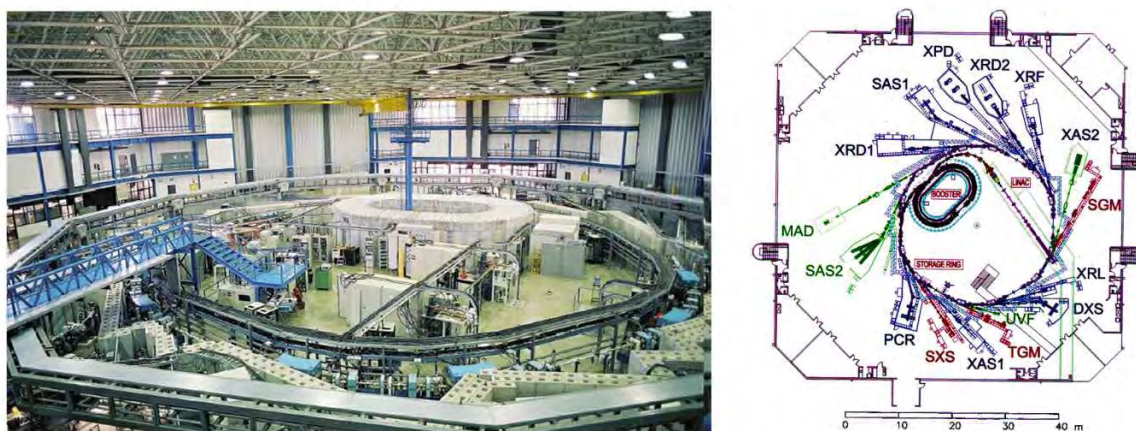


FIGURA 3.6: Fotografia do hall central do LNLS onde são efetuados os experimentos. Ao lado temos uma representação esquemática das linhas de luz experimentais disponíveis no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. No canto inferior direito desta figura podemos localizar a linha experimental TGM utilizada neste trabalho.

O dispositivo experimental empregado na linha TGM, desenvolvido e construído pelo LNLS, consiste basicamente de um espectrômetro de massa por tempo de voo, de um sistema de admissão de amostra gasosas montados numa câmara de alto vácuo ($\sim 10^{-8} \text{ torr}$) e de um sistema de bombeamento composto por um conjunto bombas de vácuo turbo-

moleculares e mecânicas. A estação experimental onde foram realizados os experimentos pode ser vista na Figura 3.7.

Durante o experimento a pressão dentro da câmara de vácuo é mantida abaixo de 10^{-5} Torr, embora a pressão na ponta da agulha (região de interação com os fotos) seja estimada em ~ 1 Torr. Todo o sistema de admissão de gases, a agulha interna e as paredes da câmara de vácuo são mantidos num potencial terra.

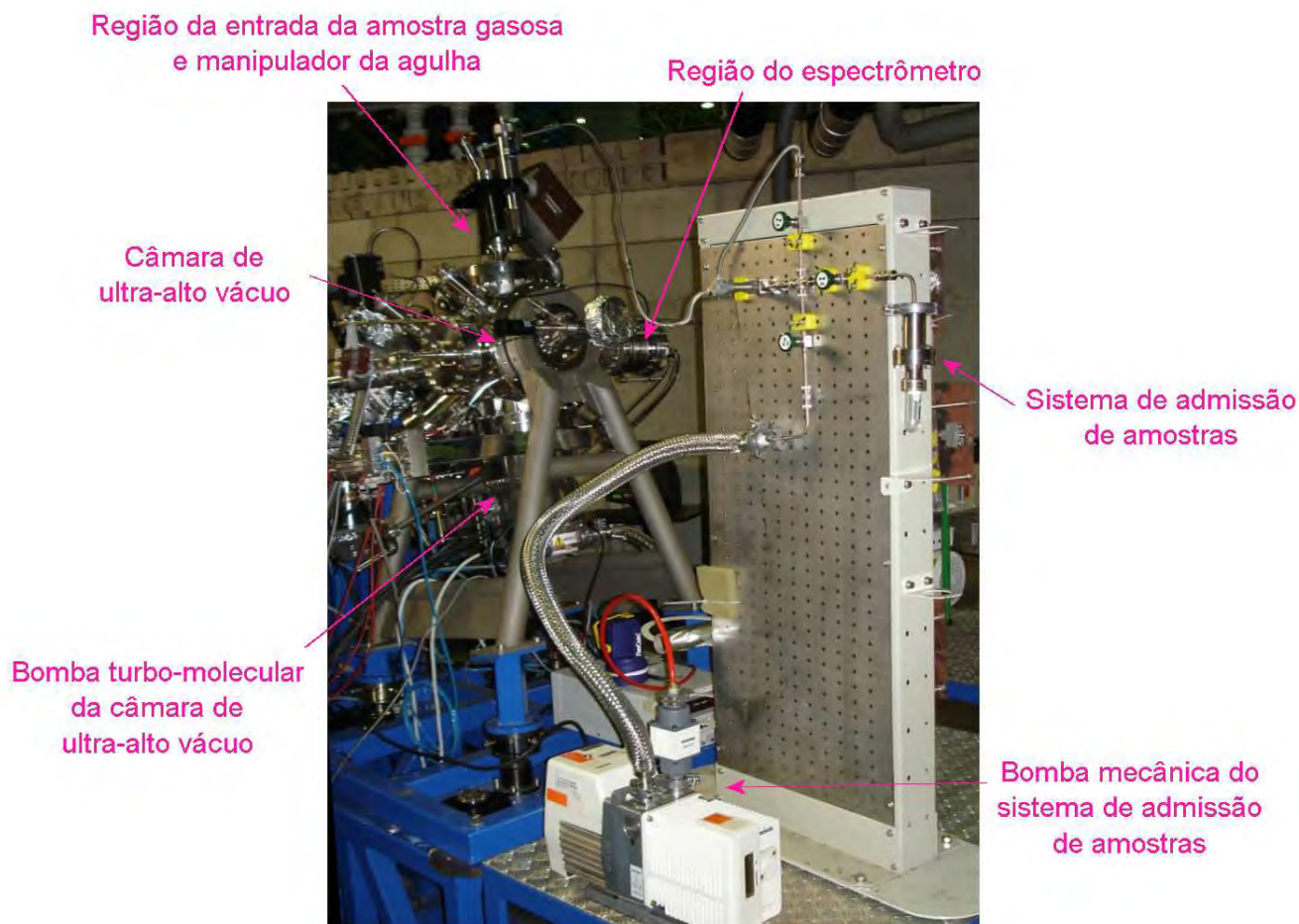


FIGURA 3.7: Fotografia da estação experimental desenvolvida e construída pelo LNLS, acoplada à linha TGM. No primeiro plano temos o o sistema da admissão de amostras.

3.1.3 Aquisição e tratamento dos dados experimentais

O processo de aquisição dos dados é feito através dos softwares MCDWin® e Igor Pro 4.5®. O primeiro é o software de controle da placa TDC onde podemos, por exemplo,

definir a janela de tempo (em μs) de detecção. O segundo é um programa de tratamento de dados. Este programa está interligado, via hardware, a diversos dispositivos eletrônicos da linha TGM, sendo possível escolher a energia dos fótons incidentes e visualizar parâmetros experimentais como a pressão dentro da câmara de vácuo, a corrente do anel de armazenamento de elétrons, entre outros. Além dos softwares citados anteriormente, o software **Origin 7®** (Originlab) foi amplamente utilizado durante o processo de tratamento dos dados experimentais.

Conhecendo-se o razão m/q de alguns fragmentos é possível converter todo o espectro de tempo de voo para m/q . Esse procedimento pode ser feito da seguinte forma. Efetua-se inicialmente a experiência de fotoionização com um gás nobre (ou uma espécie atômica), por exemplo o Ar, e determina-se o tempo de voo dos fragmentos de razão m/q conhecidas (ex. Ar^+ em 40 u.a., Ar^{++} em 20 u.a. ; Ar^{+++} em 13.3 u.a., etc... Em seguida, tendo-se em mão o tempo de voo e conhecendo-se a razão m/q dos picos observados, aplica-se a Eq. 3.4 na determinação das constantes a' e b' ou a , b , e c .

A partir da determinação dessas constantes utiliza-se novamente a Eq. 3.4 para transformar o tempo de voo de qualquer fragmento iônico numa razão m/q . Obviamente, este procedimento só é válido se ambos os experimentos, de calibração e o científico, forem feitos sob as mesmas condições experimentais (de potenciais e geometrias).

Após a calibração em massa, em alguns casos é necessário subtrair uma linha base (ou função equivalente) do espectro, devido à presença de ruído instrumental ou mesmo sinais espúrios oriundos de um fluxo excessivo de radiação dentro da câmara.

3.1.4 Os espectros

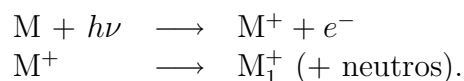
Embora a principal consequência da interação da radiação eletromagnética com o feixe molecular seja a ionização simples, dependendo da energia do fóton processos de ionização múltipla, por exemplo do tipo Auger podem ocorrer, como descrito no Capítulo 2. Em geral o processo de ionização simples corresponde a cerca de 90% dos casos de fotoionização, o restante sendo associado aos processos de multionização, como a ionização dupla ($\sim 10\%$) e tripla ($\sim 1\%$).

Como dito anteriormente, o sinal proveniente dos detectores de íons e elétrons do espectrômetro, após passarem pela eletrônica de amplificação e discriminação são interpretados pela placa TDC multicanal ligada a um computador. A placa permite a detecção simultânea de eventos oriundos de ionização simples, dupla e tripla. Em outras palavras, durante a aquisição ela separa os eventos que apresentam um, dois ou três íons em coincidência com um fotoelétron. Para cada tipo de coincidência é criado um conjunto de

dados experimentais de forma independente. Por exemplo, para ionização simples temos os dados *PEPICO* (tempo de voo do fotoíon, contagens) para os eventos em coincidência dupla temos os dados *PE2PICO* (tempo de voo do 1º ion, tempo de voo do 2º ion, contagens) e para os eventos em coincidência tripla temos o conjunto de dados experimental *PE3PICO* (tempo de voo do 1º ion, tempo de voo do 2º ion, tempo de voo do 3º ion, contagens). Veremos mais detalhes sobre estes espectros a seguir.

Espectro PEPICO (Photon-Electron Photon-Ion COincidence)

Essa configuração é a mais simples dos espectros de massas por tempo de voo e neste caso registram-se somente eventos oriundos dos processos de ionização simples, que é o processo dominante de fotoionização. Em outras palavras, consiste na detecção em coincidência de um fotoelétron com um fragmento iônico. A reação típica pode ser descrita como:



Dependendo da energia incidente, o processo de fotoionização tem como principal consequência a dissociação molecular. Embora sejam detectados os fragmentos catiônicos, espera-se a produção de uma grande quantidade de radicais neutros, embora estes não possam ser detectados diretamente pela técnica de tempo de voo.

Devido à presença de um campo elétrico homogêneo (campo de extração) na região de interação da radiação com a matéria, os elétrons e os íons gerados são acelerados em sentidos opostos. Ao ser detectado primeiro, devido à grande velocidade adquirida na região de aceleração, o elétron dá origem a um sinal de inicialização na experiência (START) e com detecção de um íon marca-se o tempo decorrido (STOP). As diferenças entre os sinais de START e STOP de cada evento definem os tempos de voo dos íons, ao longo da região do espectrômetro isenta de campos externos (região de movimento uniforme), uma vez que o tempo de chegada dos elétrons no detector de elétron é ordens de grandeza menor do que o tempo de chegada dos íons no detector de íons. Estas informações podem ser colocadas sob a forma de um espectro bidimensional que contém as contagens dos eventos em função do tempo de voo dos íons. Dois exemplos de espectro PEPICO obtido para a molécula de água, a partir do bombardeamento por fótons de 290 eV podem ser vistos na Figura 3.8. Comparando-se as figuras é possível perceber a mudança entre a posição relativa dos picos devido à não linearidade entre as duas escalas.

Neste tipo de técnica, todos os íons com tempo de vida suficientemente grande, da ordem de microsegundos, para percorrer todo o tubo de voo (região isenta de campos externos) e atingir o detector, podem ser visualizados num espectro PEPICO.

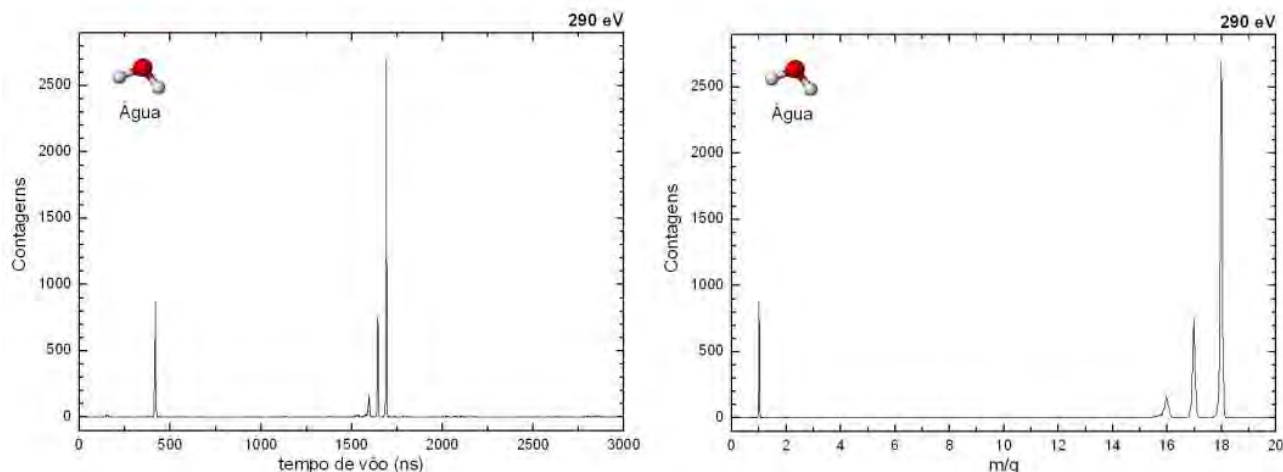
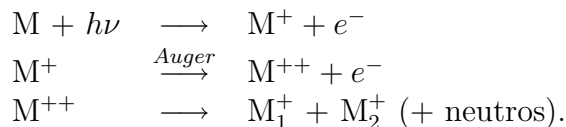


FIGURA 3.8: Espectro PEPICO da molécula de água, obtido pelo bombardeamento por fótons de 290 eV. Na figura da esquerda os valores da abscissa estão tempo de voo (ns) e na direita em m/q (unidades atômicas, u.a.). Note a mudança entre a posição relativa dos picos entre os dois espectros devido a não linearidade entre as duas escalas.

Espectro PE2PICO (Photon-Electron Photon-Ion Photon-Ion COincidence)

A técnica de detecção através de multicoincidência foi introduzida por Frasinski et al. (1986) e Eland et al. (1986, 1987) em experimentos realizados em regiões de energia de camadas de valência e próximas ao limiar de ionização de camada interna. Nestas ultimas regiões, a probabilidade de eventos de ionização múltipla aumenta, devido a processos de ionização do tipo Auger, como visto no Capítulo 2.

Os espectros PE2PICO apresentam os dados experimentais relacionados com a coincidência entre um fotoelétron e dois íons. Nesse caso, o processo de fotoexcitação/fotoionização tem como resultado a ionização dupla da molécula pai. Em muitos casos, este íon duplamente carregado dissocia-se, após um determinado mecanismo, produzindo dois fragmentos carregados (podendo também produzir fragmentos neutros, embora não detectados). Uma reação típica pode ser escrita como:



Experimentalmente, o processo de aquisição dos dados PE2PICO ocorre da seguinte maneira: O primeiro elétron (dos dois produzidos) a chegar no detector inicia contagem do tempo dentro da placa TDC. Quando o primeiro íon (de razão m/q menor) é detectado, marca-se o seu tempo de voo e o mesmo acontece ao segundo íon. Em outras palavras,

tal como na técnica PEPICO, a detecção do elétron proporciona um sinal de inicialização no processo de aquisição experimental, ao passo que a placa TDC pode fornecer tantos sinais de parada (marcações no tempo) quanto forem os íons detectadas numa certa janela de tempo, associados a um evento de ionização. Este processo é repetido inúmeras vezes durante o tempo de aquisição do espectro. O resultado final é um gráfico em três dimensões onde o eixo Z corresponde ao número de vezes (contagem) que o par de íons em coincidência ocorreu. O eixo X e Y representam o tempo de voo (μs) ou a razão m/q do 1° e 2° íon, respectivamente. Um exemplo típico de espectro PE2PICO pode ser visto na Figura 3.9. Em detalhe apresentamos uma *figura de coincidência*⁴ entre os íons m_1 e

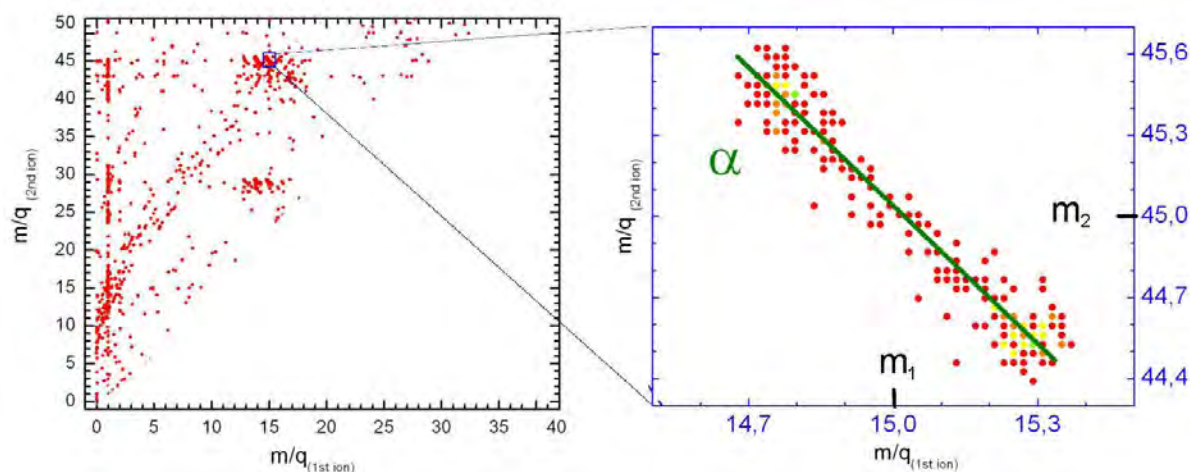


FIGURA 3.9: Espectro PE2PICO típico. Em destaque (direita) temos uma figura de coincidência dupla dos íons representados por m_1 e m_2 com uma dada inclinação α .

m_2 exibindo uma certa inclinação α . A forma, a largura e principalmente a inclinação α das figuras de coincidências, fornecem indicativos para a determinação dos mecanismos de dissociação (Simon et al. 1993), bem como a produção de fragmentos neutros, envolvido em cada processo, o que será discutido mais adiante.

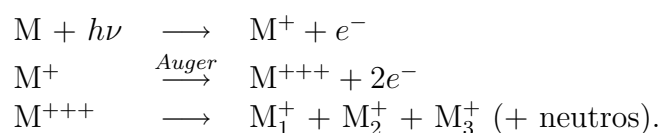
Devido à grande complexidade dos dados PE2PICO, o processo de tratamento e análise requer um longo período. No intuito de acelerar e otimizar este processo desenvolvemos um programa em FORTRAN, que reduz o trabalho empregado em semanas a poucos segundos e de forma muito mais eficiente. O programa, denominado 3DFRAGFINDER, determina quais fragmentos iônicos estão em coincidência dupla com um fotoelétrion ejetado. Além disso, efetua o cálculo das inclinações por dois métodos distintos ($\Delta Y/\Delta X$ e ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados), determina as projeções das figuras de coincidência (nos eixos X e Y) e, a partir destas, calcula as energias cinéticas envolvidas em cada processo. Um outro resultado do programa é a determinação dos possíveis mecanismos de

⁴Região do espectro contendo eventos em multicoincidência característicos de um dado processo de dissociação.

dissociação a partir da comparação entre as inclinações experimentais das figuras de coincidência (ver ampliação da Figura 3.9) com as inclinações extraídas de modelos teóricos como o proposto por Simon et al. (1993). Uma descrição mais detalhada sobre este programa é apresentada no Apêndice A.

Espectro PE3PICO (Photon-Electron Photon-Ion Photon-Ion Photon-Ion COincidence)

Nesta configuração são registrados somente os eventos em que foram detectados 3 íons após o sinal de inicialização (START) dado pelo primeiro elétron à chegar no detector de elétrons. Como nos casos anteriores, prevê-se também a produção de espécies neutras (radicais). Uma reação típica de tripla ionização pode ser escrita como:



O espectro PE3PICO produzido apresenta quatro dimensões (XYZC). O eixos X, Y e Z representam os tempos de voo do 1º, 2º e 3º íon a atingir o detector, respectivamente. O eixo C representa o número de vezes (contagens) que um dado trio de íons chega em coincidência com um fotoelétron, oriundos de um mesmo processo de dissociação. Um exemplo desse espectro pode ser visto na Figura 3.10 (apenas os eixos X, Y e Z). Em destaque temos uma figura de coincidência tripla dos íons representados por m_1 , m_2 e m_3 . As projeções da figura de coincidência nos planos XY, YZ, XZ, bem como suas respectivas inclinações projetadas α_{12} , α_{13} e α_{23} também podem ser observadas. Como no caso dos espectros PE2PICO, as inclinações projetadas das figuras de coincidência tripla dos espectros PE3PICO podem fornecer indícios sobre a natureza do mecanismo de fotodissociação bem como a produção dos fragmentos neutros envolvidos, embora ainda não haja um modelo teórico embasando este tipo procedimento.

Os dados PE3PICO apresentam uma complexidade muito superior ao dados de coincidência simples e dupla, tornado inviável sua interpretação detalhada, devido ao longo tempo necessário utilizando-se métodos convencionais. Por esta razão, desenvolvemos um programa em FORTRAN denominado 4DFRAGFINDER que acelera e viabiliza o tratamento e a interpretação de dados de coincidência tripla. Inicialmente, o programa determina quais fragmentos iônicos estão em coincidência tripla com um fotoelétron ejetado e determina as figuras de coincidência de cada trio de íons em coincidência. A partir daí, os pontos da figura de coincidência são projetados nos planos XY, YZ e XZ de forma a serem analisados com mais detalhes. Das projeções, calculam-se as inclinações (α_{12} , α_{13} e α_{23} , ver ampliação da Figura 3.10) em cada plano e, a partir das projeções dos pontos nos eixos de cada plano determina-se a largura à meia altura (FWHM) da distribuição projetada. Conforme veremos adiante, utilizando os valores encontrados de FWHM das projeções derivamos as

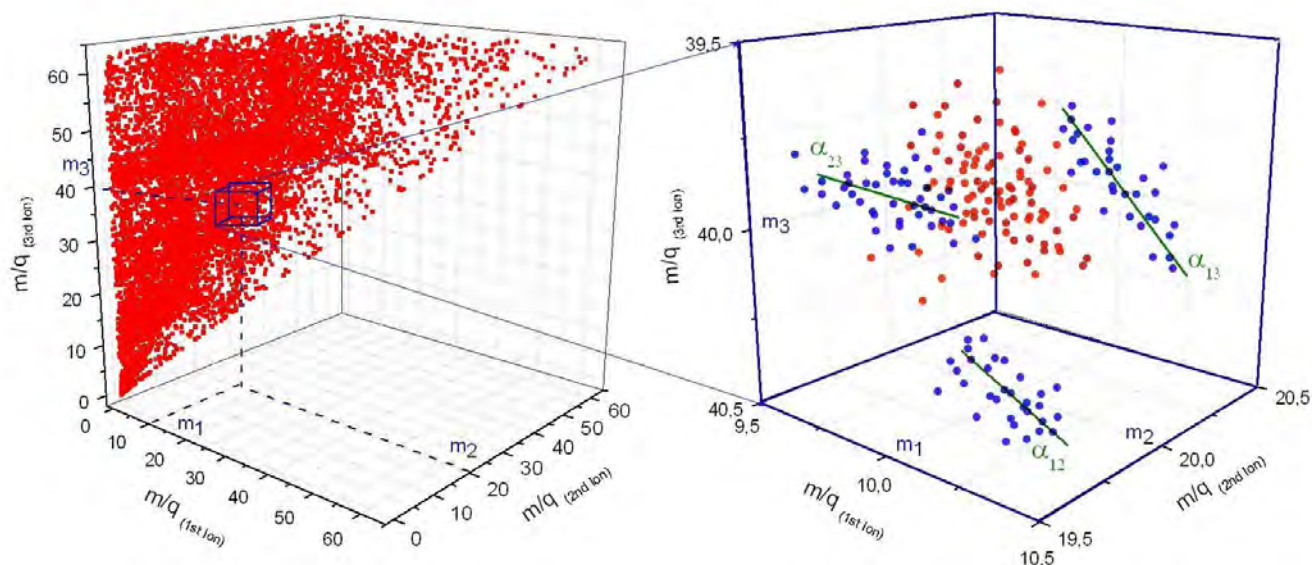


FIGURA 3.10: Espectro PE3PICO típico. Em destaque temos uma figura de coincidência tripa dos íons representados por m_1 , m_2 e m_3 . As projeções da figura de coincidência nos planos XY, YZ, XZ, bem como suas respectivas inclinações projetadas α_{12} , α_{13} e α_{23} também podem ser observadas.

energias cinéticas envolvidas em cada processo. O programa também indica as possíveis espécies neutras que podem estar envolvidas em cada processo de dissociação. Embora não haja um embasamento teórico para as inclinações das figura de coincidência como no caso dos dados PE2PICO, as inclinações determinadas para as figuras de coincidência tripla podem, no futuro, possibilitar o esclarecimento dos mecanismos de dissociação molecular envolvendo processos de ionização tripla. Uma descrição detalhada deste programa é apresentada no Apêndice A.

Uma outra forma de visualização dos espectros PE2PICO e PE3PICO é utilizar suas projeções sobre as coordenadas do sistema (ex. projeção do eixo do 1° íon sobre o eixo do 2° íon, etc...).

Do ponto de vista experimental, a principal dificuldade associada ao uso das técnicas de multicoincidência reside das taxas de contagens relativamente baixas de coincidência duplas e triplas. Como dito anteriormente, as contagens integradas dos espectros PE2PICO e PE3PICO são, respectivamente, da ordem de 10 % e 1% da contagem integrada do espectro PEPICO. Dessa forma, para um estatística suficientemente confiável, é necessário acumular espectros de multicoincidência por períodos de tempo muito superiores àqueles necessários para espectros PEPICO.

Cabe a seguir salientar uma outra etapa do tratamento dos dados experimentais, muito importante tanto na determinação precisa do percentual de produção dos fragmentos iônicos nos espectros PEPICO quanto na determinação das seções de choque absoluta de fotoionização e fotodissociação conforme descrito adiante. Esta etapa consiste na subtração dos eventos em coincidência múltipla que são falsos, ou seja, oriundos de eventos de coincidência dupla e tripla abortados. Isto ocorre quando um ou mais íons produzidos no processo de ionização múltipla não são detectados por algum motivo (ver detalhes em Simon et al. 1991).

O procedimento para subtração das coincidências falsas ou abortadas é o seguinte: Inicialmente, determina-se dois espectros (PROJ2 e PROJ3) contendo o valor médio das projeções em cada eixo dos espectros PE2PICO e PE3PICO. Para tal tarefa foi desenvolvido um programa em FORTRAN denominado de PROJECTION que, além de determinar as projeções dos dados nos eixos dos tempos de voo (T1 e T2), ainda permite excluir os eventos considerados como ruído experimental (ex. contagens ≤ 1). Um esquema detalhado sobre este programa pode ser visto no Apêndice A. Após essa etapa, adotada-se o procedimento proposto por Simon et al. 2001 descrito abaixo, onde $PEPICO_{corr}$ representa o espectro de coincidência simples (PEPICO) corrigido das contagens falsas oriundas de coincidências múltiplas abortadas.

$$\begin{aligned} PEPICO_{corr} &= PEPICO - (\xi \times PROJ2_{corr} + \xi^2 \times PROJ3_{corr}) \\ PROJ2_{corr} &= PROJ2 - 2\xi \times PROJ3_{corr} \\ PROJ3_{corr} &\equiv PROJ3 \end{aligned}$$

Os valores PROJ2 e PROJ3 são os espectro com os valores médio das projeção em cada eixo dos espectros PE2PICO e PE3PICO, respectivamente. O coeficiente $\xi = (1 - \epsilon_{ion})/\epsilon_{ion} \sim 3.3$ representa a fração dos dados que contém as contagens falsas, uma vez que no presente experimento $\epsilon_{ion} = 0.23$ (Cardoso 2001) é a eficiência de detecção de íons pelo espectrômetro. Verificamos que o efeito desta correção é mais acentuado para os íons mais leves e menores (ex. H^+ e H_2^+) do que nos fragmentos iônicos maiores.

3.1.5 Análise dos espectros

A partir das técnicas experimentais descritas anteriormente é possível extrair inúmeras informações sobre o sistema em questão, como por exemplo: a produção relativa dos fragmentos moleculares no processo de fotodissociação, a determinação dos fragmentos em coincidência múltipla e os canais de dissociação molecular, a obtenção de distribuições de energia cinética dos fragmentos iônicos, o estudo da dinâmica e sequência de quebras das ligações químicas, a obtenção dos tempos de vida dos íons moleculares metaestáveis (Field & Eland 1993; Simon et al. 1995; Boo et al. 2002).

Veremos a seguir alguns exemplos de informações extraídas dos espectros de coincidência entre fragmentos iônicos e fotoelétrons. No processo de análise dos resultados foram utilizados o software de tratamento de dados **Origin 7®** (OriginLab) e os programas em **FORTRAN**, desenvolvidos no decorrer desta tese e descritos no Apêndice A.

Percentual de produção iônica (PIY)

O percentual de produção iônica (Partial Ion Yield, PIY) corresponde à contribuição relativa de cada fragmento em um espectro de massas (PEPICO). Dessa forma, a expressão para se determinar o PIY para cada fragmento i é descrita como

$$PIY_i = \left(\frac{A_i}{A_t^+} \pm \frac{\sqrt{A_i} + A_i \times ER/100}{A_t^+} \right) \times 100\% \quad (3.5)$$

onde A_i é a área do pico atribuído ao fragmento, A_t^+ é a área total do espectro de coincidência simples. O valor $\sqrt{A_i}/A_t$ representa o erro (Poissonico) do próprio processo estatístico de aquisição dos dados e $ER = 2-4 \%$ representa erro estimado para o processo de tratamento dos dados, que envolve os procedimentos de subtração do ruído e contagens falsas até os processos desconvoluções entre picos.

De forma análoga procede-se à determinação dos percentuais de eventos em coincidência nos dados de coincidência múltipla. No caso dos dados PE2PICO podemos determinar o percentual de coincidência dupla (Partial Double Coincidence Yield, PDCY) por

$$PDCY_{i,j} = \left(\frac{A_{i,j}}{A_t^{2+}} \pm \frac{\sqrt{A_{i,j}} + A_{i,j} \times ER/100}{A_t^{2+}} \right) \times 100\% \quad (3.6)$$

onde $A_{i,j}$ é o número de eventos em coincidência dupla do par de íons i e j , A_t^{2+} é o número total de eventos em coincidência dupla detectados e $ER = 2-4 \%$ é o erro estimado para o processo de tratamento dos dados.

Analogamente, no caso dos dados PE3PICO podemos determinar o percentual de coincidência tripla (Partial Triple Coincidence Yield, PTCY) através da expressão

$$PTCY_{i,j,k} = \left(\frac{A_{i,j,k}}{A_t^{3+}} \pm \frac{\sqrt{A_{i,j,k}} + A_{i,j,k} \times ER/100}{A_t^{3+}} \right) \times 100\% \quad (3.7)$$

onde $A_{i,j,k}$ é o número de eventos em coincidência tripla do trio de íons i , j e k , A_t^{3+} representa o número total de eventos em coincidência tripla detectados e, mais uma vez, $ER = 2-4 \%$ é o erro estimado para o processo de tratamento dos dados.

Para a determinação do PDCY e PTCY foram utilizados os programas **3DFRAGFINDER** e **4DFRAGFINDER**, respectivamente (ver Anexo A).

Energia cinética dos fragmentos iônicos

Como dito anteriormente, o presente espectrômetro por tempo de voo foi desenvolvido com o intuito de obedecer às condições espaciais de foco de Wiley-McLaren (1955). Nessas condições, o alargamento dos picos exibidos nos espectros de massa deve-se principalmente à energia cinética liberada pelos fragmentos iônicos na região de interação. Considerando um campo elétrico uniforme na região de interação (aceleração) de módulo E_d é possível determinar a energia liberada (U_0) pelo processo de fragmentação.

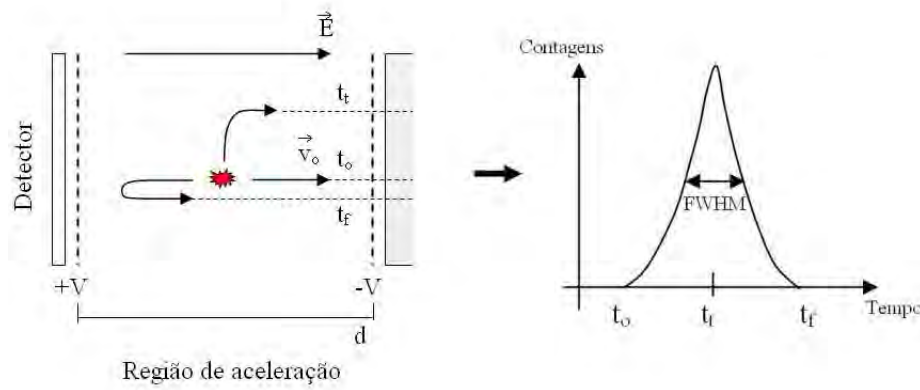


FIGURA 3.11: Esquema do alargamento do pico devido as diferentes orientações da direção de ejeção de um dado fragmento iônico na região de extração com velocidade inicial v_o .

Na Figura 3.11 temos um esquema mostrando um fragmento carregado positivamente sujeito a um campo elétrico $\vec{E}$ em três situações de orientação de movimento. Ao lado, podemos ver o efeito do alargamento do pico num espectro PEPICO devido à chegada de fragmentos de mesma razão m/q em tempos de voo diferentes no detector.

Supondo inicialmente que um fragmento carregado positivamente é lançado com velocidade v_o no mesmo sentido do campo elétrico, o tempo decorrido para o fragmento alcançar a grade com potencial V é $t_o = (\sqrt{v_o^2 + qE_d d/m} - v_o)m/qE_d$.

Numa segunda situação, suponhamos agora que o fragmento é lançado perpendicularmente ao campo de extração. Nesse caso o tempo de voo até a grade é $t_t = \sqrt{md/qE}$ que é aproximadamente o tempo de voo de um fragmento liberado com velocidade inicial igual a zero ou térmica (~ 0.02 eV ~ 25 °C) .

Em um terceiro caso, suponhamos que o fragmento seja lançado no sentido contrário ao campo elétrico, mas com mesmo módulo de velocidade v_o . Dessa forma, o tempo de voo até a grade com potencial V será de $t_f = 2t + t_o$ onde $t = v_o/a = v_o m/qE_d$.

A máxima diferença entre os tempos de vôo de fragmentos de mesma razão m/q pode ser obtida através de $\Delta t = t_f - t_o = 2v_o m/qE$. Assumindo que a largura à meia altura (FWHM) de um pico no espectro PEPICO representa, em boa aproximação, a diferença média entre as velocidades dos fragmentos, podemos escrever a energia cinética média liberada por cada fragmento como

$$U_o = \frac{mv_o^2}{2} = \frac{\Delta t^2 q^2 E_d^2}{8m} \quad [\text{J}] \quad (3.8)$$

onde $\Delta t = \text{FWHM}$ é expresso em segundos $q = q_o/e$ em Coulomb, m em kg e o campo elétrico E em volt por metro. Reescrevendo a equação 3.8 em unidades mais práticas temos,

$$U_o = 1.205 \times 10^{-11} \frac{(\Delta t q_o E_d)^2}{m} \quad [\text{eV}] \quad (3.9)$$

onde agora $\Delta t = \text{FWHM}$ é expresso em nanosegundos, q_o e m em unidades atômicas, E em volt por metro.

Nos experimentos realizados no LNLS utilizamos um campo elétrico na região de extração de $E_d = \Delta V/d = 850/0.012 = 70833 \text{ V/m}$. Dessa forma a equação 3.9 para o cálculo da energia cinética média liberada por cada fragmento observado no espectro PEPICO pode ser escrita como

$$U_o \approx 0.06 \frac{(\text{FWHM } q_o)^2}{m} \quad [\text{eV}] \quad (3.10)$$

Testes visando verificar a qualidade da equação acima foram realizados a partir do espectro do argônio. Foi obtido um valor de $\text{FWHM} \approx 3.5 \text{ ns}$ resultando num valor de energia cinética para o átomo uma vez ionizado de 0,018 eV, em excelente acordo com valor mais provável de energia cinética obtido assumindo-se a distribuição de velocidades Maxwelliana, $U \sim kT$, à temperatura ambiente.

Na Figura 3.12 apresentamos uma ilustração de algumas possíveis trajetórias de um fragmento com um alto valor de U_o . Nesta situação, uma fração considerável dos íons que inicialmente são produzidos em direções perpendiculares ao campo de extração (eixo do TOF) acabam não sendo detectados. Além disso, devido à grande energia cinética inicial, a diferença entre os tempos de vôo dos fragmentos que seguem no sentido do campo elétrico com aqueles que seguem no sentido contrário é bem grande. Juntas, estas duas consequências acarretam num perfil no espectro PEPICO bastante alargado e achatado como visto na ilustração da direita.

Tomando-se agora uma média ponderada dos valores de U_o e PIY para cada fragmento, é possível derivar um valor de energia cinética media total liberada pela fragmentação $\langle U_o \rangle$, de tal forma que

$$\langle U_o \rangle = \frac{\sum_f \text{PIY}_f \times U_{of}}{100} \quad (3.11)$$

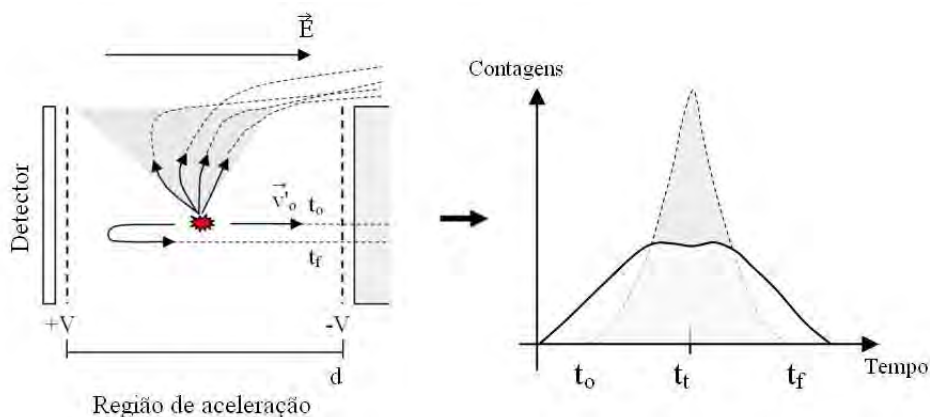


FIGURA 3.12: Efeito dos fragmentos com grande energia cinética inicial no seu perfil num espectro PEPICO. Ver detalhes no texto.

onde consideramos todos os fragmentos no espectro de coincidência simples.

Assumindo mais uma vez a distribuição de velocidades de Maxwell é possível derivar um valor para uma “temperatura” cinética na região de interação do conjunto total de fragmentos iônicos produzidos pela fotodissociação. Tomando o valor médio de $\langle U_0 \rangle$ em energia, podemos estimar um “aquecimento” total H da região de interação em relação a temperatura ambiente.

Lorquet (2000) sugeriu que a relação entre a energia cinética média liberada U_0 e a energia interna não é linear, englobando informações sobre a densidade dos estados vibracionais-rotacionais do sistema. A energia cinética média liberada parece apresentar um aumento com a raiz quadrada da energia do fóton. Este comportamento é ilustrado mais adiante na Figura 4.7 no caso do ácido fórmico.

Distribuição de energia cinética

A intensidade de um pico em um espectro de massas é dada pela integral da probabilidade do íon i ser detectado num certo tempo. Esta função pode ser obtida através da derivada do perfil do pico $A_i(t)$ em relação ao tempo como mostra a Figura 3.13. Analiticamente, podemos escrever

$$N(U_o)_i \propto -\frac{dA_i(t)}{dt} \quad (3.12)$$

onde $N(U_o)_i$ é a distribuição de energia cinética de um determinado conjunto de fragmentos i de mesma razão m/q .

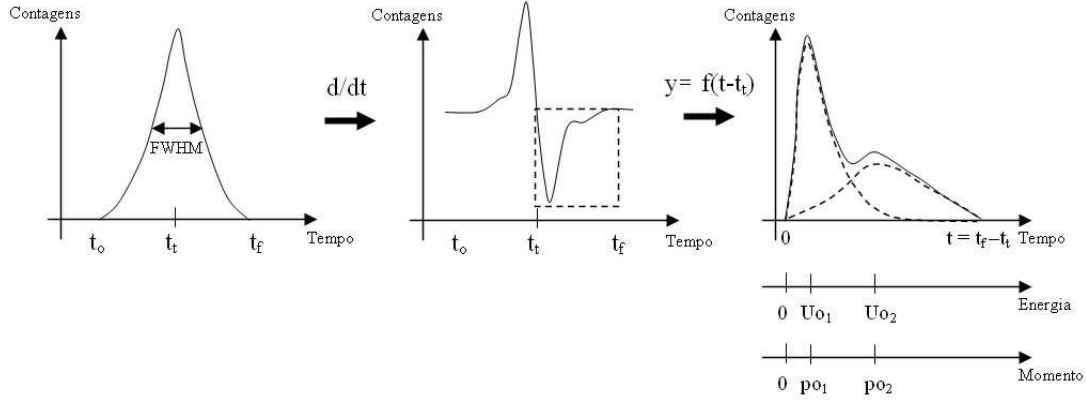


FIGURA 3.13: Ilustração do processo para obtenção da distribuição de energia cinética de um fragmento de razão m/q a partir do seu perfil num espectro PEPICO. Ver detalhes no texto.

De acordo com as condições de Wiley-McLaren (Wiley & McLaren 1955) o perfil do pico, em condições normais, deve apresentar uma boa simetria, o que pode ser verificada também na forma da sua derivada temporal. Entretanto, quando um fragmento iônico metaestável é produzido, existe ainda a probabilidade deste se dissociar durante o seu tempo de voo dentro do espectrômetro (ver discussão em Field & Eland 1993, Simon et al. 1995 e Boo et al. 2002). Neste caso, o perfil exibido no espectro PEPICO não apresenta uma estrutura simétrica como nos casos exibidos anteriormente. Devido à convolução entre o efeito da meta-estabilidade (função de exponencial decrescente) com a distribuição dos íons (função Gaussiana) o perfil exibido apresenta uma carência nas contagens nos tempos de voo menores ao dos íons térmicos de mesma razão m/q . Por esta razão, após a aplicação da derivada temporal ao perfil do pico, escolhemos o quadrante contendo as regiões de tempos maiores conforme é mostrado na Figura 3.13. Em seguida, re-escalamos o eixo dos tempos de forma que os fragmentos com energia cinética igual a zero (íons térmicos, com tempos t_i) passem a ter tempos iguais a zero. Dessa forma, utilizando a equação 3.9 e apenas substituindo a FWHM por um dado t , determinamos a distribuição de energia cinética dos fragmentos. Conhecendo-se a massa do fragmento é possível ainda, utilizando a relação energia cinética-momento $U_o = p_o^2/2m$, escrever a distribuição dos momentos iniciais projetados na direção do eixo do espectrômetro.

Em alguns casos a distribuição de energia cinética ou o momento projetado revela a presença de grupos (populações) de íons distintos de mesma razão m/q associados a diferentes mecanismos de dissociação. Na Figura 3.13 podemos observar, por exemplo, a presença de dois grupos distintos de fragmentos de uma mesma razão m/q . Esses grupos seriam facilmente identificados a partir do ajuste de funções do tipo Maxwelliana (curvas

pontilhadas) à curva de distribuição de energia cinética como mostrado na figura.

Desenvolvemos um programa em **FORTRAN** para a determinação da distribuição de energia cinética dos fragmentos observados nos espectros PEPICO. Este programa denominado **2DFRAGKED** está descrito mais detalhadamente no Apêndice A.

Cabe agora salientar um ponto importante sobre o alargamento dos picos nos espectros de massa. Como visto na Eq. 3.9, existe uma forte dependência da largura a meia altura dos picos com o campo elétrico região aplicado na extração. Portanto, para estudarmos a distribuição de energia cinética é necessário realizar experimentos com baixos valores de campo de extração, de tal forma a preservar e/ou evidenciar as sutis características exibidas no perfil dos picos presentes no espectro PEPICO. Embora esse procedimento seja adequado para o estudo de distribuição de energia cinética e determinação das populações de velocidades de íons de mesma razão m/q , íons produzidos com grandes energias cinéticas podem entretanto não ser 100% detectados devido ao baixo campo de extração adotado.

Devido ao fato de utilizarmos um campo de extração relativamente alto, da ordem de 850 V (valor médio de FWHM dos picos de ~ 10 ns), não foi possível realizarmos um estudo detalhado sobre a distribuição de energia cinética dos fragmentos observados nos espectros PEPICO.

Seções de choque absoluta de fotoionização (σ_{ph-i}) e de fotodissociação (σ_{ph-d})

O estudo do decaimento de moléculas após a excitação de camadas internas pode fornecer informações sobre a natureza ligante ou anti-ligante dos orbitais moleculares. Geralmente, o estado eletrônico final de uma molécula com um elétron de camada interna em um nível excitado não é conhecido, devido ao fato das densidades de estados serem muito altas e as distancias de ligações e ângulos interatômicos diferirem do seu estado fundamental. A superfície de potencial dos estados iônicos são em geral repulsivas. Para moléculas com excitação de camada interna que se dissociam em um fragmento carregado e um ou mais fragmentos neutros, a dissociação é regida primeiramente pelas forças químicas (não-Coulombianas) originadas a partir dos elétrons de valência residuais do sistema (Nenner & Morin, 1996). Entende-se por forças químicas as interações interatômicas/intermoleculares onde orbitais eletrônicos de natureza ligante e/ou anti-ligante são populados a partir processos de excitação/ionização.

Sorrell (2001) propôs um modelo teórico para a síntese de aminoácidos e açúcares interestelares, assumindo que essas moléculas são formadas dentro dos mantos de gelos dos grãos interestelares fotoprocessados pela luz estelar (UV e raios X-moles). Seu modelo

se baseia principalmente em reações do tipo radical-radical extremamente exotérmicas (explosivas) nos próprios mantos processados ejetando, assim, uma grande quantidade de moléculas orgânicas no meio interestelar. A densidade numérica de uma dada molécula, num regime estacionário de criação e destruição dentro de uma nuvem molecular é dada por

$$N_{Mol} = \frac{\dot{N}_{Mol} n_d}{\langle \sigma_{ph-d} \rangle I_0} \quad (3.13)$$

onde $\dot{N}_{Mol}$ é a taxa de ejeção molecular a qual depende principalmente da massa molecular e das propriedades dos grãos e da nuvem (ver eq. 21 de Sorrell 2001), n_d é a densidade de poeira dentro da nuvem, I_0 é o fluxo de fótons ionizantes dentro da nuvem (fótons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) e $\langle \sigma_{ph-d} \rangle$ é a seção de choque de fotodissociação média na região dos fótons ionizantes em questão.

Como mencionado por Sorrell (2001), a principal fonte de incerteza de seu modelo de equilíbrio de abundâncias vem dos valores pouco precisos de σ_{ph-d} disponíveis na literatura. Portanto uma determinação mais acurada das seções de choque de fotodissociação para moléculas orgânicas complexas (biomoléculas) é extremamente importante para a estimação de abundância das mesmas no meio interestelar. Além disso, conhecendo-se também o fluxo de fótons é possível determinar o tempo de vida-médio dessas espécies (ver discussão detalhada em Bernstein et al. (2004) e Cottin et al. (2003)).

A taxa de fotodissociação R , de um dada molécula dissociada por um campo de radiação interestelar na faixa de energia entre $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$, é dada por

$$R = \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \sigma_{ph-d}(\varepsilon) I_0(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3.14)$$

onde $\sigma_{ph-d}(\varepsilon)$ é a seção de choque (cm^2) de fotodissociação em função da energia do fóton e $I_0(\varepsilon)$ é o fluxo de fótons em função da energia (fótons $\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1} \text{s}^{-1}$).

