



INSTITUTO DE FÍSICA

Universidade Federal Fluminense

Produção de O_2^+ a partir da fragmentação de CO_2

Ana Beatriz Monteiro de Carvalho

Orientador: Lucas Mauricio Sigaud

Niterói

Agosto de 2023

Universidade Federal Fluminense
Instituto de Física
Curso de Pós-Graduação em Física

Produção de O_2^+ a partir da fragmentação de CO_2

Ana Beatriz Monteiro de Carvalho

Dissertação apresentada à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Lucas Mauricio Sigaud

Niterói
Agosto de 2023

Ana Beatriz Monteiro de Carvalho

Produção de O_2^+ a partir da fragmentação de CO_2

Dissertação submetida ao curso de pós-graduação em Física da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Física.

Aprovada em: 12/09/2023.

BANCA AVALIADORA

Membros titulares

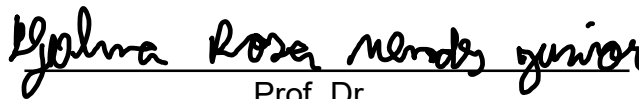


Prof. Dr.
Lucas Mauricio Sigaud
(IF/UFF)

Ana Lucia Ferreira de Barros

Assinado de forma digital por Ana Lucia Ferreira de Barros
Dados: 2023.09.13 17:33:59 -03'00'

Prof^a. Dr^a.
Ana Lucia Ferreira de Barros
(CEFET-RJ)



Prof. Dr.
Djalma Rosa Mendes Júnior
(IF/UFF)

gov.br
Documento assinado digitalmente
NATALIA FERREIRA
Data: 20/09/2023 11:07:30-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a.
Natalia Ferreira
(CEFET-RJ)

Ficha catalográfica automática - SDC/BIF
Gerada com informações fornecidas pelo autor

D278p De Carvalho, Ana Beatriz Monteiro
Produção de O₂ a partir da fragmentação de CO₂ / Ana
Beatriz Monteiro De Carvalho. - 2023.
66 f.: il.

Orientador: Lucas Maurício Sigaud.
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Instituto de Física, Niterói, 2023.

1. Dióxido de carbono. 2. Técnica DETOF. 3. Seção de
choque absoluta. 4. Distribuição de energia. 5. Produção
intelectual. I. Sigaud, Lucas Maurício, orientador. II.
Universidade Federal Fluminense. Instituto de Física. III.
Título.

CDD - XXX

Resumo

Neste trabalho foi feita a análise da molécula de dióxido de carbono, apoiando-se na forte motivação de que esta é uma molécula bastante estudada, devido aos seus impactos na atmosfera terrestre, sua presença em altas concentrações em corpos astrofísicos, como Marte, Vênus, cometas, e satélites em Saturno e Júpiter. Através da técnica DETOF (Delayed Extration Time of Flight), é possível olhar com maiores detalhes para os fragmentos da molécula de CO_2 , resultados da sua fragmentação por impacto de elétrons. Foi determinada a seção de choque absoluta para cada um desses fragmentos, fazendo um comparativo com os dados que se mostravam discrepantes dentro da literatura, mas estendendo a análise para valores de energia de impacto até 800 eV.

Dentre eles, foi reportado também a seção de choque absoluta do fragmento O_2^+ . O resultado obtido neste trabalho diz respeito a produção de oxigênio ionizado (O_2^+) visto pela primeira vez como produto da fragmentação de CO_2 . O argumento para essa conclusão se dá pelo fato de que o fragmento apresenta uma distribuição de energia cinética média de 1,4 eV, o que não era esperado caso a sua produção fosse proveniente da contaminação do ar – apresentaria então uma distribuição de energia térmica de Maxwell-Boltzmann.

Visto que algumas áreas da astrofísica precisam quantificar as observações feitas, ter conhecimento sobre os valores de seção de choque absoluta dos fragmentos moleculares representam um importante papel na compreensão da composição de atmosferas planetárias.

Palavras-chave: dióxido de carbono, técnica DETOF, seção de choque absoluta, distribuição de energia, O_2^+ .

Abstract

In this study, an analysis of the carbon dioxide molecule was conducted, supported by the strong motivation that this is a well-studied molecule due to its impacts on the Earth's atmosphere, its presence in high concentrations in astrophysical bodies such as Mars, Venus, comets, and moons of Saturn and Jupiter. Through the Delayed Extraction Time of Flight (DETOF) technique, it becomes possible to examine the fragments of the CO_2 molecule in greater detail, which result from its fragmentation due to electron impact. The absolute cross-section was determined for each of these fragments, comparing them with data that appeared discrepant within the literature, while extending the analysis to impact energy values up to 800 eV.

Among them, the absolute cross-section of the O_2^+ fragment was also reported. The outcome of this work pertains to the production of ionized oxygen (O_2^+), observed for the first time as a product of CO_2 fragmentation. The rationale for this conclusion is grounded in the fact that the fragment exhibits an average kinetic energy distribution of 1.4 eV, which was not expected if its production originated from air contamination - it would then demonstrate a Maxwell-Boltzmann thermal energy distribution.

Given that certain areas of astrophysics require quantification of the made observations, having knowledge about the absolute cross-section values of molecular fragments plays a significant role in understanding the composition of planetary atmospheres.

Key-Words: carbon dioxide, DETOF technique, absolute cross section, energy distribution, O_2^+ .

Sumário

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 9 |
| 1.1 | Atmosferas Planetárias | 11 |
| 1.2 | Cometas | 15 |
| 1.3 | A Lua de Saturno Rhea | 16 |
| 1.4 | A Molécula de CO_2 | 19 |
| 1.5 | Orbitais moleculares de CO_2 | 21 |
| 1.6 | Fragmentação da molécula de CO_2 | 24 |
| 1.6.1 | Este trabalho | 26 |
| 2 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 28 |
| 2.1 | Montagem experimental | 28 |
| 2.1.1 | A célula gasosa | 29 |
| 2.1.2 | O canhão de elétrons | 30 |
| 2.1.3 | O tubo de voo | 33 |
| 2.1.4 | Detector | 34 |
| 2.2 | Seção de choque | 37 |
| 2.3 | Metodologia utilizada: A técnica DETOF | 38 |
| 3 | MODELO | 42 |
| 3.1 | Região de ionização | 42 |
| 3.2 | Distribuição de energia | 45 |
| 3.3 | Funções distribuição de energia utilizadas | 46 |
| 4 | ANÁLISE DOS DADOS E RESULTADOS | 49 |
| 4.1 | Tomada de dados | 49 |
| 4.2 | Seções de choque absoluta dos fragmentos | 51 |
| 4.3 | Discussão sobre a produção de O_2^+ | 56 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.3.1 | Mecanismo de produção do O_2^+ pelo processo de dupla ionização . . | 56 |
| 4.3.2 | Distribuição de energia do fragmento O_2^+ | 59 |
| 5 | CONCLUSÕES | 61 |
| | REFERÊNCIAS | 63 |

Capítulo 1

Introdução

O dióxido de carbono (CO_2) foi descoberto em 1754 por Joseph Black [1]. Ele demonstrou a absorção de CO_2 através da cal viva (óxido de cálcio) para a forma de giz (carbonato de cálcio), e o inverso deste processo, quando o giz é aquecido. Nomeou o dióxido de carbono como “ar fixo”, uma vez que apresentou-se uma nova concepção: um gás pode estar presente em um sólido. Seu trabalho concedeu a oportunidade de revelar novos gases, principalmente porque os cientistas começaram a considerar o CO_2 como uma substância independente, diferente do ar e contida em muitos sólidos. Black também determinou o papel do dióxido de carbono na respiração em grande escala [1].

A exploração comercial do dióxido de carbono começou com tentativas de produzir água mineral artificial - solução de CO_2 em água -, porque acreditava-se que ela teria propriedades médicas. Por volta de 1770, Torben Bergman, um professor de química, motivado pela cura de sua doença, começou a examinar águas de algumas nascentes para poder produzi-las artificialmente. Simultaneamente, Joseph Priestley, cientista, teólogo e filósofo, também experimentou a solução de dióxido de carbono em água [1,2].

No final do século XIX, Arrhenius¹, entre outros, propuseram que existia uma relação entre o aumento de emissão de CO_2 e o aquecimento climático. Essa ideia desenvolveu-se

¹ Svante August Arrhenius foi um químico sueco. Recebeu o Nobel de Química de 1903, "em reconhecimento dos serviços extraordinários concedidos ao avanço da Química pela sua teoria electrolítica da dissociação" [3].

até o início do século XX com Ångström², ao argumentar que a superposição das bandas espectrais de CO_2 com as de vapor de água, junto à saturação de absorção próxima do centro da banda de $15\ \mu\text{m}$, deixaria pouca margem para efeitos adicionais [5].

Na década de 1820, partindo do trabalho de Joseph Fourier³, cientistas tinham compreendido que os gases na atmosfera poderiam reter o calor recebido do Sol. Segundo Fourier, a energia do Sol na forma de luz visível consegue penetrar facilmente a atmosfera, atingindo a superfície e aquecendo-a, mas o calor não pode escapar com tanta facilidade de volta para o espaço. Isso ocorre devido a absorção dos "raios de calor invisíveis" (radiação infravermelha) pelo ar, que sobem da superfície. Assim, o ar "aquecido" irradia parte da energia de volta para a superfície, possibilitando que ela se mantenha aquecida. Este foi o efeito que mais tarde ficou conhecido como "efeito estufa" [7]. O equilíbrio radiativo global é estabelecido pelo ajuste das temperaturas atmosféricas de modo que o fluxo de radiação de calor que deixa o planeta seja igual ao fluxo solar absorvido [5, 8].

Wenyi Zhong e Joanna D. Haigh realizaram um trabalho em 2013, com o objetivo de investigar como diferentes partes do espectro e distintos gases atmosféricos contribuiriam para o efeito estufa, utilizando cálculos de absorção e emissão de radiação infravermelha pela atmosfera. A conclusão foi que, à medida que a concentração de CO_2 na atmosfera da Terra continuar a aumentar, não haverá saturação na sua absorção de radiação e, portanto, não haverá complacência em relação ao seu potencial para aquecer ainda mais o clima [5].

No laboratório, a molécula de CO_2 é amplamente usada em lasers [9], descargas gasosas e dispositivos de plasma de baixa temperatura [10]. É uma molécula triatômica simples e linear, tornando sua análise simplificada [11]. Desde 1920, contribuições teóricas e experimentais sobre colisões de elétrons com a molécula de dióxido de carbono foram feitas por diversos autores, resultando em um grande número de publicações de artigos. Nas

² Anders Jonas Ångström foi um físico sueco e um dos fundadores da espectroscopia. Foi designada, em sua homenagem, uma unidade de comprimento que corresponde a décima milionésima parte do milímetro, o angstrom ($1\ \text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$) [4].

³ Jean-Baptiste Joseph Fourier foi um matemático e físico francês, celebrado por iniciar a investigação sobre a decomposição de funções periódicas em séries trigonométricas convergentes chamadas séries de Fourier e a sua aplicação aos problemas da condução do calor [6].

últimas décadas, diferentes grupos (Rapp e Englander-Golden [12], Oriente e Srivastava [13], Straub et. al [14], Lindsay e Mangan [15] e Tian e Vidal [16], entre outros) abrigaram medições de ionização por impacto de elétrons de CO_2 . Apesar disso, os dados de seção de choque absoluta para os fragmentos moleculares de CO_2 revelaram uma discrepância significativa entre si. Então, nosso trabalho procurou produzir novas medições de seção de choque absoluta para esses fragmentos, garantindo por meio da técnica implementada, DETOF, que há uma coleta integral dos íons durante o processo. Além disso, apresentaremos a seção de choque absoluta para o fragmento O_2^+ , proveniente de um canal de dupla ionização, até então nunca relatada.

O estímulo para uma investigação mais aprofundada sobre a molécula de CO_2 vai além do seu impacto na Terra. Sua presença massiva nas atmosferas de Vênus e Marte, com mais de 95% de sua composição, torna a molécula uma parte importante do processo de compreensão dos nossos vizinhos planetários, assim como da Lua gelada de Saturno, Rhea, na qual a sonda Cassini detectou uma atmosfera de oxigênio e dióxido de carbono que pode ser favorável ao surgimento de formas de vida. Além disso, o dióxido de carbono também foi identificado em diversos ambientes astrofísicos gelados, como os oceanos congelados de Luas semelhantes a planetas, como Europa (Lua de Júpiter) e Encélado (Lua de Saturno), além de nuvens de gelo presentes em planetas fora do nosso Sistema Solar e em vários cometas distintos.

1.1 Atmosferas Planetárias

Vênus

Vênus é o segundo planeta do Sistema Solar, com uma atmosfera formada a partir de material primordial e com dimensões muito parecidas com a da Terra. Essa atmosfera é extremamente densa, com cerca de cem vezes mais gás do que a atmosfera terrestre. Sua composição gasosa ultrapassa os 90% de dióxido de carbono [17], como ilustrado na Figura 1.

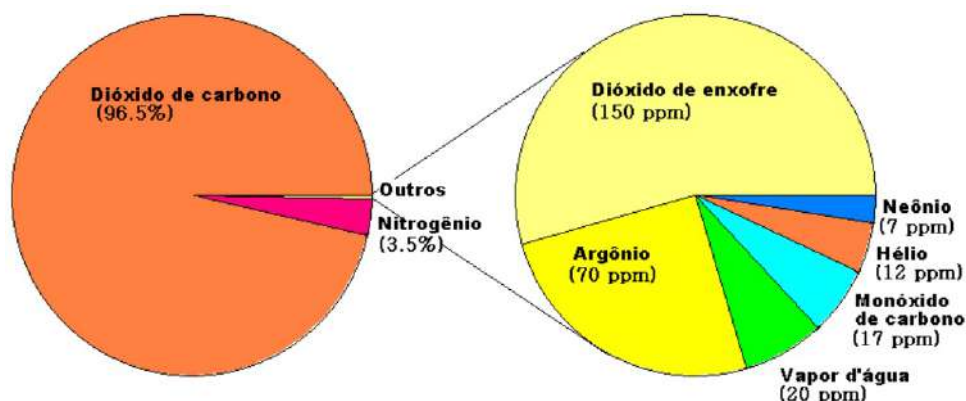


Figura 1 – Composição atual da atmosfera de Vênus (modificada) (imagem: site da NASA).

