



*Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Observatório do Valongo*

Fotoabsorção de Moléculas na Atmosfera de Titã

Fabíola Pinho Magalhães

Orientadora: Dra. Heloisa M. Boechat-Roberty

Projeto Final de Curso para a obtenção do título de Astrônomo

**Rio de Janeiro
Dezembro de 2009**

“Doces são as melodias ouvidas;
mas as não ouvidas são ainda mais doces”
John Keats

AGRADECIMENTOS

Começo agradecendo a todas as pessoas que direta ou indiretamente tornaram este momento possível.

À minha família, aos meus pais e irmãos, por sempre estarem me apoiando, me incentivando e me ajudando a lutar pelos meus sonhos. Agradeço a Deus por eles e por tudo.

À professora Heloisa, pela oportunidade de trabalhar neste projeto interessantíssimo, pelas horas dedicadas ao trabalho, noites em claro tentando encontrar as abundâncias das moléculas e por sempre prezar pelo melhor do trabalho.

A todos os meus amigos. Aos que estiveram presentes quando ingressei na astronomia e aos tantos outros colegas e amigos que tive durante a faculdade. Em especial a aqueles que sempre estiveram comigo nesta travessia, fosse estudando, nos momentos de descontração e também nos momentos difíceis. Aos meus eternos amigos: Daniella, Nathália, Mônica, Denise, Mariana, Tatiana, Rodrigo Cavalcanti, Laércio, Eduardo, Pollyanna, Jordão, Silvio. Também aos meus queridos amigos da física, Danielle e Anderson, pelos momentos nas aulas e estudando na sala de estudo do IF . O IF/UFRJ sempre me proporcionou muito aprendizado e grandes amigos.

A Rosinha, secretária do OV, pelas nossas conversas no final do dia, por estar sempre pronta a nos ajudar e por não se importar de que eu sempre pedir alguma ajuda administrativa.

A todos os professores que tive durante a minha graduação, todos sempre preocupados em obter o melhor dos alunos e sempre prezando pela pesquisa. Aos que me receberam de abraços abertos no início da faculdade, Rundsthen e os professores Encarnación e Alexandre que foram realmente marcantes. E também aos outros orientadores de iniciação científica, fosse ela oficial ou não. Ao Flávio pela ajuda na aquisição de dados no laboratório.

Aos professores da física, que por uma maior afinidade, sempre me ajudaram e sempre prezaram pelo conhecimento. Em especial ao professor Filadélfo, que sem saber, esteve ao meu lado nos momentos em que as matérias pareciam intransponíveis, orientando-me da melhor maneira possível. E também ao professor Clóvis, que com sua visão lógica, sua paciência e sensibilidade ajudaram-me a ter uma visão mais objetiva e clara da física. A todos os professores que tive até hoje, meu profundo agradecimento.

À equipe de funcionários e profissionais do OV e do IF. Em especial aos funcionários da biblioteca do OV. Foram longas horas buscando livros e estudando.

Este trabalho teve apoio financeiro do CNPq e FAPERJ, além da bolsa de iniciação científica PIBIC/CNPq.

RESUMO

Sabe-se que Titã, um dos satélites de Saturno, possui uma atmosfera espessa composta principalmente de nitrogênio (N_2), metano (CH_4) e outras moléculas. Recentemente, a sonda Cassini observou a ocultação de duas estrelas pela atmosfera de Titã, Shaula (λ de Escorpião) e Spica (α de Virgem) e obteve espectros de fotoabsorção na faixa de comprimentos de onda de 110 a 190 nm que corresponde a região do ultravioleta de vácuo. Através destes espectros, é possível identificar as várias espécies de moléculas contidas neste ambiente. Neste trabalho, para simular um espectro da atmosfera de Titã, obtivemos espectros sintéticos utilizando o produto da seção de choque de fotoabsorção pela densidade colunar de várias moléculas tais como, CH_4 , C_2H_2 (acetileno), C_2H_4 (etileno), C_2H_6 (etano), C_6H_6 (benzeno), C_3H_8 (propano), NH_3 (amônia), H_2O (água), HC_3N (cianoacetileno) e C_4H_6 (butadieno). As seções de choque foram obtidas experimentalmente usando a técnica de espalhamento de elétrons medidos em ângulos de espalhamento próximo de zero posto que, nestas condições experimentais, estes são espectros semelhantes aos obtidos com fótons. A comparação deste espectro sintético, usando dados experimentais, com os obtidos pela Cassini, mostrou que este método é eficiente para identificar moléculas assim como definir suas abundâncias.

Palavras-Chave: Atmosfera de Titã; Moléculas; Ocultação; Seção de choque de fotoabsorção; Espectroscopia

ABSTRACT

Titan, one of the Saturn satellites, has a thick atmosphere that consists mainly of nitrogen (N_2) and methane (CH_4). Photochemical reactions in this atmosphere can produce a rich variety of complex hydrocarbons, which a substantial quantity of organic molecules that may have precipitated onto the surface. The Cassini mission observed the occultation of two stars through the Titan atmosphere, Shaula (λ Sco) and Spica (α Virgo) using the Ultraviolet Imaging Spectrometer (UVIS). The atmospheric transmission data, obtained at the 110 nm to 190 nm spectral range, are important for the abundance determination and identification of molecular species like hydrocarbons in this environment. In order to simulate the Titan atmosphere spectrum, a synthetic spectrum was obtained from the cumulative product of the photoabsorption cross-section by the respective column density of each molecule, such as CH_4 , C_2H_2 (acetylene), C_2H_4 (ethylene), C_2H_6 (ethane), C_6H_6 (benzene), C_3H_8 (propane), NH_3 (ammonia), H_2O (water), HC_3N (cyanoacetylene) and C_4H_6 (butadiene). Our data was obtained experimentally using the electron energy-loss spectroscopy technique, measuring spectra at scattering angle near zero degree. In these experimental conditions, electrons can be considered pseudo-photons and the energy-loss spectra are similar to photoabsorption spectra. The comparison of our laboratory simulated spectrum with the Cassini has shown that this method is very efficient for identifying molecules as well as defining its abundances.

Keywords: Titan atmosphere; Hydrocarbons; Occultation; Photoabsorption cross section; Spectroscopy

ÍNDICE

| | |
|-------------------------------|-------------|
| AGRADECIMENTOS..... | iii |
| RESUMO..... | iv |
| ABSTRACT..... | v |
| ÍNDICE..... | vi |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | viii |
| ÍNDICE DE TABELAS..... | ix |
| INTRODUÇÃO..... | 1 |

CAPÍTULO 1 – TITÃ

| | |
|---------------------------------------|----|
| 1.1. TITÃ: O SATÉLITE DE SATURNO..... | 2 |
| 1.2. FOTOQUÍMICA DA ATMOSFERA..... | 8 |
| 1.3. OS HIDROCARBONETOS..... | 10 |

CAPÍTULO 2 – MISSÃO CASSINI-HUYGENS

| | |
|---|----|
| 2.1. A MISSÃO CASSINI-HUYGENS..... | 17 |
| 2.2. OCULTAÇÃO DE UMA ESTRELA POR UMA ATMOSFERA..... | 19 |
| 2.3. ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO POR UM MEIO MATERIAL..... | 22 |
| 2.4 ESPECTRO DE FOTOABSORÇÃO OBTIDO PELA CASSINI..... | 27 |

CAPÍTULO 3 – INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

| | |
|---|----|
| 3.1. INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA..... | 30 |
| 3.2. FORÇA DO OSCILADOR ÓPTICO (FOO)..... | 34 |
| 3.3. ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS..... | 36 |
| 3.4. PRIMEIRA APROXIMAÇÃO DE BORN..... | 40 |

| | |
|---|----|
| 3.4.1. FORÇA DO OSCILADOR GENERALIZADO (FOG)..... | 41 |
|---|----|

CAPÍTULO 4 – ESPECTROSCOPIA POR IMPACTO DE ELÉTRONS

| | |
|---|----|
| 4.1. ESPECTROS DE PERDA DE ENERGIA DE ELÉTRONS..... | 46 |
| 4.2. MONTAGEM EXPERIMENTAL..... | 47 |
| 4.3. OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE PERDA DE ENERGIA DO N ₂ | 51 |
| 4.4. CONVERSÃO DO ESPECTRO DE PERDA DE ENERGIA..... | 52 |

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E CONCLUSÕES

| | |
|--|-----------|
| 5.1. RESULTADOS..... | 58 |
| 5.2. COMPARAÇÃO DO ESPECTRO SINTÉTICO..... | 61 |
| REFERÊNCIAS..... | 65 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 – Imagem de Titã com a atmosfera espessa visível..... | 2 |
| Figura 1.2 – Fotografia de Titã obtida pela sonda Cassini..... | 4 |
| Figura 1.3 – Comparação do fluxo solar entre a Terra e Titã..... | 5 |
| Figura 1.4 – Atmosfera de Titã e da Terra..... | 7 |
| Figura 1.5 – Esquema das reações químicas para produção dos hidrocarbonetos na atmosfera de-Titã..... | 15 |
| Figura 1.6 – Esquema da química das nitrilas na atmosfera de Titã..... | 16 |
| Figura 2.1 – Orbiter da Cassini..... | 17 |
| Figura 2.2 – Ilustração da ocultação da estrela Shaula (λ de Escorpião) pela atmosfera de Titã..... | 20 |
| Figura 2.3 – Espectro de corpo negro de uma estrela com temperatura de 25000 K..... | 22 |
| Figura 2.4 – Esquema da radiação passando através de um meio material..... | 23 |
| Figura 2.5 – Figura de absorção do fluxo pela atmosfera..... | 26 |
| Figura 2.6 – Espectro da atmosfera de Titã obtido pelo espectrógrafo da sonda Cassini..... | 28 |
| Figura 3.1 – Esquema da colisão de um elétron com uma molécula ou átomo..... | 37 |
| Figura 4.1 – Momento transferido durante colisão..... | 47 |
| Figura 4.2 – Espectrômetro de impacto de elétrons de energia intermediária utilizada pelo grupo de astroquímica..... | 48 |
| Figura 4.3 – Espectro de perda de energia de elétrons espalhados..... | 52 |
| Figura 4.4 – Força do oscilador óptico diferencial por perda de energia do N_2 | 54 |
| Figura 4.5 – Espectro da seção de choque de fotoabsorção da molécula do nitrogênio (N_2) e do metano (CH_4)..... | 56 |
| Figura 5.1 – Resultado em toda a faixa espectral obtida..... | 58 |
| Figura 5.2 – Faixa espectral de telescópios espaciais..... | 59 |
| Figura 5.3 – Comparação do espectro sintético obtido a partir da utilização do nosso método experimental..... | 62 |
| Figura 5.4 – Comparação do espectro sintético com o da atmosfera de Titã utilizando-se dez moléculas..... | 62 |
| Figura 5.5: Fórmula estrutural da adenina..... | 64 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1.1 – Dados importantes da Terra e de Titã..... | 6 |
| Tabela 2.1 – Densidades colunares de algumas moléculas presentes em Titã..... | 29 |
| Tabela 4.1 – Seção de choque, força do oscilador óptico diferencial com o comprimento de onda correspondente do nitrogênio..... | 55 |
| Tabela 4.2 – Banco de dados do grupo de astroquímica..... | 57 |
| Tabela 5.1 – Fórmula estrutural dos hidrocarbonetos utilizados no espectro sintético.. | 63 |

INTRODUÇÃO

A Astroquímica tem como objetivo estudar a formação e a destruição de moléculas em diversos ambientes, tais como atmosferas planetas e satélites, cometas, regiões de formação estelar, nebulosas planetárias e etc. Com o estudo da astroquímica podemos melhor compreender a atmosfera de Titã.

Ao apresentarmos as moléculas estudadas neste trabalho, temos como objetivo compreender a produção e a evolução das moléculas na atmosfera de Titã. Ele é o maior satélite de Saturno e o único satélite do nosso Sistema Solar a possuir uma espessa atmosfera. Além de espessa e densa, a atmosfera de Titã está ativa, isto é, está em constante dissociação e recombinação de moléculas. Nosso principal objeto de estudo é atmosfera de Titã. Em sua atmosfera tem sido observada uma grande e constante produção de hidrocarbonetos, mas não só, também moléculas derivadas de nitrilas.

A partir da técnica da espectroscopia por impacto de elétrons foi possível obter o espectro de moléculas sintéticas existentes na atmosfera de Titã, além de algumas suspeitas de existirem. Utilizando um espectro obtido da atmosfera de Titã pela sonda Cassini, pudemos ajustá-lo com os nossos dados. As moléculas que estudamos foram: N_2 (nitrogênio), CH_4 (metano), C_2H_2 (acetileno), C_2H_4 (etano), C_2H_6 (etileno), C_6H_6 (benzeno), C_3H_8 (propano), C_4H_6 (butadieno), NH_3 (amônia), H_2O (água), HC_3N (cianoacetileno).

No capítulo 1 é apresentado Titã, mostrando sua importância e principais características. No capítulo 2, é apresentada a missão Cassini-Huygens e também os dados obtidos pela observação da ocultação de uma estrela brilhante pela atmosfera de Titã. No caso do capítulo 3, é abordada a teoria da interação da radiação com a matéria, e no capítulo 4 apresentamos a técnica da espectroscopia por impacto de elétrons. Enfim, no capítulo 5, apresentamos nossos resultados e descrições.

CAPÍTULO 1

TITÃ

1.1- TITÃ: O SATÉLITE DE SATURNO:

Saturno sempre despertou a curiosidade humana, especialmente devido à existência dos seus evidentes anéis. Ele é o sexto planeta do Sistema Solar, contado a partir do Sol, e já foram descobertos 62 satélites naturais orbitando Saturno (última atualização em Julho de 2009 no site da NASA. Dado obtido pela Cassini). Seus satélites possuem os mais variados tipos de características. Recentes descobertas sobre Réa apontam para uma possível existência de anel ao seu redor (Lunine, 2004). Encélados reflete quase 100% da luz recebida pelo Sol (Porco, 2005), e Titã é o único satélite do Sistema Solar a possuir uma espessa atmosfera (Tritão, satélite de Netuno, também possui atmosfera, mas é extremamente fina, comparando-se com a da Terra e a de Titã). A atmosfera de Titã é cerca de dez vezes mais espessa que a atmosfera da Terra (Griffith, 2006). Possui a segunda maior densidade atmosférica entre os quatro corpos sólidos com atmosfera. Em ordem decrescente de densidade atmosférica temos: Vênus, Titã, Terra e Marte (Lunine, 2005).

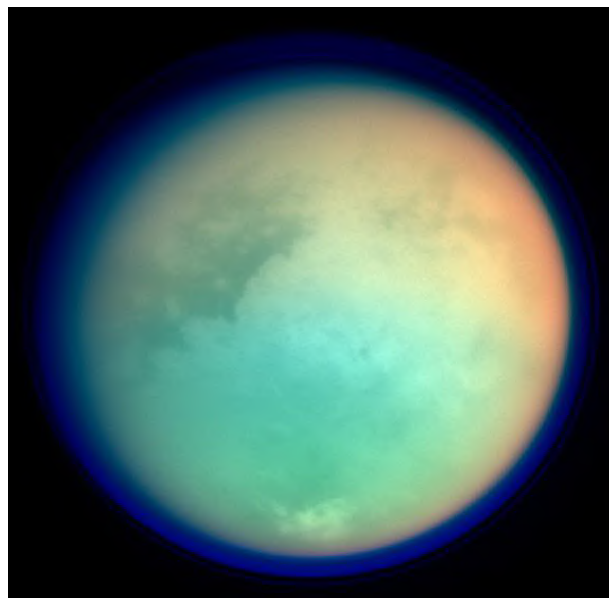


Figura 1.1: Imagem de Titã com a atmosfera espessa visível. Titã com coloração falsa obtida pela Cassini-Huygens em vôo muito próximo do satélite (ESA)

Na figura 1.1, temos uma imagem da espessa atmosfera de Titã. Fazendo-se uma comparação, a Terra possui uma pressão atmosférica equivalente a 1,013 mbar. Enquanto em Titã, o valor da pressão atmosférica é de 1,500 mbar. Isto é, a pressão em Titã é 1,5 vezes maior que na Terra. Entre os satélites, ele vem a ser o segundo maior do Sistema Solar, ficando atrás apenas de Ganimede, um dos satélites de Júpiter. A atmosfera de Titã é muito interessante no contexto do Sistema Solar. Ganimede e Calisto possuem densidades, tamanhos e composições similares a Titã, e mesmo possuindo um campo gravitacional igual, eles não possuem uma atmosfera espessa como a de Titã (Lunine, 2004).

Com tantas características peculiares, sua existência desperta interesse em várias áreas da ciência. Titã é interessante para a astrobiologia, pois é um dos corpos planetários onde a vida pode estar presente ou onde já tenha sido extinta, onde ocorre uma química orgânica complexa e é similar ao planeta Terra, particularmente na fase primordial, antes do surgimento da vida.

A atmosfera de Titã é espessa e opaca, rica em metano e nitrogênio. Possui um raio equatorial de 2575 km, um pouco menor que Ganimede, que possui um raio de 2631 km. Titã vem a ser maior que a Lua (raio de 1737 km) e ainda maior que o planeta Mercúrio (raio de 2439 km) [<http://www.astro.ufrgs.br/ssolar.htm>]. Também é maior e mais maciço que Plutão (raio de 1160 km). Titã orbita Saturno e este se encontra a uma distância de aproximadamente 9,5 unidades astronômicas (UA). O período de rotação de Titã ao redor do Sol é de 30 anos. Na figura 1.2, temos uma imagem obtida pela sonda Cassini (capítulo 2), em que podemos ver a comparação do tamanho de Titã em relação a outro satélite de Saturno, Epimeteus, e aos anéis de Saturno.

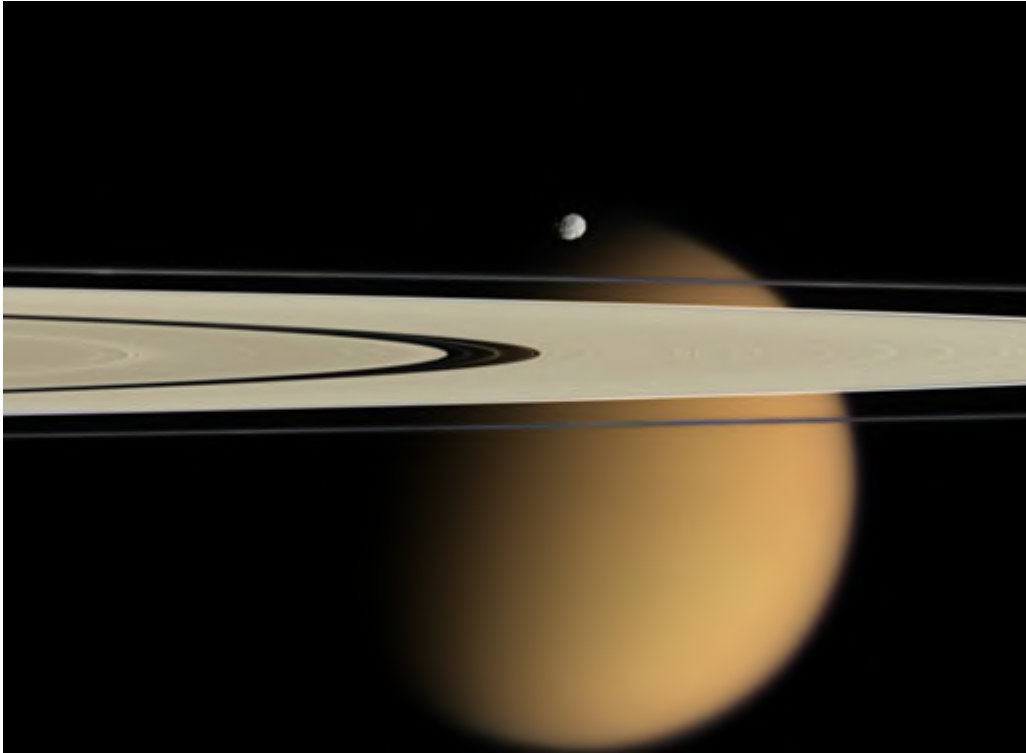


Figura 1.2: Fotografia de Titã obtida pela sonda Cassini. A fotografia mostra os anéis de Saturno, Epimeteus e Titã, tirada pela sonda Cassini (NASA).