Admitindo que a reação segue uma cinética de primeira ordem do tipo e^{-Rt} podemos derivar o tempo de vida-médio $t_{1/2}$, da espécie

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \sigma_{ph-d}(\varepsilon) I_0(\varepsilon) d\varepsilon} \quad (3.15)$$

que não depende da abundância molecular na região.

De forma a colocar nossos dados de seção de choque numa escala absoluta, somamos as contribuições de todos os fragmentos detectados e normalizamos o resultado pela seção de choque de fotoabsorção obtida da literatura, como descreveremos a seguir: Inicialmente, após a subtração do ruído instrumental (linha de base) e das coincidências falsas (abortadas), determinamos o valor integrado das contagens (área do pico) A_i^{q+} para um dado

fragmento iônico i de carga q , sob um fluxo de fótons constante e a baixas pressões ($\lesssim 1$ Torr)

$$A_i^{q+} = \epsilon_{e_{q+}} \epsilon_{ion} I_0 n t_{exp} \sigma_i^{q+} = \epsilon_{e_{q+}} \epsilon_{ion} K \sigma_i^{q+} \quad (3.16)$$

onde I_0 é o número total de fótons que atinge o feixe molecular (fótons/s), n é a densidade numérica dos alvos por unidade de área (em função da pressão na região de colisão), t_{exp} é o tempo de aquisição experimental, σ^{q+} é a seção de choque de ionização⁵. Os valores $\epsilon_{ion} = 0.23$ e $\epsilon_{e_{1+}} = 0.04$ são as eficiências de detecção de íons e elétrons, respectivamente⁶ (Cardoso 2001).

Uma vez que o valor da densidade numérica n bem como o número de fótons I_0 na região de interação não são determinados de forma absoluta, definimos o coeficiente $K \equiv I_0 n t_{exp}$, em unidades de cm^{-2} , como uma constante a ser determinada para cada energia de fóton incidente. Dessa forma, o sinal total integrado (área) dos fragmentos detectados em coincidência para uma dada energia de fóton e estado de ionização $q+$ pode ser escrito como

$$A_t^{q+} = \sum_i I_i^{q+} = \epsilon_{e_{q+}} \epsilon_{ion}^q K \sigma^{q+} \quad (3.17)$$

ou ainda, em termos da seção de choque de ionização total temos

$$\sigma^{q+} = \sum_i \sigma_i^{q+} = \frac{1}{K} \frac{A_t^{q+}}{\epsilon_{e_{q+}} \epsilon_{ion}^q} \quad (3.18)$$

Como vimos no capítulo anterior, para a ionização de elétrons de camada interna do carbono o rendimento de fluorescência é desprezível. Além disso, assumindo uma baixa produção de fragmentos carregados negativamente, todos os fótons absorvidos levam a ionização, i. e., na produção de fragmentos catiônicos (e na produção de radicais neutros). Dessa forma podemos escrever

$$\sigma_{abs} \equiv \sum_{q=1}^3 \sigma^{q+} = \frac{1}{K} \sum_{q=1}^3 \frac{A_t^{q+}}{\epsilon_{e_{q+}} \epsilon_{ion}^q} \quad (3.19)$$

ou ainda

$$K = \frac{\sum_{q=1}^3 \frac{A_t^{q+}}{\epsilon_{e_{q+}} \epsilon_{ion}^q}}{\sigma_{abs}} \quad (3.20)$$

Uma vez determinado o valor de K , reescrevendo a equação 3.19 podemos derivar a seção de choque total de ionização simples ($q = 1$), ou seja a seção de choque total para a

⁵Os valores σ^+ , σ^{2+} e σ^{3+} representam as seções de choque de ionização simples, dupla e tripla obtidas a partir dos dados extraídos dos espectros PEPICO, PE2PICO e PE3PICO, respectivamente.

⁶Os valores $\epsilon_{e_{2+}} = 0.54$ e $\epsilon_{e_{3+}} = 0.78$ representam as eficiências de detecção de pelo menos um dos elétrons liberados pelos processos de ionização dupla e tripla, respectivamente.

produção de fragmentos mono carregados.

$$\sigma^+ = \frac{A_t^+}{\epsilon_{e^+} \epsilon_{ion}} \frac{1}{K} \quad (3.21)$$

Sendo assim, as seções de choque de ionização simples não-dissociativa (fotoionização) σ_{ph-i} e de ionização simples dissociativa (fotodissociação) σ_{ph-d} podem ser obtidas, respectivamente, por

$$\sigma_{ph-i} = \sigma^+ \frac{PIY_{Mol\acute{e}cula^+}}{100} \quad (3.22)$$

e

$$\sigma_{ph-d} = \sigma^+ \left(1 - \frac{PIY_{Mol\acute{e}cula^+}}{100} \right) \quad (3.23)$$

Mecanismos de dissociação de íons multiplamente carregados

Segundo os trabalhos de Eland (1989) e Simon et al. (1993), a dinâmica de dissociação de espécies duplamente carregadas pode ser estudada através da análise da forma e, principalmente da inclinação das figuras de coincidência dos íons em coincidência dupla observados no espectro PE2PICO. Esses autores sugeriram diversos mecanismos de dissociação a partir da ionização por fótons com energias na faixa dos raios X moles. São eles:

Dissociação em dois corpos: $AB^{++} \rightarrow A^+ + B^+$

Nesse caso, o processo de dissociação ocorre liberando dois fragmentos carregados positivamente. Considerando desprezível a velocidade térmica (energia) da molécula pai antes da dissociação, pela conservação de momento temos que $p_a = -p_b$. Num espectro PE2PICO (tempo do 1° íon vs tempo do 2° íon) a figura de coincidência (paralelogramo) entre esses dois íons apresentará uma inclinação de -45° como consequência, uma inclinação de:

$$\alpha = -1 \quad (3.24)$$

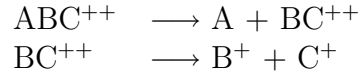
Grande parte da dissociação de moléculas duplamente ionizadas envolve a ruptura de diversas ligações químicas. Portanto, os processos de dissociação em três ou mais corpos devem ser levados em consideração, como veremos a seguir.

Dissociação em três corpos: $ABC^{++} \rightarrow A + B^+ + C^+$

Nessa situação, temos um processo de fragmentação resultando em três fragmentos, dos quais dois deles carregados positivamente.

A - Separação Atrasada de Cargas (Deferred Charge Separation)

Consideremos o seguinte mecanismo de dissociação:

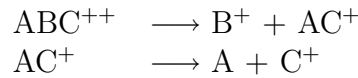


Nesse caso a primeira etapa ocorre a liberação de um fragmento neutro e na segunda a dissociação do fragmento duplamente carregado instável em dois outros fragmentos carregados. Como a energia cinética liberada envolvida nesta ultima etapa é muito maior devido ao fato da dissociação ocorrer basicamente por uma explosão Coulombiana, temos que os momentos dos fragmentos são $p_a \approx 0$ e $p_b = -p_c$. O que resulta, como no caso da dissociação em dois corpos, numa figura de coincidência (paralelogramo) com inclinação igual a:

$$\alpha = -1 \quad (3.25)$$

B - Decaimento Secundário (Secondary Decay)

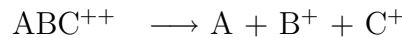
Consideremos agora a seguinte situação:



Segundo Simon et al. (1993), a inclinação da figura de coincidência no espectro PE2PICO nesse caso será de

$$\alpha = -\frac{m_c}{m_a + m_c} \quad \text{para } m_b > m_c \quad \text{ou} \quad \alpha = -\frac{m_a + m_c}{m_c} \quad \text{para } m_b < m_c \quad (3.26)$$

C - Dissociação Simultânea (Concerted Dissociation)



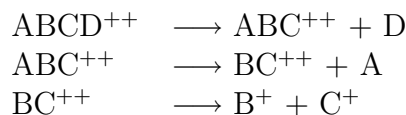
Nesse caso, a distribuição de energia cinética (ou o momento) entre os três corpos envolvidos não é necessariamente unívoca, o que resulta uma figura de coincidência com um perfil ovoide (ou circular), especialmente se os momentos não estiverem alinhados (Eland 1991).

Dissociação em quatro corpos: $\text{ABCD}^{++} \rightarrow \text{A} + \text{B}^+ + \text{C}^+ + \text{D}$

Nessa situação, temos um processo de fragmentação resultando em quatro fragmentos, dois deles carregados positivamente.

A - Separação Atrasada de Cargas (Deferred Charge Separation)

Consideremos nesse caso um mecanismo de dissociado em três diferentes etapas:

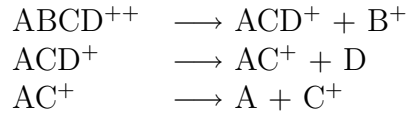


Obviamente, este processo não se distingue de um outro onde a liberação do fragmento AD ocorra logo na primeira etapa de dissociação. Dessa forma a figura de coincidência se assemelha com a do processo de separação atrasada de cargas de três corpos, resultando num valor de inclinação para a figura de coincidência de:

$$\alpha = -1 \quad (3.27)$$

B - Decaimento Secundário (Secondary Decay)

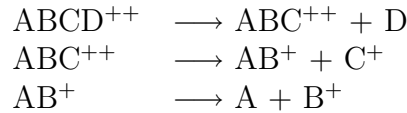
Este caso corresponde exatamente ao processo de decaimento secundário envolvendo três corpos com a liberação do fragmento AD ao invés do fragmento A.



Segundo Simon et al. (1993), a figura de coincidência (paralelogramo) dos íons B^+ e C^+ no espectro PE2PICO, nesse caso, apresenta inclinação igual a:

$$\alpha = -\frac{m_c}{m_a + m_c + m_d} \quad \text{para } m_b > m_c \quad \text{ou} \quad \alpha = -\frac{m_a + m_c + m_d}{m_c} \quad \text{para } m_b < m_c \quad (3.28)$$

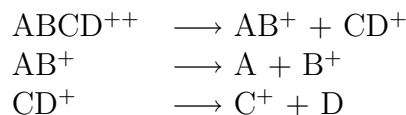
C - Decaimento Secundário após Separação Atrasada de Cargas (Secondary Decay after a Deferred Charge Separation)



A primeira etapa pode ser considerada como um processo isotrópico de produção do fragmento ABC^{++} . A etapa seguinte apresenta a maior liberação de energia cinética do conjunto devido a explosão Coulombiana e, como no caso do decaimento secundário envolvendo três corpos, a figura de coincidência (paralelogramo) num espectro PE2PICO apresenta inclinação igual a:

$$\alpha = -\frac{m_b}{m_a + m_b} \quad \text{para } m_b > m_c \quad \text{ou} \quad \alpha = -\frac{m_a + m_b}{m_b} \quad \text{para } m_b < m_c \quad (3.29)$$

D - Decaimento Secundário Competitivo (Secondary Decay in Competition)



Como sugerido por Eland (1989), se desprezarmos a energia cinética liberada correspondente a ejeção de um fragmento neutro e estivermos certo que os fragmentos A e D não estão quimicamente ligados, a figura de coincidência (paralelogramo) do par de íons B⁺ e C⁺ no espectro PE2PICO apresentará inclinação igual a:

$$\alpha = -\frac{\frac{m_b}{m_a+m_b}}{\frac{m_c}{m_c+m_d}} \quad \text{para } m_b > m_c \quad \text{ou} \quad \alpha = -\frac{\frac{m_c}{m_c+m_d}}{\frac{m_a}{m_a+m_b}} \quad \text{para } m_b < m_c \quad (3.30)$$

E - Dissociação Simultânea (Concerted Dissociation)



Segundo Simon et al. (1993) este processo é pouco provável, mas nesse caso, a ruptura das ligações químicas poderiam ocorrerem tão rapidamente que os diferentes passos intermediários (estados de transição) seriam experimentalmente indistinguíveis. A figura de coincidência (paralelogramo), no espectro PE2PICO, do par de íons B⁺ e C⁺ envolvidos neste processo aparentaria um forma ovóide (ou circular) bastante diferente das descritas anteriormente nos outros casos de dissociação em quatro corpos.

A partir de uma comparação direta entre as inclinações das figuras de coincidência experimentais com as inclinações propostas pelos modelos teóricos apresentados acima, é possível derivarmos os caminhos de dissociação molecular promovidos pela ionização dupla. Esse procedimento está implementado no programa de tratamento de dados PE2PICO, o 3DFRAGFINDER. Maiores detalhes sobre este programa, bem como os outros programas desenvolvidos durante o presente projeto de tese, estão descritos no apêndice A.

Resultados, discussões e implicações em astroquímica

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos a partir das experiências realizadas na linha experimental TGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando fótons com energia na faixa dos raios X moles (100 - 310 eV).

As moléculas investigadas neste estudo foram os ácidos carboxílicos e os álcoois mais abundantes no meio interestelar: o ácido fórmico, o ácido acético, o álcool metílico (metanol) e o álcool etílico (etanol). O resultado imediato do procedimento experimental consistiu na determinação dos fragmentos iônicos liberados a partir da dissociação molecular bem como na fração de sobrevivência da molécula pai submetida ao campo de radiação ionizante.

Além dos resultados de interesse físico-químico para cada molécula, apresentamos algumas implicações astroquímicas identificadas/determinadas. Dentre estas destacamos os mecanismos de fotodissociação e as seções de choque absoluta de fotoionização e fotodissociação na faixa de energia dos fótons de raios X moles. A partir dos valores de seções de choque, juntamente com dados sobre o fluxo estelar obtidos da literatura, estimamos valores para a taxa de dissociação e tempo de meia-vida dessas moléculas orgânicas em algumas regiões de formação estelar na faixa de energia estudada.

4.1 Ácido fórmico

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos a partir da fotoionização e fotodissociação molecular do ácido fórmico (HCOOH) utilizando fótons com energias entre 200 e 310 eV. A amostra foi obtida comercialmente (Sigma-Aldrich) com uma pureza superior a 99.5%. Nenhuma purificação posterior foi adotada além dos ciclos de congelamento-bombeamento-degelo antes da admissão da amostra, vaporizada por diferença de pressão, na câmara vacuo.

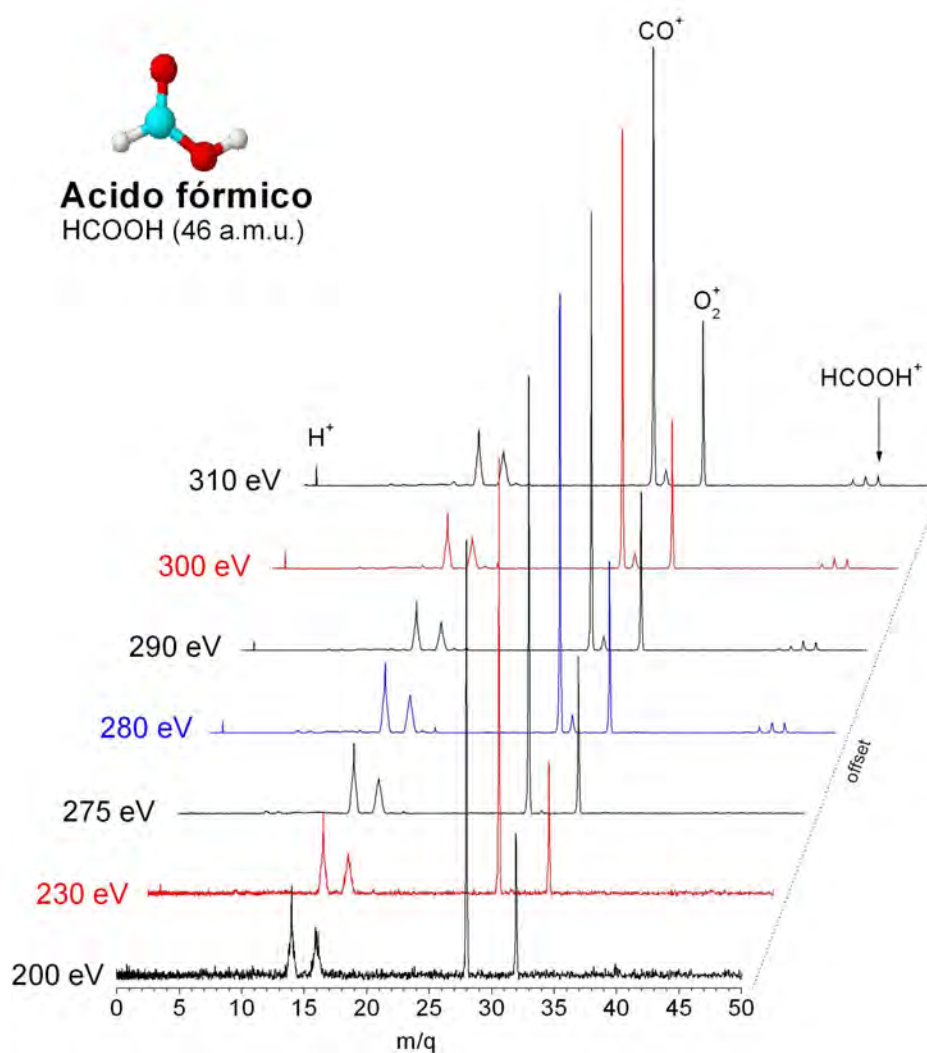


FIGURA 4.1: Espectros de massas (tempo de voo) da molécula de ácido fórmico obtido com fótons na faixa do raios X moles. As energias dos fótons incidentes estão indicadas na figura.

Na Figura 4.1 apresentamos o espectro de massa dos fragmentos do ácido fórmico obtidos a partir de fótons de energias 200, 230, 275, 280, 290, 300 e 310 eV. Podemos verificar que o perfil de fragmentação não apresentou mudanças significativas nas regiões de energia de fótons estudadas, com exceção na produção dos íons H^+ e dos fragmentos do grupo COO (CO_2^+ , $COOH^+$ e $HCOOH^+$), que apresentam uma intensidade maior em energias de acima de 280 eV.

A identificação dos fragmentos oriundos da dissociação do ácido fórmico com fótons de 300 eV pode ser visto na Figura 4.2. Percebe-se que o fragmento iônico CO^+ é o mais intenso, seguido pelo ion O_2^+ , formado através de recombinação. Outra espécie iônica formada também a partir de recombinação intramolecular é o H_2O^+ . O íon molecular ($HCOOH^+$) apresenta baixa intensidade, podendo-se concluir que grande fração das moléculas de ácido fórmico ionizado sofreram dissociação.

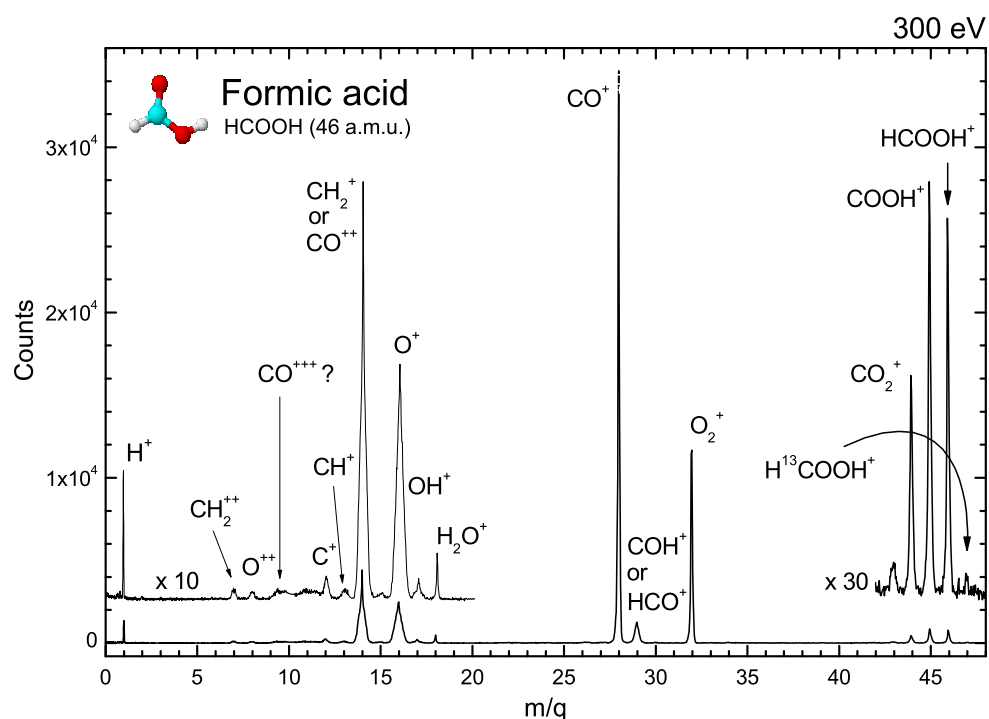


FIGURA 4.2: Espectro de massas da molécula de ácido fórmico obtido pela dissociação provocada por fótons de 300 eV. Regiões com baixas contagens de íons podem ser vista em detalhes.

Os fragmentos CH_2^+ (ou CO^{++}) e O^+ em $m/q = 14$ e 16 u.a.¹, respectivamente, apresentaram um perfil bastante alargado o que geralmente está associado com grandes valores

¹unidades atômicas

de energias cinéticas intrínsecas. Veremos mais adiante os valores de energia cinética associada a este fragmentos. Na figura é possível também identificar fragmentos duplamente carregados como o CH_2^{++} e O_2^{++} em $m/q = 7$ e 8 u.a., respectivamente.

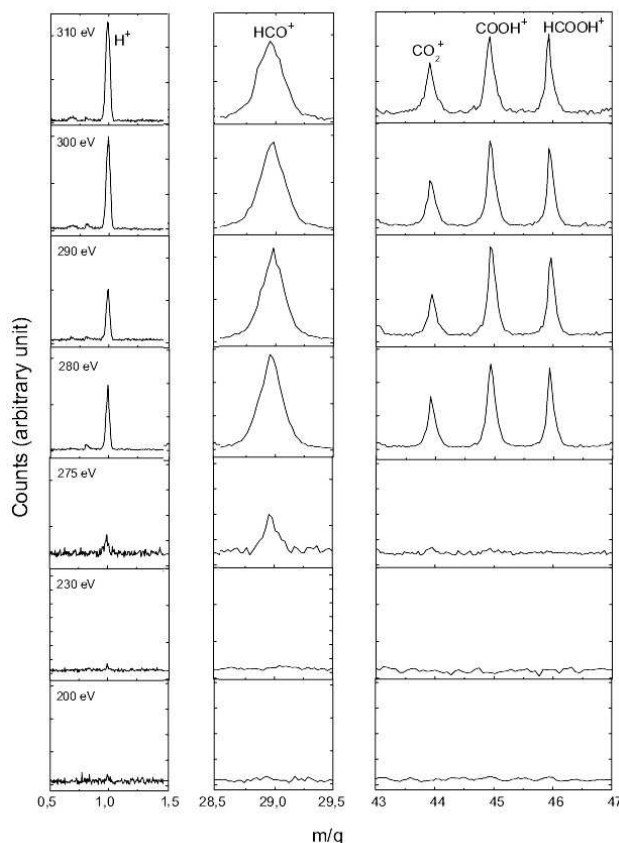


FIGURA 4.3: Detalhes dos espectro de massas da molécula de ácido fórmico nas regiões de aparecimento dos íons H^+ , HCO^+ (ou COH^+), CO_2^+ , COOH^+ e HCOOH^+ em função da energia do fóton. As energias dos fótons incidentes estão indicadas na figura.

Na Figura 4.3 mostramos, em detalhe, três regiões do espectro de massas do ácido fórmico onde destacamos os perfis gerados pelos íons H^+ , HCO^+ (ou COH^+), COO^+ , COOH^+ e HCOOH^+ em função da energia do fóton ionizante. Observamos que esses íons aparecem nos espectros de massas apenas acima de 275 eV. Este comportamento sugere que o decaimento Auger do tipo ressonante participante, o que produz um “buraco” na valência, pode ser responsável pelo aparecimento do ion molecular na borda² C1s. Abaixo da borda C1s, o buraco ocorre num orbital de valência mais interno, favorecendo a fragmentação molecular em CH_2^+ (ou CO^{++}) + neutros.

²A Borda C1s (ou Borda K do carbono) representa a região de energia que compreende as ressonâncias e o potencial de ionização do orbital C1s

Os fragmentos iônicos reativos CO^+ e HCO^+ (ou COH^+) que são alguns produtos da fotodissociação do ácido fórmico, foram detectados ao longo das região H II Monoceros R2 (Rizzo 2003) e em três regiões de fotodissociação, na nebulosa de reflexão NGC7023, na região Orion Bar e na nebulosa planetaria NGC7027 (Fuente et al. 2003). Usero et al. (2004) apresentaram a primeira detecção extragaláctica do íon COH^+ no disco circun-nuclear do núcleo ativo galáctico (Active Galactic Nuclei, AGN), NGC 1068. Os autores concluíram que a intensa produção de raios X pode ter influenciado fortemente as condições físicas e ditado certas abundâncias químicas do gás molecular.

Na Tabela 4.1 apresentamos os valores percentuais de produção iônica (Partial Ion Yield - PIY) e energia cinética média U_0 liberada pela fotodissociação do ácido fórmico, em função da energia do fóton. Apenas fragmentos com intensidades maiores do que 0.1 % foram tabulados. O erro experimental estimado foi menor do que 10% como descrito no Capítulo 3. Vemos que alguns fragmentos duplamente carregados como o O^{++} e o CH_2^{++} são observados a partir de 275 eV. Entretanto, a ausência de mais fragmentos duplamente ionizados no espectro PEPICO indica que a ionização dupla do ácido fórmico se dá preferencialmente pelo mecanismo de separação de cargas (ver Simon et al. 1993). Em relação ao aumento da produção dos íons H^+ , C^+ e CH^+ em detrimento do íon CH_2^+ (ou CO^{++}), principalmente em energias acima da ressonância, sugerem que o pico em $m/q=14$ u.a. é dominado pelo íon, formado pela recombinação, CH_2^+ e não pelo o íon duplamente carregado CO^{++} .

TABELA 4.1: Percentual de produção iônica (Partial Ion Yield - PIY) e energia cinética U_0 liberada pela fotodissociação do ácido fórmico, em função da energia do fóton. Apenas fragmentos com intensidades maiores do que 0.1 % foram tabulados.

Fragmentos		PIY (%) / U_0 (eV)						
m/q	Atribuição	200 eV	230 eV	275 eV	280 eV	290 eV	300 eV	310 eV
1	H^+	-	0.71 / 0.24	0.19 / 0.24	1.33 / 2.17	1.32 / 2.17	2.36 / 2.87	2.83 / 4.80
7	CH_2^{++} ;	-	1.57 / 30.5	0.86 / 11.0	0.72 / 13.8	0.47 / 8.84	0.52 / 9.97	0.64 / 10.0
8	O^{++}	-	-	0.65 / 2.45	0.57 / 12.0	0.30 / 10.9	0.38 / 8.71	0.49 / 2.45
9.3	CO^{+++} ?	-	-	1.21 / 52.0	0.91 / 87.8	0.83 / 67.5	0.91 / 33.5	0.95 / 45.8
12	C^+	-	-	0.26 / 1.28	0.56 / 0.50	0.49 / 0.40	0.93 / 0.98	1.19 / 0.98
13	CH^+	-	-	-	0.30 / 1.18	0.30 / 1.04	0.49 / 1.04	0.47 / 0.16
14	CH_2^+ ou CO^{++}	26.7 / 0.07	24.6 / 0.11	22.6 / 0.72	20.6 / 0.72	17.7 / 0.61	17.1 / 0.43	18.2 / 0.96
16	O^+	20.9 / 0.30	20.0 / 1.99	16.8 / 1.99	15.9 / 1.65	13.1 / 0.96	13.4 / 1.22	14.9 / 1.50
17	OH^+	-	-	-	0.45 / 0.06	0.49 / 0.17	0.59 / 0.13	0.75 / 0.17
18	H_2O^+	-	0.66 / 0.12	0.25 / 0.05	0.55 / 0.05	0.67 / 0.03	0.64 / 0.03	0.60 / 0.05
28	CO^+	37.9 / 0.02	37.4 / 0.02	39.9 / 0.02	37.7 / 0.02	41.1 / 0.02	39.2 / 0.02	37.3 / 0.03
29	HCO^+ ou COH^+	-	0.64 / 0.10	0.31 / 0.03	2.89 / 0.13	3.08 / 0.13	3.24 / 0.17	3.19 / 0.16
32	O_2^+	14.4 / 0.03	13.4 / 0.03	14.1 / 0.03	13.2 / 0.02	15.5 / 0.02	14.4 / 0.02	13.3 / 0.01
44	CO_2^+	-	-	0.16 / 0.03	0.63 / 0.02	0.56 / 0.02	0.72 / 0.02	0.75 / 0.03
45	COOH^+	-	0.76 / 0.01	0.14 / 0.16	1.18 / 0.03	1.26 / 0.03	1.29 / 0.02	1.19 / 0.03
46	HCOOH^+	-	0.14 / 0.11	0.11 / 0.06	0.91 / 0.01	0.97 / 0.01	1.02 / 0.02	0.94 / 0.01

Verificamos que a energia cinética média liberada dos prótons detectados aumenta em função da energia do fóton. Supomos que para energias abaixo da ressonância $\text{C1s} \rightarrow \pi^*$ (~ 288 eV; Ishii & Hitchcock 1987), por exemplo em 275 eV, os prótons não teriam energia cinética suficiente para escapar, sendo então recapturados para formar o íon CH_2^+ .

A Figura 4.4 apresenta a produção iônica percentual (Partial Ion Yield - PIY) dos principais fragmentos produzidos pela dissociação do ácido fórmico na região da energia dos fótons entre 200 e 310 eV. O PIY de fragmentos pouco intensos como o H^+ , HCO^+ , COOH^+ e HCOOH^+ também são apresentados. O fragmento mais abundante, conseqüentemente pertencente ao principal caminho da dissociação molecular é o CO^+ , cuja produção percentual relativa foi cerca de 36-40% na região de energia estudada. Outro íon produzido em abundância foi o CH_2^+ (possivelmente com uma certa contribuição de mesma razão massa/carga do íon CO^{++}) (18-27 %). Fragmentos como O^+ , HCO^+ (ou HOC^+) e O_2^+ (~ 14 %) também foram detectados, este último certamente devido a um rearranjo molecular.

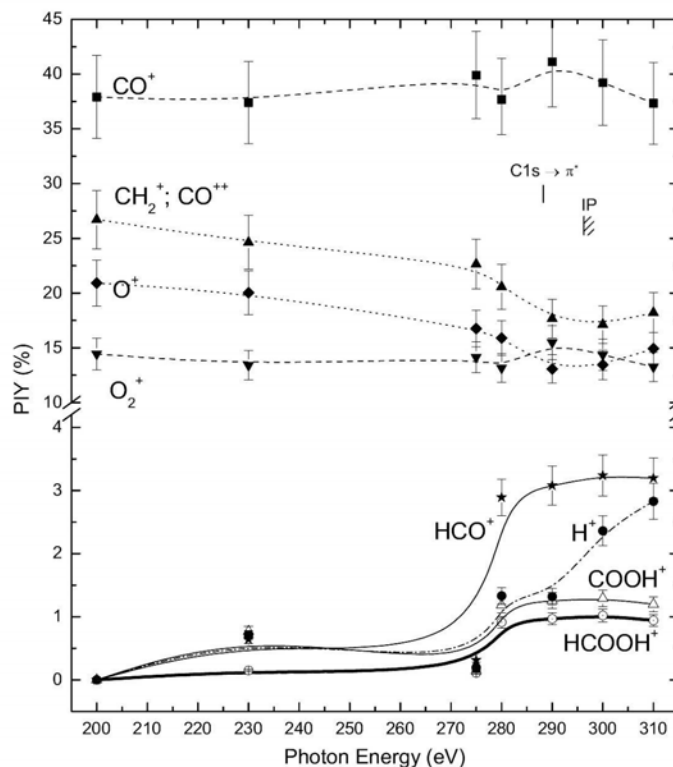


FIGURA 4.4: Produção percentual relativa (Partial Ion Yield, PIY) de alguns fragmentos do HCOOH em função da energia do fóton.

A produção relativa dos íons CO^+ e O_2^+ , apesar de aproximadamente constante até 280 eV, apresenta um pequeno decréscimo próximo do região de ionização C1s (Potencial de ionização em ~ 296 eV). Acima de 290 eV o comportamento passa a ser decrescente em função da energia do fóton. O íon CH_2^+ também apresentou um decréscimo acima da borda C1s , enquanto que os íons C^+ , CH^+ , HCO^+ , OH^+ e H^+ exibiram um gradual aumento a partir de 275 eV. Estes íons praticamente não foram detectados abaixo de 275

eV o que sugere que provavelmente são formados após o decaimento Auger normal (uma pequena contribuição de HCO^+ de aproximadamente 0.3 % é observada em 275 eV).

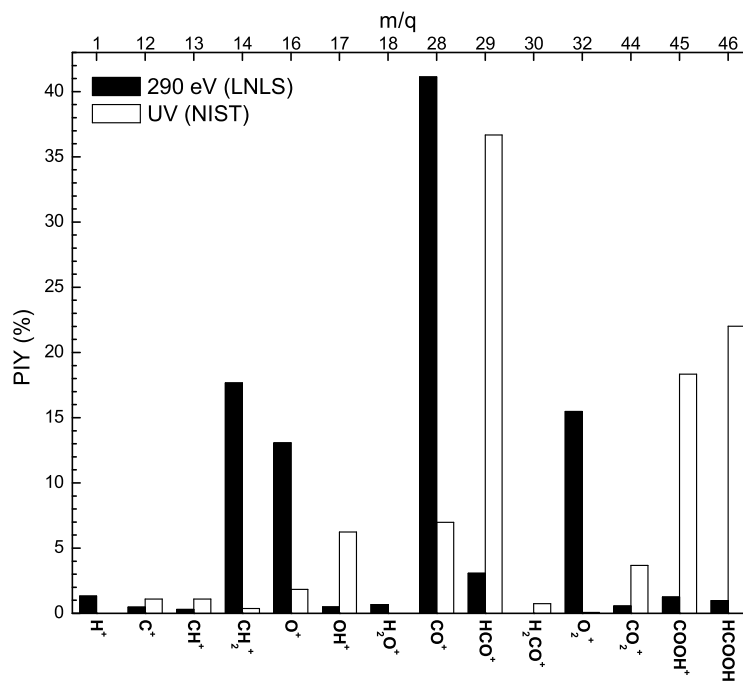


FIGURA 4.5: Comparação entre a produção percentual relativa (PIY) obtida a partir de fótons na faixa dos raios X moles e no UV. Ver detalhes no texto.

Na Figura 4.5 apresentamos uma comparação entre o PIY obtido com fótons de 290 eV (raios X moles) com o obtido na região do UV (a partir do impacto com elétrons de 70 eV) extraídos do NIST³. O efeito do impacto de elétrons de 70 eV é bastante similar ao dos fótons de 21.21 eV (lâmpada de He I), em ambos os casos a principal ionização ocorre nos orbitais de valência (ver discussão detalhada em Lago et al. 2004). Como esperado, o íon molecular HCOOH^+ é bem mais destruído pelos raios X moles do que pela radiação no UV (elétrons de 70 eV; NIST). A produção relativa de diversos fragmentos também apresentaram mudanças significativas quando comparamos essas duas regiões espectrais. Um exemplo evidente é a grande produção de CO^+ pelos raios X, o que também acontece com os íons O^+ , O_2^+ e CH_2^+ . O comportamento oposto é apresentado pelos fragmentos HCO^+ e OH^+ que parecem ser mais fortemente produzidos pelos fótons UV do que em energias maiores. Este resultado está de acordo como os trabalhos anteriores sobre a fotodissociação molecular do ácido fórmico no ultravioleta (Su et al. 2000; Schwel et al. 2002).

Os valores para a energia cinética média liberada (U_0) pelos fragmentos do ácido fórmico,

³National Institute of Standards and Technology <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

derivados a partir dos dados experimentais, podem ser vistos na tabela 4.1. Observamos que o valor mais alto de energia cinética está associado ao fragmento mais leve H^+ ($m/q = 1$ u.a.), como esperado. Entretanto, fragmentos extremamente energéticos ($U_0 > 10$ eV), usualmente associados com a dissociação de íons duplamente ou multiplamente carregados também foram observados no domínio dos fótons de altas energias. Estas observações destacam a importância do processo de Auger na fragmentação iônica de moléculas poliatômicas devido à ionização de elétrons de camada interna. A repulsão Coulombiana associada com o processo Auger poderia explicar o aumento da energia cinética dos fragmentos iônicos. Nos espectros de massa esse comportamento é refletido pelo alargamento nos perfis dos fragmentos (ver discussão detalhada em Simon et al. 1993).

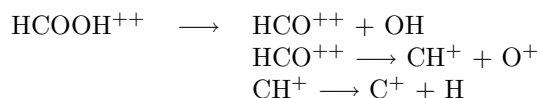
4.1.1 Multi-ionização

Embora os espectros de coincidência dupla (PE2PICO) apresentem uma baixa contagem, pudemos identificar alguns caminhos de dissociação a partir da ionização dupla do ácido fórmico. Na Figura 4.6 apresentamos o espectro de coincidência dupla integrado nas energias de 200 a 310 eV. Em detalhe temos três regiões mostrando diversos íons em coincidência com o H^+ .

Na Tabela 4.2 apresentamos o percentual de produção iônica de fragmentos em coincidência dupla (Partial Double Coincidence Yield, PDCY), a inclinação da figura de coincidência e a energia cinética média U_0 liberada por cada fragmento em coincidência dupla, oriundos da fotodissociação do ácido fórmico, na região de energia dos fótons próxima à borda C1s do carbono (280 à 290 eV) e nas regiões acima do potencial de ionização (300 à 310 eV). Apenas fragmentos com intensidades maiores do que 1 % foram tabulados. O erro experimental estimado foi de menor do que 10%.

Como descrito por Simon et al. (1993), a mudança nos valores das inclinações das figuras de coincidência com o aumento da energia do fóton indica mudanças nos canais de dissociação molecular. Em alguns casos foi possível determinar o mecanismo de dissociação molecular comparando-se as inclinações experimentais das figuras de coincidência com os valores teóricos (ver procedimento no Capítulo 3).

No caso da dissociação da molécula de $HCOOH^{++}$ com a liberação dos fragmentos iônicos C^+ e O^+ , cerca de 4-6 % dos casos, pudemos verificar que nas energias próximas à ressonância e acima do potencial de ionização, o mecanismo de dissociação identificado neste processo foi o decaimento secundário após separação de cargas,



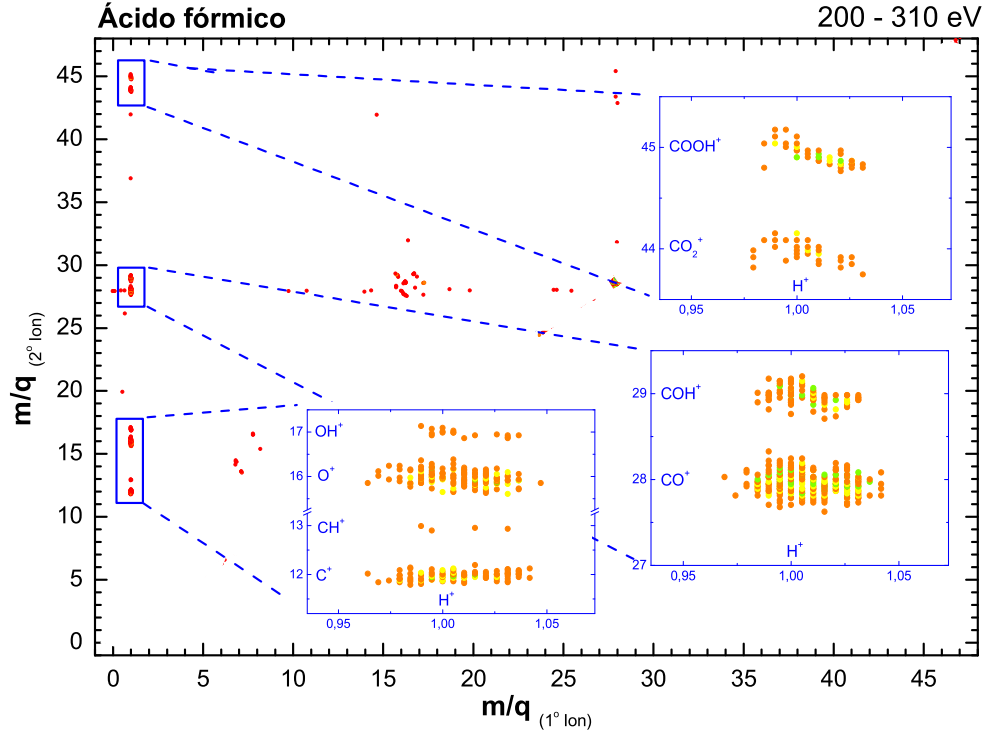


FIGURA 4.6: Espectro massas dos fragmentos em coincidência dupla (PE2PICO) da molécula de ácido fórmico obtido com fótons de 200 à 310 eV. Em detalhe, vemos os íons em coincidências com H^+ .

cujo valor da inclinação teórica da figura de coincidência para esse mecanismo foi de $\alpha_{teo.} = -1.082$ enquanto que os valores experimentais foram de $\alpha_{exp.} = -0.997$ para a região de fótons ente 280 a 290 e de $\alpha_{exp.} = -1.052$ para os fótons acima de 300 eV.

No canal envolvendo a liberação dos fragmentos iônicos CH^+ e OH_2^+ verificamos que nas energias próximas às ressonâncias e acima do potencial de ionização C1s, o mecanismo identificado foi o decaimento por separação atrasada de cargas envolvendo três corpos:



Nesse caso, o valor da inclinação teórica da figura de coincidência para esse mecanismo é de $\alpha_{teo.} = -1.000$ enquanto os valores experimentais foram de $\alpha_{exp.} = -0.909$ para a região de fótons ente 280 a 290 e de $\alpha_{exp.} = -0.949$ para os fótons acima de 300 eV.

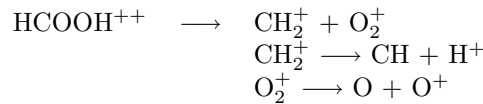
Como descrito no Capítulo 3, quando a dissociação ocorre com ruptura de uma ligação molecular produzindo apenas dois fragmentos, por conservação de momento, a inclinação

TABELA 4.2: Percentual de produção iônica de fragmentos em coincidência dupla (Partial Double Coincidence Yield, PDCY), a inclinação da figura de coincidência e energia cinética média U_0 liberada por cada fragmento em coincidência dupla, oriundos da fotodissociação do ácido fórmico, em duas regiões distintas de energia dos fótons.

Coincidências		PDCY(%) / inclinação / U_0 do 1° íon (eV) / U_0 do 2° íon (eV)	
1° íon	2° íon	280 à 290 eV	300 a 310 eV
H ⁺	C ⁺	7.48 / 0.356 / 9.6 / 1.4	13.1 / 0.413 / 9.6 / 1.1
H ⁺	CH ⁺	1.21 / -0.741 / 5.4 / 3.3	2.25 / -0.684 / 6.7 / 0.62
H ⁺	O ⁺	11.7 / -0.514 / 8.1 / 2.2	17.7 / -0.419 / 9.6 / 2.2
H ⁺	OH ⁺	2.52 / -0.726 / 1.7 / 0.098	2.59 / -0.305 / 7.4 / 2.0
H ⁺	CO ⁺	15.8 / -0.226 / 5.4 / 0.24	19.3 / -0.047 / 6.7 / 0.24
H ⁺	HCO ⁺ (ou COH ⁺)	8.25 / -0.131 / 4.3 / 0.28	6.70 / -0.334 / 3.3 / 0.23
H ⁺	CO ₂ ⁺	2.93 / -0.06 / 3.3 / 0.038	4.39 / -0.368 / 4.3 / 0.097
H ⁺	COOH ⁺	5.92 / -0.124 / 4.3 / 0.094	2.75 / -0.42 / 3.3 / 0.094
C ⁺	O ⁺	4.27 / -0.998 / 5.1 / 7.5	6.38 / -1.053 / 3.5 / 10
CH ⁺	O ⁺	1.18 / -0.716 / 3.7 / 16	1.38 / -0.733 / 8.6 / 2.9
CH ⁺	OH ⁺	0.891 / -0.91 / 3.4 / 3.8	1.09 / -0.95 / 2.5 / 2.3
CH ₂ ⁺	O ⁺	2.61 / -0.288 / 0.019 / 16	1.11 / -0.194 / 4.7 / 6.5
O ⁺	OH ⁺	20.1 / 0.549 / 0.20 / 5.6	9.63 / 0.289 / 0.10 / 5.6
O ⁺	CO ⁺	4.46 / -0.438 / 7.7 / 1.7	3.68 / -0.619 / 3.7 / 2.6
O ⁺	HCO ⁺ (ou COH ⁺)	3.72 / -0.665 / 2.6 / 1.5	3.60 / -0.663 / 3.0 / 1.8
OH ⁺	CO ⁺	2.10 / -0.771 / 5.6 / 1.6	2.36 / -0.892 / 2.8 / 1.9
OH ⁺	HCO ⁺	4.23 / -0.986 / 3.8 / 0.92	1.99 / -0.998 / 3.8 / 1.8

da figura de coincidência do par de íons observado num espectro PE2PICO é igual a -1 (ou devido ao erro experimental próximo de -1). Esse tipo processo, identificado na dissociação envolvendo os fragmentos OH⁺ e COH⁺, pode ser visto na última linha da Tabela 4.2.

Na região próximo às ressonâncias C1s, um dos mecanismos identificados, segundo o modelo teórico descrito no Capítulo 3, apresentou características bem peculiares. No canal de dissociação em questão, envolvendo a liberação dos íons H⁺ e O⁺ identificado como um decaimento secundário competitivo, inicialmente os dois fragmentos produzidos foram originados a partir de recombinação intramolecular. Entretanto após dissociação secundária deram origem a espécies mais estáveis:



Nesse caso, a inclinação teórica $\alpha_{teo.} = -0.538$ se aproximou bastante ao valor experimental $\alpha_{exp.} = -0.514$.

Devido à baixa razão sinal/ruído apresentada pelos espectros de coincidência tripla (PE3PICO) não foi possível identificar com exatidão os trios de íons em coincidência e, conseqüentemente, os possíveis caminhos de fotodissociação associados a ionização tripla do ácido fórmico.

4.1.2 Implicações astrofísicas

Nesta seção apresentaremos algumas implicações astrofísicas obtidas a partir da fotoionização e fotodissociação do ácido fórmico por fótons na faixa dos raios X moles. O campo de radiação utilizado ($\sim 10^{12}$ fótons/s), bem como a densidade numérica de moléculas ($\sim 10^{15} - 10^{16}$ moléculas/cm³) simulam, em condições aproximadas, as encontradas no gás interestelar, principalmente nas PDRs e XDRs, associadas às regiões de formação estelar.

Íons rápidos e aquecimento extra da região interestelar

Utilizando um dos procedimentos descritos no Capítulo 3 derivamos um valor para o “aquecimento local” (H) da região bombardeada por fótons na faixa de raios X moles de $H \sim 7000$ K. Este resultado mostra que a fotoionização por fótons de raios X pode aumentar consideravelmente a temperatura local da região de interação, uma vez que uma quantidade significativa de fragmentos carregados podem apresentar valores elevados de energia cinética. Sendo 295.8 eV, o potencial de ionização Cls da molécula de ácido fórmico (Prince et al. 2003), o “aquecimento local” produzido pela ejeção dos fotoelétrons de camada interna a partir de fótons na faixa dos raios X moles é de cerca de cinco a quinze vezes maior.

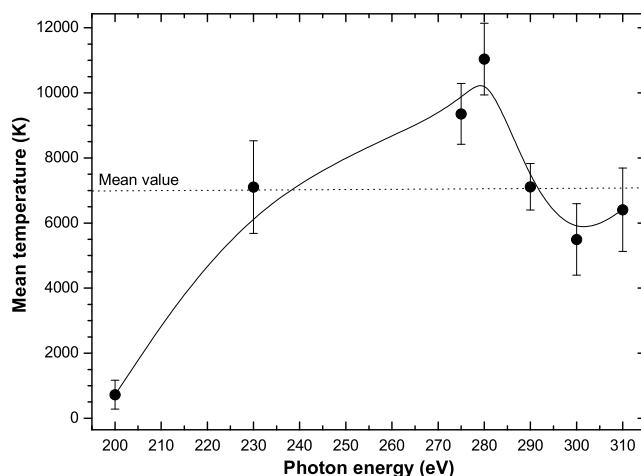


FIGURA 4.7: Temperatura cinética média dos fragmentos iônicos produzidos pela fotodissociação da molécula de ácido fórmico em função da energia do fóton.