A pressão superficial de Vênus e suas temperaturas são muito altas, consistindo nas mais altas encontradas no Sistema Solar. Essas temperaturas são resultado de um efeito estufa amplificado. Inicialmente, as atmosferas de Vênus e de Marte têm, aproximadamente, quantidades parecidas de dióxido de carbono. Enquanto na Terra, a maior parte de CO_2 se encontra enterrada na crosta do Planeta, em Vênus, está na própria atmosfera, favorecendo o efeito estufa. Esse efeito intenso contribui para o estudo de caso de possíveis consequências drásticas na alteração climática da Terra.

Um cenário de renovação de interesse tem se estabelecido devido a avanços recentes em pesquisas de astrobiologia, que passaram a considerá-lo como um possível candidato a um ambiente potencialmente habitável, especialmente em suas camadas de nuvens médias. Esta nova perspectiva tem gerado um enorme entusiasmo, sendo respaldado pela empolgação relacionada a diversas missões de exploração já planejadas e agendadas para um futuro próximo, todas orientadas por essa visão promissora [18].

A confluência desses fatores tem fornecido um estímulo vigoroso para conduzir investigações mais detalhadas sobre a atmosfera complexa de Vênus. Especificamente, há um impulso crescente em direção à compreensão da interação da radiação com a molécula de dióxido de carbono (CO_2).

As futuras missões de exploração não apenas prometem revelar mais sobre a natureza das nuvens médias de Vênus, mas também fornecer "insights" valiosos sobre as possibilidades

de habitabilidade nesse planeta. A busca por compreender como a radiação interage com o CO_2 , por exemplo, pode fornecer pistas sobre a presença de processos químicos e físicos que poderiam potencialmente sustentar vida ou fornecer um contexto mais amplo sobre a história e evolução do planeta.

Portanto, a combinação da reavaliação de Vênus como um possível mundo habitável, juntamente com os planos concretos de exploração futura, instigou uma nova onda de pesquisa científica para decifrar os segredos da atmosfera venusiana e suas implicações mais amplas. Esse movimento dinâmico de investigação está destinado a lançar luz sobre os enigmas que envolvem Vênus e a expandir nosso conhecimento sobre a diversidade de mundos presentes no nosso Sistema Solar.

Marte

Povoar Marte têm despertado cada vez mais o interesse do ser humano. Diferente dos outros planetas, Marte é rochoso e não gasoso, e está relativamente mais próximo da Terra. A maior dificuldade na sua habitação seria a falta de água, os altos índices de radiação sobre sua superfície e a pressão atmosférica muito baixa, o que dificultaria a respiração [19].

Estima-se que a atmosfera de Marte é cerca de 100 vezes menos densa do que a da Terra, o que a torna bastante rarefeita e com uma baixa pressão atmosférica sobre a superfície. A composição média da atmosfera marciana traz resultados de anos de estudos, com realizações de diversas missões. Assim, conhecemos cada vez mais sua estrutura, e atualmente sabe-se que sua atmosfera também tem mais de 90% de dióxido de carbono em sua composição, (Figura 2), como no caso de Vênus.

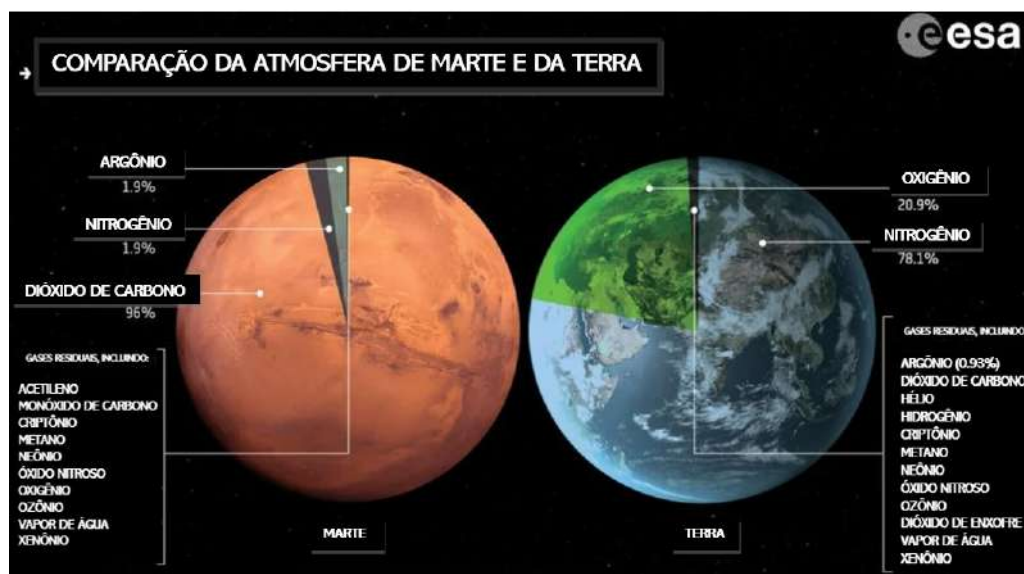


Figura 2 – Comparação da atmosfera de Marte com a da Terra (modificada) (imagem: site da ESA).

A situação se torna ainda mais intrigante ao abordarmos o inventário de moléculas e íons de oxigênio na atmosfera de Marte. Até o momento, essa questão permanece sem uma solução clara e definitiva. A complexidade surge a partir dos modelos atuais que tentam explicar a produção e a subsequente fuga de oxigênio molecular ionizado da atmosfera marciana [20–22].

De acordo com os modelos estabelecidos, a ionização do dióxido de carbono desempenha um papel crucial nesse processo. No entanto, esses modelos não estão alinhados com as medições mais recentes feitas por meio de missões de exploração. A disparidade entre as previsões teóricas e as observações reais destaca a necessidade urgente de um entendimento mais profundo e preciso dos mecanismos atmosféricos que ocorrem em Marte.

A exploração científica do planeta vermelho está, portanto, impulsionando uma reavaliação crítica dos modelos atuais, incentivando a formulação de hipóteses inovadoras e a realização de estudos mais aprofundados para esclarecer os complexos processos que governam a atmosfera de Marte e a interação entre seus componentes moleculares e iônicos.

1.2 Cometas

Além de integrar o Sistema Solar, os cometas representam sua química primordial, porque eles manifestam reservatórios voláteis substanciais [23,24]. Por isso, um estudo da composição dos cometas pode revelar muito sobre a origem do nosso sistema planetário. Atualmente, sabe-se que a estrutura física de um cometa pode ser subdividida em núcleo, cabeleira (ou coma) e cauda, como pode ser visto na Figura 3 abaixo.

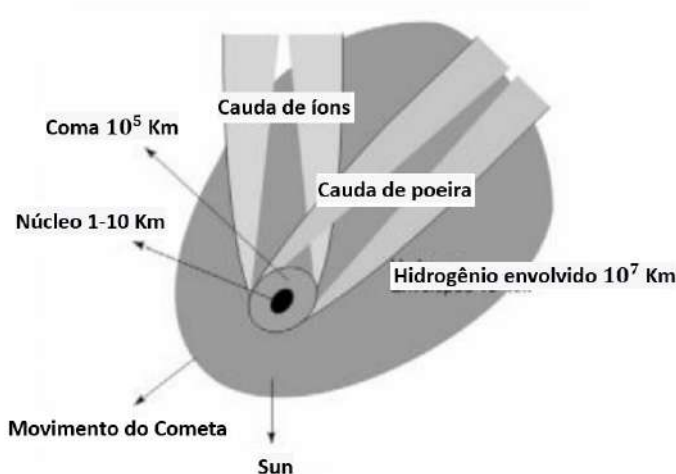


Figura 3 – Ilustração de um Cometa.

Os cometas são geralmente divididos nos principais grupos dinâmicos: os cometas da família de Júpiter ou da Eclíptica (JFCs); os cometas de nuvem de Oort (OCs); e os cometas do tipo Harley (HTCs). Espera-se que os materiais gelados desses cometas tenham propriedades físicas ou químicas distintas, devido às diferenças em seus locais de nascimento e suas evoluções na nebulosa solar [24].

A molécula de dióxido de carbono está entre as moléculas encontradas em abundância nos gelos cometários. Os principais voláteis (H_2O , CO_2 e CO) são os transportadores predominantes de átomos de oxigênio no gelo cometário. Logo, observações dos principais voláteis são relevantes para o estudo da história do ambiente de oxidação na nebulosa solar, assim como a nuvem molecular pré-solar, porque ambas fornecem restrições na ligação entre os voláteis cometários e os gelos interestelares [24].

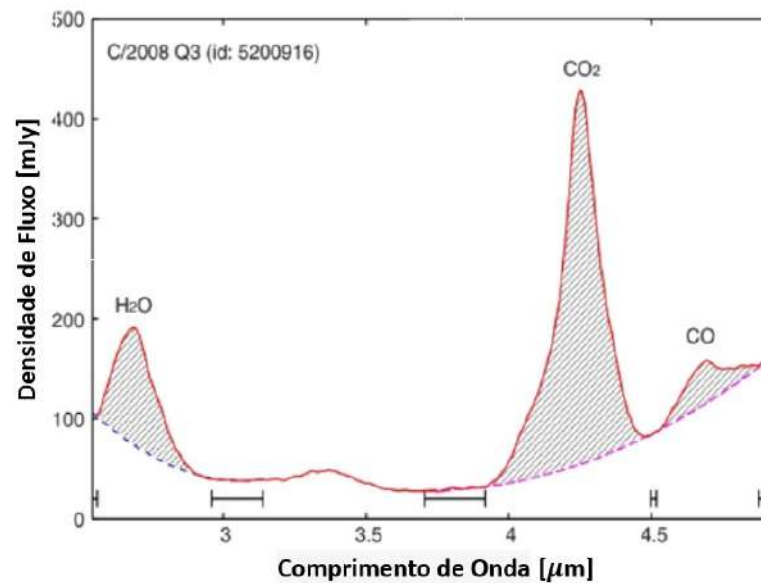


Figura 4 – Esquema da subtração contínua do espectro observado e medições de fluxo por Comprimento de Onda (μm) para o caso do cometa C/2008 Q3 (ID: 5200916)[23].

A Figura 4 é resultado do trabalho realizado por Ootsubo *et al.*, que demonstra como o contínuo foi subtraído e o fluxo (em mJy^4) da banda molecular foi extraído. As barras horizontais indicam as regiões usadas como contínuas, e as áreas hachuradas correspondem às bandas de emissão molecular. O ajuste do componente contínuo foi feito com o polinômio de segunda ou terceira ordem [23].

Em geral, observações de cometas do tipo Harley, à distâncias Terra-Sol, ainda são relativamente raras; o que mostra que é um campo de pesquisa que vem crescendo e ainda precisa de dados e análises mais aprofundadas sob a produção de CO e CO_2 [24].

1.3 A Lua de Saturno Rhea

Rhea é a segunda maior Lua de Saturno e é um corpo gelado de baixa densidade, o que indica que a Lua é formada de um núcleo rochoso com massa de apenas um terço de Rhea, sendo o resto na maioria água gelada. A temperatura na sua superfície varia de -174°C a -220°C [25].

⁴ (O Jansky é uma unidade de medida utilizada em Astronomia para medir densidade de fluxo. $1\text{Jy} = 10^{-26} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{Hz}}$)

No ano de 2015, B. D. Teolis *et al.* publicaram um artigo na revista Science, onde uma sonda chamada Cassini - em órbita desde 2004 -, consegue comprovar a existência de dióxido de carbono na atmosfera gelada da Lua de Rhea. Em 2 de março desse mesmo ano, as medições resultantes do sobrevoo da sonda Cassini na atmosfera da Lua de Saturno Rhea desvendaram uma camada tênue de oxigênio (O_2) e dióxido de carbono (CO_2), o que seria um bom indício de possível vida nessa Lua. A atmosfera parece ser sustentada por produtos químicos, decomposição do gelo da superfície da água sob irradiação do plasma magnetosférico de Saturno. A presença de CO_2 também sugere reações de radiólise⁵ entre oxidantes de superfície e orgânicos ou pulverização e/ou liberação de CO_2 endógeno ao gelo da Lua de Rhea. Observações de escoamento de íons positivos e negativos evidenciam a ionização de captação como um importante mecanismo de perda atmosférica. A análise das medições realizadas foram feitas utilizando um espectrômetro de massa neutra de íons (INMS) [26].

⁵ é a dissociação ou a quebra de moléculas através da radiação.

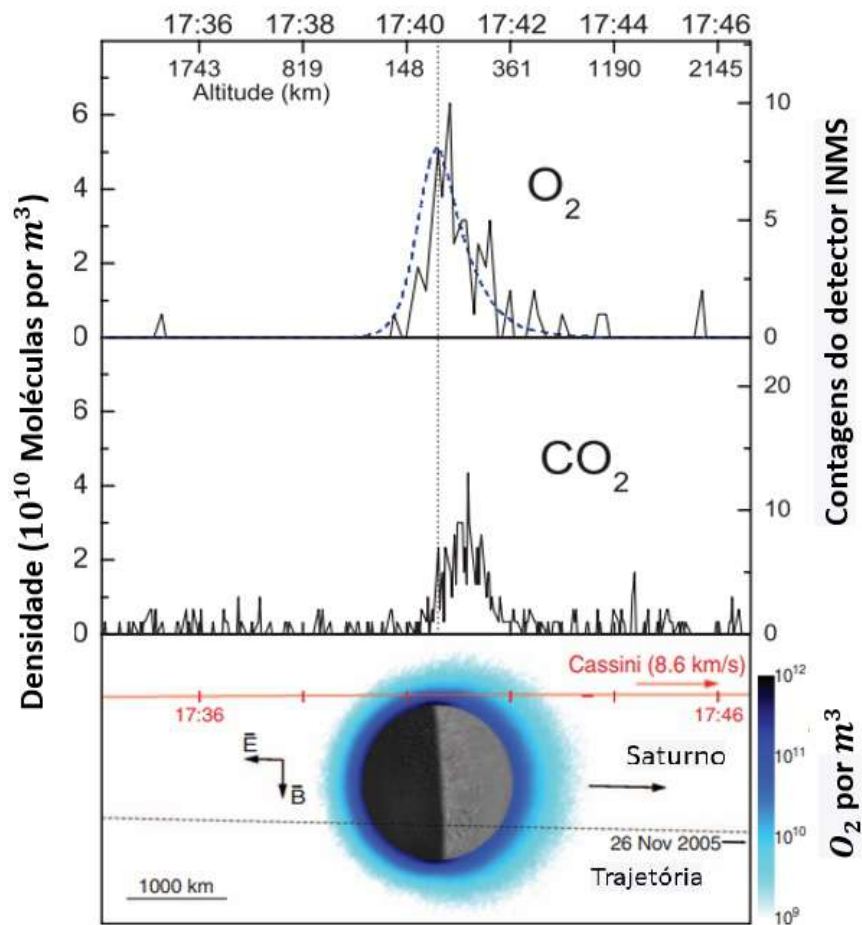


Figura 5 – Distribuição diferencial de CO_2 e O_2 na trajetória atmosférica sobre o hemisfério iluminado.