A luminosidade do Sol, supondo que emita segundo um corpo negro a temperatura de $T = 5800 \text{ K}$, é dada por:

$$L = 4 \pi R^2 \sigma T^4 \quad (1.1)$$

onde $\sigma = 5,6 \times 10^{-5} \text{ erg s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-4}$ é a constante de Stefan-Boltzmann; o raio do Sol, $R = 6.96 \times 10^{10} \text{ cm}$; a distância entre a Terra e o Sol é de uma unidade astronômica (UA), onde $1 \text{ UA} = 1.496 \times 10^{13} \text{ cm}$ e a distância entre o Sol e Titã é de aproximadamente 9,5 UA, $r = 1.425 \times 10^{14} \text{ cm}$. O fluxo em função da distancia r é dada por:

$$F = \sigma T^4 \frac{R^2}{r^2} \quad (1.2)$$

O fluxo solar na superfície da Terra no comprimento de onda da linha Lyman α é de $4,5 \times 10^{11}$ fótons $s^{-1} cm^{-2} nm^{-1}$ e em Titã $6,47 \times 10^9$ fótons $s^{-1} cm^{-2} nm^{-1}$ (figura 1.3). Mesmo estando 9,5 UA mais distante do Sol que a Terra, o pico do Lyman α em Titã é bastante razoável, mostrando-se muito relevante

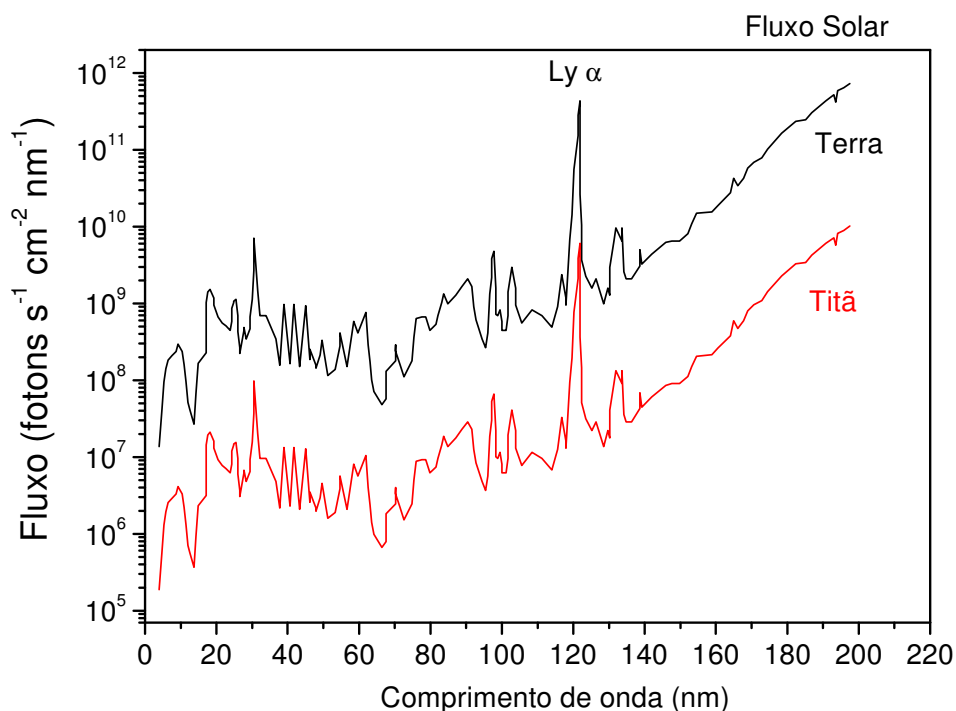


Figura 1.3: Comparação do fluxo solar entre a Terra e Titã (Adaptado de Imanaka and Smith: VUV Photochemistry in Titan's atmosphere)

A temperatura média de Titã, considerando-o um corpo negro, é de aproximadamente 82 K. Sua atmosfera é composta principalmente de nitrogênio com substancial porcentagem de metano, sendo sua temperatura superficial de aproximadamente 94 K. Devido ao considerável efeito estufa de, aproximadamente, 20K, a temperatura superficial é maior que a temperatura de corpo negro. O efeito estufa é causado por alguns dos constituintes atmosféricos, principalmente devido ao metano e o gás hidrogênio. A inclinação da sua órbita ao redor de Saturno é pequena, $0,33^\circ$. O plano equatorial de Titã está praticamente no plano dos anéis de Saturno e, por

esta razão, possui as mesmas estações que ele. Assim como a Lua está sempre com o mesmo lado virado para a Terra, Titã também sempre possui o mesmo lado virado para Saturno, isto é, também possui o movimento síncrono.

Titã encontra-se longe de Saturno e longe o suficiente para não colidir com seus anéis, no entanto, perto o suficiente para permitir a interação de elétrons da magnetosfera do planeta com as moléculas presentes na atmosfera. Desta forma, os processos decorrentes do impacto de elétrons com moléculas são também importantes. Sua densidade média é de 1,88 gramas/cm³, indicando uma estrutura interna feita de materiais de baixa densidade, tais como a água, no estado sólido e possivelmente no estado líquido. Este tipo de informação é importante para modelar-se a formação do satélite. Na tabela 1.1, abaixo, é mostrada algumas características importantes, tanto de Titã quanto de Terra, com objetivo de se ter uma mais clara relação entre os dois objetos.

| CARACTERÍSTICAS | TITÃ | TERRA |
|-------------------------------|---------|---------|
| Distância do Sol | 9,5 UA | 1 UA |
| Raio | 2575 km | 6378 km |
| Temperatura Efetiva | 82 K | 255 K |
| Temperatura Superficial Média | 94 K | 288 K |

Tabela 1.1: Dados importantes da Terra e de Titã. Comparação de dados entre Titã e a Terra (Griffith et al., 2006).

O ciclo fotoquímico da atmosfera de Titã começa a milhares de quilômetros acima de sua superfície, onde a radiação ultravioleta quebra as ligações carbono-hidrogênio (Lunine, 2005). Assim como a Terra, Titã também apresenta uma atmosfera com uma estrutura complexa (Horneck et al., 2005). O instrumento HASI (Huygens Atmospheric Structure Instrument) da Cassini-Huygens mostrou que a atmosfera de Titã apresenta uma estrutura térmica parecida com a da Terra: uma exosfera, uma mesosfera, uma estratosfera e uma troposfera, com duas grandes regiões de inversões de temperatura, a 40 e a 250 km, correspondendo à tropopausa e a estratopausa, com

temperatura de 70 K (mínimo) e 186 K (máximo), respectivamente (Coustenis et al, 2006).

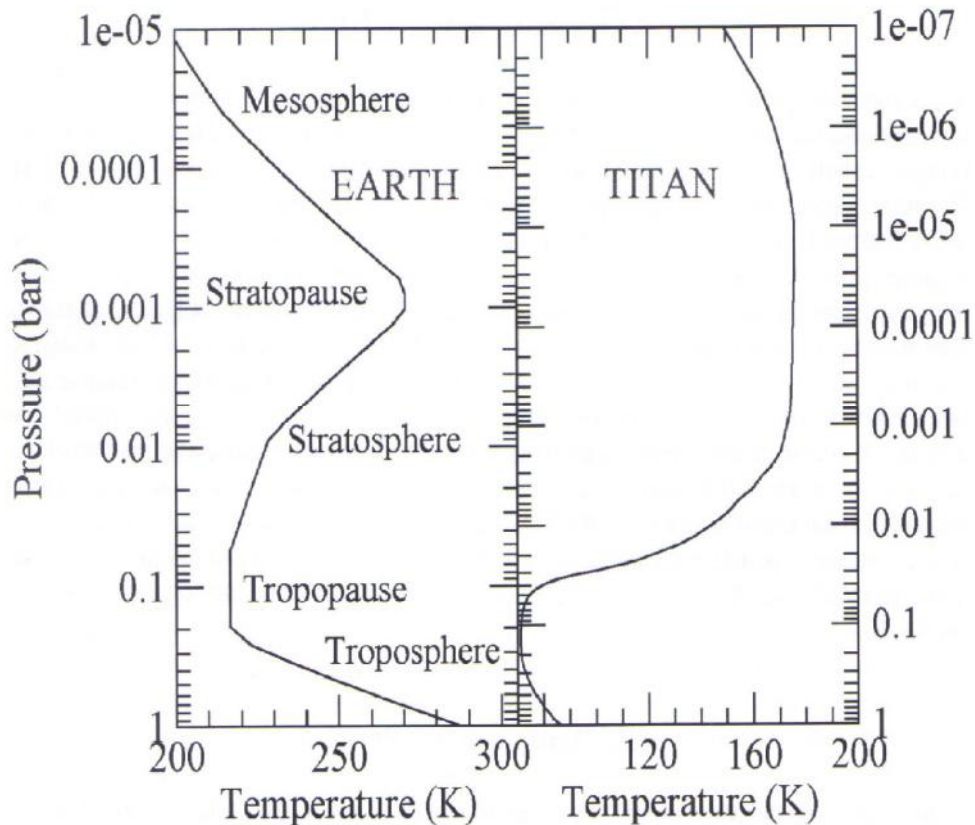


Figura 1.4: Atmosfera de Titã e da Terra. Perfil do padrão para a atmosfera da Terra e de Titã medido pela Voyager (Griffith, C. A., 2006)

A densa atmosfera de Titã estende-se por aproximadamente 1500 km e é composta por N_2 , CH_4 e diversas moléculas. Em comparação com a Terra, Titã é muito mais fria. Isto era de se esperar, pois como vimos (equação 1.2), o fluxo solar que chega em Titã é bem menor que o fluxo solar que chega a Terra. Este fluxo chega a ser 100 vezes mais fraco que o fluxo na Terra.

A troposfera de Titã está entre, aproximadamente, 94 - 70 K; tropopausa a 70.4 K, e sua estratosfera entre, aproximadamente, 70 - 175 K. Por possuir uma densidade muito mais alta, a mesosfera de Titã estende-se a altitudes maiores que 400 km (ao invés de 100 km, como na Terra). A Figura 1.4 mostra a variação da temperatura em função da pressão (ou altitude) das atmosferas da Terra e de Titã. As curvas apresentam

comportamentos semelhantes devido à presença de gases do efeito estufa e dos elementos anti-efeito estufa presentes em ambas as atmosferas. Por exemplo, o CH_4 possui fortes bandas de absorção nas regiões do infravermelho distante e médio, o que corresponde ao máximo dos espectros de emissão no infravermelho de Titã. O metano é transparente a regiões espectrais do UV próximo e do visível, podendo ser um eficiente gás do efeito estufa na atmosfera de Titã (Horneck et al., 2005).

O metano parece ter a mesma função que a água na Terra, com um ciclo complexo que ainda não é muito bem compreendido. No entanto, a possibilidade de que Titã seja coberto por oceanos de hidrocarbonetos foi descartada (Horneck e Rettberg, 2005). Apesar da ausência de água líquida na superfície de Titã, muitos dos processos orgânicos que lá ocorrem hoje em dia implicam na existência de alguns compostos orgânicos considerados moléculas chaves na química pré-biótica terrestre. Neste caso, incluem-se o cianeto de hidrogênio (HCN), cianoacetileno (HC_3N) e o cianogênio (C_2N_2). Muitos compostos orgânicos já foram detectados na estratosfera de Titã, tais como hidrocarbonetos (cadeias saturadas e insaturadas) e compostos orgânicos contendo nitrogênio, que são exclusivamente nitrilas (Horneck e Rettberg, 2005).

1.2- FOTOQUÍMICA DA ATMOSFERA:

A interação da radiação solar na atmosfera superior é a principal fonte de energia para produzir diversas espécies químicas, radicais neutros ou ionizados. Por esta razão, considera-se a atmosfera um gigante reator fotoquímico, no qual a fonte de luz é o Sol (Wayne, 2000). A energia de um fóton é dada por $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência. A relação entre a energia em termos de elétron-volt (eV) e o comprimento de onda em (Å) é dado por:

$$E(\text{eV}) = \frac{12398,520}{\lambda (\text{Å})} \quad (1.4)$$

No espectro visível ($\lambda \sim 800 \text{ nm}$) a energia corresponde a aproximadamente a 1,549 eV e no violeta extremo ($\lambda \sim 400 \text{ nm}$) o dobro da energia. Para os comprimentos

de onda no ultravioleta (UV), subdividido em: UV próximo $\lambda \sim 400 - 200$ nm, ultravioleta de vácuo (VUV) $\lambda \sim 200 - 100$ nm, e UV extremo (EUV) $\lambda \sim 100 - 10$ nm.

Os fótons UV do Sol e os elétrons da magnetosfera de Saturno são os agentes que promovem a dissociação do CH_4 e do N_2 , mas a principal fonte de energia na atmosfera de Titã é a radiação UV do Sol. Os comprimentos de onda em que a mudança química se torna possível correspondem às energias capazes de provocar as transições eletrônicas, tanto nos átomos, quanto nas moléculas. Os comprimentos de onda maiores, isto é, no infravermelho e em microondas tendem a excitar os níveis vibracionais ou rotacionais respectivamente. Embora níveis vibracionais elevados estejam envolvidos em alguns processos fotoquímicos, a excitação eletrônica é o passo da espectroscopia mais associado com a mudança fotoquímica. Estas transições eletrônicas são governadas pelas regras da espectroscopia. Para isso é preciso lembrar que a absorção da radiação leva a molécula para um nível de energia superior e que na condição de ressonância a energia do fóton incidentes deve ser igual a diferença da energia do nível superior pela energia do inferior. Fótons com comprimentos de onda abaixo de 200 nm são fonte de energia para a maioria dos fenômenos na atmosfera superior. A radiação solar abaixo de 200 nm implica em fortes emissões atômicas, incluindo H Lyman- α (121.6 nm), H Lyman- β (102.6 nm). Esta radiação pode ser facilmente simulada em laboratórios utilizando-se de lâmpadas monocromáticas. Fótons Lyman- α não dissociam o N_2 , pois são necessários comprimentos de onda menores que 100 nm. Os fótons UV com comprimentos de onda menores que 150 nm podem dissociar o metano.

O principal efeito da radiação UV na química da atmosfera é a fotoionização e a fotodissociação das moléculas e dos átomos nas camadas da superfície. Estes processos mostram-se efetivos até que a maioria dos fótons seja absorvida (Van Dishoeck, 2006). Portanto, na absorção da radiação solar UV, moléculas atmosféricas podem ser decompostas em dois ou mais fragmentos neutros ou ionizados, como resultado da fotodissociação e da fotoionização.

A radiação solar é atenuada pela absorção molecular, já que penetra através da atmosfera superior. O grau de penetração da radiação solar é determinado pela profundidade óptica, como veremos mais detalhadamente no capítulo 2. Devido à dinâmica existente na atmosfera, a composição da atmosfera superior é

significativamente diferente da atmosfera inferior. Vários tipos de moléculas são produzidos pela ação da radiação UV solar e pelos de raios-x sobre as moléculas já existentes na atmosfera.

As reações químicas são iniciadas quando os átomos ou moléculas que participam da reação passam para o estado excitado. Se uma molécula é fotoquimicamente ativa, sua concentração é determinada pelo equilíbrio entre as taxas de produção e a de destruição. Espécies excitadas estão geralmente em equilíbrio fotoquímico. No entanto, se as moléculas não são quimicamente ativas, eles podem ser transportados a grandes distâncias sem maiores mudanças químicas. Em tais casos, a dinâmica controla a distribuição das moléculas.

Na atmosfera de Titã, a fotoquímica da molécula de metano controla a composição da atmosfera, assim como a de sua superfície. O CH_4 , portanto, é fotolizado pela radiação ultravioleta convertido em hidrocarbonetos maiores, povoando a atmosfera e servindo como precursores da névoa opaca que cobre toda a sua superfície (Wilson e Atreya, 2009).

1.3 – OS HIDROCARBONETOS:

Um dos aspectos mais interessantes da química do Sistema Solar exterior é a síntese de compostos orgânicos. Em Titã, parte destes compostos orgânicos são formados a partir da dissociação do metano na atmosfera. A partir desta dissociação do CH_4 , vários hidrocarbonetos são formados. Por esta razão, a compreensão da dissociação, e também da formação de novas moléculas (formadas a partir dos fragmentos dissociados) leva-nos a compreender melhor a fotoquímica na atmosfera superior de Titã.

A molécula de metano possui um átomo de carbono central junto com mais quatro átomos de hidrogênio. A molécula ao absorver a radiação ultravioleta pode sofrer a quebra das ligações químicas (fotodissociação) gerando fragmentos menores, como radicais, átomos e íons. Como exemplo, uma ligação pode receber energia vibracional suficiente para que a ligação quebre e um átomo de hidrogênio fique livre. No entanto, a

ligação C—H não precisa vibrar necessariamente isolada, duas, três ou quatro ligações podem vibrar juntas (Gilmour e Sephton, 2004).

A fotodissociação mais comum do metano na atmosfera de Titã (e em planetas gigantes) é aquela em que dois hidrogênios são liberados. Assim, a radiação solar intensa devido à transição do H, Lyman- α ($\lambda = 121,6$ nm) pode dissociar o CH₄ por vários caminhos:



O radical metileno (CH₂) é formado na reação (1.6). Podendo estar também no tripleto (³CH₂) ou no estágio primário excitado (¹CH₂) (Wayne, 2000). A reação depende de qual o estágio envolvido. A designação de singlete e tripleto refere-se ao número de elétrons desemparelhados. A multiplicidade do spin é definida por (2S + 1), onde S é o número total do spin. Assim, se um elétron desemparelhado possui S = ½, 2S + 1 = 2, dá um duplo. Dois elétrons desemparelhados possuem S = 1 e 2S + 1 = 3, formando um tripleto. As moléculas ^{1,3}CH₂ possuem a convenção (^{2S + 1})CH₂ e o singlete não possui elétrons desemparelhados quando o tripleto possui dois elétrons desemparelhados. O estado de alta energia do singlete é extinto e rapidamente transforma-se em ³CH₂ no estado eletrônico do singlete.

