



Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ



Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza - CCMN

Observatório do Valongo - OV

Dessorção iônica em gelo de metanol em diferentes ambientes espaciais

Autor: Tarek Eduardo Haimuri Guimarães

Orientadora: Diana P. P. Andrade

Rio de Janeiro

Fevereiro 2024

Dessorção iônica em gelo de metanol em diferentes ambientes espaciais

Tarek Eduardo Haimuri Guimarães

Trabalho de conclusão de curso/Projeto final submetido ao Curso de Graduação em Astronomia, Observatório do Valongo, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Astrônomo.

Orientadora: Diana P. P. Andrade

Rio de Janeiro

Fevereiro 2024

CIP - Catalogação na Publicação

H184d Haimuri Guimarães, Tarek Eduardo
Dessorção iônica em gelo de metanol em diferentes ambientes espaciais / Tarek Eduardo Haimuri Guimarães. -- Rio de Janeiro, 2024.
49 f.

Orientadora: Diana Andrade.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Observatório do Valongo, Bacharel em Astronomia, 2024.

1. Astroquímica. 2. Dessorção iônica. 3. Gelo. 4. Metanol. 5. Meio Interestelar. I. Andrade, Diana, orient. II. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CCMN - OBSERVATÓRIO DO VALONGO
DEPARTAMENTO DE ASTRONOMIA



PROJETO FINAL

RELATÓRIO DA COMISSÃO JULGADORA

ALUNO: Tarek Eduardo Haimuri Guimarães (DRE 119174689)

TÍTULO DO TRABALHO: “DESSORÇÃO IÔNICA EM GELO METANOL EM DIFERENTES AMBIENTES ESPACIAIS”

DATA DA DEFESA: 23 de fevereiro de 2024 às 10:00 h

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA:

D. Andrade

Prof^a. Diana Paula de Pinho Andrade – Orientadora/Presidente - OV/UFRJ

Yanna Carolina Martins da Silva
Prof^a. Yanna Martins - (OV/UFRJ)

Wania Wolff

Prof^a. Wania Wolff – (IF/UFRJ)

Aline Ramos Ribeiro
Prof^a. Aline Novais Ribeiro - (OV/UFRJ)

CANDIDATO:

Tarek H.

Tarek Eduardo Haimuri Guimarães

Rio de Janeiro, 23 de fevereiro de 2024.

Carlos Roberto Rabaça

Prof. Carlos Roberto Rabaça
Coord. de Grad. do Curso de Astronomia

Dedicado aos futuros cientistas

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a minha família, que me apoiaram; aos meus amigos, que me motivaram; aos meus colegas, que me ajudaram; e aos meus professores, que me inspiraram.

À minha vó, que me mostrou o meio científico desde criança e vez minha paixão por astronomia surgir. Aos meus pais que me apoiaram em minha decisão de seguir carreira como astrônomo. À minha irmã, que me aconselhou nos momentos mais difíceis.

Aos meus amigos agradeço o apoio e conselhos nos momentos bons e ruins, nos dias ensolarados e chuvosos, no céu e no inferno. Obrigado por estarem comigo nessa batalha.

Aos meus colegas e amigos da UFRJ, agradeço a ajuda que tive nesse capítulo de minha vida. Obrigado pelas risadas, carinho, apoio e incentivos durante os altos e baixos dessa jornada chamada graduação.

Agradeço a minha orientadora, Diana, por toda atenção, carinho e paciência ao me ensinar. Obrigado por me acolher no projeto e me mostrar uma parte incrível da astronomia.

“Ex nihilo nihil fit”

(Nada surge do nada)

-Parménides

Resumo

Orientador(es) : Diana P. P. Andrade

Resumo do Trabalho de conclusão de curso/Projeto final submetido ao Curso de Graduação em Astronomia, Observatório do Valongo, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Astrônomo.

O metanol é o álcool orgânico mais simples e é precursor de muitas espécies pré-bióticas mais complexas. Esta substância já foi encontrada em fase sólida em diversos ambientes astrofísicos como cometas e protoestrelas, que por sua vez são bombardeados com diferentes partículas ionizantes como, por exemplo, raios cósmicos e partículas provenientes dos ventos estelares. Em algumas regiões em torno de estrelas jovens, como a RAFGL 7009, a detecção de metanol mostrou alta abundância, chegando a 30 por cento em relação a água na fase condensada. Neste trabalho, estudos da dessorção induzida por partículas energéticas, simulando a interação de raios cósmicos com gelo de metanol foram realizados a partir da técnica espectrometria de massa por tempo de voo. Foram analisados os íons negativos juntamente com os seus clusters dessorvidos, obtendo assim os rendimentos relativos de cada um destes. Nesta fase do trabalho, uma ênfase será dada a produção de íons negativos dessorvidos da amostra e nos possíveis caminhos de fragmentação da molécula. Não foi observada a formação de ânions da série do hidrogênio (H_n), mas foi observada a formação de ânions de hidrocarbonetos (C_nH_n), além da formação da série de cluster $(CH_3OH)_nCH_3O^-$. Uma discussão sobre os possíveis caminhos de fragmentação do metanol, assim como as implicações astrofísicas para este fenômeno serão discutidos.

Palavras-chave: Dessorção iônica - Análise de dados - Dados moleculares - Astroquímica - TOF

Abstract

Orientador(es): Diana P. P. Andrade

Abstract do Trabalho de conclusão de curso/Projeto final submetido ao Curso de Graduação em Astronomia, Observatório do Valongo, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Astrônomo.

Methanol is the simplest organic alcohol and is a precursor to many more complex prebiotic species. This substance has already been found in solid phase in several astrophysical environments such as comets and protostars, which in turn are bombarded with different ionizing particles such as, for example, cosmic rays and from stellar winds. In some regions around young stars, such as RAFGL 7009, the Methanol detection showed high abundance, reaching 30 percent in relation to water in the condensed phase. In this work, studies of the desorption induced by energetic particles, simulating the interaction of cosmic rays with methanol ice, were carried out using the technique of time of flight mass spectrometry. Negative ions were analyzed together with their clusters desorbed, thus obtaining the relative yields of each one of them. In this phase of the work, an emphasis will be given to the production of negative ions desorbed from the sample and the possible paths of fragmentation of the molecule. The formation of anions of the hydrogen series (H_n) was not observed, but the formation of anions of hydrocarbons (C_nH_n), in addition to the formation of the cluster series $(CH_3OH)_nCH_3O^-$. A discussion of possible methanol fragmentation pathways, as well as astrophysical implications for this phenomenon will be discussed.

Keywords: Ionic desorption - Data Analysis - Molecular data - Astrochemistry - TOF

Lista de Figuras

- Figura 1.1: Representação do ciclo de uma nuvem molecular.
https://www.dlr.de/me/Portaldata/25/Resources/dokumente/strahlenbiologie/astrobook/P1_01.pdf
- Figura 1.2: Representação de um grão de poeira cercado por gelos de diferentes moléculas sendo atingido por diferentes formas de radiação e sofrendo processos físico-químicos. (Cornelia Meinert et al. 2011)
- Figura 1.3: Visualização dos processos de ionização e excitação.
<https://revisionscience.com/a2-level-level-revision/physics-level-revision/particles-radiation-quantum-phenomena/excitation-and-ionisation> .
- Figura 1.4: Representação dos processos de adsorção e dessorção.
<https://study.com/learn/lesson/adsorption-overview-examples.html> .
- Figura 1.5: Modelo de um disco protoplanetario ao redor de uma protoestrela.
INAF - Osservatorio Astornomico di Palermo.
- Figura 1.6: Exemplo do metanol formando ácido fórmico.
- Figura 2.1: Diagrama esquemático da câmara experimental usadas nos experimentos feitos.
- Figura 2.2: Representação esquemática de um espectrômetro de massa de vôo (Martinez, 2003).
- Figura 2.3: Exemplo da interface do programa Origin.
 - Figura 2.4: Gráfico dos íons negativos dessorvidos do gelo de metanol a temperatura de 120K no intervalo de $1 \leq m/q \text{ (u/e)} \leq 40$.
- Figura 2.5: Interface do programa SRIM para calcular o poder de frenamento.

- Figura 3.1: Região de $12 \leq m/q \text{ (u/e)} \leq 34$ do espectro de íons negativos desorvidos do gelo de metanol a temperatura de 55 K.
- Figura 3.2: Região de $47 \leq m/q \text{ (u/e)} \leq 182$ do espectro de íons negativos desorvidos do gelo de metanol a temperatura de 55 K.
- Figura 3.3: Distribuição dos clusteres desorvidos do gelo de metanol a diferentes temperaturas.
- Figura 3.4: Distribuição da desorção dos clusteres de $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{CH}_3\text{O}^-$ e $(\text{CH}_3\text{OH})\text{OH}^-$ nas temperaturas de $T = 55 \text{ K}$, 100 K e 120 K .
- Figura: 3.5: Representação da organização molecular dos gelos Cristalino e Amorfo. <https://theskyisnotthelimit.org/building-34/2022/03/27/my-first-ice> .
- Figura 4.1: Dependência da seção de choque de destruição do metanol com poder de frenamento eletrônico. O ponto vermelho é para os íons de hélio de 6 MeV (Adaptado de de Barros et al. 2011).

Lista de Tabelas

- Tabela 1.1: Algumas das diversas moléculas de 2 até >12 átomos presentes no meio interestelar. <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules> .
- Tabela 2.1: Exemplo de dado de saída do experimento o qual é utilizado para montagem da tabela e apresentação do espectro.
- Tabela 2.2: Tabela gerada a partir do SRIM sobre o metanol ao ser atingido por partículas alfa contendo informações como o poder de frenamento eletrônico (dE/dx Elec.) e o poder de frenamento nuclear (dE/dx Nuclear).
- Tabela 3.1: Possíveis íons desorvidos do gelo de metanol dentro do intervalo de $1 \leq m/q \leq 50$.
- Tabela 3.2: Possíveis íons desorvidos do gelo de metanol dentro do intervalo de $51 \leq m/q \leq 99$.
- Tabela 3.3: Possíveis caminhos de quebra mais prováveis para o gelo de metanol a $T = 55$ K.
- Tabela 3.4: Caminhos de quebra do metanol que dão origem a H_2O^+ .

Sumário

1 Introdução.....	15
1.1 Ambientes astrofísicos.....	15
1.2 Metanol no espaço.....	19
1.3 Objetivo.....	20
2 Metodologia.....	22
2.1 A câmara de vácuo.....	22
2.2 A técnica TOF-MS.....	24
2.3 As amostras.....	26
2.4 Análise dos dados.....	26
2.4.1 Cálculo dos rendimentos.....	26
2.4.2 SRIM.....	29
3 Resultados e discussões.....	32
3.1 Dessorção iônica.....	32
3.2 Efeitos da temperatura e estrutura do gelo.....	36
3.3 Caminhos de quebras.....	40
4 Implicações astrofísicas.....	42

4.1 Tempo de meia-vida e seção de choque de destruição.....	42
5 Conclusões.....	45
Referências.....	47

Capítulo 1

Introdução

Nesta primeira seção será apresentada uma introdução ao meio interestelar e aos processos relevantes para a astroquímica. Comentaremos sobre os ambientes em que o metanol está inserido no espaço e os objetivos do trabalho. No capítulo 2, será mostrado detalhes sobre o experimento feito em laboratório e sobre a metodologia e técnicas usadas. No capítulo 3, serão mostrados os resultados dos experimentos e no capítulo 4 discutiremos mais a fundo esses resultados. No capítulo 5, serão expostas as conclusões.

1.1 Ambientes astrofísicos

O meio interestelar (MI) é composto basicamente de gás, partículas ionizantes, campos magnéticos e poeira distribuídos entre as estrelas e o meio intergalático em uma proporção de cerca de 20% até 30% da massa bariônica de sua própria galáxia (Ehrenfreund & Charnley, 2000), abrangendo uma rica química com moléculas contendo carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e diversos outros elementos como mostrado na Tabela 1.1.

