

EFEITOS CAUSADOS POR ELÉTRONS ENERGÉTICOS DO VENTO SOLAR EM GELO DE METANOL - SIMULAÇÃO EM LABORATÓRIO

**Alexandre Bergantini¹, Maria Luiza M. Rocco², Heloísa Maria Boechat-Roberty³,
Caroline Arantes da Silva², Sérgio Pilling¹, Diana Paula P. Andrade¹,**

¹Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento - Laboratório de Física, Universidade do Vale do Paraíba – Univap, Av. Shishima Hifumi, 2911, São José dos Campos, SP, alebergantini@hotmail.com

²Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ.

³Observatório do Valongo, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Ladeira Pedro Antônio 43, Rio de Janeiro, RJ.

Resumo- Neste trabalho estudamos os efeitos do impacto de elétrons energéticos (650 e 1500 eV) em superfícies orgânicas condensadas (gelo de metanol). O metanol é uma das muitas moléculas orgânicas encontradas no meio interestelar, que são de grande interesse para a compreensão dos mecanismos de origem da vida, pois são importantes precursores de espécies pré-bióticas. O metanol é encontrado abundantemente em diversos ambientes astrofísicos, tais como proto-estrelas e cometas. Estes ambientes em geral estão sujeitos à ação de partículas ionizantes, o que contribui para a evolução química destes ambientes. Este trabalho visa simular os efeitos físico-químicos resultantes da ação de feixes de elétrons (similares ao vento estelar) incidindo sobre gelo de metanol, analisando em particular a dessorção de íons decorrentes deste efeito. Os espectros dos íons positivos dessorvidos, obtidos neste trabalho forneceram importantes informações sobre o padrão de fragmentação, e taxas de dessorção relativa, dos íons liberados da superfície congelada da amostra.

Palavras-chave: Astroquímica, Dessorção estimulada por elétrons, Meio Interplanetário, Meio Interstelar, gelo astrofísico simulado.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra - Astronomia

Introdução

Apesar da poeira representar apenas uma pequena fração da matéria difusa no espaço cósmico (cerca de 1 % em massa), sistemas formados por grãos de poeira e gás são de extrema importância nos ambientes astrofísicos. Essa importância advém do fato da superfície dos grãos atuar como catalisador de reações químicas (Whittet 1998). A catálise não só viabiliza a formação de espécies que não poderiam ser produzidas facilmente na fase gasosa de vários ambientes astrofísicos (Pirronello et al 1999, Roser et al. 2001), como enriquece a formação de espécies que são formadas mais lentamente nessa fase. Uma das espécies químicas formadas nestes grãos de poeira interestelar é o metanol (CH₃OH), que condensa na sua superfície. Neste trabalho estudamos os efeitos do impacto de elétrons energéticos (650 e 1500 eV) no metanol condensado em laboratório a temperatura de 142 K, em câmara de ultra-alto vácuo.

Metanol, o mais simples álcool orgânico, é um importante precursor de muitas espécies prebióticas mais complexas, e é encontrado em grãos de poeira interestelar e protoestelar. Esta molécula foi detectada em protoestrelas de alta e baixa massa, tais como W33A e RAFGL 7009,

fazendo do metanol a molécula mais abundante encontrada no estado sólido depois do H₂O nestes objetos (Dartois et al. 1999) O metanol também já foi detectado em cometas, tais como o Hale-Boop (Crovisier 1998).

Todos estes ambientes astrofísicos estão sujeitos a algum tipo de agente ionizante, tais como raios cósmicos, elétrons e fótons. Quando a superfície dos grãos é iluminada por algum tipo de energia ionizante, o gelo de metanol pode se dissociar, produzindo pequenas espécies neutras ou ionizadas, tais como H₂CO, CH₃O, HCO, CO e os átomos H, C e O. Em temperaturas próximas de 50 K, os radicais podem se propagar facilmente, e se associar para formar moléculas maiores e mais complexas, como o ácido acético (CH₃COOH) e o formiato de metila (HCOOCH₃). Em seguida, essas moléculas e íons podem sublimar, por mecanismos de dessorção térmica e não-térmica. Os mecanismos de dessorção não-térmica são estimulados por fótons ou partículas carregadas, que variam de acordo com o ambiente, podendo ser fótons de raios-x, de UV, elétrons e íons com alta ou baixa energia. Cada um desses agentes irá promover um tipo de fragmentação diferente na molécula, gerando diferentes fenômenos no gelo.