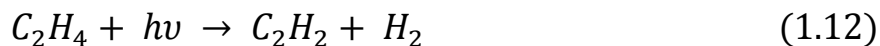
Reações químicas importantes que levam a produtos observados incluem:



A molécula do etileno (C₂H₄) é formada a partir da seguinte reação:



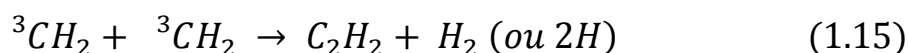
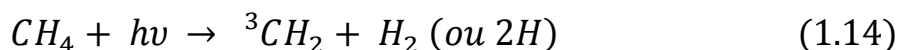
No entanto, a molécula do etileno (C_2H_4) é rapidamente fotolisada em acetileno (ou etino):



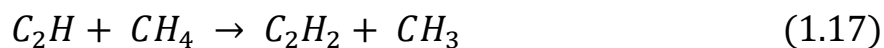
que é quimicamente estável, pois a dissociação dos seus produtos, C_2H e C_2 reagem com H_2 para formar novamente C_2H_2 . Em conclusão, concentrações de C_2H_2 na atmosfera superior são muito maiores que os C_2H_4 . Hidrocarbonetos maiores e possíveis polímeros podem ser formados das reações do C_2H_2 , como, por exemplo, 3CH_2 :



para produzir um dos produtos observados, o propino (ou metilacetileno), CH_3C_2H . Os radicais tripletos reagem primeiramente para formar C_2H_2 para que os primeiros estágios de fotoquímica de hidrocarbonetos em Titã sejam:

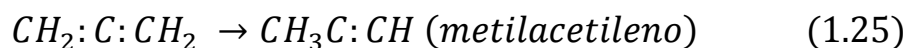
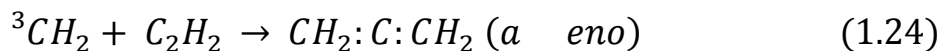
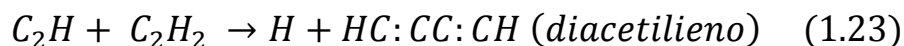
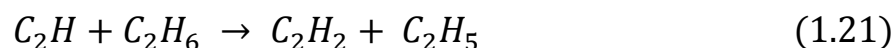


Seguido pela fotólise de C_2H_2 para produzir radicais C_2H , que catalisam com a dissociação do CH_4 , temos:



Reações dos radicais do metil (CH_3), metileno (CH_2) e etil (C_2H), podem produzir muitos dos compostos observados na atmosfera. Como exemplo, temos:

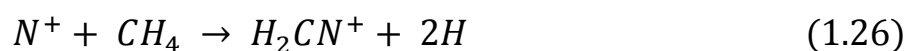




O Aleno é o isômero do C_3H_4 , reação favorecida pela (1.24), mas não é encontrado em Titã. A isomerização pode produzir o metilacetileno ($CH_3C:CH$) observado. O poliacetileno pode ser formado por sucessivas reações análogas a equação (1.23), mas seu crescimento pode ser inibido por átomos de H.

Modelos químicos têm sido desenvolvidos para descrever a atmosfera de Titã e parecem funcionar muito bem para espécies de hidrocarbonetos. O nitrogênio, molécula predominante na atmosfera de Titã, está quimicamente inerte. Ele participa da química a partir da dissociação tanto por fótons, quanto por elétrons. O N_2 é dissociado principalmente devido à radiação na região entre 80–100 nm. Os átomos de nitrogênio se combinam com os hidrocarbonetos para formar nitrilas neutras e íons na atmosfera superior (Wilson e Atreya, 2009). As nitrilas são uma classe de compostos orgânicos que possui o grupo CN.

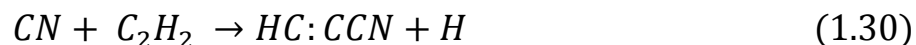
Outro composto de extrema importância e que é encontrado na atmosfera do satélite é o cianeto de hidrogênio (HCN). A sua formação é mais facilmente explicada para a atmosfera de Titã do que para a de Júpiter ou de Saturno. Isto ocorre porque a fonte de nitrogênio é o próprio N_2 . O impacto de elétrons e a radiação solar formam íons N^+ e átomos de nitrogênio N. Ambos os caminhos levam a formação de HCN, como vemos nas reações abaixo:



A fotodissociação do próprio HCN gera o radical CN:



que podem reagir com constituintes atmosféricos conhecidos para formar produtos que já foram detectados:



A síntese de moléculas orgânicas complexas por reações íon-molécula e radical-radical possui uma importante analogia com a química de nuvens interestelares densas.

Nas figuras 1.5 e 1.6, são mostrados os caminhos de formação das moléculas a partir da ionização e dissociação das moléculas. O esquema da química dos hidrocarbonetos (figura 1.5) e o esquema da química das nitrilas (figura 1.6) foram obtidos do artigo Wilson e Atreya, 2004.

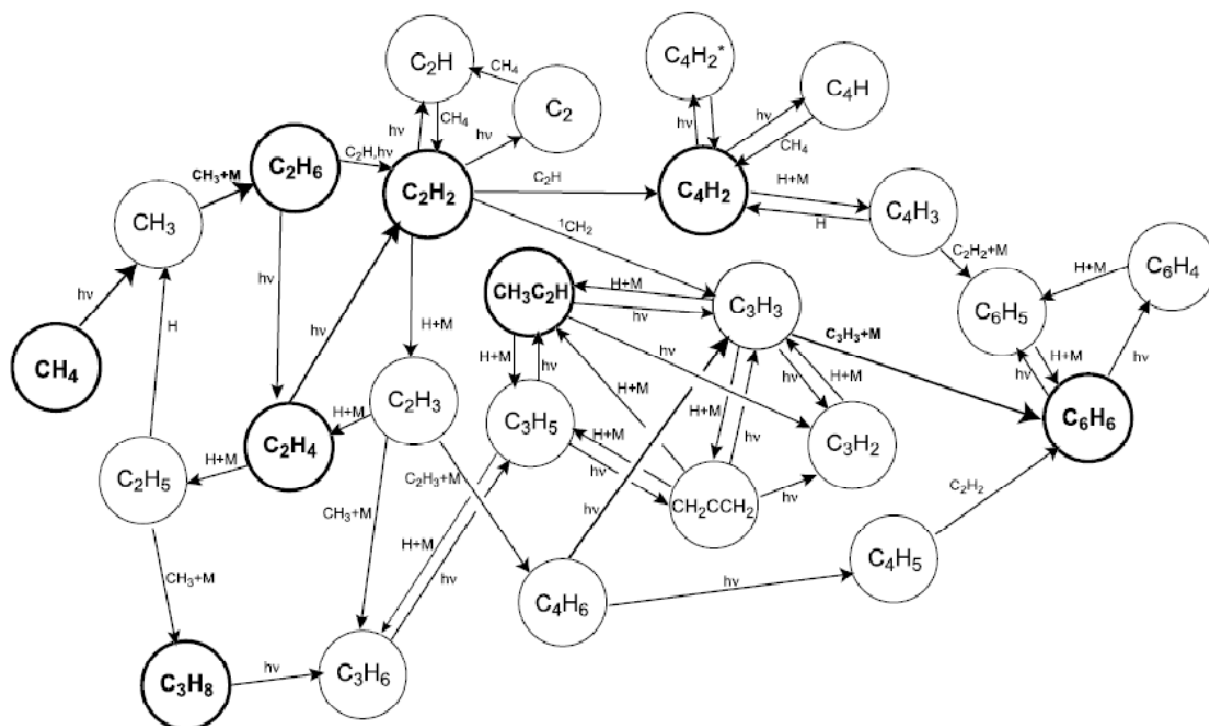


Figura 1.5: Esquema das reações químicas para produção dos hidrocarbonetos na atmosfera de Titã. As espécies estáveis e as reações primárias são destacadas em negrito (Wilson e Atreya, 2004).

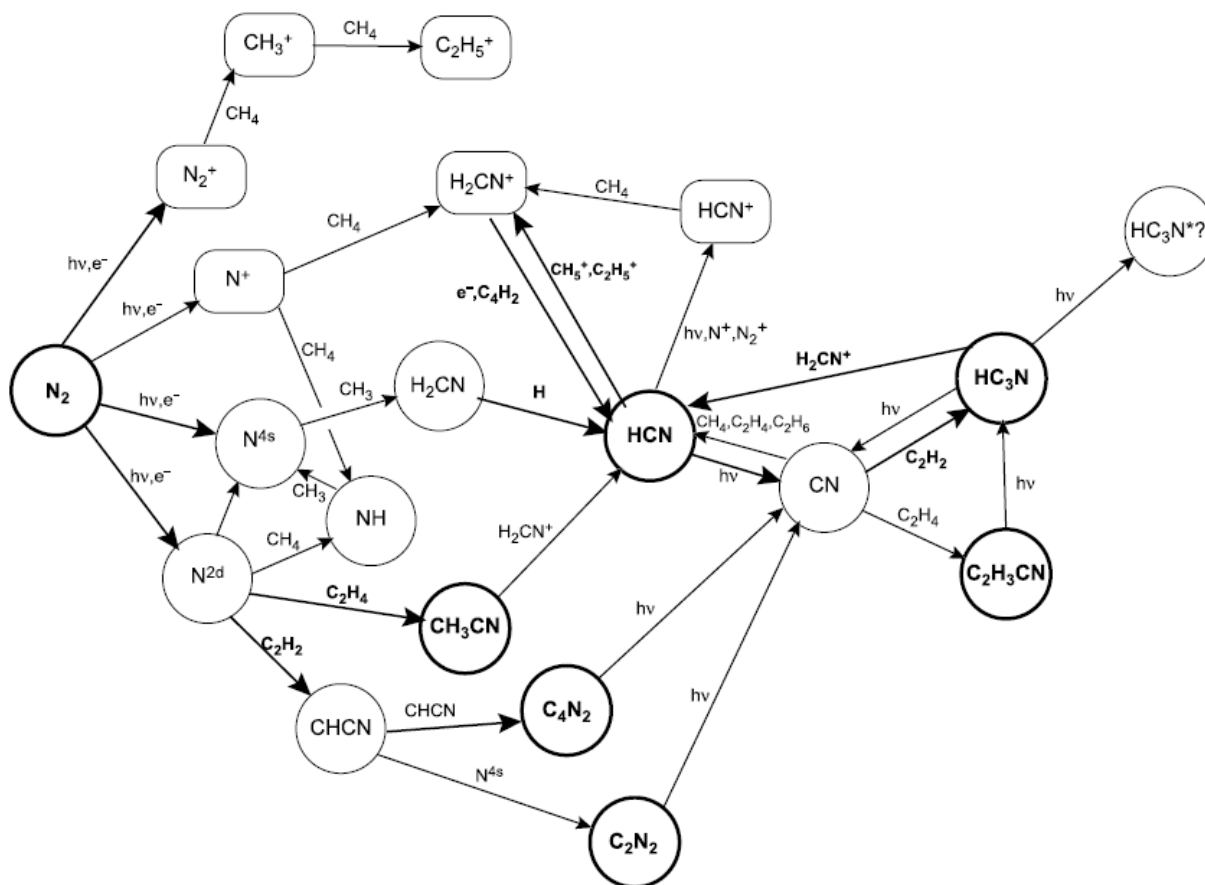


Figura 1.6: Esquema da química das nitrilas na atmosfera de Titã. Espécies estáveis e reações primárias estão mostradas em negrito, com os íons mostrados em retângulos arredondados (Wilson e Atreya, 2004).

CAPÍTULO 2

MISSÃO CASSINI-HUYGENS

2.1 - A MISSÃO CASSINI-HUYGENS:

A sonda Cassini-Huygens foi lançada em 1997 para explorar o sistema Saturniano. A sonda chegou ao seu destino em Julho de 2004, após sete anos e meio viajando pelo Sistema Solar. Seu principal objetivo era estudar o maior satélite de Saturno, Titã. Titã é atualmente o único sistema exobiológico que podemos comparar com as condições que devem ter prevalecido na Terra primitiva.



Figura 2.1: Orbiter da Cassini. Criação artística do “orbiter” Cassini e da sonda Huygens próximos de Titã.

A Missão Cassini-Huygens é um projeto que contou com a colaboração dos Estados Unidos, National Aeronautics and Space Administration (NASA), da Europa, European Space Agency (ESA) e da Itália, Italian Space Agency (ASI). O nome da missão foi dado em homenagem ao cientista holandês Christiaan Huygens, o primeiro a observar Titã, em 1655 e a Giovanni Domenico Cassini, descobridor de outros quatro satélites de Saturno (Iapetus, Réa, Tétis e Dione) e da divisão dos anéis de Saturno, chamada de Divisão de Cassini, em 1675.

Embora a existência da atmosfera de Titã tenha sido primeiramente observada da Terra, o real avanço na compreensão de sua natureza física e química veio durante a missão da Voyager 1 em 1980, que sobrevoou o satélite a 4400 km de sua superfície. A Cassini fez voos próximos a 1000 km da superfície do satélite, fazendo medidas, tomando dados e obtendo espectros. Esta missão estava destinada a durar, inicialmente, apenas quatro anos. No entanto, em abril de 2008 foi anunciada a extensão da missão por mais dois anos, nomeada de Missão “Cassini Equinox”. Esta extensão foi devida ao seu sucesso e as interessantes descobertas de Saturno, Titã e também de Encéladus.

Na vizinhança de Saturno, os instrumentos a bordo da sonda vêm transmitindo informações para a Terra. A nave está equipada com 18 instrumentos. Sua comunicação com a Terra é feita através de antenas e sua energia fornecida por geradores termoelétricos de radioisótopo.

Um aspecto interessante é que devido ao seu peso, a nave Cassini-Huygens não pôde ser lançada diretamente para Saturno. Por esta razão, foi necessário utilizar a técnica “estilingue gravitacional” para ganhar energia orbital dando duas voltas ao redor do Sol, o que permitiu tomar dados ao passar por Vênus, em 26 de Abril de 1998 e 24 de Junho de 1999, pela Terra em 18 de Agosto de 1999 e por Júpiter em 30 de Dezembro de 2000.

Estes instrumentos a bordo da sonda estudam as temperaturas, as energias das partículas carregadas e neutras, a composição da superfície, as atmosferas e anéis, o vento solar e ainda os grãos de poeira no sistema saturniano. Além disto, realizam o mapeamento com imagens de alta qualidade do planeta, suas luas e anéis.

Abaixo estão descritos os tipos de instrumentos existentes na Cassini-Huygens e uma rápida descrição de suas funções.

1. Radio Detection and Ranging (RADAR): sistema imageador em rádio.
2. The Visual and Infrared Mapping Spectrometer (VIMS): espectrômetro que opera entre 0.6 e 5 microns, permitindo a identificação espectral de materiais na superfície.

3. Composite Infrared Spectrometer (CIRS): permite que a temperatura seja identificada em diferentes localizações da atmosfera, assim como medidas da composição química, resolvidas espacialmente.
4. Cosmic Dust Analyzer (CDA): mede a massa, a velocidade e a composição das partículas, grãos, na vizinhança de Titã.
5. Gas Chromatograph Mass Spectrometer (GCMS): a identificação molecular em duas dimensões pela cromatografia assim como pela espectrometria de massa.
6. Huygens Atmospheric Structure Instrument (HASI): faz a medição na desaceleração de entrada. A desaceleração é proporcional a densidade e do perfil da densidade e do equilíbrio hidrostático a partir do qual o perfil da temperatura na atmosfera superior é obtido.
7. Plasma Wave Analyzer (PWA): equipamento dentro do HASI mede as propriedades elétricas da atmosfera.
8. Descent Imager/Spectral Radiometer (DISR): é um instrumento óptico utilizado para observar as propriedades de espalhamento dos aerossóis e os níveis de altura que a radiação solar atinge a atmosfera.
9. Surface Science Package (SSP): conjunto de sensores na sonda para fazer medições no caso da existência de superfície líquida.
10. The Ultraviolet Imaging Spectrometer (UVIS): mapear e identificar átomos e moléculas na atmosfera. Obtém espectros na faixa de 110 a 190 nanômetros (nm).

Foi a UVIS o instrumento utilizado na obtenção dos espectros durante a ocultação de duas estrelas, Shaula (λ de Escorpião) e Spica (α da Virgem) pela atmosfera de Titã, utilizados neste trabalho.

2.2 – OCULTAÇÃO DE UMA ESTRELA POR UMA ATMOSFERA:

Um fenômeno interessante e importante para a compreensão de parte de nosso trabalho é a ocultação de estrelas por atmosferas. A partir de uma ocultação é possível

estudar mais detalhadamente a composição química da atmosfera. No geral, durante uma ocultação, a luz da estrela é bloqueada pela atmosfera, isto é, a intensidade da luz vai decaindo gradualmente à medida que as camadas da atmosfera vão tornando-se mais densas (Vuitton et al. 2006).

Em 2004, a sonda Cassini observou a ocultação de duas estrelas, Shaula (λ de escorpião) e Spica (α da virgem) (Shemansky et al, 2005). A ocultação da Spica ocorreu no hemisfério norte a uma latitude de 70° a -30° , enquanto da Shaula ocorreu no hemisfério sul a uma latitude constante de aproximadamente -36° . Espectros na faixa de comprimentos de onda de 110 a 190 nm foram obtidos através do espectrômetro UVIS (Ultraviolet Imaging Spectrometer). Devido a um problema ocorrido com o equipamento no momento da observação, os dados obtidos para a estrela Spica ficaram comprometidos. Mesmo assim, serviu para fornecer informação comparativa sobre a estrutura da atmosfera a baixas latitudes (Shemansky et al, 2005).

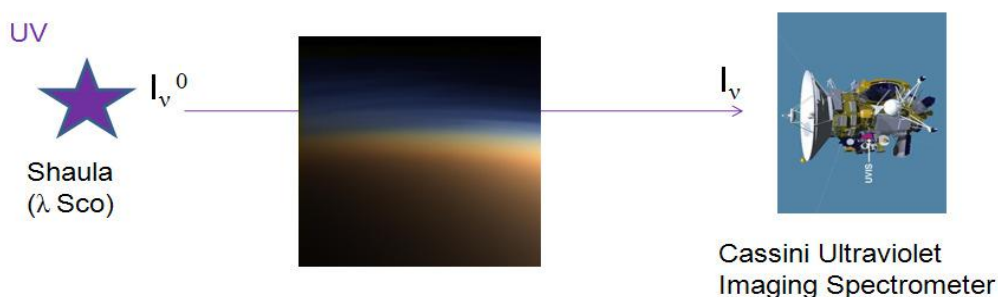


Figura 2.2: Ilustração da ocultação da estrela Shaula (λ de Escorpião) pela atmosfera de Titã.

Os espectros de gases possuem informações da sua composição química, embora alguns gases sejam mais difíceis de serem detectados que outros. Durante a ocultação, os espectros são obtidos em função da altura e a partir da altura é possível obter-se as distribuições verticais dos gases individualmente, além de suas distribuições de temperatura T .

Os efeitos de absorção são independentes da distância e, a princípio, poderiam ser observados a distâncias planetárias. No entanto observações feitas por espaçonaves são mais interessantes do que quando observadas da superfície da Terra, pois estas são

limitadas pela composição química sua atmosfera. Por exemplo, as moléculas de água absorvem muito na faixa do infravermelho e na faixa do ultravioleta a radiação é totalmente absorvida pela atmosfera, sendo nesta faixa em que podemos obter informações de sua composição e estrutura. A resolução espacial também é muito melhorada quando observada do espaço, quando comparada com as observações feitas da Terra, e a intensidade da radiação emitida é normalmente muito maior devido à aproximação do ponto de observação. Além de que, como a sonda Cassini encontra-se bem mais próximo do satélite, o seu disco aparente é maior, o que aumenta as chances de observação de uma ocultação de uma estrela brilhante.

Na faixa de comprimentos de onda dos espectros observados pela Cassini (110 nm até 190 nm) é possível fazer a identificação e determinação das abundâncias das espécies moleculares por absorção. Os dados com os quais faremos comparação foram tirados do artigo do Shemansky 2005 e cobrem altitudes de 450 km até 1600 km.

A estrela Shaula é a segunda estrela mais brilhante da constelação de Escorpião. A estrela Shaula é um sistema triplo complexo. Sua estrela principal, Shaula A, é uma subgigante de classe B, com temperatura de 25000 K. Já a Shaula B é uma estrela de classe B2 orbitando a Shaula A. A Shaula B possui uma temperatura de 21000 K. E a terceira estrela, mais distante e menos brilhante, é a Shaula AB. Ela orbita a Shaula A a uma distância de 0.15 UA e supõe-se ser esta estrela a fonte incomum da radiação Raios-x proveniente da estrela Shaula.