A partir da Tabela 4.1, podemos verificar que o valor médio da energia cinética liberada U_o de diversos fragmentos oriundos da fotodissociação do ácido fórmico, aumenta à medida

que a energia do fóton se aproxima da borda C1s. Este aumento se dá principalmente devido ao caráter repulsivo da ressonância σ^* (π^*).

Caminhos de fotodissociação

A partir das observações descritas nos parágrafos anteriores, sugerimos que a fragmentação do ácido fórmico simplesmente ionizado por fótons na faixa dos raios X-moles ocorra predominantemente via os seguintes mecanismos apresentados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3: Principais caminhos de fotodissociação do ácido fórmico a partir da ionização simples por fótons de energias entre 200 e 310 eV.

$\text{HCOOH} + h\nu$	$\longrightarrow$	$\text{HCOOH}^+ + e^-$
HCOOH^+	$\xrightarrow{38.6\%}$	$\text{CO}^+ + \text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{H} + \text{OH}$)
	$\xrightarrow{21.1\%}$	$\text{CH}_2^+ + \text{O}_2$ (ou $\text{O} + \text{O}$)
	$\xrightarrow{16.4\%}$	$\text{O}^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{14.0\%}$	$\text{O}_2^+ + \text{CH}_2$ (ou $\text{CH} + \text{H}$)
	$\xrightarrow{1.9\%}$	$\text{HCO}^+ + \text{OH}$ (ou $\text{O} + \text{H}$)

Apesar da baixa contagem dos espectros de coincidente dupla (PE2PICO) pudemos identificar alguns caminhos de dissociação a partir da ionização dupla do ácido fórmico. Estes canais de dissociação podem ser vistos na Tabela 4.4.

TABELA 4.4: Principais caminhos de fotodissociação do ácido fórmico a partir da ionização dupla por fótons de energias entre 200 e 310 eV.

$\text{HCOOH} + h\nu$	$\longrightarrow$	$\text{HCOOH}^+ + e^-$
HCOOH^+	$\xrightarrow{\text{Auger}}$	$\text{HCOOH}^{++} + e^-$
HCOOH^{++}	$\xrightarrow{17.5\%}$	$\text{H}^+ + \text{CO}^+ + \text{OH}$ (ou $\text{O} + \text{H}$)
	$\xrightarrow{14.8\%}$	$\text{O}^+ + \text{OH}^+ + \text{CH}$ (ou $\text{C} + \text{H}$)
	$\xrightarrow{14.7\%}$	$\text{H}^+ + \text{O}^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{10.3\%}$	$\text{H}^+ + \text{C}^+ + \text{O}_2 + \text{H}$ (ou $\text{OH} + \text{O}$)
	$\xrightarrow{7.5\%}$	$\text{H}^+ + \text{COH}^+ + \text{O}$
	$\xrightarrow{5.3\%}$	$\text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{H} + \text{OH}$)
	$\xrightarrow{4.3\%}$	$\text{H}^+ + \text{COOH}^+$
	$\xrightarrow{4.1\%}$	$\text{O}^+ + \text{CO}^+ + 2\text{H}$

Seções de choque absoluta de fotoionização e fotodissociação

Utilizando mais um dos procedimentos descritos no Capítulo 3 determinamos as seções de choque de ionização e de fotodissociação do ácido fórmico na região dos raios X moles.

A seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} , e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} , da molécula de ácido fórmico pode ser escrita como:

$$\sigma_{ph-i} = \sigma^+ \frac{PIY_{HCOOH^+}}{100} \quad (4.1)$$

e

$$\sigma_{ph-d} = \sigma^+ \left(1 - \frac{PIY_{HCOOH^+}}{100} \right) \quad (4.2)$$

onde σ^+ é a seção de choque para ionização simples. Ambas seções de choque podem ser vistas na Figura 4.8, em função da energia do fóton. A seção de choque absoluta de absorção obtida por Ishii & Hitchcock (1987) na mesma faixa espectral também é apresentada. Para uma melhor visualização do comportamento de σ_{ph-i} em função da energia, apresentamos uma linha pontilhada contendo a seção de choque de absorção (Ishii & Hitchcock (1987)) re-escalada junto aos dados experimentais. Os valores determinados podem ser vistos na Tabela 4.5.

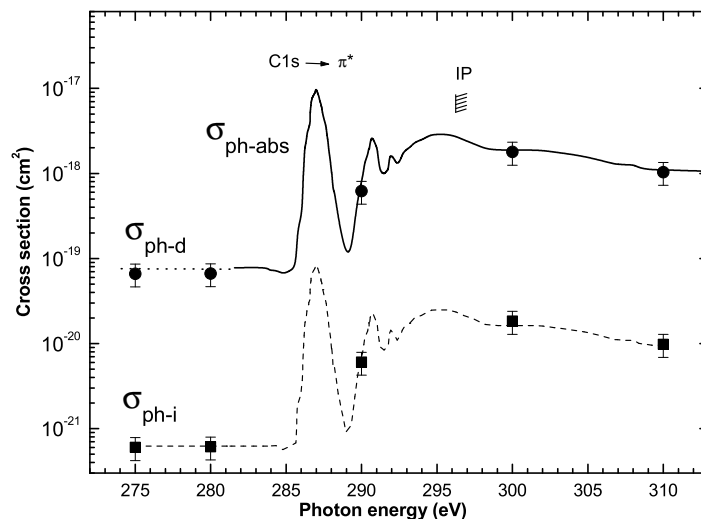


FIGURA 4.8: Seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} (■), e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} (●), da molécula de ácido fórmico em função da energia do fóton. A seção de choque de fotoabsorção, σ_{ph-abs} , obtida por Ishii & Hitchcock (1987) também é mostrada (linha cheia).

TABELA 4.5: Valores obtidos para a seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} , e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} , da molécula de ácido fórmico em função da energia do fóton. O erro experimental estimado é da ordem de 30%. Os valores da seção de choque de fotoabsorção, σ_{ph-abs} , foram obtidos de Ishii & Hitchcock (1987).

fóton (eV)	Seções de choque (cm ²)		
	σ_{ph-d}	σ_{ph-i}	σ_{ph-abs}
275	6.61×10^{-20}	6.02×10^{-22}	$7.00^a \times 10^{-20}$
280	6.64×10^{-20}	6.12×10^{-22}	$7.00^a \times 10^{-20}$
290	6.20×10^{-19}	6.06×10^{-21}	6.42×10^{-19}
300	1.78×10^{-18}	1.83×10^{-20}	1.88×10^{-18}
310	1.03×10^{-18}	9.83×10^{-21}	1.10×10^{-18}

^a dados extrapolados (ver Fig 4.8)

4.2 Ácido acético

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos a partir da fotoionização e fotodissociação da molécula de ácido acético (CH_3COOH) utilizando fótons com energias entre 100 e 310 eV. A amostra foi obtida comercialmente da Sigma-Aldrich com uma pureza superior a 99.5%. Nenhuma purificação posterior foi adotada com exceção do procedimento de sublimação da amostra líquida através de ciclos de congelamento-bombeamento-degelo antes da admissão da amostra, vaporizada pela diferença de pressão, na câmara vácuo.

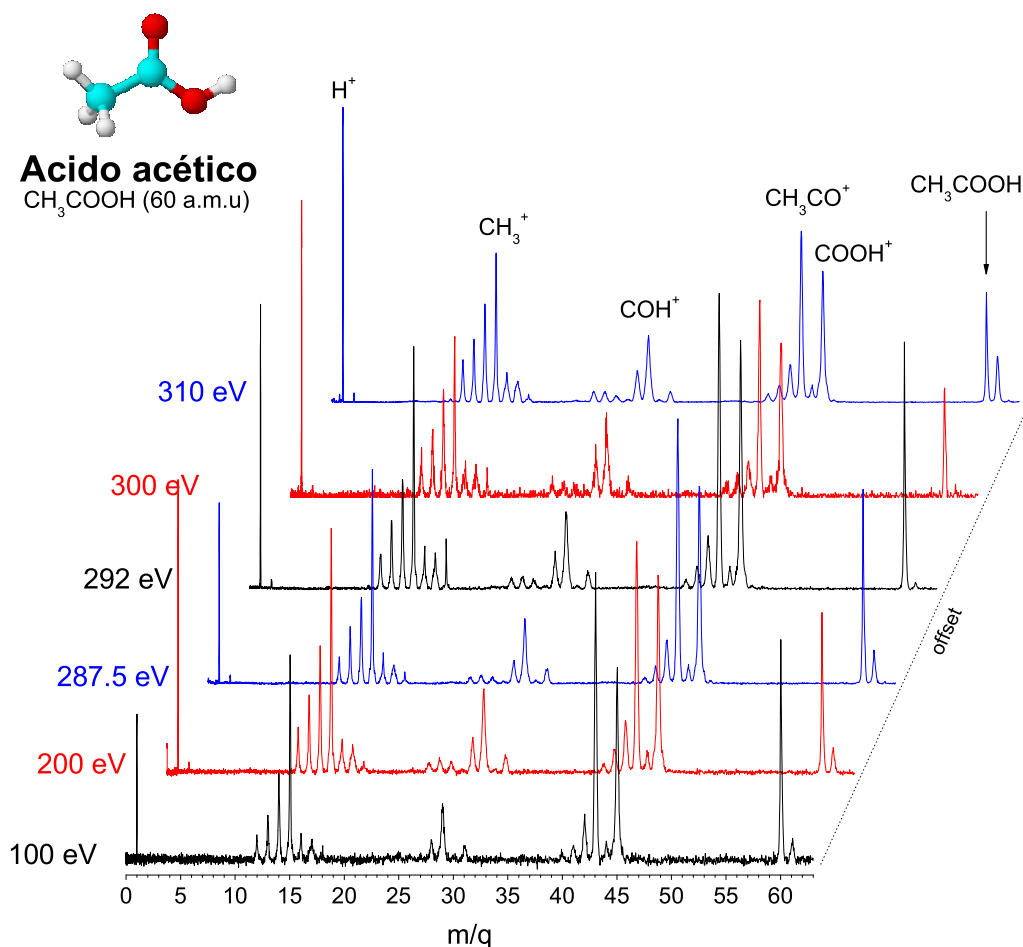


FIGURA 4.9: Espectros de massas (tempo de voo) da molécula de ácido acético obtido com fótons na faixa do raios X moles. As energias dos fótons estão indicadas na figura.

Na Figura 4.9 apresentamos espectros de massas dos fragmentos do ácido acético obtidos a

partir de fótons com energia de 100, 200, 287.5, 292, 300 e 310 eV. Nessa figura podemos verificar que o perfil de fragmentação não apresenta mudanças extremas, com exceção na produção do íon H^+ e do íon molecular CH_3COOH^+ . Os fragmentos iônicos mais produzidos foram os íons CH_3CO^+ e metil (CH_3^+), como a liberação dos fragmentos OH ou COOH neutros, respectivamente, a partir da ruptura da ligação próxima à carbonila durante o processo de dissociação e, os íons carboxil ($COOH^+$) e H^+ .

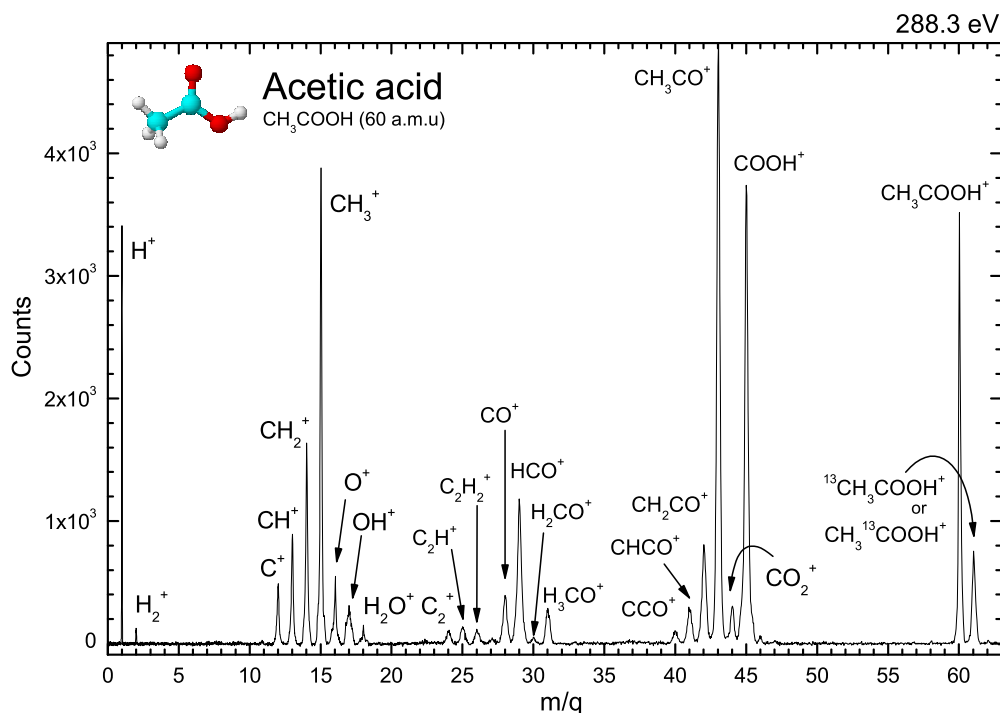


FIGURA 4.10: Espectro de massa da molécula de ácido acético obtido com fótons de 288.3 eV.

A Figura 4.10 mostra o espectro de massa do ácido acético obtido com fótons de 288.3 eV, bem próximo da energia da ressonância $C1s \rightarrow \pi^*$ da ligação $C=O$ em 288.6 eV (Robin et al. 1988). Nesta figura destacamos a presença dos fragmentos do grupo do metil (massas de 12 a 15 u.a.), do grupo do C_2 (24 a 27 u.a.), do grupo do HCO (ou COH) (massas entre 28 e 31 u.a.) e do grupo do CCO (40 a 44 u.a.). As espécies contendo a contribuição isotópica do carbono, $^{13}CH_3COOH^+$ (ou $CH_3^{13}COOH^+$), podem ser vistas na massa 61 u.a.

Os fragmentos CH_3^+ e $COOH^+$ apresentam uma produção bastante similar possivelmente indicando que a dissociação molecular a partir da fotoionização de elétrons da camada interna do carbono não teria uma preferência em relação a qual átomo de carbono seria

o alvo, resultando em ambos fragmentos (cada um sendo uma metade da molécula) com mesma probabilidade de reter a carga. Entretanto, como podemos ver na Figura 4.11 e na Tabela 4.6, há um pequeno aumento ($\leq 20\%$) na produção do íon COOH^+ em relação ao CH_3^+ nas energias dos fótons entre 288 eV e 300 eV. Esse comportamento poderia estar associado com instabilidades estruturais do íon CH_3^+ que o levaria a uma subsequente fragmentação ou, ainda, com a ressonância de carga (ligação dupla) no íon COOH^+ que possivelmente aumentaria sua estabilidade.

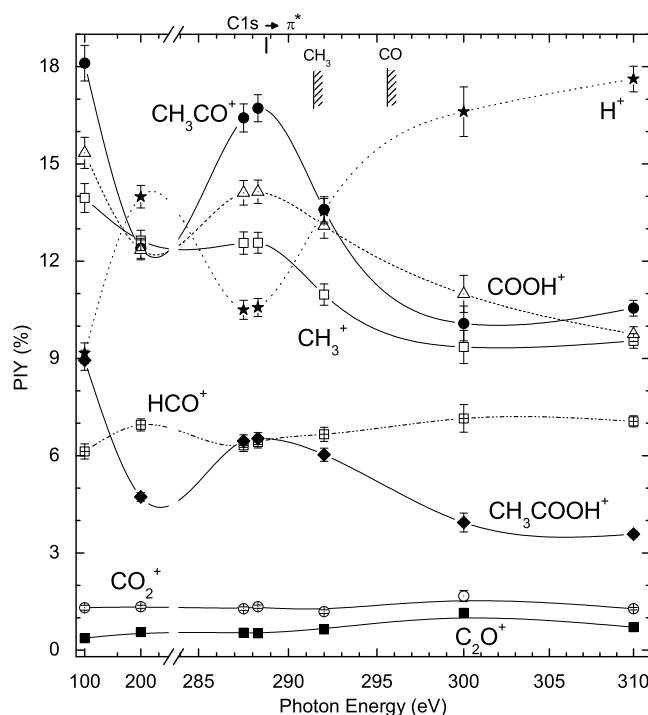


FIGURA 4.11: Produção iônica percentual (PIY) de alguns fragmentos oriundos da dissociação da molécula de ácido acético em função da energia do fóton.

Na Figura 4.11 apresentamos a produção iônica percentual (PIY) de alguns fragmentos oriundos da dissociação da molécula de ácido acético em função da energia do fóton. Observamos um aumento da produção dos fragmentos CH_3CO^+ , COOH^+ , CH_3^+ e do íon molecular CH_3COOH^+ nas proximidades da ressonância $\text{C1s} \rightarrow \pi^*$ do $\text{C}=\text{O}$, seguida por um decréscimo na direção dos fótons de maior energia. Entretanto, os fragmentos HCO^+ e H^+ apresentaram um comportamento contrário, sendo mais produzidos por fótons com energia acima da ressonância, o que indica que estes íons devem ser preferencialmente formados após o decaimento Auger normal. Os fragmentos C_2O^+ (0.9%) e CO_2^+ (1.3%) não apresentaram uma dependência significativa com a energia. A ressonância $\text{C1s} \rightarrow \pi^*$ do $\text{C}=\text{O}$ e os potenciais de ionização de cada carbono também são indicadas. O erro experimental foi menor do que 10%.

Na Figura 4.12 temos uma comparação, de forma análoga como foi feito para o ácido fórmico, entre a produção iônica percentual obtida com fótons na faixa dos raios X (292 eV) e com “fótons” no UV (elétrons de 70 eV). Como o esperado, o íon molecular CH_3COOH^+ foi bem mais destruído (cerca de 70% mais destruído) pelos fótons na faixa dos raios x moles. Entretanto, a produção dos íons CO_2^+ ($\sim 2.7\%$) e H_2CO^+ ($\sim 0.3\%$), ambos decorrentes de processos de recombinação, mostraram-se independente do campo de radiação incidente. Nessa figura notamos que a produção percentual de diversos fragmentos apresenta mudanças, em alguns casos bem significativas como os íons CH_3CO^+ , COOH^+ e HCO^+ . Estes íons mostraram-se cerca de duas vezes mais abundantes no processo de fotodissociação a partir dos fótons UV. Entretanto, variações ainda maiores foram apresentadas pelos íons de massas menores, sendo estes bem mais produzidos por fótons de energias mais altas, como consequência de uma fragmentação molecular mais eficiente. Praticamente nenhuma produção de HCOOH^+ (ácido fórmico ionizado) foi observado na fragmentação a partir de raios X moles e, como podemos ver nas Figuras 4.11 and 4.12, apenas um percentual pequeno deste íon é produzido no UV.

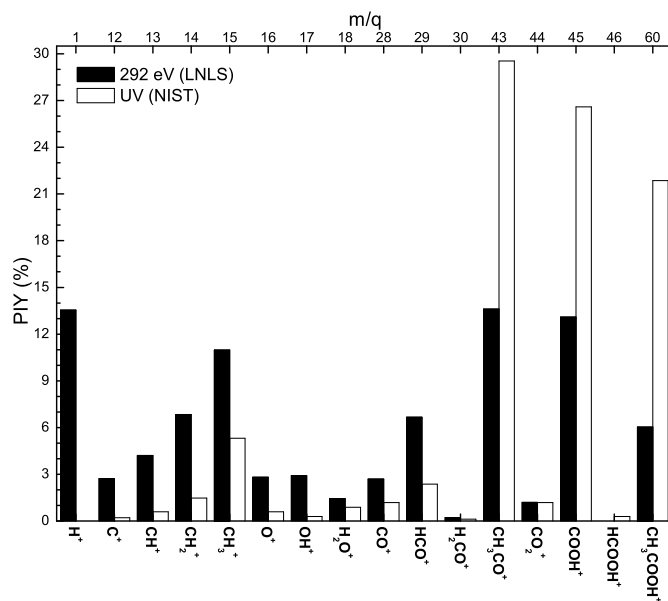


FIGURA 4.12: Comparação entre o percentual de produção iônica (PIY) dos fragmentos oriundos da dissociação do ácido acético por fótons na faixa dos raios X moles e fótons no UV.

As principais espécies iônicas produzidas devido à fotodissociação nas energias próximas à ressonância C1s foram os íons CH_3CO^+ , COOH^+ , CH_3^+ e H^+ . Nas regiões de energias acima dos potenciais de ionização de camada K do carbono, a principal consequência do relaxamento molecular foi a liberação de prótons energéticos ($\sim 3\text{-}5\text{ eV}$) como podemos ver na Figura 4.11.

O PIY e os valores de energia cinética média liberada pelos fragmentos iônicos a partir da dissociação do ácido acético simplesmente ionizado podem ser vistos na Tabela 4.6. Como esperado, observamos mais uma vez que os fragmentos mais leves, H^+ ($m/q=1$ u.a.) e H_2^+ ($m/q=2$ u.a.) apresentaram os maiores valores de energia cinética ($\sim 3\text{--}5$ eV). Ao contrário dos íons produzidos pela fotodissociação do ácido fórmico, fragmentos extremamente energéticos ($U_0 > 10$ eV), geralmente associados à ionização dupla ou múltipla, não foram observados, mesmo em energias de fótons bem elevadas.

TABELA 4.6: Percentual de produção iônica (Partial Ion Yield - PIY) e energia cinética média U_0 liberada pela fotodissociação do ácido acético, em função da energia do fóton. Apenas fragmentos com intensidades maiores do que 0.1 % foram tabulados.

m/q	Fragmentos Atribuição	PIY (%) / U_0 (eV)						
		100 eV	200 eV	287.5 eV	288.3 eV	292 eV	300 eV	310 eV
1	H^+	9.16 / 2.9	14.0 / 2.9	10.5 / 2.9	10.6 / 2.9	13.5 / 3.8	16.6 / 3.8	17.6 / 4.9
2	H_2^+	-	0.59 / 3.0	0.53 / 2.4	0.41 / 1.5	0.58 / 3.6	0.77 / 1.9	0.63 / 3.0
12	C^+	1.98 / 0.24	2.69 / 0.31	2.10 / 0.31	2.08 / 0.24	2.71 / 0.40	3.71 / 0.32	3.66 / 0.50
13	CH^+	3.48 / 0.22	4.47 / 0.22	3.81 / 0.22	3.54 / 0.29	4.20 / 0.29	5.24 / 0.37	4.87 / 0.29
14	$CH_2^+; CO^{++}$	6.71 / 0.21	7.38 / 0.21	6.60 / 0.21	6.54 / 0.20	6.84 / 0.27	7.71 / 0.20	7.61 / 0.34
15	CH_3^+	13.9 / 0.14	12.6 / 0.19	12.6 / 0.10	12.6 / 0.14	10.9 / 0.09	9.35 / 0.14	9.54 / 0.14
16	O^+	2.19 / 0.13	2.88 / 0.37	2.31 / 0.13	2.29 / 0.23	2.81 / 0.13	3.42 / 0.73	3.28 / 0.63
17	OH^+	2.55 / 0.68	2.81 / 1.14	2.34 / 0.79	2.21 / 1.1	2.91 / 0.35	3.26 / 0.69	2.89 / 1.86
18	H_2O^+	0.61 / 0.27	0.76 / 0.12	0.69 / 0.08	0.56 / 0.05	1.43 / 0.05	1.47 / 0.53	0.60 / 0.11
24	C_2^+	-	0.88 / 0.56	0.63 / 0.35	0.58 / 0.48	1.03 / 0.42	1.50 / 0.25	1.17 / 0.56
25	CHC^+	-	1.14 / 0.40	0.89 / 0.40	0.80 / 0.40	1.07 / 0.40	1.50 / 0.95	1.17 / 0.54
26	CH_2C^+	-	0.87 / 0.27	0.68 / 0.23	0.65 / 0.45	0.84 / 0.33	-	0.77 / 0.58
28	CO^+	1.98 / 0.14	2.72 / 0.30	2.26 / 0.26	2.13 / 0.26	2.69 / 0.26	3.96 / 0.10	3.36 / 0.42
29	$COH^+; HCO^+$	6.13 / 0.16	6.95 / 0.25	6.32 / 0.21	6.42 / 0.21	6.66 / 0.29	7.15 / 0.17	7.06 / 0.40
30	$CH_2O^+; CH_3COOH^{++} ?$	1.33 / 0.23	-	0.27 / 0.24	0.55 / 0.05	0.22 / 0.45	-	0.21 / 0.16
31	$CH_3O^+ ?$	-	1.27 / 0.23	1.42 / 0.33	1.41 / 0.27	1.29 / 0.23	1.43 / 0.07	0.92 / 0.27
40	CCO^+	0.37 / 0.01	0.56 / 0.18	0.54 / 0.21	0.52 / 0.22	0.64 / 0.15	1.15 / 0.18	0.71 / 0.18
41	$CHCO^+$	1.17 / 0.12	1.67 / 0.12	1.41 / 0.14	1.39 / 0.18	1.49 / 0.12	1.78 / 0.05	1.59 / 0.24
42	CH_2CO^+	3.47 / 0.09	3.69 / 0.14	3.70 / 0.14	3.63 / 0.11	3.56 / 0.14	3.21 / 0.07	3.31 / 0.17
43	$CH_3CO^+;$	18.1 / 0.06	12.4 / 0.07	16.4 / 0.07	16.7 / 0.07	13.6 / 0.07	10.1 / 0.05	10.6 / 0.06
44	$CO_2^+; CH_3COH^+$	1.31 / 0.03	1.34 / 0.07	1.28 / 0.11	1.34 / 0.11	1.19 / 0.09	1.67 / 0.14	1.28 / 0.11
45	$COOH^+$	15.3 / 0.06	12.4 / 0.08	14.1 / 0.08	14.1 / 0.08	13.1 / 0.05	11.0 / 0.11	9.75 / 0.08
46	$HCOOH^+$	-	-	0.15 / 0.06	0.16 / 0.03	-	-	0.12 / 0.06
60	CH_3COOH^+	8.94 / 0.01	4.73 / 0.01	6.45 / 0.01	6.53 / 0.01	6.03 / 0.01	3.94 / 0.02	3.58 / 0.02
61	$^{13}CH_3COOH^+$	1.13 / 0.02	1.16 / 0.06	1.71 / 0.03	2.26 / 0.03	0.21 / 0.02	-	2.45 / 0.05

4.2.1 Multi-ionização

Os dados do ácido acético obtidos experimentalmente permitiram uma boa análise dos mecanismos de dissociação envolvendo a ionização dupla e tripla do CH_3COOH . Na Figura 4.13 apresentamos um espectro de massas dos fragmentos em coincidência dupla (PE2PICO) da molécula de ácido acético obtido com fótons de 200 eV. Em detalhe, podemos observar uma figura, em forma de barra inclinada, que representa a coincidência entre os íons COOH^+ e CH_3^+ resultado da dissociação molecular em dois corpos carregados (inclinação $\alpha=1$).

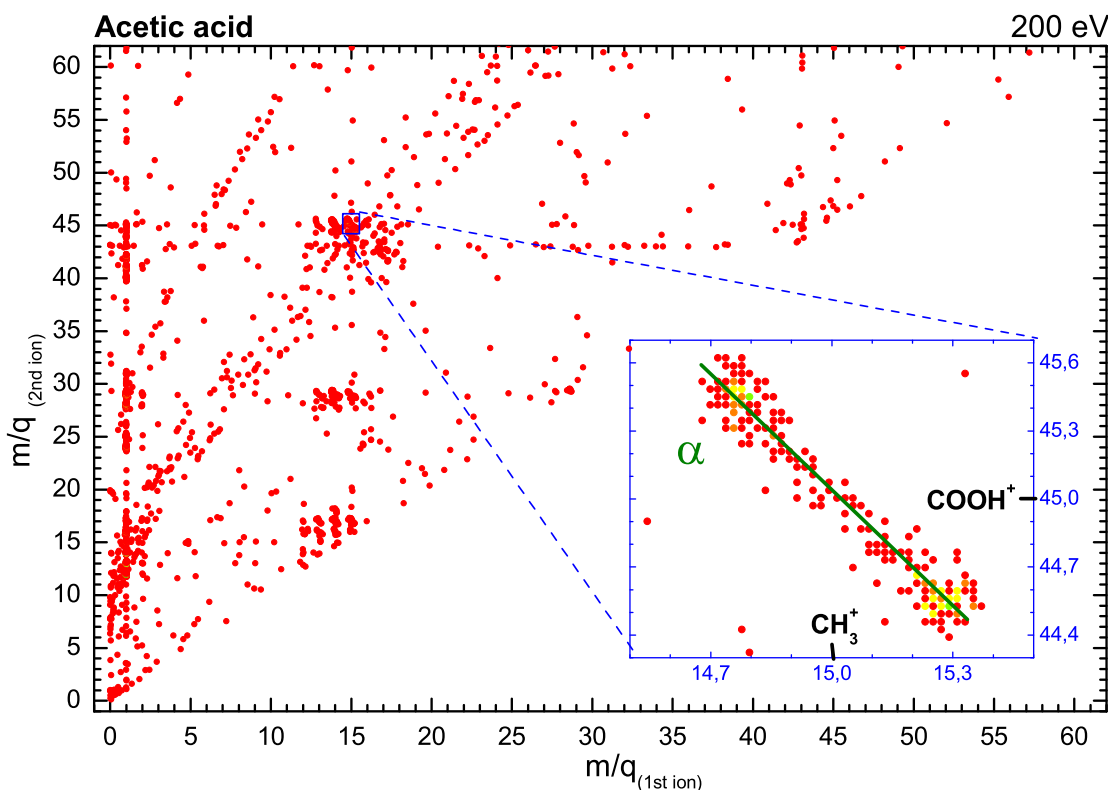


FIGURA 4.13: Espectro massas dos fragmentos em coincidência dupla (PE2PICO) da molécula de ácido acético obtido com fótons de 200 eV. Em detalhe, a figura em forma de barra inclinada representa a coincidência entre os íons COOH^+ e CH_3^+ resultado da dissociação molecular em dois corpos carregados (inclinação $\alpha=1$).

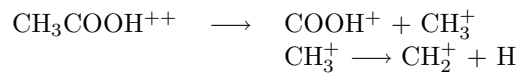
Na Tabela 4.7 apresentamos o percentual de produção iônica de fragmentos em coincidência dupla (Partial Double Coincidence Yield, PDCY), a inclinação da figura de coincidência e energia cinética média U_0 liberada por cada fragmento em coincidência

TABELA 4.7: Percentual de produção iônica de fragmentos em coincidência dupla (Partial Double Coincidence Yield, PDCY) e energia cinética média U_0 liberada por cada fragmento em coincidência dupla, oriundos da fotodissociação do ácido acético, em três regiões de energia dos fótons.

Coincidências		PDCY(%) / inclinação / U_0 1° íon (eV) / U_0 2° íon (eV)		
1° íon	2° íon	200 eV	287 à 292 eV	310 eV
H^+	C^+	12.74 / 0.108 / 6.66 / 0.35	12.5 / -0.067 / 6.66 / 0.35	11.08 / 0.027 / 8.05 / 0.45
H^+	CH^+	11.68 / 0.024 / 4.26 / 0.25	14.2 / -0.071 / 4.26 / 0.13	8.98 / -0.107 / 6.65 / 0.37
H^+	CH_2^+	10.01 / -0.275 / 5.39 / 0.30	13.4 / -0.206 / 4.25 / 0.23	8.83 / -0.047 / 4.26 / 0.30
H^+	CH_3^+	1.73 / -0.080 / 2.81 / 0.11	2.36 / -0.334 / 1.66 / 0.22	2.23 / -0.290 / 3.26 / 0.28
H^+	O^+	7.58 / -0.338 / 4.26 / 1.65	5.12 / -0.486 / 5.39 / 0.93	6.69 / -0.312 / 8.05 / 1.34
H^+	OH^+	1.55 / -1.171 / 5.39 / 0.39	0.64 / -0.454 / 15.7 / 7.89	1.79 / -0.684 / 5.39 / 0.76
H^+	C_2^+	6.09 / -0.109 / 4.26 / 0.47	3.16 / 0.107 / 2.39 / 0.17	4.99 / -0.051 / 8.05 / 0.54
H^+	CHC^+	3.01 / -0.373 / 5.39 / 0.32	1.59 / -0.348 / 4.25 / 0.24	2.56 / -0.259 / 5.39 / 0.52
H^+	CO^+	9.49 / -0.126 / 6.66 / 0.34	8.92 / -0.193 / 4.26 / 0.29	8.04 / -0.044 / 6.66 / 0.29
H^+	COH^+	7.97 / -0.403 / 4.26 / 0.19	10.6 / -0.412 / 4.24 / 0.19	8.45 / -0.153 / 4.26 / 0.33
H^+	CCO^+	1.59 / -0.375 / 6.66 / 0.03	0.91 / -0.743 / 1.66 / 0.17	1.73 / -0.282 / 5.39 / 0.24
H^+	$CHCO^+$	2.93 / -0.471 / 5.39 / 0.20	2.93 / -0.709 / 4.81 / 0.08	2.84 / -0.299 / 5.39 / 0.20
H^+	CH_2CO^+	4.07 / -0.717 / 4.26 / 0.19	4.86 / -0.619 / 3.26 / 0.13	3.60 / -0.335 / 4.26 / 0.16
H^+	CO_2^+	-	0.62 / -0.281 / 3.74 / 0.76	1.27 / 0.028 / 5.39 / 0.18
H^+	$COOH^+$	-	1.22 / -1.991 / 1.66 / 0.04	1.74 / -0.346 / 5.39 / 0.12
CH_2^+	OH^+	1.35 / -1.399 / 0.47 / 7.89	1.48 / -1.756 / 1.06 / 2.245	2.10 / -1.248 / 0.47 / 2.63
CH_2^+	COH^+	1.58 / -0.823 / 3.32 / 0.78	1.11 / -0.880 / 3.32 / 4.42	2.17 / -0.819 / 3.45 / 1.54
CH_2^+	$COOH^+$	2.32 / -0.889 / 9.16 / 1.51	2.48 / -0.966 / 3.71 / 1.24	2.45 / -0.876 / 3.71 / 1.24
CH_3^+	OH^+	1.67 / -1.615 / 0.63 / 2.63	1.38 / -1.575 / 0.53 / 7.89	1.04 / -1.143 / 0.53 / 2.63
CH_3^+	COH^+	-	0.92 / -0.885 / 11.0 / 4.42	1.43 / -0.859 / 2.75 / 1.54
CH_3^+	$COOH^+$	8.08 / -0.994 / 3.96 / 1.33	8.46 / -0.987 / 3.70 / 1.51	3.75 / -0.959 / 3.96 / 1.42

dupla, oriundos da fotodissociação do ácido acético, em três energias de fótons, 200 eV (abaixo da borda do carbono), 288 eV (próximo a ressonância) e 310 eV (acima da borda do carbono). Apenas fragmentos com intensidades maiores do que 1 % foram tabulados. O erro experimental estimado foi de menor do que 10% conforme o procedimento descrito no Capítulo 3. A partir dessa tabela, é possível verificar que em alguns casos a inclinação da figuras de coincidência entre um determinado par de íons varia bastante em função da energia do fóton. Segundo Simon et al. (1993), esta inclinação está associada com o tipo de mecanismo envolvido na dissociação molecular e sua variação com a energia indica que novos caminhos de dissociação passam a ser efetivos com o aumento da energia dos fótons.

No caso da dissociação da molécula de ácido acético duas vezes ionizada com a liberação dos fragmentos iônicos CH_2^+ e $COOH^+$, cerca de 2.5 % dos casos, pudemos verificar que o mecanismo de dissociação independe da energia. O mecanismo de dissociação identificado neste processo foi o decaimento secundário,

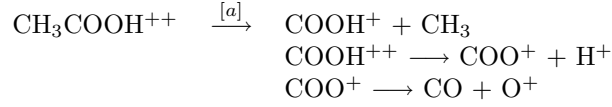


cujos modelos de dissociação molecular apresentados no Capítulo 3, apresentou um valor da inclinação teórica da figura de coincidência de $\alpha_{teo.} = -0.933$. Os valores experimentais,

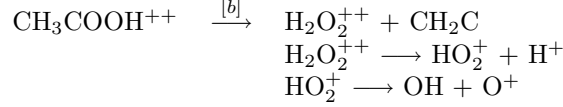
apesar de apresentarem uma leve variação em função da energia do fóton, $\alpha_{exp.} = -0.889$ para a os fótons em 200 eV, $\alpha_{exp.} = -0.965$ para os fótons entre 287.5 à 292 eV e $\alpha_{exp.} = -0.876$ para os fótons de 310 eV, representaram bem esse mecanismo.

Entretanto, nos canais envolvendo a liberação do par de fragmentos iônicos H^+ e O^+ verificamos em ambas as faixas de energia estudadas, o mecanismo preferencial de dissociação foi o decaimento secundário após separação atrasada de cargas, apesar de envolver diferentes fragmentos intermediários em função da energia como vemos abaixo:

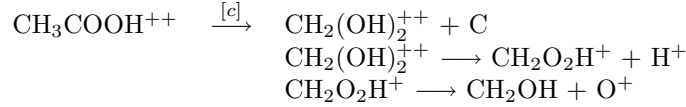
Ionização por fótons de 200 eV



Ionização por fótons de 287.5 a 292 eV



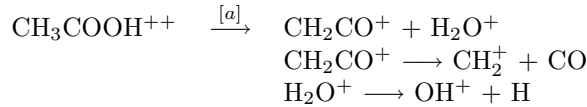
Ionização por fótons de 310 eV



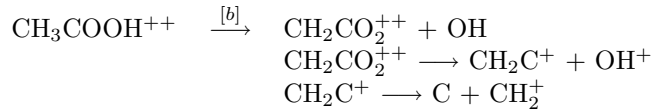
onde os valores de inclinação experimentais e teóricos foram [a] $\alpha_{exp.} = -0.338$ e $\alpha_{teo.} = -0.364$, [b] $\alpha_{exp.} = -0.486$; $\alpha_{teo.} = -0.485$ e [c] $\alpha_{exp.} = -0.312$; $\alpha_{teo.} = -0.340$.

No caso do dissociação do CH_3COOH^{++} envolvendo a liberação dos íons CH_2^+ e OH^+ identificamos os seguintes mecanismos:

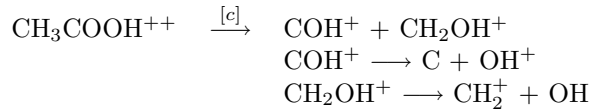
Ionização por fótons de 200 eV



Ionização por fótons de 287.5 a 292 eV



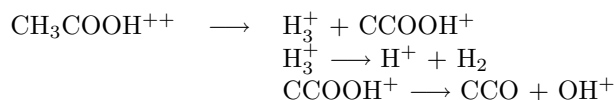
Ionização por fótons de 310 eV



onde [a] Decaimento secundário competitivo ($\alpha_{exp.} = -1.398$ e $\alpha_{teo.} = -1.417$), [b] Decaimento secundário após separação atrasada de cargas ($\alpha_{exp.} = -1.756$ e $\alpha_{teo.} = -1.855$) e [c] Decaimento secundário em competição ($\alpha_{exp.} = -1.248$ e $\alpha_{teo.} = -1.297$).

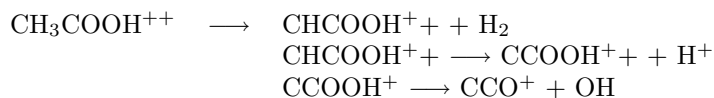
Quando a dissociação ocorre com ruptura de uma ligação molecular produzindo apenas dois fragmentos, por conservação de momento, a inclinação da figura de coincidência do par de íons observados num espectro PE2PICO é igual a -1 (ou devido ao erro experimental próximo de -1). Esse tipo de processo, identificado na dissociação molecular com a liberação dos fragmentos CH_3^+ e COOH^+ , pode ser visto na última linha da Tabela 4.7.

Na região de energia dos fótons próximo às ressonâncias C1s foi possível, ainda, identificar mais quatro mecanismos de dissociação. Em um dos mecanismos, identificado como decaimento secundário em competição, a primeira via de dissociação levou à produção do íon H_3^+ , que decaiu nas espécies mais estáveis H^+ e H_2 , como vemos a seguir:



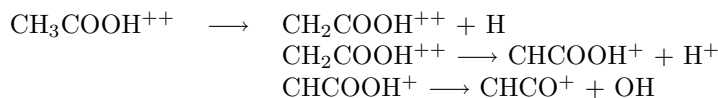
Nesse caso a inclinação teórica $\alpha_{teo.} = -0.451$ se aproximou bastante ao valor experimental $\alpha_{exp.} = -0.449$. Uma das espécies neutras produzidas por este processo foi o radical CCO .

Em outro mecanismo de dissociação, a espécie iônica CCO^+ foi uma das espécies produzidas:

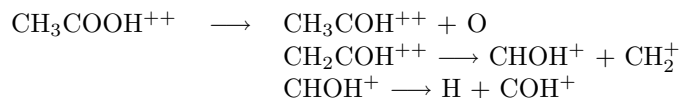


O processo em questão, identificado como dissociação secundária após separação atrasada de cargas, teve um valor de inclinação teórica $\alpha_{teo.} = -0.702$ enquanto que o valor experimental foi de teórica $\alpha_{teo.} = -0.743$.

Os outros dois mecanismos foram identificado como decaimento secundário após separação atrasada de cargas:



cujos valores da a inclinação teórica $\alpha_{teo.} = -0.707$ e experimental $\alpha_{exp.} = -0.708$ foram bastante semelhantes e,



com $\alpha_{teo.} = -0.966$ e $\alpha_{exp.} = -0.880$.

O percentual de produção iônica de fragmentos em coincidência tripla (Partial Triple Coincidence Yield, PTCY) oriundos da fotodissociação do ácido acético em três regiões

de energia dos fótons, pode ser visto na Tabela 4.8. O erro experimental estimado foi de menor do que 20%. A partir da tabela é possível verificar que dependendo da energia do fóton a principal via de dissociação oriunda da ionização tripla do ácido acético varia. Em energias próximas a 200 eV o principal canal de dissociação envolveu os ions H^+ , CH_2^+ , CO^+ . Enquanto que nas energias dos fótons próximo as ressonâncias e acima do potencial de ionização, os ions envolvidos foram H^+ , O^+ , C_2^+ e H^+ , C^+ , O^+ , respectivamente. Todos os canais de dissociação do CH_3COOH^{+++} detectados envolveram a liberação de prótons energéticos.

TABELA 4.8: Percentual de produção iônica de fragmentos em coincidência tripla (Partial Triple Coincidence Yield, PTCY) oriundos da fotodissociação do ácido acético, em três regiões de energia dos fótons.

Coincidências			PTCY(%)		
1° íon	2° íon	3° íon	200 eV	287 à 292 eV	310 eV
H^+	C^+	CH_2^+	8.33	-	3.89
H^+	C^+	O^+	10.0	10.3	14.5
H^+	C^+	OH^+	-	-	2.59
H^+	C^+	CO^+	11.7	-	7.77
H^+	C^+	$COOH^+$	6.67	-	-
H^+	CH^+	CH_3^+	5.00	-	-
H^+	CH^+	O^+	6.67	12.8	6.48
H^+	CH^+	OH^+	8.33	-	4.15
H^+	CH^+	CO^+	6.67	10.3	6.48
H^+	CH^+	COH^+	5.00	-	4.92
H^+	CH^+	$COOH^+$	-	12.8	-
H^+	CH_2^+	O^+	6.67	-	3.89
H^+	CH_2^+	OH^+	-	-	3.11
H^+	CH_2^+	CO^+	11.7	12.8	3.37
H^+	CH_2^+	COH^+	-	-	2.59
H^+	CH_2^+	COO^+	-	-	2.85
H^+	CH_2^+	$COOH^+$	-	-	5.44
H^+	O^+	C_2^+	8.33	25.6	10.4
H^+	O^+	CHC^+	5.00	7.69	3.11
H^+	O^+	CO^+	-	7.69	-
H^+	O^+	COH^+	-	-	2.59
H^+	O^+	CCO^+	-	-	2.85
H^+	O^+	$CHCO^+$	-	-	3.63
H^+	OH^+	CO^+	-	-	2.59
H^+	CO^+	COH^+	-	-	2.85

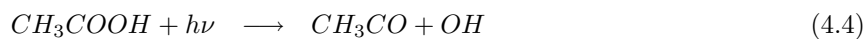
4.2.2 Implicações astroquímicas

Caminhos de fotodissociação

Como discutido no Capítulo 1, o íon CH_3CO^+ foi sugerido por Huntress & Mitchell (1979) como sendo uma das espécies precursoras do ácido acético. Entretanto, como esse íon foi uma das espécies mais produzidas a partir da fotodissociação do ácido acético, o contínuo ciclo de formação-destruição desta molécula no meio interestelar teria um papel semelhante a um processo catalítico de transformação de moléculas de água em $\text{OH} + \text{O}$ ou $(\text{O} + 2\text{H})$ o que possivelmente reduziria a quantidade de H_2O na forma gasosa na região segundo a reação:



O ácido acético é o segundo ácido carboxílico mais simples. Seu processo de dissociação no UV tem sido estudado tanto sob o ponto de vista teórico quanto experimental. Com relação aos produtos estáveis oriundos da fotólise em fase gasosa na região do UV, foram sugeridos diversos caminhos de dissociação possíveis (Fang et al. 2002; Mackie & Doolan 1984; Satio et al. 1990; Blake & Jackson 1969; Ausloss & Steacie 1955):



O principal caminho da fotodissociação do ácido acético no UV ocorre através da reação 4.4 com a liberação dos radicais CH_3CO e OH . Segundo Hunnicutt et al. (1989), as reações 4.5 e 4.6 também poderiam levar aos produtos $\text{CH}_3 + \text{CO} + \text{OH}$. O autor também verificou que a distribuição isotrópica do radical OH e a fluorescência da molécula pai indicam um processo de dissociação razoavelmente lento.

Maçôas et al. (2004), estudaram experimentalmente e teoricamente o comportamento do ácido acético sobre a influência de fótons UV em fase gelo. A fotólise UV do ácido acético numa matrix de argônio revelou produtos bem diferentes dos encontrados na fase gasosa sob o mesmo regime de radiação ionizante. Cerca de 37% de fotodissociação molecular originou o complexo $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$, 17% resultou na produção de H_2CO e H_2 , 20% produziu um complexo quaternário $2\text{CO} + 2\text{H}_2$ e, por fim, cerca de 21% do ácido acético dissociou em $\text{CO} + \text{CH}_4$. O ceteno (CH_2CO), um dos principais produtos da decomposição térmica foi detetado em pequenas quantidades ($\leq 5\%$). A razão CO/CO_2 dos fragmentos produzido foi de ~ 5 . A Figura 4.14 ilustra o cenário de fotodissociação UV em fase gelo do ácido acético proposto por Maçôas et al. (2004). De acordo com os

autores, o produtos finais são regidos principalmente pela recombinação entre os radicais, como resultado do aprisionamento dentro da matrix de Ar.

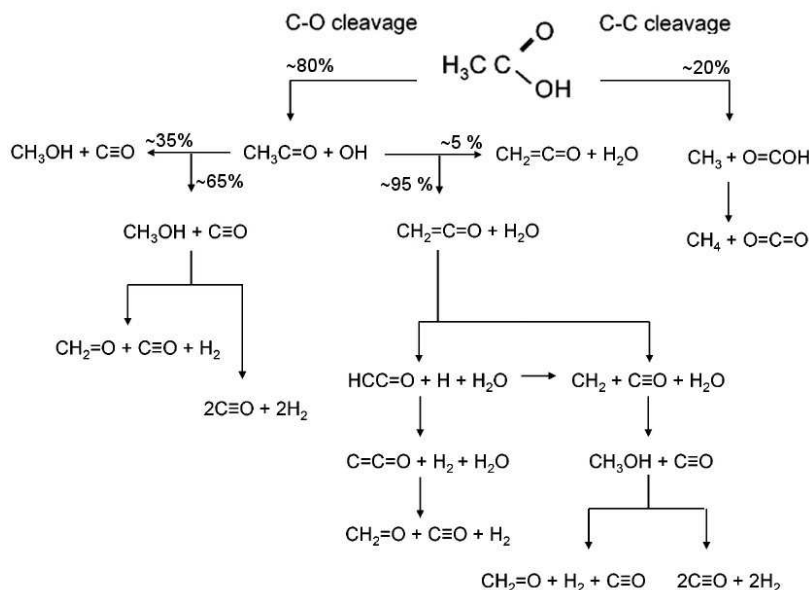


FIGURA 4.14: Canais de foto-decomposição do ácido acético em fase gelo pela radiação ultravioleta. Ver detalhes no texto. (adaptado de Maçôas et al. 2004)

Bernstein et al. (2004), num outro estudo experimental em fase gelo da molécula de ácido acético em matrizes de Ar e de água, determinaram o tempo de meia-vida na presença do campo de radiação UV. Os autores revelaram uma sobrevivência molecular relativamente baixa (grande geração de fotoprodutos) quando comparada com outras moléculas orgânicas como a aminoacetonitrila ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CN}$). O experimento em laboratório demonstrou que as nitrilas orgânicas sobrevivem cerca de cinco a dez vezes mais do que os seus ácidos correspondentes quando expostos ao campo de radiação UV.