A Figura 5 mostra que o CO_2 foi visto quase que exclusivamente na porção de saída da trajetória sobre o hemisfério iluminado durante o dia. Em contraste, o perfil de O_2 é mais simétrico em relação ao ponto de maior aproximação, no entanto, é ligeiramente deslocado para o lado diurno [26].

O CO_2 atmosférico pode resultar do "sputtering" de CO_2 primordial no gelo de Rhea ou de reações de radiólise entre moléculas de água superficial, oxigênio radiolítico, e minerais carbonáceos ou orgânicos, possivelmente presentes no gelo da superfície e/ou depositados por bombardeio de micrometeoritos [26].

A molécula de CO_2 também foi detectada em várias regiões astrofísicas frias, como oceanos congelados em Luas que se assemelham a planetas, por exemplo, Europa que é uma

Lua de Júpiter e Encélado, uma Lua de Saturno [27]. Além disso, ela também foi encontrado em nuvens de gelo em planetas extrasolares [28], ou seja, planetas que orbitam outras estrelas além do nosso Sistema Solar. Essas detecções têm sido importantes para a compreensão da composição e das condições atmosféricas de diferentes corpos celestes no universo.

1.4 A Molécula de CO_2

O dióxido de carbono é uma molécula triatômica simples, que em seu estado eletrônico fundamental é linear e simétrica, Figura 6, formada pela ligação covalente entre os átomos de Carbono (C) e de Oxigênio (O).



Figura 6 – Representação da molécula de CO_2 .

Na descrição de orbitais moleculares (MOs), a simetria desempenha um papel importante. Se uma determinada operação de simetria deixar a molécula inalterada, mesmo que átomos de ligações tenham sido movidas, a molécula terá este dado elemento de simetria. Diagramas MOs são representações gráficas de interações orbitais baseadas na compatibilidade de simetria. Esses diagramas também baseiam-se em configurações eletrônicas de átomos individuais.

As moléculas são classificadas e agrupadas, baseadas em suas simetrias. As operações típicas de simetria são as rotações, as reflexões e as inversões. Para cada operação de simetria há um elemento de simetria correspondente que é um ponto, uma linha (eixo de simetria) ou um plano, em relação ao qual se faz a operação de simetria [29].

Os cinco tipos de elementos de simetria são: identidade, eixo de rotação, plano de reflexão, centro de inversão e eixo de rotação imprópria, que serão fundamentais para a construção dos orbitais moleculares da molécula de CO_2 . A operação de identidade (E)

mantém a molécula inalterada; a operação de rotação ou rotação própria (C_n) faz uma rotação da molécula por $2\pi/n$; o plano de reflexão subdivide-se em plano de reflexão horizontal (σ_h), três planos de reflexão verticais (σ_v) ao eixo de rotação principal C_n e mais três planos de reflexão diedrais (σ_d) ao eixo de rotação principal C_n , que correspondem ao elemento de simetria; a operação de inversão projeta cada átomo através do centro de inversão (ponto imaginário i , passando pelo centro da molécula) e cruza para o outro lado da molécula; a rotação imprópria (S_n) é uma operação composta, uma vez que consiste numa rotação de molécula por um ângulo de $2\pi/n$ ao redor de um eixo, seguido de uma reflexão em um plano perpendicular a este eixo.

A operação de rotação C_n é de particular interesse para a molécula de dióxido de carbono. A partir da estrutura linear da molécula de CO_2 , ela exibe C_∞ , em razão de que qualquer rotação em torno do seu eixo de simetria, a mantém inalterada. Além disso, também possui reflexão no plano do espelho σ , no centro de inversão i (o átomo de carbono), perpendicular ao seu eixo principal (horizontal) e portanto denotado σ_h como descrito acima.

Portanto, podemos concluir que a molécula de dióxido de carbono pertence ao grupo de simetria $D_\infty h$. A representação da molécula de CO_2 junto às simetrias acima mencionadas é ilustrada na Figura 7 [30].

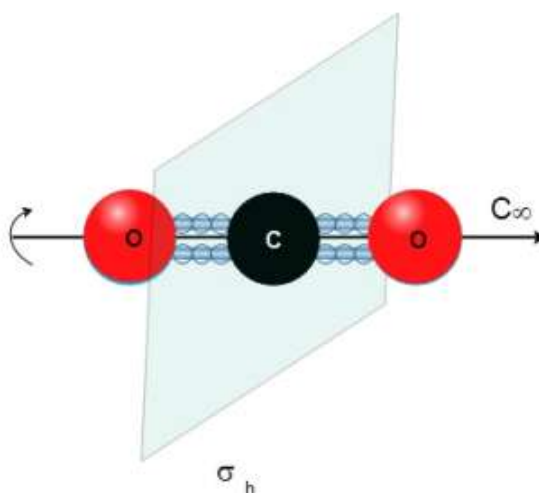


Figura 7 – Planos da molécula de dióxido de carbono e eixos de simetria.

1.5 Orbitais moleculares de CO_2

A construção dos orbitais moleculares do CO_2 pode ser feita considerando a sobreposição entre os orbitais do oxigênio com os orbitais do átomo de carbono central. Convenientemente e por simplificação, reduz-se $D_{\infty h}$ para D_{2h} , para que os cálculos não englobem eixos de dobras infinitas. Além disso, também é conveniente atribuir coordenadas para os átomos na molécula, como mostrado na Figura 8 abaixo.

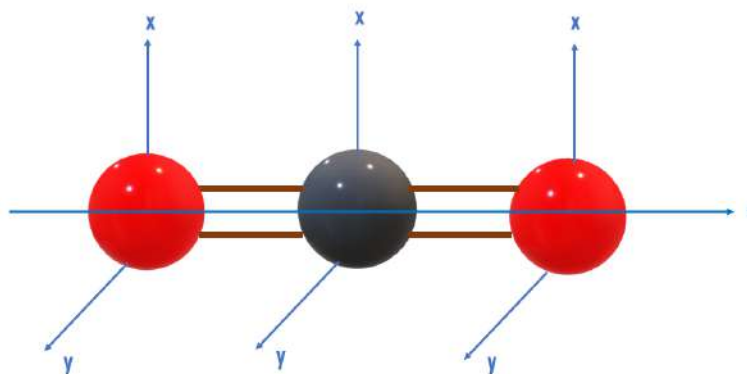


Figura 8 – Eixos de coordenadas escolhidos para a molécula de dióxido de carbono.

As combinações dos dois orbitais de oxigênio escolhidos que respeitam as condições de simetria são baseadas em 2s e 2p ($2p_z$, $2p_y$, $2p_x$), como veremos na Figura 9.

Ao levar em consideração as propriedades de simetria, verifica-se que essas representações são redutíveis e podem ser combinadas com os orbitais do átomo central, neste caso o carbono, ilustrado na Figura 10. Na Figura 9, podemos ver também a representação esquemática dos orbitais dos átomos de oxigênio.

Combinando todas as representações reduzidas dos orbitais de grupos correspondentes aos átomos de oxigênio e aos orbitais de átomos de carbono, construi-se os orbitais moleculares para a molécula de dióxido de carbono, como visto na Figura 11.

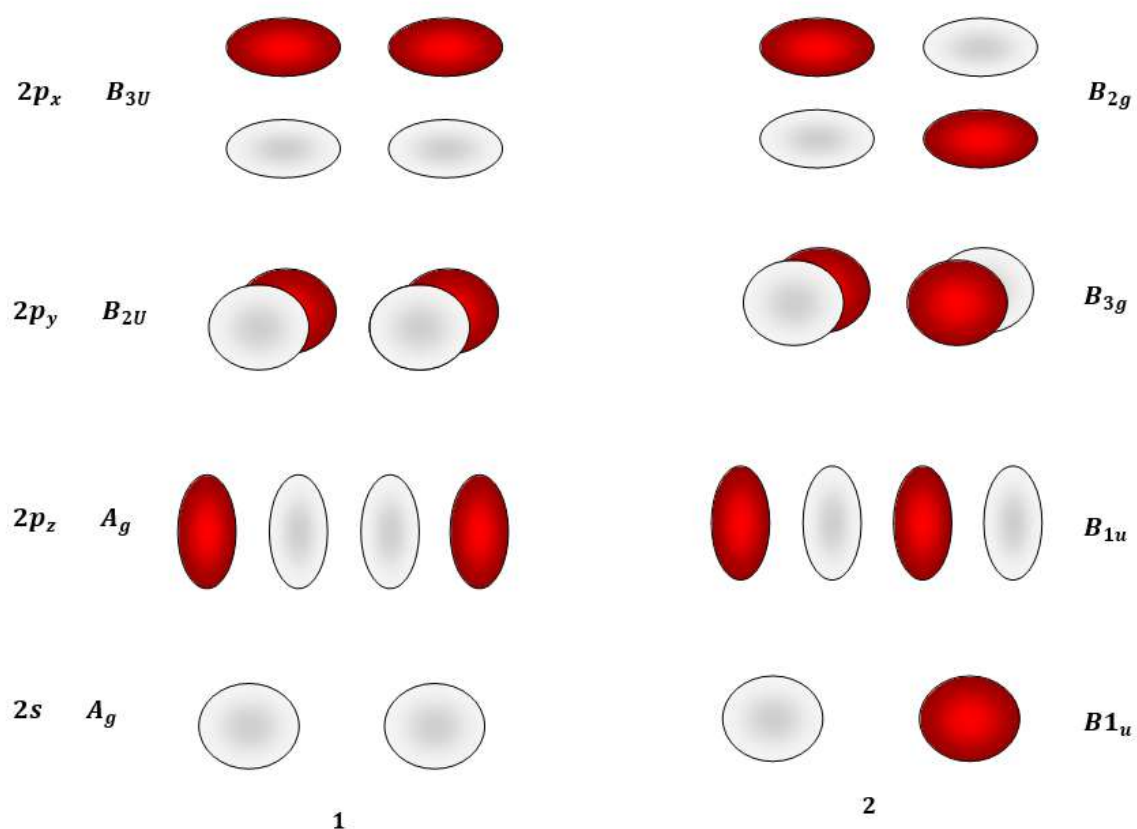


Figura 9 – Apresentação esquemática dos orbitais dos átomos de oxigênio.

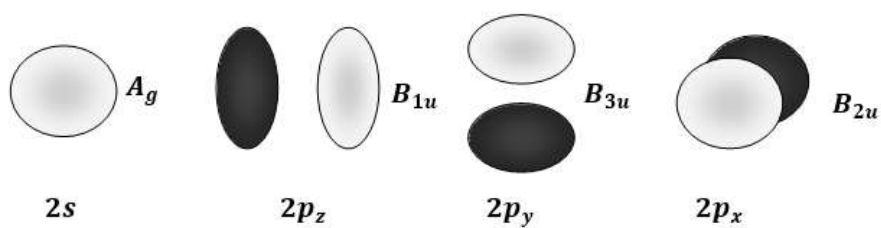


Figura 10 – Esboço dos orbitais do átomo de carbono com suas etiquetas de simetria correspondentes ao grupo D_{2h} - para serem comparados aos orbitais dos átomos de oxigênio.

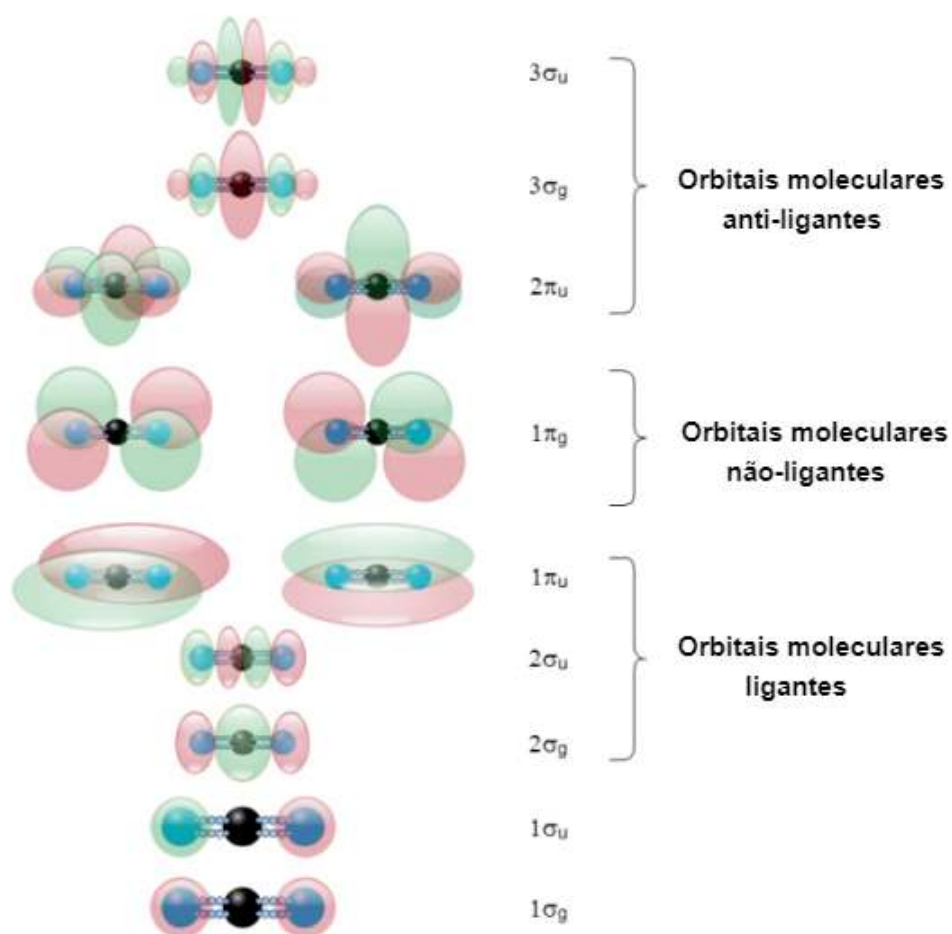


Figura 11 – Orbitais moleculares de dióxido de carbono com especificações de orbitais ligantes, não-ligantes e anti-ligantes.(modificada)

Modos vibracionais normais de CO_2 em seu estado eletrônico fundamental

A molécula de CO_2 é formada por 4 modos vibracionais, sendo 2 deles degenerados e portanto sobrando somente 3 modos distintos que são mostrados nas respectivas Figuras 12,13 e 14 abaixo.