2 atoms	3 atoms	4 atoms	5 atoms	6 atoms	7 atoms	8 atoms	9 atoms	10 atoms	11 atoms	12 atoms	>12 atoms
H ₂	C ₃ [*]	c-C ₃ H	C ₅ [*]	C ₅ H	C ₆ H	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ C ₅ N	HC ₉ N	c-C ₆ H ₆ [*]	C ₆₀ [*]
AlF	C ₂ H	l-C ₃ H	C ₄ H	l-H ₂ C ₄	CH ₂ CHCN	HC(O)OCH ₃	CH ₃ CH ₂ CN	(CH ₃) ₂ CO	CH ₃ C ₆ H	n-C ₃ H ₇ CN	C ₇₀ [*]
AlCl	C ₂ O	C ₃ N	C ₄ Si	C ₂ H ₄ [*]	CH ₃ C ₂ H	CH ₃ COOH	(CH ₃) ₂ O	(CH ₂ OH) ₂	C ₂ H ₅ OCHO	l-C ₃ H ₇ CN	C ₆₀ ^{**}
C ₂ ^{**}	C ₂ S	C ₃ O	l-C ₃ H ₂	CH ₃ CN	HC ₅ N	C ₇ H	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ CHO	CH ₃ OC(O)CH ₃	C ₂ H ₅ OCH ₃	c-C ₆ H ₅ CN
CH	CH ₂	C ₃ S	c-C ₃ H ₂	CH ₃ NC	CH ₃ CHO	C ₆ H ₂	HC ₇ N	CH ₃ CHCH ₂ O	CH ₃ C(O)CH ₂ OH	1-c-C ₅ H ₅ CN	HC ₁₁ N
CH ⁺	HCN	C ₂ H ₂ [*]	H ₂ CCN	CH ₃ OH	CH ₃ NH ₂	CH ₂ OHCHO	C ₈ H	CH ₃ OCH ₂ OH	c-C ₅ H ₆	2-c-C ₅ H ₅ CN	1-C ₁₀ H ₇ CN
CN	HCO	NH ₃	CH ₄ [*]	CH ₃ SH	c-C ₂ H ₄ O	l-HC ₆ H [*]	CH ₃ C(O)NH ₂	c-C ₆ H ₄	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂	CH ₃ C ₇ N (?) (2022)	2-C ₁₀ H ₇ CN

Tabela 1.1: Algumas das diversas moléculas, com pelo menos 2 átomos, presentes no meio interestelar. <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules> .

Grande parte dessas moléculas estão presentes em nuvens moleculares. Nuvens moleculares são regiões extensas e densas no MI compostas principalmente por gás e poeira. Elas são os locais de formação de estrelas e outros objetos celestes e se reciclam continuamente, seja colidindo entre si e crescendo de tamanho ou colapsando, dando origem a novas estrelas. Essas estrelas acabam morrendo após um certo período e devolvem ao meio interestelar parte do gás contido nelas enriquecendo, assim, novas nuvens moleculares e mantendo esse ciclo como mostrado na Figura 1.1 (Ehrenfreund & Menten, 2002).

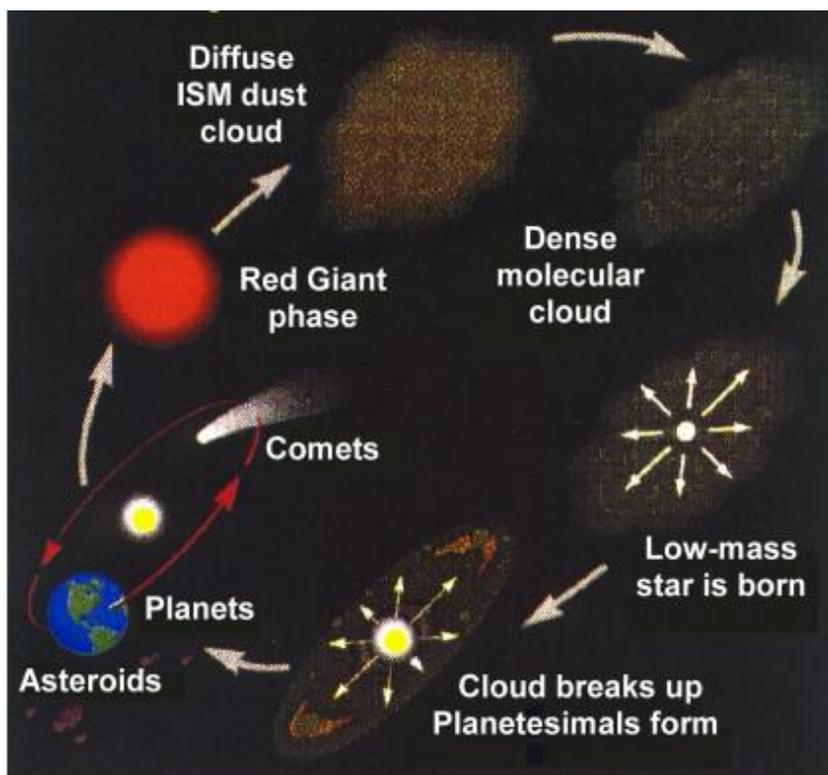


Figura 1.1: Representação do ciclo de uma nuvem molecular.

https://www.dlr.de/me/Portaldata/25/Resources/dokumente/strahlenbiologie/astrobook/P1_01.pdf.

Essas moléculas podem estar na fase gasosa e/ou condensada na superfície de grãos, as quais são frequentemente atingidas por radiação e partículas provenientes de estrelas, moléculas que por sua vez, podem se fragmentar ou até destruir outras moléculas. Ao serem atingidas por essa radiação, é possível ocorrer alguns processos físico-químicos importantes para a formação de moléculas mais complexas, como a ionização, excitação, adsorção, e dessorção (K.I. Oberg, 2016). A Figura 1.2 mostra alguns desses processos ocorrendo na superfície de um grão de poeira no meio interestelar.

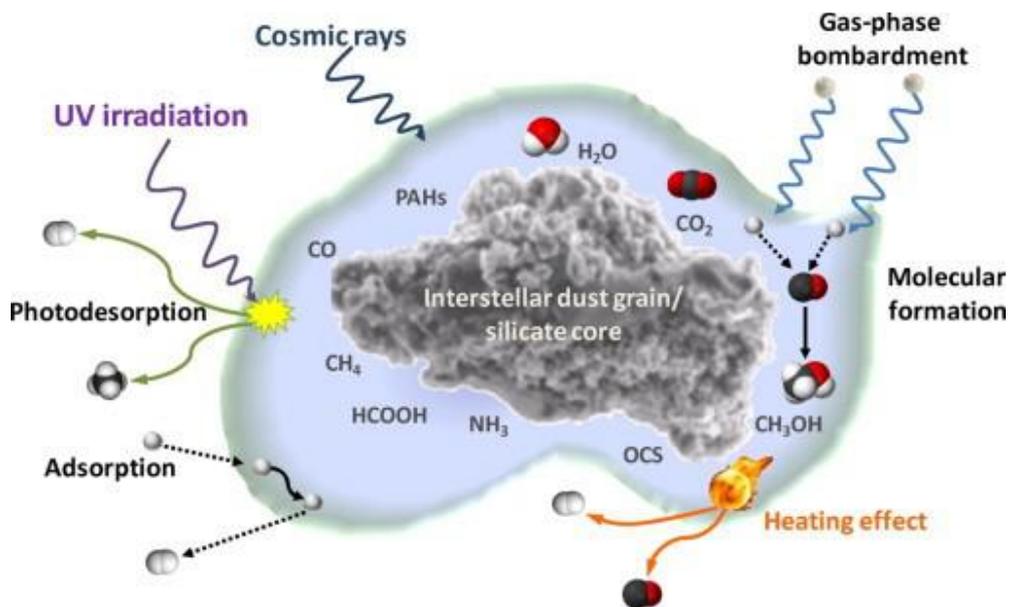


Figura 1.2: Representação de um grão de poeira cercado por gelos de diferentes moléculas sendo atingido por diferentes formas de radiação e sofrendo processos físico-químicos. (Cornelia Meinert et al. 2011).

As moléculas no MI estão a baixas temperaturas (cerca de 50 K a 100 K). Quando elas são atingidas por radiação pode ocorrer o processo de excitação, que desloca um elétron de uma camada mais interna para uma mais externa da molécula. Todavia, se a energia da radiação for alta o suficiente as moléculas podem ser ionizadas, perdendo um elétron. Neste processo de ionização, a energia transferida pode ser grande o suficiente para fragmentar a molécula. Estes dois processos, chamados de excitação e ionização, respectivamente, podem ser visualizados na Figura 1.3.

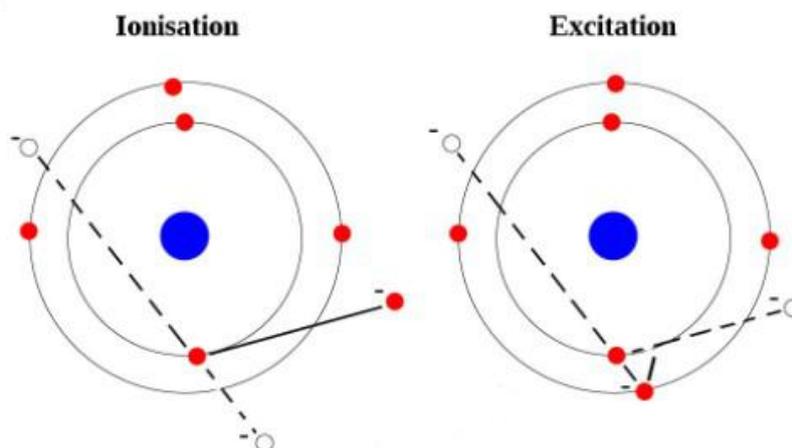


Figura 1.3: Visualização dos processos de ionização e excitação.

<https://revisionscience.com/a2-level-level-revision/physics-level-revision/particles-radiation-quantum-phenomena/excitation-and-ionisation> .

Quanto a adsorção, as espécies químicas da fase gasosa têm a capacidade de se ligar à superfície de partículas de poeira devido às interações intermoleculares ou à formação de ligações químicas. Dois mecanismos são comumente usados para explicar a adsorção molecular.

Um dos mecanismos relevantes é o Eley-Rideal (ER), no qual a formação de produtos ocorre por meio da colisão de átomos ou moléculas na fase gasosa com aqueles previamente adsorvidos. Esse mecanismo é aplicável à explicação de reações de hidrogenação em grãos interestelares, resultando em espécies como H_2 e H_2O . Em certas situações, uma espécie mais complexa (A_2B) pode ser formada, permanecendo na superfície ou, se a entalpia de formação for suficiente, pode desorver diretamente para a fase gasosa. Entalpia de formação representa a mudança na entalpia que ocorre ao formar 1 mol da substância a partir de seus elementos constituintes em seus estados padrão. Alternativamente, pode ocorrer uma reação de substituição (reação em que um átomo, íon ou grupo de átomos é substituído em uma molécula por outro átomo, íon ou grupo de átomos), formando duas espécies ($A_2 + B$). A interação dessas espécies pode persistir na superfície ou desorver para a fase gasosa (Mendonza, 2014).

O segundo mecanismo, conhecido como Langmuir-Hinshelwood (LH), é prevalente em processos de catálise de superfície. Ele se desencadeia quando duas espécies previamente adsorvidas se encontram. Nesse contexto, ambas as espécies estão ancoradas na superfície, uma confinada em um sítio ligante e a outra livremente se movendo pela mesma. A colisão entre a espécie difusora e a espécie adsorvida desencadeia uma reação, originando uma nova espécie (A_2B). Semelhante ao mecanismo Eley-Rideal, essa espécie pode permanecer na superfície, embora geralmente acabe sendo liberada. O LH é frequentemente utilizado para explicar a formação de espécies moleculares mais complexas, seguindo caminhos de reação que envolvem radicais (como OH) ou átomos (O), que podem ter sido gerados e retidos no gelo durante processos energéticos. Adicionalmente, reações de substituição também se apresentam como uma possibilidade, gerando duas novas espécies (Fraser & van Dishoeck, 2004).