O presente manuscrito apresenta as principais diferenças entre os fotoprodutos do ácido acético oriundos da ionização provocada por fótons UV e por fótons na faixa dos raios X moles. A fotoionização de elétrons de camada interna pode produzir instabilidades na estrutura molecular (rearranjo entre os núcleos) levando a dissociação em canais bem peculiares. A partir da Tabela 4.6 foi possível determinar os principais caminhos de fotodissociação molecular a partir da ionização simples da molécula de ácido acético na região dos raios X moles. Esses caminhos de fotodissociação são apresentados, de forma resumida, na Tabela 4.9. O principal caminho de fotodissociação leva a produção do radical acetil ionizado (CH_3CO^+) devido à ruptura da ligação C-O na carbonila com a consequente liberação do radical OH.

Herbst & Leung (1986), a partir de modelos teóricos em fase gasosa em regiões do meio interestelar, propuseram diversos caminhos de formação de moléculas complexas. Grande

parte das reações ion-molécula sugeridas envolviam os íons C^+ , C_2^+ , CH^+ , OH^+ , CO^+ , CH_2^+ , H_2O^+ , HCO^+ , C_2H^+ , CO_2^+ , CH_3^+ . Num outro conjunto de reações do tipo associação radiativa os íons C^+ , CH_3^+ , HCO^+ produzem espécies com maior complexidade molecular. Em uma das reações, por exemplo, o íon HCO^+ juntamente com metano tem como produto o acetaldeído (CH_3CHO) interestelar:

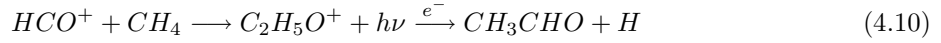
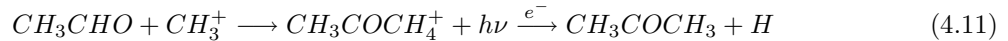


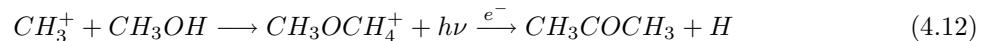
TABELA 4.9: Principais caminhos de fotodissociação do ácido acético a partir da ionização simples por fótons de energias entre 100 e 310 eV.

$CH_3COOH + h\nu \longrightarrow$	$CH_3COOH^+ + e^-$
CH_3COOH^+	$\xrightarrow{14.1\%} CH_3CO^+ + OH \text{ (ou } O + H)$
	$\xrightarrow{13.1\%} H^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{12.8\%} COOH^+ + CH_3 \text{ (ou } CH_2 + H)$
	$\xrightarrow{11.6\%} CH_3^+ + COOH \text{ (ou } CO_2 + H; CO + OH)$
	$\xrightarrow{7.1\%} CH_2^+ + HCOOH \text{ (ou } H + COOH)$
	$\xrightarrow{6.7\%} COH^+ + CH_3 + O$
	$\xrightarrow{4.2\%} CH^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{3.5\%} CH_2CO^+ + H_2O \text{ (ou } OH + H)$
	$\xrightarrow{2.7\%} CO^+ + CH_3 + OH$
	$\xrightarrow{2.7\%} O^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{2.7\%} OH^+ + CH_3CO \text{ (ou } CH_3 + CO)$
	$\xrightarrow{1.5\%} CHCO^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{1.4\%} CO_2^+ + H + CH_3 \text{ (ou } CH_2 + H)$

Combes et al. (1987) sugeriram que a molécula de acetona (CH_3COCH_3), presente na região de Sgr B2, também poderia ser formada a partir de uma reação do tipo associação radiativa envolvendo o radical CH_3^+ com o acetaldeído interestelar seguido por dissociação recombinativa com elétrons livres da região:



Uma outra associação radiativa seguida por dissociação recombinativa foi sugerida por Herbst & Leung (1986) para formar o mais simples dos éteres. Nesse caso, mais uma vez o radical metil ionizado reage com a molécula de metanol produzindo o eter dimetilico (CH_3COCH_3)



Os trabalhos acima destacam a importância das reações envolvendo espécies ionizados para o aumento da complexidade das moléculas no meio interestelar. Dessa forma, o conhecimento dos fotoprodutos de moléculas orgânicas grandes como no caso da dissociação

TABELA 4.10: Principais caminhos de fotodissociação do ácido acético a partir da ionização dupla por fótons de energias entre 100 e 310 eV.

$\text{CH}_3\text{COOH} + h\nu$	$\longrightarrow$	$\text{CH}_3\text{COOH}^+ + e^-$
CH_3COOH^+	$\xrightarrow{\text{Auger}}$	$\text{CH}_3\text{COOH}^{++} + e^-$
$\text{CH}_3\text{COOH}^{++}$	11.6% $\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{C}^+ + \text{neutros}$
	10.0% $\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{CH}^+ + \text{neutros}$
	9.7% $\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{COOH}$ (ou $\text{CO} + \text{OH}$)
	8.8% $\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{COH}^+ + \text{neutros}$
	8.4% $\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{CO}^+ + \text{neutros}$
	6.7% $\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{O}^+ + \text{neutros}$
	5.0% $\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{C}_2^+ + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{OH} + \text{H}$)
	4.9% $\longrightarrow$	$\text{CH}_3^+ + \text{COOH}^+$
	3.9% $\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{CH}_2\text{CO}^+ + \text{OH}$ (ou $\text{O} + \text{H}$)
	2.9% $\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{CHCO}^+ + \text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{OH} + \text{H}$)
	2.6% $\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{CHC}^+ + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{OH} + \text{H}$)
	2.5% $\longrightarrow$	$\text{CH}_3^+ + \text{COOH}^+$
	2.2% $\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{CH}_3^+ + \text{CO}_2$ (ou $\text{CO} + \text{O}$)
	2.0% $\longrightarrow$	$\text{CH}_2^+ + \text{COH}^+ + \text{OH}$ (ou $\text{O} + \text{H}$)
	1.9% $\longrightarrow$	$\text{CH}_2^+ + \text{OH}^+ + \text{HCO}$ (ou $\text{CO} + \text{H}$)
	1.7% $\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{OH}^+ + \text{neutros}$
	1.6% $\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{CCO}^+ + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{OH} + \text{H}$)
	1.6% $\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{COOH}^+ + \text{CH}_2$ (ou $\text{CH} + \text{H}$)
	1.3% $\longrightarrow$	$\text{CH}_3^+ + \text{COH}^+ + \text{O}$
	1.2% $\longrightarrow$	$\text{CH}_3\text{C}^+ + \text{OOH}^+$
	1.1% $\longrightarrow$	$\text{H}^+ + \text{CO}_2^+ + \text{CH}_3$ (ou $\text{CH}_2 + \text{H}$)

do ácido acético é de extrema relevância para a compreensão da química das regiões de formação estelar.

A ausência de outros fragmentos duplamente ionizados no espectro PEPICO do ácido acético indica que a molécula quando duplamente ionizada dissocia preferencialmente pelo processo de separação de cargas.

A partir da Tabela 4.9 observamos ainda que um dos principais caminhos de dissociação do ácido acético simplesmente ionizado se dá através da ruptura da ligação C-C, ora liberando o CH_3^+ e ora o COOH^+ . Entretanto, a produção do íon COOH^+ (12.8%) exibe um leve aumento em relação a do íon CH_3^+ (11.6%). Este excesso pode estar associado com uma maior estabilidade da espécie COOH^+ devido a ressonância da ligação dupla (processo de migração de carga; ver Silverstein & Webster 1998 para maiores detalhes) ou ainda devido a uma possível dissociação do CH_3^+ em fragmentos menores.

Nas Tabelas 4.10 e 4.11 podemos ver os principais caminhos de dissociação ($> 1\%$) extraídos dos espectros de coincidência dupla PE2PICO e tripla PE3PICO, respectivamente. Um dos principais resultados é a detecção do H^+ em praticamente todos os caminhos de dissociação. Este fato pode ser consequência do fato que apesar do alvo da ionização ser os elétrons de camada interna do carbono, após rearranjos eletrônicos a carga acaba se movendo para algum átomo de H. A partir desse processo, um numero razoável de protons energéticos poderia ser introduzido nas PDRs. Com no caso do ácido fórmico, as grandes energias cinéticas adquiridas por esses protons devido a processos Coulombianos “explosivos” teriam um papel considerável num possível aquecimento extra da região. Além disso, esses íons poderiam provocar reações secundárias com outras moléculas da região, onde processos como transferência de carga e associação radiativa e dissociação poderiam ocorrer (ver reações contidas em Herbst & Leung 1986).

TABELA 4.11: Principais caminhos de fotodissociação do ácido acético a partir da ionização tripla por fótons de energias entre 100 e 310 eV.

$CH_3COOH + h\nu$	$\longrightarrow$	$CH_3COOH^+ + e^-$
CH_3COOH^+	<i>Auger</i> $\longrightarrow$	$CH_3COOH^{+++} + 2e^-$
CH_3COOH^{+++}	$\xrightarrow{13.2\%}$	$H^+ + C^+ + O^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{10.8\%}$	$H^+ + O^+ + C_2^+ + H + H_2O$ (ou $OH + H$)
	$\xrightarrow{7.4\%}$	$H^+ + C^+ + CO^+ + H + H_2O$ (ou $OH + H$)
	$\xrightarrow{6.7\%}$	$H^+ + CH^+ + O^+ + H + COH$ (ou $CO + H$)
	$\xrightarrow{6.4\%}$	$H^+ + CH^+ + CO^+ + H_2O$ (ou $OH + H$)
	$\xrightarrow{4.8\%}$	$H^+ + CH_2^+ + CO^+ + OH$ (ou $O + H$)
	$\xrightarrow{4.5\%}$	$H^+ + CH^+ + OH^+ + COH$ (ou $CO + H$)
	$\xrightarrow{4.1\%}$	$H^+ + CH_2^+ + O^+ + COH$ (ou $CO + H$)
	$\xrightarrow{3.8\%}$	$H^+ + C^+ + CH_2^+ + O + OH$ (ou $O + H$)
	$\xrightarrow{3.6\%}$	$H^+ + OH^+ + CHC^+ + OH$ (ou $O + H$)
	$\xrightarrow{3.1\%}$	$H^+ + CH_2^+ + OH^+ + CO$ (ou $C + O$)
	$\xrightarrow{2.9\%}$	$H^+ + C^+ + COH^+ + H_2O$ (ou $OH + H$)
	$\xrightarrow{2.9\%}$	$H^+ + C^+ + OH^+ + CH_2O$ (ou $CO + H + H$)
	$\xrightarrow{2.9\%}$	$H^+ + CH^+ + COOH^+ + H$
	$\xrightarrow{2.9\%}$	$H^+ + O^+ + CHCO^+ + H_2$ (ou $H + H$)
	$\xrightarrow{2.7\%}$	$H^+ + CO^+ + HCO^+ + H_2$ (ou $H + H$)
	$\xrightarrow{2.5\%}$	$H^+ + O^+ + CCO^+ + H + H_2$ (ou $H + H$)
	$\xrightarrow{2.3\%}$	$H^+ + O^+ + COH^+ + CH_2$ (ou $CH + H$)
	$\xrightarrow{2.1\%}$	$H^+ + CH_2^+ + COH^+ + O$
	$\xrightarrow{2.1\%}$	$H^+ + O^+ + CO^+ + CH_3$ (ou $CH_2 + H$)
	$\xrightarrow{2.1\%}$	$H^+ + OH^+ + CO^+ + CH_2$ (ou $CH + H$)
	$\xrightarrow{1.9\%}$	$H^+ + C^+ + COOH^+ + H_2$ (ou $H + H$)
	$\xrightarrow{1.9\%}$	$H^+ + C^+ + CH^+ + O + H_2O$ (ou $OH + H$)

Um outra alternativa para justificar este excesso na produção do $COOH^+$ seria a presença de ressonâncias para orbitais excitados envolvendo os elétrons de camada interna

do carbono da carboxila na região logo acima do potencial de ionização do carbono do grupo metil (291.6 eV), cerca de 5 eV menor do que para o outro carbono (ver Robin et al. 1988). Este cenário levaria a uma pequena preferência, no processo de fotoionização de camada interna, para o carbono na carboxila, resultando na retenção da carga por esse fragmento após dissociação.

Uma das principais características da ionização dupla e tripla do ácido acético é a liberação de um próton bastante energético (5-8 eV, ver tabela ??). Junto a estes prótons, ions reativos como C^+ , CH^+ , C_2^+ , CO^+ e O^+ também podem ser produzidos. Cerca de 10% da fotoionização dupla do ácido acético produz a radical carboxílico neutro $COOH$ e cerca de 5% está associada com a produção de água após rearranjo intramolecular. Entretanto, a produção de água parece ser um pouco mais eficiente nos processos a partir da fotoionização tripla como pode ser visto na Tabela 4.11

Seções de choque absoluta de fotoionização e fotodissociação

Mais uma vez assumindo um rendimento de fluorescência extremamente baixo, devido ao pequeno número atômico do carbono (ver Capítulo 2), juntamente com uma insignificante produção de fragmentos aniônicos, adotamos que todos os fotos absorvidos levam à produção de espécies catiônicas, na presente faixa de radiação dos fótons incidentes.

A seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} , e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} , da molécula de ácido acético pode ser escrita como

$$\sigma_{ph-i} = \sigma^+ \frac{PIY_{CH_3COOH^+}}{100} \quad (4.13)$$

e

$$\sigma_{ph-d} = \sigma^+ \left(1 - \frac{PIY_{CH_3COOH^+}}{100} \right) \quad (4.14)$$

onde σ^+ é a seção de choque para ionização simples do ácido acético. Ambas seções de choque podem ser vistas na Figura 4.15, em função da energia do fóton. A seção de choque absoluta de absorção obtida por Robin et al. (1988) também é apresentada. Para uma melhor visualização do comportamento de σ_{ph-i} , apresentamos junto aos dados experimentais uma linha pontilhada exibido a tendência (spline) dos pontos em função da energia. Os valores determinados podem ser vistos na tabela 4.12.

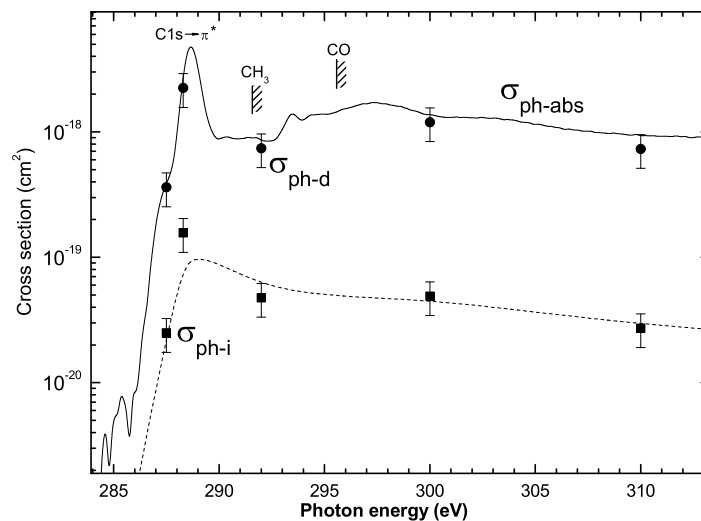


FIGURA 4.15: Seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} (■), e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} (●), da molécula de ácido fórmico em função da energia do fóton. A seção de choque de fotoabsorção, σ_{ph-abs} , obtida por Robin et al. (1988) também é mostrada (linha cheia).

TABELA 4.12: Valores obtidos para a seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} , e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} , da molécula de ácido acético em função da energia do fóton. A incerteza experimental estimada é da ordem de 30%. Os valores da seção de choque de fotoabsorção, σ_{ph-abs} , foram obtidos de Robin et al. (1988).

fóton (eV)	Seções de choque (cm ²)		
	σ_{ph-d}	σ_{ph-i}	σ_{ph-abs}
285	3.61×10^{-19}	2.49×10^{-20}	4.12×10^{-19}
288.3	2.23×10^{-18}	1.56×10^{-19}	2.58×10^{-18}
292	7.40×10^{-19}	4.75×10^{-20}	8.52×10^{-19}
300	1.19×10^{-18}	4.89×10^{-20}	1.37×10^{-18}
310	7.32×10^{-18}	2.72×10^{-20}	9.31×10^{-19}

4.3 Metanol

Nesta seção segue os resultados obtidos a partir da fotoionização e a fotodissociação molecular da molécula de metanol (CH_3OH) utilizando fótons com energias entre 100 e 310 eV. A amostra foi obtida comercialmente (Sigma-Aldrich) com uma pureza superior a 99.5%. Como nos casos anteriores, nenhuma purificação posterior foi adotada com exceção do procedimento de sublimação da amostra líquida através de ciclos de congelamento-bombeamento-degelo antes da admissão da amostra, vaporizada pela diferença de pressão, na câmara vácuo.

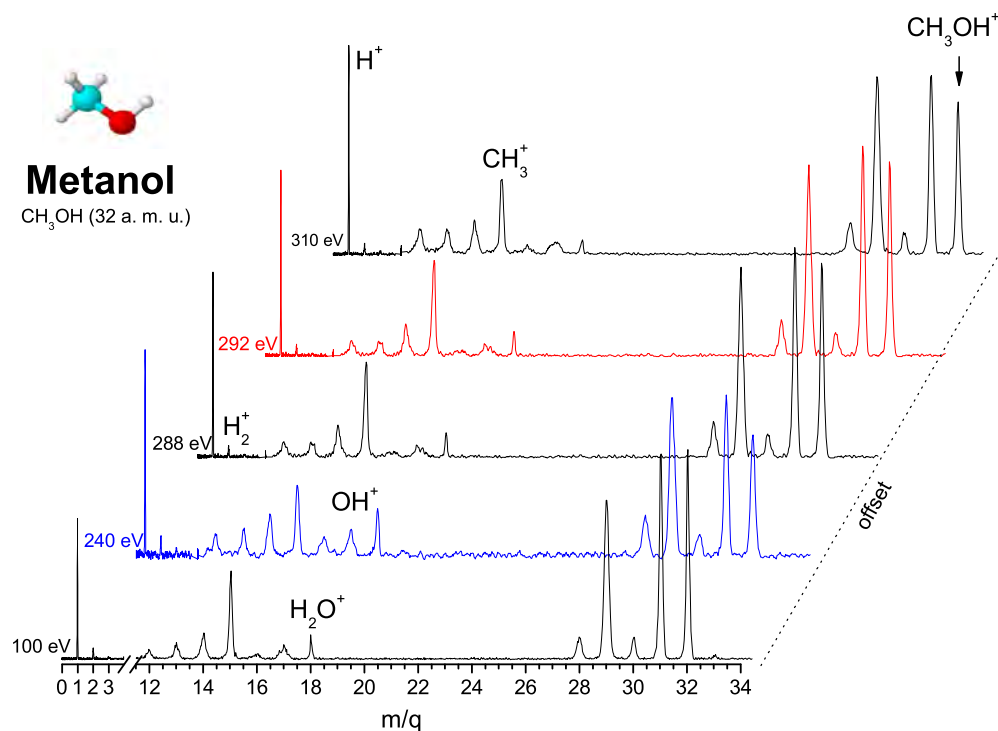


FIGURA 4.16: Espectros de massas (tempo de voo) da molécula de metanol obtido com fótons na faixa do raios X moles. As energias dos fótons estão indicadas na figura.

Na Figura 4.16 apresentamos o espectro de massa dos fragmentos do metanol obtidos a partir de fótons de energias 100, 240, 288, 292 e 310 eV. Nessa figura podemos verificar que o perfil de fragmentação não apresentou mudanças significativas nas regiões de energia de fótons estudadas, com exceção da produção dos íons H^+ , COH^+ e do íon molecular (CH_3OH^+). A produção dos íons H^+ e COH^+ parece ter um aumento com a energia do fóton e, como o esperado, a sobrevivência do íon molecular diminui à medida que aumentamos a energia da radiação.

A identificação dos fragmentos oriundos da fotodissociação do metanol com fótons de 288 eV, próximo à ressonância $C1s \rightarrow 3s$ em 287.9 eV (Prince et al. 2003) pode ser vista na Figura 4.17. Nessa figura, percebemos que o fragmento iônico CH_2OH^+ é o mais produzido, seguido pelos íon H^+ , COH^+ e o íon molecular. Diversos íons são formados a partir de recombinação intramolecular com o caso do H_2^+ , H_3^+ e H_2O^+ . O PIY do íon CH_3^+ é cerca de 4 vezes a do íon OH^+ , mostrando que, após a ruptura da ligação C-O, a carga do complexo ionizado prefere ficar localizada no grupo metil.

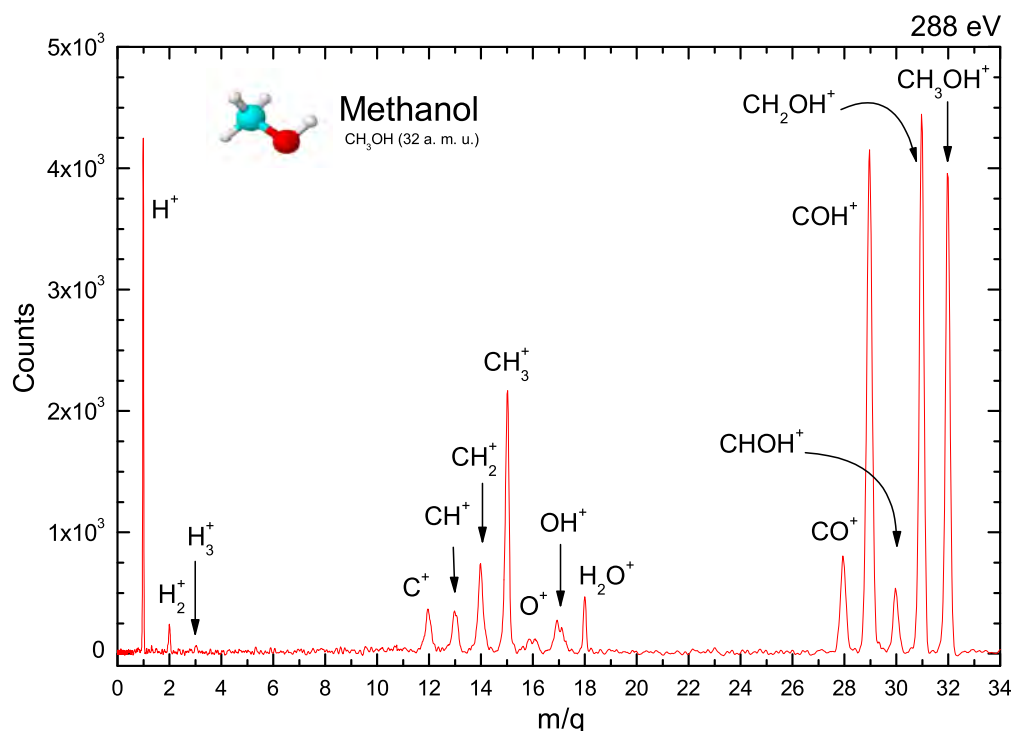


FIGURA 4.17: Espectro de massas da molécula de metanol obtido a partir da dissociação por fótons de 288 eV.

Os picos dos fragmentos H_2^+ e O^+ apresentaram um perfil bastante alargado o que geralmente está associado com grandes valores de energia cinética dos fragmentos. Na Tabela 4.13 apresentamos o PIY e energia cinética média U_0 liberada pela fotodissociação do metanol, em função da energia do fóton (100, 240, 288, 292 e 310 eV). Apenas fragmentos com intensidades maiores do que 0.1 % foram tabulados. O erro experimental estimado foi menor do que 10%. A ausência de fragmentos duplamente ionizados no espectro PEPICO indica que a ionização dupla do metanol se dá preferencialmente pelo mecanismo de separação de cargas (ver Simon et al. 1993). Como esperado, observamos mais uma vez que os fragmentos mais leves, H^+ e H_2^+ , apresentaram os maiores valores de

TABELA 4.13: Percentual de produção iônica (Partial Ion Yield, PIY) e energia cinética U_0 liberada pela fotodissociação do metanol, em função da energia do fóton.

Fragmentos		PIY (%) / U_0 (eV)				
m/q	Atribuição	100 eV	240 eV	288 eV	292 eV	310 eV
1	H^+	13.7 / 2.2	17.5 / 2.16	17.3 / 2.9	17.0 / 3.0	19.1 / 3.8
2	H_2^+	1.3 / 1.5	2.24 / 0.75	1.35 / 3.0	1.39 / 2.9	1.27 / 1.1
3	H_3^+	0.46 / 0.98	1.35 / 2.9	0.41 / 2.4	0.49 / 2.0	0.65 / 0.18
12	C^+	1.91 / 0.61	4.52 / 2.0	2.91 / 0.98	3.04 / 0.70	4.89 / 0.50
13	CH^+	2.81 / 0.37	4.23 / 0.29	2.78 / 0.78	2.84 / 0.78	4.94 / 0.78
14	CH_2^+	4.63 / 0.43	5.88 / 0.42	4.79 / 0.35	4.97 / 0.35	5.12 / 0.34
15	CH_3^+	10.1 / 0.14	7.84 / 0.19	9.99 / 0.14	9.96 / 0.15	8.27 / 0.19
16	O^+	1.42 / 1.2	3.94 / 0.84	1.43 / 2.16	1.58 / 1.59	2.43 / 0.06
17	OH^+	2.97 / 0.69	4.25 / 0.35	2.25 / 0.28	2.61 / 0.98	3.29 / 1.7
18	H_2O^+	1.64 / 0.05	4.35 / 0.05	1.55 / 0.03	1.64 / 0.04	1.14 / 0.12
28	CO^+	3.09 / 0.14	4.84 / 0.10	3.77 / 0.05	3.79 / 0.10	4.36 / 0.21
29	COH^+	20.0 / 0.13	15.2 / 0.10	18.6 / 0.10	18.29 / 0.11	17.84 / 0.13
30	$HCOH^+$	2.31 / 0.05	2.46 / 0.13	2.41 / 0.07	2.42 / 0.07	2.00 / 0.07
31	H_2COH^+	17.3 / 0.04	11.9 / 0.05	16.2 / 0.05	15.93 / 0.06	13.85 / 0.07
32	CH_3OH^+	15.8 / 0.03	9.49 / 0.03	13.9 / 0.03	13.76 / 0.03	10.81 / 0.03
33	$^{13}CH_3OH^+$	0.47 / 0.02	-	-	0.19 / 0.22	-

energia cinética (~ 2 -4). Fragmentos extremamente energéticos ($U_0 > 10$ eV), geralmente associados à ionização dupla ou múltipla, não foram observados, mesmo em energias de fótons bem elevadas.

Verificamos que a energia cinética média liberada dos prótons detectados aumenta em função da energia do fóton, passando por um mínimo próximo à região dos fótons de 240 eV. Aparentemente esse valor de energia cinética não seria suficiente para que o próton se desacoplasse do restante da molécula, sendo recapturado e possivelmente formando os íons H_2^+ , H_3^+ e H_2O^+ que também apresentaram um aumento na produção nessa faixa de energia (ver Tabela 4.13). Com o aumento da energia do fóton, a energia cinética do H^+ cresce, aumentando a probabilidade de escape.

A Figura 4.18 apresenta a produção iônica percentual (Partial Ion Yield, PIY) dos principais fragmentos produzidos pela dissociação do metanol na região da energia dos fótons entre 100 e 310 eV. No painel superior apresentamos os fragmentos do grupo do CO (CO^+ , COH^+ , $CHOH^+$, CH_2OH^+ e CH_3OH^+). No painel inferior apresentamos os fragmentos do grupo do carbono (C^+ , CH^+ , CH_2^+ e CH_3^+) e, no painel mais a direita, apresentamos os fragmentos do grupo do oxigênio (O^+ , OH^+ , H_2O^+) juntamente com os íons H^+ , H_2^+ e H_3^+ . O potencial de ionização (IP) dos elétrons de camada K do carbono, na energia 292.32 eV (Prince et al. 2003), também é exibido em ambas as figuras.

A produção dos fragmentos iônicos CO^+ e $CHOH^+$ não exibiu uma dependência clara com a energia dos fótons, cerca de 3.7% e 2.2%, respectivamente. Entretanto, observamos um empobrecimento razoável na produção dos íons CH_3^+ , CO^+ , CH_2OH^+ e no íon molecular na faixa entre 240 a 280 eV. Nessa mesma faixa de energia os íons tiveram sua produção

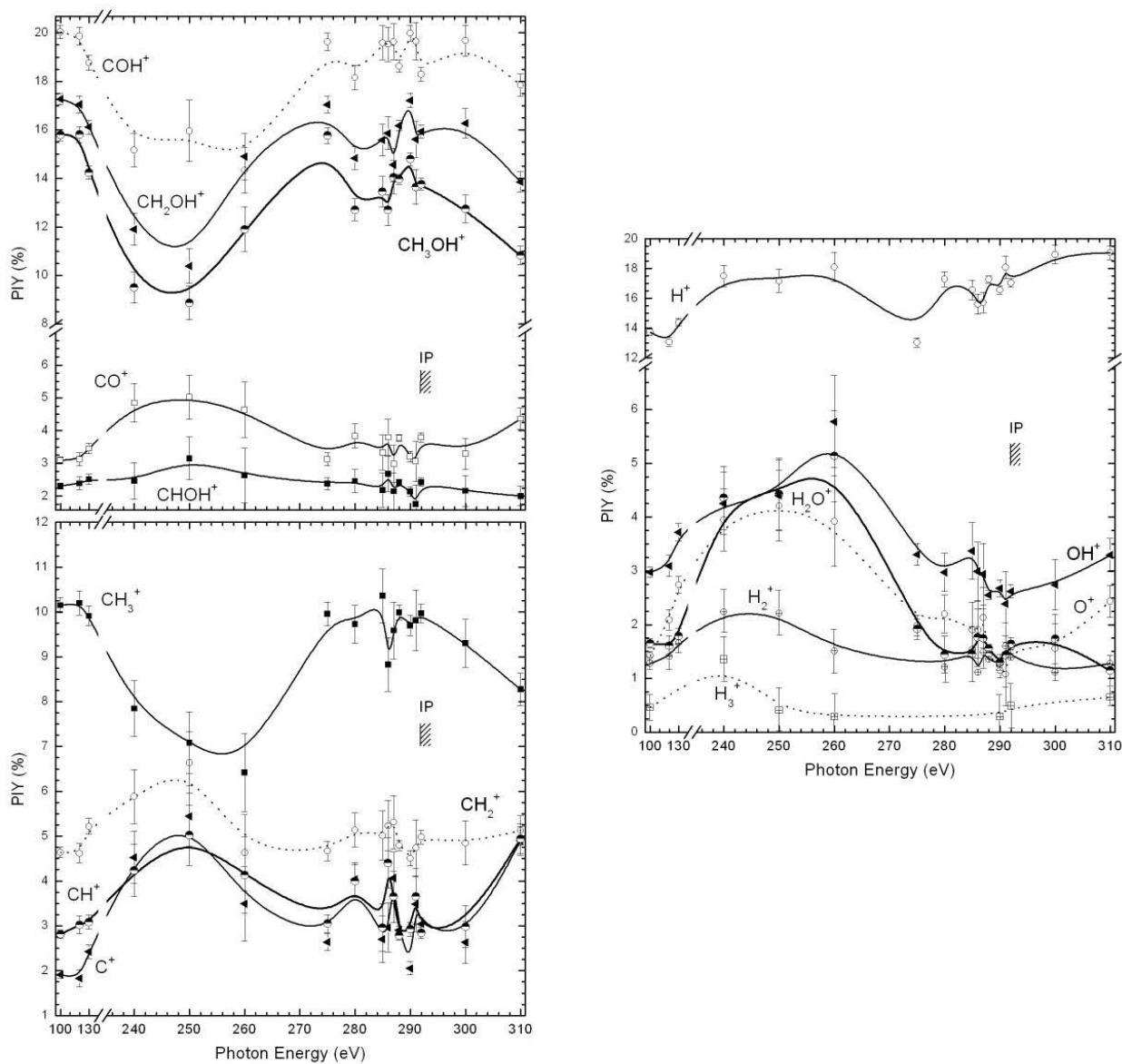


FIGURA 4.18: Percentual de produção iônica (PIY) devido a fotodissociação do metanol em função da energia do fóton.

aumentada. Essas grandes flutuações nas produções dos fragmentos iônicos poderiam indicar diferenças nas eficiências dos canais de dissociação molecular nessas energias.

Na Figura 4.19 apresentamos uma comparação entre o percentual de produção iônica dos fragmentos do metanol oriundos da dissociação por fótons na faixa dos raios X moles e por elétrons de 70 eV equivalentes a fótons UV. A sobrevivência da molécula aos “fótons” UV é cerca de duas vezes maior do que na região dos raios X estudados ($\sim 15\%$). O fragmento

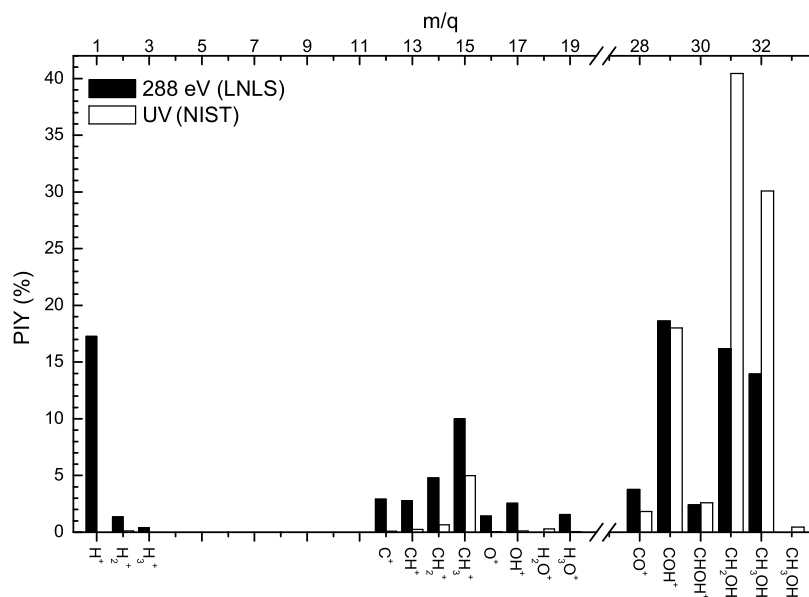


FIGURA 4.19: Comparação entre o percentual de produção iônica dos fragmentos do metanol oriundo da dissociação por fótons na faixa dos raios X moles e fótons UV.

iônico CH_2OH^+ apresentou uma grande produção (40%) na região do UV, entretanto, sendo reduzido para 16% da produção total dos fragmentos na faixa dos raios X moles. Isto revela um considerável decréscimo na eficiência desse canal de dissociação com o aumento energia do fóton. Como o esperado, verificamos um aumento nos canais de dissociação envolvendo também uma maior fragmentação (produção de fragmentos menores) com o aumento da energia dos fótons. Todos os fragmentos com massas menores do que 28 u.a., apresentaram uma maior produção na faixa dos raios X moles. Cerca de 16% dos caminhos de fotodissociação do metanol na energia de 288 eV resultaram na liberação de prótons. Os íons COH^+ ($\sim 18\%$) e $CHOH^+$ ($\sim 3\%$) mantiveram uma produção constante em ambos os regimes de radiação ionizante.

4.3.1 Multi-ionização

Embora os espectros de coincidente dupla (PE2PICO) não apresentassem uma razão sinal/ruído ideal, pudemos identificar alguns caminhos de dissociação a partir da multi-ionização do metanol. Na Figura 4.20 apresentamos o espectro de coincidência dupla integrado nas energias de 240 à 310 eV. Em detalhe observamos uma região do espectro

contendo diversos íons em coincidência com as espécies H^+ , H_2^+ e H_3^+ .

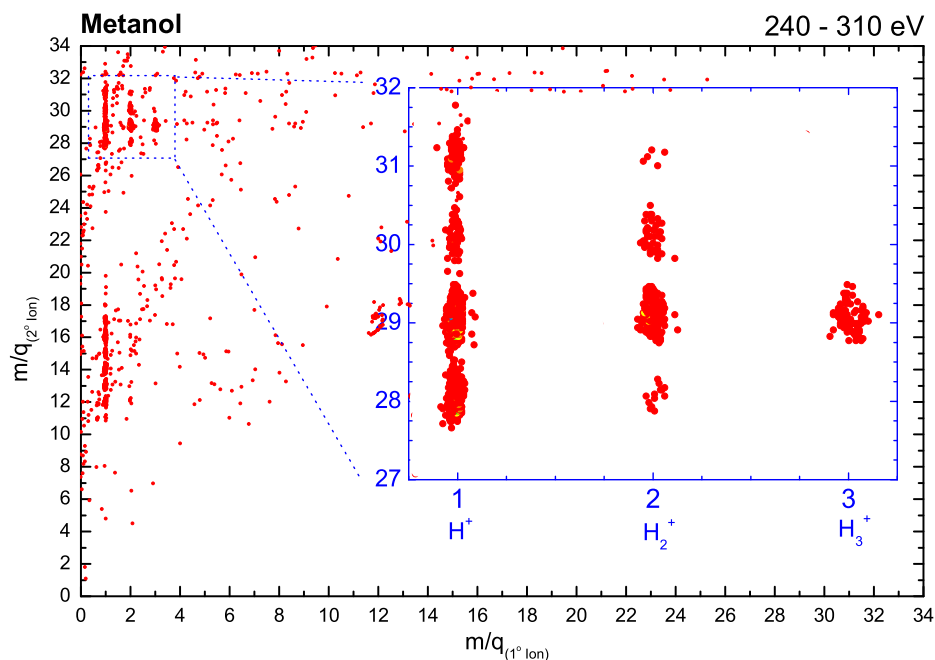


FIGURA 4.20: Espectro massas dos fragmentos em coincidência dupla (PE2PICO) da molécula de metanol obtido com fótons na faixa de 240 eV à 310 eV. Em detalhe, podemos observar alguns pares de íons em coincidências.

Na Tabela 4.14 apresentamos o percentual de produção iônica de fragmentos em coincidência dupla (Partial Double Coincidence Yield, PDCY), a inclinação da figura de coincidência e a energia cinética média U_0 liberada por cada fragmento em coincidência dupla, oriundos da fotodissociação do metanol, em três faixas de energia do fóton, de 100 à 130 eV (bem abaixo da borda do carbono), de 240 à 285 eV (abaixo da ressonância C1s) e de 286 à 310 eV (sobre a ressonância e ligeiramente acima da borda do carbono). Apenas fragmentos com intensidades maiores do que 1 % foram tabulados. O erro experimental estimado foi de menor do que 10%.

Como dito anteriormente, a mudança nos valores das inclinações das figuras de coincidência com o aumento da energia do fóton indica mudanças nos canais de dissociação molecular. Em alguns casos foi possível determinar o mecanismo de dissociação molecular comparando-se as inclinações experimentais das figuras de coincidência com os valores teóricos.

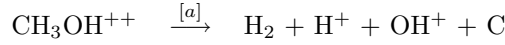
No caso da dissociação da molécula de metanol duas vezes carregada, com a liberação

TABELA 4.14: Percentual de produção iônica de fragmentos em coincidência dupla (Partial Double Coincidence Yield, PDCY), a inclinação da figura de coincidência e a energia cinética média U_0 liberada por cada fragmento em coincidência dupla, oriundos da fotodissociação do metanol, em três regiões distintas de energias dos fótons.

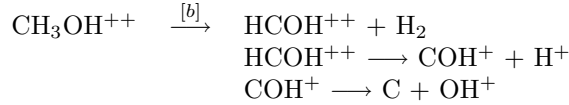
Coincidências		PDCY(%) / Inclinação / U_0 do 1° íon (eV) / U_0 do 2° íon (eV)		
1° íon	2° íon	100 a 130 eV	240 a 285 eV	286 a 310 eV
H^+	C^+	3,99 / 0,056 / 8,01 / 0,08	9,24 / -0,029 / 3,24 / 0,58	8,51 / 0,094 / 6,62 / 1,08
H^+	CH^+	5,49 / 0,727 / 6,62 / 0,79	10,5 / 0,185 / 4,23 / 0,99	8,74 / 0,001 / 6,62 / 1,30
H^+	CH_2^+	8,16 / -0,605 / 6,62 / 1,06	8,67 / 0,203 / 5,97 / 0,39	8,23 / -0,057 / 4,23 / 0,93
H^+	CH_3^+	3,44 / -0,891 / 4,23 / 0,63	4,04 / -0,579 / 0,26 / 2,64	3,40 / -0,409 / 1,65 / 1,13
H^+	O^+	1,60 / -0,277 / 1,06 / 0,05	6,93 / -0,283 / 7,30 / 7,54	4,94 / -0,228 / 4,23 / 2,19
H^+	OH^+	0,59 / -0,795 / 2,38 / 7,54	2,50 / -0,589 / 8,01 / 1,60	1,50 / -0,843 / 9,20 / 1,33
H^+	CO^+	11,6 / -0,522 / 3,24 / 0,15	13,5 / -0,204 / 8,01 / 0,11	12,9 / 0,017 / 8,01 / 0,40
H^+	COH^+	40,4 / -0,374 / 4,23 / 0,11	28,9 / -0,199 / 3,24 / 0,14	32,6 / 0,126 / 5,36 / 0,44
H^+	$HCOH^+$	4,40 / -0,34 / 4,23 / 0,10	1,54 / -0,960 / 0,14 / 0,32	2,65 / 0,228 / 2,38 / 0,05
H^+	H_2COH^+	4,79 / -0,239 / 5,97 / 1,79	3,46 / -0,241 / 4,78 / 0,93	4,03 / 0,067 / 5,36 / 0,41
H_2^+	CO^+	-	-	0,47 / 0,602 / - / -
H_2^+	COH^+	10,0 / -0,576 / 4,76 / 0,14	6,55 / -0,854 / 4,37 / 0,99	6,53 / -0,142 / 3,31 / 0,14
H_2^+	$HCOH^+$	1,39 / -0,658 / 1,19 / 0,02	1,54 / -1,134 / 25,9 / 1,60	1,42 / -0,237 / 3,31 / 0,01
H_3^+	COH^+	3,83 / -0,675 / 6,01 / 0,11	2,50 / -0,514 / 24,0 / 0,15	3,24 / -0,346 / 2,67 / 0,27
C^+	OH^+	0,15 / 0,208 / 8,39 / 7,54	-	0,71 / -0,636 / 8,39 / 7,54

dos fragmentos iônicos H^+ e OH^+ , pudemos verificar uma mudança considerável nos mecanismos de dissociação com a energia:

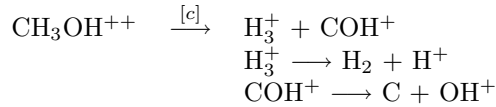
Ionização por fótons de 100 a 130 eV



Ionização por fótons de 240 a 285 eV



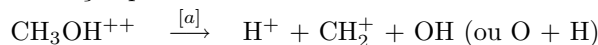
Ionização por fótons de 286 a 310 eV



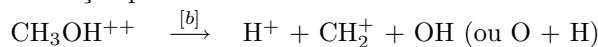
onde [a] Decaimento simultâneo ($\alpha_{exp.} = -0.794$), [b] Decaimento secundário após separação atrasada de cargas ($\alpha_{exp.} = -0.588$; $\alpha_{teo.} = -0.586$) e [c] Decaimento secundário competitivo ($\alpha_{exp.} = -0.842$; $\alpha_{teo.} = -0.879$).

No caso da dissociação do íon molecular duplamente carregado com a liberação dos fragmentos iônicos H^+ e CH_2^+ , cerca de 8 % dos casos, verificamos que na região dos fótons com energias próximas e ligeiramente acima da borda do carbono, o mecanismos de dissociação que mais se aproximou dos dados experimentais foi decaimento secundário envolvendo três corpos. Para os outros valores de energia de fótons a liberação das espécies dissociadas deve ter ocorrido de forma simultânea:

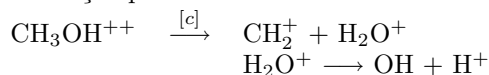
Ionização por fótons de 100 a 130 eV



Ionização por fótons de 240 a 285 eV



Ionização por fótons de 286 a 310 eV



onde [a] Decaimento simultâneo ($\alpha_{exp.} = -0.604$), [b] Decaimento simultâneo ($\alpha_{exp.} = -0.020$) e [c] Decaimento secundário ($\alpha_{exp.} = -0.565$; $\alpha_{teo.} = -0.555$).

Como descrito no Capítulo 3, quando a dissociação ocorre com ruptura de uma ligação molecular produzindo apenas dois fragmentos, por conservação de momento, a inclinação da figura de coincidência do par de íons observado num espectro PE2PICO é igual a -1 (ou devido ao erro experimental próximo de -1). Entretanto, quando pelo menos um dos dois fragmentos liberado é produzido a partir de uma recombinação intramolecular verificamos que a inclinação da figura de coincidência pode assumir diferentes valores. Esse fato pode ser verificado na Tabela 4.14, no caso dos pares $\text{H}_2^+ + \text{HCOH}^+$ e $\text{H}_3^+ + \text{COH}^+$.

Devido ao pouco sinal dos espectros de coincidente tripla (PE3PICO) não foi possível determinar os íons envolvidos nas dissociações, bem como os caminhos de dissociação a partir desse estado de ionização molecular.

4.3.2 Implicações astroquímicas

Caminhos de fotodissociação

A partir dos dados experimentais pudemos determinar os principais caminhos de fotodissociação do metanol a partir da ionização por fótons de raio X moles na faixa entre 100 a 310 eV. Nas Tabelas 4.15 e 4.16 apresentamos os principais caminhos de dissociação resultantes da ionização simples e dupla do CH_3OH , respectivamente, por fótons na faixa dos raios X moles.

Em ambos os cenários de ionização (simples ou dupla) o caminho mais eficiente teve como consequência a liberação do íon COH^+ e de átomos de hidrogênio. Como os fragmentos oriundos da dissociação molecular, principalmente o hidrogênio, adquirem grandes energias cinéticas, esses poderiam ainda participar ativamente de reações endotérmicas com outras moléculas da região, aumentando a complexidade molecular.

TABELA 4.15: Principais caminhos de fotodissociação do metanol a partir da ionização simples na faixa de 100 a 310 eV.

$\text{CH}_3\text{OH} + h\nu$	$\longrightarrow$	$\text{CH}_3\text{OH}^+ + e^-$
CH_3OH^+	$\xrightarrow{21\%}$	$\text{COH}^+ + \text{H}_3$ (ou $\text{H}_2 + \text{H}$)
	$\xrightarrow{19.5\%}$	$\text{H}^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{17\%}$	$\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}$
	$\xrightarrow{11\%}$	$\text{CH}_3^+ + \text{OH}$ (ou $\text{O}_2 + \text{H}$)
	$\xrightarrow{6\%}$	$\text{CH}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{OH}_2 + \text{H}$)
	$\xrightarrow{4.5\%}$	$\text{CO}^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{4\%}$	$\text{CH}^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{3.9\%}$	$\text{C}^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{3.5\%}$	$\text{OH}^+ + \text{CH}_3$ (ou $\text{CH}_2 + \text{H}$)
	$\xrightarrow{2.7\%}$	$\text{HCOH}^+ + \text{H}_3$ (ou $\text{H} + \text{H}$)
	$\xrightarrow{2.5\%}$	$\text{O}^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{2.4\%}$	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{CH}_2$ (ou $\text{CH} + \text{H}$)
	$\xrightarrow{1.7\%}$	$\text{H}_2^+ + \text{HCOH}^+$ (ou $\text{CH} + \text{OH}$)
	$\xrightarrow{0.7\%}$	$\text{H}_3^+ + \text{COH}^+$ (ou $\text{C} + \text{OH}$)

TABELA 4.16: Principais caminhos de fotodissociação do metanol a partir da ionização dupla na faixa de 100 a 310 eV.