Figura 12 – Estiramento Simétrico.

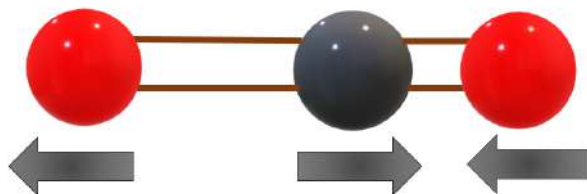


Figura 13 – Estiramento Assimétrico.

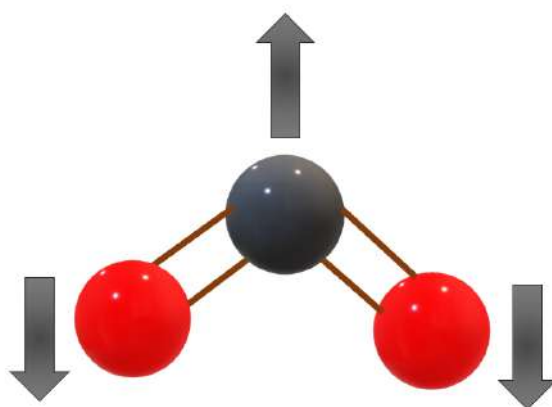


Figura 14 – Flexão.

Nas Figuras 12,13, a molécula continua mantendo a sua estrutura linear, onde a uma vibração acentuada ocorre no mesmo eixo da molécula de CO_2 , modificando a distância entre o carbono C e o oxigênio O. No Estiramento Simétrico, Figura 12, ocorre um afastamento entre os oxigênios e o carbono e para o Estiramento Assimétrico, ocorre um afastamento entre um dos oxigênios e um carbono, enquanto o outro oxigênio se aproxima do carbono. Já para o caso da Flexão, Figura 14, a molécula deixa sua estrutura linear, fazendo com que os oxigênios se aproximem entre si.

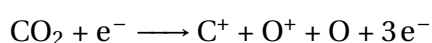
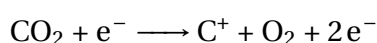
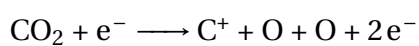
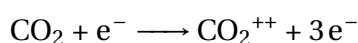
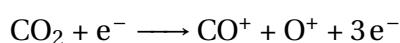
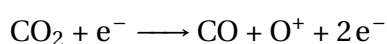
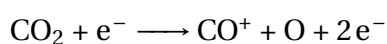
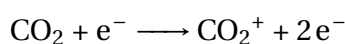
1.6 Fragmentação da molécula de CO_2

A fragmentação molecular é um fenômeno generalizado no qual as moléculas se quebram em seus constituintes por diferentes meios de excitação externa. Esses constituintes, que são resultados dessas fragmentações, podem produzir íons, átomos e radicais moleculares, que são muito mais reativos do que a molécula original [31]. Nesta seção, serão

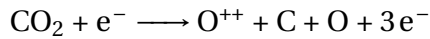
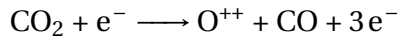
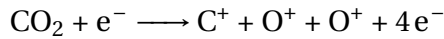
apresentados os padrões de fragmentação esperados para o dióxido de carbono, incluindo tanto os padrões comuns, quanto os menos frequentes.

A ionização é um mecanismo altamente eficiente para a fragmentação molecular, especialmente nos limiares de ionização do núcleo, como o C_{1s} e O_{1s} para o CO_2 . Quando esses limiares são ultrapassados, a molécula se torna ionizada e o excesso de energia é geralmente dissipado por meio da emissão de um elétron Auger⁶. Isso resulta na formação de uma molécula com carga dupla, conhecida como dication molecular. Em certos casos, é possível até mesmo a formação de íons triplamente carregados, através de múltipla remoção de elétrons durante a colisão, um duplo decaimento Auger ou uma cascata de decaimentos Auger. Esses processos desempenham um papel significativo na dinâmica das colisões eletrônicas e na formação dos íons resultantes.

Podemos enumerar aqui algumas das mais prováveis dentre as possíveis fragmentações moleculares de CO_2 [30]:



⁶ Efeito Auger, nomeado assim em homenagem ao físico Pierre Auger, que o explicou pela primeira vez em 1923. Neste efeito, se as condições energéticas forem suficientes, quando um elétron ocupa uma vacância interna gerada por uma primeira ionização, a energia liberada pode ser também suficiente para remover um segundo elétron, fazendo a molécula assumir um estado duplamente ionizado, mesmo que inicialmente apenas um elétron tenha sido removido durante a colisão.



1.6.1 Este trabalho

Depois de mencionar onde encontramos o gás carbônico em grandes quantidades, é possível perceber que colisões de íons, elétrons e fótons com moléculas de CO_2 são de interesse para pesquisa no campo da Astrofísica. Apesar de grupos de pesquisa em Astrofísica terem realizado, ao longo do tempo, observações e a constatação da presença da molécula de dióxido de carbono em atmosferas planetárias (p.ex. Vênus e Marte, ou cometas), eles não conseguem quantificar essas observações sem os dados de seção de choque absoluta. Então, é importante para a compreensão da composição atual e de épocas remotas das atmosferas citadas, ter conhecimento sobre as seções de choque de ionização, a fragmentação das moléculas e a distribuição de energia desses fragmentos moleculares formados. As seções de choque absolutas permitem avaliar as quantidades dessas moléculas presentes nas atmosferas, identificar as possíveis transições e os estados moleculares envolvidos.

Nosso trabalho também tem relevância para o estudo da dinâmica molecular do sistema envolvido. No caso particular da molécula de dióxido de carbono, a produção de O_2^+ , proveniente da ionização de CO_2 , não é uma conclusão trivial. Portanto, analisando esse fragmento - nunca antes observado por impacto de elétrons - é possível inferir que ambientes nos quais ocorre uma combinação de CO_2 e radiação, também apresentarão a presença de oxigênio.

Em um caso mais geral de moléculas com mais de três átomos em sua composição e que possuem configurações não-lineares, é possível ativar os seus modos vibracionais. No entanto, durante o processo de ionização de uma molécula, não há informações disponí-

veis sobre o que ocorre nesse transiente. Em outras palavras, ao arrancar elétrons de uma molécula, não é possível saber exatamente o que acontece durante esse processo. Ninguém calcula esse “meio do caminho”, e na verdade não é possível determinar esse resultado. No entanto, quando um ou dois elétrons são removidos da molécula, ela passa por uma mudança nos estados vibracionais, o que resulta em uma alteração em sua geometria. Isso possibilita que dois átomos previamente separados possam se unir e formar uma molécula na saída. Embora não se tenha um conhecimento preciso desse transiente, o que realmente importa são os estados iniciais e finais. Anteriormente, os estados finais não eram considerados quantificáveis. É nesse ponto que nosso trabalho se torna de extrema importância, pois fornece resultados quantitativos. Portanto, é fundamental tanto para cálculos envolvendo química quântica, quanto para a compreensão da dinâmica molecular.

Neste trabalho foi feita a análise da molécula de CO_2 . O objetivo final do trabalho foi encontrar as seções de choque absoluta para cada um dos fragmentos produzidos durante a colisão de elétrons com a molécula mãe (CO_2), incluindo a do fragmento O_2^+ , e sua respectiva distribuição de energia, nunca quantificadas até então. Para obter esses resultados, a técnica DETOF (Delayed Extraction Time of Flight) foi empregada. Uma técnica concebida integralmente, desenvolvida e implantada pelo grupo do Laboratório de Colisões com Elétrons da IF-UFRJ. Essa técnica tem a capacidade de investigar características de dissociação que não são facilmente observáveis na espectrometria de Tempo de Voo (TOF) padrão. Além disso, a técnica DETOF permite distinguir entre fragmentos de íons com a mesma razão massa/carga, explorando as diferentes assinaturas que esses fragmentos produzem em suas distribuições de energia. O equipamento utilizado é um Espectrômetro TOF acoplado a uma célula de gás, tornando capaz a medição da seção de choque absoluta dos íons de fragmentos produzidos, que é uma informação importante e necessária para muitas aplicações. Ao longo dos próximos Capítulos, cada um destes pontos será abordado, iniciando pelo aparato experimental, seguido no Capítulo 3 pela técnica DETOF e passando, no seguinte, para os dados já obtidos e a discussão a respeito deles.

Capítulo 2

Metodologia Experimental

No presente Capítulo, será feita uma discussão a respeito do aparato experimental utilizado, a descrição de cada elemento que o constitui e a metodologia empregada para a coleta de dados neste trabalho. Assim, o objetivo é detectar íons que são formados a partir da ionização do gás de interesse (CO_2) e o resultado da fragmentação dessa molécula no momento em que reage com os íons. Ou seja, através da modelagem do sistema, pode-se obter conhecimento sobre a velocidade e a energia dos íons formados.

2.1 Montagem experimental

O aparato experimental consiste em uma célula gasosa acoplada a um canhão de elétrons, um tubo de voo e um detector. O grupo do Laboratório de Colisões com Elétrons, localizado no Instituto de Física na UFRJ, foi responsável pela montagem do sistema e pelo desenvolvimento de uma nova metodologia (DETOF), baseada na técnica bem estabelecida de espectrometria de massa por tempo de voo.

A montagem experimental é ilustrada na Figura 15 abaixo:

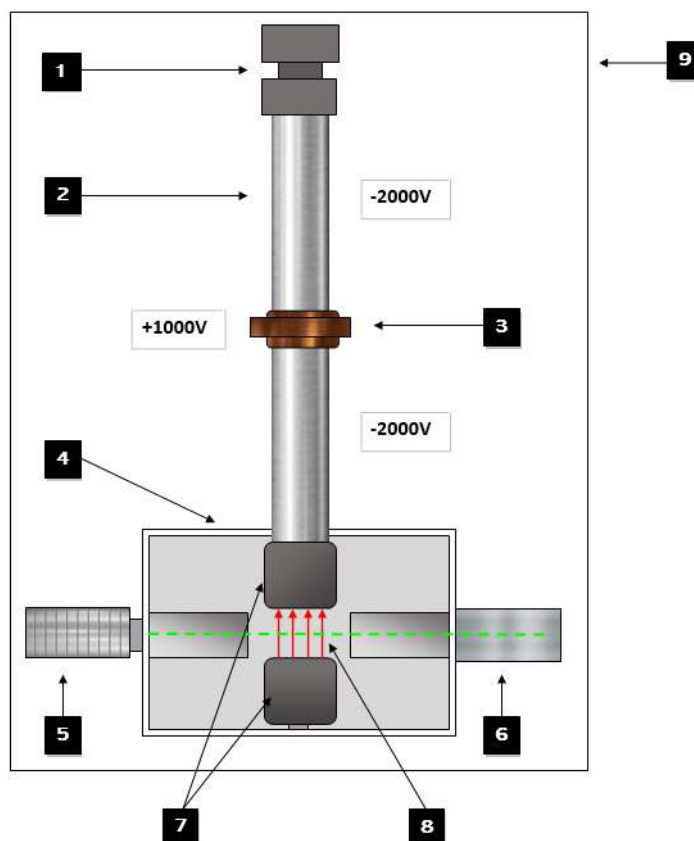


Figura 15 – Ilustração do aparato experimental. Legenda: 1-Detector; 2-Tubo de Voo; 3-Lente tipo Einzel; 4-Célula gasosa; 5-Canhão de elétrons; 6-Copo de Faraday; 7-Cartolas de extração; 8-Região de extração; 9-Câmara de vácuo.

Iremos agora olhar para cada principal componente do aparato, separando em quatro seções: a célula gasosa, o canhão de elétrons, o tubo de tempo de voo e o detector.

2.1.1 A célula gasosa

A célula gasosa é um reservatório metálico, de dimensões 11,0cm x 6,42cm x 5,5cm, e fica localizada no interior de uma câmara de vácuo, a qual, por sua vez, é mantida a uma pressão em torno de 10^{-6} Torr, a fim de manter o equilíbrio com a temperatura ambiente. Ela é alimentada por uma linha de gás, posicionada no exterior da câmara, que fornece um fluxo contínuo de gás para o interior da célula, mantida a uma pressão estável da ordem de 10^{-4} Torr, e supostamente isotrópico. A abertura de entrada do feixe de elétrons e o colimador - orifício de entrada do tubo de voo - são encarregados pelo bombeamento contínuo da câmara, o que garante a estabilidade da pressão.

Na célula gasosa estão as cartolas de extração, superfícies cilíndricas metálicas, alinhadas verticalmente uma com a outra, junto a entrada do tubo de voo, que sofrem a ação de um campo eletromagnético pulsado de 300 V durante $1 \mu\text{s}$ que aceleram os íons na direção do tubo de voo. Além disso, podemos observar o μ -metal, que é usado para atenuar o desvio do feixe dos elétrons por fontes externas de campos magnéticos na trajetória do feixe. Na Figura 16 pode-se verificar a estrutura interior da célula gasosa.