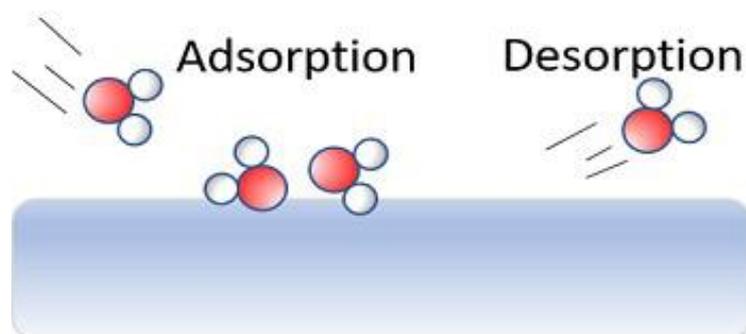


Figura 1.4: Representação dos processos de Adsorção e Dessorção.

<https://study.com/learn/lesson/adsorption-overview-examples.html> .

Já a dessorção molecular seria o oposto da adsorção. É o processo pelo qual moléculas ou átomos que estavam previamente adsorvidos ou retidos em uma superfície sólida são liberados ou removidos dessa superfície. Esse processo é geralmente desencadeado por alterações nas condições ambientais, como temperatura, pressão, partículas ionizantes ou a introdução de uma substância que compete pela superfície adsorvente (G. Ertl, 2007), como mostrado da Figura 1.4.

1.2 Metanol no espaço

O metanol (CH_3OH), também chamado de hidroximetano ou álcool metílico, tem um grande interesse astroquímico devido a sua presença abundante em nuvens moleculares, ambientes protoestelares e em cometas (E. Janet- Pacheco, 2017). Exemplos de sua detecção foram nos ambientes circum estelares das protoestrelas RAFGL 7009 e W33, chegando a uma abundância em relação a água de 30% e de 5-22% respectivamente (E. Dartois et al., 1999). Ele, também, foi observado ao redor de protoestrelas de alta e de baixa massa na nuvem molecular de Taurus, com uma abundância de 2-7% (A.Klotz, 2003). Além disso, o metanol também foi detectado em discos protoplanetários como os da Figura 1.5 (R. Basalgète et al, 2021).

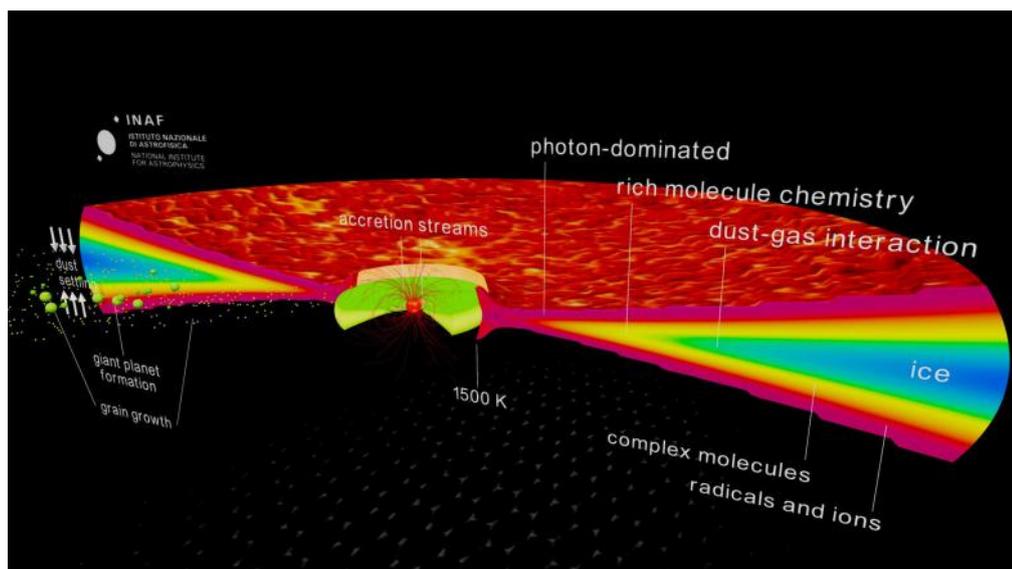


Figura 1.5: Modelo de um disco protoplanetário ao redor de uma protoestrela. INAF - Osservatorio Astronomico di Palermo.

Outrossim, o metanol é precursor não apenas de moléculas simples (ver Figura 1.6) como o ácido fórmico (HCOOH) e o éter dimetilico (CH_3OCH_3), mas também de muitas moléculas pré-bióticas mais complexas como os açúcares, aldeídos, cetonas, aminoácidos e proteínas (ANDRADE et al., 2009).

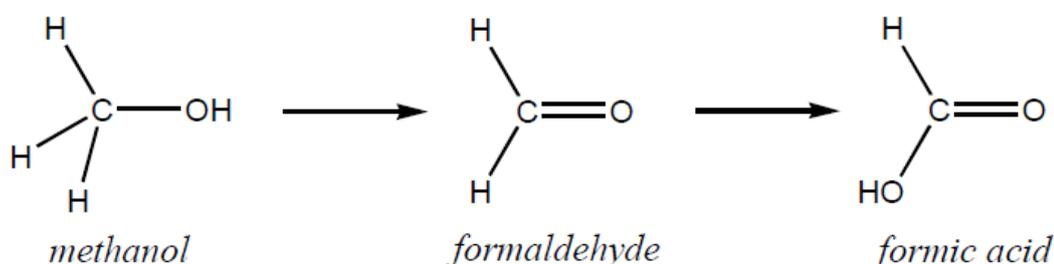


Figura 1.6: Exemplo do metanol formando ácido fórmico.

1.3 Objetivo

Neste trabalho visamos estudar as alterações do gelo de metanol presente em ambientes astrofísicos ao ser atingido por partículas ionizantes, como os raios cósmicos e vento solar. Esse estudo foi feito em um laboratório para simular esse ambiente espacial e analisar as espécies dessorvidas do gelo.

Serão apresentados os íons dessorvidos para diferentes temperaturas, desde íons bem pequenos, contendo apenas um átomo, até clusters com pouco mais de 20 moléculas de

metanol atachadas à um íon. E possíveis reações de quebra do metanol, com suas probabilidades também serão apresentados a partir da análise dos dados. Também, será feita uma discussão a partir da secção de choque de destruição do metanol, do tempo de meia vida desta molécula em diferentes ambientes e as implicações astrofísicas de todas essas informações.

Capítulo 2

Metodologia

Neste capítulo veremos como foi o experimento realizado e também a metodologia utilizada. Também veremos que ferramentas foram usadas para manipular os dados adquiridos desses experimentos.

2.1 A câmara de vácuo

O experimento foi realizado no Laboratório Van de Graaf, na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO) e contou, além da presença da Professora Diana Andrade (OV/UFRJ), com a presença dos colaboradores professores Enio Frota da Silveira (PUC-RIO), Alexandre Bergantini de Souza (CEFET-RJ) e Sergio Pilling (UNIVAP).

Para o experimento, foram usados fragmentos de fissão (FF) de Califórnio-252 com energia média de 65 MeV como agente ionizante a impactar a amostra. Desta forma pudemos simular a influência dos raios cósmicos no gelo do metanol dentro de uma câmara de alto vácuo (pressões em torno 10^{-8} mbar), como mostrado na Figura 2.1. Raios cósmicos são partículas de alta energia muito comum no MI e que tem origem fora do Sistema Solar, podendo vir da nossa própria galáxia ou de galáxias distantes. Por isso os fragmentos de fissão de Califórnio-252 foram usados nesse experimento, eles atingem energias similares a dos raios cósmicos e emitem partículas alfa (He) no processo. Além disso, as pressões no MI são da ordem de 10^{-10} mbar até 10^{-11} mbar, bem menores que no experimento, pois atualmente não é possível atingir pressões tão baixas em laboratório.

A câmara possui um espectrômetro de massa do tipo tempo de voo (TOF-MS, que será explicado detalhadamente na seção a seguir), um criostato (dispositivo utilizado para manter baixas temperaturas), detectores de partículas α (núcleos de He), elétrons secundários e uma fonte de califórnio FF, além de um espectrômetro de massa do tipo quadrupolo.

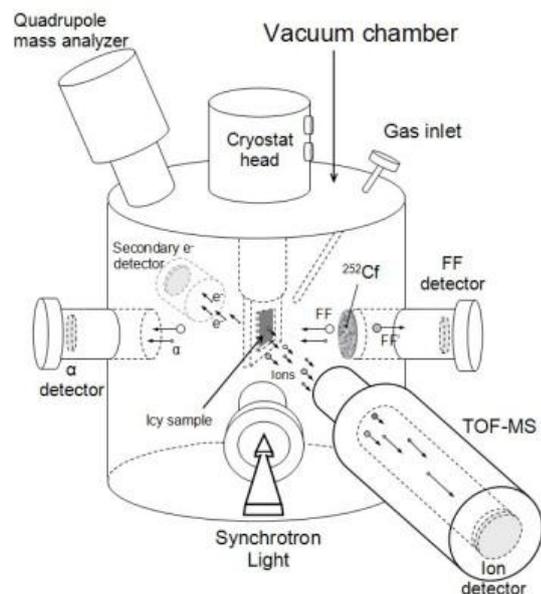


Figura 2.1: Diagrama esquemático da câmara experimental usadas nos experimentos.

A amostra de metanol se encontra no centro da câmara e é basicamente uma fina camada de gelo formada quando o vapor de metanol é introduzido na câmara a partir de uma válvula e é subitamente resfriado ao encostar no substrato resfriado pelo criostato de hélio. A temperatura alcançada pelo criostato pode variar de 10 K até a temperatura da sala (em torno de 300 K).

Fragmentos de fissão do califórnio impactam na amostra transferindo energia para as moléculas de metanol presentes. O Califórnio-252 é produzido em um reator nuclear de alto fluxo através de múltiplas capturas de nêutrons pelo ^{239}Pu . Possui meia-vida de 2,6 anos. Seu decaimento se dá por emissão de partícula alfa (97%) e fissão espontânea. Neste processo de fissão, dois íons de alta energia são emitidos em direções opostas (180°), os quais são chamados de fragmentos de fissão. A maior parte da energia liberada no processo de fissão aparece na energia cinética destes fragmentos. Um exemplo de um dos fragmentos de fissão mais abundantes é o íon tecnécio (^{98}Tc), com uma energia cinética de 100 MeV e uma carga de +20. No caso das partículas alfa, a energia média é de 6 MeV (Macfarlane 2017). Essa transferência de energia causa excitação e/ou ionização destas moléculas, podendo resultar na degradação, fragmentando-as. Como consequência, estas novas espécies formadas são desorvidas do gelo e chegam no detector, onde são contabilizadas.

2.2 A técnica de TOF-MS

A técnica TOF-MS, do inglês *Time of Flight Mass Spectrometry*, é conhecida como Espectrometria de Massas por Tempo de Voo. Esta é uma técnica microanalítica usada para obter informações sobre o peso molecular e características estruturais da amostra. Essa técnica se baseia em princípios simples das leis da mecânica e eletromagnetismo clássicos, levando em consideração que íons com diferentes massas levam tempos diferentes para chegar no detector, quando desorvidos simultaneamente e estando sujeitos a mesma diferença de potencial elétrico (ANDRADE et al., 2009). A Figura 2.2 mostra de forma simplificada um esquema explicativo da técnica.