Uma estrela de 25000 K que emite segundo um corpo negro com energia emitida por segundo, por unidade de área, por unidade de ângulo sólido e por unidade comprimento de onda, isto é, um brilho B_λ dado pela função de Planck:

$$B_\lambda = \frac{2hc^2/\lambda^5}{\left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right]} \quad (2.1)$$

onde h é a constante de Planck, ($h = 6,63 \times 10^{-27}$ ergs .s), k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-16}$ ergs K⁻¹); c a velocidade da luz ($3,00 \times 10^8$ metros/s). A partir da equação

(2.1) obtemos o espectro de corpo negro para uma estrela de 25000 K (Figura 2.3). Portanto, o brilho da estrela Shaula é aproximadamente três vezes este valor.

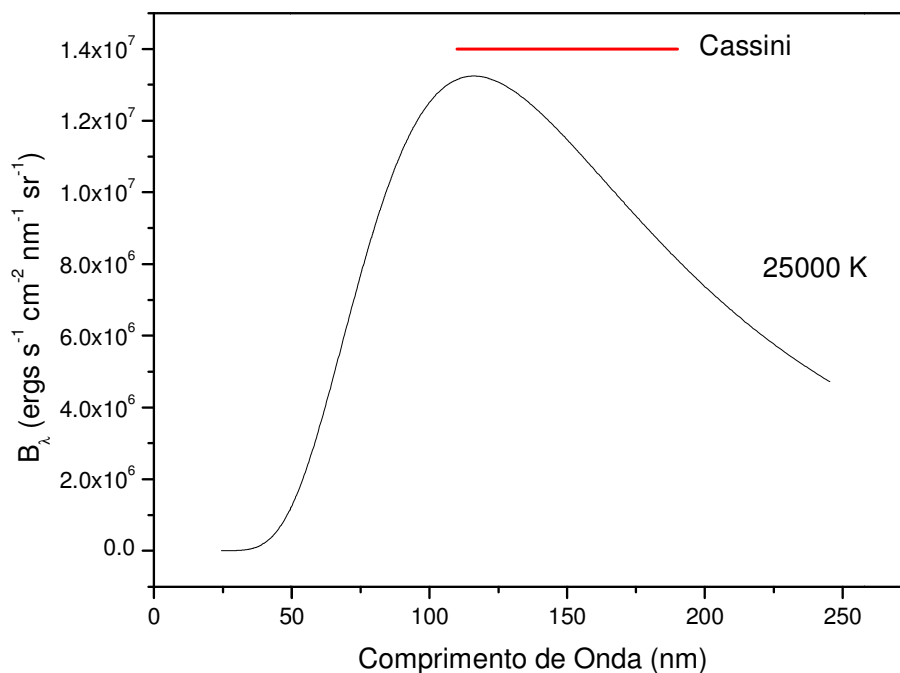


Figura 2.3: Espectro de corpo negro de uma estrela com temperatura de 25000 K. O máximo de emissão corresponde ao comprimento de onda de aproximadamente 110nm. A região de 110-190 nm (em vermelho) é a faixa espectral da Cassini.

2. 3- ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO POR UM MEIO MATERIAL:

A radiação ao atravessar um dado meio material pode ser absorvida e espalhada continuamente. Atingindo a fronteira física, os fótons podem escapar do meio material e se propagar em direção ao observador (Novotny, 1973).

Considera-se que a radiação atravesse uma camada de um meio material de espessura dz , na direção \hat{z} .

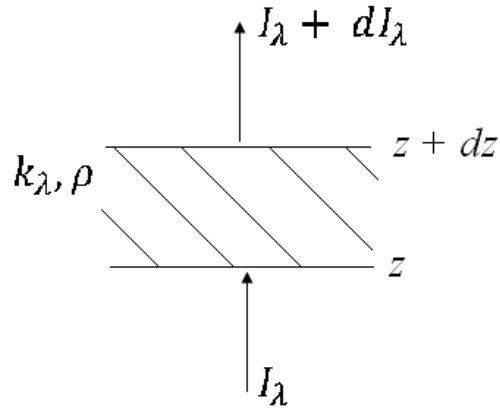


Figura 2.4: Esquema da radiação passando através de um meio material (Novotny, 1973).

A intensidade incidente será atenuada pela interação com a matéria, sendo que a quantidade de energia absorvida será proporcional à intensidade incidente, à espessura da camada atravessada e de uma constante de atenuação α (cm^{-1}) do meio. Podemos escrever:

$$dI_\lambda = -\alpha I_\lambda dz \quad (2.2)$$

A constante de atenuação depende do coeficiente de absorção k_λ e da densidade volumétrica de massa ρ . Desta forma, reescrevemos a equação acima da seguinte forma:

$$dI_\lambda = -k_\lambda \rho I_\lambda dz \quad (2.3)$$

Integrando nos limites de 0 a z

$$\ln I_\lambda \Big|_0^z = - \int_0^z k_\lambda \rho dz \quad (2.4)$$

obtemos que:

$$I_\lambda(z) = I_\lambda(0) \exp \left(- \int_0^z k_\lambda \rho dz \right) \quad (2.5)$$

Reescrevendo a equação (2.3), também conhecida como a lei de Lambert-Beer:

$$I_{\lambda} = I_{\lambda}^0 e^{-\tau_{\lambda}} \quad (2.6)$$

Podemos escrever também

$$\ln\left(\frac{I_{\lambda}}{I_{\lambda}^0}\right) = -\tau_{\lambda} \quad (2.7)$$

onde I_{λ} é a intensidade da luz no comprimento de onda λ depois de ter sido absorvido pelo meio material; I_{λ}^0 é o fluxo estelar incidente em função do comprimento de onda e τ_{λ} é a profundidade óptica.

A profundidade óptica

$$\tau_{\lambda} = \int_0^L k_{\lambda} \rho \, dl \quad (2.8)$$

onde k_{λ} é o coeficiente de absorção (cm^2/g) e ρ é a densidade de massa (g/cm^3) integrada na distância L (cm). Podemos colocar a profundidade óptica em função da **seção de choque de absorção** σ (cm^2) da densidade numérica n ($\text{moléculas}/\text{cm}^3$):

$$\tau_{\lambda} = \int_0^L \sigma_{\lambda} n(l) \, dl \quad (2.9)$$

A **densidade colunar** é definida por $N(\text{moléculas}/\text{cm}^2) = n(l)L$, onde L é o caminho percorrido através da atmosfera. Como o meio possui muitas moléculas, temos:

$$\tau_{\lambda} = - \sum_i [\sigma(\lambda)]_i N_i \quad (2.10)$$

onde N_i é a densidade colunar e $[\sigma(\lambda)]_i$ a seção de choque para espécies i .

Levando-se em consideração a relação de um gás perfeito :

$$PV = nkT \quad (2.11)$$

A pressão P varia com a altura e com a temperatura. A atmosfera de Titã está sob ação da sua gravidade e considerando-se a atmosfera em equilíbrio hidrostático, o equilíbrio de forças é dado por $\rho \frac{dv}{dt} = -\nabla P$. Levando-se em consideração somente a variação com a altura h , podemos escrever:

$$\frac{dP}{dh} = -g\rho \quad (2.12)$$

onde g é aceleração da gravidade de Titã. Podemos arrumar a equação (2.12), em que o volume seja considerado constante e que para cada espécie tenhamos uma densidade colunar específica correspondente com uma dada altura. Arrumando-se a equação (2.11), obtemos:

$$n_i(h) = \frac{P(h)}{k T(h)} \quad (2.13)$$

em que $P(h)$ é a pressão dependente da altura, k é a constante de Boltzmann e $T(h)$ a temperatura também depende da altura.

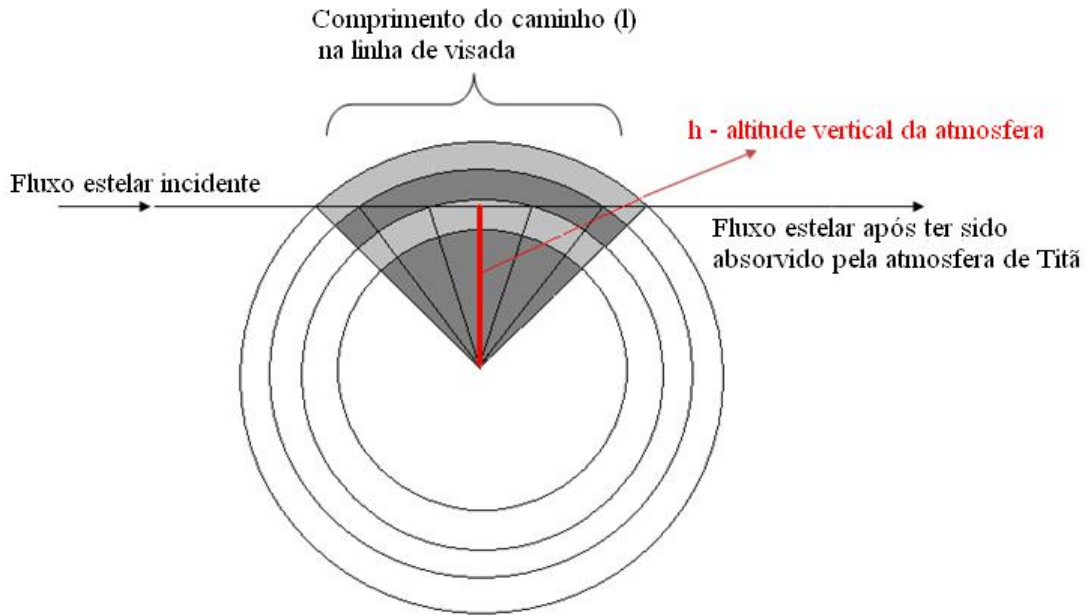


Figura 2.5: Figura de absorção do fluxo pela atmosfera. Esquema do fluxo estelar através da atmosfera de Titã e os parâmetros utilizados para se fazer as medidas.

Sabendo-se que a densidade volumétrica de massa é dada por $\rho_i = m_i / V$, substituímos a equação do gás perfeito (2.11) em V , de forma que ficamos com:

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} = \frac{m_i}{\frac{n k T}{P}} \quad (2.14)$$

Assim, substituímos a nova relação de ρ obtida na equação (2.12), arrumando-se as relações obtemos:

$$\frac{dP}{P} = \frac{-m_i g dh}{k T} \quad (2.15)$$

A equação (2.15) pode ser escrita também como:

$$\frac{dP}{P} = \frac{-1}{H(h)} dh \quad (2.16)$$

onde

$$H(h) = \frac{k T(h)}{\bar{m}(h)g(h)} \quad (2.17)$$

que é a escala de altura da pressão. Podemos, também, obter $n_i(h)$ a partir da relação:

$$\eta(h) = 2 \int_0^l n(l, h) dl' \quad (2.18)$$

2.4- ESPECTRO DE FOTOABSORÇÃO OBTIDO PELA CASSINI:

Em 2004 a sonda Cassini através do seu espectrômetro UVIS obteve espectros durante a ocultação da estrela, Shaula (λ de Escorpião), como o espectro mostrado na figura. 2.6. Este espectro é composto por um conjunto de cinco exposições contínuas que contém o sinal integrado em intervalos de, aproximadamente, 20 km da estrutura da atmosfera vertical. A altitude do parâmetro de impacto efetivo para a análise de cada um dos grupos com cinco medidas é determinada pela altura por escala de altura atmosférica estimada.

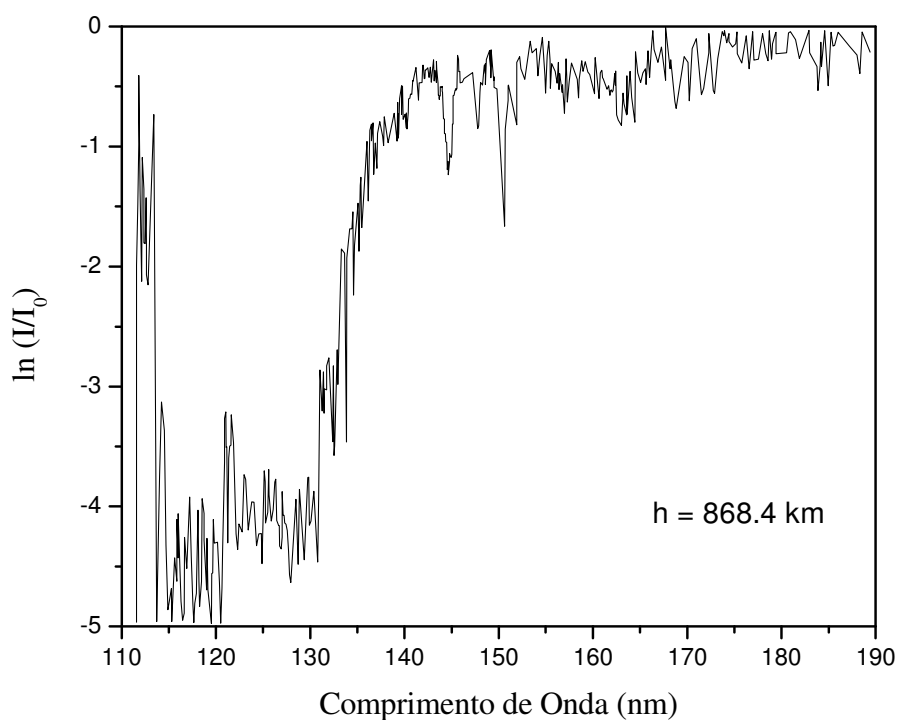


Figura 2.6: Espectro da atmosfera de Titã obtido pelo espectrógrafo da sonda Cassini (Shemansky et al. 2005).

Estudando-se as reações químicas temos os possíveis caminhos de formação das moléculas. Assim, a partir das reações químicas das moléculas identificadas na atmosfera de Titã e também das moléculas que apresentam importância na atmosfera da Terra, escolhemos nossas candidatas para montar nosso espectro sintético. De acordo com os modelos atmosféricos apresentados nos artigos Liang et al (2007), Shemansky et al (2005) e Wilson e Atreya (2004), montamos nossa tabela (tabela 2.1). Em negrito são apresentadas as moléculas utilizadas no nosso espectro sintético. Algumas das moléculas apesar de já terem sido identificadas na atmosfera de Titã, ainda não possuem uma abundância bem definida e, por esta razão, o propano, o butadieno, a acetronitrila e a água não apresentam uma densidade colunar. Mas como foram acrescentadas em nosso espectro, a partir de nosso modelo foi estimado um valor de sua densidade colunar. Já no caso do butadieno, até o momento não foi identificado na atmosfera de Titã e por esta razão não possui uma altitude definida.

As seções de choque das moléculas utilizadas em neste trabalho foram obtidos do banco de dados do nosso grupo de Astroquímica e também do banco de dados do professor C. Brion (Brion et al, 1993).

| <i>ESPÉCIES</i> | <i>DENSIDADE COLUNAR (cm⁻²)</i> | <i>ALTITUDE (km)</i> | <i>REFERÊNCIA</i> |
|-----------------------------------|--|----------------------|-------------------|
| N ₂ | 1,43 x 10 ¹⁹ | 868.4 | 2 |
| | 5,8 x 10 ²¹ | 514 | 1 |
| CH₄ | 1,90 x 10 ¹⁷ | 868.4 | 2 |
| | 6,0 x 10 ¹⁹ | 514 | 1 |
| C₂H₂ | 1,1 x 10 ¹⁶ | 868.4 | 2 |
| | 2,1 x 10 ¹⁷ | 514 | 1 |
| C₂H₄ | 8,2 x 10 ¹⁵ | 868.4 | 2 |
| | 4,0 x 10 ¹⁶ | 514 | 1 |
| C₂H₆ | 7,3 x 10 ¹⁵ | 868.4 | 2 |
| | 7,0 x 10 ¹⁶ | 514 | 1 |
| HCN | 1,90 x 10 ¹⁶ | 868.4 | 2 |
| | 1,0 x 10 ¹⁷ | 514 | 1 |
| C ₄ H ₂ | 1,3 x 10 ¹⁵ | 868.4 | 2 |
| | 4,5 x 10 ¹⁵ | 514 | 1 |
| C₄H₆ | 5,0 x 10 ¹⁵ (estimado) | --- | |
| C ₆ N ₂ | <1,0 x 10 ¹⁴ | 514 | 1 |
| C₆H₆ | < 1,4 x 10 ¹⁴ | 514 | 1 |
| HC₃N | < 3,9 x 10 ¹⁵ | 514 | 1 |
| C ₂ N ₂ | <4,0 x 10 ¹⁵ | 514 | 1 |
| CH ₃ C ₂ H | --- | 180 | 3 |
| C₃H₈ | 5,0 x 10 ¹⁵ (estimado) | 90 – 250 | 3 |
| H₂O | 7,0 x 10 ¹⁵ (estimado) | 400 | 3 |
| CH ₃ CN | --- | 250 | 3 |

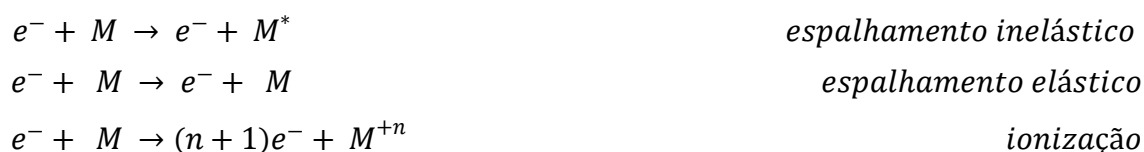
Tabela 2.1: Densidades colunares de algumas moléculas presentes em Titã. Dados obtidos das referências: 1 – Liang et al., 2007; 2 – Shemansky et al., 2005; 3 – Wilson & Atreya, 2004. Em negrito estão as moléculas escolhidas para montarmos nosso espectro sintético.

CAPÍTULO 3

INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

Este capítulo tem como objetivo mostrar a semelhança da espectroscopia por impacto de elétrons com a espectroscopia de fotoabsorção, sob certas circunstâncias de espalhamento. Inicialmente é abordada a interação da radiação eletromagnética com a matéria e posteriormente a teoria do espalhamento de elétrons, onde discutiremos a primeira aproximação de Born. (baseado na tese de doutorado de Boechat-Roberty 1990)

A partir da espectroscopia de impacto de elétrons estudamos os estados excitados de átomos ou moléculas, provenientes da colisão do elétron-átomo ou elétron-molécula. Temos como exemplo os seguintes:



onde M^{*} representa o alvo atômico ou molecular; M a excitação rotacional, vibracional ou eletrônica do alvo; M^{+n} o alvo ionizado com a remoção de n elétrons (Rodrigues, 2007).

Assim, a partir da técnica da espectroscopia é possível a obtenção direta das energias de excitação em toda a faixa espectral do ultravioleta de vácuo, além da determinação de seções de choque ou equivalentes da força do oscilador generalizada (f).

3.1 – INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA:

A onda eletromagnética é uma variação harmônica no espaço e no tempo dos campos elétrico e magnético. A oscilação no sistema devido à onda eletromagnética faz

com que seu estado energético seja alterado, o que permite a transição de um estado inicial m para um estado final n . Em boa aproximação, esta interação da radiação com a matéria é descrita pela teoria de perturbação dependente do tempo (Pauling, 1935). Para isso, considera-se a onda eletromagnética plano-polarizada, com vetor de propagação \vec{k} e frequência w . Desta forma, o campo elétrico pode ser descrito pelo potencial vetor \vec{A} :

$$E = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -\frac{i\omega}{c} \vec{A} \quad (3.1)$$

onde

$$\vec{A} = \vec{A}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (3.2)$$

Este sistema de partículas é caracterizado pela função de onda ψ . Assim, a incidência da radiação neste sistema de partículas é considerada uma perturbação. A maneira como a função de onda muda com o tempo é expressa pela equação de Schrödinger, também dependente do tempo:

$$H\psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\vec{r}, t) \quad (3.3)$$

onde r representa as coordenadas espaciais de spin.

Representa-se o operador hamiltoniano de um sistema de partículas movendo-se na presença de um campo eletromagnético da forma:

$$H = \sum \frac{(\vec{p}_j - \frac{e}{c} \vec{A})^2}{2m_j} + V(\vec{r}_j) \quad (3.4)$$

onde e é a carga do elétron, m_j a massa da j -ésima partícula, \vec{p}_j o momento da j -ésima partícula e $V(\vec{r}_j)$ é a energia potencial de interação das partículas independente do tempo.