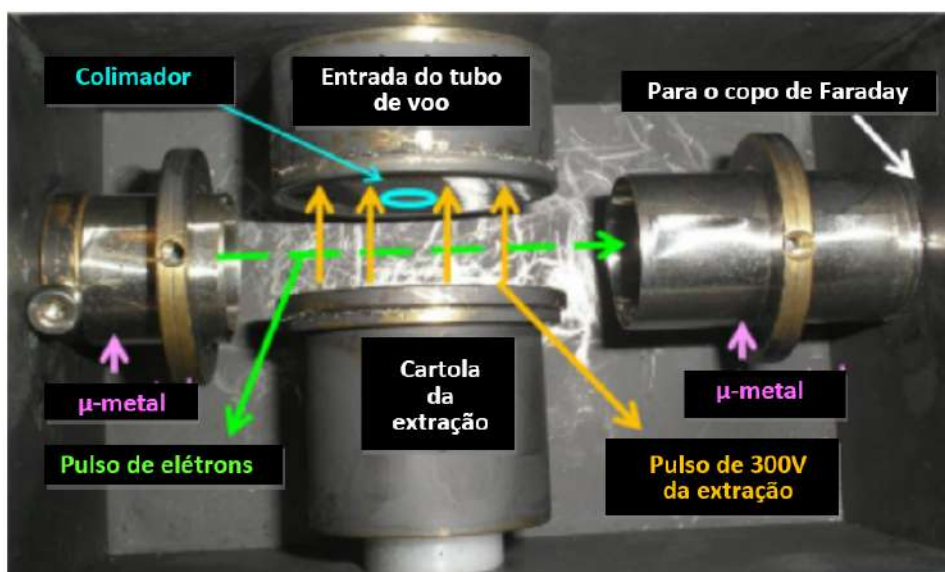


Figura 16 – Vista do interior da célula gasosa: cartolas de extração, copo de Faraday e canhão de elétrons.

2.1.2 O canhão de elétrons

O canhão de elétrons é constituído por um filamento de tungstênio em forma de V, a fim de concentrar a emissão dos elétrons em sua ponta, e um conjunto de lentes eletrostáticas, que são anéis metálicos. Nas Figuras 17 e 18 encontram-se a estrutura do canhão, em sua configuração desmontada e montada, respectivamente.



Figura 17 – Canhão de elétrons desmontado.

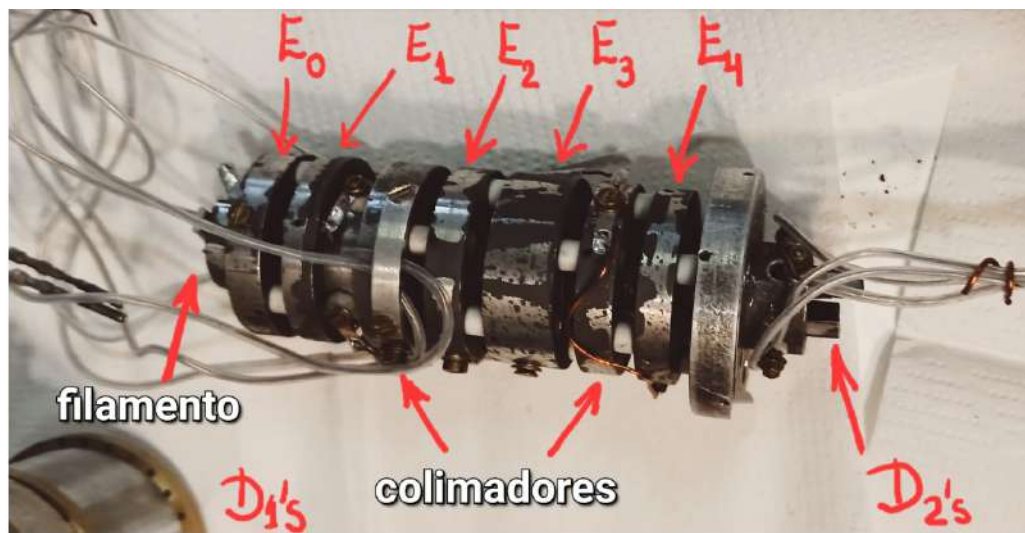


Figura 18 – Canhão de elétrons montado.

As lentes possibilitam o controle, o alinhamento e a otimização do feixe de elétrons emitidos pelo filamento através da emissão termoiônica [32]. O canhão compreende também E_0 , um total de quatro anéis de aceleração (E_1 , E_2 , E_3 e E_4), dois conjuntos de placas paralelas defletoras (D_1 's e D_2 's), respectivamente localizadas no interior de E_1 e após E_4 , na extremidade da saída do feixe. Temos dois colimadores de diâmetro de 0,6 mm cada, onde o primeiro fica entre E_1 e E_2 e o segundo fica entre E_3 e E_4 , que uniformizam a largura do feixe de elétrons. A Figura 19 ilustra o modelo básico do canhão de elétrons.

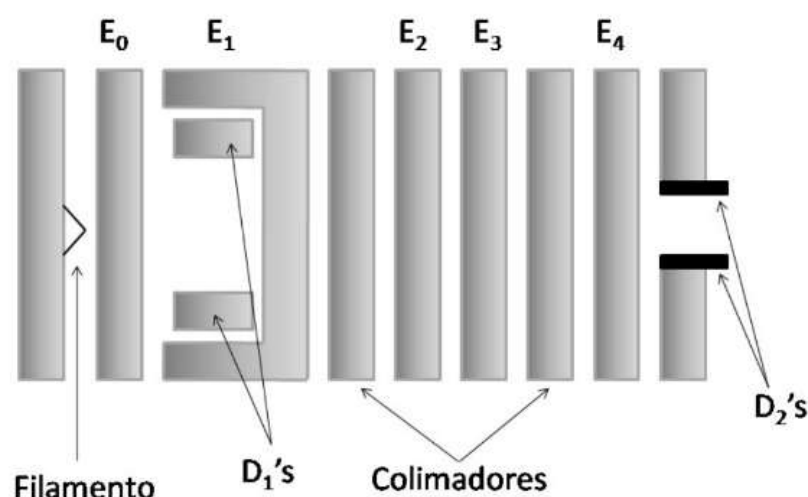


Figura 19 – Modelo ilustrativo do canhão de elétrons: filamento de Tungstênio, anéis de aceleração (E_1 , E_2 , E_3 e E_4), colimadores e lentes defletoras.

O anel E_0 define a energia dos elétrons e estabelece um potencial levantado, ajustado por potenciômetros, onde estão as lentes E_1 , E_2 e E_3 . Já o anel E_4 tem sua fonte de voltagem independente. O conjunto de placas defletoras D_1 's é responsável pela pulsação do feixe, enquanto o conjunto D_2 's é encarregado de ajustar a direção de saída do feixe.

O canhão de elétrons opera na faixa de energia entre 20 eV e 1000 eV e é também revestido por uma camada de μ -metal, garantindo a blindagem do feixe sendo produzido em seu interior a campos magnéticos expúrios.

Assim como qualquer outra superfície, a superfície de alumínio do canhão contém ranhuras. Nelas, pode-se acumular cargas elétricas resultantes de eventuais colisões dos elétrons com as lentes constituintes do canhão. Também é possível encontrar efeitos de borda nas ranhuras, uma vez que, ao sistema ser desligado, partículas de poeira ou óxidos isolantes se acumulam para dentro do canhão quando religado.

Por isso, cada lente é recoberta por um spray de grafite condutor para reduzir a emissão de elétrons espúrios do metal que compõe as lentes, e para o carbono uniformizar a superfície de alumínio e evitar que camadas de óxidos isolantes se formem distorcendo o campo elétrico dentro do canhão. O grafite, contudo, se desgasta com o tempo, havendo

então a necessidade da limpeza das paredes do canhão e a reposição da camada de spray, ao notar perda na intensidade do feixe.

2.1.3 O tubo de voo

Na sequência, após os íons serem gerados dentro da célula de gás, eles são acelerados por um campo elétrico de extração em direção ao tubo de voo, onde enfim alcançam o detector com uma certa velocidade para então serem medidos corretamente.

Ao entrarem no tubo de voo [33], os íons não são mais acelerados, no entanto, é importante que os íons sejam focalizados pelos potenciais aplicados e sigam uma trajetória razoavelmente colimada, evitando as paredes internas do tubo para irem em direção ao detector.

A entrada do tubo de voo tem diâmetro de 6 mm, localizado dentro da cartola de extração superior. Divide-se em três partes: uma de 14,4 cm e outra de 30 cm, ambas submetidas a um potencial de -2000 V, e entre elas localiza-se uma lente eletrostática, de 1,4 cm de espessura, do tipo Einzel [33], sob um potencial de +1000V e responsável pela focalização do feixe de íons. Além disso, há uma rede metálica aterrada, usada para cobrir o tubo para uniformizar o campo elétrico dentro do mesmo. Nesta região os íons novamente são acelerados até atingirem o detector com energia suficiente para a detecção.

O programa SIMION [34] simula a ótica do sistema, determina os valores dos potenciais para otimização da trajetória dos íons da região de extração até o detector e também possibilita ter noção da eficiência do sistema. A Figura 20 abaixo exhibe o tubo de voo, incluindo a lente tipo Einzel, acoplado à célula gasosa. A característica das paredes do tubo de voo de serem furadas é devido a promover um melhor bombeamento do gás que pode estar ali presente e assim reduzir o ruído do sistema.

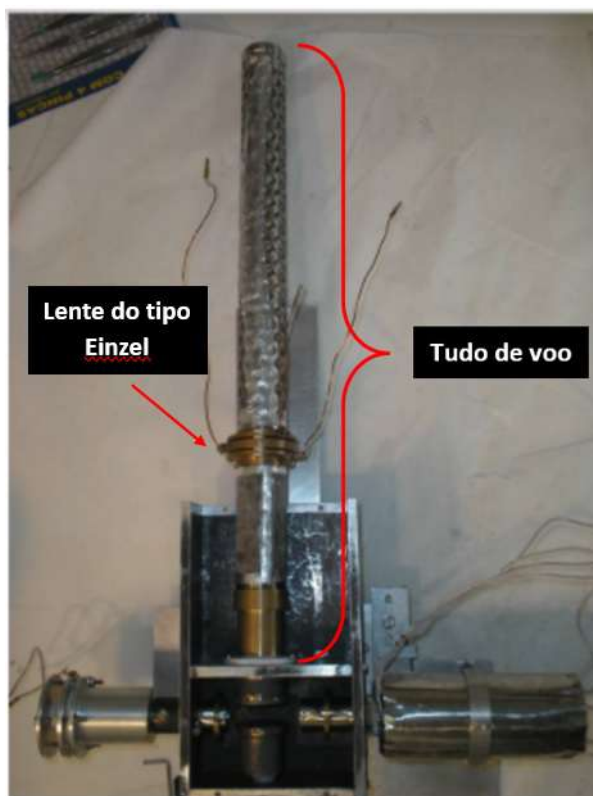


Figura 20 – Tubo de voo acoplado à célula gasosa.

2.1.4 Detector

O dispositivo usado para detecção é conhecido como MCP (*Microchannel Plate*), composto por vários canais multiplicadores de elétrons. Quando os íons colidem com a superfície do detector, forma-se uma cascata de elétrons no interior do MCP, resultando em uma corrente mensurável. Cada multiplicador, também chamado de microcanal, possui um diâmetro típico que varia de 10 a 100 μm . Esses microcanais são dispostos paralelamente uns aos outros, formando um ângulo aproximado de 8° em relação à superfície do detector (Figura 21), que possui um diâmetro de 4 cm. Essa pequena inclinação permite aumentar a área de detecção disponível.

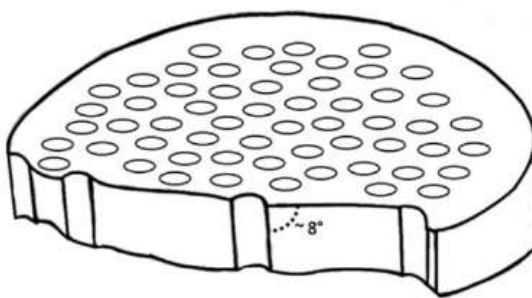


Figura 21 – Modelo de um detector MCP [35].

Neste trabalho, a coleta dos íons foi realizada utilizando duas MCP consecutivas, posicionadas com inclinações invertidas. Essa disposição é conhecida como configuração *chevron*, representada pela Figura 22 e tem como objetivo amplificar a intensidade da cascata de elétrons, resultando em uma maior eficiência na captação dos íons. Além disso, essa configuração *chevron* possibilita chegar, idealmente, a uma alta resolução temporal, com valores inferiores a 100 ps, e uma alta resolução espacial, cerca de 1/100, na detecção dos íons.

Na configuração montada, as MCPs operam sob uma tensão de -3300 V, que é dividida entre a superfície frontal da primeira MCP, a superfície traseira da segunda MCP e a região central entre elas. O sinal de tempo é extraído da superfície traseira da segunda MCP, enquanto um anodo resistivo localizado após a segunda MCP é responsável pelo sinal de posição. Esse sinal de posição indica quando e em qual região do detector os íons atingiram, permitindo a determinação precisa da posição de impacto dos íons. Esta informação é útil para garantir o alinhamento do sistema de tempo de voo com o detector.

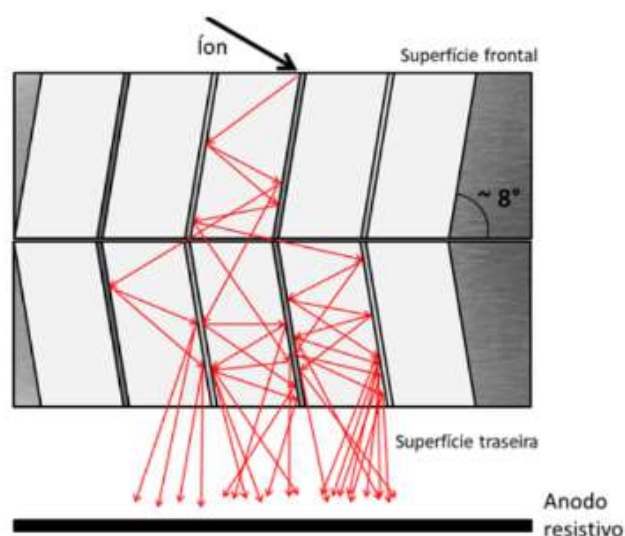


Figura 22 – Representação pictórica da chuva de elétrons em corte lateral do detector MCP na configuração chevron [35].