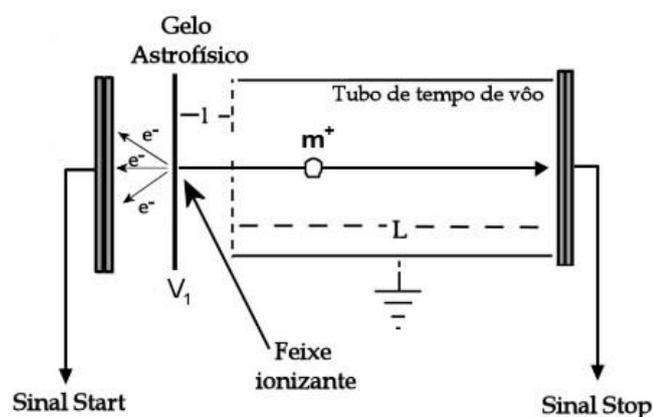


Figura 2.2: Representação esquemática de um espectrômetro de massa de voo (Martinez, 2003).

Quando a amostra é impactada por partículas ionizantes, ocorre a dessorção iônica, resultando na produção de elétrons e íons secundários positivos e negativos. Esses íons desorvidos são impulsionados por meio do campo elétrico, obtendo um aumento de energia cinética na região de comprimento l (Figura 2.2). O deslocamento desses íons é retilíneo e uniformemente variável; portanto, o intervalo de tempo t_1 necessário para atravessar essa região é determinado por:

$$t_1 = \frac{v - v_0}{a} \quad (2.1)$$

De modo que v_0 é a velocidade inicial, v a velocidade final e a a aceleração do íon. A intensidade de aceleração a desses íons vai depender da força elétrica E exercida na partícula:

$$a = \frac{F}{m} = \frac{Eq}{m} = \frac{q(V_1 - V_2)}{ml} \quad (2.2)$$

Tal que m é a massa dos íons, q é a carga e $(V_1 - V_2)$ é a diferença de potencial entre a amostra e a entrada do tubo de voo.

Dado que v_0 é menosprezável (tenderá a 0), os íons que adentram na região L possuem uma energia cinética idêntica, correspondente à energia potencial eletrostática acumulada pela partícula como resultado da diferença de potencial entre a amostra e a grade de extração (localizada na entrada do tubo de voo). Consequentemente, a velocidade de cada íon será determinada pelas seguintes equações:

$$qU = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v = \sqrt{2U\frac{q}{m}} = \sqrt{2(V_1 - V_2)\frac{q}{m}} \quad (2.3)$$

$$t_1 = l\sqrt{\frac{m}{q}}\sqrt{\frac{2}{V_1 - V_2}} \quad (2.4)$$

Ou seja, para íons de valores distintos de massa e de carga, ocorrerá separação de acordo com a velocidade com que passam pela região L . Então, o tempo t_2 para que uma partícula atravesse a região L é dado por:

$$t_2 = \frac{L}{v} = L\sqrt{\frac{m}{2q(V_1 - V_2)}} \quad (2.5)$$

Logo após, um detector de parada recebe os íons, que colidem com ele de forma sequencial, organizados crescentemente por massa e carga, gerando pulsos elétricos.

Esses pulsos são posteriormente assimilados e guardados no dispositivo de armazenamento de um computador para serem exibidos em um monitor depois. Portanto, para um íon atravessar completamente a região, será necessário um tempo t_{TOF} , desde sua geração na amostra até a detecção pelo detector, é calculado pela simples soma de t_1 e t_2 (tempo da região I + tempo da região L). Com isso, o tempo total de vôo será:

$$t_{TOF} = t_1 + t_2 = \sqrt{\frac{m}{q}} \left(\frac{L}{\sqrt{2(V_1 - V_2)}} + l\sqrt{\frac{2}{(V_1 - V_2)}} \right) \quad (2.6)$$

Já que L , l , V_1 e V_2 são constantes do sistema, podemos substituir na equação acima por uma constante A :

$$A = \left(\frac{L}{\sqrt{2(V_1 - V_2)}} + l \sqrt{\frac{2}{(V_1 - V_2)}} \right) \quad (2.7)$$

E assim, simplificaremos a equação do tempo de vôo ficando em termos somente da massa, da carga e da constante A . Ou seja, o tempo total de vôo dependerá somente da massa e da carga do íon detectado e teremos a equação final 2.8:

$$t_{TOF} = \sqrt{\frac{m}{q}} A \quad (2.8)$$

2.3 As amostras

As amostras consistem de três gelos de metanol com pureza superior a 99% formados em temperaturas diferentes ($T = 55$ K, $T = 100$ K e $T = 120$ K). As diferentes temperaturas foram utilizadas para se verificar possíveis mudanças no padrão de dessorção das moléculas do gelo. Foi verificado durante esta série de experimentos, que a temperaturas ligeiramente maiores do que 120 K, o gelo de metanol era totalmente dessorvido termicamente do substrato. Por isso a temperatura de 120 K era a mais adequada. A temperatura de $T = 55$ K foi escolhida por ser baixa o suficiente para garantir que o gelo se formaria na forma amorfa, mas alta o suficiente para garantir que gases como oxigênio e nitrogênio da atmosfera da câmara não adsorvesse no filme de metanol. A temperatura de $T = 100$ K foi escolhida como uma temperatura arbitrária entre as outras duas.

2.4 Análise dos dados

2.4.1 Cálculo dos rendimentos

A análise dos dados foi feita utilizando o software Origin, o qual é um software gráfico para análise de dados e estatística desenvolvido pela OriginLab. Ele é muito usado na área de química em cromatografia, por exemplo.

O programa importa dados e os processa estatisticamente, podendo ajustar esses dados, evidenciando certas características de um fenômeno observado, como por exemplo: integral, filtro de ruídos e linhas de base. A Figura 2.3 mostra a interface deste programa para o usuário.

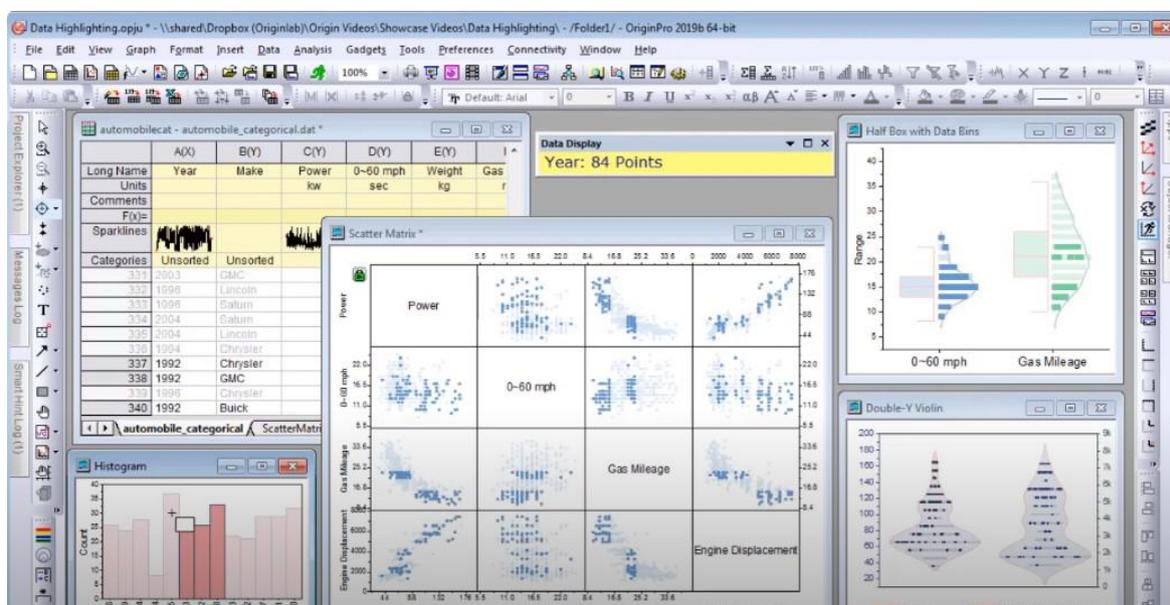
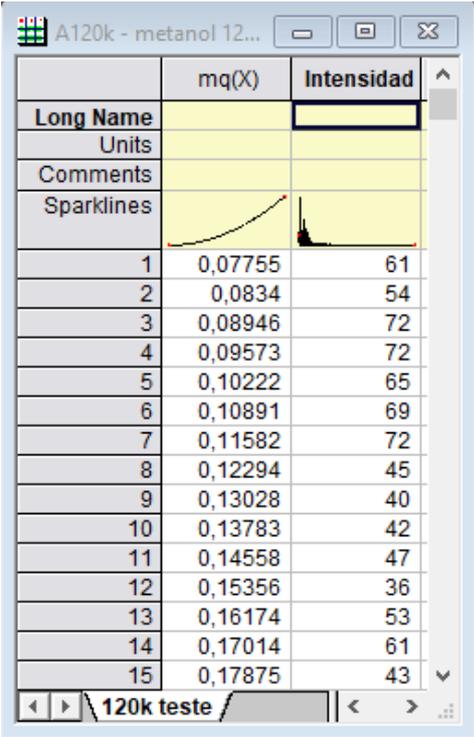


Figura 2.3: Exemplo da interface do programa Origin.

Os dados brutos são colocados em tabelas, como na Tabela 2.1, e depois são graficados os espectros, onde no eixo X está a razão massa/carga (m/q) dos íons e no eixo Y a intensidade de cada íon, assim como na Figura 2.4. Repare, que no espectro da Figura 2.4, na região do pico do hidrogênio há uma pequena “cauda”. Isso se deve ao fato de que estamos analisando os íons dessorvidos com carga negativa. Um potencial foi aplicado na amostra de forma a repelir estes íons e direcioná-los para o detector. Como os elétrons também possuem carga negativa e são muito mais leves do que os íons, estes chegam rápido demais e muitos ao mesmo tempo, causando esta cauda.



	mq(X)	Intensidad
Long Name		
Units		
Comments		
Sparklines		
1	0,07755	61
2	0,0834	54
3	0,08946	72
4	0,09573	72
5	0,10222	65
6	0,10891	69
7	0,11582	72
8	0,12294	45
9	0,13028	40
10	0,13783	42
11	0,14558	47
12	0,15356	36
13	0,16174	53
14	0,17014	61
15	0,17875	43

Tabela 2.1: Exemplo de dado de saída do experimento o qual é utilizado para montagem da tabela e apresentação do espectro.

De posse dos espectros, os rendimentos de cada íon são obtidos ao integrar a área abaixo da curva de cada pico usando a ferramenta **Integrate** do Origin. Esta ferramenta utiliza a regra do trapézio para fazer a integração a partir de um intervalo de tempo de vôo selecionado pelo operador. Para comparar os espectros obtidos em temperaturas diferentes, é preciso normalização, pois eles foram obtidos em tempos diferentes. Desta forma, os rendimentos foram divididos pelo número de starts gravados no arquivo de saída do programa de aquisição de dados.

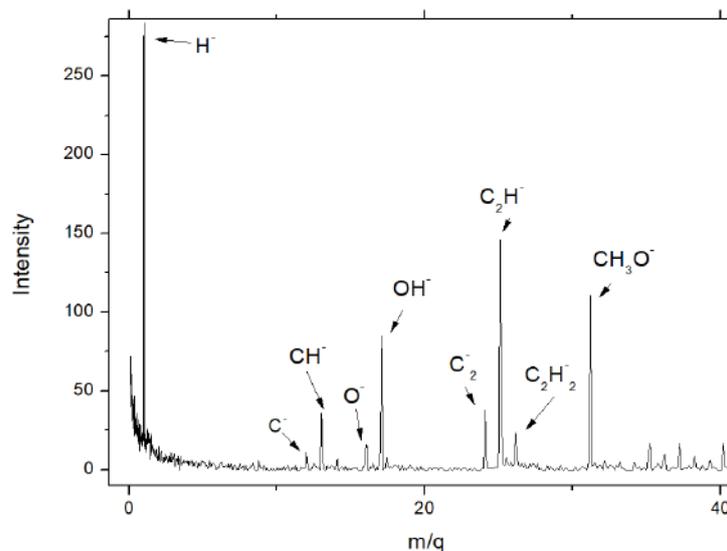


Figura 2.4: Gráfico dos íons negativos dessorvidos do gelo de metanol a temperatura de 120 K no intervalo de $1 \leq m/q \text{ (u/e)} \leq 40$.