Resolvendo-se a equação $(p_j - \frac{e}{c}A)^2$, temos $((p_j)^2 - 2(\frac{e}{c})Ap_j + (\frac{e}{c})^2|A|^2)$. Desconsidera-se o termo $|A|^2$, pois já que estamos tratando de uma perturbação, este termo ao quadrado fica menor ainda podendo, portanto, ser desprezado. A equação fica da forma:

$$H = \sum_j \frac{(p_j)^2}{2m_j} + V(\vec{r}_j) - \sum_j \frac{e}{m_j c} \vec{A} \vec{p}_j \quad (3.5)$$

Vemos assim que a hamiltoniana tem um termo independente do tempo, H_0 , e um termo que representa a perturbação dependente do tempo, H' . São dados da seguinte forma:

$$H_0 = \sum_j \frac{(p_j)^2}{2m_j} + V(\vec{r}_j) \quad (3.6)$$

e

$$H' = - \sum_j \frac{e}{m_j c} \vec{A} \vec{p}_j \quad (3.7)$$

O operador da equação (3.7) aparece da interação do campo elétrico da onda com o momento de dipolo elétrico do sistema $\sum e \vec{r}_j$, pois como $\vec{p}_j = i\omega m_j \vec{r}_j$, podemos escrever:

$$H' = -\frac{i\omega}{c} \vec{A} \sum_j e \vec{r}_j \quad (3.8)$$

Assim, substituindo (3.2) em (3.8), obtemos a equação:

$$H' = -\frac{i\omega}{c} \vec{A}_0 \sum_j e \vec{r}_j e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j - \omega t)} \quad (3.9)$$

Uma solução para a equação (3.3) é obtida através da expansão da função de onda do sistema ψ , em termos das autofunções do sistema não perturbado ψ_n^0 , com a dependência do tempo nos coeficientes:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n C_n(t) \psi_n^0(\vec{r}, t) \quad (3.10)$$

Fazendo $w = \Delta\mathcal{E}_{nm}/\hbar$ e sabendo que $\Delta\mathcal{E}_{nm}$ é a energia entregue ao sistema. Junto com as equações (3.10), (3.5) e (3.3), temos que C_n é dado da forma:

$$C_n(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\Delta\mathcal{E}_{nm} \frac{t}{\hbar}} H'_{nm}(t) dt \quad (3.11)$$

onde o hamiltoniano de transição, $H'_{nm}(t)$, é definido por:

$$H'_{nm}(t) = \langle \psi_n | H' | \psi_m \rangle \quad (3.12)$$

A probabilidade de se encontrar o sistema no estado $|\psi_n\rangle$ dado a perturbação H' imposta no estado inicial $|\psi_m\rangle$, obtém-se por:

$$P_{nm} = |C_n(t)|^2 \quad (3.13)$$

Sabendo-se que $|\vec{r}|$ é um comprimento da ordem das dimensões atômicas ou moleculares, isto é, muito menor que o comprimento de onda incidente ($1 < \text{Å}$), $kr = (2\pi r / \lambda) \ll 1$, o termo exponencial dado na equação (3.9), fica da forma:

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 1 + i\vec{k}\vec{r} + \frac{1}{2!}(i\vec{k}\vec{r})^2 + \dots \quad (3.14)$$

Com isso a equação da perturbação é dada por:

$$\begin{aligned}
H'_{nm} = & \frac{w\vec{A}}{c} \langle \psi_n^* \left| \sum_j e \vec{r}_j \right| \psi_m \rangle + \frac{w\vec{A}}{ic} \langle \psi_n^* \left| \sum_j \frac{e}{2mc} \vec{r}_j \times \vec{p}_j \right| \psi_m \rangle \\
& + \frac{W\vec{A}}{ic^2} \langle \psi_n^* \left| \sum_j e \vec{r}_j \cdot \vec{r}_j \right| \psi_m \rangle + \dots \quad (3.15)
\end{aligned}$$

onde o primeiro termo é a transição do dipolo elétrico, o segundo a transição por dipolo magnético e o último termo a transição por quadrupolo elétrico. A transição do dipolo elétrico por ser mais intensa é dita permitida e as outras, pela sua baixa probabilidade de ocorrência, são ditas opticamente proibidas. Isto é, quando a matriz do dipolo elétrico for nula, sua transição é dita proibida devido às regras de seleção ópticas.

A probabilidade de um átomo ou molécula sofrer transições (3.3) é refletido no espectro de fotoabsorção, através da intensidade relativa dos seus picos. A intensidade de um dado pico é proporcional a seção de choque, que por sua vez é usualmente relacionada ao parâmetro essencial na espectroscopia, denominado força do oscilador óptico (Boechat-Roberty, 1990).

O oscilador óptico representa o número de elétrons f_s no átomo ou molécula que oscilam numa dada frequência característica (ou ressonante) w_s , devido à ação do campo elétrico de frequência w . A importância do oscilador óptico está no fato de estar diretamente proporcional à probabilidade de ocorrência de uma dada transição e à sua energia de excitação ΔE_{nm} .

3.2 – FORÇA DO OSCILADOR ÓPTICO (FOO):

O conceito da força do oscilador surgiu com objetivo de representar o número de elétrons f_s no átomo ou na molécula que oscila numa dada frequência característica ou ressonante, w_s , devido à ação do campo elétrico de frequência w . Pela teoria, sabemos que a frequência característica está associada à força característica com que cada um dos N elétrons de um sistema está ligado. Portanto, como o número de frequências características é menor que o número N de elétrons, quando dois ou mais elétrons passam a oscilar na mesma frequência:

$$\sum_s f_s = N \quad (3.16)$$

Lembrando-se da equação de movimento de um oscilador unidimensional, com uma dada constante de amortecimento γ e uma frequência angular ressonante ω_s , temos que:

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + m\omega_s x = e E_0 e^{i\omega t} \quad (3.17)$$

e sua solução é dada por:

$$x = \frac{e/m}{\omega_s^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_0 e^{i\omega t} \quad (3.18)$$

Desta forma, um momento de dipolo elétrico oscilante é induzido, onde cada grupo de f_s elétrons do sistema oscila em uma frequência ω_s , fazendo com que o átomo ou a molécula fique polarizado. A polarizabilidade α de um sistema é definida como a razão do momento de dipolo induzido e a intensidade de campo elétrico aplicado $E_0 e^{i\omega t}$, sendo proporcional ao número N de elétrons do sistema, dado por (Berkowitz, 1979):

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum_s \left(\frac{f_s}{\omega_s^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) \quad (3.19)$$

Temos, portanto, que quanto maior a força de oscilador f_s (o número de elétrons oscilantes), maior será a polarização imposta pela radiação ao átomo ou molécula, além disto, a polarizabilidade será máxima quando o processo de interação for ressonante, isto é, a frequência da onda ω for igual à frequência característica ω_s .

Quanticamente obtém-se a polarizabilidade considerando-se um valor médio do momento de dipolo induzido e as frequências características correspondem a diferença dos autovalores dos N elétrons do sistema, $\Delta E_{nm} = E_n - E_m = \hbar \omega_{nm}$, dado pela fórmula:

$$\alpha = \frac{4 \pi e}{3} \sum_n \frac{\omega_{nm} |\psi_n^*| \sum e \vec{r}_j |\psi_m|^2}{\omega_{nm}^2 - \omega^2} \quad (3.20)$$

Comparando-se, portanto, as duas equações obtidas para α , clássica e quanticamente, podemos tirar que:

$$f_s = f_{nm} = \frac{8\pi^2 m}{3h} \omega_{nm} |\psi_n^*| \sum e \vec{r}_j |\psi_m|^2 \quad (3.21)$$

é a força do oscilador óptico.

A força do oscilador óptico f_{nm} é diretamente proporcional à probabilidade de ocorrência de uma dada transição e de sua energia de excitação, ΔE_{nm} . Temos também que:

$$\sum_n f_{mn} + \int \frac{df}{d\nu} d\nu = N \quad (3.22)$$

onde o primeiro termo do lado esquerdo é a soma dos valores de f_{nm} de todas as transições discretas, e o segundo é a integral sobre as transições para os estados do contínuo, como por exemplo, nos processos de ionização e autoionização, do sistema atômico ou molecular. A soma da equação nos dá no número de elétrons do sistema (N).

3.3 – ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS:

Queremos mostrar matematicamente como funciona um feixe de elétrons incidindo sobre um feixe de gás atômico ou molecular. Para isso, iremos considerar que o feixe incidente é monocromático e que os elétrons do feixe incidente e os alvos do feixe do gás não interagem entre si. Desta forma, para relacionarmos o teórico ao experimental, representamos um elétron sendo propagado ao longo do eixo z, normalmente representado por uma onda plana de momento \vec{k}_0 , que ao interagir inelasticamente com um alvo será espalhado na forma de uma onda esférica com um dado momento \vec{k}_n .

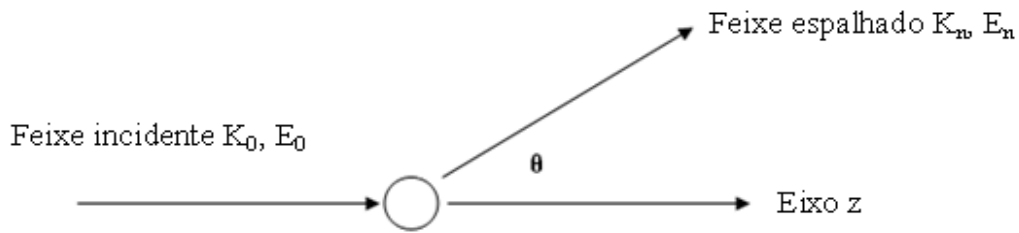


Figura 3.1: Esquema da colisão de um elétron com uma molécula ou átomo.

A função de onda que descreve o elétron incidente é da forma

$$\psi_{inc} = e^{-i |\vec{k}_0| z} \quad (3.23)$$

A densidade de corrente de probabilidade incidente em unidades atômicas é dada por:

$$j_{inc}(r) = \text{Re} \left(\psi_{inc}^* \frac{\nabla}{i} \psi_{inc} \right) = |\vec{k}_0| \hat{z} \quad (3.24)$$

onde \hat{z} é o unitário na direção z.

Lembramos que queremos resolver o problema da interação de um elétron com um sistema genérico que contenha N elétrons e M núcleos, onde são consideradas apenas as interações coulombianas.

A hamiltoniana para este caso é dada por:

$$\begin{aligned}
H (R_1 \dots R_M, r_1 \dots r_{N+1}) &= -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N+1} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^M \frac{\nabla_i^2}{2M_i} - \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^{N+1} \frac{Z_i}{r_{ji}} + \sum_{i>j=1}^{N+1} \frac{1}{r_{ij}} \\
&+ \sum_{i>l=1}^M \frac{Z_i Z_l}{R_{il}} \tag{3.25}
\end{aligned}$$

onde r_j é a coordenada espacial do j -ésimo elétron; R_i é a coordenada do i -ésimo núcleo e Z é a carga nuclear.

Na equação anterior, o primeiro e o segundo termo do lado direito da expressão correspondem às energias cinéticas dos $N + 1$ elétrons, isto é, os N elétrons do alvo mais um incidente, e M dos núcleos. Nos termos seguintes, o terceiro, o quarto e o quinto, ocorrem às interações coulombianas entre o elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente.

A equação de Schrödinger

$$H \psi = E \psi \tag{3.26}$$

admite a seguinte equação assintótica:

$$\begin{aligned}
\Psi_{r_{N+1} \rightarrow \infty} (\vec{r}_1 \dots \vec{r}_{N+1}, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_M) &\rightarrow e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_{N+1}} \psi_0 (\vec{r}_1 \dots \vec{r}_{N+1}, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_M) + \\
&\sum_n \left[\frac{e^{i k_n r_{N+1}}}{r_{N+1}} f_{on} (\vartheta, \phi) \psi_n (\vec{r}_1 \dots \vec{r}_{N+1}, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_M) \right] \tag{3.27}
\end{aligned}$$

A equação acima, que é a forma assintótica da função de onda total ψ , representa uma onda plana não espalhada, onde ψ_0 é o estado fundamental do alvo, primeiro termo, e a função de onda espalhada está representada pelo segundo termo. Este termo descreve a onda espalhada esfericamente e é constituída de todos os possíveis estados discretos finais ψ_n onde o alvo pode ser encontrado após a colisão, modulada

angularmente pela amplitude de espalhamento $f_{on}(\vartheta, \phi)$, fator que depende intrinsecamente da natureza do espalhador.

A densidade de corrente espalhada é calculada usando a função de onda espalhada, expressa pela equação (3.27) que fornece

$$\begin{aligned} j_{esp}(r) &= Re \left(\psi_{esp}^* \frac{\nabla}{i} \psi_{esp} \right) \rightarrow j_{esp}(r) dA \\ &= |\vec{k}_n| \hat{r} \left| \frac{f(\vartheta, \phi)}{r^2} \right|^2 dA \end{aligned} \quad (3.28)$$

onde $dA = r^2 d\Omega$ é o elemento de área do detector.

A seção de choque diferencial é a razão da densidade de corrente espalhada (3.28) e a densidade de corrente incidente (3.24). Portanto, temos que:

$$\frac{d\sigma_{on}(\vartheta, \phi)}{d\Omega} = \frac{|\vec{k}_n|}{|\vec{k}_0|} |f_{on}(\vartheta, \phi)|^2 \quad (3.29)$$

A seção de choque diferencial $d\sigma / d\Omega$ é diretamente proporcional ao quadrado da amplitude de espalhamento e a razão dos momentos inicial e final. A amplitude de espalhamento é dada por:

$$\begin{aligned} f_{on}(\vartheta, \phi) &= -\frac{1}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_n \cdot \vec{r}_{N+1}} \psi_n^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_M) V(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_M) \\ &\quad \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_{N+1}, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_M) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{N+1} \dots d\vec{R}_1 \dots d\vec{R}_M \end{aligned} \quad (3.30)$$

onde V é o potencial de interação entre o elétron incidente e o alvo.

3.4 - PRIMEIRA APROXIMAÇÃO DE BORN:

A teoria de excitação por impacto de elétrons foi descrito inicialmente por Bethe (Bethe, 1930) e posteriormente detalhado por Inokuti (Inokuti, 1971). Bethe baseou sua teoria na primeira aproximação de Born, onde assume-se que o potencial de interação entre o elétron incidente e o alvo é fraco, portanto a função de onda incidente é fracamente perturbada pela interação (Scopel, 2002). Bethe considerou, inicialmente, o espalhamento do átomo de hidrogênio sob a primeira aproximação de Born, que é o caso mais simples para o problema de interação elétron-átomo. Posteriormente, os resultados foram generalizados a átomos mais complexos, como o espalhamento por moléculas.

A amplitude de espalhamento na aproximação de Born é dada por:

$$f_{on}(\vartheta, \phi) = -\frac{1}{2\pi} \int e^{i\vec{K}\vec{r}_{N+1}} \langle \psi_n | V(r_1, \dots, r_N, R_1, \dots, R_M) | \psi_0 \rangle dr_{N+1} \quad (3.31)$$

onde $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}_n$ é o momento transferido ao sistema. O potencial de interação V entre o elétron incidente e o alvo, é dado por:

$$V = \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_i|} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{(\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j)} \quad (3.32)$$

Substituindo (3.31) em (3.28) e introduzindo a integração proposta por Bethe,

$$\int \frac{1}{(\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j)} e^{i\vec{K}\vec{r}_j} dr_{N+1} = \frac{4\pi}{|\vec{K}|^2} e^{i\vec{K}\vec{r}_j} \quad (3.33)$$

Temos:

$$\frac{d\sigma_{on}(\vartheta, \phi)}{d\Omega} = \frac{|\vec{k}_n|}{|\vec{k}_0|} \frac{4}{|\vec{K}|^4} \left\{ \left| \sum_{j=1}^N \langle \psi_n(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_M, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \left| e^{i\vec{K}\vec{r}_j} \right| \psi_0(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_M, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \rangle \right|^2 + \left| \sum_{i=1}^N \langle \psi_n(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_M, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \left| e^{i\vec{K}\vec{R}_i} \right| \psi_0(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_M, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \rangle \right|^2 \right\} \quad (3.34)$$

onde $|\psi_n\rangle$ e $|\psi_0\rangle$ são as funções de onda dos estados final e inicial e a exponencial $e^{i\vec{K}\vec{r}_j}$ é o operador de Born.

No contexto da aproximação de Born-Oppenheimer para processos inelásticos ($n \neq 0$), o segundo termo da equação acima, referente ao somatório nos núcleos é nulo. Desta forma, podemos escrever a expressão da seção de choque diferencial inelástica como:

$$\frac{d\sigma_{on}(\vartheta, \phi)}{d\Omega} = \frac{|\vec{k}_n|}{|\vec{k}_0|} \frac{4}{|\vec{K}|^4} |\varepsilon_{on}(K)|^2 \quad (3.35)$$

onde ε_{on} é o elemento de matriz, que é dado por:

$$\varepsilon_{on}(K) = \sum_{j=1}^N \langle \psi_n(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_M, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \left| e^{i\vec{K}\vec{r}_j} \right| \psi_0(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_M, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \rangle \quad (3.36)$$

3.4.1-FORÇA DO OSCILADOR GENERALIZADO (FOG):

O conceito de força do oscilador foi desenvolvido por Bohr, Bethe, entre outros. Considera-se um meio composto de osciladores harmônicos independentes com níveis discretos para excitações (f_i) e contínuo ($f(E)$) para ionizações. Determina-se a força do oscilador a partir da seção de choque de fotoabsorção, $\sigma_p(E)$, que é bem conhecida para

uma faixa grande de energias de fótons e para várias substâncias. A força do oscilador obedece à regra de soma:

$$\sum_i f_i + \int_{I_0}^{\infty} (df/dE) dE = 1 \quad (3.37)$$

onde f_i são os valores das forças do oscilador de cada transição i somada a integração da força do oscilador por unidade de energia df/dE a partir do primeiro potencial de ionização I_0 da molécula.

A seção de choque é uma propriedade fundamental do átomo ou da molécula e como tal, está relacionada às funções de onda atômica ou molecular para os dois estados envolvidos na transição, mas é intrinsecamente dependente de quantidades puramente cinemáticas, como a energia de impacto de feixe de elétrons. No entanto é de extrema utilidade o uso de um parâmetro que dependa unicamente das propriedades dos alvos. Com esta finalidade foi introduzida pela espectroscopia óptica, a quantidade adimensional, já mencionada anteriormente, diretamente proporcional à seção de choque denominada força do oscilador. A probabilidade de transição pode ser relacionada com a força do oscilador generalizado através da expressão:

$$f_{on}(K) = \frac{\Delta\mathcal{E}_{on}}{2} \left(\frac{|\vec{k}_0|}{|\vec{k}_n|} \right) |\vec{K}|^2 \left(\frac{d\sigma_{on}}{d\Omega} \right) \quad (3.38)$$

onde $\Delta\mathcal{E}_{on}$ é a energia de excitação, \vec{k}_0 o momento inicial, \vec{k}_n o momento final e $d\sigma_{on}/d\Omega$ é a seção de choque diferencial. O quadrado do momento transferido, $|\vec{K}|^2$, está relacionado ao ângulo de espalhamento ϑ , da seguinte forma:

$$|\vec{K}|^2 = |\vec{k}_0|^2 + |\vec{k}_n|^2 - 2|\vec{k}_0||\vec{k}_n| \cos \theta \quad (3.39)$$

Portanto, em um espectro de perda de energia (intensidade dos elétrons espalhados em função da perda de energia $\Delta\mathcal{E}_{on}$) em um dado ângulo de espalhamento,

a força do oscilador generalizado é proporcional à área sob o pico ($d\sigma_{on}/d\Omega$) de energia de excitação $\Delta\mathcal{E}_{on}$.