Todo o equipamento experimental está localizado dentro de uma câmara de vácuo, mantida a uma pressão de trabalho de $2,0 \times 10^{-6}$ Torr por meio de duas bombas difusoras equipadas com armadilhas de nitrogênio líquido. Essas armadilhas de nitrogênio líquido têm a função de manter o sistema limpo, removendo impurezas e contaminantes. Quando o sistema não está em operação, uma bomba turbomolecular [36] é utilizada para manter a pressão da câmara em torno de 10^{-5} Torr. Isso é necessário para deixar o sistema o mais livre de contaminações possível, além de preservar tanto o filamento de tungstênio do canhão de elétrons, quanto a superfície dos microcanais do detector, que tendem a oxidar rapidamente quando expostos a tensões em ambientes de pressão mais elevada. Manter uma pressão adequada no sistema é essencial para garantir seu bom funcionamento e prolongar a vida útil dos componentes.

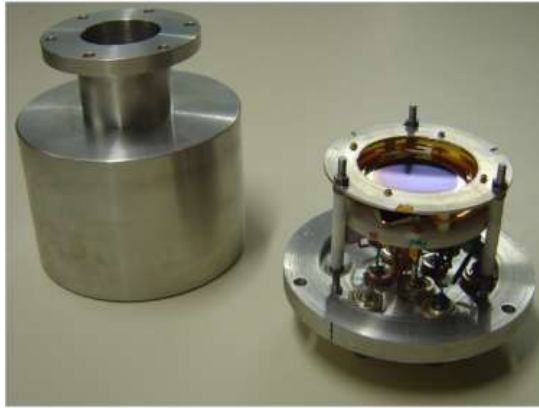


Figura 23 – Representação real do detector à direita; à esquerda seu flange.

As informações sobre a marca e especificação dos equipamentos podem ser encontradas na referência [37], enquanto os detalhes sobre a eletrônica completa estão descritos na referência [34]. Além disso, a referência [34] também aborda a linha externa de gás que alimenta a célula gasosa. Essas referências darão informações mais específicas sobre os equipamentos e a eletrônica utilizados, bem como os detalhes da linha de gás.

2.2 Seção de choque

Nosso aparato experimental possibilita detectar e quantificar o número de íons que atingem o detector, de acordo com o tempo que eles percorrem o tubo de voo para chegar até o detector, sendo representados, portanto, pela área dos picos no espectro de voo.

Além disso, o controle da pressão dentro da célula gasosa e a integração da corrente elétrica que atinge o copo de Faraday (disposto acima na Figura 16), torna viável o cálculo do número de centros espalhadores (molécula alvo de CO_2) e de elétrons incidentes, respectivamente.

O cálculo da seção de choque é feito da seguinte forma:

$$\sigma = \frac{N_i}{N_e n D \epsilon} \quad (2.1)$$

onde, N_i representa o número de íons detectados, N_e é o número de elétrons incidentes fornecido por um integrador digital de corrente acoplado ao copo de Faraday, n é o número de centros espalhadores por volume da célula gasosa, D o diâmetro do colimador do tubo de voo e ε a eficiência do sistema, que varia com a carga e a massa de cada íon.

Uma vez que todas as grandezas do lado direito da equação 2.1, acima, são determinadas experimentalmente - a calibração de eficiência¹ está descrita em detalhes em [33], o aparato experimental fornece medidas de seção de choque absoluta para a produção de qualquer íon produzido durante uma colisão.

2.3 Metodologia utilizada: A técnica DETOF

A técnica DETOF (*Delayed Extraction Time of Flight*), ou espectroscopia de tempo de voo com extração retardada, pode ser aplicada para o estudo de algumas características de dissociação molecular que podem estar ocultas na espectrometria da técnica padrão TOF (*Time of flight*). Essa nova técnica DETOF é uma técnica flexível e eficiente, uma vez que permite identificar os fragmentos de íons com a mesma razão carga-massa, medir a seção de choque absoluta, os distinguindo através das diferentes assinaturas feitas em suas distribuições de energia. A seção de choque de cada distribuição de energia pode ser determinada e o comportamento dinâmico de cada distribuição pode ser estudado variando a energia do projétil [31, 35].

A técnica DETOF desempenha um papel crucial para assegurar que nenhum fragmento, - resultado da colisão de elétrons com a molécula de CO_2 - esteja sendo perdido no tempo zero de delay ($t = t_o$). Isso ocorre porque, no início da coleta dos dados, as razões ($n(t)/n(t = t_o)$) são iguais a um para todos os fragmentos (C^+ , CO^+ , O^+). Na Figura 24, vemos o exemplo do fragmento CO^+ , com uma energia de impacto de 600 eV, que mostra a razão igual a 1 no início da coleta (circulado em vermelho), onde o eixo horizontal representa o tempo de delay em ns, e o eixo vertical representa a razão $n(t)/n(t = t_o)$. Neste mesmo gráfico,

¹ resumidamente, a eficiência é obtida através da média da nossa eficiência relativa com a coleta de diversos dados da literatura, para diferentes razões m/q .

ainda temos a curva em laranja que representa uma curva gaussiana centrada 0,3 eV, uma curva exponencial em azul, e em verde temos uma outra gaussiana centrada em 0,1 eV. A curva em preto representa a soma dessas 3 curvas citadas, que devem estar melhor ajustadas aos nossos dados coletados para o fragmento CO^+ , representado pelos quadrados pequenos. Além disso, a medida do fragmento O_2^+ , como resultado de um canal de dupla ionização, nunca havia sido observado e quantificado antes - bem como a sua distribuição de energia. Falarei desse resultado obtido com mais detalhes no Capítulo 4.

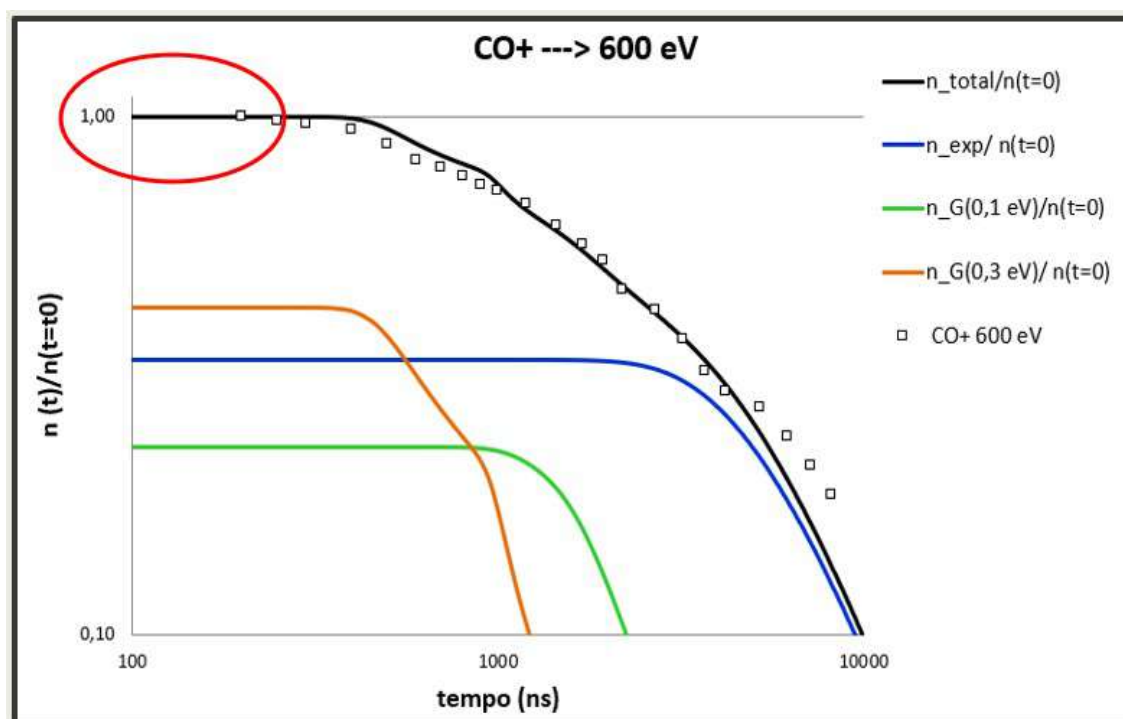


Figura 24 – Razão entre o número de íons em um instante de tempo qualquer com o número de íons para o instante inicial t_0 , em função do tempo de atraso.

Todas essas medidas resultantes são consequência de que a nossa técnica foca no produto da ionização. Assim, podemos garantir que as medidas feitas para seção de choque, estão, a princípio, com a coleta de íons correta, graças também a calibração pela corrente e pela pressão igual para todos os fragmentos. Medições de ionização de argônio também foram realizadas, para diferentes energias de impacto, a fim de garantir a calibração da eficiência constante de todo o aparato [33].

A técnica é bastante abrangente e pode ser usada para estudar uma ampla classe

de sistemas de colisão porque não possui, a princípio, restrições quanto ao projétil ou às moléculas alvo utilizadas. Além disso, ela é capaz de analisar a distribuição de energia cinética dos fragmentos produzidos, no caso do presente trabalho, por uma colisão elétron-molécula, obtendo-se uma maior eficiência para fragmentos lentos, isso porque os íons mais energéticos (com velocidades maiores) escapam mais rapidamente da região de extração². Então, a variação gradativa do intervalo de tempo transcorrido entre a passagem do pulso de elétrons na célula gasosa e a aplicação do campo elétrico de extração, funciona como um seletor de velocidades. Ou seja, para delays cada vez maiores, a técnica DETOF deixa de capturar os íons que tem velocidades muito altas, coletando apenas os íons mais lentos.

A Figura 25-(a) mostra o feixe de elétrons (representado pela linha em azul) passando dentro da célula gasosa e ionizando as moléculas na região de extração. Os íons gerados podem possuir energia térmica ou resultar de um processo de fragmentação com uma determinada velocidade ligada ao canal através do qual ocorre a quebra da molécula. Após a ionização, espera-se um intervalo de tempo Δt_1 ³ para o pulso de extração ser ligado, o que ativa o campo elétrico (em vermelho) e acelera os íons formados, na direção do tubo de voo, onde todos são coletados, como mostra a Figura 25-(b).

Na Figura 25-(c), acontece o mesmo processo que na Figura 25-(a), porém agora espera-se um intervalo de tempo $\Delta t_2 (> \Delta t_1)$ após a ionização, e apenas os íons mais lentos são coletados como mostra a Figura 25-(d). Pode ser percebido um fragmento - indicado por uma seta - que, por ser rápido demais para este tempo de atraso específico, não foi coletado neste instante.

² A região de extração é delimitada pela entrada do tubo de voo, aproximada por um quadrado de lado igual ao seu diâmetro real $D = 6$ mm.

³ Δt_1 refere-se ao tempo de espera necessário para que o sistema alcance estabilidade e evite qualquer influência remanescente do feixe de elétrons, o que significa prevenir variações nos potenciais originadas por esse feixe de elétrons.

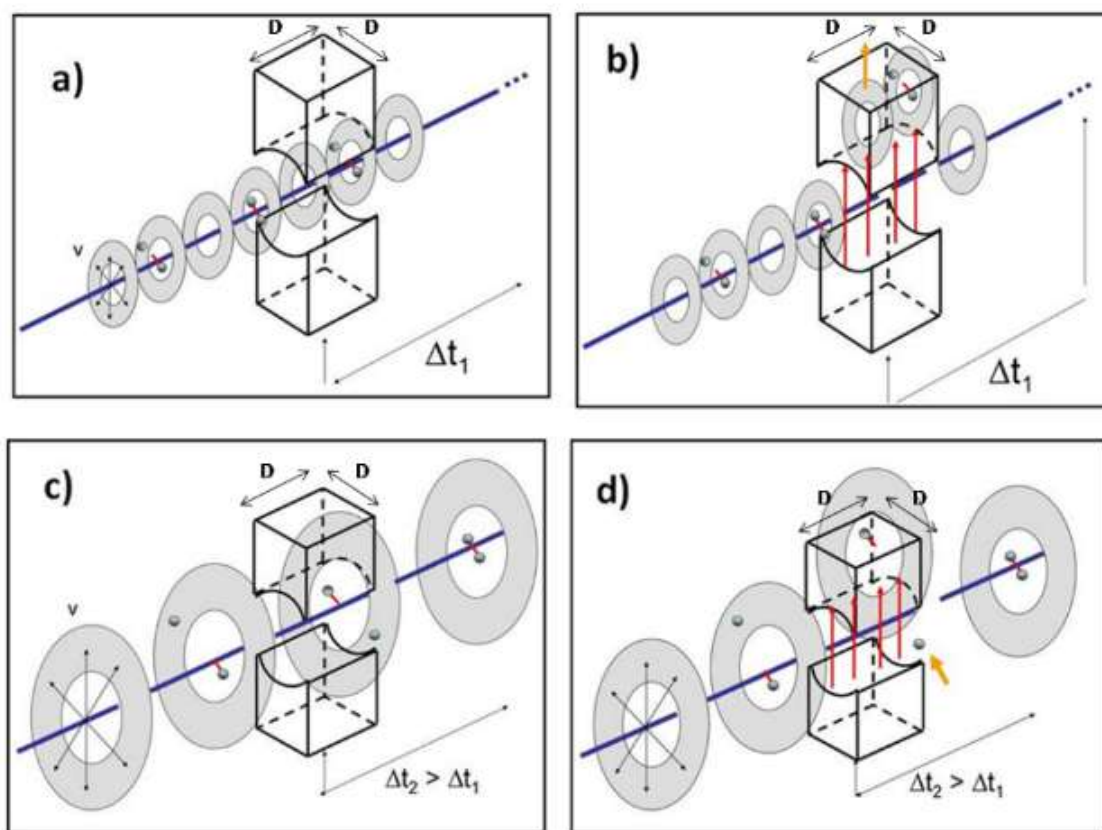


Figura 25 – Ilustração da metodologia utilizada na técnica DETOF. Figura (a): feixe de elétrons representado pela linha em azul; o sólido representa a região de extração. Figura (b): Feixe de elétrons em azul; linhas em vermelho representam o campo elétrico; seta em laranja indica o sentido para onde os íons estão sendo direcionados. Figura (c): feixe de elétrons representado pela linha em azul; o sólido representa a região de extração. Figura (d): Feixe de elétrons em azul; linhas em vermelho representam o campo elétrico; seta em laranja indica o íon com velocidade alta, que fica fora da região de coleta.