2.4.2 SRIM

Na seção das implicações astrofísicas, calculamos o tempo de meia vida do metanol em ambientes espaciais. Para isso, precisamos da seção de choque de destruição das moléculas de metanol no gelo e do poder de frenamento dos fragmentos de fissão do califórnio. Assim, utilizamos dados da literatura junto com o programa SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter).

SRIM é um conjunto de pacotes de software que calcula diversas características do transporte de íons em materiais. Aplicações típicas incluem:

- Parada e Alcance de Íons em Alvos: A maioria dos aspectos da perda de energia de íons em materiais é calculada no SRIM, que significa, traduzido para o português, Parada e Alcance de Íons em Materiais. O SRIM inclui cálculos rápidos que geram tabelas de poder de frenamento (stopping power), alcance e distribuições de dispersão para qualquer íon em um grande intervalo de energia e em qualquer alvo que saibamos a composição dos elementos químicos. Cálculos mais elaborados incluem alvos com configurações complexas de várias camadas.
- Implantação de Íons: Feixes de íons são usados para modificar amostras injetando átomos para alterar as propriedades químicas e eletrônicas do alvo. O feixe de íons também causa danos aos alvos sólidos por deslocamento de átomos. A maioria

dos efeitos cinéticos associados à física desse tipo de interação pode ser encontrada no pacote SRIM.

- **Sputtering:** O feixe de íons pode remover átomos do alvo, em um processo chamado sputtering. O cálculo do sputtering, para qualquer íon dentro de um intervalo de energia, está incluído no pacote SRIM.
- **Transmissão de Íons:** Feixes de íons podem ser rastreados através de camadas de alvo mistas de gás/sólido, como ocorre em câmaras de ionização ou em blocos degradadores de energia usados para reduzir as energias dos feixes de íons.
- **Terapia com Feixes de Íons:** Feixes de íons são amplamente utilizados na terapia médica, especialmente na oncologia por radiação. Aplicações típicas estão incluídas no pacote SRIM.



Figura 2.5: Interface do programa SRIM para calcular o poder de frenamento.

Dessas várias aplicações, foi usada a primeira para gerar tabelas de poder de frenamento (transferência de energia que irá promover os elétrons a níveis mais altos ou a ionização molecular). O programa abre uma janela, como vista da Figura 2.4, para colocar os dados. Foi escolhido o metanol como alvo, selecionando o número e os tipos de átomos dessa molécula, para ser atingido por partículas alfa (Hélio) a uma energia entre 6 MeV e 7 MeV. Depois uma tabela, como a Tabela 2.2, é gerada e nos é fornecido o poder de frenamento nuclear e eletrônico, dE/dx . Note que o dE/dx poder de frenamento nuclear é muito menor que o eletrônico, ou seja, neste caso, podemos ignorar o dE/dx nuclear e usar apenas o dE/dx

Eletrônico, já que é esta transferência de energia que irá promover os elétrons a níveis mais altos ou a ionização molecular.

Tabela 2.2: Tabela gerada a partir do SRIM sobre o metanol ao ser atingido por partículas alfa contendo informações como o poder de frenamento eletrônico (dE/dx Elec.) e o poder de frenamento nuclear (dE/dx Nuclear) .

```

Disk File Name = SRIM Outputs\Helium in Alcohol-Methyl (ICRU-305).txt
Ion = Helium [2] , Mass = 4,003 amu
Target Density = 7,9140E-01 g/cm3 = 8,9235E+22 atoms/cm3
===== Target Composition =====
Atom  Atom  Atomic  Mass
Name  Numb  Percent  Percent
-----
H     1     066,66   012,58
C     6     016,67   037,49
O     8     016,67   049,93
=====
Bragg Correction = -1,57%
Stopping Units = eV / (1E15 atoms/cm2)
See bottom of Table for other Stopping units

Ion  dE/dx  dE/dx  Projected  Longitudinal  Lateral
Energy  Elec.  Nuclear  Range  Stragglng  Stragglng
-----
6,00 MeV  7,448E+00  5,518E-03  57,81 um  2,18 um  1,01 um
6,50 MeV  7,021E+00  5,141E-03  65,55 um  2,45 um  1,11 um
7,00 MeV  6,644E+00  4,814E-03  73,75 um  2,72 um  1,22 um
-----
Multiply Stopping by      for Stopping Units
-----
8,9235E-01                eV / Angstrom
8,9235E+00                keV / micron
8,9235E+00                MeV / mm
1,1276E-01                keV / (ug/cm2)
1,1276E-01                MeV / (mg/cm2)
1,1276E+02                keV / (mg/cm2)
1,0000E+00                eV / (1E15 atoms/cm2)
8,8040E-02                L.S.S. reduced units

```

Com o conhecimento da metodologia e com as ferramentas do Origin e do SRIM a disposição, foi possível adquirir resultados que serão vistos a fundo no próximo capítulo.

Capítulo 3

Resultados e discussões

Neste capítulo discutiremos os resultados dos experimentos feitos, como os íons observados, a intensidade de certos íons e os clusters de metanol detectados. Também veremos a influência da temperatura pra esses clusters de metanol e também para o tipo de gelo formado. No final do capítulo é discutido, também, sobre os possíveis caminhos de quebra do metanol.

3.1 Dessorção iônica

Os dados coletado foram dos íons negativos dessorvidos do gelo de metanol após interação com fragmentos de fissão de califórnio. Já que este trabalho investiga a degradação do metanol (CH_3OH), os íons formados serão constituídos somente de carbono, hidrogênio e oxigênio. Com isso, pode-se esperar alguns íons derivados de combinações desses três elementos. Assim, foi possível montar tabelas com sugestões de íons dessorvidos do gelo de metanol de acordo com a razão m/q que apareceram nos espectros.

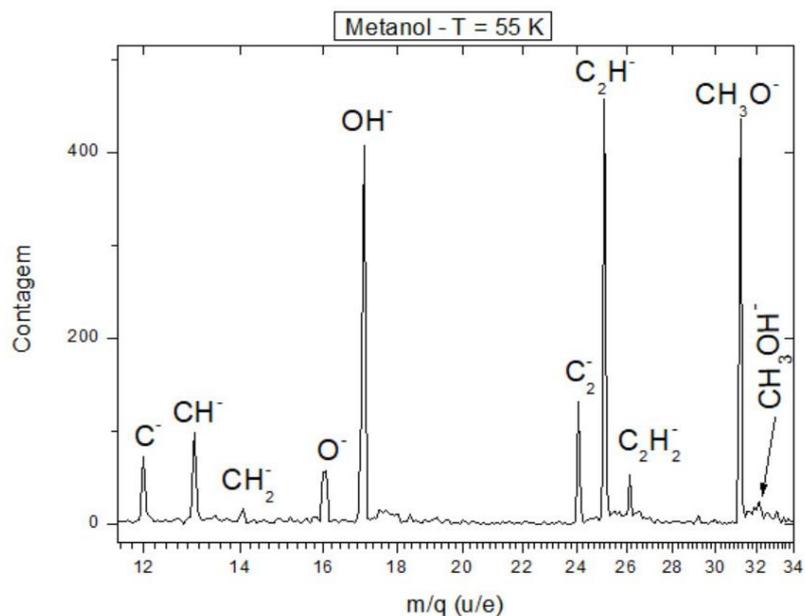


Figura 3.1: Região de $12 \leq m/q \text{ (u/e)} \leq 34$ do espectro de íons negativos dessorvidos do gelo de metanol a temperatura de 55 K.

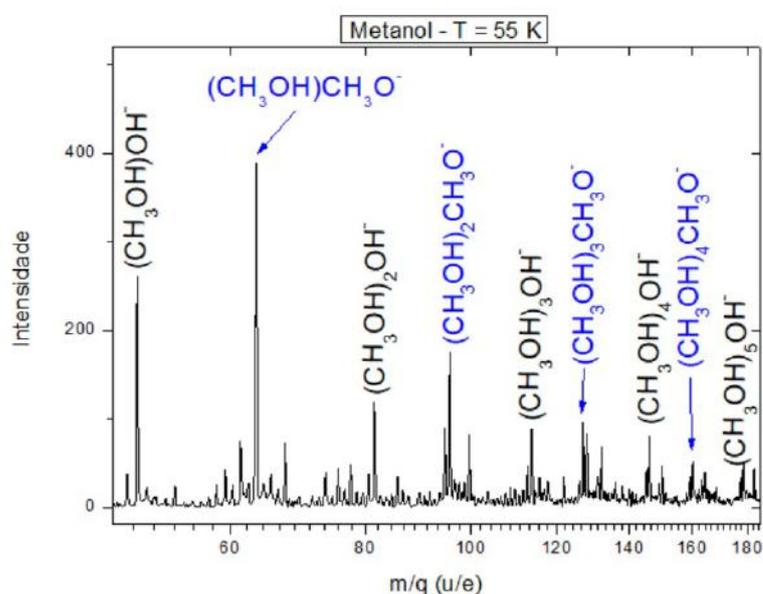


Figura 3.2: Região de $47 \leq m/q \text{ (u/e)} \leq 182$ do espectro de íons negativos dessorvidos do gelo de metanol a temperatura de 55 K.

A Figura 3.1 mostra a região de $12 \leq m/q \text{ (u/e)} \leq 34$ no espectro de íons negativos dessorvidos do gelo de metanol a temperatura de 55 K, enquanto a Figura 3.2 mostra a região de clusters iônicos. A partir destas figuras, percebe-se que foram formados tanto fragmentos

de metanol (espécies com $m/q < 32$ u/e) como também clusteres (espécies com $m/q > 32$ u/e). Tais clusteres são formados por uma ou mais moléculas de metanol atachadas a um íon negativo que, em geral, foi desorvido em abundância. As tabelas 3.1 e 3.2 mostram a razão massa/carga dos íons na primeira coluna e os íons sugeridos na segunda coluna. Em alguns casos, mais de um tipo de íon pode ser formado, mas o experimento não fornece resolução suficiente para diferenciá-los. Neste caso, todos íons possíveis serão apresentados na segunda coluna.

Tabela 3.1: Possíveis íons desorvidos do gelo de metanol dentro do intervalo de $1 \leq$ massa/carga ≤ 50 .

m/q	Possíveis íons
1	H^-
12	C^-
13	CH^-
14	CH_2^-
16	CH_4^- e/ou O^-
17	OH^-
24	C_2^-
25	C_2H^-
26	$C_2H_2^-$
31	CH_2OH^-
32	CH_3OH^-
34	$(CH_3OH)_2^-$
35	$(CH_3OH)_3^-$
40	C_2O^-
41	C_2OH^-
42	$C_2HOH_2^-$
43	$C_2H_2OH^-$
45	$(CH_3OH)CH^-$ e/ou $COOH^-$
46	$CH_3CH_2OH^-$ e/ou $HCOOH^-$
48	$(CH_3OH)O^-$
49	$(CH_3OH)OH^-$
50	$(C_2H_5OH)OH^-$ e/ou $(CH_3OH)_2O^-$

Tabela 3.2: Possíveis íons desorvidos do gelo de metanol dentro do intervalo de $51 \leq$ massa/carga ≤ 99 .