A probabilidade de transição pode ser descrita em função da FOG, como:

$$f_{on}^G(\vec{K}, E) = \frac{2 \Delta\mathcal{E}_{on}}{|\vec{K}|^2} |\mathcal{E}_{on}(K)|^2 \quad (3.40)$$

onde, temos que:

$$|\mathcal{E}_{on}(K)| = \langle \psi_n \left| \sum_{j=1}^N e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} \right| \psi_0 \rangle \quad (3.41)$$

ψ_n e ψ_0 são as funções de onda que representam o estado inicial e final do alvo, respectivamente.

Em casos em que E_n for muito menor que a energia de impacto E_0 , isto é, para valores pequenos de transferência de momento, $\vec{K} \rightarrow 0$ e o operador de Born, $e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j}$, do elemento de matriz pode ser expandido em séries de potência, da seguinte forma:

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} = 1 + i\vec{K} \cdot \vec{r}_j + \frac{(i\vec{K} \cdot \vec{r}_j)^2}{2!} + \dots + \frac{(i\vec{K} \cdot \vec{r}_j)^M}{M!} \quad (3.42)$$

Fornecendo

$$\mathcal{E}_{on}(K) = 0 + \varepsilon_1(iK) + \varepsilon_2(iK)^2 + \dots + \varepsilon_M(iK)^M \quad (3.43)$$

onde

$$\varepsilon_M = \frac{1}{M!} \langle \psi_n \left| \sum_{j=1}^N e^{\vec{r}_j^M} \right| \psi_0 \rangle \quad (3.44)$$

e pela condição de ortogonalidade

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{0!} \langle \psi_n | \psi_0 \rangle = 0 \quad (3.45)$$

Sendo o primeiro termo válido (M=1), dado por:

$$\varepsilon_1 = \langle \psi_n | \sum_j \vec{r}_j | \psi_0 \rangle \quad (3.46)$$

a matriz de transição na aproximação de dipolo elétrico. De (3.43)

$$\varepsilon_{on}(K) = K \sum_j \langle \psi_n^* | \vec{r}_j | \psi_0 \rangle + K^2 \sum_j \langle \psi_n^* | \vec{r}_j^2 | \psi_0 \rangle + \dots \quad (3.47)$$

O primeiro termo se refere a transições por dipolo elétrico e o segundo termo está relacionado com transições por quadrupolo elétrico. Uma importante consequência pode ser obtida, comparando as expressões (3.39), (3.40), (3.47). Vemos que no limite quando $\vec{K} \rightarrow 0$ a Força do Oscilador Generalizado é igual a força do oscilador óptico, isto é:

$$\lim_{K \rightarrow 0} f_{on}^G = f_{on}^o \quad (3.48)$$

ou

$$\lim_{K \rightarrow 0} \frac{2 \Delta \varepsilon_{on}}{|\vec{K}|^2} |\varepsilon_{on}(K)|^2 = \frac{\Delta \varepsilon_{on}}{2} \left| \langle \psi_n^* | \sum_j \vec{r}_j | \psi_0 \rangle \right|^2 \quad (3.49)$$

O que estamos querendo dizer é que para pequenos ângulos de espalhamento e em alta energia de impacto, os espectros obtidos por impacto de elétrons se aproximam daqueles obtidos com a luz (fotoabsorção), isto é, são favorecidas as excitações de

transições permitidas por dipolo elétrico. Deste fato, permite-se concluir que quando a transferência de momento for pequena durante a colisão, os elétrons comportam-se como fótons nos processos de excitação, por esta razão serem nomeados como pseudofótons. Portanto, podemos comparar os resultados obtidos pela espectroscopia de impacto de elétrons e a espectroscopia utilizada a bordo da sonda Cassini.

Por outro lado, para grandes ângulos de espalhamento (que classicamente correspondem a pequenos parâmetros de impacto), a observação de transições opticamente proibidas é altamente favorecida, podendo revelar níveis de energia dificilmente detectáveis por técnicas ópticas usuais.

Da análise do comportamento da Força do Oscilador Generalizado em função da transferência de momento ao quadrado K^2 é possível obter-se informações importantes.

1) Verificação se uma transição é permitida ou proibida

Um critério bastante utilizado para verificar se uma transição, observada em um espectro de perda de energia, é permitida ou proibida por dipolo elétrico, é analisar o comportamento da curva da força do oscilador generalizado em função de K^2 . Se a curva tende a zero para K^2 nulo é porque a transição é proibida e se a curva tende a certo valor finito, isto é, a força do oscilador óptico, é porque a transição é permitida.

2) Caracterização dos estados

A determinação teórica ou experimental de uma curva de FOG numa extensa faixa de K^2 pode favorecer ao aparecimento de máximos e mínimos. Isto porque, a força do oscilador generalizada é proporcional ao elemento de matriz de transição $\Delta\mathcal{E}_{on}(K)$ (3.40), que depende das funções de onda dos estados participantes na transição.

Se o sinal $\Delta\mathcal{E}_{on}$ muda com K , a força do oscilador precisa ir a zero ou próximo de zero e isto é refletido na curva de FOG x K^2 pelo aparecimento de mínimos. A posição de um mínimo está então relacionada com o ponto de interseção das funções de onda radiais. Portanto, a comprovação experimental na presença ou ausência de mínimos em curvas pode ser usada na caracterização de estados excitados assim como pode auxiliar na descrição teórica destes.

CAPÍTULO 4

METODOLOGIA

Como vimos, os espectros obtidos pela sonda Cassini durante a ocultação da estrela Shaula pela atmosfera de Titã, cobrem a faixa de comprimentos de onda de 110 a 190 nm (6,5 a 11,3 eV), isto é, na região do ultravioleta de vácuo. Neste trabalho, para simularmos um espectro da atmosfera de Titã, utilizamos espectros de fotoabsorção de várias moléculas e as respectivas densidades colunares na atmosfera de Titã. Os dados foram obtidos experimentalmente usando a técnica de espalhamento de elétrons medidos em um ângulo de espalhamento próximo de zero, pois nestas condições os espectros obtidos com elétrons são semelhantes aos obtidos com fótons.

As informações utilizadas para o desenvolvimento deste capítulo foram obtidas das teses de Boechat-Roberty, 1990 e Rodrigues, 2007.

4.1 – ESPECTROS DE PERDA DE ENERGIA DE ELÉTRONS:

A espectroscopia por impacto de elétrons é uma técnica onde um feixe de elétrons colide com um feixe atômico ou molecular. A interação do feixe de elétrons com o feixe de moléculas gera excitações eletrônicas, vibracionais e rotacionais. A energia necessária para induzir estes processos e a natureza da interação é refletida na distribuição de energia dos elétrons espalhados em diferentes ângulos. No momento da colisão ocorre uma transferência de momento entre o elétron e a molécula, como podemos ver na figura 4.1.

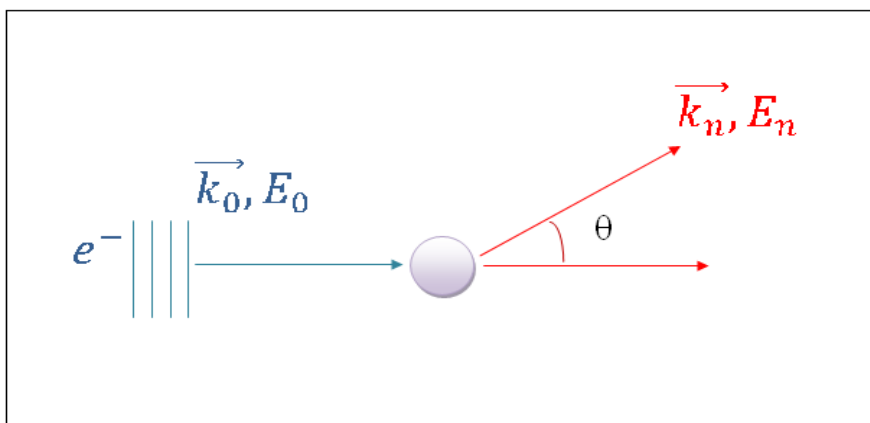


Figura 4.1: Momento transferido durante colisão. Um elétron incidente com uma energia E_0 colide com um alvo transferindo uma dada energia ΔE para o alvo e espalhando-se com uma energia E_n . Os elétrons espalhados trazem informações sobre a estrutura da molécula.

4.2 – MONTAGEM EXPERIMENTAL:

O espectrômetro de impacto de elétrons é composto por um canhão de elétrons, uma câmara de vácuo, um sistema de entrada de gás perpendicular ao canhão de elétrons, um analisador de velocidade Filtro de Wien e um detector Channeltron. Todo o sistema é protegido do campo magnético local através da utilização de três pares ortogonais de bobinas de Helmholtz. As bobinas reduzem o campo local de 250 para, aproximadamente, 2 mG no centro do espalhamento. O valor de 250 mGauss pode parecer pequeno, mas é suficiente para deslocar o feixe de elétrons na faixa de energia que utilizamos. Para isso, utilizamos as Bobinas de Helmholtz para minimizar o efeito do campo magnético na região de espalhamento.

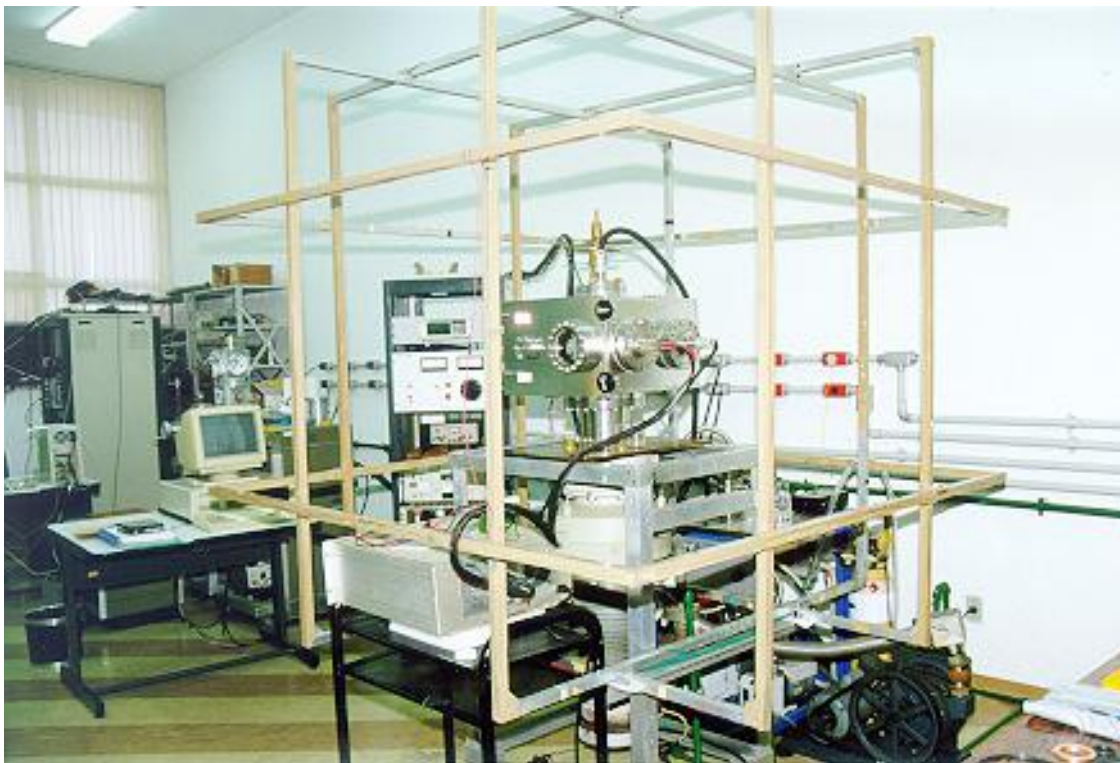


Figura 4.2: Espectrômetro de impacto de elétrons de energia intermediária utilizada pelo grupo de astroquímica.

O canhão de elétrons é composto basicamente por um filamento, duas lentes eletrostáticas, sendo uma para acelerar e a outra para focalizar os elétrons, e dois pares de defletoras para posicionamento do feixe na região de colisão. Uma câmara a vácuo com alta velocidade de bombeio é utilizada, pois estamos trabalhando com feixes gasosos e eles são introduzidos continuamente na câmara durante a aquisição de dados.

Os dados das moléculas obtidas por nosso grupo de astroquímica foram obtidos utilizando-se dois tipos de analisadores de energia de elétrons: o analisador do tipo Filtro de Wien e o analisador Möllenstedt. No caso do analisador Möllenstedt, o seu princípio físico é baseado no conceito de que um feixe de elétrons ao passar fora do eixo óptico de uma lente eletrostática unipotencial ou “*einzel*” sofrerá o efeito da aberração cromática causada pela lente, fazendo com que elétrons de diferentes velocidades sejam focalizados em pontos diferentes. Já no caso do Filtro de Wien é utilizado um campo eletrostático **E** e um campo magnético **B**, homogêneos e perpendiculares entre si. Ele também possui duas lentes eletrostáticas, a primeira lente desacelera os elétrons espalhados para uma energia fixa de passagem e a segunda re-acelera os elétrons para

aumentar a eficiência na detecção. A energia de resolução do equipamento está limitada em 0,5 eV. Os elétrons espalhados são detectados por um multiplicador de elétrons. Os pulsos que saem do detector são alimentados por um pré-amplificador, amplificador e discriminador, e depois são transferidos para um microcomputador, responsável por ler as voltagens nas lentes zoom.

O detector de elétrons fica posicionado logo atrás do analisador. Este necessita de um controle regular da pressão nesta região quando o gás está sendo admitido na região de colisão.

Desta forma, o sistema atinge pressões da ordem de 10^{-6} torr em, aproximadamente, 1 hora após ter sido iniciado a operação. Quando o sistema permanece fechado e operando ininterruptamente durante alguns dias, a pressão atinge a ordem de 10^{-7} torr.

Portanto, fixada a energia dos elétrons incidentes, por exemplo 1000 eV, os elétrons espalhados pelo gás são selecionados segundo suas energias, detectados e finalmente a intensidade do sinal associada a cada energia é armazenada. A memória é dividida em canais e como cada canal corresponde a um incremento de energia, a abscissa dos espectros pode ser convertida em escala de energia, perda de energia ou, equivalentemente energia de excitação.

O estudo do comportamento angular de um dado processo de excitação é feito adquirindo-se espectros de perda de energia em diversos ângulos de espalhamento, ângulos estes definidos pela rotação do canhão de elétrons.

Para se determinar o ângulo zero são necessários os seguintes procedimentos:

1. O alinhamento mecânico do canhão de elétrons, agulha e as fendas do analisador devem estar o melhor possível. Inicialmente faz-se passar o feixe de um laser de baixa potência, alinhando o sistema pelo ajuste mecânico da posição do canhão e agulha. Depois o processo é repetido utilizando o próprio feixe de elétrons.
2. O comportamento angular dos espectros de perda de energia obtidos nos ângulos positivos deve ser simétrico em relação aos obtidos nos ângulos negativos

correspondentes. Portanto, mede-se a área do pico elástico em função do ângulo de espalhamento para o lado esquerdo e direito. A análise de simetria das duas curvas de suas fornece o eixo de simetria entre elas, que corresponde ao ângulo zero.

Estas medidas são feitas depois da garantia que todo o sistema atingiu a estabilidade e como precaução a uma possível pequena flutuação, as medidas são efetuadas no menor tempo possível, aproximadamente 1h.

A calibração em energia dos espectros de perda de energia é inicialmente estabelecida através do valor do passo por canal (intervalo de varredura/número de canais), por exemplo, 0,2 eV por canal. Uma maior precisão na calibração da escala de energia dos espectros é estabelecida obtendo-se um espectro de perda de energia de um gás padrão, como, por exemplo, o nitrogênio, nas mesmas condições em que foram obtidos os espectros do gás em estudo.

O volume de espalhamento, definido pela intersecção do feixe de elétrons com o feixe de gás difuso, é muito pequeno quando comparado com as dimensões do cone de espalhamento do analisador de elétrons. A geometria de interação é tomada de acordo com a constante restante a medida que variamos o ângulo. A contribuição de fundo foi determinada medindo-se os espectros no mesmo ângulo de espalhamento. Esta contribuição foi então subtraída dos dados da coluna. O ângulo de espalhamento a 0° foi verificado medindo-se a área do pico elástico sobre um alcance de 15° em ambos os lados, de acordo com o analisador de elétrons do eixo geométrico principal.

Nas incertezas experimentais, a incerteza estatística máxima foi de 3,5%. Já as flutuações do feixe-primário e na pressão da amostra foram da ordem de 1% e 0,5%, respectivamente. A principal fonte de erro é a limitação da resolução angular, pois depende do ângulo de espalhamento. A determinação da área do pico também está sujeito a um erro de 2%.

No geral, a incerteza δ , definida por

$$\delta = \left(\sum_j \delta_j^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

é igual a 8%, incluindo o erro na extrapolação da curva da força do oscilador generalizado, que foi de 5%.

4.3– OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE PERDA DE ENERGIA DO N₂:

Nesta seção será abordado sobre o método de aquisição e tratamento da molécula de nitrogênio, como exemplo do procedimento tomado para todas as moléculas existentes no banco de dados do nosso grupo de astroquímica. Na tabela 4.1, mostramos a referência das moléculas estudadas na energia incidente de 1000 eV.

Neste trabalho, usando o espectrômetro de impacto de elétrons e o método experimental descritos anteriormente, obtivemos um espectro de perda de energia da molécula N₂, intensidade em função da perda de energia dos elétrons espalhados no ângulo de de 2⁰, usando elétrons incidentes de energia de E₀ = 1000 eV (Figura. 4.2). O pico elástico, em zero eV, corresponde aos elétrons que não perderam energia e os demais são os picos inelásticos. O intervalo de perda de energia foi de 0 a 45 eV e a resolução em energia foi de 0,8 eV.

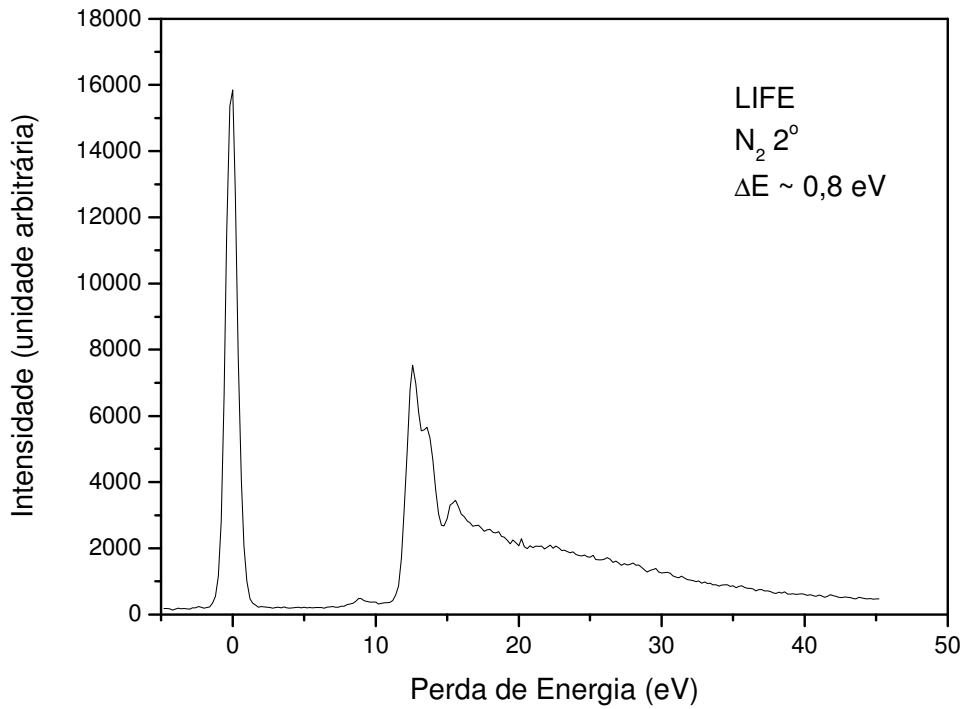


Figura 4.3: Espectro de perda de energia de elétrons espalhados no ângulo de 2° , pela molécula N_2 com energia de impacto de 1000eV .