A técnica DETOF [31, 38] é de suma importância neste trabalho, pois assegura que nenhum fragmento seja perdido, ou seja, garante que todos os íons/fragmentos, resultados da colisão da molécula com elétrons, seja coletada na região de ionização, como será descrito no Capítulo 4, abaixo. Ela também torna possível quantificar a energia de distribuição dos fragmentos.

Capítulo 3

Modelo

Neste Capítulo, discutiremos a análise dos dados experimentais através da modelagem do sistema experimental, que torna capaz a obtenção da distribuição de energia dos fragmentos moleculares, resultantes da colisão de um elétron com a molécula de CO_2 ($e^- + \text{CO}_2$)

A análise dos dados experimentais necessita de uma modelagem do sistema experimental, pois a medida dos íons depende da sua velocidade e da sua posição na região de interação. Os íons são coletados através de um campo elétrico, por isso seu vetor velocidade inicial vai influenciar em sua trajetória em função do tempo de atraso.

A modelagem do sistema destina-se a determinar qual deve ser o número de íons observados para cada tempo de atraso entre a ionização e a extração.

3.1 Região de ionização

Os íons resultantes da ionização do gás de interesse se movem livremente dentro da célula gasosa até serem expostos ao campo de extração. Durante esse percurso, suas trajetórias formam um cilindro de ionização com um diâmetro d , que é determinado pelos colimadores presentes no dispositivo de emissão de elétrons. O comprimento D desse cilindro é equivalente ao diâmetro do colimador no tubo de deslocamento dos íons (Figuras: 26-(a) e (b)).

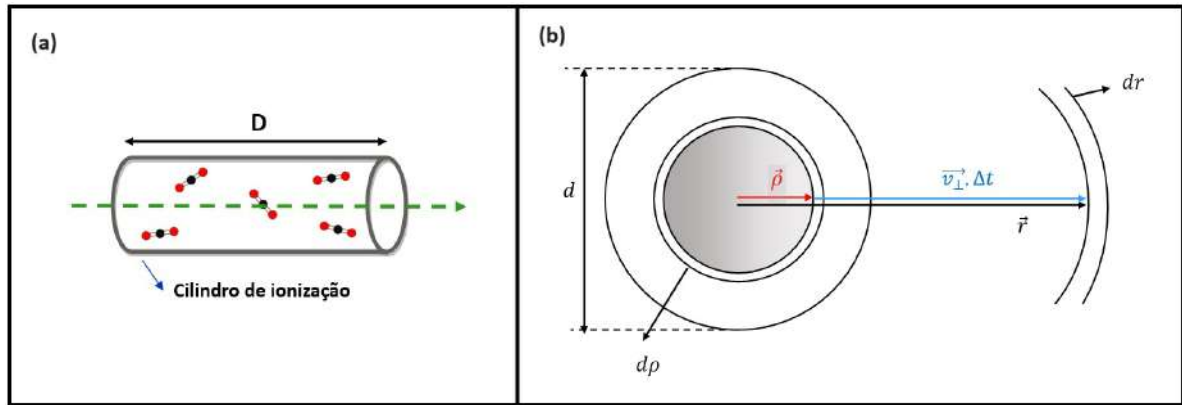


Figura 26 – (a) Cilindro de extração de raio ρ . (b) Evolução da região de ionização com o tempo de atraso [35].

As moléculas presentes na célula gasosa possuem energia térmica, pois estão em equilíbrio com a temperatura ambiente. Durante o processo de dissociação, os fragmentos resultantes adquirem energia cinética devido à quebra da molécula. Esses fragmentos podem ter uma energia cinética significativamente maior do que a energia térmica inicial do centro de massa da molécula. Após a colisão, o resultado é um conjunto de íons com diferentes velocidades, os quais são coletados seletivamente com base na sua razão massa/carga.

Ao explorar a simetria cilíndrica da linha de íons, temos que considerar que o diâmetro do feixe é muito menor em comparação com a distância percorrida por eles na célula. Para simplificar nossa análise, podemos dividir a velocidade das moléculas em duas componentes: uma velocidade paralela, v_z , e uma velocidade perpendicular, v_\perp , em relação ao eixo pelo qual o feixe de elétrons passa. Na direção paralela, o número de íons que entra e sai, em uma determinada posição z , permanece constante. Ou seja, o número de íons gerados antes de entrar no tubo de voo e que ingressam na região de extração é igual ao número de íons formados nessa região que escapam antes de serem coletados. Portanto, para nossa análise, focaremos apenas na velocidade perpendicular v_\perp .

Para isso, é importante estabelecer algumas definições para um determinado tempo t após a ionização (Figura 21): $r = r(t)$ será a distância do centro da distribuição até um ponto específico r na célula e ρ , a posição transversal das moléculas no instante $t = 0$.

Com base na Figura 26-(b), podemos observar que:

$$r - \rho = v_{\perp} t \Rightarrow \rho = r - v_{\perp} t \quad (3.1)$$

Como dito anteriormente, o cilindro de ionização começa com um diâmetro do feixe de elétrons d . Depois de transcorrido um intervalo de tempo Δt , os íons com velocidade v_{\perp} experimentam um deslocamento e a distribuição resultante apresenta um raio maior do que $d/2$. Uma vez que a quantidade total de íons formados com velocidade v_{\perp} é mantida constante, temos que:

$$n_0 2\pi \rho d \rho D = n(r) 2\pi r dr D \quad (3.2)$$

Onde, $n(r)$ representa a quantidade de íons a uma distância r do centro da distribuição, enquanto n_0 é igual ao número de íons formados no volume inicial. D é o diâmetro do colimador de entrada no tubo de voo, o qual corresponde ao comprimento da região de extração.

A partir da equação 3.2, o número total de íons formados em um cilindro de raio $d/2$ e comprimento D pode ser calculado como:

$$N_{total} = \int_0^{d/2} n_0 2\pi \rho d \rho D = \frac{n_0 \pi D d^2}{4} \quad (3.3)$$

Para efeitos de normalização, o valor de n_0 é calculado unicamente a partir de parâmetros experimentais, sendo definido como:

$$n_0 = \left(\frac{\pi D d^2}{4} \right)^{-1} \quad (3.4)$$

Para $\Delta t > 0$, quando substituimos ρ da equação 3.1, na equação 3.2, podemos encontrar $n(r)$, que fica:

$$n_0(r - v_{\perp} \Delta t) dr = n(r) dr \Rightarrow n(r) = n(r, v_{\perp} \Delta t) = \frac{(r - v_{\perp} \Delta t) n_0}{r} \quad (3.5)$$

Dada esta mudança de variáveis, r está definido como $v_{\perp} \Delta t < r < v_{\perp} \Delta t + d/2$. Desta forma, a integração da equação 3.5 nos devidos limites resulta novamente na equação 3.3.

3.2 Distribuição de energia

A função distribuição de velocidades $f(v)$, resultante da fragmentação molecular, depende do canal de dissociação. O objetivo é encontrar experimentalmente a distribuição $f(v)$, para os fragmentos ionizados. Para isso, é necessário resolver uma *Integral de Fredholm* de primeira ordem, segundo a equação 3.6 abaixo.

$$u(t) = \int_0^{+\infty} n_{obs} f(v_{\perp}) dv_{\perp} \quad (3.6)$$

onde $u(t)$, o número de íons coletados para um tempo de atraso t qualquer, é a integral do número de íons observados (n_{obs}), medida para cada tempo t de atraso, multiplicado pela sua distribuição de velocidade utilizada.

O n_{obs} é obtido pela metodologia do sistema já mencionada acima, e representa o número de íons que entram no tubo de voo a partir da seção transversal. Ele é calculado analiticamente a partir da equação 3.5, acima, levando-se em conta a velocidade transversal do íon e o instante t do tempo de atraso, correspondendo aos íons que já deixaram a região de coleta no instante em que o campo é ligado.

Esta equação 3.6, para $u(t)$, não pode ser resolvida analiticamente, podendo-se no entanto utilizar de métodos iterativos para obter um resultado numérico.

A metodologia para se alcançar isso é propondo uma distribuição tentativa de velocidades, $f_n(v)$, e integrando numericamente essa distribuição, usando a expressão com as

características do sistema (n_{obs}), e minimizando ao máximo a diferença entre a $u(t)$ encontrada e os dados experimentais.

3.3 Funções distribuição de energia utilizadas

Além de uma distribuição de energia Maxwell-Boltzmann para aqueles íons que não são oriundos de um processo de fragmentação - esta sem quaisquer parâmetros livres -, também são utilizadas distribuições gaussianas e uma distribuição exponencial. A distribuição de energia exponencial foi escolhida para descrever a grande quantidade de íons de baixíssima energia que vem da ionização simples. A metodologia proposta neste trabalho tem maior sensibilidade nesta faixa de energia e portanto, essa distribuição de energia pode ser estudada e descrita de forma mais conclusiva. As funções distribuições de energia, mencionadas acima, são transformadas em funções distribuição da velocidade perpendicular. Estas transformações estão descritas com mais detalhes na tese de doutorado da Natalia Ferreira [34].

A função distribuição de energia gaussiana tem a forma:

$$f(E)_{Gauss}dE = Ae^{-\alpha^2(E-E_0)^2}dE, \quad (3.7)$$

onde α está relacionado com a largura e E_0 é o centro da distribuição. A distribuição de velocidade perpendicular correspondente é:

$$f_{Gauss}(v_{\perp})dv_{\perp} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{M}{2} \frac{e^{-\gamma^4(v_{\perp}^2 + v_z + v_0^2)}}{\sqrt{v_{\perp}^2 + v_z^2}} v_{\perp} dv_{\perp} dv_z, \quad (3.8)$$

onde M é a massa do íon.

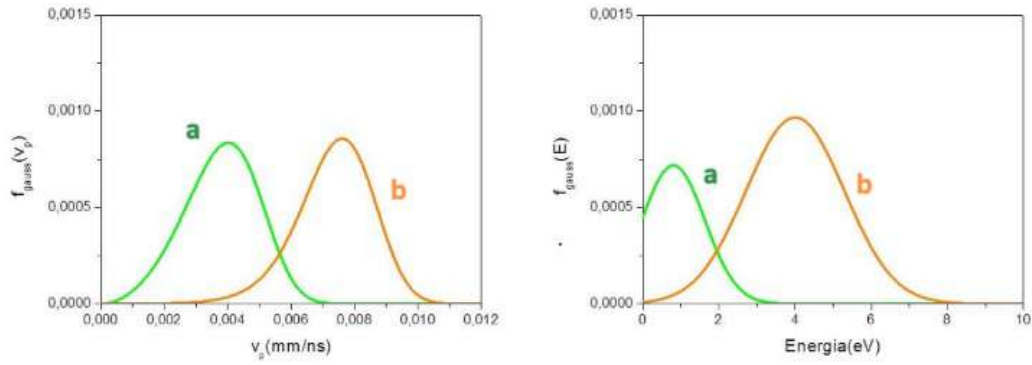


Figura 27 – Exemplos de duas funções distribuições gaussianas arbitrárias, centradas em 0,8 eV (a) e 4,0 eV (b).

Os parâmetros definidos como: $\gamma = \frac{\alpha M}{2}$ e $v_0 = \sqrt{\frac{2E_0}{M}}$ são utilizados para o ajuste. Esta distribuição é integrada numericamente em dv_z , utilizando a integral de Hermite. Na Figura 27 acima, estão as distribuições de energia gaussianas normalizadas utilizadas, uma centrada em 0,8 eV e outra em 4,0 eV.

A função distribuição de energia exponencial é:

$$f(E)_{exp} dE = e^{-\alpha E} dE, \quad (3.9)$$

onde α é a largura da exponencial. A distribuição em função da velocidade perpendicular fica na forma:

$$f_{Exp}(v_{\perp}) dv_{\perp} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{M}{2} \frac{e^{-\gamma^4(v_{\perp}^2 + v_z^2)}}{\sqrt{v_{\perp}^2 + v_z^2}} v_{\perp} dv_{\perp} dv_z, \quad (3.10)$$

onde $\gamma = \frac{\alpha M}{2}$ é o parâmetro de ajuste. Esta distribuição também é integrada numericamente em dv_z . A distribuição exponencial normalizada pode ser vista em função de sua velocidade e de sua energia na Figura 28 abaixo. A integração da função da distribuição exponencial também é feita utilizando a integral de Hermite.

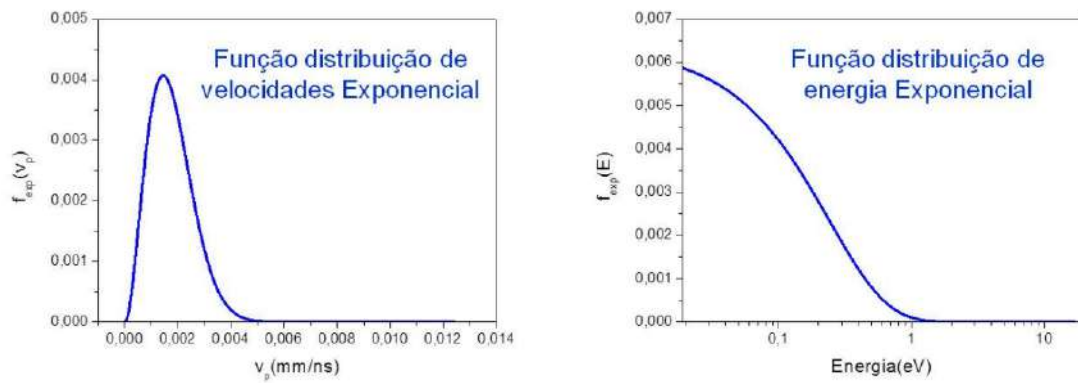


Figura 28 – Exemplo de uma função distribuição exponencial.