51	$(CH_3OH)_3O^-$
52	C_3O^-
53	C_3OH^-
57	$C_3H_5O^-$
58	$C_3H_6O^-$
59	$CH_3CH_2CH_2O^-$ e/ou CH_3COO^-
60	$CH_3CH_2CH_2OH^-$ e/ou CO_3^-
61	$(CH_3OH)HCO^-$

63	$(\text{CH}_3\text{OH})\text{CH}_3\text{O}^-$
64	$(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$
65	C_4OH^- e/ou $(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}^-$
66	C_4HOH^- e/ou $(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}_2^-$
67	$\text{C}_4\text{H}_2\text{OH}^-$ e/ou $(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}_3^-$
76	$(\text{CH}_3\text{OH})\text{CO}_2^-$
81	$\text{C}_5\text{H}_4\text{OH}^-$ e/ou $(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{OH}$
82	$\text{C}_5\text{H}_5\text{OH}^-$ e/ou $(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}^-$
83	$\text{C}_5\text{H}_6\text{OH}^-$ e/ou $(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}_3\text{O}^-$
93	$(\text{HCOOH})_2\text{H}^-$ e/ou $\text{CH}_6\text{H}_4\text{OH}^-$ e/ou $(\text{CH}_3\text{OH})\text{HCO}^-$
95	$\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}^-$ e/ou $(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{CH}_3\text{O}^-$
96	$\text{C}_6\text{H}_7\text{OH}^-$
97	$\text{C}_6\text{H}_8\text{OH}^-$ e/ou $(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{H}^-$
98	$\text{C}_6\text{H}_9\text{OH}^-$ e/ou $(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{H}_2^-$
99	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OH}^-$ e/ou $(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{H}_3^-$

Os íons dessorvidos com maior intensidade na região de massa carga menor do a espécie mãe ($m/q < 32$) são, em ordem decrescente: H^- ($m/q = 1$), C_2H^- ($m/q = 25$), CH_3O^- e/ou CH_2OH^- ($m/q = 31$), OH^- ($m/q = 17$) e CH^- ($m/q = 13$). O íon de m/q 14 tem uma intensidade muito fraca e o de m/q 15 é inexistente. Íon de m/q 26, é bem menos intenso do que o m/q 25 e não existem íons de massa carga no intervalo de 27 até 30 u/e. Isso sugere que a quebra do metanol por raios cósmicos forma preferencialmente, mas não exclusivamente, fragmentos com número ímpar de prótons e número par de elétrons. Essa é uma tendência que também foi encontrada nos espectros de íons positivos dessorvidos de metanol utilizando

FF do califórnia (Andrade et al. 2009). Embora a instabilidade molecular pareça ser alcançada com número par de elétrons, fragmentos com número ímpar de elétrons foram observados nos espectros de íons positivos, como o $\text{CH}_{\square}^{\square}$ e $\text{C}_2\text{H}_{\square}^{\square}$ e negativos, como $\text{C}_{\square}^{\square}$, mas são menos abundantes.

Uma vez que o oxigênio tem uma tendência a receber elétrons (já que ele é um ametal) enquanto o metano não, sugerimos que a $m/q = 16$ seja devido ao ânion O^- e não ao $\text{CH}_{\square}^{\square}$. Essa sugestão é reforçada pelo fato de que o CH_4 neutro foi observado no estudo de espectroscopia no infravermelho de metanol puro a temperatura de 10 K irradiado por íons de He^+ com energia de 3 keV e por elétrons de 5 keV (Palumbo, Castorina & Strazzulla 1999; Bennett et al. 2007), ou seja, o CH_4 dessorve preferencialmente neutro ou positivamente ionizado. No entanto, experimentos de dessorção iônica positiva simulando raios cósmicos

impactando em metanol a temperatura de 55 K mostraram que a $m/q = 16$ seria principalmente devido ao O^+ (Andrade et al. 2009). Desta forma, concluímos que se o CH_4 é dessorvido, ele sai preferencialmente neutro ou positivamente ionizado.

Outro ponto interessante é perceber que a ausência de íons negativos com m/q de 27 até 30 u/e sugere que a ligação C-O é fortemente influenciada pelo impacto de raios cósmicos em gelo de metanol, pois fragmentos como CO^- , HCO^- e $HCOH^-$ não são observados no espectro. A ligação C-O se mantém apenas caso haja protonação (no caso dos cátions) ou desidrogenação única (no caso dos ânions). Caso a molécula perca mais de um hidrogênio, não haverá a formação de íons negativos nesta região do espectro. Em adição, a alta abundância de OH^- reforça essa conclusão.

A espécie mãe é fracamente percebida na forma iônica. Este fato também foi observado para o caso da dessorção de íons positivos do metanol por Andrade et al. 2010, sugerindo que ao ser impactado por raios cósmicos, moléculas de metanol preferem protonar e se tornarem íon positivo ou desprotonar e virar um ânion, ao invés de simplesmente perder ou ganhar elétrons.

Dois tipos de clusteres estão bastante presentes nos espectros de íons negativos do gelo de metanol, são: $(CH_3OH)_nOH^-$ e $(CH_3OH)_nCH_3O^-$. Embora outras espécies surjam, estas dominam o espectro na região dos clusteres, mostrando que as moléculas de metanol podem dessorver intactas da fase condensada para a fase gasosa quando atachadas a espécies iônicas. Estes clusteres iônicos são espécies muito reativas que irão facilitar a formação de moléculas mais complexas no meio interestelar, por exemplo, e devem ser levados em conta nos modelos de evolução química dos ambientes espaciais. Algo bastante notável dentro das séries de clusteres é que o padrão de dessorção dos mesmos muda conforme a temperatura do gelo. Essa discussão será feita na próxima seção.

3.2 Efeitos da temperatura e estrutura do gelo

Embora tenha sido discutido até aqui a distribuição de espécies dessorvidas do gelo de metanol a temperatura de 55 K, duas outras temperaturas ($T = 100$ K e 120 K) também foram estudadas afim de se investigar como a temperatura afeta a formação dos íons e do gelo. Comparando essas diferentes temperaturas, a intenção foi verificar a mudança no padrão de

dessorção. Para essa comparação uma normalização foi feita, de forma a dividir o número de íons produzidos no final de cada experimento pelo número de starts que saiu no arquivo de cabeçalho. As figuras 3.3 a, b e c mostram as distribuições de clusteres a diferentes temperaturas com suas barras de erro de 15%. Embora as distribuições sejam diferentes entre si para temperaturas diferentes, as distribuições para ambos os clusteres, $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{CH}_3\text{O}^-$ e $(\text{CH}_3\text{OH})_m\text{OH}^-$, são muito parecidas para as mesmas temperaturas, principalmente na região de m e n maiores do que 2. Isso sugere que a distribuição segue o padrão de dessorção que depende unicamente do padrão de dessorção das moléculas de CH_3OH e não dos íons atachados a elas.

Outro ponto interessante vem do fato de que o padrão de dessorção dos clusteres mudaram com a temperatura (Figura 3.4). Quanto maior a temperatura do gelo, há uma tendência de maior dessorção de clusteres. Essa mudança no padrão de dessorção do gelo é ser previsível, visto que a temperaturas mais baixas, a energia cinética das moléculas é menor e sua agitação diminui. Logo, a intensidade de dessorção deve ser menor também, conforme podemos verificar.

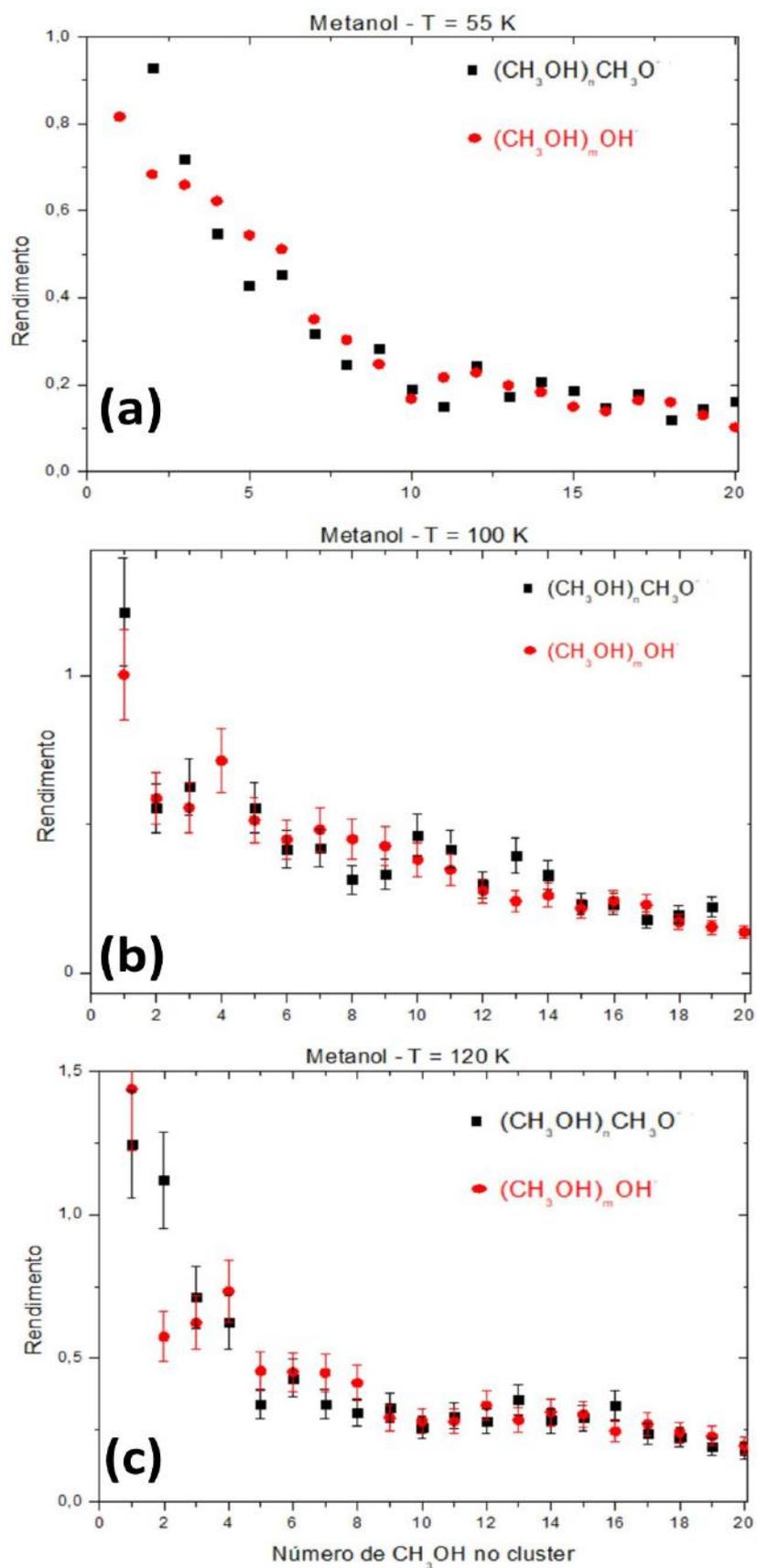


Figura 3.3 Distribuição dos clusters desorvidos do gelo de metanol a diferentes temperaturas.

O rendimento desses gráficos representa a divisão da intensidade total dos íons dividido pelo tempo em que o detector ficou ligado, sendo assim um método para observar melhor a diferença entre os clusters e as diferentes temperaturas.