Sendo assim, o presente trabalho se concentra nos efeitos causados por elétrons energéticos atuando sobre o gelo de metanol, e analisa a abundância relativa das espécies químicas formadas por este fenômeno. Tal efeito simula a ação de elétrons energéticos do vento solar/estrelar em mantos de gelo ricos em metanol e nos fornece taxas de dessorção relativas das espécies formadas. Em astronomia, as taxas de dessorção de íons são parâmetros importantes, muitas vezes ajustáveis nos modelos de evolução química dos diferentes ambientes astrofísicos, dada a falta de dados de laboratório.

Metodologia Experimental

A investigação de superfícies pode ser feita através da excitação eletrônica e conseqüente dessorção das espécies ou de fragmentos das espécies presentes nestas superfícies, devido à incidência de fótons, elétrons ou íons. Neste trabalho, especificamente, foi feita a simulação dos efeitos da incidência de partículas carregadas (elétrons, semelhantes aos oriundos de ventos estelares) em ambientes astrofísicos de baixa temperatura, tais como grãos interestelares e cometas. Para tanto, foi utilizada a técnica de dessorção de íons estimulada por elétrons (ESD, Electron Stimulated Desorption).

Os dados foram obtidos no Laboratório de Química de Superfícies (LaQuiS), do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UFRJ. Tal experimento fornece informações relevantes sobre a química do sistema em estudo, contribuindo para a compreensão das excitações eletrônicas fundamentais, estruturas e ligações de átomos e moléculas, e para a compreensão dos processos de danos ocasionados por radiações em superfícies (degradação).

Para formação do filme fino, usado para simular o gelo astrofísico, vapor de metanol foi introduzido numa câmara de ultra-alto vácuo (UHV, ultra-high vacuum) a uma pressão de 5×10^{-10} mbar por 12 minutos. Assim, o filme foi formado *in situ*, em regime de multi-camadas. A atmosfera da câmara foi monitorada antes e durante a dosagem, para garantir que o metanol tenha sido introduzido corretamente na câmara para condensação do filme.

A condição de UHV (pressão da ordem ou menor do que 10^{-9} mbar) é muito importante para evitar que a possível presença de atmosfera residual contamine a amostra ou cause desvios ou absorção do feixe de radiação.

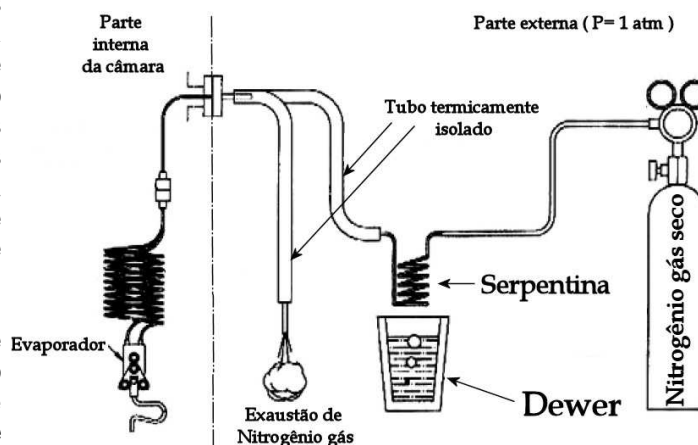
Câmaras de alto-vácuo (até 10^{-7} mbar) possuem atmosfera dominada por moléculas de H_2O (entre 90-95%), além da presença de outros

contaminantes, tais como nitrogênio, oxigênio, argônio e, em menor proporção, gás carbônico, neônio, hélio, metano, criptônio, hidrogênio, óxido nítrico e xenônio (Andrade, 2009)

No interior da câmara, encontra-se um porta-amostra acoplado a um manipulador de nitrogênio. A temperatura alcançada pelo manipulador de nitrogênio chegou a 142 K. Um esquema que mostra o sistema de resfriamento com nitrogênio líquido usado no LaQuiS é mostrado na Figura 1.

Ao encontrar o substrato resfriado pelo nitrogênio líquido, o gás de metanol, admitido na câmara de UHV, condensa, criando um filme fino da amostra a ser analisada.

Figura 1- Esquema mostrando o sistema de resfriamento com nitrogênio líquido usado no LaQuiS para formação dos filmes finos *in situ*.