$\text{CH}_3\text{OH} + h\nu$	$\longrightarrow$	$\text{CH}_3\text{OH}^+ + e^-$
CH_3OH^+	$\xrightarrow{\text{Auger}}$	$\text{CH}_3\text{OH}^{++} + e^-$
$\text{CH}_3\text{OH}^{++}$	$\xrightarrow{34\%}$	$\text{H}^+ + \text{COH}^+ + \text{H}_2$ (ou $\text{H} + \text{H}$)
	$\xrightarrow{12\%}$	$\text{H}^+ + \text{CO}^+ + \text{H}_3$ (ou $\text{H}_2 + \text{H}$)
	$\xrightarrow{9\%}$	$\text{H}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{OH}$ (ou $\text{O} + \text{H}$)
	$\xrightarrow{8.5\%}$	$\text{H}_2^+ + \text{COH}^+ + \text{H}$
	$\xrightarrow{7.5\%}$	$\text{H}^+ + \text{CH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{OH} + \text{H}$)
	$\xrightarrow{6.5\%}$	$\text{H}^+ + \text{C}^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{4.5\%}$	$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{COH}^+$
	$\xrightarrow{3.8\%}$	$\text{H}^+ + \text{CH}_3^+ + \text{O}$
	$\xrightarrow{3.7\%}$	$\text{H}^+ + \text{HCOH}^+ + \text{H}$
	$\xrightarrow{3.6\%}$	$\text{H}_3^+ + \text{COH}^+$
	$\xrightarrow{3.6\%}$	$\text{H}^+ + \text{O}^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{1.7\%}$	$\text{H}_2^+ + \text{HCOH}^+$
	$\xrightarrow{1.5\%}$	$\text{H}^+ + \text{OH}^+ + \text{CH}_2$ (ou $\text{CH} + \text{H}$)
	$\xrightarrow{0.5\%}$	$\text{C}^+ + \text{OH}^+ + \text{H}_3$ (ou $\text{H}_2 + \text{H}$)

Na maioria dos caminhos de dissociação do $\text{CH}_3\text{OH}^{++}$ houve a liberação de prótons com energias até 9 eV. Estas partículas possivelmente teriam um papel relevante num aquecimento local extra da região, além de possivelmente promover ionizações e dissociações

secundárias em outras moléculas.

Um dos íons de grande interesse em astrofísica, o íon H_3^+ , pertenceu ao conjunto dos fragmentos oriundos da fotodissociação do metanol por fótons na faixa dos raios X moles. A eficiência de sua produção foi aumentada no caso da dissociação a partir do íon molecular duplamente ionizado (ver Tabela 4.16) provavelmente devido a uma maior aproximação dos hidrogênio do grupo metil nesse estado de ionização. Até o momento, não se conhece na literatura a produção de H_3^+ em ambientes astrofísicos por processos fotodissociativos.

Seções de choque absoluta de fotoionização e fotodissociação

Como nos casos anteriores, assumimos uma rendimento de fluorescência extremamente baixo devido ao pequeno número atômico do carbono (ver discussão no Capítulo 2) e uma insignificante produção de fragmentos carregados negativos. Dessa forma, todos os fótons absorvidos levam a produção de espécies catiônicas. Sendo assim, a seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} , e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} , da molécula de metanol pode ser escrita como:

$$\sigma_{ph-i} = \sigma^+ \frac{PIY_{CH_3OH^+}}{100} \quad (4.15)$$

e

$$\sigma_{ph-d} = \sigma^+ \left(1 - \frac{PIY_{CH_3OH^+}}{100} \right) \quad (4.16)$$

onde σ^+ é a seção de choque para ionização simples do metanol. Ambas seções de choque podem ser vistas na Figura 4.21, em função da energia do fóton. A seção de choque absoluta de absorção obtida por Ishii & Hitchcock (1988) também é apresentada. Os valores determinados podem ser vistos na tabela 4.17.

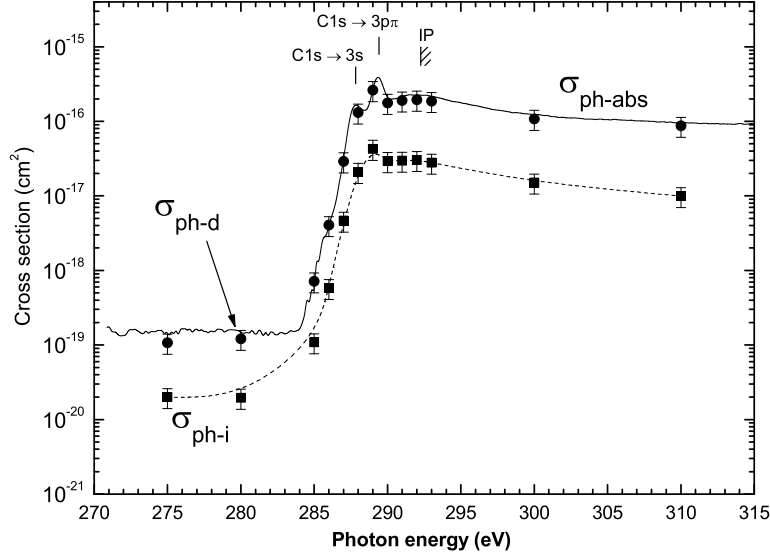


FIGURA 4.21: Seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} (■), e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} (●), da molécula de metanol em função da energia do fóton. A seção de choque de fotoabsorção, σ_{ph-abs} , obtida de Ishii & Hitchcock (1988) também é mostrada (linha cheia).

TABELA 4.17: Valores obtidos para a seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} , e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} , da molécula de metanol em função da energia do fóton. A incerteza experimental estimada é da ordem de 30%. Os valores da seção de choque de fotoabsorção, σ_{ph-abs} , foram obtidos de Ishii & Hitchcock (1988)

fóton (eV)	Seções de choque (cm²)		
	σ_{ph-d}	σ_{ph-i}	σ_{ph-abs}
275	1.07×10^{-19}	2.00×10^{-20}	1.27×10^{-19}
280	1.21×10^{-19}	1.96×10^{-20}	1.40×10^{-19}
285	7.14×10^{-19}	1.09×10^{-19}	8.23×10^{-19}
286	4.06×10^{-18}	5.82×10^{-19}	4.65×10^{-18}
287	2.91×10^{-17}	4.64×10^{-18}	3.37×10^{-17}
288	1.31×10^{-16}	2.10×10^{-17}	1.52×10^{-16}
289	2.63×10^{-16}	4.29×10^{-17}	3.06×10^{-16}
290	1.77×10^{-16}	2.93×10^{-17}	2.06×10^{-16}
291	1.90×10^{-16}	2.97×10^{-17}	2.20×10^{-16}
292	1.95×10^{-16}	3.04×10^{-17}	2.26×10^{-16}
293	1.87×10^{-16}	2.79×10^{-17}	2.15×10^{-16}
300	1.08×10^{-16}	1.51×10^{-17}	1.23×10^{-16}
310	8.71×10^{-17}	9.93×10^{-18}	9.70×10^{-17}

4.4 Etanol

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos a partir da fotoionização e fotodissociação da molécula de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) utilizando fótons com energias 275, 292 e 300 eV. A amostra foi obtida comercialmente da Sigma-Aldrich com uma pureza superior a 99.5% não sendo necessário nenhuma purificação posterior. Foi adotada o procedimento de sublimação da amostra líquida através de ciclos de congelamento-bombeamento-degelo antes da admissão da amostra, vaporizada pela diferença de pressão, na câmara vácuo.

Na Figura 4.22 apresentamos o espectro de massa dos fragmentos do etanol com fótons de 275, 292 e 300 eV. Nessa figura podemos verificar que o perfil de fragmentação não apresenta mudanças significativas nas regiões estudadas, com exceção na produção dos íons H^+ em CH_2OH^+ , como discutiremos mais adiante.

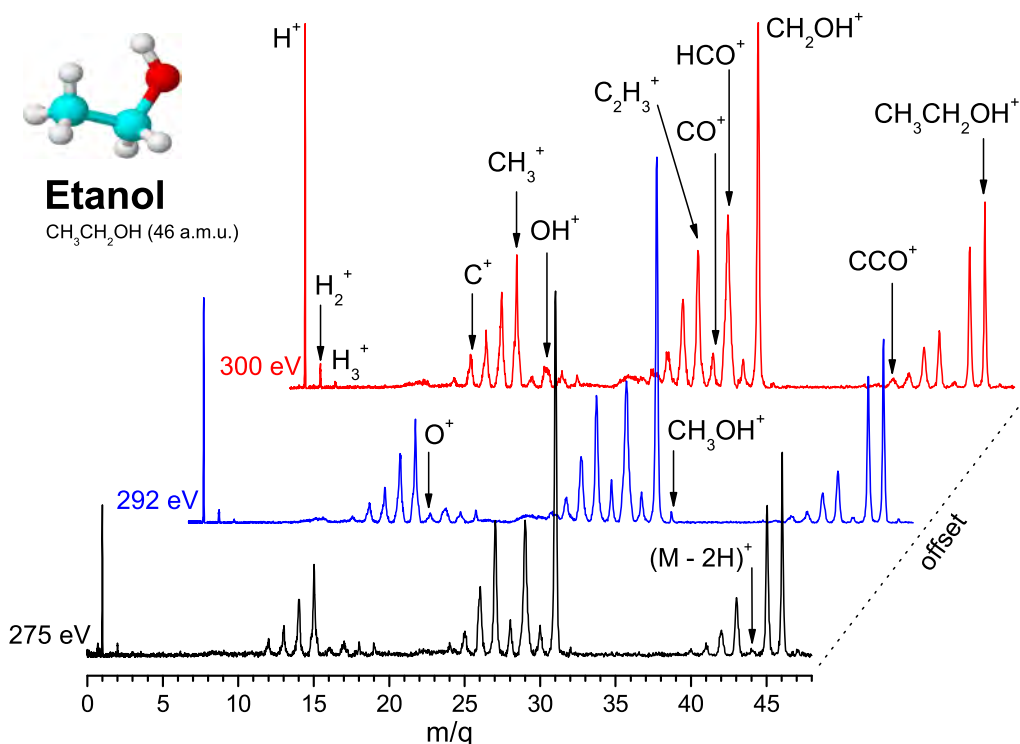


FIGURA 4.22: Espectros de massas (tempo de voo) da molécula de etanol obtido com fótons na faixa do raios X moles. As energias dos fótons estão indicadas na figura.

Na Figura 4.23 apresentamos detalhadamente o espectro de massas dos fragmentos do etanol obtido com fótons de 292 eV. O principal produto da fotodissociação foi o íon

CH_2OH^+ seguido pelos íons HCO^+ (ou HOC^+), H^+ , C_2H_3^+ e CH_3^+ . A produção média do íon molecular ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^+$) na faixa de energia estudada foi de cerca de 5.2%.

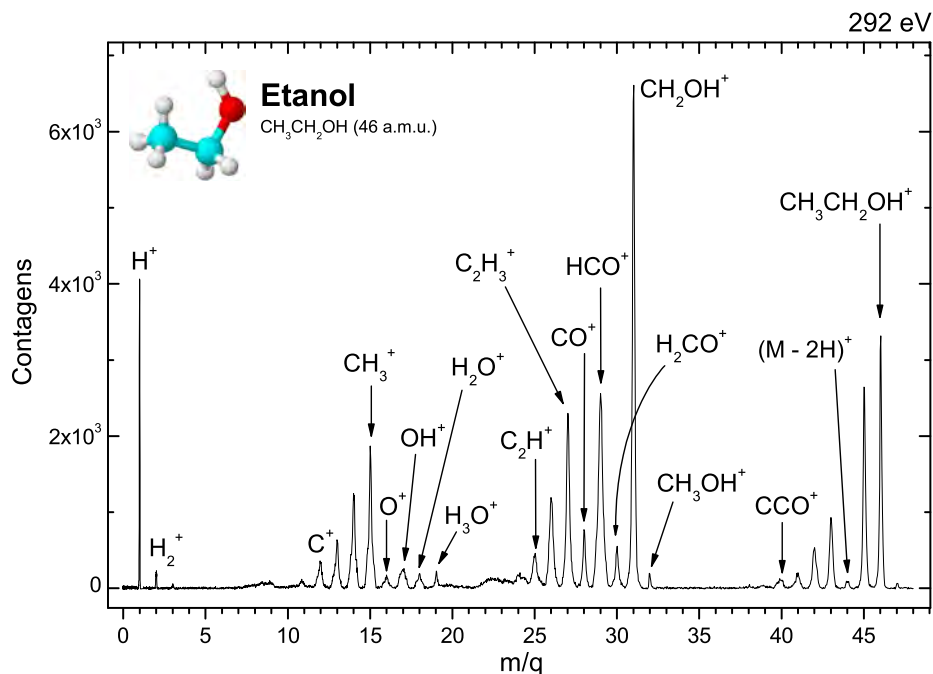


FIGURA 4.23: Espectro de massas da molécula de etanol obtido a partir da dissociação por fótons de 292 eV.

Na Figura 4.24 apresentamos a produção percentual de alguns dos fragmentos iônicos (PIY) liberados pela fotodissociação do etanol na faixa de energia entre 275-300 eV. Além dos fragmentos mais abundantes CH_2OH^+ , HCO^+ , H^+ e CH_3^+ , a abundância percentual dos íons CO^+ , CCO^+ , OH^+ , e do íon molecular também é mostrada. A produção dos íons H^+ e CH_2OH^+ apresentou mudanças significativas com aumento da energia do fóton. À medida que a energia do fóton aumenta a produção de H^+ se intensifica em detrimento, principalmente do íon CH_2OH^+ . O íon molecular também apresentou um decréscimo com aumento da energia do fóton, como o esperado. Os outros fragmentos apresentados não mostraram mudanças significativas com a variação da energia dos fótons. Os valores para as abundâncias relativas dos fragmentos liberados (PIY) a partir da dissociação do etanol ionizado em função da energia do fóton podem ser vistos na Tabela 4.18. A energia cinética média U_0 liberada por cada fragmento carregado durante a dissociação também é apresentada.

Uma comparação entre o percentual de produção iônica dos fragmentos do etanol resul-

TABELA 4.18: Percentual de produção iônica (Partial Ion Yield - PIY) e energia cinética média U_0 liberada pela fotodissociação do etanol, em função da energia do fóton. Apenas fragmentos com intensidades maiores do que 0.1 % foram tabulados.

Fragmentos		PIY (%) / U_0 (eV)		
m/q	Atribuição	275 eV	292 eV	300 eV
1	H^+	8.28 / 3.87	10.80 / 2.95	13.72 / 3.85
2	H_2^+	0.52 / 0.74	0.72 / 2.97	0.88 / 1.91
3	H_3^+	0.28 / 0.72	0.14 / 0.31	0.22 / 0.18
8	O^{++}	-	0.85 / 97.1	1.19 / 96.6
8.5	OH^{++}	-	0.56 / 18.1	0.52 / 15.3
9	H_2O^{++}	-	0.71 / 17.3	0.73 / 16.8
10.8	$(M - H)^{+++}$	-	0.72 / 12.7	0.64 / 14.4
12	C^+	1.42 / 0.60	1.91 / 0.61	2.33 / 0.98
13	CH^+	2.54 / 0.16	2.85 / 0.55	3.66 / 0.55
14	$CH_2^+; CO^{++}$	4.84 / 0.34	5.50 / 0.34	6.12 / 0.42
15	CH_3^+	7.22 / 0.25	6.97 / 0.25	7.51 / 0.32
16	$O^+; CH_4^+$	0.83 / 1.08	0.84 / 0.24	0.79 / 0.63
17	OH^+	1.38 / 0.35	1.65 / 1.14	1.95 / 2.03
18	H_2O^+	0.91 / 0.08	0.93 / 0.47	1.14 / 0.65
19	H_3O^+	0.72 / 0.11	0.78 / 0.08	0.64 / 0.11
22.5	$(M - H)^{++}$	-	2.14 / 4.70	2.80 / 5.30
23.4	?	-	0.81 / 1.74	0.61 / 0.62
24	C_2^+	1.27 / 0.16	1.47 / 2.09	1.74 / 1.68
25	C_2H^+	2.10 / 0.19	2.21 / 0.24	2.67 / 0.29
26	$C_2H_2^+$	5.34 / 0.23	4.74 / 0.28	5.06 / 0.18
27	$C_2H_3^+$	8.87 / 0.14	7.43 / 0.14	7.02 / 0.14
28	$CO^+; C_2H_4^+$	2.03 / 0.07	1.99 / 0.08	1.72 / 0.17
29	$HCO^+; C_2H_5^+$	11.09 / 0.17	10.81 / 0.25	10.77 / 0.29
30	$H_2CO^+; C_2H_6^+$	1.99 / 0.16	1.61 / 0.09	1.35 / 0.07
31	CH_2OH^+	18.09 / 0.05	14.48 / 0.05	11.26 / 0.05
32	CH_3OH^+	0.36 / 0.02	0.27 / 0.04	0.13 / 0.12
40	CCO^+	0.45 / 0.05	0.49 / 0.21	0.55 / 0.18
41	$(M - 5H)^+$	0.69 / 0.02	0.65 / 0.09	0.73 / 0.17
42	$(M - 4H)^+$	1.66 / 0.09	1.53 / 0.09	1.63 / 0.07
43	$(M - 3H)^+$	3.23 / 0.06	2.32 / 0.07	1.86 / 0.05
44	$(M - 2H)^+$	0.43 / 0.06	0.21 / 0.07	0.24 / 0.05
45	$(M - H)^+$	6.42 / 0.03	4.95 / 0.03	3.62 / 0.03
46	$CH_3CH_2OH^+ (M)$	6.59 / 0.01	5.17 / 0.01	3.74 / 0.01
47	$^{13}CH_3CH_2OH^+$	0.36 / 0.05	0.09 / 0.02	0.09 / 0.01

sociativos em ambas as faixas de energia, aparentemente uma pequena fração (em média cerca de 6.5%) sobrevive ao campo de radiação estelar. Entretanto, a produção iônica de diversos fragmentos revelaram diferenças significativas entre os dois regimes distintos de ionização. Por exemplo, observamos um grande aumento na produção do íon CH_2OH^+ devido aos fótons UV. O mesmo acontece para os fragmentos iônicos $(M-H)^+$, O_2^+ e CH_2^+ . O comportamento contrário foi observado nos fragmentos do grupo do metil (CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ e C^+) que mostraram ser bem mais produzidos por fótons na faixa dos raios X do que no UV. Nenhuma mudança significativa foi observada na produção dos íons COH^+ e H_3O^+ em ambos os regimes de energia de fótons.

4.4.1 Multi-ionização

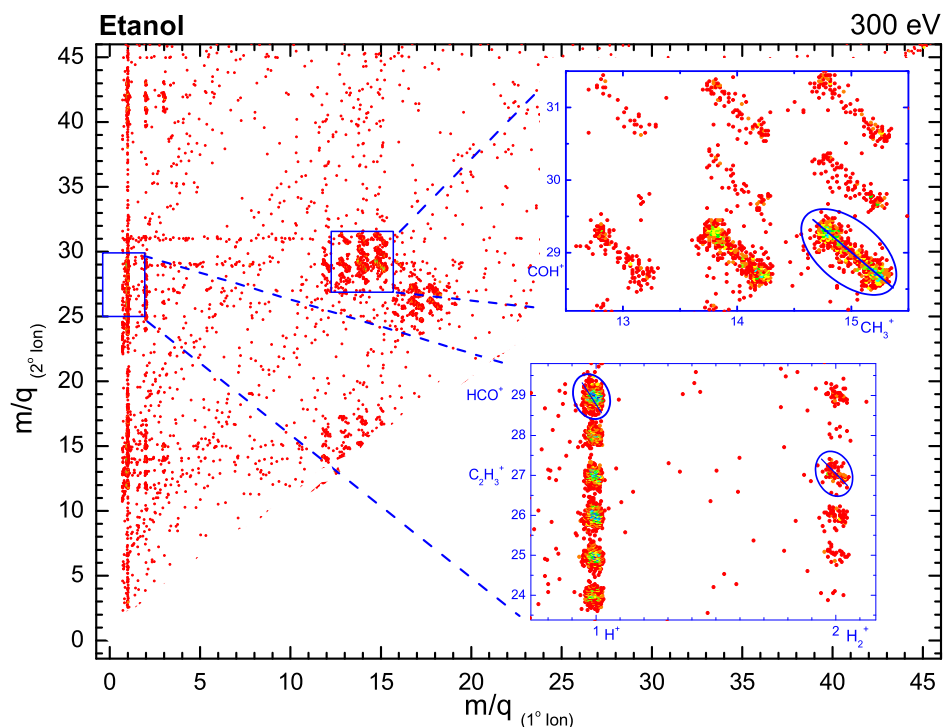


FIGURA 4.26: Espectro de massas dos fragmentos em coincidência dupla (PE2PICO) da molécula de etanol obtido com fótons de 300 eV. Em detalhe, vemos alguns pares de íons em coincidências e inclinações experimentais de algumas figuras de coincidências. Ver detalhes no texto.

Na Figura 4.26 apresentamos um espectro de massas dos fragmentos em coincidência dupla (PE2PICO) da molécula de etanol obtido com fótons de 300 eV. Em detalhe, vemos seguintes os pares de íons em coincidências: $\text{CH}_3^+ + \text{COH}^+$, $\text{COH}^+ + \text{H}^+$ e $\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2^+$.

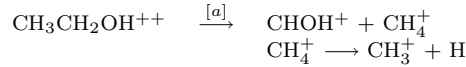
Os valores do percentual de produção iônica dos principais fragmentos em coincidência dupla (Partial Double Coincidence Yield, PDCY), a inclinação das figuras de coincidência e a energia cinética média U_0 liberada por cada fragmento em coincidência dupla, oriundos da fotodissociação do etanol, em função da energia do fóton pode ser vistos na Tabela 4.19. Apenas fragmentos com intensidades maiores do que 1 % foram tabulados. Como nos casos anteriores, o erro experimental estimado foi de menor do que 10% segundo o procedimento descrito no Capítulo 3.

TABELA 4.19: Percentual de produção iônica dos principais fragmentos em coincidência dupla (Partial Double Coincidence Yield, PDCY), a inclinação da figura de coincidência e a energia cinética média U_0 liberada por cada fragmento em coincidência dupla, oriundos da fotodissociação do etanol, em função da energia do fóton.

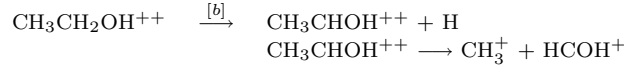
Coincidências		PDCY(%) / Inclinação / U_0 do 1° íon (eV) / U_0 do 2° íon (eV)		
1° íon	2° íon	275 eV	292 eV	300 eV
H ⁺	C ⁺	6.55 / 0.213 / 4.3 / 0.45	6.08 / -0.072 / 6.7 / 0.35	7.35 / -0.104 / 6.7 / 0.27
H ⁺	CH ⁺	6.75 / 0.298 / 4.3 / 0.61	7.61 / -0.163 / 6.7 / 0.41	7.93 / -0.116 / 3.3 / 0.25
H ⁺	CH ₂ ⁺	8.24 / -0.258 / 3.3 / 0.17	8.90 / -0.149 / 5.4 / 0.17	9.27 / -0.1 / 4.3 / 0.17
H ⁺	CH ₃ ⁺	8.04 / -0.18 / 3.3 / 0.16	7.57 / -0.047 / 4.3 / 0.22	7.84 / -0.165 / 5.4 / 0.22
H ⁺	O ⁺	-	1.16 / -0.513 / 4.8 / 0.70	0.667 / -0.296 / 8.1 / 1.06
H ⁺	C ₂ ⁺	5.36 / -0.043 / 3.3 / 0.50	3.74 / -0.187 / 6.7 / 0.22	3.72 / -0.093 / 6.7 / 0.28
H ⁺	C ₂ H ⁺	7.25 / -0.219 / 3.3 / 0.27	5.81 / -0.289 / 6.7 / 0.38	6.88 / -0.276 / 6.7 / 0.32
H ⁺	C ₂ H ₂ ⁺	11.8 / -0.527 / 4.3 / 0.21	9.30 / -0.34 / 5.4 / 0.31	9.71 / -0.34 / 5.4 / 0.37
H ⁺	C ₂ H ₃ ⁺	5.96 / -0.681 / 6.7 / 0.55	6.29 / -0.498 / 5.4 / 0.30	6.23 / -0.419 / 4.3 / 0.25
H ⁺	CO ⁺	-	3.22 / -0.358 / 4.3 / 0.15	3.13 / -0.261 / 5.4 / 0.09
H ⁺	COH ⁺	8.04 / -0.275 / 5.4 / 0.82	9.05 / -0.274 / 5.4 / 0.15	10.4 / -0.19 / 6.7 / 0.15
H ⁺	(M - 5H) ⁺	-	1.50 / -0.552 / 3.3 / 0.16	1.63 / -0.474 / 6.0 / 0.16
H ⁺	(M - 4H) ⁺	4.27 / -0.228 / 1.7 / 0.08	4.63 / -0.241 / 4.3 / 0.13	4.17 / -0.555 / 4.3 / 0.16
H ⁺	(M - 3H) ⁺	-	1.74 / -0.582 / 3.3 / 0.13	1.90 / -0.502 / 3.3 / 0.08
CH ₂ ⁺	COH ⁺	4.47 / -0.661 / 4.5 / 2.12	5.32 / -0.923 / 3.7 / 1.43	5.01 / -0.942 / 3.4 / 1.54
CH ₃ ⁺	COH ⁺	14.8 / -0.809 / 2.5 / 1.11	11.2 / -0.914 / 3.5 / 1.66	9.28 / -0.939 / 3.2 / 1.54
CH ₃ ⁺	CHOH ⁺	3.77 / -0.854 / 4.0 / 0.50	0.885 / -1.014 / 3.1 / 1.55	-
CH ₃ ⁺	CH ₂ OH ⁺	4.67 / -0.995 / 3.5 / 1.99	1.62 / -1.003 / 3.2 / 1.67	0.549 / -1.055 / 7.0 / 1.67
OH ⁺	C ₂ H ₃ ⁺	-	1.54 / -0.985 / 2.4 / 3.00	1.23 / -0.916 / 2.4 / 1.08

Analogamente aos processos apresentados para as moléculas anteriores, muitos dos canais de dissociação do CH₃CH₂OH⁺⁺ apresentaram mudanças significativas dependendo da energia do fóton incidente. No caso da dissociação envolvendo a liberação dos íons CH₃⁺ e CHOH⁺ identificamos os seguintes mecanismos em função da energia:

Ionização por fótons de 275 eV

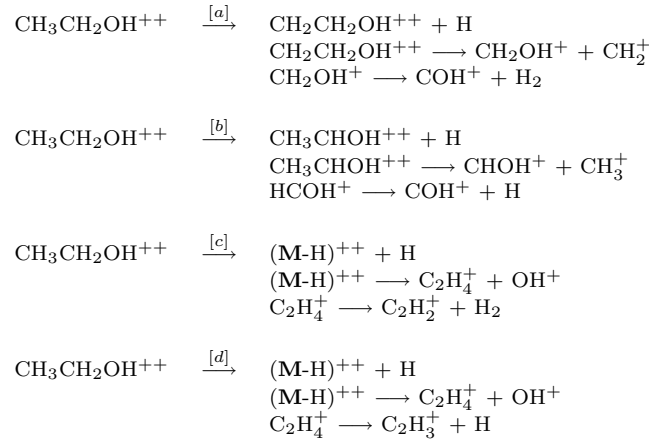


Ionização por fótons de 292 eV



onde [a] Decaimento secundário ($\alpha_{exp.} = -0.854$; $\alpha_{teo.} = -0.938$) e [b] Decaimento por separação atrasada de cargas ($\alpha_{exp.} = -1.01$; $\alpha_{teo.} = -1.00$).

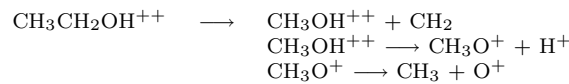
Na energia próxima e acima do potencial de ionização, 292 eV e 300 eV, respectivamente, diversos canais de dissociação do CH₃CH₂OH⁺⁺ ocorrerem preferencialmente através do decaimento secundário após separação atrasada de cargas:



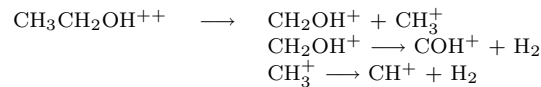
cujo os valores das inclinações experimentais e teóricas foram [a] $\alpha_{exp.} = -0.923$ (para 292 eV) e -0.942 (para 300 eV) com $\alpha_{teo.} = -0.935$, [b] $\alpha_{exp.} = -0.914$ (para 292 eV) e -0.939 (para 300 eV) com $\alpha_{teo.} = -0.966$, [c] $\alpha_{exp.} = -0.896$ (para 292 eV) e -0.866 (para 300 eV) com $\alpha_{teo.} = -0.928$ e [d] $\alpha_{exp.} = -0.984$ (para 292 eV) e -0.916 (para 300 eV) com $\alpha_{teo.} = -0.964$.

A dissociação do etanol duplamente ionizado com a liberação dos fragmentos CH_3^+ e CH_2OH^+ , visto na penúltima linha da Tabela 4.19, exibiu um valor experimental para a inclinação da figura de coincidência de acordo com o mecanismo de dissociado em dois corpos discutido no Capítulo 3.

Na energia do fóton próximo à ressonância C1s, foi possível ainda identificar outros dois mecanismos. Um envolvendo a liberação dos íons H^+ e O^+ e outro envolvendo os íons CH^+ e COH^+ . No primeiro caso, o mecanismo cuja a inclinação teórica $\alpha_{teo.} = -0.515$ mais se aproximou do valor experimental $\alpha_{exp.} = -0.513$ foi a do decaimento secundário após separação atrasada de cargas:



No segundo caso, foram liberadas duas moléculas de hidrogênio neutras segundo o mecanismo de decaimento secundário competitivo:



onde os valores das inclinações teórica e experimentais foram bem próximos, $\alpha_{teo.} = -1.079$ e $\alpha_{exp.} = -1.094$.

TABELA 4.20: Percentual de produção iônica de fragmentos em coincidência tripla (Partial Triple Coincidence Yield, PTCY) oriundos da fotodissociação do etanol acético por fótons de 292 eV.

Coincidências			PTCY(%)
1° fon	2° fon	3° fon	292 eV
H ⁺	C ⁺	CH ⁺	6.58
H ⁺	C ⁺	COH ⁺	6.58
H ⁺	CH ⁺	CH ₂ ⁺	18.4
H ⁺	CH ⁺	CO ⁺	3.95
H ⁺	CH ⁺	COH ⁺	9.21
H ⁺	CH ₂ ⁺	CH ₃ ⁺	13.2
H ⁺	CH ₂ ⁺	COH ⁺	13.2
H ⁺	CH ₃ ⁺	O ⁺	3.95
H ⁺	CH ₃ ⁺	COH ⁺	7.89
H ⁺	O ⁺	C ₂ H ₂ ⁺	3.95
H ⁺	OH ⁺	C ₂ H ₂ ⁺	5.26
CH ₂ ⁺	CH ₃ ⁺	O ⁺	7.89

Na Tabela 4.20 apresentamos o percentual de produção iônica de fragmentos em coincidência tripla (Partial Triple Coincidence Yield, PTCY) oriundos da fotodissociação do etanol por fótons de 292 eV. Para as outras energias estudadas não foi possível, devido a baixa estatística, obter informações dessa natureza. O erro experimental estimado foi menor do que 20%. O Principal canal de dissociação envolveu a liberação dos fragmentos iônicos H⁺, CH⁺ e CH₂⁺.

4.4.2 Implicações astroquímicas

Caminhos de fotodissociação

Nas Tabelas 4.21, 4.22 e 4.23 apresentamos de forma resumida os principais caminhos de fotodissociação do etanol a partir da ionização simples, dupla e tripla, respectivamente na faixa dos raios X moles estudada por fótons de energia entre 275 e 300 eV.

TABELA 4.21: Principais caminhos de fotodissociação do etanol a partir da ionização simples por fótons de energia entre 275 e 300 eV.

$CH_3CH_2OH + h\nu$	$\longrightarrow$	$CH_3CH_2OH^+ + e^-$
$CH_3CH_2OH^+$	$\xrightarrow{23\%}$	$CH_2OH^+ + CH_3$ (ou $CH_2 + H$)
	$\xrightarrow{17\%}$	$COH^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{17\%}$	$H^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{12\%}$	$C_2H_3^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{11\%}$	$CH_3^+ + CH_2OH$ (ou $CH_2 + OH$)
	$\xrightarrow{8\%}$	$C_2H_2^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{8\%}$	$CH_2^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{3\%}$	$CO^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{2\%}$	$OH^+ + \text{neutros}$

TABELA 4.22: Principais caminhos de fotodissociação do etanol a partir da ionização dupla por fótons de energia entre 275 e 300 eV.

$CH_3CH_2OH + h\nu$	$\longrightarrow$	$CH_3CH_2OH^+ + e^-$
$CH_3CH_2OH^+$	$\xrightarrow{Auger}$	$CH_3CH_2OH^{++} + e^-$
$CH_3CH_2OH^{++}$	$\xrightarrow{11\%}$	$COH^+ + CH_3^+ + 2H$ (ou H_2)
	$\xrightarrow{10\%}$	$HCO^+ + H^+ + CH_3 + H$ (ou $CH_2 + H_2$)
	$\xrightarrow{10\%}$	$C_2H_2^+ + H^+ + H_3O$ (ou $H_2O + H$)
	$\xrightarrow{9.5\%}$	$CH_2^+ + H^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{8\%}$	$CH^+ + H^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{8\%}$	$CH_3^+ + H^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{7\%}$	$C^+ + H^+ + \text{neutros}$
	$\xrightarrow{6.5\%}$	$C_2H^+ + H^+ + H_2O + H_2$
	$\xrightarrow{6.5\%}$	$C_2H_3^+ + H^+ + H_2O$ (ou $OH + H$)
	$\xrightarrow{5.5\%}$	$COH^+ + CH_2^+ + H_2 + H$
	$\xrightarrow{5\%}$	$C_2HOH^+ + H^+ + H_2 + H$
	$\xrightarrow{4\%}$	$C_2^+ + H^+ + H_3O + H_2$
	$\xrightarrow{3\%}$	$CO^+ + H^+ + CH_3 + H_2$
	$\xrightarrow{2\%}$	$C_2OH^+ + H^+ + H_2 + H_2$
	$\xrightarrow{2\%}$	$C_2H_2OH^+ + H^+ + H_2$ (ou $H + H$)
	$\xrightarrow{1.5\%}$	$CH_3^+ + CH_2OH^+$

TABELA 4.23: Principais caminhos de fotodissociação do etanol a partir da ionização tripla por fótons de energia entre 275 e 300 eV.

$CH_3CH_2OH + h\nu$	$\longrightarrow$	$CH_3CH_2OH^+ + e^-$
$CH_3CH_2OH^+$	$\xrightarrow{Auger}$	$CH_3CH_2OH^{+++} + 2e^-$
$CH_3CH_2OH^{+++}$	$\xrightarrow{17\%}$	$CH_2^+ + CH^+ + H^+ + H_2O$ (ou $OH + H$ ou $H_2 + O$)
	$\xrightarrow{14\%}$	$CH_2^+ + HCO^+ + H^+ + H_2$ (ou $H + H$)
	$\xrightarrow{13\%}$	$CH_2^+ + CH_3^+ + H^+ + O$
	$\xrightarrow{8\%}$	$CH^+ + COH^+ + H^+ + H + H_2$
	$\xrightarrow{8\%}$	$CH_3^+ + COH^+ + H^+ + H$
	$\xrightarrow{7\%}$	$CH_3^+ + OH^+ + H^+ + CH_2$ (ou $CH + H$ ou $C + H_2$)
	$\xrightarrow{7\%}$	$CH^+ + C^+ + H^+ + H_3O + H$ (ou $H_2O + H$)
	$\xrightarrow{6\%}$	$CH_2^+ + CH_3^+ + O^+ + H$
	$\xrightarrow{6\%}$	$C_2H_2^+ + OH^+ + H^+ + H_2$ (ou $H + H$)
	$\xrightarrow{4\%}$	$CH^+ + CO^+ + H^+ + H_2 + H_2$
	$\xrightarrow{3\%}$	$C_2H_2^+ + O^+ + H^+ + H_2 + H$
	$\xrightarrow{3\%}$	$C_2H_2^+ + H_2^+ + H^+ + OH$ (ou $O + H$)
	$\xrightarrow{3\%}$	$CH_3^+ + H_2^+ + H^+ + CO$ (ou $C + O$)

Seções de choque absoluta de fotoionização e fotodissociação

Segundo as hipóteses descritas no Capítulo 2, adotamos que todos os fótons absorvidos, na presente faixa de energia, levam à produção de espécies catiônicas. Dessa forma, podemos escrever a seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} , e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} , da molécula de etanol por

$$\sigma_{ph-i} = \sigma^+ \frac{PIY_{CH_3CH_2OH^+}}{100} \quad (4.17)$$

e

$$\sigma_{ph-d} = \sigma^+ \left(1 - \frac{PIY_{CH_3CH_2OH^+}}{100} \right) \quad (4.18)$$

onde σ^+ , como visto anteriormente, é a seção de choque para ionização simples do etanol. Ambas seções de choque podem ser vistas na Figura 4.27, em função da energia do fóton. A seção de choque absoluta de absorção obtida por Hitchcock (1992) também é apresentada. Para uma melhor visualização do comportamento de σ_{ph-i} em função da energia, apresentamos um linha continua contendo a seção de choque de absorção re-escalada junto aos dados experimentais.

Os valores determinados para as seções de choque estão apresentados na Tabela 4.24.

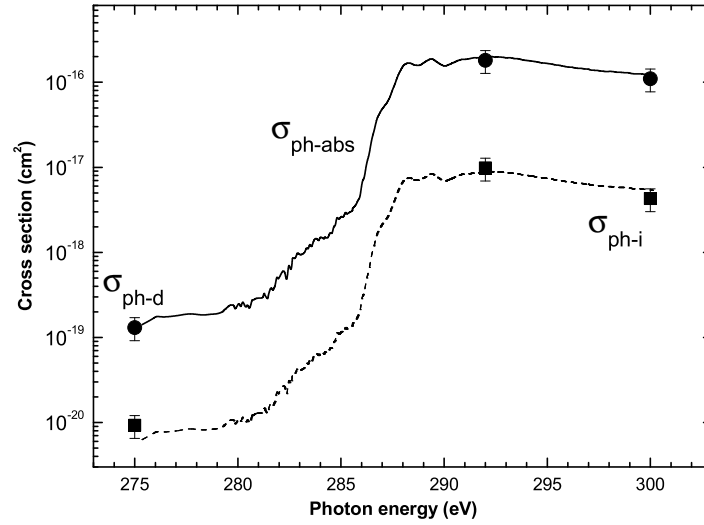


FIGURA 4.27: Seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} (■), e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} (●), da molécula de etanol em função da energia do fóton. As seção de choque de fotoabsorção, σ_{ph-abs} , obtida de Hitchcock (1992) também é mostrada (linha cheia).

TABELA 4.24: Valores obtidos para a seção de choque de ionização simples não dissociativa (fotoionização), σ_{ph-i} , e seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} , da molécula de etanol em função da energia do fóton. O erro experimental estimada é da ordem de 30%. Os valores da seção de choque de fotoabsorção, σ_{ph-abs} , foram obtidos de Hitchcock (1992).

fóton (eV)	Seções de choque (cm ²)		
	σ_{ph-d}	σ_{ph-i}	σ_{ph-abs}
275	1.31×10^{-19}	9.30×10^{-21}	1.51×10^{-19}
292	1.81×10^{-16}	9.87×10^{-18}	2.17×10^{-16}
300	1.10×10^{-16}	4.29×10^{-18}	1.35×10^{-16}

Conclusões e considerações finais

Nesta tese foram apresentados resultados experimentais relacionados com a influência da radiação (na faixa dos raios X moles) oriunda de estrelas recém nascidas sobre ácidos e álcoois encontrados nas regiões de formação estelar. Neste capítulo final exibiremos de forma sucinta e comparativa os principais resultados encontrados e algumas implicações relevantes em astrofísica.

5.1 Ácidos interestelares

Na Figura 5.1 apresentamos uma comparação entre espectros de massas da molécula de ácido fórmico e ácido acético obtidos com fótons de 290 eV, próximo ao potencial de ionização Cls. Apesar de exibir um maior perfil de fragmentação, o ácido acético mostrou-se mais resistente à radiação X do que a molécula de ácido fórmico. Verificamos que a sobrevivência do ácido acético na faixa dos raios X moles foi de cerca de 6% enquanto que o ácido fórmico foi de $\sim 1\%$. Este resultado é interessante pois, apesar de ambas as moléculas terem uma sobrevivência de cerca de 23% quando exposta a fótons na faixa do UV (elétrons de 70 eV), aparentemente a presença do grupo metil acoplado ao carbono com ligação dupla produz uma estabilidade extra à molécula mediante a radiação.

Os principais íons produzidos pela dissociação do ácido fórmico foram CO^+ e O_2^+ (recombinação) enquanto no ácido acético foram CH_3CO^+ , COOH^+ , CH_3^+ , e H^+ .

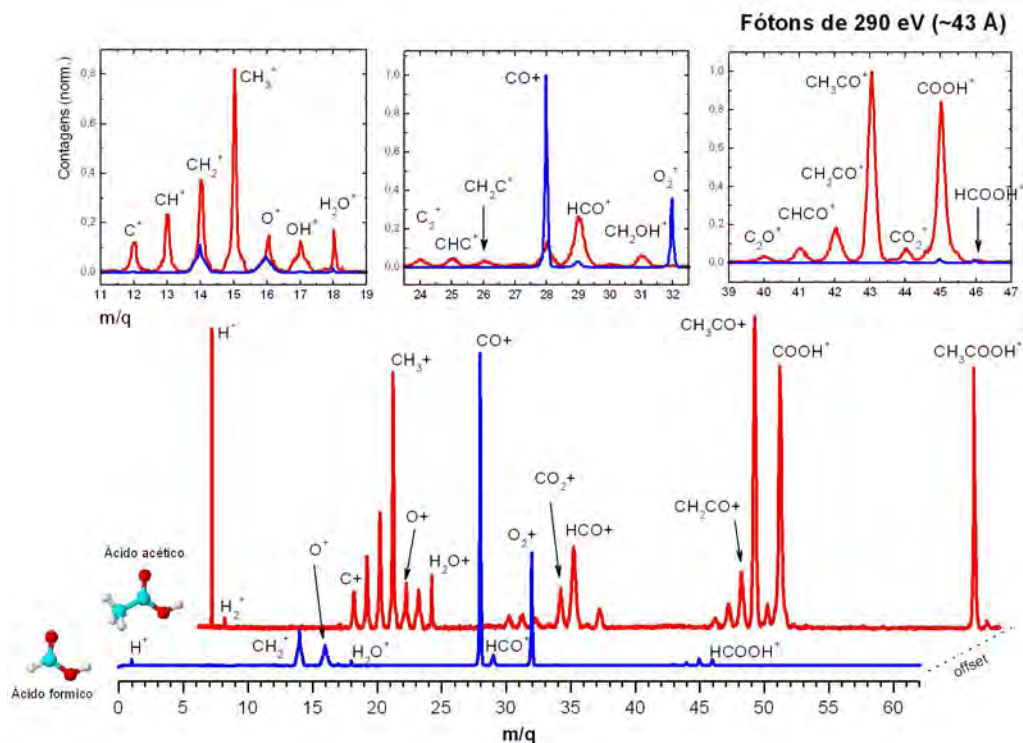


FIGURA 5.1: Comparação entre espectros de massas da molécula de ácido fórmico e ácido acético obtido com fótons próximo ao potencial de ionização dos elétrons de camada K do carbono. Ver detalhes no texto.

Na Figura 5.2 apresentamos uma comparação entre a seção de choque de fotoionização σ_{ph-i} e de dissociação σ_{ph-d} das moléculas de ácido fórmico e ácido acético em função da energia do fóton na faixa entre 280 a 310 eV. Para uma melhor visualização do comportamento das seções de choque derivadas em função da energia, apresentamos uma linha contendo as seções de choque de absorção re-escaladas junto aos dados experimentais. Dentro da margem de erro, ambas as moléculas, apresentaram valores de σ_{ph-d} em torno de $7-9 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ (um pouco maior para o ácido fórmico) acima de 290 eV. Entretanto, os valores da σ_{ph-i} para a molécula de ácido acético nessa faixa de energia foram cerca de 2 a 4 vezes maior do que os valores exibidos pela molécula de ácido fórmico. Os resultados confirmam a sobrevivência um pouco maior do ácido acético (na forma da espécie ionizada, CH_3COOH^+) na faixa de radiação estudada.

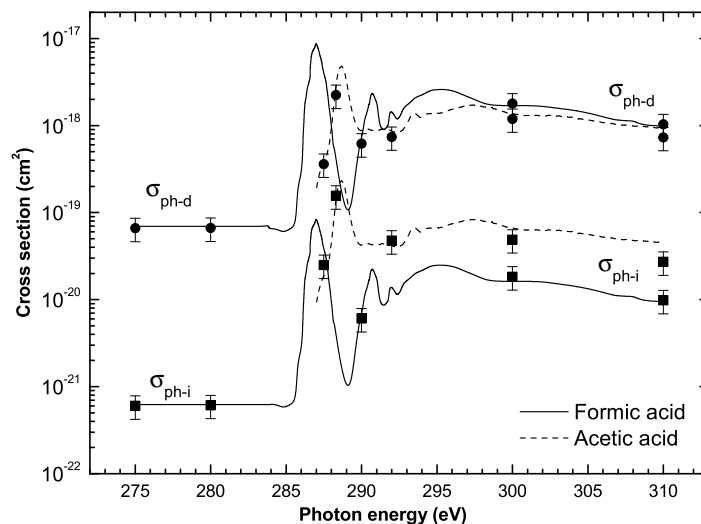


FIGURA 5.2: Comparação entre a seção de choque de fotoionização σ_{ph-i} (■), e a seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} (●) das moléculas de ácido fórmico (linha cheia) e ácido acético (linha tracejada) em função da energia do fóton. Ver detalhes no texto.

5.1.1 Cenário para formação da glicina interestelar

Como apresentado no Capítulo 1, ambos os ácidos seriam espécies precursoras de moléculas orgânicas mais complexas também possuidoras do grupo carboxílico (COOH), como outros ácidos carboxílicos e aminoácidos. O mais simples dos aminoácidos, a glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), possivelmente poderia ser uma das biomoléculas produzidas a partir de ambos os ácidos. Entretanto, questões sobre qual caminho de formação seria o mais eficiente e, se este seria diferente em fase gasosa ou gelo, ainda estão em aberto.

Na tentativa de elucidar essas questões observamos que além de apresentar uma maior sobrevivência ao campo de radiação estelar do que o ácido fórmico, um dos principais fragmentos iônicos produzidos pela fotodissociação do ácido acético foi o íon carboxílico ($\text{PIY}_{\text{COOH}^+} \sim 13\%$). Isto fornece vínculos experimentais concretos sobre uma possível preferência nos caminhos de reação para a formação da glicina em diferentes fases (gás ou gelo). Apesar da formação da glicina ser prevista em ambas as fases, acreditamos que as reações na fase gasosa preferencialmente envolvam o ácido acético ou o íon carboxílico, enquanto que na fase gelo (nos mantos dos grãos) essas reações envolveriam principalmente o ácido fórmico devido à sua grande destruição na fase gasosa.

Assumindo que grande parte das reações interestelares ocorrem em regiões de baixas

densidades e baixas temperaturas, efetuamos uma série de cálculos de entalpia de reação, $\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}}$, para determinar o caráter endotérmico ou exotérmico de algumas reações propostas na literatura, com o intuito de esclarecer o atual cenário de formação da glicina no meio interestelar.

Para se obter uma maior confiabilidade nos resultados extraídos dos cálculos teóricos, foram utilizados diferentes níveis de teoria, como os métodos B3LYP e MP2 em duas bases de cálculo 6-31g* e 6-31++g** como descreveremos adiante. A base é a descrição matemática dos orbitais num sistema utilizada para produzir o cálculo teórico.

O método B3LYP é um método que utiliza a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) fundamentado no teorema que diz que a energia e todas as propriedades do estado fundamental de um sistema ficam univocamente determinadas pela densidade eletrônica. O grande problema, entretanto, é que o funcional que liga a densidade com a energia do estado fundamental não é conhecido. Os métodos DFT tentam desenhar tais funcionais e as diferenças entre eles reside basicamente na escolha da forma do funcional da energia. Utilizamos o funcional de troca B3 (Becke, 1993) e o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (Lee, Yang & Parr, 1988).