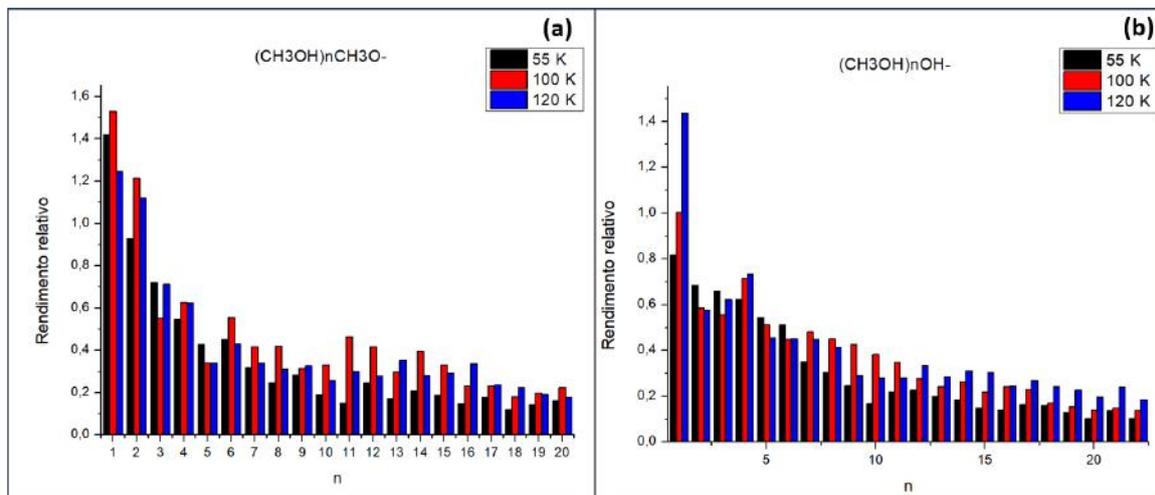


Figura 3.4: Distribuição da desorção dos clusters de $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{CH}_3\text{O}^-$ e $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{OH}^-$ nas temperaturas de $T = 55 \text{ K}$, 100 K e 120 K .

Esse comportamento pode ser explicado também pelo tipo de estrutura do gelo, já que gelos possuem diferentes estruturas as quais mudam sua organização molecular de acordo com a temperatura de formação. Em temperaturas mais altas (120 K), o gelo está em sua forma cristalina. Nesse tipo de gelo as moléculas estão mais organizadas, pois puderam difundir na superfície antes de formarem uma estrutura ordenada. Para temperaturas mais baixas (55 K), o gelo é do tipo amorfo, onde falta essa organização das moléculas já que elas basicamente não conseguem difundir e então acabam se prendendo umas nas outras, criando essa estrutura amorfa (Debennetti et al, 2003). A Figura 3.5 mostra a diferença de estrutura entre gelos cristalinos e amorfos.

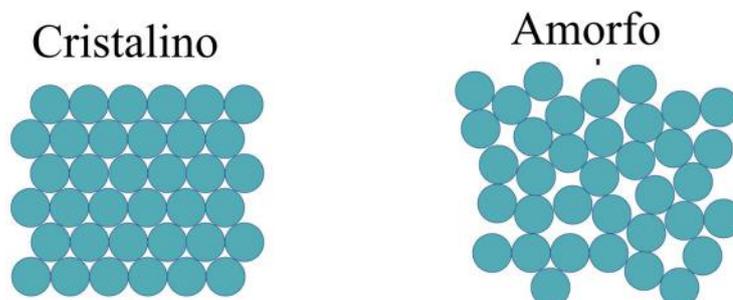


Figura: 3.5: Representação da organização molecular dos gelos cristalino e amorfo. <https://theskyisnotthelimit.org/building-34/2022/03/27/my-first-ice> .

Na série de clusters do $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{CH}_3\text{O}^-$ o rendimento foi maior em 100 K, entretanto na série do $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{OH}^-$ os maiores rendimentos foram em 120 K, mostrando mais uma vez a dependência da temperatura na distribuição dos clusters.

3.3 Caminhos de quebras

Após a coleta de todos esses dados, foram pensados possíveis caminhos de quebra do metanol. Esses caminhos levam em conta, também, os íons positivos, os quais tive acesso aos dados devido aos artigos e trabalhos em congressos publicados pelo grupo.

Para esta discussão, utilizamos o espectro de metanol a $T = 55$ K, já que os dados de íons positivos são para gelos a esta temperatura e por ser esta uma temperatura representativa de algumas regiões do MI. Normalizando os dados dos íons positivos e negativos a 55 K, foi possível calcular a probabilidade do metanol de se quebrar em cada um desses íons. A probabilidade foi calculada a partir da intensidade total até os íons com m/q 31 e depois dividida pela intensidade de cada um desses íons. Com isso, foram estimados os caminhos com probabilidade mais alta. A tabela 3.3 mostra estes possíveis caminhos. Entre parênteses está o rendimento das espécies consideradas obtidas a partir de seus espectros.

Tabela 3.3: Possíveis caminhos de quebra mais prováveis para o gelo de metanol a $T = 55$ K.

$\text{CH}_3\text{OH}^+ \rightarrow \text{C}^- (2,2\%) + \text{H}_3\text{O}^+ (21,3\%) + \text{H}^+ (20,6\%)$
$\text{CH}_3\text{OH}^+ \rightarrow \text{C}^+ (3,8\%) + \text{H}_3\text{O}^+ (21,3\%) + \text{H}^- (17,3\%)$
$\text{CH}_3\text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^- (23,5\%) + \text{H}^*$
$\text{CH}_3\text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^- (23,5\%) + \text{H}^+ (20,6\%)$
$\text{CH}_3\text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_2^+ (2,2\%) + \text{H}^- (17,3\%) + \text{OH}^- (17,4\%)$
$\text{CH}_3\text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_2^* + \text{H}^+ (20,6\%) + \text{OH}^- (17,4\%)$
$\text{CH}_3\text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_2^- (0,7\%) + \text{H}^+ (20,6\%) + \text{OH}^- (17,4\%)$
$\text{CH}_3\text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{OH}^- (17,4\%)$
$\text{CH}_3\text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_3^+ (9,7\%) + \text{OH}^- (17,4\%)$
$\text{CH}_3\text{OH}^+ \rightarrow \text{CH}_2^+ (2,2\%) + \text{H}^+ (20,6\%) + \text{OH}^- (17,4\%)$

É perceptível que os caminhos de quebra com maiores probabilidades são aqueles onde o metanol se quebra dando origem para CH_3O^- e OH^- , que são justamente os clusters mais abundantes encontrados, o que justificaria essa probabilidade tão alta.

Vale ressaltar que espécies neutras não possuem seus rendimentos, pois para encontrá-los, seria preciso outro tipo de experimento envolvendo espectroscopia de massa do tipo quadrupolo. Ainda assim, é possível que elas sejam resultado da quebra devido ao processo de ionização (G. A. Cruz-Diaz et al, 2012).

Outros caminhos de quebra com probabilidade razoável, mas ainda assim importantes, são aquele em que o metanol se quebra dando origem a H_2O^+ . Tais reações podem ser vistas na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Caminhos de quebra do metanol que dão origem a H_2O^+ .

$\text{CH}_3\text{OH}^+ \rightarrow \text{C}^+ (3,8\%) + \text{H}^- (17,3\%) + \text{H}_2\text{O}^+ (2,9\%) + \text{H}^*$
$\text{CH}_3\text{OH}^+ \rightarrow \text{C}^- (2,2\%) + \text{H}^+ (20,6\%) + \text{H}_2\text{O}^+ (2,9\%) + \text{H}^*$
$\text{CH}_3\text{OH}^+ \rightarrow \text{C}^- (2,2\%) + \text{H}_2^+ (5,8\%) + \text{H}_2\text{O}^+ (2,9\%)$

Isso mostra que o metanol, sem nenhuma mistura de outros elementos, pode gerar água a partir de quebras. Assim, da mesma forma que a hidrogenação de CO forma metanol, a quebra desta molécula devido ao impacto de raios cósmicos pode devolver água para o ambiente.

Capítulo 4

Implicações astrofísicas

4.1 Tempo de meia-vida e seção de choque de destruição

O tempo de meia-vida de uma molécula ($\tau_{1/2}$) é o tempo necessário para que metade de uma determinada quantidade de moléculas seja consumida, sendo destruída. Esta grandeza depende da seção de choque de destruição da molécula devido a agentes ionizantes e do fluxo destes agentes ionizantes. A seção de choque de destruição é uma medida que quantifica a chance de um evento particular acontecer quando uma forma de radiação ou partículas ionizantes interagem com uma espécie molecular quebrando-a em fragmentos menores. Há algumas formas de calcular a seção de choque de destruição, seja por métodos teóricos, estatísticos, computacionais ou experimentos. Para encontrar a seção de choque de destruição do metanol utilizando fragmentos de fissão do califórnio neste trabalho, foi usada a lei de dependência da seção de choque de destruição (σ_d) com o poder de frenamento eletrônico (dE/dx), também chamado pelo nome em inglês *Stopping power* eletrônico (S_e) (Equação 4.1), a partir dos trabalhos de de Barros et al, 2011 e Andrade et al, 2014. Esta grandeza descreve a perda de energia do projétil conforme ele penetra na amostra.

$$\sigma_d = a \cdot (S_e)^{3/2} \quad (4.1)$$

Em de Barros et al. 2011, os autores montaram o gráfico mostrado na Figura 4.1 (exceto pelo ponto vermelho) a partir de dados obtidos no artigo e outros da literatura. Levando em conta a lei de potência utilizada por eles, pudemos colocar mais um ponto no gráfico. Para isso,

consideramos que o decaimento do califórnio 252 gera 97% de emissão de partículas alfa com energia de 6 MeV. Utilizando o SRIM, pudemos encontrar o S_e do He a 6 MeV em metanol. Os valores encontrados foram $S_e = 44,69 \times 10^{-15} \text{ eV/molécula/cm}^2$ (para o stopping power eletrônico) e $S_n = 0,0331 \times 10^{-15} \text{ eV/molécula/cm}^2$ (para o stopping nuclear), indicando que nesta energia, o efeito do S_n é consideravelmente desprezível. A partir deste valor, pode-se encontrar a seção de choque de destruição do metanol, que foi de $\sigma_d = 9 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$.

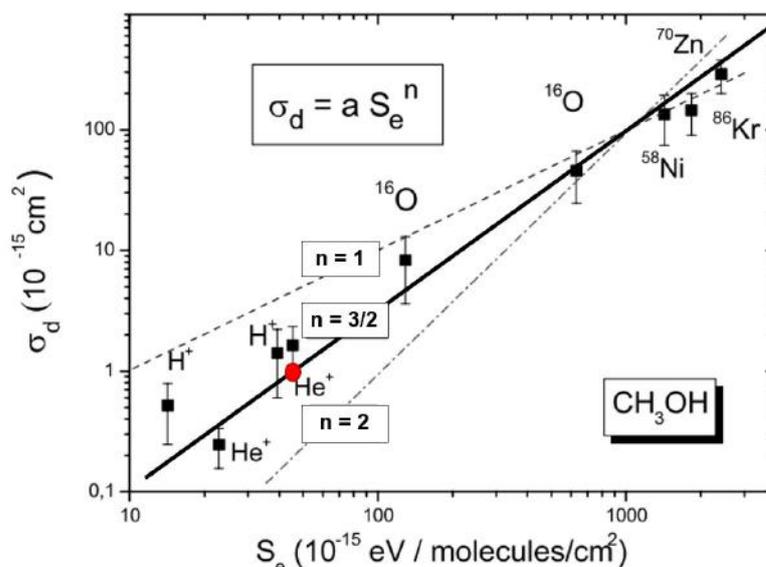


Figura 4.1: Dependência da seção de choque de destruição do metanol com o poder de frenamento eletrônico. O ponto vermelho é para os íons de hélio de 6 MeV. (Adaptado de de Barros et al. 2011).

Tendo a seção de choque de destruição do metanol, podemos estimar o tempo de meia-vida ($\tau_{1/2}$) a partir de dados sobre o fluxo de partículas Φ no meio interestelar adquiridos de Shen et al, 2004.