Os fragmentos ionizados dessorvidos da amostra são acelerados por até um tubo de vôo (TOF, Time-of-flight) livre de campo. Após atravessar o TOF, os íons são detectados por dois micro-channel plates (MCP). O resultado final sai na forma de espectros, que após calibração (tratamento dos dados) nos fornece informações a cerca da razão massa/carga (m/q) do íon e sua abundância.

Os princípios nos quais a técnica de TOF-MS (espectrometria de massa por tempo de vôo) se baseia são simples, baseados apenas nas leis da mecânica e eletromagnetismo clássicos, e levam em consideração o fato de que íons de diferentes massas levam tempos diferentes para chegar ao detector, quando são dessorvidos simultaneamente, e estão sujeitos a mesma diferença de potencial elétrico.

Resultados

Para compreender o caminho químico desde átomos e íons até as moléculas prebióticas, é necessário antes entender como as espécies

precursoras são formadas. Portanto, neste trabalho foram verificados os perfis de fragmentação e sobrevivência do metanol na fase condensada, empregando elétrons com energia de 650 e 1500 eV, simulando assim os efeitos causados por elétrons do vento estelar em gelos astrofísicos.

Para uma visão geral, a Figura 2 mostra o espectro de íons positivos dessorvidos no intervalo de m/q de 1 até 34 u/e, obtido a partir do impacto de elétrons com energia de 650 e 1500 eV, na superfície condensada de metanol a 142 K.

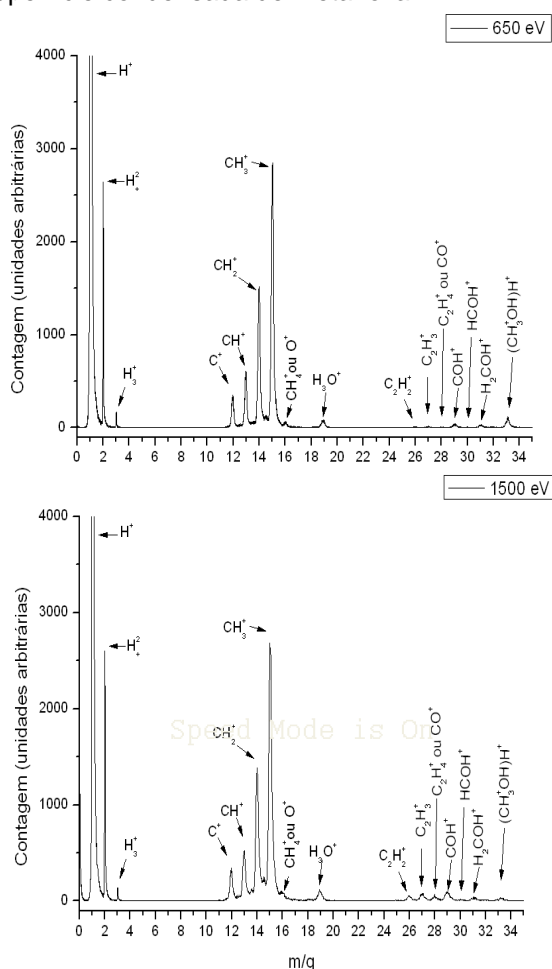


Figura 2: Espectro de massa do metanol condensado a 142 K usando a técnica de ESD, nas energias 650 eV (acima) e 1500 eV (abaixo).

A Figura 3 mostra um histograma no qual aparecem os rendimentos das espécies dessorvidas em duas energias diferentes (650 eV e 1500 eV). Como pode ser observado, o rendimento total de íons dessorvidos devido ao impacto dos elétrons de 1500 eV é maior do que no caso da interação dos elétrons menos energéticos (650 eV) com o gelo de metanol.

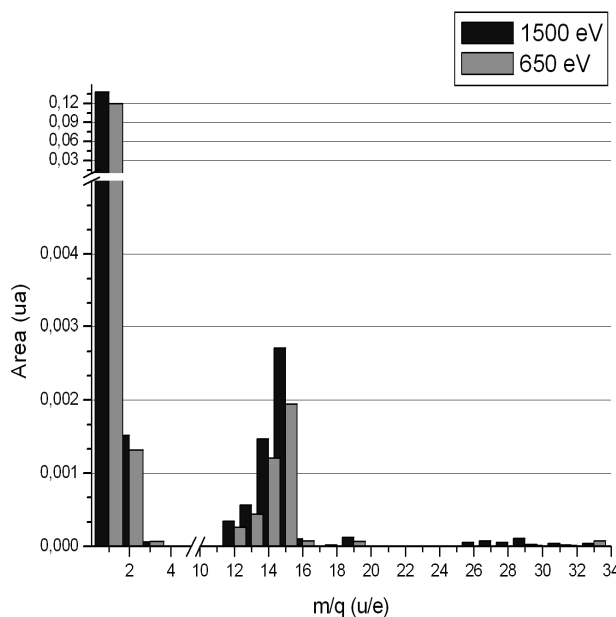


Figura 3: Histograma da abundância de íons dessorvidos, de acordo com a massa carga, para energias de 1500 e 600 eV