O método MP2 ou método de perturbação Moller-Plesset inclui a energia de correlação (não inclusa no método Hartree-Fock, HF). O número 2 indica que é feita uma correção de segunda ordem (Moller & Plesset, 1934). Neste caso, aproxima-se o problema em questão a um problema sutilmente diferente cuja solução exata é conhecida. O método MP1 (de primeira ordem) possui energia exatamente igual à HF. Por isso, se quisermos acrescentar a correlação, devemos usar correções de ordem igual ou superior a dois. O método HF é capaz de fornecer 99% da energia exata. A parcela que falta é importante quando se trata de reações químicas (por exemplo) e o MP2 dá conta de 80 a 90% da energia de correlação que falta no método HF, dependendo também do tamanho da base. Entre os métodos ab initio, o MP2 é o mais econômico quando se trata da inclusão da correlação.

Os cálculos quânticos para moléculas são feitos a partir de combinação linear de orbitais atômicos. As primeiras funções de base a serem utilizadas foram os orbitais do tipo Slater (STO), que são similares aos orbitais atômicos do hidrogênio. Entretanto, funções deste tipo levam um tempo de cálculo relativamente longo tornando-se necessário o uso de orbitais mais simplificados, como por exemplo, descrito por funções Gaussianas (GTOs, também chamadas de gaussianas primitivas). A forma da função STO pode ser aproximada pela soma de GTOs com diferentes expoentes e coeficientes simplificando o cálculo, acelerando o processo. Para cálculos moleculares, estas gaussianas primitivas precisam ser contraídas, i. e., uma combinação linear delas deve ser usada como função de base que terá seus coeficientes e expoentes fixos. Algumas bases são boas para moléculas neutras, outras para anions, outras para cátions, algumas são boas para descrever alguns efeitos que outras não irão descrever tão bem. Para alguns cálculos se faz necessário uma

boa representação do caroço (orbitais internos), enquanto outros necessitam de uma boa representação dos elétrons de valência (da Silva & Celestino, 2005).

As bases utilizadas aqui possuem a notação de Pople. Em ambas as bases 6-31g* e 6-31++g**, o caroço é representado por uma função composta de seis gaussianas primitivas, enquanto a valência é representada por duas funções, uma formada pela contração de três gaussianas primitivas e outra formada por apenas uma gaussiana (Hariharan & Pople, 1972). O termo * na primeira base indica a presença de funções com valores mais altos de momento angular (para átomos diferentes do H) do que aqueles apresentados nos orbitais atômicos do correspondente átomo. Na segunda base, a notação ** inclui os átomos de hidrogênio. Nesta base, o primeiro +, representa que funções difusas (tipo-s e tipo-p) foram acrescentadas aos átomos diferentes de H. O segundo +, significa que funções difusas são acrescentadas em todos os átomos (no caso do H, gaussiana difusa tipo-s). As funções difusas são gaussianas com expoentes muito pequenos e decaem lentamente com a distância ao núcleo (Hehre et al. 1986). Este tipo de função é importante para descrição de anions e ligações fracas.

Para os cálculos na fase gelo foi utilizado um procedimento onde as espécies moleculares são embebidas num meio com polarizabilidade média idêntica à do gelo de água, como descrito em Woon (2002). Os cálculos foram realizados no nível de teoria MP2 com base 6-31++g**.

As interpretações dos resultados não se basearam nos valores absolutos calculados mas sim nas tendências de exotermicidade ($\Delta H < 0$) e endotermicidade ($\Delta H > 0$) das reações. Os resultados apresentados na Tabela 5.1, bem como sua análise, foram obtidos com a colaboração do MSc. Leonardo Batista, nas instalações do Instituto de Química/UFRJ utilizando o programa GAUSSIAN-2003®.

Na ausência de cálculos mais sofisticados verificamos que as reações do grupo I1-I3 são bastante favoráveis devido à retirada do hidrogênio do carbono da metilamina radicalar (NH_2CH_2), tornando esta parte da molécula mais reativa em relação ao grupo amina (básico) ocasionando um valor de ΔH favorável para que ocorra a formação dos produtos. Não intuitivamente, a reação mais provável de ocorrer neste grupo, envolveu as espécies neutras (reação I3), pois na reação I2, o átomo de carbono no grupo COOH^+ está com uma maior deficiência eletrônica, favorecendo uma reação do tipo ácido-base com o grupo NH_2 do NH_2CH_2 , havendo uma maior probabilidade de formação de amida.

No grupo I4-I7 ao contrário do primeiro caso, a metilamina (NH_2CH_3) tende a reagir por meio da amina, visto que é a terminação básica da molécula e o radical COOH apresenta carga parcial positiva sobre o carbono. Na reação I4, possivelmente, a carga positiva deve-se à retirada de elétrons do nitrogênio, aumentando a reatividade do grupo amina e consequentemente dificultando a formação da ligação C-C da glicina. Consequentemente,

TABELA 5.1: Valores calculados de Entalpia $\Delta H = H_{produtos} - H_{reagentes}$ de reação (kcal/mol) em diferentes níveis de teoria com as bases 6-31g* e 6-31++g** para algumas das reações de formação da glicina no meio interestelar propostas na literatura.

#	Reações	Fase gasosa				Fase gelo
		6-31g*		6-31++g**		6-31++g**
		B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	MP2
I1	$NH_2CH_2^+ + COOH \rightarrow NH_2CH_2COOH^+$	-14.00	-3.32	-10.06	-0.84	+8.49
I2	$NH_2CH_2 + COOH^+ \rightarrow NH_2CH_2COOH^+$	-60.13	-48.26	-56.8	-44.93	-28.11
I3	$NH_2CH_2 + COOH \rightarrow NH_2CH_2COOH$	-76.84	-83.94	-72.92	-81.49	-87.98
I4	$NH_2CH_3^+ + COOH \rightarrow NH_2CH_2COOH^+ + H$	+331.4	+324.7	+335.9	+331.7	+33.10
I5	$NH_2CH_3 + COOH^+ \rightarrow NH_2CH_2COOH^+ + H^+$	+139.7	+139.2	+136.2	+138.4	+221.5
I6	$NH_2CH_3 + COOH^+ \rightarrow NH_2CH_2COOH^+ + H$	+31.33	+36.89	+33.00	+43.73	+68.08
I7	$NH_2CH_3 + COOH \rightarrow NH_2CH_2COOH + H$	+14.62	+1.21	+16.88	+7.17	+8.21
I8	$NH_2CH_2OH^+ + COOH \rightarrow NH_2CH_2COOH^+ + OH$	+13.58	+16.74	+14.49	+17.65	+25.63
I9	$NH_2CH_2OH + COOH^+ \rightarrow NH_2CH_2COOH^+ + OH$	+48.29	+46.85	+29.07	+49.40	+70.29
I10	$NH_2CH_2OH + COOH \rightarrow NH_2CH_2COOH + OH$	+31.58	+11.17	+12.94	+12.83	+10.42
II1	$NH_2CH^+ + HCOOH \rightarrow NH_2CH_2COOH^+$	-34.2	-24.3	-30.35	-22.13	+6.75
II2	$NH_2CH + HCOOH^+ \rightarrow NH_2CH_2COOH^+$	-104.5	-107.12	-99.91	-103.15	-93.20
II3	$NH_2CH + HCOOH \rightarrow NH_2CH_2COOH$	-55.3	-51.17	-60.15	-57.37	-56.71
II4	$NH_2CH_2^+ + HCOOH \rightarrow NH_2CH_2COOH^+ + H$	+83.16	+86.64	+86.62	+93.26	+109.96
II5	$NH_2CH_2 + HCOOH^+ \rightarrow NH_2CH_2COOH^+ + H$	-28.43	-40.95	-24.99	-33.17	-23.00
II6	$NH_2CH_2 + HCOOH \rightarrow NH_2CH_2COOH + H$	+20.32	+6.02	+23.76	+12.61	+13.49
II7	$NH_2CH_3^+ + HCOOH \rightarrow NH_2CH_2COOH^+ + H_2$	+11.81	+16.48	+14.49	+19.46	+34.01
II8	$NH_2CH_3 + HCOOH^+ \rightarrow NH_2CH_2COOH^+ + H_2$	-41.27	-42.88	-39.94	-39.33	-27.38
II9	$NH_2CH_3 + HCOOH \rightarrow NH_2CH_2COOH + H_2$	+7.48	+4.09	+8.81	+6.45	+9.12
II10	$NH_2CH_2OH^+ + HCOOH \rightarrow NH_2CH_2COOH^+ + H_2O$	+1.40	+2.22	-3.27	-2.63	+2.06
II11	$NH_2CH_2OH + HCOOH^+ \rightarrow NH_2CH_2COOH^+ + H_2O$	-48.83	-50.32	-53.56	-53.22	-48.64
II12	$NH_2CH_2OH + HCOOH \rightarrow NH_2CH_2COOH + H_2O$	-0.08	-3.34	-4.82	-7.44	-12.14
III1	$NH^+ + CH_3COOH \rightarrow NH_2CH_2COOH^+$	-168.35	-163.40	-172.07	-160.60	-126.14
III2	$NH + CH_3COOH^+ \rightarrow NH_2CH_2COOH^+$	-150.41	-156.49	-148.80	-155.92	-155.68
III3	$NH + CH_3COOH \rightarrow NH_2CH_2COOH$	-113.24	-124.26	-117.64	-124.63	-130.49
III4	$NH_2^+ + CH_3COOH \rightarrow NH_2CH_2COOH^+ + H$	-67.06	-60.43	-57.64	-52.63	-14.93
III5	$NH_2 + CH_3COOH^+ \rightarrow NH_2CH_2COOH^+ + H$	-19.10	-20.11	-5.70	-14.95	-8.99
III6	$NH_2 + CH_3COOH \rightarrow NH_2CH_2COOH + H$	+18.06	+12.13	+25.46	+16.34	+16.19
III7	$NH_3^+ + CH_3COOH \rightarrow NH_2CH_2COOH^+ + H_2$	+4.32	+10.38	+2.39	+14.71	+42.53
III8	$NH_3 + CH_3COOH^+ \rightarrow NH_2CH_2COOH^+ + H_2$	-9.75	-11.94	-5.99	-6.72	+31.06
III9	$NH_3 + CH_3COOH \rightarrow NH_2CH_2COOH + H_2$	+27.40	+20.29	+25.17	+24.56	+56.25
III10	$NH_2OH^+ + CH_3COOH \rightarrow NH_2CH_2COOH^+ + H_2O$	-17.30	-20.29	-29.34	-26.00	-11.19
III11	$NH_2OH + CH_3COOH^+ \rightarrow NH_2CH_2COOH^+ + H_2O$	-54.39	-60.09	-59.98	-64.74	-65.46
III12	$NH_2OH + CH_3COOH \rightarrow NH_2CH_2COOH + H_2O$	-17.22	-27.86	-28.82	-33.45	-40.27

esta e as outras reações deste grupo, apresentam valores positivos de ΔH . É importante notar que à medida que retiramos a carga positiva sobre o carbono da metilamina colocando a sobre o grupo COOH a reação se torna mais favorável. No caso em que reagentes iguais podem formar produtos diferentes (I5 e I6), o produto mais favorável é a glicina catiônica ($NH_2CH_2COOH^+$). No último grupo de reações envolvendo o radical COOH (reações I8-I10) apenas a reação envolvendo o amino metanol catiônico ($NH_2CH_2OH^+$) mostrou se viável, levando à produção da glicina catiônica com liberação do radical OH. Nos outros casos, possivelmente existe uma competição para formação das ligações O-C ou N-C em detrimento da ligação C-C. Nos casos dos íons $NH_2CH_2^+$ e $NH_2CH_3^+$, a reação de formação de glicina se torna desfavorável, visto que o átomo de carbono do grupo

COOH apresenta carga parcial positiva.

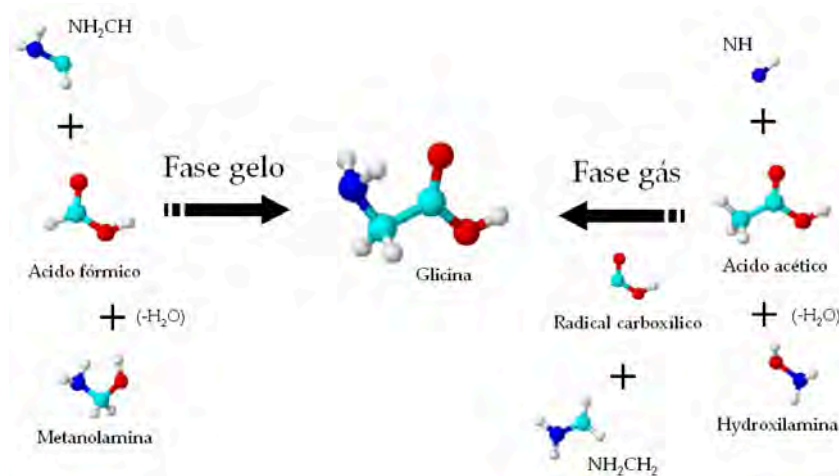


FIGURA 5.3: Possível cenário sobre a formação da glicina no meio interestelar.

Em relação às reações envolvendo a molécula de ácido fórmico, as reações II1-II3 se mostraram bastantes promissoras para formação de glicina. Este grupo de reações confirma os resultados vistos anteriormente (reações I1-I3), onde a retirada dos hidrogênios do grupo metila aumenta a sua reatividade. Neste caso, a retirada de 2 hidrogênios aumenta a probabilidade da reação ocorrer. Neste conjunto, verificou-se que reações do tipo íon-molécula são mais favoráveis. No grupo envolvendo as reações II4-II6, a mais favorável é a reação II5, que é do tipo íon-molécula onde o ácido fórmico uma vez ionizado reagem com o radical metilamina produzindo a glicina catiônica e hidrogênio. O mesmo comportamento se observa no grupo II7-II9, onde a reação mais favorável é a reação II8, que apresenta as mesmas características da reação II5, embora com a liberação de H_2 . Em todos os outros casos deste grupo, possivelmente há competição pela formação da ligação N-C em detrimento da ligação C-C. Novamente, o grupo II10-II12 apresenta comportamento similar aos dois conjuntos de reações anteriores. A reação mais provável, II11, é do tipo íon-molécula, onde o ácido fórmico está carregado positivamente resultando na formação de glicina catiônica com liberação de uma molécula de água.

É possível observar no terceiro conjunto de reações que o aumento do número de hidrogênios ligados ao átomo de nitrogênio tende a estabilizar a molécula e dificultar a reação com o ácido acético para formação de glicina. Visto que o nitrogênio é uma espécie bem eletronegativa e apresenta uma grande deficiência de elétrons à medida que retiramos elétrons e hidrogênios dos reagentes é aumentada a reatividade destas moléculas com pode ser verificado nas nas reações III1 - III9. Por outro lado, quando comparamos reações envolvendo ácido acético ionizado e espécie neutra, como era de se esperar, a formação do produto proposto é favorecida (reações III2, III5, III8, III11). As reações III10 - III12 se mostram favoráveis para a formação da glicina devido a alta reatividade do NH_2OH . De

acordo com os resultados, a reação mais eficaz envolveria o ácido acético positivamente carregado. É importante ressaltar a possível existência de várias que reações que competiriam com as reações propostas para a formação de glicina. No entanto, mesmo havendo tal competição, as reações I1 - I3, II2 e III1 - III5 seriam boas candidatas para a formação da glicina interestelar.

A partir da combinação dos resultados obtidos experimentalmente sobre a fotoionização e fotodissociação dos ácidos carboxílicos interestelares e dos cálculos de ΔH de reação envolvendo as espécies carboxiladas derivamos um possível cenário sobre a formação da glicina no meio interestelar e que pode ser visto na Figura 5.3.

5.2 Álcoois interestelares

Na Figura 5.4 apresentamos uma comparação entre os espectros de massas da molécula de metanol e etanol, obtidos com fótons de 292 eV, próximo ao potencial de ionização de ambas as moléculas. Além de apresentar um maior perfil de fragmentação o etanol apresentou um sobrevivência média de cerca de 5.3% na região dos raios X moles estudados. A sobrevivência média do metanol foi quase três vezes maior, cerca de 14%. A fotodissociação de ambas as moléculas teve como principal consequência a liberação da espécie CH_2OH^+ . Uma pequena fração (cerca de 15%) dos canais de fotodissociação do etanol levaram à produção de fragmentos do grupo C_2 (C_2^+ , C_2H^+ , C_2H_2^+ e C_2H_3^+). Na faixa de energia estudada, uma pequena fração ($\sim 0.3\%$) de metanol ionizado também é produzido a partir da fotodissociação do etanol.

Um resultado interessante foi a presença do íon H_3^+ , devido à recombinação intramolecular dos 3 hidrogênios ligados pertencentes ao grupo do metil, em cerca de 0.7 % e 0.2 % dos canais de dissociação molecular devido a ionização simples do metanol e do etanol, respectivamente. Nos canais de dissociação do metanol duplamente ionizado a presença do íon H_3^+ correspondeu a cerca de 3.2% dos eventos e, até o momento, não se conhecia na literatura a produção desse íon a partir de processos fotodissociativos em ambientes astrofísicos. Os canais de dissociação do CH_3OH^+ envolvendo a liberação de protons, íons H_2^+ e da espécie H_2O^+ , formada por recombinação, parecem ser mais favorecidos.

A razoável semelhança exibida pela produção dos fragmentos do grupo do metil em ambas as espécies pode estar associada a uma equivalência energética entre as ligações C-C (na molécula de etanol) e C-O (na molécula de metanol). O percentual de produção dos íons CO^+ e CHOH^+ também foi similar em ambas as espécies mediante o campo de radiação na faixa dos raios X moles.

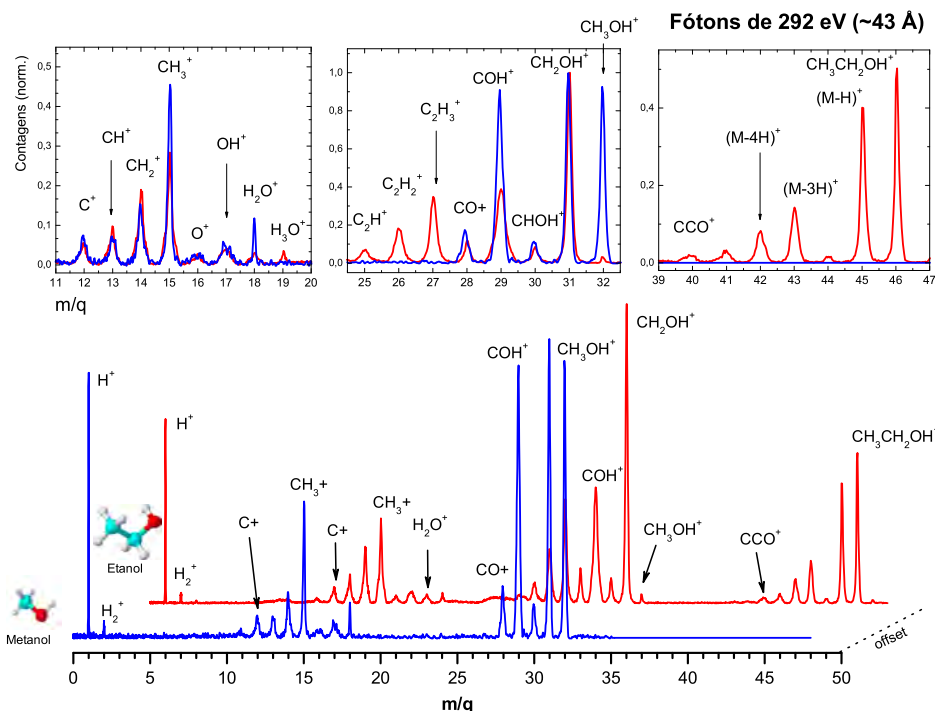


FIGURA 5.4: Comparação entre espectros de massas da molécula de metanol e etanol obtido com fótons próximo ao potencial de ionização dos elétrons de camada K do carbono. Ver detalhes no texto.

Na Figura 5.2 apresentamos uma comparação entre a seção de choque de fotoionização σ_{ph-i} e de dissociação σ_{ph-d} das moléculas de metanol e etanol em função da energia do fóton na faixa entre 280 a 310 eV. Para uma melhor visualização do comportamento das seções de choque derivadas em função da energia, apresentamos um linha contendo as seções de choque de absorção re-escaloadas junto aos dados experimentais. Para ambas as espécies os valores de σ_{ph-d} são bem próximos, na faixa de energia estudada (um pouco maior para o metanol). Entretanto, a seção de choque de fotoionização do etanol acima de 290 eV chegou a ser quase uma ordem de grandeza menor do que a exibida pelo metanol.

No presente estudo, mostramos que a interação da radiação eletromagnética na faixa dos raios X com moléculas orgânicas, além de promover uma maior dissociação do que a provocada por fótons UV, pode ocasionar a liberação de fragmentos com altos valores de energia cinética. Por exemplo, no caso da dissociação devido à ionização simples, fragmentos como o H^+ e H_2^+ apresentaram valores de energia cinética da ordem de 1 a 4 eV (lembramos aqui que à temperatura ambiente o valor médio da energia cinética dos gases é da ordem de 0.02 eV). Em alguns casos, como nas moléculas de ácido fórmico e

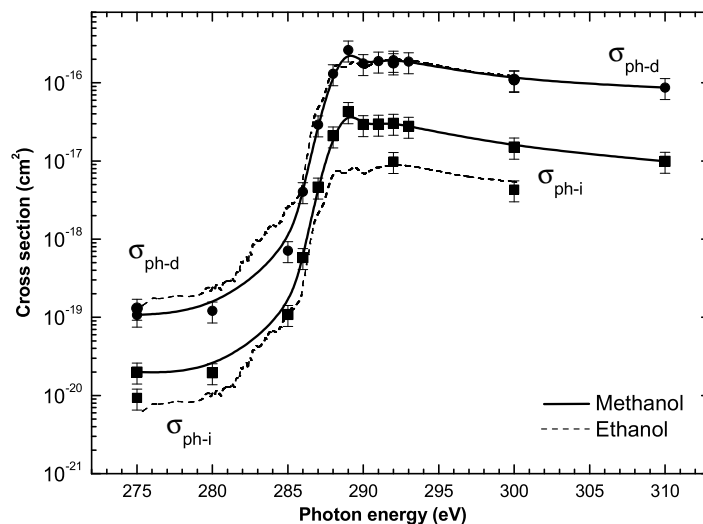


FIGURA 5.5: Comparação entre a seção de choque de fotoionização σ_{ph-i} (■), e a seção de choque de ionização dissociativa (dissociação), σ_{ph-d} (●) das moléculas de metanol (linha cheia) e etanol (linha tracejada) em função da energia do fóton. Ver detalhes no texto.

etanol, a dissociação da devido a ionização simples produziu fragmentos extremamente energéticos (> 10 eV) como, por exemplo, os íons O^{++} , OH^{++} e H_2O^{++} .

Na Figura 5.6 apresentamos uma comparação entre a sobrevivência média dos ácidos e álcoois interestelares na presença de um campo de radiação ionizante na faixa do UV (elétrons de 70 eV; NIST) e por fótons na faixa integrada dos raios X moles. A espécie mais simples, o metanol, apresentou a maior sobrevivência ao campo de radiação estelar, tanto no UV quanto na faixa dos raios X moles. Esse fato, associado a baixa complexidade invocada em seus mecanismos de formação, como expostos no Capítulo 1, justificariam a grande abundância desta molécula em ambientes astrofísicos.

De forma não intuitiva, a menor molécula estudada, o ácido fórmico, apresentou uma sobrevivência extremamente baixa (1 %) aos fótons na faixa dos raios X moles mesmo exibindo bastante resistência aos fótons UV, conforme é apresentado na na Figura 5.6.

A análise das energias envolvidas nos processos de dissociação devido a ionizações múltiplas (espécies duplamente e triplamente ionizadas) também revelou a presença de fragmentos iônicos bem energéticos envolvendo íons com energias cinéticas de até 10 eV. Nesses casos, o mecanismo de repulsão Coulombiana é empregado para justificar as grandes energias atingidas pelos fragmentos moleculares.

Todas as moléculas investigadas revelaram uma grande produção de íons reativos, como

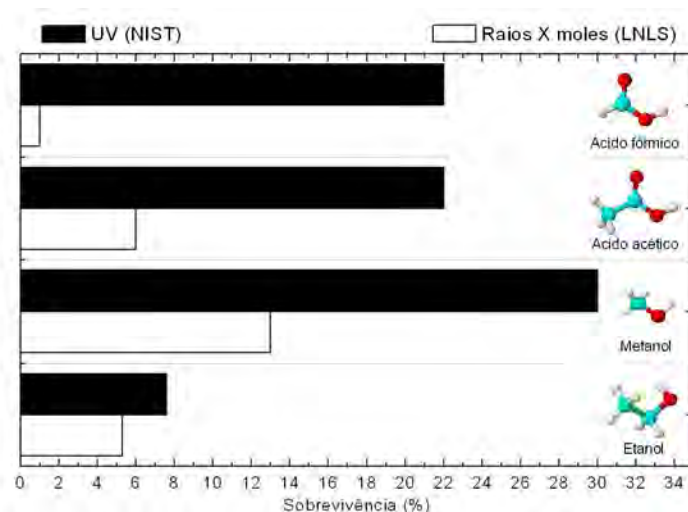


FIGURA 5.6: Comparação entre a sobrevivência média dos ácidos e álcoois interestelares na presença de um campo de radiação ionizante na faixa do UV (elétrons de 70 eV; NIST) e por fótons na faixa integrada dos raios X moles.

por exemplo, CCO^+ , COH^+ e COOH^+ (no caso dos ácidos carboxílicos) que teriam um papel extremamente importante na formação de moléculas orgânicas mais complexas. Isto devido a inexistência de barreira de ativação entre reações envolvendo espécies iônicas (e radicalares) sendo mais prováveis de acontecerem sob o ponto de vista entálpico (energético) do que reações envolvendo reagentes neutros. Além disso, devido aos grandes valores de energia cinética exibidos por alguns dos fragmentos iônicos liberados pela fotodissociação, algumas reações químicas endotérmicas poderiam ter energia suficiente para ocorrer.

5.3 Taxa de fotodissociação e tempo de meia-vida

Utilizando um dos procedimento descrito no Capítulo 3 determinamos a taxa de fotodissociação e o tempo de meia-vida das moléculas estudadas em três regiões de formação estelar (Sgr B2, Orion KL e W51). Para simular um campo de radiação na faixa dos raios X moles das regiões de formação estelar adotamos um fluxo térmico em raios X (300 eV) de uma estrela do tipo espectral O da sequência principal ($T \sim 30000$ K) à uma distância de 0.5 pc, de aproximadamente ~ 25 fótons $\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Zombeck 1990). Em relação a região de Sgr B2 assumimos um total de 1000 estrelas do tipo O (Takagi et al. 2002b) para o cálculo do fluxo de radiação médio. No caso da região de Orion KL (Schulls et al. 2001) e de W51 (Nanda Kumar et al. 2004) assumimos cerca de aproximadamente 200 e 500 estrelas jovens, respectivamente. Os valores calculados podem ser vistos na

Tabela 5.2.

TABELA 5.2: Valores de taxa de fotodissociação e tempo de meia-vida para os ácidos e álcoois interestelares na faixa dos raios X moles (280 à 310 eV), em três diferentes em regiões de formação estelar e dentro do sistema solar. Ver detalhes no texto.

	Regiões de formação estelar		
	Sgr B2 [†]	Orion KL ^{††}	W 51 [‡]
Ácido Fórmico			
Taxa de fotodissociação (s^{-1})	$\sim 1.5 \times 10^{-12}$	$\sim 3 \times 10^{-13}$	$\sim 7.5 \times 10^{-13}$
Tempo de meia-vida (anos)	$\sim 2 \times 10^4$	$\sim 7.5 \times 10^4$	$\sim 3.1 \times 10^4$
Ácido acético			
Taxa de fotodissociação (s^{-1})	$\sim 8 \times 10^{-13}$	$\sim 1.6 \times 10^{-13}$	$\sim 4 \times 10^{-13}$
Tempo de meia-vida (anos)	$\sim 3 \times 10^4$	$\sim 1.5 \times 10^5$	$\sim 5.7 \times 10^4$
Metanol			
Taxa de fotodissociação (s^{-1})	$\sim 8 \times 10^{-11}$	$\sim 1.7 \times 10^{-11}$	$\sim 4 \times 10^{-11}$
Tempo de meia-vida (anos)	$\sim 3 \times 10^2$	$\sim 1.5 \times 10^3$	$\sim 5.4 \times 10^2$
Etanol			
Taxa de fotodissociação (s^{-1})	$\sim 1 \times 10^{-10}$	$\sim 2 \times 10^{-11}$	$\sim 52 \times 10^{-11}$
Tempo de meia-vida (anos)	$\sim 2.2 \times 10^2$	$\sim 1 \times 10^3$	$\sim 4.3 \times 10^2$
	Dentro do Sistema Solar		
	órbita da Terra [‡]	órbita de Júpiter ^{††}	cinturão de Kuiper [§]
Ácido Fórmico			
Taxa de fotodissociação (s^{-1})	$\sim 2 \times 10^{-10}$	$\sim 9 \times 10^{-12}$	$\sim 1.3 \times 10^{-13}$
Tempo de meia-vida (anos)	$\sim 1 \times 10^2$	$\sim 2.5 \times 10^3$	$\sim 1.7 \times 10^5$
Ácido acético			
Taxa de fotodissociação (s^{-1})	$\sim 1.1 \times 10^{-10}$	$\sim 4.7 \times 10^{-12}$	$\sim 7 \times 10^{-14}$
Tempo de meia-vida (anos)	$\sim 2 \times 10^2$	$\sim 5 \times 10^3$	$\sim 3.2 \times 10^5$
Metanol			
Taxa de fotodissociação (s^{-1})	$\sim 1.2 \times 10^{-8}$	$\sim 5 \times 10^{-10}$	$\sim 7.2 \times 10^{-12}$
Tempo de meia-vida (anos)	~ 2	~ 45	$\sim 3 \times 10^3$
Etanol			
Taxa de fotodissociação (s^{-1})	$\sim 1.5 \times 10^{-8}$	$\sim 6.3 \times 10^{-10}$	$\sim 9.2 \times 10^{-12}$
Tempo de meia-vida (anos)	~ 1.5	~ 35	$\sim 2.4 \times 10^3$

[†] $\bar{F}_{1000*}(300eV) = 2.5 \times 10^4$ fótons cm^{-2} eV^{-1} s^{-1} (Takagi et al. 2002). ^{††} $\bar{F}_{200*}(300eV) = 5 \times 10^3$ fótons cm^{-2} eV^{-1} s^{-1} (Schulls et al. 2001).
[‡] $\bar{F}_{500*}(300eV) = 1.25 \times 10^4$ fótons cm^{-2} eV^{-1} s^{-1} (Nanda Kumar et al. 2004). [§] $F_{\odot}(300eV) = 3.5 \times 10^6$ fótons cm^{-2} eV^{-1} s^{-1} (Zombeck 1990).
^{††} $F_{\odot}(300eV) = 1.5 \times 10^5$ fótons cm^{-2} eV^{-1} s^{-1} (Zombeck 1990). [§] $F_{\odot}(300eV) = 2.2 \times 10^3$ fótons cm^{-2} eV^{-1} s^{-1} (Zombeck 1990).

A partir dos dados experimentais, verificamos que os valores do tempo de meia-vida para os ácidos carboxílicos estudados são compatíveis como o tempo de vida das regiões de formação estelar ($\sim 10^5 - 10^7$ anos; Maciel 1999). Entretanto, devido ao alto valor de seção de choque de fotodestruição (ou fotodissociação) determinado para ambas os álcoois, acreditamos que para justificar os valores de densidade de coluna observados nas regiões de formação estelar, os mecanismos de formação desses álcoois além de serem extremamente eficientes, devem ocorrer em ambas as fases gasosa e gelo.

Com o intuito de comparação, estendemos o procedimento acima para 3 regiões dentro do sistema Solar, a três diferentes distâncias heliocêntricas (na órbita da Terra, na órbita de Jupiter e nas vizinhas do cinturão de Kuiper). Para tal tarefa, adotamos um campo de radiação solar na faixa dos raios X moles (300 eV) à 1 AU de cerca de $\sim 3.5 \times 10^6$ fótons $\text{cm}^{-2} \text{ eV}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Zombeck 1990) incluindo tanto os processos térmicos quanto não térmicos (como manchas, flares e proeminências solares). Os valores obtidos também estão exibidos na Tabela 5.2.

Para distâncias maiores do que 40 AU (além do cinturão de Kuiper) o tempo de vida médio das espécies carboxiladas estudadas é maior do que $10^6 - 10^7$ anos de tal forma, que estes ingredientes pre-biológicos poderiam sobreviver em alguns casos, as condições climáticas espaciais e, conseqüentemente, serem depositados em atmosferas planetárias após um possível impacto.

5.4 Sugestões para trabalhos posteriores

Uma continuação natural do presente trabalho seria investigar experimentalmente os efeitos da fotoionização e fotodissociação nos isômeros e isotopômeros das moléculas investigadas que também são encontradas nas regiões de formação estelar. Por exemplo, moléculas como o formiato de metila e o glicol-aldeído, ambas isômeros do ácido acético, e a molécula de éter dimetílico, isômero do etanol.

Além disso, outras moléculas orgânicas contendo os grupos funcionais amino e aminoálcool também seriam boas candidatas a serem investigadas, uma vez também participam de reações importantes para formação de biomoléculas como os aminoácidos e bases nitrogenadas.

Uma vez que muitas das moléculas orgânicas também apresentam átomos de oxigênio e nitrogênio, um estudo empregando fótons de energias nas bordas do OIs e NIs seria bastante adequado para uma visão mais geral dos processos de fotoionização/fotodissociação. Além disso, um estudo empregando fótons de energias mais baixas como por exemplo, na região do VUV e UV, também seria um grande aliado afim de complementar a compreensão sobre o cenário de formação e destruição de moléculas orgânicas no meio interestelar.

Programas em FORTRAN

Durante o desenvolvimento do projeto de tese, confeccionamos alguns programas em **FORTRAN** com o intuito de otimizar o processo de tratamento e análise dos dados experimentais. A seguir descreveremos em detalhes o funcionamento de cada um deles. Os programas estão disponibilizados para domínio público estando também contidos no CD em anexo que acompanha a presente publicação. Maiores informações contatar o autor através do endereço eletrônico sergiopilling@yahoo.com.br

A.1 2DFRAGKED

Este programa calcula a distribuição de energia cinética envolvida no processo de fragmentação simples de cada fragmento do espectro PEPICO. O programa utiliza dois arquivos de entradas. O primeiro arquivo, **PEPICO.dat**, deve conter apenas os dados PEPICO subtraídos dos ruídos e contagens espúrias, i. e., duas colunas contendo o tempo de voo dos íons e as contagens (onde tempo deve estar em ordem crescente além de ser uma variável inteira e as contagens deve ser uma variável real). O outro arquivo de entrada, **IONDATA.dat**, deve conter os valores das massas, dos tempos de voo iniciais, térmicos e finais, além das cargas de cada um dos fragmentos a serem analisados, na seguinte ordem: *MASSA Ti Tc Tf CARGA* (onde *Ti* deve estar em ordem crescente).

Um diagrama esquemático das etapas do algoritmo computacional utilizado pode ser visto na Figura A.1. As etapas do algoritmo utilizado são as seguintes:

(1) A partir do espectro PEPICO são separados os picos dos fragmentos previamente

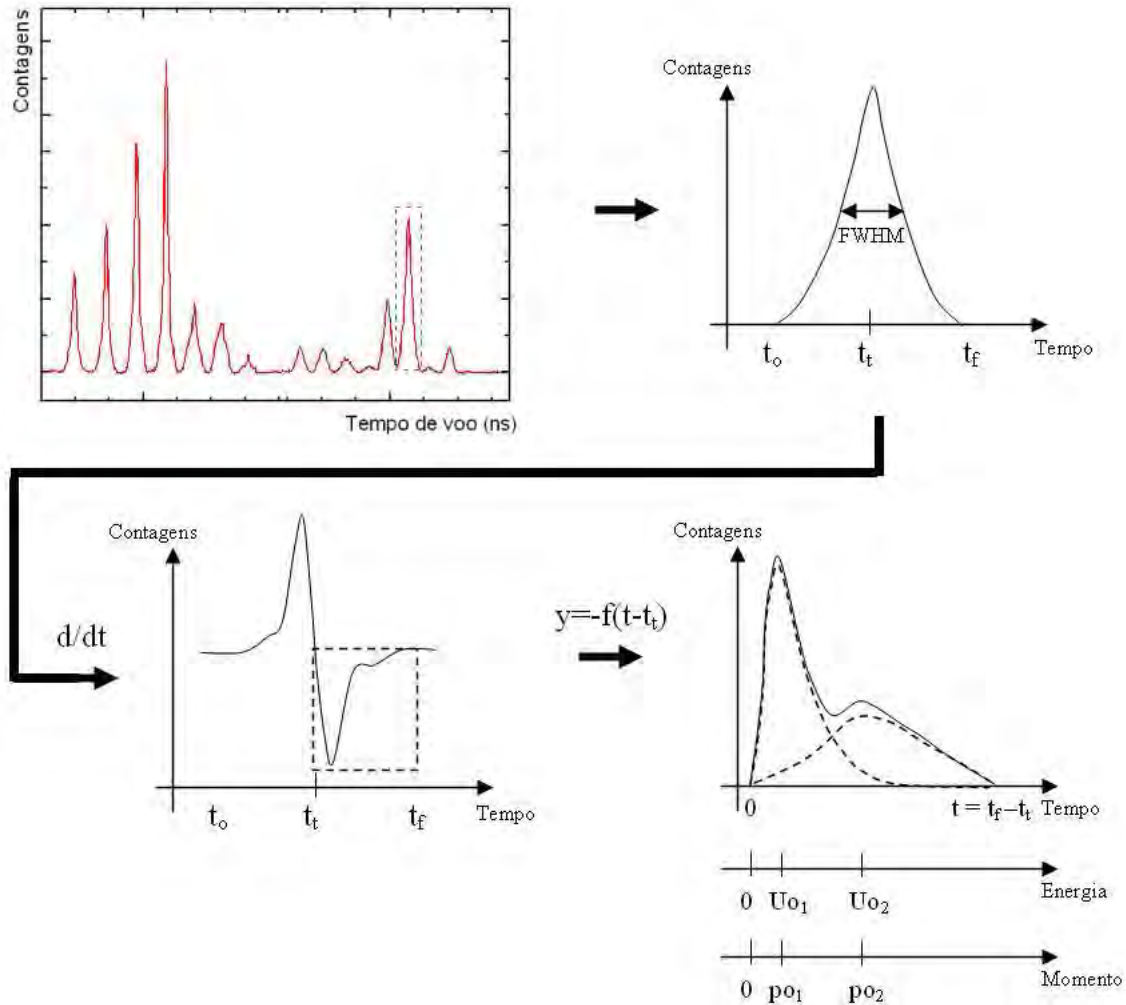


FIGURA A.1: Representação esquemática da metodologia de funcionamento do programa 2DFRAGGED.

selecionados no arquivo de entrada **IONDATA.dat** e, então, colocados num arquivo de saída **PEAKSOUT.dat**;

(2) Para cada pico é aplicada a derivada temporal e o resultado é apresentado no arquivo de saída **DERIVOUT.dat**;

(3) Selecionam-se os valores de tempo que estão acima dos tempo de chegada dos íons térmicos (quarto quadrante) e multiplica-se os dados por -1 afim de inverter a distribuição;

(4) Em seguida, re-escalamos o eixo dos tempos de forma que os fragmentos com energia cinética igual a zero (íons térmicos, com tempos t_t) passem a ter tempos iguais a zero. Utilizando a equação para a determinação da energia cinética média apresentada no Capítulo 3, determinamos a distribuição de energia cinética $N(U_o)_i$ para um dado fragmento i de

razão m/q a partir da expressão

$$N(U_o)_i = 1.205 \times 10^{-11} \frac{(\Delta t q_o E_d)^2}{m} \quad [\text{eV}] \quad (\text{A.1})$$

onde $\Delta t = t$ (uma vez que $t_o = 0$) expresso em nanosegundos, q_o e m em unidades atômicas, E em volt por metro. Os valores da distribuição da energia cinética para cada fragmento iônico é apresentado no arquivo de saída **KEDOUT.dat**;

(5) Conhecendo-se a massa do fragmento é possível ainda, utilizando a relação energia cinética-momento $U_o = p_o^2/2m$, escrever a distribuição dos momentos iniciais projetados na direção do eixo do espectrômetro.

Como apresentado no Capítulo 3, em alguns casos a distribuição de energia cinética ou o momento projetado revela a presença de grupos (populações) de íons distintos de mesma razão m/q associados a diferentes mecanismos de dissociação. Na parte inferior direita da Figura A.1 podemos observar, por exemplo, a presença de dois grupos distintos de fragmentos de uma mesma razão m/q . Esses grupos seriam facilmente identificados a partir do ajuste de funções do tipo Maxwelliana (curvas pontilhadas) a curva de distribuição de energia cinética como mostrado na figura.

A.2 PROJECTION

Este programa calcula as projeções dos fragmentos iônicos que estão em coincidência dupla com um fotoelétron ejetado (espectro PE2PICO), i. e., converte um arquivo tridimensional em dois arquivos bidimensionais. O programa utiliza um único arquivo de entrada, **PE2PICO.dat**, que contém os dados experimentais PE2PICO originais (*T1 T2 COUNTS*; onde *T1* deve estar em ordem crescente). Este programa ainda permite escolher o nível de discriminação sobre o dado experimental afim de se eliminar as contagens falsas (ruído). Um diagrama esquemático mostrando as projeções de um espectro PE2PICO típico pode ser visto na Figura A.2.

Este programa também pode ser utilizado para projetar os dados PE3PICO. Entretanto é necessário eliminarmos uma das colinas contendo os tempos de voo (T1, T2 ou T3) afim do arquivo de entrada respeitar as definições expostas anteriormente.

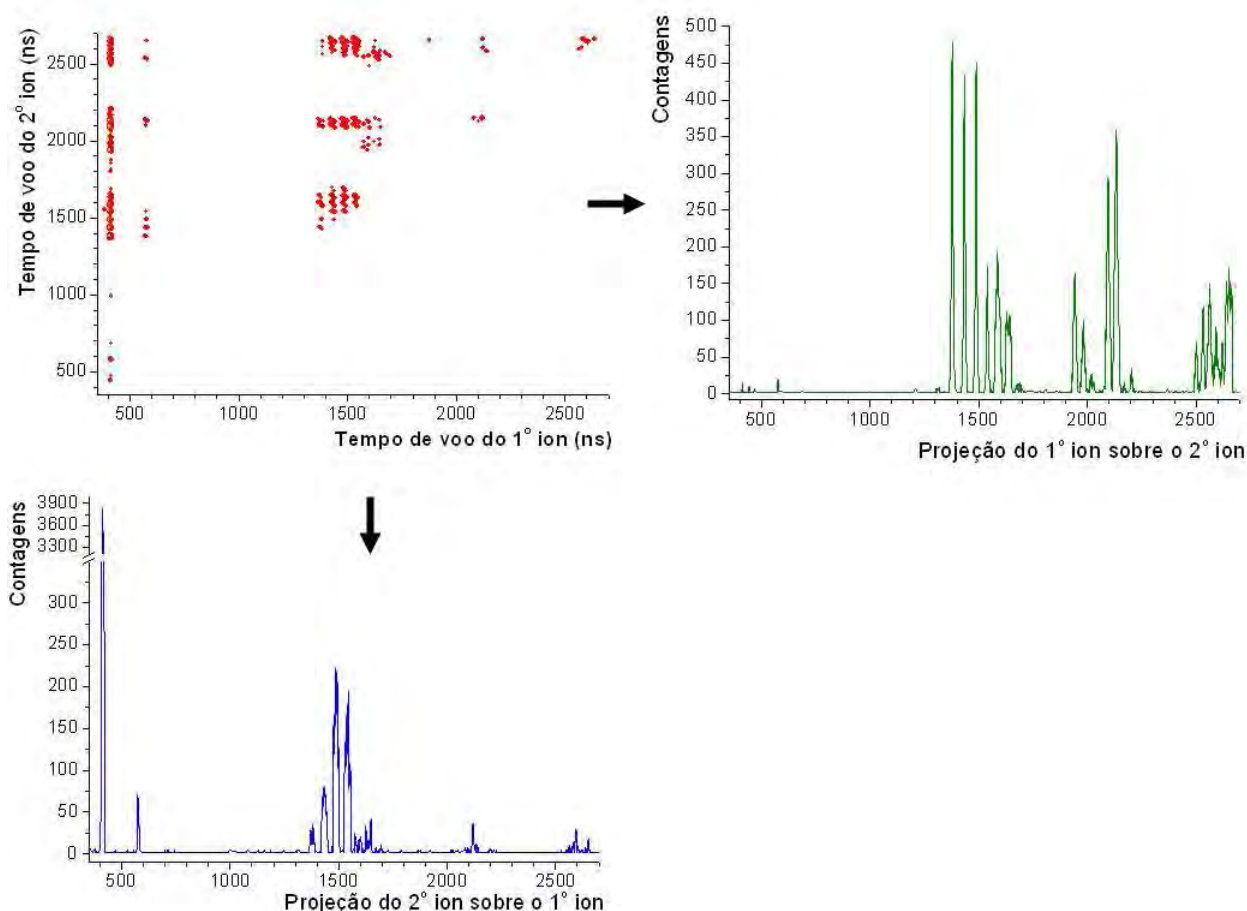


FIGURA A.2: Representação esquemática da metodologia de funcionamento do programa PROJECTION.

A.3 3DFRAGFINDER

Este programa determina quais fragmentos iônicos estão em coincidência dupla com um fotoelétrion ejetado. Além disso, efetua o cálculo das inclinações por dois métodos distintos ($\Delta Y/\Delta X$) e ajuste linear por mínimos quadrados), determina as projeções (em T1 e T2) dos eventos em coincidência e apresenta quais são os possíveis mecanismos de dissociação (Simon et al. 1993).

São utilizados dois arquivos de entrada. O primeiro, denominado de **PE2PICO.dat**, deve conter os dados experimentais PE2PICO originais (*T1 T2 COUNTS*), onde *T1* deve estar em ordem crescente. O segundo arquivo de entrada, **IONDATA.dat**, deve conter as informações sobre a janela de tempo de voo dos íons detectados no espectro PEPICO (tempo inicial *TI* e tempo final *TF*), suas massas e cargas. Este ainda deve conter a

massa do íon pai e o campo elétrico da região de extração (*CAMPOEL* (Campo elétrico na região de extração em V/m), *MPAI* (Massa da Molécula Pai em u.a.), *MASSA TI TF CARGA* (a massa dos fragmentos em Da, os tempos iniciais e finais em nanosegundo e a carga em u.a.). Além disso, *TI* deve estar em ordem crescente.

Um exemplo típico de um arquivo de entrada **IONDATA.dat** utilizado no programa 3DFRAGFINDER pode ser visto abaixo:

```
70834.
15.
1.0 397 423 1
12.0 1360 1399 1
13.0 1406 1447 1
14.0 1458 1518 1
15.0 1554 1616 1
```

Os arquivos de entrada não devem conter vírgulas, somente pontos e os valores numéricos devem ser números reais (ex. 7. ou 7.0), excetuando as variáveis *TI*, *TF* e *CARGA* que devem ser inteiros (ex. 7). Um diagrama simplificado contendo a metodologia do algoritmo computacional utilizado nesse programa pode ser visto na Figura A.3. Na parte de baixo apresentamos um exemplo do método sendo empregado em um espectro PE2PICO típico mostrando, de forma esquemática, o processo de seleção das caixas de eventos em coincidência, a determinação da inclinação das figuras de coincidências e a determinação das FWHMs a partir das projeções nos eixos X e Y. As etapas do algoritmo utilizado são as seguintes:

(1) A partir das janelas de tempo implementadas no arquivo **IONDATA.dat**, identifica-se no espectro PE2PICO os eventos em coincidência envolvendo pares de íons. Estas informações são guardadas no arquivo **BOXSOUT.dat** que contém as regiões de coincidência selecionadas (*T1 T2 Counts*);

(2) Em seguida é feita uma mudança nas dimensão nessa matriz, onde repetimos os valores de T1 e T2 exatamente pelo o número de contagens dos mesmos, resultando num arquivo **FBOXSOUT.dat** que contém as regiões selecionadas, para cada par de íons em coincidência, ampliadas (*T1 T2*). Nessa etapa calcula-se utilizando dois métodos distintos, a partir de FWHM2/FWHM1 e pelos mínimos quadrados (MMQ), as inclinações das figuras de coincidência dos pares de íons em coincidência;

(3) partir do arquivo **FBOXSOUT.dat**, determina-se também as projeções nos eixos T1 (X) e T2 (Y) para cada par de íons em coincidência e a largura a meia altura FWHM das mesmas. A partir desse resultado determina-se as energias cinéticas média envolvidas em cada par de íons em coincidência utilizando a expressão

$$U_o = 1.205 \times 10^{-11} \frac{(\Delta t q_o E_d)^2}{m} \quad [\text{eV}] \quad (\text{A.2})$$

onde $\Delta t = \text{FWHM}$ expresso em nanosegundos, q_o e m em unidades atômicas, E em volt por metro. Ambos valores são exibidos no arquivo **PROJOUT.dat**;

(4) Os principais parâmetros de interesse como, por exemplo, os fragmentos iônicos em coincidência, número de eventos em cada coincidência, FWHM de cada projeção, FWHM2/FWHM1, inclinação pelo MMQ, inclinação corrigida do efeito das cargas ($= Q2/Q1 \times \text{inclinação}$), energias associadas a cada fragmento e energia cinética total liberada em cada fragmentação, ambas em eV são exibidos de forma resumida no arquivo **COINOUT.dat**. A partir dos números de eventos em coincidência determina-se o PDCY conforme descrito no Capítulo 3;

(5) Um outro arquivo de saída, o **DISSOC.dat** apresenta os mecanismos de dissociação propostos por Simon et al. (1993) cujo os valores das inclinações teóricas se encontraram dentro de $\pm 10\%$ do valor experimental.