Como foi usado o Hélio com energia média de cerca de 6 MeV, o valor da densidade de fluxo Φ é cerca de $6 \times 10^{-4} \text{ partículas.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (Shen et al, 2004). Com isso, substituímos os valores da densidade de fluxo Φ e da seção de choque de destruição do metanol σ na formula do tempo de meia-vida (Equação 4.2), encontrando um tempo de meia-vida aproximado de $\tau_{1/2} = 1,3 \times 10^{18}$ segundos, ou $4,1 \times 10^{10}$ anos. Este é um valor muito alto, mas tem-se que ter em mente que foram considerados apenas os efeitos das partículas alfa de 6 MeV. Se considerarmos diferentes tipos de íons em diferentes intervalos de energias, esse valor cairá bastante. Barros et al, encontraram, considerando o fluxo de He no MIE com

energias/nucleon que variavam no intervalo de 10^{-3} até 10^3 MeV/nucleon, um valor de 6×10^{16} s e considerando íons de H, He, C, O, e Fe, encontraram valores da ordem de 10^{14} s. Também consideramos o íon de ^{98}Te com energia de 100 MeV, já que este é um dos fragmentos de alta massa mais abundantes na fissão do califórnio. Neste caso, os valores encontrados foram: $S_e = 4070 \times 10^{-15}$ eV/molécula/cm² e $S_n = 2,462 \times 10^{-15}$ eV/molécula/cm² e a seção de choque foi de aproximadamente $\sigma_d = 1 \times 10^{-12}$ cm².

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\sum_k \int \Phi_k(E) \sigma_{d,k}(E) dE}$$

(4.2)

Tecnécio é um íon formado em estrelas de alta massa e sua abundância no MIE é difícil de ser estimada. Desta forma utilizamos um limite superior estimado utilizando a abundância de ferro no MIE, mas deve-se ter em mente que este valor é acima do que o esperado. Assim, para Tc com massa 98, o qual possui uma energia de aproximadamente 1 MeV/nucleon, o fluxo seria de aproximadamente 6×10^{-6} partículas/cm²s e o tempo de meia vida de $\tau_{1/2} = 3 \times 10^9$ anos. É claro que considerando um intervalo de energia mais realístico, os tempos de meia vida chegariam a um valor bem menor. Mesmo assim, podemos sugerir que ele seja alto o suficiente para manter a abundância de metanol alta em alguns ambientes espaciais, sendo o segundo gelo mais abundante, tendo uma abundância de até 30% relativa à água (Dartois et al. 1999).

Uma outra tendência que foi verificada neste trabalho é que o efeito de íons pesados, como o Tc, na destruição das moléculas de metanol no gelo é maior do que o efeito dos íons leves, como o He, mesmo levando em conta o baixo percentual de íons pesados em comparação com os leves, tanto no MIE quanto na fissão do califórnio.

Uma vez em posse da seção de choque de destruição do metanol e do fluxo de partículas, podemos estimar o tempo de meia vida em qualquer ambiente.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, foram simulados em laboratório os processos de ionização e dessorção em amostras de gelo de metanol. As amostras foram expostas a agente ionizante vinda dos fragmentos de fissão do Californio-252, para simular os efeitos de raios cósmicos proveniente de um ambiente astrofísico. Tais amostras eram gelos de metanol a temperaturas de $T = 55\text{ K}$, 100 K e 120 K .

Usando a técnica de Espectrometria de Massas por Tempo de Vôo (TOF-MS) foi possível identificar quais íons estavam sendo dessorvidos desse gelo, assim como foi possível medir o rendimento de cada um em cada caso. Desta forma, foi possível identificar o padrão de dessorção do gelo de metanol para diferentes temperaturas, de acordo com o tipo de gelo amorfo ou cristalino. A partir destes resultados, e de resultados da literatura utilizando espectros de TOF-MS de íons positivos dessorvidos de gelo de metanol, foi possível sugerir caminhos de quebra para o metanol condensado no meio interestelar e ambientes onde íons energéticos estão presentes. Para isso, utilizamos o gelo a $T = 55\text{ K}$. Desses caminhos de quebra do metanol, os mais prováveis se quebravam originando CH_3O^- e OH^- , sendo essa alta probabilidade justificável pelo fato de que esses íons formavam os clusters encontrados com maiores rendimentos. Além disso, foi notado que o metanol pode se quebrar em H_2O^+ .

Íons da espécie mãe negativamente carregados possuem baixo rendimento em todas as temperaturas, indicando que a molécula de metanol não tende a receber elétrons. Além de fragmentos provenientes da quebra do metanol, foram também observados clusteres de $(\text{CH}_3\text{OH})_m\text{CH}_3\text{O}^-$ e de $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{OH}^-$, com m e n chegando a valores tão altos quanto 20 unidades de metanol. O tipo de gelo, o qual varia com a temperatura, influencia no padrão de dessorção destes clusters. Quanto maior a temperatura do gelo, há uma maior tendência de dessorção. Isso está associado ao fato de que a temperaturas mais baixas, a energia cinética das moléculas é menor e a sua agitação diminui, diminuindo a intensidade da dessorção. As distribuições de clusteres são diferentes para temperaturas diferentes, entretanto,

considerando a mesma temperatura, não há diferença significativa nas distribuições de $(\text{CH}_3\text{OH})_m\text{CH}_3\text{O}^-$ e de $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{OH}^-$, dentro do erro de 15%, sugerindo que a distribuição segue o padrão de dessorção dependente unicamente do padrão de dessorção das moléculas de CH_3OH e não dos clusteres atachados a elas.

Outros tipos de clusteres também estavam presentes, mas com baixa intensidade e com poucos membros na série. Esses resultados indicam que moléculas de metanol podem dessorver intactas da fase condensada para a fase gasosa atachadas a espécies iônicas. Essas espécies são muito reativas podendo haver facilidade na formação de moléculas mais complexas a partir de reação do tipo ion-molécula.

Com o auxílio de dados da literatura (de Barros et al, 2011) e do programa SRIM foi possível calcular o poder de frenamento (stopping power eletrônico) e a seção de choque de destruição do metanol. Uma vez que a seção de choque de destruição é adquirida, o tempo de meia-vida das moléculas no gelo de metanol pode ser calculado em qualquer ambiente espacial onde o fluxo de raios cósmicos seja medido. Desta forma, levando em conta que a quebra do californio-252 gera 97% de partículas alfa, podemos estimar o tempo de meia-vida do metanol em ambientes astrofísicos nos quais ele foi achado devido ao impacto de partículas alfa. A seção de choque de destruição do metanol estimada foi de $9 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ e o tempo de meia vida de aproximadamente $4,1 \times 10^{10}$ anos.

Referências

1. A. L. F. de Barros, A. Domaracka, D. P. P. Andrade, P. Boduch, H. Rothard, E. F. da Silveira, Radiolysis of frozen methanol by heavy cosmic ray and energetic solar particle analogues, RAS, 418: 1363–1374, 2011.
2. A. Klotz; T. Ward; E. Dartois, Molecular complexes theoretical computations between methanol and carbon dioxide and their implications in the interstellar ice mantles, A&A 416: 801-810, 2004
3. Antonio Cardoso, DETERMINAÇÃO DE MANGANÊS EM MINÉRIOS, POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO, USANDO CALIFORNIO-252 COMO FONTE DE NEUTRONS, IEA 434, 1978.
4. Chris J. Bennett, Shih-Hua Chen, Bing-Jian Sun, Agnes H. H. Chang, and Ralf I. Kaiser, ApJ, 660: 1588, 2007.
5. C.J. Shen, J.M. Greenberg, W.A. Shutte, & E.F. van Dishoeck, A&A, 415: 203, 2004.
6. Cornelia Meinert; Pierre de Marcellus; Louis Le Sergeant d’Hendecourt; Laurent Nahon; Nykola C. Jones; Søren V. Hoffmann; Jan Hendrik Bredehöft; Uwe J. Meierhenrich, Photochirogenesis: Photochemical models on the absolute asymmetric formation of amino acids in interstellar space, PoLR, 8: 307-330, 2011

7. D. P. P. Andrade, H. M. Boechat-Roberty, R. Martinez, M. G. P. Homem, E. F. da Silveira, M. L. M. Rocco. Frozen metanol bombarded by energetic particles: Relevance to solid state, 603: 1190-1196, 2009.
8. D. P. P. Andrade, M. L. M. Rocco, H. M. Boechat-Roberty. X-ray photodesorption from metanol ice. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 409: 1289 - 1296, 2010.
9. Diana P. P. Andrade, Ana L. F. de Barros, Jingjie Ding, Hermann Rothard, Philippe Boduch, Enio F. da Silveira, *R. Astron. Soc.* 444: 3792-3801, 2014.
10. Debennetti, Pablo G.; Stanley, H. Eugene. "Supercooled and Glassy Water" . *Physics Today*. 56 (6): 40–46, 2003.
11. E. Dartois, W. Schutte, T.R. Geballe, K. Demyk, P. Ehrenfreund, L. D'Hendecourt, *A&A.*: 342, L32-L35, 1999.
12. E. Mendoza, G. C. Almeida, D. P. P. Andrade, H. Luna, W. Wolff, M. L. M. Rocco, & H. M. Boechat-Roberty. X-ray photodesorption and proton destruction in protoplanetary discs: pyrimidine. *MNRAS*, 433:3440–3452, 2013.
13. E. Janot-Pacheco, H. Boechat-Roberty, C. Lage, E. Picazzio & J.R. Medeiros, *Sociedade Astronômica Brasileira*, 03: 01, 2017.
14. G. A. Cruz-Diaz, G. M. Muñoz Caro, and E. Dartois. "UV Photodesorption of Methanol in Pure and CO-rich Ices: Desorption Rates of the Intact Molecule and of the Photofragments.", *The Astrophysical Journal* 757, no. 1: 42-52, 2012.

15. G. Perotti, W. R. M. Rocha, J. K. Jørgensen, L.E. Kristensen, H.J. Fraser & K.M. Pontoppidan, Linking ice and gas in the Serpens low-mass star-forming region, *A&A*, 643: A48, 2020
16. Gerhard Ertl. REACTIONS AT SURFACES: FROM ATOMS TO COMPLEXITY, *ACIE*, 47: 3524-3535, 2007.
17. H.J. Fraser & E.F van Dishoeck, *Advances in Space Research*, 33: 14, 2004.
18. Henning T.; Semenov D.; *Chemistry in Protoplanetary Disks*, *ACS*, 12: 9016–9042 2013.
19. J.C. Santos, D.D.P. Andrade, E.F. da Silveira, S. Pilling, H. M. Boechat-Roberty, *UNIVAP*, 33: 38, 2018.
20. J.F. Ziegler, J.P Biersack, U. Littmark, *The Stopping Range of Ions in Solid* (New York: Permagon), 1985.
21. K. I. Oberg. Photochemistry and astrochemistry: photochemical pathways to interstellar complex organic molecules. *ArXiv e-prints*, *ACS*, 17: 9631–9663, 2016.
22. K. I. Oberg, et al. The Spitzer ice legacy: ice evolution from cores to protostars. *ApJ*, 2011.
23. M. E. Palumbo, A. C Castorina & G. Strazzulla, *A&A*, 342: 551, 1999.
24. Martinez, R.. Estudo da Emissão de Íons Estáveis e Metaestáveis (LiF)_nLi⁺ Induzida por Fragmentos de Fissão do ²⁵²Cf. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003.

25. P. EHRENFREUND, SB. CHATNLEY, Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets and Meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth. Annual Review of Astronomy and Astrophysics, v.38 p 427-483, 2000.
26. P. Ehrenfreund, K.M. Menten, From Molecular Clouds to the Origin of Life, ISBN, 3-540-42101-7: 7 - 23, 2002
27. R. Basalgète, R. Dupuy, G. Féraud, C. Romanzin, L. Philippe, X. Michaut, J. Michoud, L. Amiaud, A. Lafosse, J.-H. Fillion & M. Bertin. Complex organic molecules in protoplanetary disks: X-ray photodesorption from methanol-containing ices, A&A, 647: A35, 2021
28. R.D. Macfarlane, Plasma Desorption Ionization Using ^{252}Cf in Mass Spectrometry, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition), Pages 667-675, 2017.
29. Susan Hoban; Dennis C. Reuter,; Michael A. DiSanti; Michael J. Mumma; Richard Elston, Infrared Observations of Methanol in Comet P/Swift-Tuttle, Icarus, 105: 548-556, 1993.