4.4 – CONVERSÃO DO ESPECTRO DE PERDA DE ENERGIA EM ESPECTRO DE FOTOABSORÇÃO:

A partir espectro de perda de energia, a intensidade foi convertida em força do oscilador diferencial dada pela equação já estudada anteriormente (3.38):

$$\frac{df(K, E)}{dE} = \left[\frac{E}{2} \left(\frac{|\vec{k}_0|}{|\vec{k}_n|} \right) |\vec{K}|^2 \right] \frac{d^2 \sigma(K, E)}{dE d\Omega} \quad (4.2)$$

onde E é a perda de energia e $\frac{d^2 \sigma}{dE d\Omega} \Big|_{\theta=0}$, é a seção de choque diferencial inelástica. O espectro de perda de energia com o momento \vec{K} envolvido no espalhamento sob elemento de ângulo sólido $d\Omega$, em função de E , $\frac{d^2 \sigma}{dE d\Omega} \Big|_{\theta=0}$, é exatamente a intensidade do espectro.

Para obtermos a força do oscilador óptica, cada ponto no menor ângulo de espalhamento do espectro foi extrapolado para $K \rightarrow 0$, usando a fórmula introduzida por Msezane e Sakmar (Msezane, 1994):

$$\frac{df(K, E)}{dE} = - \frac{df^0}{dE} \left[1 + \frac{x^2 - 1}{1 - x \cos \theta} \right] = - \frac{df^0}{dE} F_{ext} \quad (4.3)$$

onde

$$x = \left(1 - \frac{E}{E_0} \right)^{1/2} \quad (4.4)$$

E_0 é a energia incidente em que $E_0 = 1000$ eV e θ é o ângulo de espalhamento. A força extrapolada (F_{ext}) foi determinada para cada E e cada força do oscilador relativa de fotoabsorção (df_{rel}^0 / dE) foi obtida.

A transferência de momento (\vec{K}) é dada pela relação já estudada (3.39). O momentum inicial é dado por:

$$|\vec{k}_0| = \sqrt{\frac{2 E_0}{2R}} \quad (4.5)$$

onde R é a constante de Rydberg. E o momento final é dado por:

$$|\vec{k}_n| = \sqrt{\frac{2 (E_0 - E)}{2R}} \quad (4.6)$$

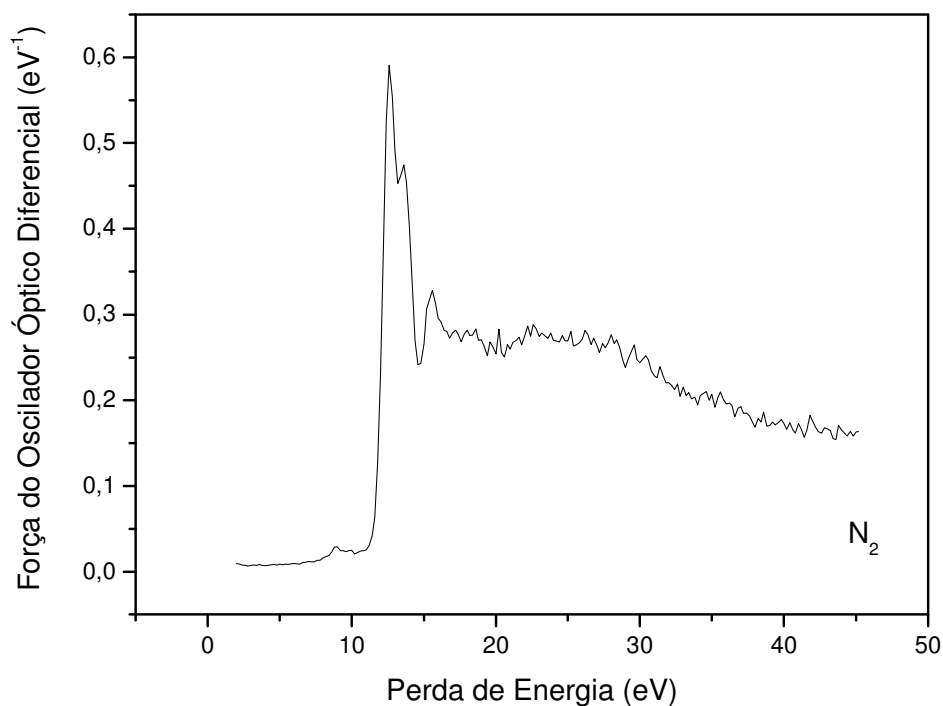


Figura 4.4: Força do oscilador óptico diferencial por perda de energia do N_2 .

Utilizando os valores de σ ou f , encontrados na literatura foi possível normalizar nossos valores experimentais relativos para valores absolutos. Assim, a força do oscilador de fotoabsorção relativa (df^0 / dE) da molécula de nitrogênio (N_2) foi normalizada no ponto 13 eV com o valor de 0,491415 Mb ($1 \text{ Mb} = 10^{-18} \text{ cm}^2$) (Brion et al, 1993)

Portanto, podemos relacionar σ com df^0/dE através da relação (Berkowitz, 1979):

$$\sigma(\text{Mb}) = 109,7618 \frac{df^0}{dE} \text{ eV} \quad (4.7)$$

Na tabela abaixo temos os dados obtidos neste trabalho para o nitrogênio. A força do oscilador e a seção de choque entre 190 e 110 nanômetros.

| Comprimento de Onda | Força do Oscilador | Seção de Choque |
|---------------------|--------------------|-----------------|
| 193,73 | 0,00882 | 0,96894 |
| 187,86 | 0,01043 | 1,14562 |
| 182,33 | 0,01108 | 1,21613 |
| 177,12 | 0,01194 | 1,31055 |
| 172,20 | 0,01136 | 1,24651 |
| 167,55 | 0,01136 | 1,24735 |
| 163,14 | 0,013418 | 1,47276 |
| 158,96 | 0,01345 | 1,47639 |
| 154,98 | 0,01577 | 1,73090 |
| 151,20 | 0,01739 | 1,90841 |
| 147,60 | 0,01899 | 2,08512 |
| 144,17 | 0,02284 | 2,50701 |
| 140,89 | 0,02827 | 3,10311 |
| 137,76 | 0,02882 | 3,16294 |
| 134,77 | 0,02440 | 2,67831 |
| 131,90 | 0,02438 | 2,67592 |
| 129,15 | 0,02353 | 2,58289 |
| 126,52 | 0,02417 | 2,65313 |
| 123,99 | 0,02456 | 2,69609 |
| 121,55 | 0,02062 | 2,26348 |
| 119,21 | 0,02241 | 2,46039 |
| 116,97 | 0,02405 | 2,64019 |
| 114,80 | 0,02415 | 2,65082 |
| 112,71 | 0,02529 | 2,77572 |
| 110,70 | 0,02993 | 3,28475 |

Tabela 4.1: Seção de choque, força do oscilador óptico diferencial com o comprimento de onda correspondente do nitrogênio. Dados obtidos neste trabalho para a o N₂ no laboratório LIFE no instituto de Química da UFRJ.

Desta forma, a seção de choque de fotoabsorção diferencial do nitrogênio é mostrada na figura 4.5

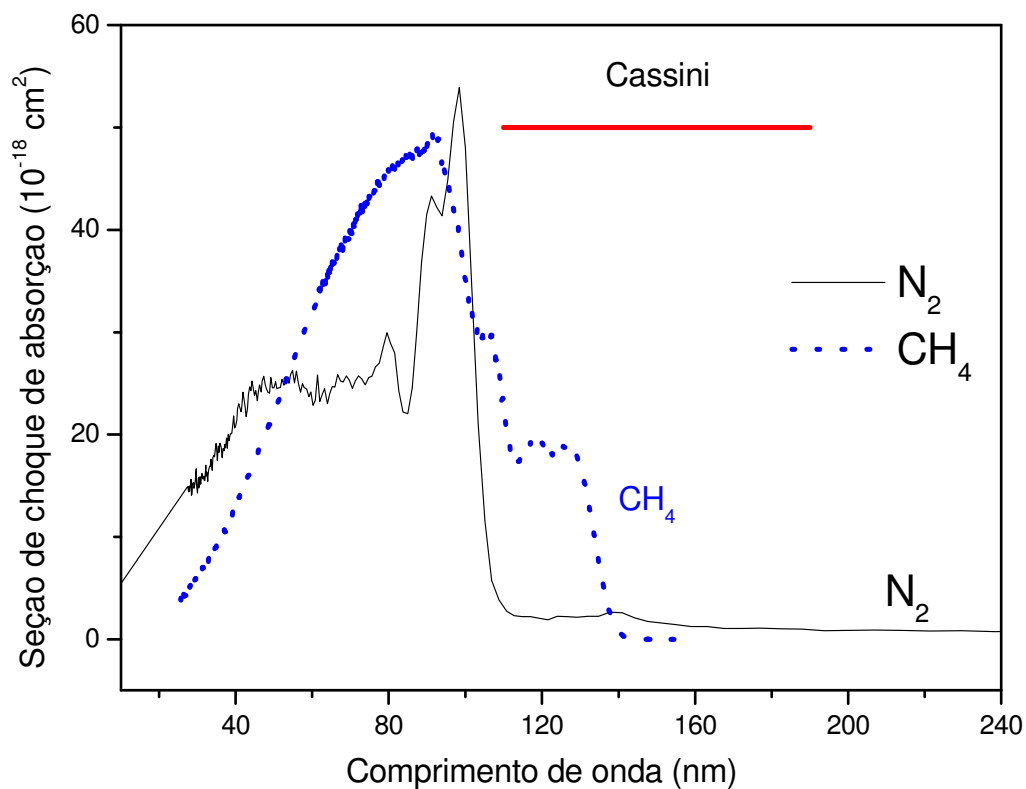


Figura 4.5: Espectro da seção de choque de fotoabsorção da molécula do nitrogênio (N_2) e do metano (CH_4) em função do comprimento de onda. Em vermelho a faixa espectral coberta pela Cassini.

Portanto, comprovamos na figura 4.5 que a molécula do nitrogênio (N_2) não absorve na faixa de comprimento de onda coberta pela Cassini. No entanto, os hidrocarbonetos como o metano (CH_4) absorvem muito nesta faixa espectral.

Na tabela 4.2 listamos as moléculas que foram estudadas e obtidas pelo nosso grupo de Astroquímica usando a técnica de perda de energia de elétrons. Destas moléculas, os dados utilizados neste trabalho foram: o nitrogênio, o etileno, o butadieno, o benzeno e a amônia. Os dados das outras moléculas foram obtidos a partir do banco de dados do professor C. Brion.

| MOLÉCULA | REFERÊNCIA |
|---|--------------------------------------|
| Nitrogênio (N ₂) | Este trabalho 2009 |
| Amônia (NH ₃) | Boechat-Roberty et al., 1992 |
| Antraceno (C ₁₄ H ₁₀) | Boechat-Roberty et al., 1997 |
| Benzeno (C ₆ H ₆) | Boechat-Roberty et al., 2004 |
| N ₂ O | Boechat-Roberty et al., 2000 |
| Xe | Boechat-Roberty et al. 2002 |
| Naftaleno (C ₁₀ H ₈) | De Souza, 2002 |
| Estireno (C ₆ H ₅ C ₂ H ₄) | Boechat-Roberty et al. 2009 |
| CS ₂ | Boechat-Roberty et al. 2007 |
| Etileno (C ₂ H ₄) | Boechat-Roberty et al. em preparação |
| Butadieno (C ₄ H ₆) | Boechat-Roberty et al. em preparação |

Tabela 4.2: Banco de dados do grupo de astroquímica. Dados de fotoabsorção obtidos pelo nosso grupo de Astroquímica usando a técnica de perda de energia de elétrons.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E CONCLUSÕES

5.1 – RESULTADOS:

Neste trabalho, obtivemos espectros sintéticos em uma ampla faixa espectral, de 25 a 250 nm, (ver Figura 5.1) somando o produto da seção de fotoabsorção σ pela densidade colunar N de várias moléculas (equação 5.1) tais como, CH_4 , C_2H_2 (acetileno), C_2H_4 (etileno), C_2H_6 (etano), C_6H_6 (benzeno), C_3H_8 (propano), NH_3 (amônia), H_2O (água), HC_3N (cianoacetileno) e C_4H_6 (butadieno).

$$\ln\left(\frac{I_\lambda}{I_\lambda^0}\right) = - \sum_i [\sigma(\lambda)]_i N_i \quad (5.1)$$

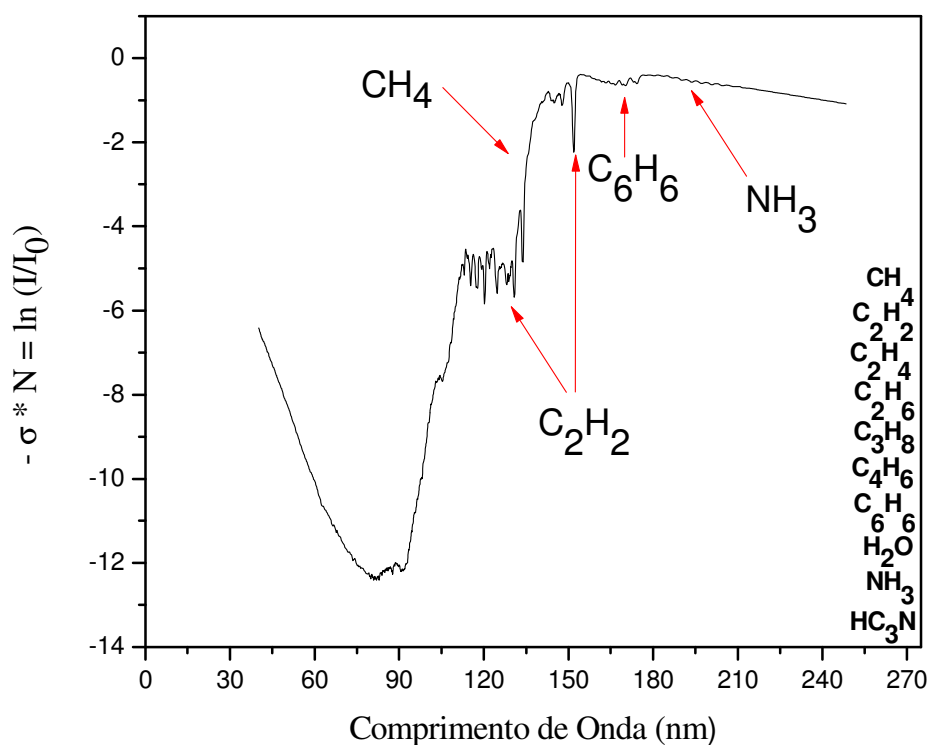


Figura 5.1: Resultado em toda a faixa espectral obtida. Espectro sintético obtido a partir da utilização do nosso método experimental. As moléculas que utilizamos neste espectro foram:

CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_4H_6 , C_3H_8 , C_6H_6 , NH_3 , H_2O e HC_3N .

A figura 5.1 mostra o espectro sintético obtido em toda a faixa estudada. Destacam-se algumas das moléculas estudadas, devido à sua forte absorção na região que estudamos. Destaca-se a região entre 150-155 nm, decorrente da presença da molécula C_2H_2 . É esta molécula que dá o comportamento na região entre 110-130 nm. Outra molécula de grande importância é o benzeno. Sua presença já havia sido mencionada nos artigos Coustenis et al [2003] e Wilson et al [2003]. O benzeno é a chave para a formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs, sigla em inglês), através da contínua remoção de hidrogênio e formação do acetileno (vistas no capítulo 1).

Na figura 5.2, mostramos a abrangência da faixa de comprimentos de ondas do nosso espectro sintético e destacamos as regiões espectrais cobertas pelos telescópios espaciais que estão ou estiveram em operação.

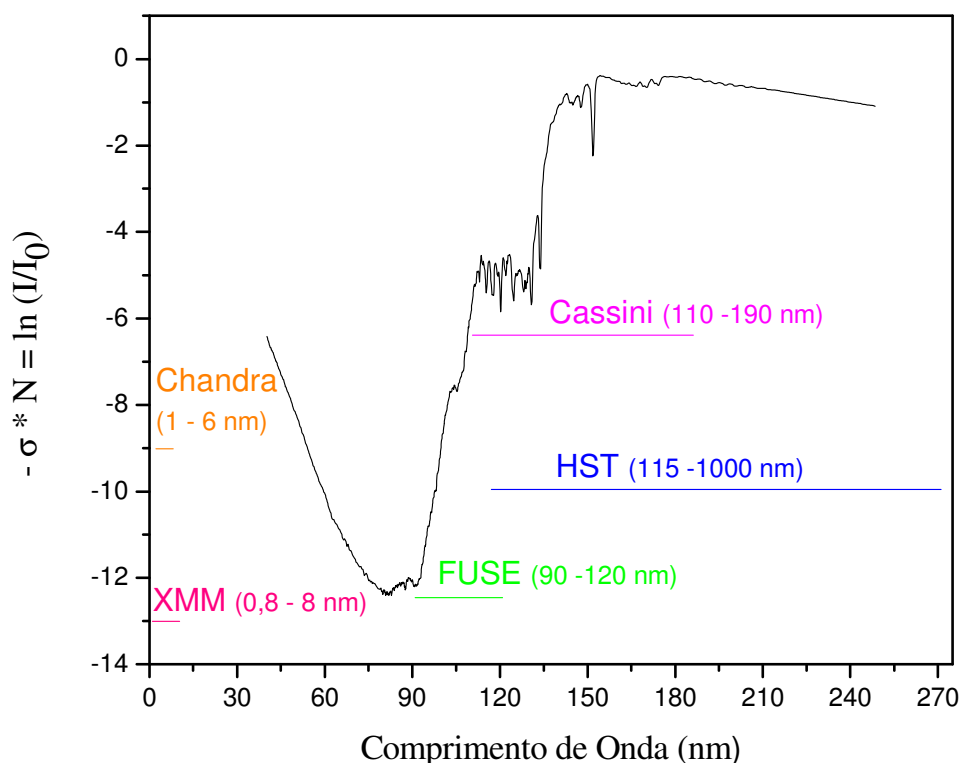


Figura 5.2: Faixa espectral de telescópios espaciais. Regiões de observação no espectro eletromagnético das missões Cassini-Huygens, HST, FUSE, XMM-Newton, Chandra.

Chandra é um observatório de raios-X da NASA, desenvolvido com o objetivo de observar regiões de alta energia do universo, tais como remanescentes de estrelas que explodiram.

O observatório Chandra é sensível a energias de 0,2-10 KeV, o que corresponde a um comprimento de onda de, aproximadamente, 6,2 – 1,2 nm.

XMM-Newton- A missão X-ray Multi-Mirror (XMM-Newton) é um projeto da Agência Espacial Europeia (ESA) que tem como objetivo detectar e estudar fontes celestiais de raios-X. Sua faixa de energia está compreendida entre 0,15-15 KeV, correspondendo a um comprimento de onda de aproximadamente 0,8-8 nm.