Na energia de 650 eV, apenas o íon de $m/q = 34$, provavelmente o íon $(CH_3OH)_2H^+$, teve um rendimento maior do que na energia de 1500 eV.

A Tabela 1 mostra os rendimentos dos fragmentos dessorvidos para metanol a 142 K, irradiados por elétrons de 1500 eV. Com exceção do H^+ e H_2^+ , os íons mais intensos foram os da série CH_n^+ , com $0 \leq n \leq 3$. Fragmentos com $m/q > 15$ u/e apresentam baixa intensidade em ambas as energias, contudo, foi encontrada uma variedade de íons positivos pouco intensos até a massa carga $m/q = 65$ u/e, correspondendo ao $(CH_3OH)_2H^+$, o qual faz parte de uma série de cluster do metanol. Entretanto, como a intensidade do íon $(CH_3OH)_2H^+$ é muito fraca, não medimos seu rendimento.

Não é esperado que espécies duplamente carregadas se formem em superfície, visto que a neutralização concorre com o processo de dessorção. Entretanto, $m/q 8,0$ u/e (O^{++}) foi encontrada no nosso espectro de ESD, mas seu rendimento não foi medido devido à baixa intensidade.

m/q	Rendimento relativo (%)	Íons Sugeridos
1	94,95987	H^+
2	1,04186	H_2^+
3	0,04474	H_3^+
6	~0,000	C^{++}
8	~0,000	O^{++}
9,5	~0,000	H_3O^{++}
12	0,23567	C^+
13	0,38696	CH^+

14	1,00759	CH ₂ ⁺
15	1,85752	CH ₃ ⁺
16	0,07283	CH ₄ ⁺ ou O ⁺
18	0,01586	H ₂ O ⁺
19	0,08802	H ₃ O ⁺
24	~0,000	C ₂ ⁺
25	0,00706	C ₂ H ⁺
26	0,03884	C ₂ H ₂ ⁺
27	0,05491	C ₂ H ₃ ⁺
28	0,03651	C ₂ H ₄ ⁺ ou CO ⁺
29	0,07528	COH ⁺
30	0,00981	HCOH ⁺
31	0,02885	H ₂ COH ⁺
32	0,00974	H ₃ COH ⁺ ou CH ₃ OH ⁺
33	0,02809	(CH ₃ OH)H ⁺

Tabela 1: Rendimento relativo, em %, dos íons positivos com m/q < 34 u/e, formados a partir do impacto de elétrons com energia de 1500 eV no metanol condensado.

Discussão

Conforme já foi dito, tanto na energia de 650 eV, quanto na energia de 1500 eV, o H⁺ é o fragmento mais intenso (~94,95%), seguido por m/q = 15 (CH₃⁺), 2 (H₂⁺), 14 (CH₂⁺) e 13 (CH⁺). O íon CH₂⁺ foi observado com maior rendimento dentre os íons dessorvidos nos estudos de Andrade et al (2010) usando a técnica de photon stimulated desorption (PSD) em gelo de metanol. Em seus estudos, o segundo maior rendimento foi devido ao íon H⁺. CH₃⁺ foi também observado nos estudos de Andrade et al (2010), mas com baixo rendimento.

O íon OH⁺ não foi observado em nossos espectros ESD e O⁺ aparece com baixa intensidade. Embora a m/q=16 possa ser devida aos íons O⁺ e CH₄⁺, foi mostrado que CH₄ é mais estável na forma neutra e deve dessorver principalmente desta forma, ou ainda, permanecer na amostra (Andrade et al, 2009). Metano neutro foi observado em estudos de gelo de metanol à 10 K irradiado por He⁺ com energia de 3 keV usando espectroscopia infravermelha (Palumbo, 1999).