O presente programa é capaz de identificar até 8 mecanismos possíveis de dissociação a partir das inclinações experimentais. Os mecanismos, que podem envolver processos entre de dois, três ou quatro corpos estão descritos no Capítulo 3 ou, detalhadamente nos trabalhos de Simon et al. (1993) e Eland (1989).

OBSERVAÇÕES:

(1) Para o TOF do LNLS com grades de extração em +425 V e -425 V ($\Delta V = 850V$) o campo elétrico da região de extração utilizado foi de 70833 V/m;

(2) Os valores do threshold mínimo e número mínimo de eventos para uma boa estatística podem ser, respectivamente: 2 e 50, 3 e 100, entre outros;

(3) As coincidências entre dois fragmentos idênticos não foram elevadas em consideração devido a problemas de resolução temporal do espectrômetro;

(4) Os mecanismos encontrado devem ser analisados a posteriori para ver se os fragmentos envolvidos são realmente possíveis de pertencerem a molécula ou mesmo quimicamente ligados.

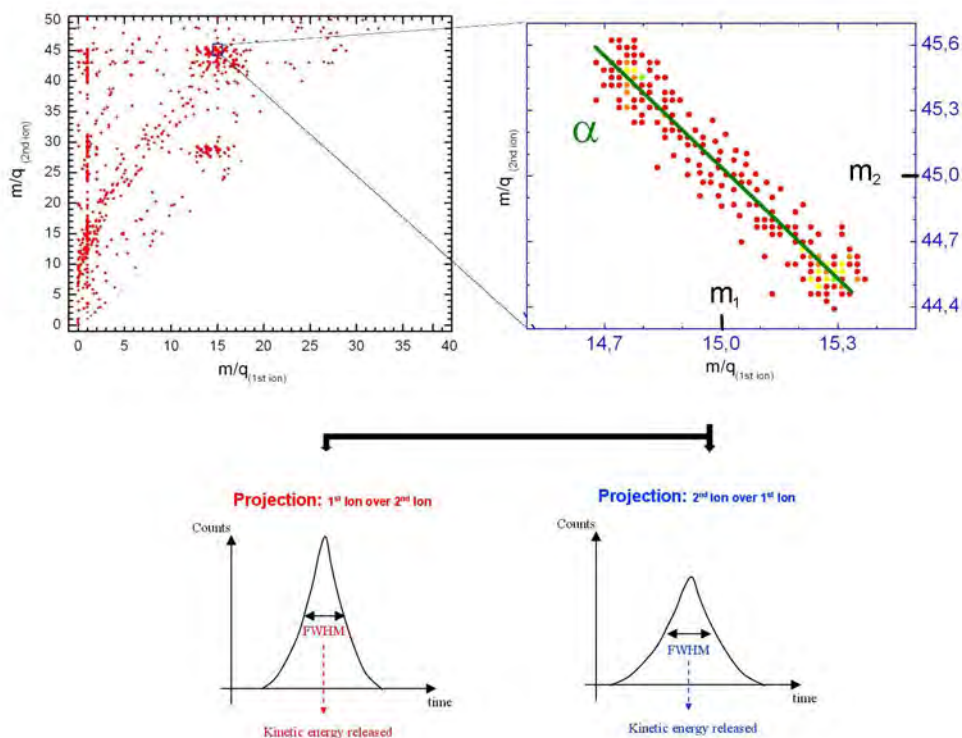
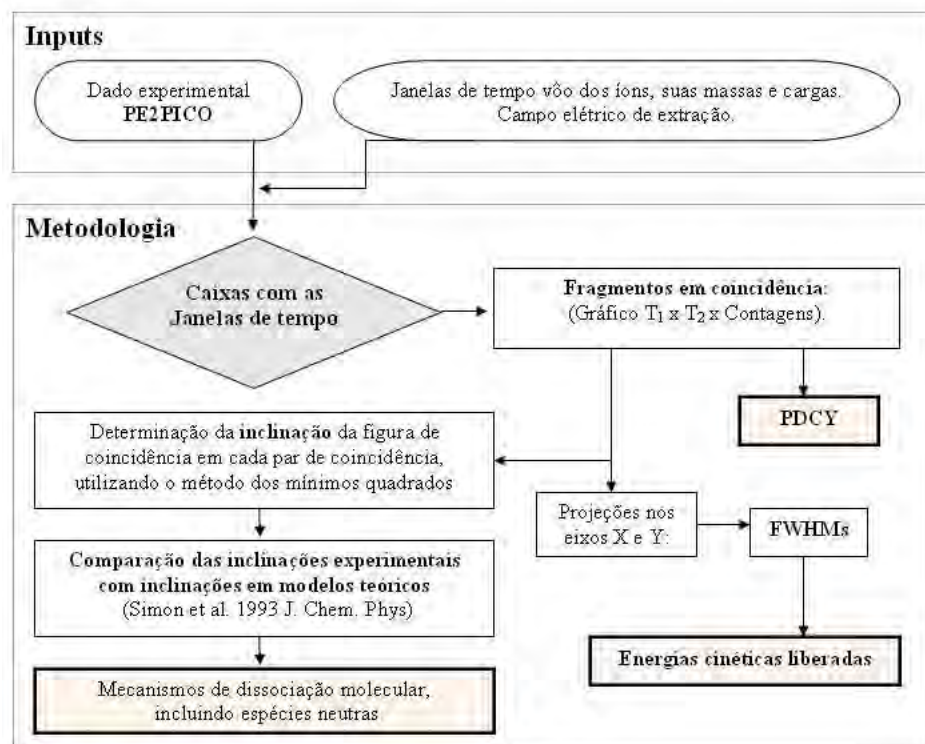


FIGURA A.3: Diagrama do Funcionamento do programa 3DFRAGFINDER.

A.4 4DFRAGFINDER

Este programa determina quais fragmentos iônicos estão em coincidência tripla com um fotoelétron ejetado. Com no programa 3DFRAGFINDER são utilizados dois arquivos de entrada. O primeiro arquivo, **PE3PICO.dat**, deve conter os dados PE3PICO originais na ordem (T1 T2 T3 Contagens), onde T1 deve estar em ordem crescente. O segundo arquivo, **IONDATA.dat**, deve conter as informações sobre a janela de tempo de voo dos íons detectados no espectro PEPICO, suas massas e cargas. Além disso, também deve conter informações sobre a massa do íon pai e o campo elétrico da região de extração. O arquivo **IONDATA.dat** utilizado neste programa é idêntico ao utilizado no programa 3DFRAGFINDER.

O algoritmo computacional utilizado nesse programa, e os arquivos de saída, são bastante similares aos do programa 3DFRAGFINDER, apenas com modificações devido a dimensão extra (tempo de voo do 3º íon). Um diagrama esquemático sobre o funcionamento do programa pode ser visto na Figura A.4. Os principais resultados desse programa são:

- (1) a determinação dos fragmentos em coincidência tripla, juntamente com seus respectivos percentuais de produção (Partial Triple Coincidence Yield, PTCY);
- (2) as energias associadas a cada par dissociação dentro de cada trio de íons (a partir da FWHM das projeções nos eixos X, Y e Z) e;
- (3) os possíveis fragmentos neutros envolvidos em cada dissociação.

Na Figura A.4 também apresentamos um exemplo de um espectro PE3PICO típico (apenas os eixos X, Y e Z) cuja ampliação evidencia uma figura de coincidência tripla, dos íons representados por m_1 , m_2 e m_3 . As projeções da figura de coincidência nos planos XY, YZ, XZ (pontos em azul), bem como suas respectivas inclinações projetadas α_{12} , α_{13} e α_{23} também podem ser observadas. Como no caso dos espectros PE2PICO, as inclinações projetadas das figuras de coincidência tripla dos espectros PE3PICO podem fornecer indícios sobre a natureza do mecanismo de fotodissociação bem como a produção dos fragmentos neutros envolvidos, embora ainda não haja um modelo teórico embasando este tipo procedimento.

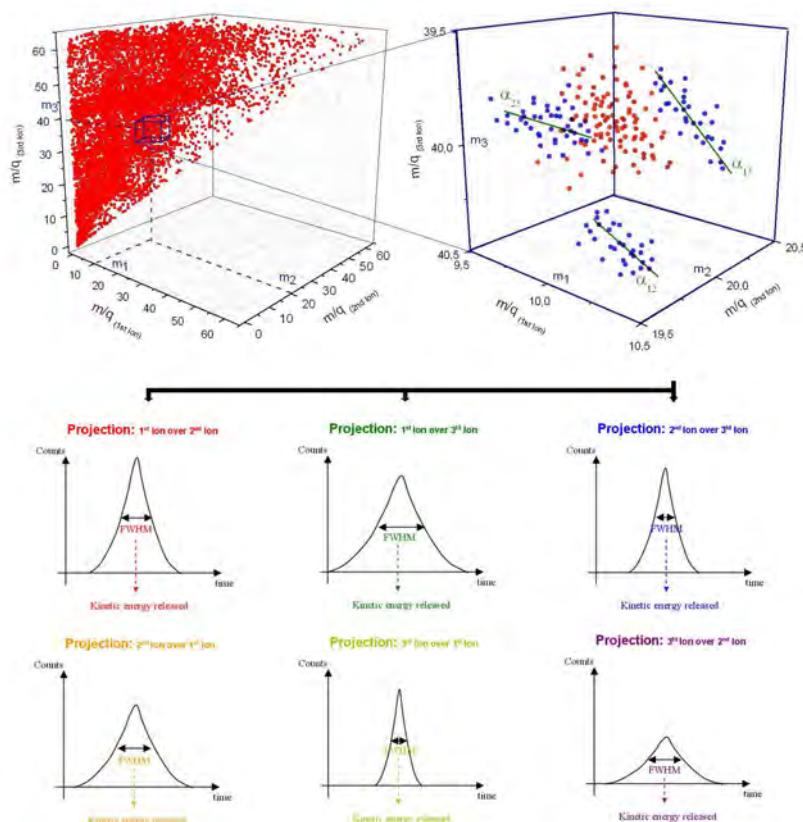
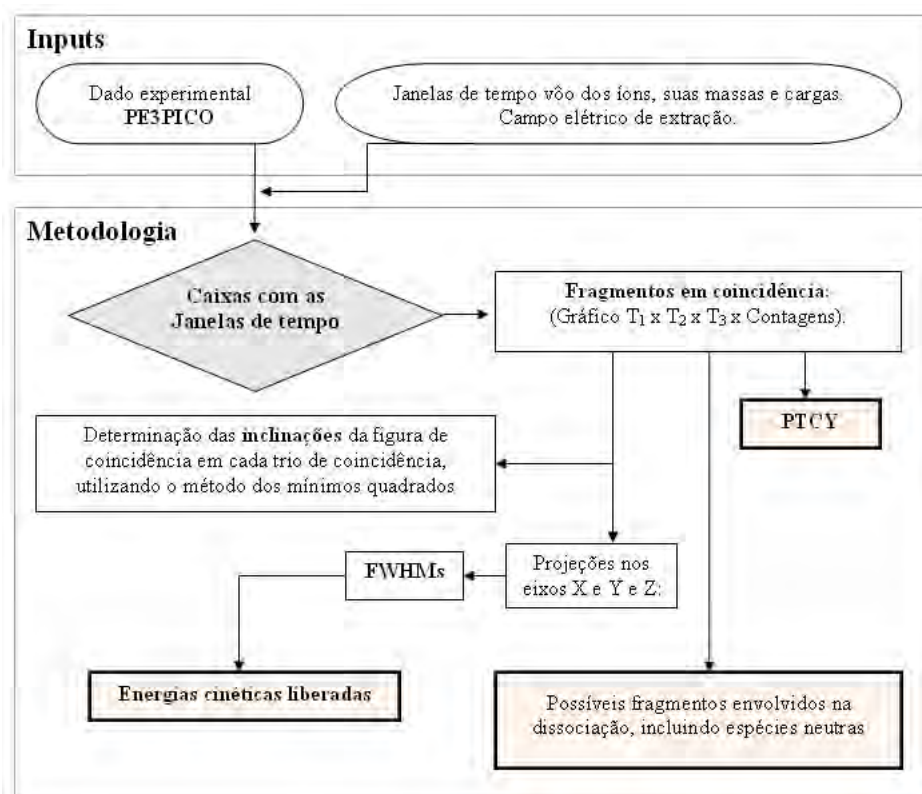


FIGURA A.4: Diagrama do Funcionamento do programa 4DFRAGFINDER.

TOF-MS com feixe contínuo de elétrons

Além do grande campo de radiação ionizante (UV e raios X) exibidos pelas regiões de formação estelar, os elétrons e prótons livres presentes nestes meios (devido principalmente à ionização do hidrogênio atômico e molecular) tem um papel importante no balanço de energia e nas características físico-químicas da região.

Como visto no Capítulo 1, muitas reações químicas previstas de acontecerem em regiões astrofísicas apresentam algum tipo de envolvimento com elétrons livres. Na Tabela B.1 apresentamos algumas das possíveis reações envolvendo elétrons em ambientes astrofísicos. Com o intuito de compreendermos de forma mais verossímil a física e a química dessas

TABELA B.1: Possíveis reações envolvendo elétrons em ambientes astrofísicos.

Processos	Representação esquemática
Dissociação	$e^- + AB \longrightarrow A + B^+ + e^-$
Associação dissociativa	$e^- + AB \longrightarrow A + B^-$
Ionização dissociativa	$e^- + AB \longrightarrow A + B^+ + 2e^-$
Recombinação dissociativa	$e^- + AB^+ \longrightarrow A + B$
Excitação eletrônica	$e^- + AB \longrightarrow e^- + AB^*$
Excitação rotacional e vibracional	$e^- + AB(vj) \longrightarrow e^- + AB(v'j')$

regiões de formação estelar, durante a realização do presente projeto de tese, realizamos uma série de estudos envolvendo também a interação de elétrons energéticos com moléculas na fase gasosa.

O espectrômetro utilizado para tal experimento foi similar ao apresentado no anteriormente no Capítulo 2, embora a fonte de ionização/dissociação nesse caso tenha sido um canhão de elétrons comercial modificado no LIFE¹. Veremos a seguir mais detalhes sobre essa fonte de ionização/dissociação.

O canhão de elétrons é um dispositivo eletrônico capaz de acelerar e focalizar um feixe de elétrons. Dentre as muitas aplicações desse incrível aparato tecnológico, é comum citar a sua utilização nos aparelhos de televisão e osciloscópios. Entretanto, muitos tipos de canhões de elétrons vem sendo amplamente utilizado em experiências nas áreas de física, bio-física e físico-química, entre outras, como uma excelente fonte de elétrons.

Por exemplo, citemos a área de espectroscopia molecular. Sua utilização tem uma importância única, uma vez que nas experiências envolvendo colisões entre elétrons e moléculas (ou átomos) é possível produzir níveis excitados muito difíceis de serem obtidos por fotoexcitação. Isto devido a inexistência de uma regra de seleção geral para a excitação por impacto de elétrons, o que torna possível a observação de transições tanto permitidas quanto proibidas pelas regras de seleção óptica (Flicker 1976) e análise de excitação de camada interna (Boechat-Roberty et al. 1991 e Miranda et al. 1994). Uma outra vantagem de grande relevância, é que os espectros de perda de energia de elétrons cobrem uma extensa região do espectro eletromagnético, desde o infravermelho até o raio X.

No intuito de compreender o funcionamento de um canhão de elétrons, apresentamos uma sucinta descrição sobre sua física e principais características técnicas. Além disso, é feita uma abordagem um pouco mais detalhada sobre as características do feixe de elétrons produzidos.

B.1 A física de um canhão de elétrons

A para entendermos o funcionamento de um canhão de elétrons é necessário conhecermos um pouco da teoria eletromagnética e determinar o potencial elétrico $V(x, y, z)$ (e o campo elétrico $\vec{E}$) gerados no interior de uma superfície cilíndrica carregada. O passo posterior, tendo em mão as grandezas anteriores, é a determinação da trajetória de um elétron no sistema estudado utilizando a mecânica clássica, uma vez que a velocidade da partícula em questão é muito menor que a da luz (Flicker 1976). Por fim, é feita uma análise das equações encontradas e determina-se as propriedades do sistema.

¹Laboratório de Impacto de Fótons e Elétrons, DFQ-UFRJ

B.1.1 Potencial e campo elétrico gerado por uma superfície cilíndrica carregada

Para determinarmos o potencial e o campo elétrico precisamos solucionar a equação de Laplace ($\vec{\nabla}^2 V = 0$) em coordenadas cilíndricas

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} = 0 \quad (\text{B.1})$$

Entretanto dada a simetria axial do sistema, o potencial não depende de z ($V(z, r, \phi) = V(z, r, 0)$) logo a Eq. B.1 se reduz a

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} = 0 \quad (\text{B.2})$$

cuja a solução pode ser determinada através da expansão de V em series de potências

$$V(z, r) = V_0(z) + V_1(z)r + V_2(z)r^2 + V_3(z)r^3 \dots \quad (\text{B.3})$$

O potencial gerado no interior da superfície cilíndrica carregado tem, como uma de suas características, a condição de contorno $V(z, r) = V(z, -r)$. Desta forma, apenas as potências pares na Eq. B.3 são aceitáveis. Substituindo esse resultado na Eq. B.2 temos que o potencial pode ser expresso por

$$V(z, r) = V_0(z) - \frac{1}{4}V_0''(z)r^2 + \frac{1}{16}V_0^{iv}(z)r^4 - \dots \quad (\text{B.4})$$

Em geral o feixe de elétrons utilizado apresenta uma inclinação muito pequena com o eixo de simetria do sistema (eixo- z), portanto o espalhamento na direção r também é muito pequeno. Sendo assim, em primeira aproximação, $V(z, r)$ pode ser obtido apenas utilizando-se os dois primeiros termos da Eq. B.4, de tal forma que

$$V(z, r) \approx V_0(z) - \frac{1}{4}V_0''(z)r^2 \quad (\text{B.5})$$

Da teoria eletromagnética temos que o campo elétrico é o negativo do gradiente do potencial, temos que

$$E_r = -\frac{\partial V(z, r)}{\partial r} = \frac{1}{2}V_0''(z)r \quad (\text{B.6})$$

Portanto a componente radial do campo elétrico aumenta linearmente com r , sendo seu valor nulo sobre o eixo- z .

Para determinar-se as superfícies equipotenciais geradas por um campo elétrico, não homogêneo, e axialmente simétrico, expande-se a Eq. B.4 em torno de $z = z_0$. Logo,

$$V_0(z, r) = V_0(z_0 + \Delta z, r) = V_0(z_0) + V_0'(z_0)\Delta z + \frac{1}{2}V_0''(z_0)(\Delta z)^2 - \frac{1}{4}V_0''(z_0)r^2 \quad (\text{B.7})$$

Na superfície equipotencial que passa pr $z = z_0$ temos que $V(z, r) = V_0(z_0) = \text{cte}$. Sendo assim a Eq. B.7 se reduz a

$$V'_0(z_0)\Delta z + \frac{1}{2}V''_0(z_0)(\Delta z)^2 = \frac{1}{4}V''_0(z_0)r^2 \quad (\text{B.8})$$

que é a equação de uma hipérbole. Desse resultado obtém-se que em um campo elétrico axialmente simétrico proximo do eixo há o surgimento de superficies equipotenciais com o formato de hiperbolóides de revolução análogo a forma de lentes óticas (de luz) convencionais, como pode ser visto na Figura B.1.

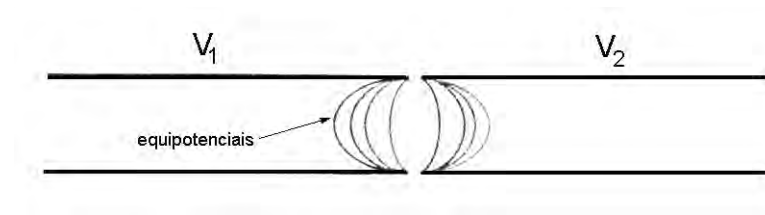


FIGURA B.1: Equipotenciais geradas por duas superfícies cilíndricas coaxiais submetidas a potenciais diferentes.

Embora hajam inúmeras semelhanças entre a ótica geométrica (de fótons) e a ótica eletrônica (de feixes de partículas carregadas em geral) ha um grande diferença entre elas. Na ótica eletrônica, ao contrario da ótica geométrica, é impossível variar o índice de refração (distribuição de potencial) e o tipo de superficies refratantes (equipotenciais) concomitantemente.

B.1.2 Equação de movimento de um elétron dentro de uma superfície cilíndrica carregada

A velocidade de um elétron no sistema em questão é muito menor do que a velocidade da luz c , sendo assim, podemos usar a mecânica clássica para estudar seu movimento na presença de campos eletrostáticos. Para tanto utiliza-se as coordenadas polares (r, z) devido a simetria axial do problema. Na direção z , já que não há nenhuma componente do campo elétrico ($E_z = 0$), o movimento é determinado diretamente pela equação de conservação de energia, que em primeira aproximação, nos diz que toda a energia cinética ganha pelo elétron é dada pela diferença de potencial entre o catodo e anodo. Sendo assim, temos

$$E_{cin} = E_{pot} \quad \longrightarrow \quad m \frac{v^2}{2} = qV_0(z) \quad (\text{B.9})$$

onde m e q são a massa e a carga do elétron, respectivamente, v_z é a sua velocidade na direção z e $V_0(z)$ é a diferença de potencial do campo elétrico. Veremos mais adiante que a energia final do elétron será dada pela energia cinética obtida acima mais um termo inicial devido ao aquecimento do filamento.

Por hora, tomando-se como condições iniciais $V(z) = 0$, $v_0 = 0$ e $V_z = V_0(z)$ temos que Eq. B.9 se reduz a

$$v_z = \sqrt{\frac{2qV_0(z)}{m}} = \frac{dz}{dt} \quad (\text{B.10})$$

o que nos mostra que a velocidade do feixe de elétrons, na direção axial, é uma função apenas da diferença de potencial. Contudo, na direção r temos a presença de uma força devido a contribuição radial do campo elétrico E_r

$$F_r = -eE_r \quad (\text{B.11})$$

Portanto, utilizando o valor de E_z obtido pela Eq. B.6 encontramos

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = -\frac{1}{2} e V_0''(z) r \quad (\text{B.12})$$

Aplicando a regra da cadeia para $r = r(z)$ obtém-se facilmente que $\frac{\partial^2}{\partial t^2} = \frac{2q}{m} \frac{\partial}{\partial z} \sqrt{V_0(z)} \frac{\partial}{\partial z} \sqrt{V_0(z)}$. Esse resultado, aplicado na Eq. B.12 nos fornece a *equação fundamental* da ótica paraxial que rege o movimento de um elétron no interior de um campo elétrico não homogêneo axialmente simétrico de tal forma que

$$\frac{d^2 r}{dz^2} + \frac{1}{2} \frac{V_0'(z)}{V_0(z)} \frac{dr}{dz} + \frac{1}{4} \frac{V_0''(z)}{V_0(z)} r = 0 \quad (\text{B.13})$$

Uma análise detalhada desta equação nos permite afirmar que **(1)** embora tendo-se considerado apenas a trajetória da partícula sobre um plano que contem o eixo- z , pela simetria do problema todas as outras trajetórias serão obtidas através da rotação deste plano sobre este eixo; **(2)** a equação não inclui a carga nem a massa do elétron, portanto é válida também para íons positivos ou negativos. Entretanto devido a componente z do potencial em haja única diferença no tempo de trânsito; **(3)** a trajetória descrita por uma partícula é reversível, portanto o caminho de ida (lente aceleradora) coincide com o caminho de volta (lente desaceleradora); **(4)** como a equação é homogênea em respeito ao potencial V , um acréscimo homogêneo neste, em todos os pontos do campo, não resulta numa mudança da trajetória da partícula; **(5)** sistemas que apresentam $V_0''(z) > 0$ a força radial aponta (perpendicularmente) em direção ao eixo (lentes convergentes). Para sistemas que apresentam $V_0''(z) < 0$ (lentes divergentes) a força aponta na direção contrária do eixo divergindo o feixe.

A Eq. B.13 é uma equação diferencial homogênea de segunda ordem cuja a solução é do tipo $r(z) = C_1 r_1(z) + C_2 r_2(z)$ onde C_1 e C_2 são constantes definidas pelas condições iniciais do problema e $r_1(z)$ e $r_2(z)$ são duas soluções particulares linearmente independentes.

A partir da Eq. B.13 é possível encontrar uma outra equação muito importante no estudo das lentes eletrostáticas a **Equação de Helmholtz-Lagrange** definida por

$$\sqrt{V_a} r_1 \theta_1 = \sqrt{V_b} r_2 \theta_2 \quad (\text{B.14})$$

onde θ_i é o ângulo que o feixe faz com o eixo- z em um dado ponto i (Zhigarev 1975).

Esta equação nos mostra o compromisso existente entre as grandezas **foco** $\frac{r_2}{r_1}$, **colimação** $\frac{\theta_2}{\theta_1}$ e o **fator de desaceleração** $\frac{\sqrt{V_a}}{\sqrt{V_b}}$ de uma lente eletrostática.

B.1.3 Características do feixe de elétrons

Como vimos anteriormente a energia adquirida por um elétron ao ser extraído do catodo é igual a $E = qV$. Entretanto para determinarmos a energia de um feixe de elétrons seria necessário conhecermos o numero de elétrons nele contido. Segundo Moore *et al.* (1989), na grande maioria dos casos, a lente aceleradora dos canhões de elétrons, baseia-se geometricamente no diodo Pierce o qual simula o campo de um diodo plano. Nesse cenário a *corrente máxima de elétrons* do feixe é dada por

$$I_{max} = 7.35 \times 10^{-6} \left(\frac{r_a}{d} \right)^2 V_0^{3/2} \quad (\text{A}) \quad (\text{B.15})$$

onde r_a é o raio da abertura do anodo, d é a distância entre o catodo e o anodo e V_0 é a diferença de potencial entre eles. Dessa forma, é possível obter valores elevados para a corrente produzida pelo canhão, aumentando-se a abertura do anodo e/ou reduzindo-se a distância entre o catodo e o anodo. Entretanto, para valores extremos, esse procedimento aumenta a divergência angular do feixe, deteriorando suas características de colimação (Moore *et al.* 1989).

Dividindo-se a corrente máxima de elétrons (Eq. B.15) pela carga do elétron ($q = 1.6 \times 10^{-19}$ C) temos uma boa estimativa do o *número máximo de elétrons* por segundo em um feixe. Logo,

$$N_{e_{max}} = 4.59 \times 10^{13} \left(\frac{r_a}{d} \right)^2 V_0^{3/2} \quad (\text{elétrons s}^{-1}) \quad (\text{B.16})$$

Moore *et al.* 1989 mostraram que a energia máxima dos elétrons excitados termionicamente (por aquecimento devido ao efeito Joule) no filamento é uma função da temperatura do filamento de tal forma que

$$E_{max} = \frac{5}{2} kT = 8.6 \times 10^{-5} T \quad (\text{eV}) \quad (\text{B.17})$$

onde k é a constante de Boltzmann ($k = 1.38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹)² e T é a temperatura em Kelvin.

Uma vez que os elétrons emitidos termionicamente (nuvem eletrônica em torno do filamento) apresentam uma distribuição maxweliana de energia em torno de E_{max} , a largura a meia altura (FWHM) desta distribuição, ou ainda, a *resolução em energia* ΔE é dada por

$$\Delta E \simeq E_{max} \quad (\text{B.18})$$

Uma análise um pouco mais audaciosa da Eq. B.18 nos permite dizer que devido ao comportamento maxweliano dessa distribuição, grande parte dos elétrons excitados termionicamente no filamento apresentam energias entre $-\Delta E$ e $+\Delta E$. Dessa forma, a *energia final de um elétron* após sua viagem ao longo do interior do canhão, anteriormente adotada como a própria energia potencial elétrica devido a diferença de potencial entre o ânodo e catodo, passa a ter um termo extra devido a distribuição maxweliana de energia

²¹ $J = 6.242 \times 10^{18}$ eV

inicial pela a passagem de um corrente diferente de zero no filamento. Sendo assim, temos que

$$E_{final} = E_{cin} + E_{max} = E_{pot} \pm \Delta E \longrightarrow E_{final} = qV_0 \pm \frac{5}{2}kT \quad (\text{J}) \quad (\text{B.19})$$

Em unidades de elétron-Volt a equação acima se reduz a

$$E_{final} = 9.987 \times 10^{-1}V_0 \pm 8.6 \times 10^{-5}T \quad (\text{eV}) \quad (\text{B.20})$$

onde V_0 , mais uma vez, é a diferença de potencial entre o catodo e anodo em Volts. Nessa equação podemos ver claramente a influência da temperatura do filamento (em geral entre 1500 e 3000 K) na resolução de energia de um canhão de elétrons.

Para temperatura do filamento da ordem de 2300 K, obtemos que o valores de ΔE é ordem de 0.2 eV, segundo as Eqs. B.17 e B.18.

Evidentemente a Potência do feixe Pot , isto é, a energia total do feixe de elétrons por unidade de tempo pode ser obtida pelo produto entre o número de elétrons por unidade de tempo (Eq. B.16) e a energia final dos elétrons (B.19). Sendo assim,

$$Pot = N_{e_{max}}^- \times E_{final} = 1.18 \times 10^{-5} \left(\frac{r_a}{d} \right)^2 V_0^{3/2} [0.9987V_0 \pm 8.6 \times 10^{-5}T] \quad (\text{W}) \quad (\text{B.21})$$

Para estimarmos a temperatura do filamento precisamos admitirmos, em hipótese, um equilíbrio termodinâmico entre este e sua vizinhança. Dessa forma, temos que toda energia recebida (por unidade de tempo) pela passagem da corrente (efeito Joule) é transferida para o meio. Como o meio em questão é o vácuo ($\sim 10^{-7}$ torr) a transferência de energia ocorre exclusivamente por irradiação. Sendo assim, o filamento se comporta como um corpo negro com uma temperatura T cuja energia liberada, integrada em comprimento de onda, e dada pela lei de Stefan-Boltzmann. Logo,

$$E_{recebida} = E_{perdida} \longrightarrow RI_{fil}^2 = A\sigma T^4 \quad (\text{B.22})$$

onde A é a área superficial do filamento em m^2 e σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$).

Uma vez a temperatura inicial do sistema pode ser admitida, com uma boa aproximação, como sendo a temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$), a temperatura do filamento, ou mais precisamente a temperatura final de equilíbrio, será determinada por

$$T = \sqrt[4]{\frac{R}{A\sigma}} \sqrt{I_{fil}} + T_{ambiente} \quad (\text{K}) \quad (\text{B.23})$$

B.2 TOF-MS com feixe contínuo de elétrons

As experiências envolvendo a ionização/dissociação a partir do impacto de um feixe contínuo de elétrons num feixe molecular foram realizadas no Laboratório de Impacto

de Fótons e Elétrons, LIFE, localizado no Departamento de Físico-Química, UFRJ com o auxílio do MSc. Frederico C. Pontes.

Nesse espectrômetro é utiliza-se um canhão de elétrons comercial, modificado para permitir a obtenção de elétrons numa faixa de energia de 0.5 a 3.0 keV.

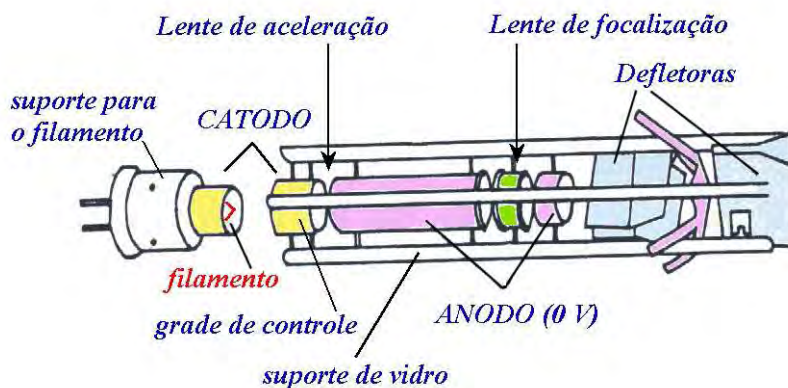


FIGURA B.2: Representação esquemática de um canhão de elétrons.

Basicamente o canhão é composto de (1) um filamento de tungstênio comercial (em forma de V) do tipo Standard EMS loop for AEI/LEICA #81020 - Electron Microscopy Sciences, cujas as principais características são: resistência = 5Ω , espessura = 0.1 mm e comprimento = 10.0 mm ; (2) duas lentes eletrostáticas, uma para acelerar e outra para focalizar os elétrons; (3) dois pares de defletores eletrostáticos, ortogonais entre si, para posicionamento preciso do feixe de elétrons na região de colisão; (4) suporte cilíndrico perfurado, convenientemente aterrado, para blindagem contra campos elétricos espúrios no interior da câmara. Na Figura B.2 apresentamos um esquema do canhão de elétrons utilizado. Nesta figura podemos ver claramente as partes individuais do canhão, como por exemplo, o filamento, as lentes de aceleração e de focalização, entre outras.

Elétrons são produzidos termionicamente pela passagem de uma corrente, de cerca de 2 A, no filamento colocado nos pinos de uma base cerâmica situada dentro do primeiro elemento cilíndrico (grade de controle) da lente de aceleração. A lente de aceleração determina a energia do feixe de elétrons e tem dois elementos, o catodo e o anodo. No filamento (catodo) aplica-se um potencial negativo, da ordem de -1000 V, juntamente a grade de controle (ver Figura B.2). O segundo elemento da lente (anodo), bem como todas as outras partes do sistema são aterrados (0 V). Dessa forma os elétrons adquirem uma energia de ~ 1000 eV (ver Eq. B.19) e toda a câmara fica aterrada o que torna o sistema operacionalmente bem mais seguro. Nas melhores condições de trabalho pode-se atingir $\Delta E \sim 0.5$ eV.

O percurso dos elétrons dentro do canhão se dá seguinte forma: Os elétrons são extraídos

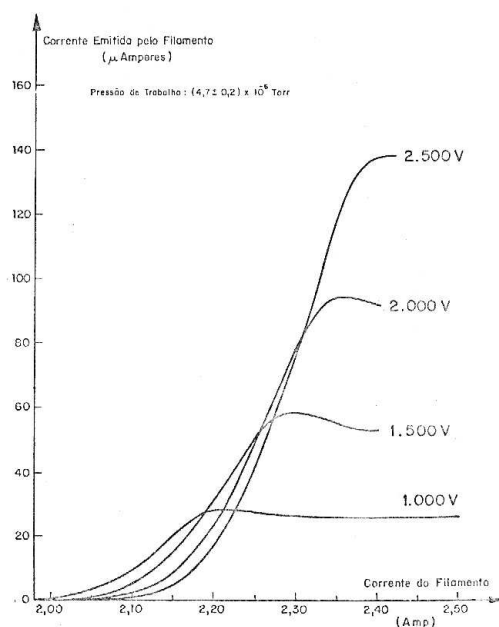


FIGURA B.3: Amperagem do feixe de elétrons em função da corrente aplicada no filamento e da tensão de aceleração (Quintella 1985).

do filamento por uma lente eletrostática que os aceleram e os pre-focalizam na entrada da segunda lente eletrostática onde ocorre a focalização do feixe se uma mudança de sua energia. Antes de sair do canhão o feixe ainda passa por um conjunto de defletoras eletrostáticas ortogonais que determina a direção final do feixe elétrons. Em boas condições de trabalhos o diâmetro do feixe na região de colisão (agulha de saída de gás) localizado a 30 mm da última placa defletora, fica em torno de 0,3 mm (de Souza 1976). Uma outra característica do feixe de elétrons e sua amperagem (corrente de emissão) da ordem de 10^{-6} A, dotada de uma alta estabilidade (melhor que 2%) (Quintella 1985). Na Figura B.3 podemos ver a variação da emissão do canhão (fluxo de elétrons) em função da amperagem do filamento e da diferença de potencial entre catodo e anodo (tensão de aceleração).

Na Figura B.4 apresentamos a dependência da temperatura do filamento, juntamente com a energia máxima dos elétrons excitados termionicamente no catodo, em função da corrente aplicada no filamento. Por exemplo, para uma corrente no filamento de cerca de 2 A (corrente usual de trabalho) pela Eq. B.23 temos que a temperatura atingida é da ordem de 3030 K. Como a largura a meia altura intrínseca do feixe (ΔE) se aproxima bastante da energia máxima dos elétrons excitados termionicamente, devido a natureza maxeliana da distribuição, pelas Eqs. B.17 e B.18 temos que o feixe eletrônico em questão apresenta uma limite de resolução em energia de cerca 0.26 eV.

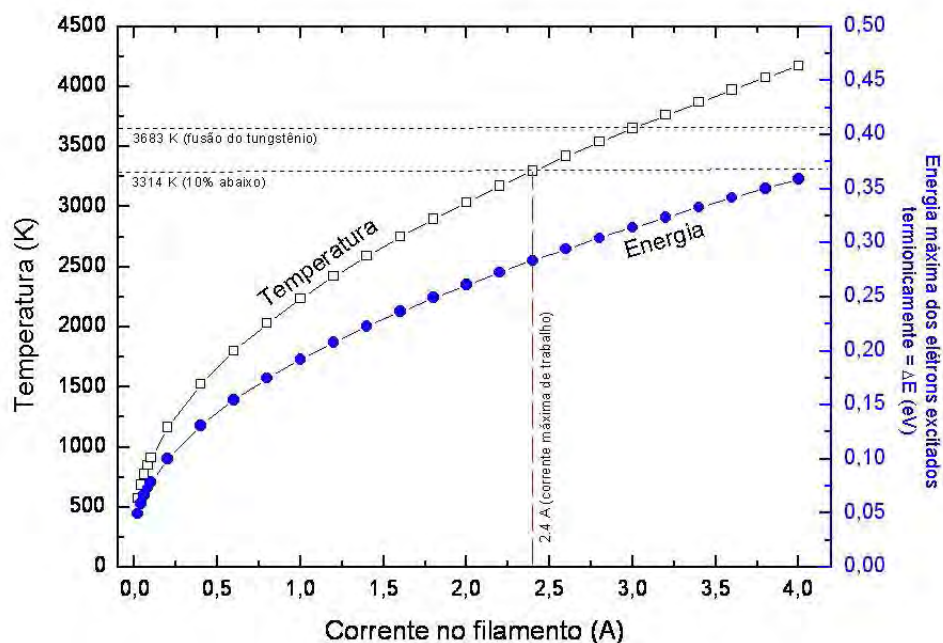


FIGURA B.4: Temperatura do filamento e Curva de emissão do canhão de elétrons.

Na Figura B.5 apresentamos um esquema do espectrômetro de massas por tempo de voo (TOF) feito com o software de simulação de trajetórias de partículas carregadas em meios elétricos e magnéticos, SIMION 7®. Nas ilustrações central e inferior apresentamos cortes longitudinais do espectrômetro mostrando sua estrutura interna e as diferentes trajetórias exibida pelas partículas carregadas (com energias de 2 eV) em direção aos respectivos detectores. O alargamento no feixe (trajetória) dessas partículas se dá principalmente devido as diferentes orientações do vetor velocidade (energia cinética) inicial na região de interação como visto no Capítulo 3. Uma visão mais detalhada das trajetórias de íons positivos com diferentes energias cinéticas dentro do espectrômetro pode ser vista na Figura B.6. Nesta figura também é possível localizar a posição dos eletrodos descritos na Tabela B.2.

Como a fonte de radiação utilizada foi um canhão com feixe contínuo de elétrons, o presente e espectrômetro por tempo de voo foi configurado para permitir a passagem do feixe de elétrons na região de extração promovendo a ionização/dissociação da amostra gasosa sem colidir com as grades de extração.

A deflexão do feixe contínuo de elétrons ao atravessar a região de campo de extração do espectrômetro está exibida na Figura B.7. A partir da figura, podemos observar que para um dado campo elétrico quanto maior a energia do feixe menor é a deflexão e conseqüentemente a probabilidade de colisão com as grades de extração do espectrômetro.

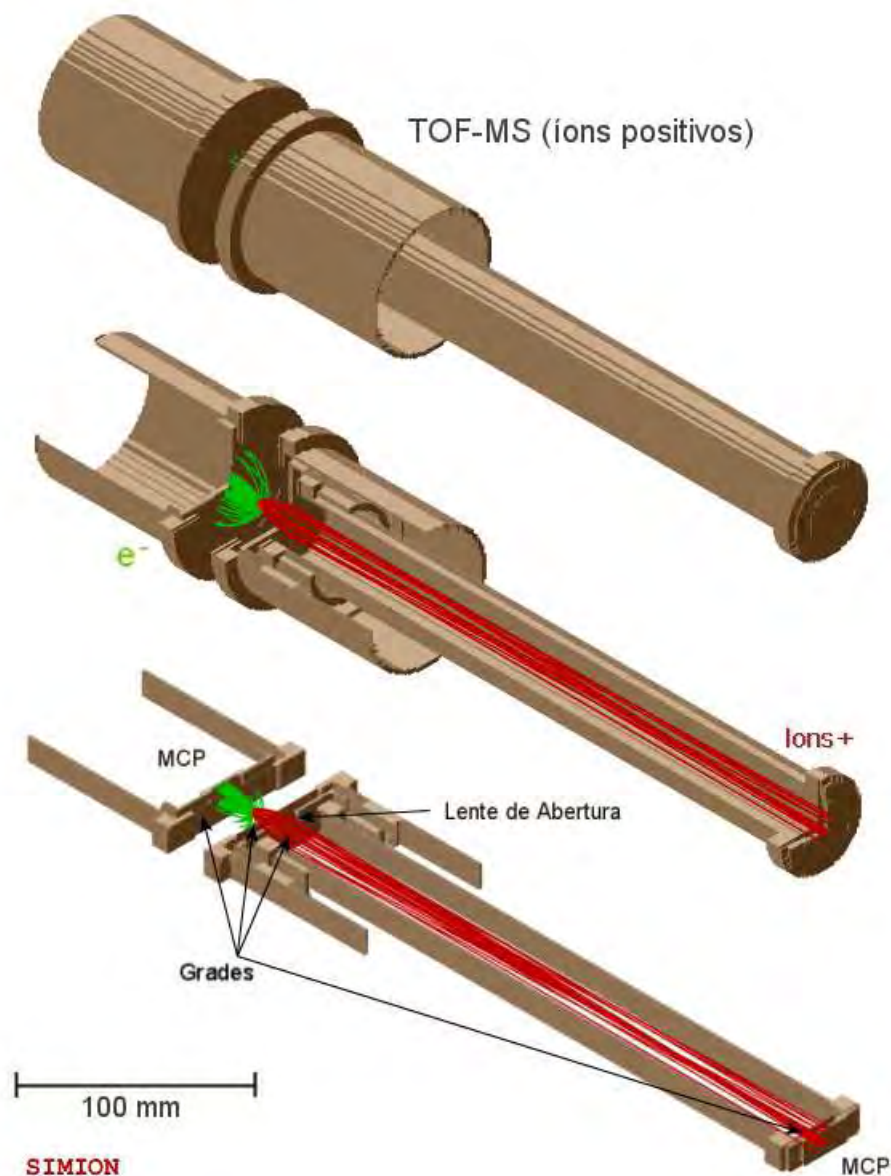


FIGURA B.5: Visão esquemática do TOF-MS, desenvolvido e construído pelo LIFE, utilizado na experiência com feixe contínuo de elétrons.

Adotamos os valores + 60 V e -60 V para os potenciais das grades de extração de tal forma a garantir, com segurança, a realização dos experimentos.

Os valores otimizados dos potenciais (aplicados nas simulações das figuras apresentadas) podem ser vistos na Tabela B.2. A presente configuração dos potenciais aplicados permite a detecção de íons de até 5 eV com máximo de eficiência.

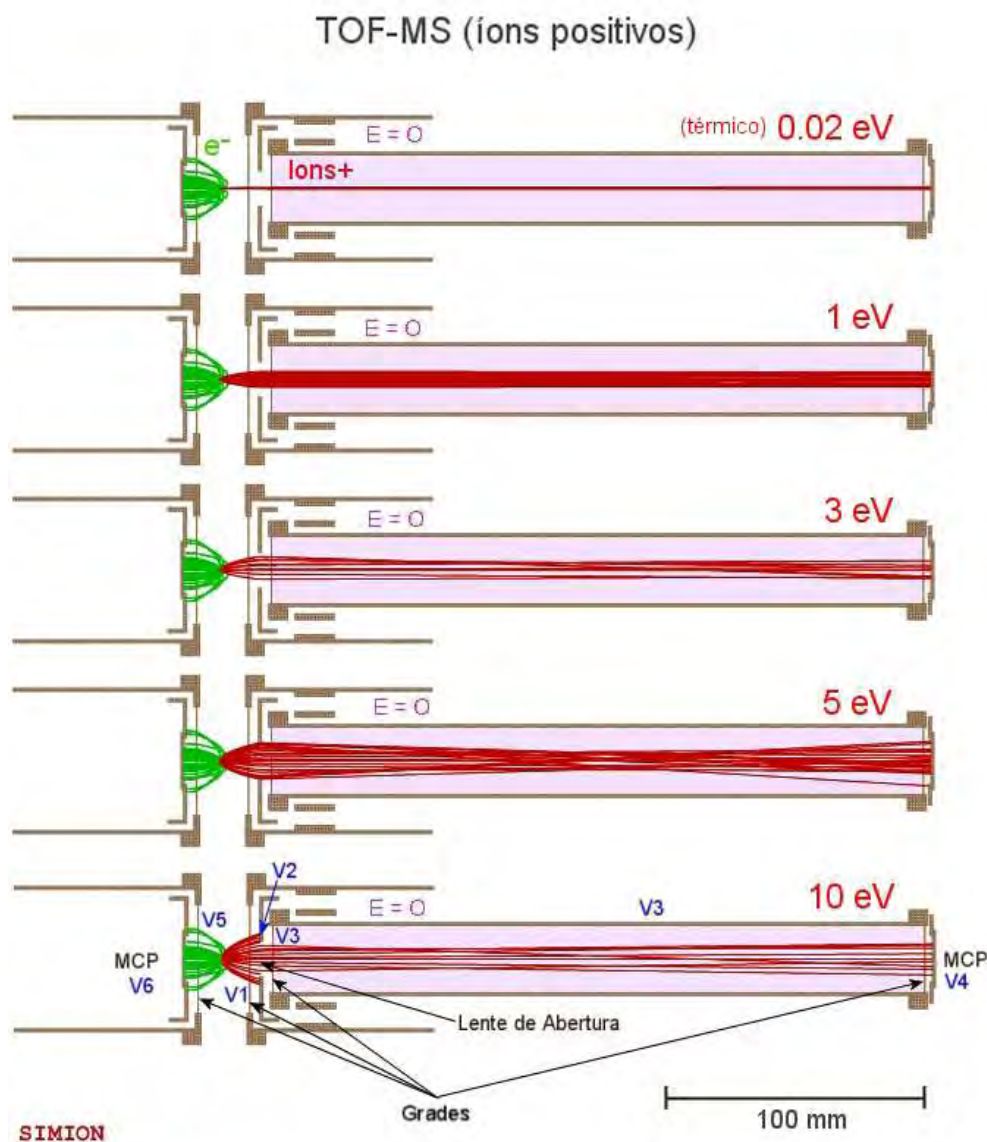


FIGURA B.6: Exemplos de simulações de íons com diferentes energias cinéticas iniciais produzidos a partir de um feixe contínuo de elétrons. Na ilustração inferior está indicado a localização dos eletrodos descritos na Tabela B.2.