O FUSE (Far Ultraviolet Spectroscopic Explorer) foi um programa da NASA lançado em 1999 e ficou em operação em órbita durante 8 anos. Era operado da universidade John Hopkins e tinha como objetivo detectar luz na faixa do ultravioleta distante. Foi usado para observar planetas e cometas no nosso Sistema Solar; estrelas quentes e frias na Via Láctea e galáxias próximas, além de galáxias distantes ativas e quasares. Tinha como objetivo complementar outras missões da NASA, e por esta razão funcionava na faixa do UV entre, aproximadamente, 90-120 nm.

O HST (Hubble Space Telescope) é um consórcio entre a ESA e a NASA. Entre seus vários instrumentos existe o STIS (Space Telescope Imaging Spectrograph) que estuda objetos desde o UV, a 115 nm, passando pelo vermelho do visível até o infravermelho próximo, a 1000 nm.

A sonda Cassini já foi descrita anteriormente no capítulo 2 e, como foi visto, e o espectrômetro no UV cobre a região espectral de 110-190 nm.

5.2 - COMPARAÇÃO DO ESPECTRO SINTÉTICO COM O ESPECTRO DA ATMOSFERA DE TITÃ:

Nas figuras 5.3 e 5.4 mostramos a comparação do espectro de absorção da atmosfera de Titã, obtido pelo espectrômetro UVIS da sonda Cassini na faixa de 110 - 190 nm (Shemansky et al.2005), com o nosso espectro sintético.

Percebemos que à medida que foi sendo acrescentada uma nova molécula, foi possível perceber sutis alterações em nosso espectro sintético. Algumas moléculas, por melhor absorverem na região estudada, mostram-se mais evidentes. No espectro sintético da figura 5.3 usamos as moléculas CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_6 e a concordância entre eles parece muito boa.

Na figura 5.4, foram acrescentadas mais cinco moléculas, ou seja, CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_6 , C_6H_6 , NH_3 , H_2O e HC_3N . É a partir do acréscimo de outros tipos de moléculas que começamos a ver uma mais evidente variação do nosso espectro sintético com relação ao da atmosfera de Titã. A amônia e a água, detectadas na atmosfera de Titã (Wilson & Atreya 2004) são relevantes para o desencadeamento de uma química mais complexa e por isto foram levadas em consideração neste trabalho. No entanto, vemos claramente que as densidades colunares destas espécies devem ser ajustadas, pois o espectro sintético apresentou maior absorção em relação ao espectro de Titã.

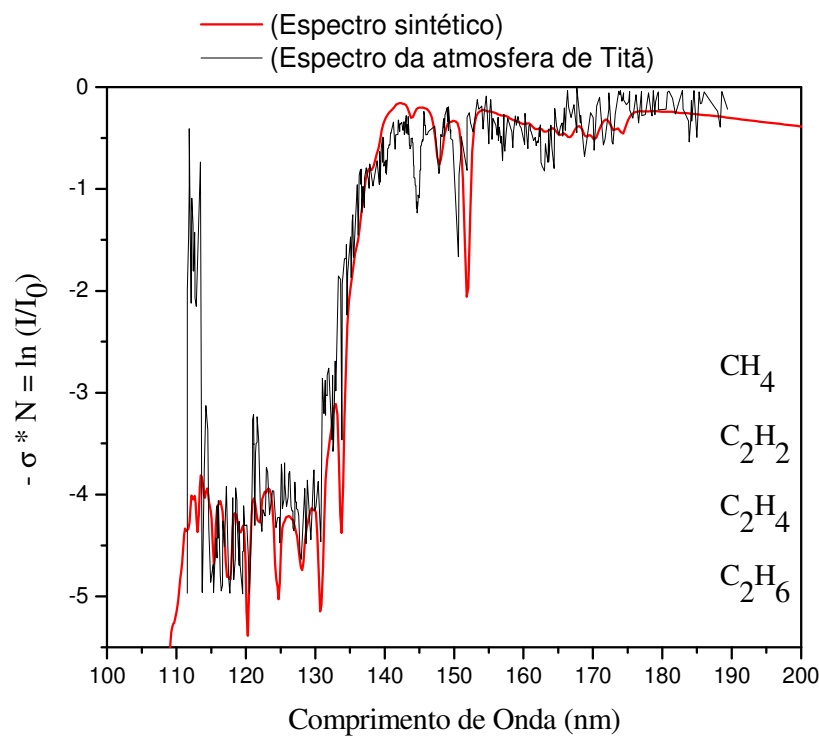


Figura 5.3: Comparação do espectro sintético com o da atmosfera de Titã utilizando-se quatro moléculas. Comparação do espectro sintético obtido a partir da utilização do nosso método experimental, mostrada na região de 110-190 nm. As moléculas utilizadas foram: CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₆H₆.

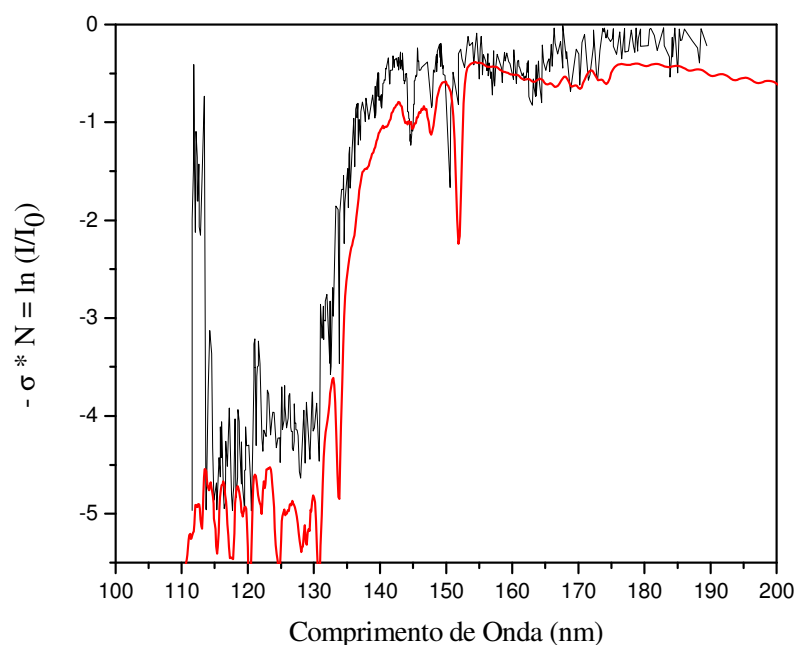


Figura 5.4: Comparação do espectro sintético com o da atmosfera de Titã utilizando-se dez moléculas. Espectro sintético obtido a partir da utilização do nosso método experimental, mostrada na região de 110-190 nm. As moléculas utilizadas foram: CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₄H₆, C₃H₈, C₆H₆, NH₃, H₂O e HC₃N.

Apenas como forma de ilustração, é apresentada na tabela 5.1 a estrutura molecular de alguns hidrocarbonetos utilizados em nosso espectro sintético.

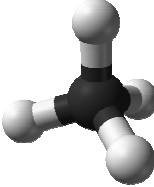
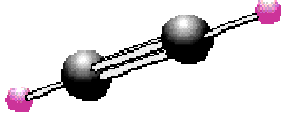
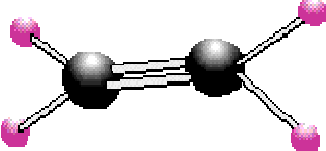
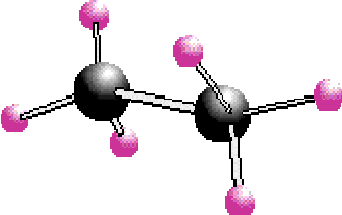
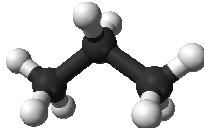
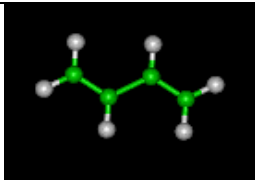

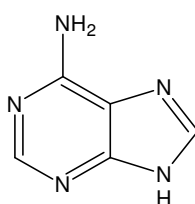
| HIDROCARBONETO | ESTRUTURA |
|--|--|
| Metano (CH ₄) |  |
| Acetileno (C ₂ H ₂) |  |
| Etileno (C ₂ H ₄) |  |
| Etano (C ₂ H ₆) |  |
| Propano (C ₃ H ₈) |  |
| Butadieno (C ₄ H ₆) |  |
| Benzeno (C ₆ H ₆) |  |

Tabela 5.1: Fórmula estrutural dos hidrocarbonetos utilizados no espectro sintético.

A princípio, iremos incluir moléculas da classe das nitrilas, tais como o HCN e a CH_3CN (acetonitrila). O HCN (cianeto de hidrogênio) além de ser relativamente abundante em Titã é de extrema importância na fotoquímica de Titã, pois sua taxa de produção é alta devido à grande abundância de N_2 na atmosfera. Também porque a polimerização do HCN pode levar à formação de moléculas prébióticas, como a adenina (base nitrogenada).



Adenina

Figura 5.5: Fórmula estrutural da adenina

Desta forma, concluímos que pela comparação do espectro sintético, a partir dos dados experimentais, com os obtidos pela Cassini, mostramos que este método é eficiente para identificar moléculas, assim como definir suas abundâncias presentes em atmosferas.

Pretendemos estender este estudo para a faixa dos raios-X moles, na faixa de 200 a 600 eV (2,0 a 6,2 nm). Nesta faixa, as moléculas contendo carbono e oxigênio apresentam uma forte absorção nesta região espectral e, esperamos assim, que os espectros sintéticos possam nos auxiliar na interpretação dos espectros observados pelo telescópio Chandra, por exemplo.

REFERÊNCIAS

Atreya, S., (2007) *Titan's organic factory*, Science, 316, 843-845

Beth, H., (1930) Ann. Phys., 5, 325.

Berkowitz, J., (1979) *Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy*, Academic Press, New York.

Boechat-Roberty, H. M., (1990) *Excitação de elétrons de valência e de camada interna de gases de interesse astrofísico, através da técnica de impacto de elétrons*, Tese de Doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

Boechat-Roberty, H.M., Rocco, M.L.M., Lucas, C. A., Fernandes, M.B., de Souza, G.G.B., (1997) *Generalized Oscillator Strength for the $^1B_{3u} \leftarrow ^1A_g$ transition of Anthracene as determined by electron energy-loss spectroscopy*, J. Phys. B:At. Mol.Opt. Phys. 30,3369-3377.

Boechat Roberty , H.M., Rocco, M.L.M., Lucas, C.A. and de Souza, G.G.B., (2000) *Absolute Differential Cross-Sections for Elastic and Inelastic Electron Scattering from N_2O with 1 KeV impact energy*, J. Phys. B: At. Mol.Opt. Phys 33, 4525-4534.

Boechat Roberty, H.M., Freitas, J.D., Almeida, D.P., de Souza, G.G.B., (2000) *Generalized Oscillator Strength and Inelastic Cross-Sections for the Xe 4d Resonance*, Journal of Physics B-Atomic Molecular And Optical Physics, 35, 6, 1409-1420.

Boechat Roberty, H.M., Rocco, M.L.M., Lucas, C.A. and de Souza, G.G.B., (2004) *Absolute Differential Cross-Sections for Elastic and Inelastic Electron Scattering from benzene with 1 keV impact energy*, J. Phys. B: At. Mol.Opt. Phys, 37, 1467-1476.

Boechat-Roberty, H. M., Ferreira-Rodrigues, A. M., Turci, C. C. and de Souza, G. G. B., (2006) *Cross-Sections for Elastic and Inelastic Electron Scattering from Carbon Disulfide*, Journal of Physics B-Atomic Molecular And Optical Physics, 39, 3361-3371.

Boechat-Roberty, H. M., Lucas, C. A., Lopes, M. C., Rocco, M. L. M., de Souza, G. G. B., (2009) *Vacuum ultraviolet electron impact excitation of the styrene molecule: cross sections and oscillator strengths*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular & Optical Physics, 42, 095201 (6pp).

Chan, W. F., Cooper, G., Sodhi, R.N.S. and. Brion, C.E. *Chem. Phys.* **170** (1993), p. 81.

Burke, P. G. and Kleinpoppen, H., *Molecular processes in space*, Physics of atoms and Molecules.

Chan, W. F., Cooper, G., Brion, C. E., (1990), *Phy. Rev. A.*, 44, 186

Chen, F. Z., Wu, C. Y. R., (2004) *Temperature-dependent photoabsorption cross sections in the VUV-UV region. I. Methane and ethane*, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 85, 195-209.

Coustenis, A., Salama, A., Schultz, B., Ott, S., Lellouch, E., Encrenaz, T., Gautier, D. e Feuchtgruber, H., (2003) *Titan's atmosphere from ISO mid-infrared spectroscopy*, Icarus, 161, 383-403.

Coustenis, A., (2006) *Titan and the Cassini-Huygens mission*, Icarus, 177, 89-105.

de Souza, G. G. B., Rocco, M. L. M., Lopes, M. C. A., Lucas, C. A., (1998) *Excitação eletrônica das moléculas de metacrilato de metila e estireno na região do ultravioleta de vácuo*, Química Nova, 21(1).

de Souza, G. G. B., Boechat-Roberty, H.M., Rocco, M.L.M. and Lucas, C.A., (2002) *Generalized Oscillator Strength for the 1B_{2u} (1A_g Transition and the Observation of Forbidden Processes at the C 1s spectrum of the Naphthalene Molecule*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 123, 315–321.

Elliot, J. L., (1979) *Stellar occultation studies of the solar system*, Annu. Rev. Astron.Astrophys.1, 7, 445-475.

Ferradaz, T., Bénilan, Y., Fray, N., Jolly, A., Schwell, M., Gazeau, M. C., Jochims, H. –W., (2009) *Temperature-dependent photoabsorption cross-section of cyanoacetylene and diacetylene in the mid and vacuum-UV: application to Titan's atmosphere*, *Planetary and Space Science*, 57, 10-22.

Firester, A. H., (1966) *Rev. Scien. Inst.*, 37, 1264.

Gilmour, I., Andrew, C., Jones, B. W., Rothery, D. A., Sephton, M. A., Zarnecki, J. C., (2004) *An Introduction to Astrobiology – The Open University – Cambridge University Press*

Griffith, C. A., (2006) *Titan's lower atmosphere*, CP930, Graduate School in Astronomy – XI CCE.

Horneck, G., Rettberg, P., (2006) *Physics text book – Complete Course in Astrobiology*, Wiley VCH.

Inokuti, M., (1971) *Rev. Mod. Phys.*, 4, 297.

Liang, M. C., Yung, Y. L. and Shemansky, (2007) *Photolytically generated aerosols in the mesosphere and thermosphere of Titan*, D. E., arXiv: 0705.0145v2 [astro-ph].

Lucas, C. A., (1984) Tese de Mestrado, IQ – UFRJ.

Lunine, J., (2004) *Saturn's Moon Titan: Planet Wannabe*,
http://www.nasa.gov/mission_pages/cassini/whycassini/Saturns_Moon.html

Lunine, J. I., (2005) *Astrobiology – A Multidisciplinary Approach*, Pearson – Addison Wesley.

Msezane, A. Z., Sakmar, I. A., (1994) *Phys. Rev. A.* – 49, 2405.

Mitri, G., Showman, A. P., Lunine, J. I., Lorenz, R. D., (2007) *Hydrocarbon Lakes on Titan*, *Icarus*, 186, 385-394.

Mount, G. H., Warden, E. S., Moos, H. W., (1977) *Photoabsorption cross sections of methane from 1400 to 1850 Å*, The Astrophysical Journal, 214: L47-L49

Neves, R., (2005) *Destruição de moléculas em Nebulosas Planetárias*, Projeto final de curso para obtenção do título de astrônomo.

Novotny, E., (1973) *Introduction to stellar atmospheres and interiors*, Oxford University Press.

Pauling, L., Wilson E. B., (1935) *Introduction to Quantum Mechanics*, MacGraw-Hill Book Company.

Porco, C., (2005) *Titan*, World Book Online Reference Center. World Book, Inc.

Rocco, M. L. M. (1986) - Tese de Mestrado, IQ – UFRJ.

Rocco, M.L.M., Lucas, C.A., Boechat Roberty, H.M. and de Souza, G.G.B., (1998) *Valence shell angle-resolved electron energy-loss spectra of SF₆*, Journal of the Brazilian Chemical Society, 9, 287–293.

Rodrigues, Ana Mónica F. S. N., (2007) *Excitação e fragmentação de nitrilas em regiões de formação estelar sob a ação de elétrons e fótons (UV de vácuo e raios-X)*, Tese de Doutorado, Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Scopel, M. A., (2002) *Desenvolvimento de regras de escala para a ionização múltipla de átomos por colisão eletrônica*, Dissertação da tese de mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Shemansky, D.E., A. I. F. Stewart, R. A. West, L. W. Esposito, J. T. Hallett and X. M. Liu, (2005) *The Cassini UVIS Stellar Probe of the Titan Atmosphere*, Science, 308, 978

Smith, G. R., Hunten, D. M., (1990) *Study of planetary atmospheres by absorptive occultations*, Rev. Geophys, 28, 117-143

Sicardy, B., Colas, F., Widemann, T., Bellucci, A., Beisker, W., Kretlow, M., Ferri, F., Lacour, S., Lecacheux, J., Lellouch, E., Pau, S., Renner, S., Roques, F., Fienga, A., Etienne, C., Martinez, C., Glass, I. S., Baba, D., Nagayama, T., Nagata, T., Itting-enke, S., Bath, K.-L., Bode, H.-J., Bode, F., Lüdemann, H., Lüdemann, J., Neubauer, D., Tegtmeier, A., Tegtmeier, C., Thome, B., Hund, F., Dewitt, C., Fraser, B., Jansen, A., Jones, T., Schoenau, P., Turk, C., Meintjies, P., Hernandez, M., Fiel, D., Frappa, E., Peyrot, A., Teng, J. P., Vignand, M., Hesler, G., Payet, T., Howell, R. R., Kidger, M., Ortiz, J. L., Naranjo, O., Rosenzweig, P., Rapaport, M., (2006) *The two Titan stellar occultations of 14 November 2003*, Journal of Geophysical Research, Vol.111, E11s91.

Tipler, P., (1991) *Ótica e Física Moderna*, Vol 4, 3ª Ed.

van Dishoeck, E. F., Jonkheid, B., van Hermert, M. C., (2006) *Photoprocess in protoplanetary disk*, Faraday Discuss, 133, 231-243.

Vervack Jr, R. J., Sandel, B. R. e Strobel, D. F., (2004) *New perspectives on Titan's upper atmosphere from reanalysis of the Voyager 1 UVS solar occultations*, Icarus, 170, 91-112.

Vuitton, V., Yelle, R.V., Anicich, V.G., (2006) *Detection of Complex Molecules in Titan's Upper Atmosphere*, Bulletin of the American Astronomical Society, Vol. 38, p549.

Waite Jr., J. H. et al., (2007), Science, 316, 870.

Wayne, R. P., (2000) *Chemistry of Atmospheres*, Oxford University Press – Third Edition.

Wilson, E. H. e Atreya, S. K., Coustenis, A. (2003) *Mechanisms for the formation of benzene in the atmosphere of Titan*, J. Geophys Res., 108(E2), 5014 doi:10.1029/2002JE001896.

Wilson, E. H., Atreya, S. K., (2004) *Current state of modeling the photochemistry of Titan's mutually dependent atmosphere and ionosphere*, J. Geophys. Res. 109, E06002; doi:10.1029/2003JE002181.

Wilson, E. H., Atreya, S. K., (2009) *Titan's carbon budget and the case of the missing ethane*, J.Phys. Chem. A, 113, 11221-11226.

Zalucha, A., Fitzsimmons, A., Elliot, J. L., Thomas–Osip, J., Hammel, H. B., Dhillon, V. S., Marsh, T. R., Taylor, F. W., Irwin, P. G. J., (2007) *The 2003 November 14 occultation by Titan of TYC 1343-1865-1*, Icarus, 192, 503-518.

Zombeck, M. V., (2006) Handbook of space Astronomy and Astrophysics.