A abundância dos íons H⁺, CH₃⁺ e ausência do OH⁺ parece sugerir que a interação de elétrons no intervalo de energia estudado aqui favorece a formação de íons devido à quebra C-O. Além disso, OH deve dessorver na forma neutra, aniônica, ou se quebrar, formando O⁻ e H neutro ou ionizado, já que O⁺ é pouco abundante.

Discutimos aqui uma breve comparação com o trabalho de Andrade et al. (2009), no qual foi usada a técnica de PDMS (Plasma Desorption Mass Spectrometry), com bombardeamento de íons altamente energéticos (E ~ 65 MeV, oriundos

da fissão do ²⁵²Cf) simulando o impacto de raios cósmicos em metanol condensado a 56 K. A série (CH₃OH)_nH⁺, com 1 ≤ n ≤ 8 foi observada por Andrade et al (2009), tendo a soma de rendimentos desta série um alto rendimento quando comparada com o rendimento total de íons, sendo (CH₃OH)₂H⁺ o mais intenso fragmento dessorvido. Em nosso espectro usando elétrons com energia de 650 eV, houve fraca formação de (CH₃OH)H⁺ e (CH₃OH)₂H⁺, enquanto que (CH₃OH)₂H⁺ esteve ausente na energia de 1500 eV.

A técnica de PDMS dessorve íons com maior massa carga, incluindo clusters de íons com fórmula geral (CH³OH)_mCH₃OH₂⁺, (CH₃OH)_nHCO⁺, (CH₃OH)_pH₃O⁺, (CH₃OH)_qCH₃⁺ e (CH₃OH)_rH₂O⁺, e m/q variando de 47 à 303 u/e.

Como foi dito anteriormente, cerca de 95% dos íons dessorvidos usando-se ESD são de H⁺, e é difícil a detecção de espécies com m/q ≥ 34. Já no estudo com simulação de raios cósmicos, a abundância dos íons está mais distribuída, e são encontradas espécies com m/q ~ 330.

Conclusões

Neste trabalho, simulamos em laboratório os processos de ionização e fragmentação em gelos da molécula orgânica metanol, exposta a radiação de elétrons energéticos, presente em diversos ambientes astrofísicos. Dentre os principais fragmentos dessorvidos estão o H⁺, CH₃⁺, H₂⁺, CH₂⁺ e H₃O⁺, respectivamente, ou seja, íons com pequena m/q.

A espécie duplamente ionizada (O⁺⁺) foi vista, mas com baixíssima densidade.

É esperado que os resultados mostrados aqui possam vir a ajudar a traçar rotas de fragmentação e caminhos de reação, que poderão ser usados nos modelos de evolução química dos ambientes astrofísicos.

Referências

- ANDRADE, D.P.P, H.M. Boechat-Roberty, R. Martinez, M.G.P. Homemd, E.F. da Silveira, M.L.M. Rocco - Frozen methanol bombarded by energetic particles: Relevance to solid state astrochemistry - Surface Science 603 (2009a) 1190–1196.
- ANDRADE, D. P. P. G. Oliveira, Dessorção iônica induzida em álcoois e ácidos: Relevância para cometas, superfícies planetárias e grãos Interestelares. Tese (Doutorado em Astroquímica), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009b.

- BURROWS, M. D., Ryan, S. R., Lamb Jr. W. E. & Mc Intyre Jr., L. C. - Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71, 4931, 1979.
- CROVISIER, J. Faraday Discussions Articles, 109, 437, 1998.
- DARTOIS, E., Schutte, W., Geballe, T. R., Demyk, K., Ehrenfreund, P., D'Hendecourt, L. Astronomy & Astrophysics 342, L32, 1999.
- KAWANOWA, H., Hanatani, K., Gotoh, y. & Souda, R. Surface Review and Letters, Vol. 10, n. 2 & 3, 271, 2003.
- PIRRONELLO V., Liu, C., Roser, J. E. & Vidati, G., Astronomy & Astrophysics, 344,681, 1999.
- ROSER, J. E., Vidali, G., Manicò, G. & Pirronello, V. Astrophysical Journal, 555, L61, 2001.
- WHITTET, D. C. B. et al. - Astrophysical Journal, 498, L159, 1979.
- PALUMBO M. E., CASTORINA A. C., STRAZZULLA G., 1999, A&A, 342, 551.
- ANDRADE D. P. P., BOECHAT-ROBERTY H.M., PILLING S., DA SILVEIRA E. F., ROCCO M. L. M., 2009, Surface Sci., 603, 3301.