Por utilizarmos um feixe de elétrons contínuo, o processo de aquisição, calibração e análise dos dados experimentais é análogo ao descrito no Capítulo 3.

Na Figura B.8 apresentamos alguns espectros obtidos com o espectrômetro desenvolvido e construído no LIFE, envolvendo a ionização/dissociação dos gases argônio, nitrogênio e dióxido de carbono por elétrons de 2 keV. Uma característica da utilização de baixos valores para o campo de extração ($E \sim 6000$ N/m) é que os fragmentos produzidos com

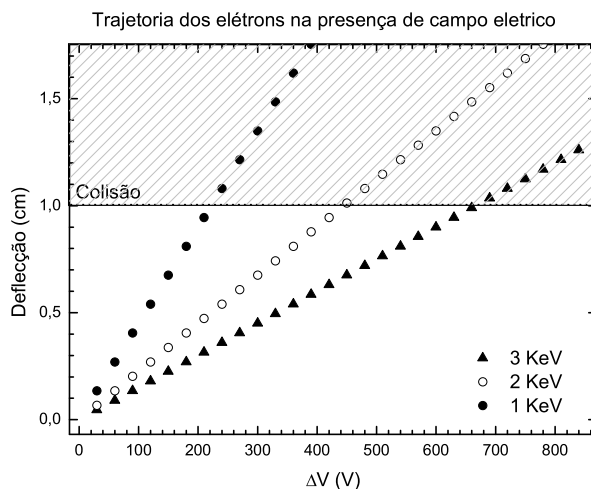


FIGURA B.7: Deflexão do feixe de elétrons pelo campo elétrico na região de extração.

TABELA B.2: Potenciais aplicados para a simulação das trajetórias dos íons de energias até 5 eV com eficiência máxima utilizando como fonte de ionização um feixe contínuo de elétrons.

	Eletrodo	Potencial
V1	Grade dos íons negativos	- 60 V
V2	Lente de abertura	- 100 V
V3	Grade e tubo do drift	- 350 V
V4	MCP dos íons positivos	- 4800 V
V5	Grade dos elétrons	+ 60 V
V6	MCP dos elétrons	+ 3700 V

grandes energias cinéticas iniciais exibem picos bem alargados nos espectros de massas, como podemos observar nos exemplos da Figura B.8.

Na Figura B.9 apresentamos três espectros de massas da molécula de ácido fórmico obtido a partir do impacto com elétrons energéticos em 0.5, 1.0 e 2.0 keV. Em detalhe estão duas regiões do espectro exibindo sutilezas do perfil dos picos de alguns fragmentos. Como dito anteriormente, devido ao baixo campo de extração utilizado os fragmentos produzidos com grandes energias cinéticas exibem picos bem alargados. Esse tipo de característica, apesar de poder revelar com bastante detalhe uma possível distribuição de energia cinética do grupo de fragmentos de uma mesma razão m/q , pode provocar, dependendo do perfil de fragmentação, uma convolução entre picos.

Como mencionado no Capítulo 3, os espectros de massa obtidos com baixo campo de

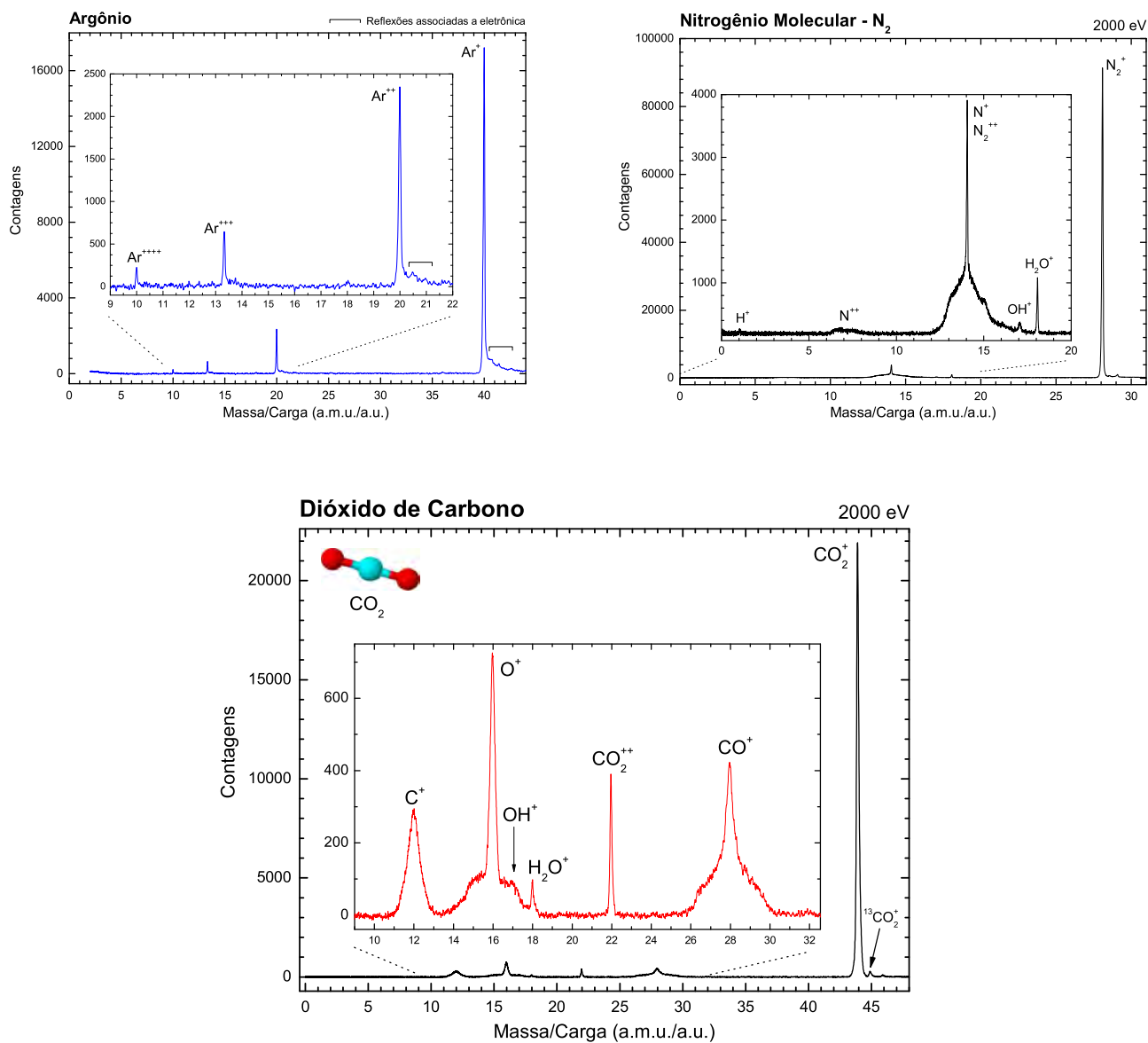


FIGURA B.8: Exemplos de espectro de massas do argônio, do N₂ (nitrogênio líquido) e do dióxido de carbono (CO₂) obtidos à partir do impacto por elétrons de 2000 eV.

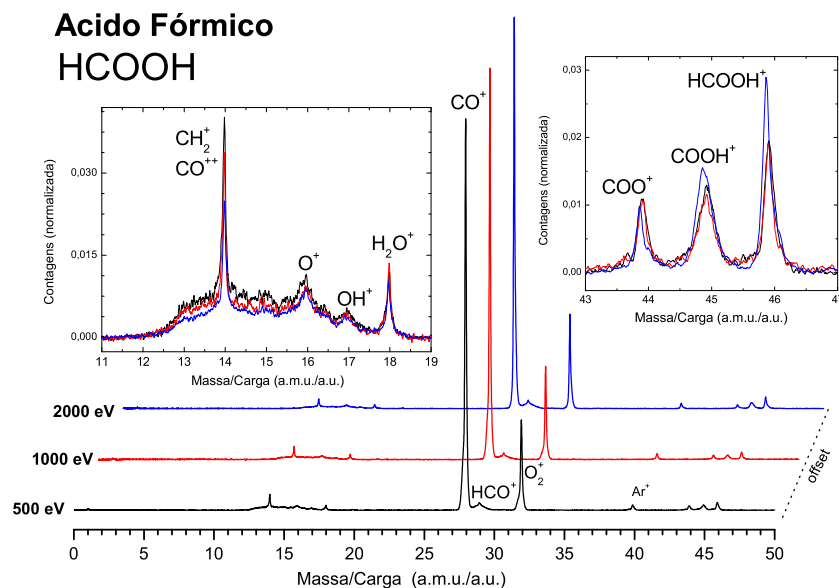


FIGURA B.9: Espectros de massas da molécula de ácido fórmico obtidos à partir do impacto com elétrons energéticos. Ver detalhes no texto.

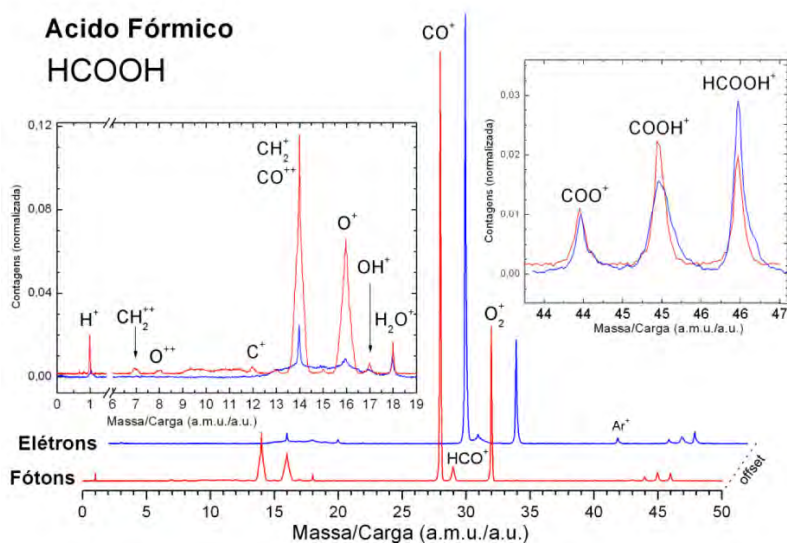


FIGURA B.10: Comparação entre os espectros de massa da molécula de ácido fórmico obtidos à partir do impacto por elétrons energéticos (1 keV) e por fótons na faixa dos raios X (290 eV) moles (LNLS).

extração, apesar de pouco eficientes em respeito à detecção de fragmentos iônicos mais energéticos, são excelentes no estudo da distribuição de energia cinética e na determinação dos grupos (populações) de íons de mesma razão m/q associados a diferentes mecanismos de dissociação.

Na Figura B.10 apresentamos uma comparação entre dois espectros de massa da molécula de ácido fórmico obtidos a partir do impacto com elétrons energéticos e a partir de fótons na faixa dos raios X moles (LNLS). Na figura é possível observar que, apesar do perfil de fragmentação ser bastante semelhante, algumas diferenças entre a produção de alguns fragmentos, como por exemplo, os íons CH_2^+ e O^+ .

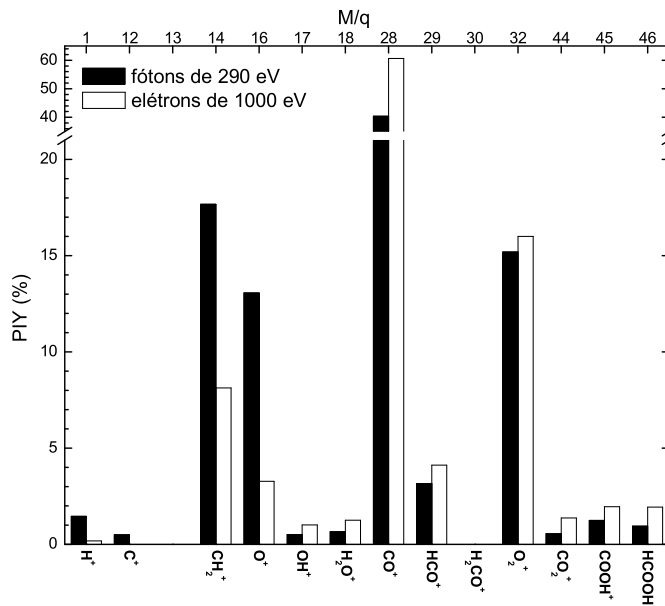


FIGURA B.11: Comparação entre percentual de produção iônica PIY dos fragmentos da molécula de ácido fórmico obtidos a partir por elétrons de 1000 eV e por fótons de 290 eV.

Os valores do percentual de produção iônica (PIY) dos principais fragmentos do HCOOH liberados a partir da ionização/dissociação por elétrons de 1000 eV e por fótons de 290 eV podem ser vistos na Figura B.11. Os fótons na faixa de raios X promovem maior destruição maior do ácido fórmico do que os elétrons energéticos o que pode ser facilmente verificada através do aumento na produção dos fragmentos de menor razão m/q . Entretanto, de um modo geral os resultados obtidos a partir da ionização/dissociação a partir do impacto de elétrons energéticos (0.5-2.5 keV) revelaram grandes semelhanças com os obtidos a partir de fótons na faixa do raios X moles.

Duplo TOF-MS

Apesar de ínfima, produção de íons negativos a partir de processos envolvendo a fotoionização e fotodissociação não é nula (ver Dujardin et al. 1989 e referências nele contidas). Com base nessa informação, no ano de 2001 o Dr. Gerardo G. B. de Souza propôs um projeto temático à FAPERJ intitulado “Um duplo espectrômetro de massas por tempo de voo destinado ao estudo de processos de ionização induzidos pela luz síncrotron, elétrons e feixe de íons” explicitando as vantagens de se desenvolver uma instrumentação capaz de detecta-los.

No decorrer do presente projeto de tese, viabilizamos a possível construção de tal espectrômetro de massas por tempo de voo capaz de detectar tanto íons positivos quanto íons negativos, em configurações individuais ou simultânea. Esse espectrômetro, denominado de **Duplo-TOF**, complementaria os experimentos atuais de espectroscopia de massas, revelando informações sutis, sobre os processos de interação da radiação com a matéria, ainda desconhecidas.

A partir do protótipo esboçado pelo Dr. Gustavo Faraudo, desenvolvemos um novo desenho do espectrômetro e realizamos simulações envolvendo íons positivos, negativos e elétrons, utilizando o software de simulação de trajetórias de partículas carregadas em meios elétricos e magnéticos, **SIMION 7®**. Uma visão esquemática do Duplo-TOF pode ser vista na Figura C.1. Na parte superior temos o desenho do espectrômetro onde cilindro da esquerda representa o tubo de tempo de voo para os íons positivos e o da direita o tubo de tempo de voo para os íons negativos. Nas duas ilustrações abaixo apresentamos cortes internos do Duplo-TOF exibindo simulações reais das trajetórias dos íons e dos elétrons.

A presente configuração do Duplo-TOF, ao contrário das versões anteriores, permite a utilização de fontes contínuas de radiação, como por exemplo, a luz síncrotron ou um feixe contínuo de elétrons. Para tal tarefa, foi necessário implementar um dispositivo no interior do tubo de tempo de voo dos íons negativos para a separar os fotoelétrons do feixe de íons negativos. O dispositivo desenvolvido envolveu a combinação de um conjunto de lentes Einzel, de forma a diminuir a espessura do feixe de partículas negativas (principalmente dos elétrons), e um magneto no final do tubo de voo. Ambos dispositivos podem ser vistos na Figura C.1.

Com essa configuração foi possível separarmos os íons positivos dos íons negativos e estes dos fotoelétrons. Dessa forma, dependendo da natureza do processo a ser investigado, o sinal de START e STOP na placa TDC de aquisição experimental podem ser dados por quaisquer uma das partículas produzidas, dependendo apenas da configuração da eletrônica associada.

Os valores dos potenciais aplicados na simulação apresentada podem ser vistos na Tabela C.1. A presente configuração dos potenciais aplicados permite a detecção de íons de até 40 eV com máximo de eficiência.

Uma visão mais detalhada do interior do espectrômetro exibindo, além das trajetórias dos íons, a posição dos eletrodos descritos na Tabela C.1 pode ser visto na Figura C.2. Nesta figura percebemos claramente a focalização do feixe de partículas negativa no interior do magneto bem como a trajetória circular dos elétrons no interior do mesmo.

TABELA C.1: Potenciais aplicados para a simulação das trajetórias dos íons de energias até 40 eV com eficiência máxima.

TOF-MS (íons negativos)			TOF-MS (íons positivos)		
Eletrodo		Potencial	Eletrodo		Potencial
V1	Grade dos íons negativos	+ 500 V	U1	Grade dos íons positivos	- 500 V
V2	Lente de abertura	+ 500 V	U2	Lente de abertura	- 500 V
V3	Grade e tubo do drift	+ 1350 V	U3	Grade e tubo do drift	- 1350 V
V4	1ª e 3ª Lente (Einzel)	+ 1350 V	U4	MCP dos íons positivos	- 4000 V
V5	2ª Lente (Einzel)	+ 4500 V			
V6	MCP dos íons negativos	+ 4000 V			

2 Magnetos circulares com campo de 25 Gauss cada.

Apesar de desenvolvermos e simularmos funcionamento do espectrômetro Duplo-TOF para trabalhar com fonte contínua de radiação, sua confecção envolveria um tempo maior do que o previsto para a realização do presente projeto de tese. Portanto, a implementação efetiva deste projeto está ainda por acontecer podendo ser realizado por futuros estudantes ou pesquisadores.

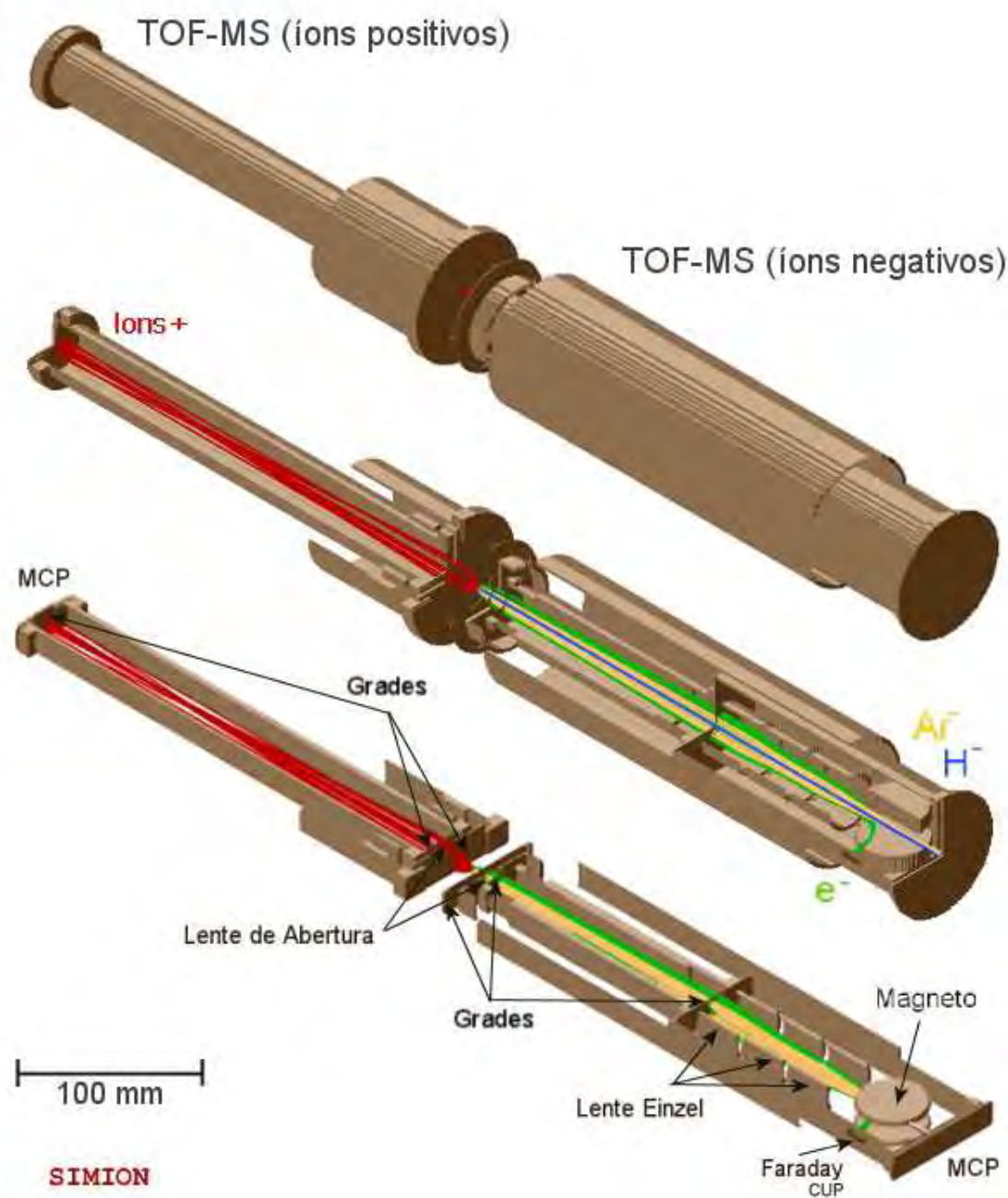


FIGURA C.1: Visão esquemática do Duplo-TOF. Ver detalhes no texto.

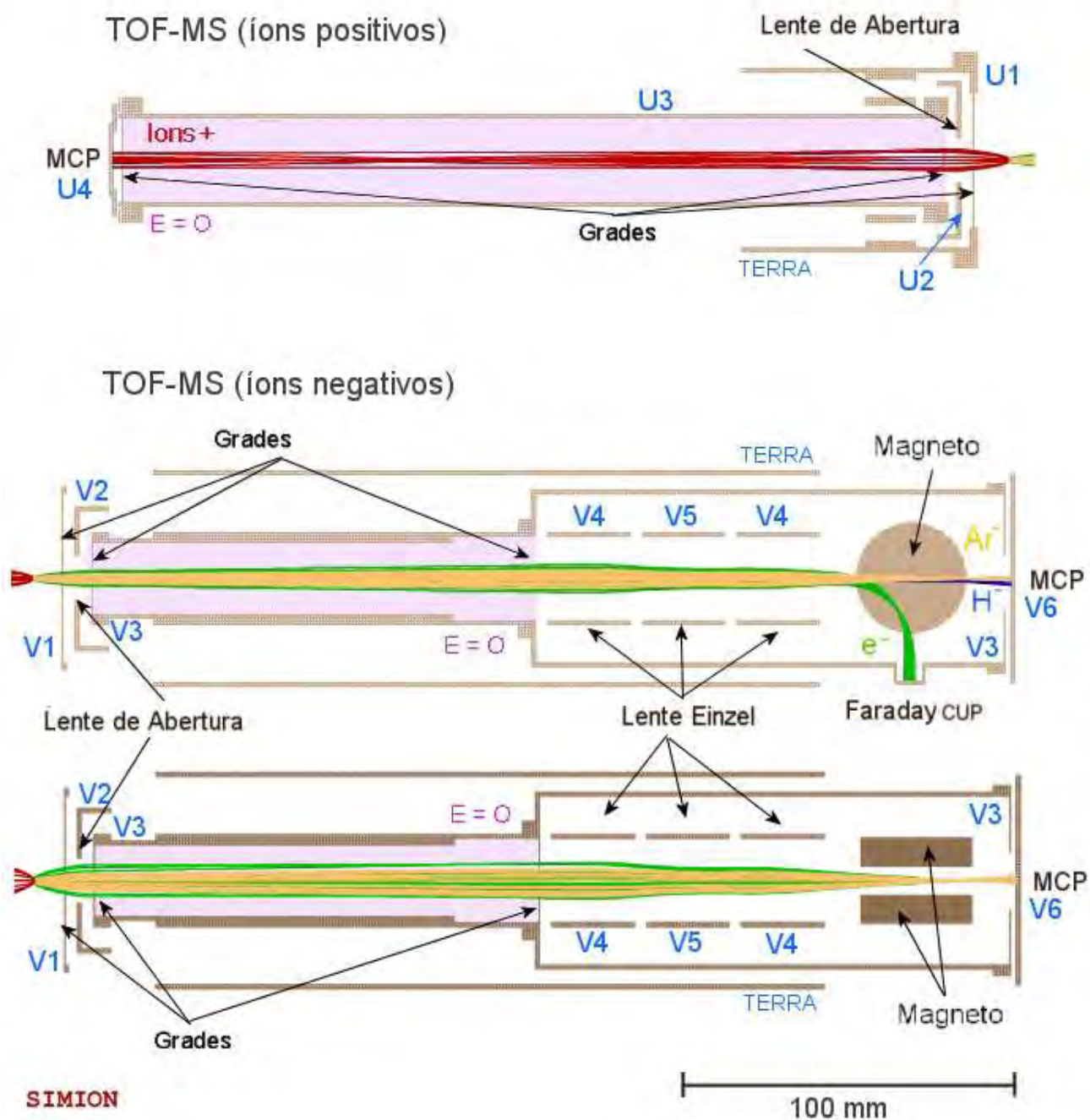


FIGURA C.2: Detalhes do Duplo-TOF com as regiões de aplicação de potencial elétrico.



Artigos publicados/submetidos

Bibliografia

- [1] Ausloos P. & Steacie E. W. R. 1955, Can. J. Chem., 33, 1530.
- [2] Allamandola L. J., Sandford S. A. & Valero G. J., 1988, Icarus, 76 225.
- [3] Allamandola L. J. & Sandford S. A., 1990, NASA Conf. Pub., 3061, 113.
- [4] Becke A. D., 1993, J. Chem. Phys. 98, 5648.
- [5] Berkowitz, 1979, "Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy", Academic Press, New York.
- [6] Bernstein M. P., Ashbourn S. F. M., Sandford S. A. & Allamandola L. J. 2004, ApJ, 601, 365.
- [7] Biver N., Bockelée-Morvan D., Boisser J., Colom P. , Crovisier J., et al., 2005, IAU Symp. 291 - Asteroids, Comets and Meteorites, P5.1, pg. 43.
- [8] Blake P. G., Jackson G. E., 1969, J. Chem Soc. B, 94.
- [9] Boechat-Roberty H. M., Pilling S. & Santos A. C. F., 2005, A&A, 483, 915.
- [10] Boechat-Roberty H. M., Bielschowsky C. E. & de Souza G. G. B., 1991, Physical Review A, 44, 1694.
- [11] Bockelee-Morvan D., Crovisier J., Colom P & Despois D., 1994, A&A, 282, 647.
- [12] Bockelée-Morvan D., Lis D. C., Wink J. E., Despois D., Crovisier J., et al., 2000, A&A, 353, 1101.
- [13] Boo B. H., Saito N., Suzuki I. H. & Koyano I., 2002, J. Mol. Struct., 610, 17.

-
- [14] Bottinelli S., Ceccarelli C., Lefloch B., Williams J. P., Castets A., Caux E., Cazaux S., Maret S., Parise B. & Tielens A. G. G. M., 2004, *ApJ*, 615, 354.
 - [15] Briscoe J. F. & Moore C. B., 1993, *Metic*, 28, 330.
 - [16] Burton G. R., Chan W. F., Cooper G. & Brion C. E., 1992, *Chem. Phys.*, 167, 349.
 - [17] Caselli P., Hasegawa T. I. & Herbst E., 1993, *ApJ*, 408, 548.
 - [18] Cazaux S., Tielens A. G. G. M., Ceccarelli C., Castets A., Wakelam V., Caux E., Parise B. & Teyssier D., 2003, *ApJ*, 593, L51.
 - [19] Caswell J. L., Vaile R. A., Ellingsen S. P., Whiteoak J. B. & Norris R. P., 1995, *MNRAS*, 272, 96.
 - [20] Caswell J. L., Gardner F. F., Norris R. P., Wellington K. J., McCutcheon W. H. & Peng R. S., 1993, *MNRAS*, 260, 425.
 - [21] Charnley S. B., Kress M. E., Tielens A. G. G. M. & Millar T. J., 1995, *ApJ*, 448, 232.
 - [22] Charnley S. B., Tielens A. G. G. M. & Millar T. J., 1992, *ApJ*, 399L, 71.
 - [23] Charnley S. B., 1995, *Ap&SS*, 224, 251.
 - [24] Charnley S. B., Tielens A. G. G. M. & Rodgers S. D., 1997, *ApJ*, 482L, 203.
 - [25] Churchwell E., 1990, *A&ARv*, 2, 79.
 - [26] Combes F., Gerin M., Wooten A. S., et al., 1987, *A&A*, 180, L13.
 - [27] Crovisier J., 2004, *The Molecular Complexity of Comets, Astrobiology: Future Perspectives*, p.179. by Ehrenfreund et al., 305, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
 - [28] Crovisier J. & Bockelée-Morvan D., 1999, *SSRv*, 90, 19.
 - [29] Crovisier J., Bockelee-Morvan D., Colom P., Biver N., Despois D., Lis D., Benford D. J. & Mehringer D., 1999, *American Astronomical Society Meeting - DPS*, 31, 3202.
 - [30] Crovisier J., Bockelée-Morvan D., Colom P., Biver N., Despois D. & Lis D. C., et al., 2004, *A&A*, 418, 1141.
 - [31] da Silva E. C. & Celestino C., 2005, *Notas de aula do curso “Cálculos de Estruturas e Propiedades moleculares”*, IQ, UFRJ.).
 - [32] De Buizer, James M., Piña, Robert K., Telesco, Charles M., 2000, *ApJS*, 130, 437.
 - [33] De Pree C. G., Goss W. M. & Gaume R. A., 1998, *ApJ*, 500, 847.

-
- [34] de Souza G. G. B., 1976 phd thesis “*Espectroscopia de Impacto de Elétrons de energia 0,5 - 3,0 KeV*”, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, UFRJ, Brasil.
- [35] Dujardin G., Hellner L., Olsson B. J., Besnard-Ramage M. J. & Dadouch A., 1989, Phys. Rev. Letters, 62, 7.
- [36] Ehrenfreund P., D’Hendecourt L., Charnley, S. & Ruiterkamp, R. 2001, JGR, 106, 33291.
- [37] Ehrenfreund P. & Charnley S. B., 2000, ARA&A, 38, 427.
- [38] Ehrenfreund P. & Schutte W. A., 2000, Adv. Space Res., 25, 2177.
- [39] Eland J. H. D., Wort F. S., Royds R. N., 1986, J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenom., 41, 297.
- [40] Eland J. H. D., 1987, Mol. Phys., 61, 725.
- [41] Eland J. H. D., 1989, A.. Chem. Res. 22, 281.
- [42] Fang W.-H., Liu R.-Z., Zheng X. & Phillips D. L. 2002, J. Org. Chem., 67, 8470.
- [43] Feng R. & Brion C. E., 2002, Chem. Phys., 282, 2002.
- [44] Field T. & Eland J. H. D., 1993, Chem. Phys. Lett., 211, 436.
- [45] Flicker W. M., 1976, PhD thesis “*Electronic spectroscopy of π -bonded polyatomic molecules by electron impact*”, California Institute of Technology, Pasadena, California.
- [46] Fraser H. J., McCoustra M. R. S. & Williams D. A., 2002, A&G, 43, 2.10.
- [47] Frasinski L. J., Stankiewicz M., Randal K. J, Hatherley P. A. & Codling K 1986, J. phys. B. 19, L919.
- [48] Friberg P., Hjalmarson A., Madden S. C. & Irvine W. M., 1988, A&A, 195, 281.
- [49] Fuente A., Rodriguez-Franco A., Garcia-Burillo S., Martin-Pintado J. & Black J. H., 2003, A&A, 406, 899
- [50] Galt J., 2004, AJ, 127, 3479.
- [51] Gaume R. A., Wilson T. L., Vrba F. J., Johnston K. J. & Schmid-Burgk J., 1998, ApJ, 493, 940.
- [52] Genzel R. & Stutzki J., 1989, ARA&A, 27, 41.

-
- [53] Goicoechea J. R., Rodríguez-Fernández N. J. & Cernicharo J., 2004, *ApJ*, 600, 214.
 - [54] Goldsmith P. F., Langer W. D. & Velusamy T., 1999, *AAS*, 194, 681.
 - [55] Goldsmith, P. F. & Langer, W. D., 1999, *ApJ*, 517, 209.
 - [56] Gorti U. & Hollenbach D., 2002, *ApJ*, 573, 215.
 - [57] Grim R. J. A., Baas F., Greenberg J. M., Geballe T. R. & Schutte W., 1991, *A&A*, 243, 473.
 - [58] Hariharan P.C. & Pople J. A., 1972, *Chem. Phys. Lett*, 66, 217.
 - [59] Hehre W. J., Radom L., Schleyer P. V. R. & Pople J. A., 1986, “Ab initio Molecular Orbital Theory”, Wiley-Interscience, New York.
 - [60] Herbst E. & Leung C. M., 1986, *MNRAS*, 222, 689.
 - [61] Hitchcock A. P., 1992, unpublished data.
 - [62] Hollenbach D. & Tielens A. G. G. M., 1999, *Rev. Mod. Phys.* 71, 173.
 - [63] Hollis J. M., Vogel S. N., Snyder L. E., Jewell P. R. & Lovas F. J., 2001, *ApJ*, 554, L81.
 - [64] Hollas J. M., 1986, “Modern Spectroscopy”, John Wiley & Sons.
 - [65] Hudson R. L. & Moore M. H., 1999, *Icarus* 140, 451.
 - [66] Huntress W. & Mitchell G., 1979, *ApJ*, 231, 456.
 - [67] Hunnicutt S. S., Waits L. D. & Guest J. A., 1989, *J. Phys. Chem.*, 93, 5188.
 - [68] Itakura R., Yamanouchi K., Tanabe T., Okamoto T. & Kannaro F., 2003, *J Chem. Phys.*, 119, 4179.
 - [69] Irvine W. M., Goldsmith P. F. & Hjalmarson A., 1987, in *Interestelar Processes*, Ed. Hollenbach D. J & Thronson H. A. Jr., Reidel, Dordrech.
 - [70] Irvine, W. M.; Goldsmith, P. F.; Hjalmarson, A., 1987, *Proceedings of the Symposium: Interstellar processes*, 561.
 - [71] Irvine W. M., Friberg P., Kaifu N., Matthews H. E., Minh Y. C., Ohishi M. & Ishikawa S., 1990, *A&A*, 229L, 9.
 - [72] Ishii I. & Hitchcock A. P., 1988, *J. El. Spec.* 46, 55.
 - [73] Ishii I. & Hitchcock A. P., 1987, *J. Chem. Phys.* 2, 830.

-
- [74] Jenkins R., 1999, "X-Ray Fluorescence Spectrometry", John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [75] Kaufman M. J. & Neufeld D. A., 1996, *ApJ*, 456, 611.
- [76] Kock E. E., Eastman D. E. & Farge Y., 1983, "Handbook of Synchrotron Radiation", North Holland.
- [77] Koyama K., Hamaguchi K., Ueno S., Kobayashi N., Feigelson E. D., 1996, *PASJ*, 48L, 87.
- [78] Kuan Y.-J., Charnley S. B., Huang H.-C., Tseng W.-L., Kisiel Z. 2003, *ApJ*, 593, Issue 2, 848.
- [79] Kuan Y. J., Charnley S. B., Huang H. C., Kisiel Z., Ehrenfreund P., Tseng W. L. & Yan C. H., 2004, *Adv. Space Res.*, 33, 31.
- [80] Kunz C., 1979, "Synchrotron Radiation: Techniques and Applications", Springer Verlag.
- [81] Lago A. F., 2003, tese de doutorado "Fragmentação Iônica de Moléculas nas Regiões de UVV e Raios-X: Emprego das técnicas TOF-MS e Coincidência Eletrôn-Íon", IQ-UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- [82] Largo A., Redondo P. & Barrientos C., 2004, *Int. J. Quant. Chem.*, 98, 355.
- [83] Lebrón M. E., Rodríguez L. F. & Lizano S., 2003, *Communications of the Konkoly Observatory - Hungary*, 103, 53.
- [84] Lee C., Yang W. & Parr R. G., 1988, *Phys. Rev. B*, 37, 785.
- [85] Leung C. M., Herbst E. & Huebner W. F., 1984, *ApJS*, 56, 231.
- [86] Lis D. C. & Goldsmith P. F., 1990, *ApJ*, 356, 195.
- [87] Liu S. Y., Girard J. M., Remijan A. & Snyder L. E., 2002, *ApJ*, 576, 255.
- [88] Liu S. Y., Mehringer D. M. & Snyder L. E., 2001, *ApJ*, 552, 654.
- [89] MacDonald G. H., Gibb A. G., Habing R. J. & Millar T. J., 1996, *A&AS*, 119, 333.
- [90] Mackie J. C. & Doolan K. R. 1984, *Int. J. Chem. Kinet.*, 16, 525.
- [91] Maciel W. J., 1999, "Introdução a Estrutura e Evolução Estelar", EdUSP, SP.
- [92] Maciel J. B., 2002, PhD thesis, IQ-UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- [93] Maçôas A. M. S., Khriachtchev L., Fausto R. & Räsänen M., 2004, *J. Phys. Chem.*, 108, 3380.

-
- [94] Magaritondo G., 1988, "Introduction to Synchrotron Radiation", Oxford University Press, NY.
- [95] Mehringer D. M. & Snyder L. E., 1996, ApJ, 471, 897
- [96] Mehringer D. M., Snyder L. E., Miao Y. & Lovas F. J., 1997, ApJ, 480, L71.
- [97] Mendoza C., Ruetter F., Martorell G. & Rodríguez L. S., 2004, ApJ, 601, L59.
- [98] Menten K. M., Walmsley C. M., Henkel C. & Wilson T. L., 1988, A&A, 198, 253.
- [99] Menten K. M., 1991, ApJ, 380, L75.
- [100] Millar T. J., Herbst, E., Charnley S. B., 1991, ApJ, 369, 147.
- [101] Millar T. J., Brown P. D., Olofsson H. & Hjalmarsen A., 1988, A&A, 205L, 5.
- [102] Millar T. J., MacDonald G. H. & Habing R. J., 1995, MNRAS, 273, 25.
- [103] Millar T. J. & Hatchell J., 1998, Faraday Discussions, 109:15-30. Cambridge, UK: R. Soc. Chem.
- [104] Minh Y. C., Irvine W. M. & Friberg P., 1992, A&A, 258, 489.
- [105] Miranda M P., Bielschowsky C. E., Boechat-Roberty H. M. & de Souza G. G. B., 1994, Physical Review A, 49, 2399.
- [106] Moller C. & Plesset M. S., 1934, Phys. Rev., 46, 618.
- [107] Moore M. H. & Hudson R. L., 1998, Icarus 135, 518.
- [108] Moore J., Davis C. & Coplan M., 1989, "Building Scientific Apparatus", Sec. Edition, Addison-Wesley Publishing Company, New York.
- [109] Mumma, M. J.; Dello Russo, N.; DiSanti, M. A.; Magee-Sauer, K.; Novak, R. E.; Brittain, S.; Rettig, T.; McLean, I. S.; Reuter, D. C.; Xu, Li-H., 2001, Science, 292, 1334.
- [110] Naik P. D., Upadhyaya P. H., Kumar A. Sapre A. V. & Mittal J. P. 2001, Chem. Phys. Letters, 340, 116.
- [111] Nanda Kumar M. S., Kamath U. S. & Davis C. J., 2004 MNRAS, 353, 4, 1025.
- [112] Norris, R. P.; Whiteoak, J. B.; Caswell, J. L.; Wieringa, M. H.; Gough, R. G., 1993, ApJ, 412, 222.
- [113] Nummelin A., Bergman P., Hjalmarsen A., Friberg P., Irvine W. M., Millar T. J., Ohishi M. & Saito S., 2000, ApJS, 128, 213.

-
- [114] Ohishi, M., Irvine, W. M., Kaifu, N., 1992, *Astrochemistry of Cosmic Phenomena*: Edited by P. D. Singh, p.171, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- [115] Ohishi M., Ishikawa S., Yamamoto S., Saito S. & Amano T., 1995, *ApJ*, 446L, 43.
- [116] Pei C. C., Liu, S. -Y. & Snyder L. E., 2000, *ApJ*, 530, 800.
- [117] Pontoppidan K. M., van Dishoeck E. F. & Dartois E., 2004, *A&A*, 426, 925.
- [118] Pontoppidan K. M., Fraser H., Dartois E., et al., 2003, *A&A*, 408, 981.
- [119] Pineau des Forets G., Roueff E., Schilke P. & Flower D. R., 1993, *MNRAS*, 262, 915.
- [120] Pierce-Price D., Richer J. S., Greaves J. S., Holland W. S., Jenness T., Lasenby A. N., White G. J., Matthews H. E., et al., 2000, *ApJ*, 545, L121.
- [121] Pilling S., Boechat-roberty H. M. & Santos A. C. F., 2006, *A&A*, in pres.
- [122] Prince K. C., Richter R., Simone M., Alagia M. & Coreno M., 2003, *J. Phys. Chem. A*, 107, 1955.
- [123] Quintella C. M. A. L. T. M. H., 1985, MSc thesis “ *Analisadores de Velocidades de Elétrons (0,1 KeV - 3,0 KeV): Construção e Suas Características*”, Publicação interna, IQ/UFRJ.
- [124] Remijan A. J., Snyder L. E., Liu S.-Y. Mehringer D. & Kuan Y. -J. 2002, *ApJ*, 576, 264.
- [125] Remijan A. J., Snyder L. E., Friedel D. N., Liu S.-Y. & Shah R. Y. 2003, *ApJ*, 590, 314.
- [126] Remijan A. J., Shiao Y. -S., Friedel D. N., Meier D. S. & Snyder L. E. 2004, *ApJ*, 617, 384.
- [127] Rizzo J. R., Fuente A., Rodríguez-Franco A. & García-Burillo S., 2003, *ApJ*, 597L, 153.
- [128] Robin M. B., Ishii I., McLaren R. & Hitchcock A. P., 1988, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 47, 53.
- [129] Satio K., Sasaki T., Yoshinobu I. & Imamura A. 1990, *Chem. Phys. Lett.*, 170, 385.
- [130] Schwell M., Dulieu F., Jochims H. W., et al., 2002, *J. Phys. Chem A*, 106(45), 10908.
- [131] Schi Y. S., Consta A. K., Malik B., Lacey D. & Lipson R. H., 2002, *Journal of Chemical Physics*, 116, 6990.

-
- [132] Schilke P., Groesbeck T. D., Blake G. A. & Phillips T. G. 1997, *ApJS*, 108, 301.
- [133] Schutte W. A., Boogert A. C. A., Tielens A. G. G. M., Whittet D. C. B., Gerakines P. A., Chiar J. E., Ehrenfreund P., Greenberg J. M., van Dishoeck E. F., de Graauw Th., 1999, *A&A*, 343, 966.
- [134] Schutte W. A., Gerakines P. A., Geballe T. R., van Dishoeck E. F., & Greenberg J. M., 1996, *A&A*, 309, 633.
- [135] Schutte, A. J., van der Walt, D. J., Gaylard, M. J., & MacLeod, G. C. 1993, *MNRAS*, 261, 783.
- [136] Schulz N. S., Canizares C., Huenemoerder D., Kastner J. H., Taylor S. C. & Bergstrom E. J., 2001, *ApJ*, 549, 441.
- [137] Shalabiea O. M. & Greenberg J. M., 1994, *A&A*, 290, 266.
- [138] Simon M., Morin P., Lablanquie P., Lavollée M., Ueda K. & Kosugi N., 1995, *Chem. Phys. Lett.*, 238, 42.
- [139] Simon M., Lebrun T., Morin P., Lavollée M. & Maréchal L., 1991, *Nucl. Instrum. Methods*, B62, 167.
- [140] Simon M., Lebrun T., Martins R., de Souza G. G. B., Nener I., Morin P. 1993, *J. Phys. Chem.*, 97, 5228.
- [141] Slysh V. I., Valtts I. E., Kalenskii S. V., Voronkov M. A., Palagi F., Tofani G. & Catarzi, M. 1999, *A&AS*, 134, 115.
- [142] Snyder L. E., Buhl D., Zuckerman B., Palmer P., 1969, *Phys. Rev. Lett*, 22, 679.
- [143] Sorrell, W. H. 2001, *ApJ*, 555, L129.
- [144] Sutton, E. C., Blake, G. A., Masson, C. R. & Phillips, T. G. 1985, *ApJS*, 58, 341.
- [145] Su H., Yong H., & Fanao K. 2000, *J. Chem. Phys.*, 113, Issue 5, 1891.
- [146] Stöhr J., 1996, “NEXAFS Spectroscopy”, Springer-Verlag, New york.
- [147] Sundin S., 1998, “Photoelectron Spectroscopy in the Vicinity of a Core-Ionization Threshold”, *Acta Universitatis Upsaliensis*, Uppsala Univerity.
- [148] Szymczak M., Hrynek G. & Kus A. J., 2000, *A&AS*, 143, 269.
- [149] Tabayashi K., Aoyama, J.-I., Matsui, M., Hino, T. & Saito K. 1999, *J. Chem. Phys.* 110, Issue 19, 9547.
- [150] Takagi S., Murakami H. & Koyama K., 2002a, *ApJ*, 573, 275.

-
- [151] Takagi S., Murakami H. & Koyama K., 2002b, *ApJ*, 356, L63.
- [152] Tang X.P., Gao L.R., Wang Y.L., Wang C., Wang S.F., Kong F.A., 2002, *Chinese Science Bulletin* 47 (23), 1973.
- [153] Tielens A. G. G. M., Whittet D. C. B., 1997, *IAUS*, 178, 45.
- [154] Tielens A. G. G. M. & Hagen W., 1982, *A&A*, 114 245.
- [155] Tielens, A. G. G. M., 1992, in *Chemistry and Spectroscopy of Interstellar Molecules*, ed: N. Kaifu, Tokyo Univ. Press, 237.
- [156] Tielens A. G. G. M. & Allamandola L. J., 1987, in *Interstellar Processes*, ed: D. J. Hollenbach & H. A. Thronson, Dordrech:Reidel, 397.
- [157] Tielens A. G. G. M. & Hollenback D., 1985 *ApJ*, 291, 722.
- [158] Turner B. E., 1991, *ApJS*, 76, 617.
- [159] Usero A., García-Burillo S., Fuente A., Martín-Pintado J. & Rodríguez-Fernández N. J., 2004, *A&A*, 419, 897
- [160] Watanabe, N. & Kouchi A., 2002, *ApJ*, 571L, 173.
- [161] Walsh, A. J., Hyland, A. R., Robinson, G., & Burton, M. G., 1997, *MNRAS*, 291, 261.
- [162] Werner N. W., Gatley I., Harper D. A., Becklin E. E., Loewenstein R. F., Telesco C. M. & Thornson H. A., 1976, *ApJ*, 204, 420.
- [163] Wiley, W. E. & McLaren, I. W., 1955, *Rev. Sci. Instrum.*, 26, 1150.
- [164] Winnewisser G. & Churchwell E., 1975, *Sterne und Weltraum*, 14, 288.
- [165] Woods R. C., Gudeman C. S., Dickman R. L., Goldsmith P. F., Huguenin G. R., Irvine W. M., Hjalmarsen A., Nyman L.-A. & Olofsson H., 1983, *ApJ*, 270, 583.
- [166] Woon D. E., 2002, *ApJ*, 571, L177.
- [167] Wlodarczak G. & Demaiso J., 1988, *A&A*, 192, 313.
- [168] Wotten A., Wlodarczak G., Mangnum J. G., Combes F., Encrenaz P. J. & Gerin M., 1992, *A&A*, 257, 740.
- [169] Xu K., Amaral G. & Zhang Jingsong, 1999, *J. Chem. Phys.*, 111, 6271.
- [170] Zavilopulo A. N, Chipev F. F. & Kokhtych L. M., 2005, *Nuclear Instr. and Meth. in Phys. Reserarch B*, 233, 302.

- [171] Zhigarev A., 1975 “*Electron Optics and Electron*”, Mir. Publisher Moscow.
- [172] Ziurys L. M. & McGonagle D., 1993, ApJS, 89, 155.
- [173] Zombeck M. V., 1990, “Handbook of Space Astronomy and Astrophysics”, 2nd ed., Cambridge University Press.
- [174] Zuckermann B., Ball J. A. & Gottlieb A. C., 1971, ApJ, 163, L41.
- [175] Zuckerman B., Turner B. E., Johnson D. R., Lovas F. J., Fourikis N., Palmer P., Morris M., Lilley A. E., Ball J. A. & Clark F. O., 1975, ApJ, 196L, 99.