No próximo Capítulo falaremos dos resultados obtidos a partir da técnica DETOF utilizada, e como esses resultados podem ser interpretados.

Capítulo 4

Análise dos dados e Resultados

Neste Capítulo, serão fornecidas todas as informações diretamente obtidas dos dados experimentais. Isso inclui a seção de choque dos fragmentos, resultantes da fragmentação da molécula mãe (dióxido de carbono) sob o impacto de elétrons, bem como um dado completamente novo: a produção do fragmento O_2^+ a partir da fragmentação do CO_2 , assim como a sua distribuição de energia cinética.

4.1 Tomada de dados

A aferição do tempo de voo dos íons é feita por meio de sinais "START" e "STOP", que marcam, respectivamente, o início e o fim da contagem do tempo. O sinal "START" é acionado quando a tensão é aplicada à região de extração, enquanto o sinal "STOP" é acionado quando o íon atinge o detector. Esses sinais são convertidos em um histograma denominado espectro de tempo de voo, utilizando uma placa de aquisição FAST-COM [34]. A Figura 29 abaixo representa um espectro de tempo de voo típico para a molécula de CO_2 . Todos os passos da conversão dos sinais são detalhadamente descritos na referência [34].

O tempo de voo de íons em uma região de extração está intimamente ligado à aceleração que eles recebem devido ao campo elétrico extrator. Uma vez que todos os íons são expostos ao mesmo campo elétrico, suas acelerações são determinadas pela relação entre sua massa e carga (m/q). Em outras palavras, a razão m/q de cada íon influencia diretamente a

sua aceleração e, conseqüentemente, o tempo que leva para atravessar a região de extração.

Essa relação pode ser compreendida usando a segunda lei de Newton:

$$F_R = m\vec{a} = F_e$$

$$m\vec{a} = q\vec{E} \quad (4.1)$$

$$\vec{a} = \frac{q}{m}\vec{E}$$

Ela estabelece que a aceleração de um objeto é diretamente proporcional à força resultante que atua sobre ele e inversamente proporcional à sua massa. Nesse contexto, a força resultante é representada pelo campo elétrico, ou seja, pela força elétrica (F_e) e a massa do íon afeta sua capacidade de resposta à aceleração proporcionada pelo campo elétrico. Em resumo, quanto menor a razão m/q do íon, maior será sua aceleração e, portanto, menor será o tempo de voo na região de extração.

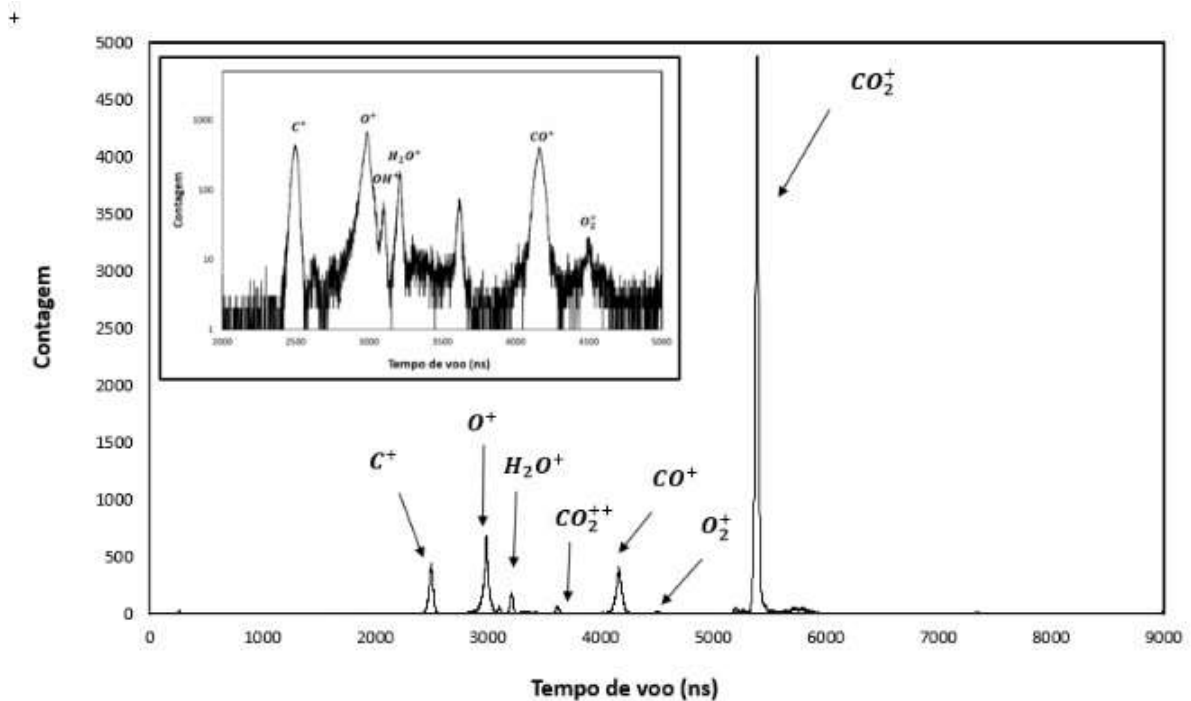


Figura 29 – Espectro de tempo de voo característico dos produtos formados pela colisão de elétrons com moléculas de CO_2 . Os principais fragmentos carregados observados estão indicados na Figura, incluindo contaminação de água (H_2O^+). No detalhe, uma visão em escala semi-log, ilustrando a presença inequívoca do fragmento O_2^+ .

4.2 Seções de choque absoluta dos fragmentos

Embora houvesse, na literatura, dados de seção de choque disponíveis para os fragmentos de CO_2 , eles apresentavam disparidades significativas entre os autores. Apresentaremos aqui os mais recentes e abrangentes dentre esses dados, tomados por diferentes grupos experimentais ao longo das últimas décadas: Rapp e Englander-Golden [12], Oriente e Srivastava [13], Straub *et. al* [14], Lindsay e Mangan [15] e Tian e Vidal [16]. A razão para as discrepâncias observadas parecem ser resultado de uma combinação de procedimentos de normalização e perda de íons fragmentados em alta velocidade antes de serem coletados [15]. Os dados de Lindsay e Mangan [15], inclusive, são já uma tentativa de corrigir um problema de normalização dos dados de Straub *et al.* [14], e correspondem a uma reanálise e renormalização dos dados anteriores. É importante ressaltar que nenhum deles forneceu dados sobre a produção de O_2^+ .

Neste trabalho, realizamos uma nova coleta de dados para a ionização por impacto de elétrons de CO_2 , através da técnica DETOF (Delayed-Extraction Time-Of-Flight), a fim de garantir que nenhum íon seja perdido durante o processo de coleta, e empregamos uma calibração de eficiência que dispensa a necessidade de normalização secundária dos dados [33]. Como resultado, obtivemos as seções de choque de produção para todas os fragmentos ionizados, incluindo para o O_2^+ , que nunca havia sido relatada anteriormente. Nossos resultados apresentam uma excelente concordância com os dados obtidos por Tian e Vidal[16]. Eles conseguiram assegurar a coleta completa de todos os fragmentos carregados resultantes, garantindo que nenhum íon escapasse da região de coleta antes de serem direcionados para o tubo de tempo de voo (TOF), ou fossem perdidos no mesmo através de colisões com suas paredes. Isso foi possível através do uso da técnica DETOF, da simulação da trajetória dos íons dentro do espectrômetro e da obtenção repetida de seções de choque de ionização do Argônio durante as medições de CO_2 , garantindo a manutenção da eficiência constante do sistema durante todo o procedimento.

Através da técnica DETOF, podemos analisar, para cada fragmento, se alguma parcela

Tabela 1 – Seções de choque absoluta, em Mb, pela fragmentação de CO_2 por impacto de elétrons. As incertezas são estimadas em 10% para O_2^+ e CO_2^{+2} , 12% para C^{+2} e O^{+2} , e 7% para os fragmentos restantes.

| E(eV) | CO_2^+ | CO^+ | O^+ | C^+ | O^{+2} | C^{+2} | CO_2^{+2} | O_2^+ | Total |
|-------|----------|--------|-------|-------|----------|----------|-------------|---------|-------|
| 30 | 138 | 13.9 | 9.02 | 0.41 | | | | | 161 |
| 40 | 181 | 29.6 | 22.1 | 8.13 | | | | | 241 |
| 50 | 207 | 37.5 | 32.3 | 15.9 | | | 0.49 | 0.41 | 294 |
| 60 | 223 | 43.3 | 44.3 | 21.6 | | | 1.11 | 0.79 | 334 |
| 70 | 232 | 46.3 | 53.6 | 26.8 | | | 2.03 | 1.31 | 362 |
| 80 | 236 | 47.9 | 61.9 | 30.9 | 0.010 | 0.030 | 2.67 | 1.98 | 381 |
| 90 | 235 | 47.8 | 66.9 | 33.2 | 0.030 | 0.061 | 3.02 | 2.25 | 388 |
| 100 | 231 | 47.6 | 71.9 | 35.0 | 0.071 | 0.090 | 3.31 | 2.75 | 392 |
| 125 | 226 | 44.9 | 75.5 | 35.3 | 0.087 | 0.095 | 3.54 | 2.92 | 388 |
| 150 | 221 | 43.1 | 74.2 | 34.8 | 0.11 | 0.143 | 3.52 | 2.85 | 380 |
| 175 | 214 | 41.3 | 72.3 | 33.6 | 0.22 | 0.211 | 3.48 | 2.75 | 368 |
| 200 | 208 | 39.1 | 69.4 | 32.5 | 0.25 | 0.231 | 3.47 | 2.67 | 356 |
| 250 | 194 | 35.2 | 64.5 | 30.1 | 0.34 | 0.31 | 3.22 | 2.43 | 330 |
| 300 | 179 | 31.0 | 58.3 | 27.0 | 0.34 | 0.30 | 3.02 | 2.31 | 301 |
| 400 | 159 | 24.6 | 47.5 | 22.1 | 0.33 | 0.32 | 2.85 | 2.18 | 259 |
| 500 | 137 | 19.8 | 39.4 | 18.6 | 0.31 | 0.298 | 2.64 | 1.99 | 220 |
| 600 | 123 | 17.5 | 33.9 | 15.4 | 0.268 | 0.284 | 2.22 | 1.76 | 194 |
| 700 | 112 | 15.8 | 30.4 | 13.8 | 0.235 | 0.265 | 2.06 | 1.52 | 176 |
| 800 | 103 | 14.3 | 27.1 | 12.1 | 0.165 | 0.251 | 1.85 | 1.33 | 160 |

dos mesmos já havia deixado a região de coleta de íons antes do campo de extração ser ligado no tempo de atraso t_0 ¹. Foi verificado que, para todos os fragmentos reportados na Tabela 1, acima, isso não acontecia, garantindo que estávamos coletando todos os fragmentos produzidos. Essas medidas cuidadosas permitiram que os dados apresentados aqui também fossem confiáveis, estendendo a faixa de energia de impacto até 800 eV, ao contrário do experimento de Tian e Vidal [16], que não ultrapassou a energia de 300 eV. A expansão da faixa de energia do projétil é essencial para analisar alguns processos de formação dos íons de interesse, como será discutido abaixo.

¹ t_0 é o tempo mínimo de atraso; devido a efeitos capacitivos ocasionados pela eletrônica de pulsação deste campo, ele é limitado a 150 ns na atual configuração do sistema.

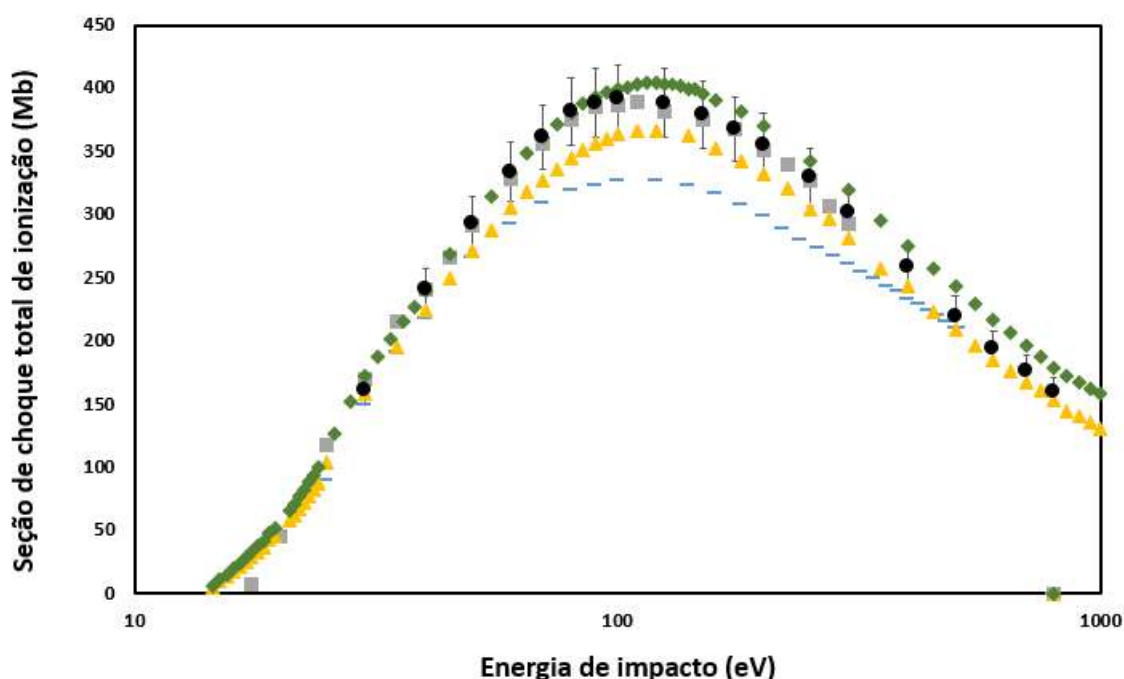


Figura 30 – Seções de choque total absoluta em função da energia de impacto. Dados: círculos pretos - este trabalho; quadrados cinzas - Tian e Vidal [16]; losangos verdes - Rapp and Englander-Golden [14]; triângulos amarelos - Lindsay e Mangan [15]; e linhas azuis - Orient e Srivastava [13].

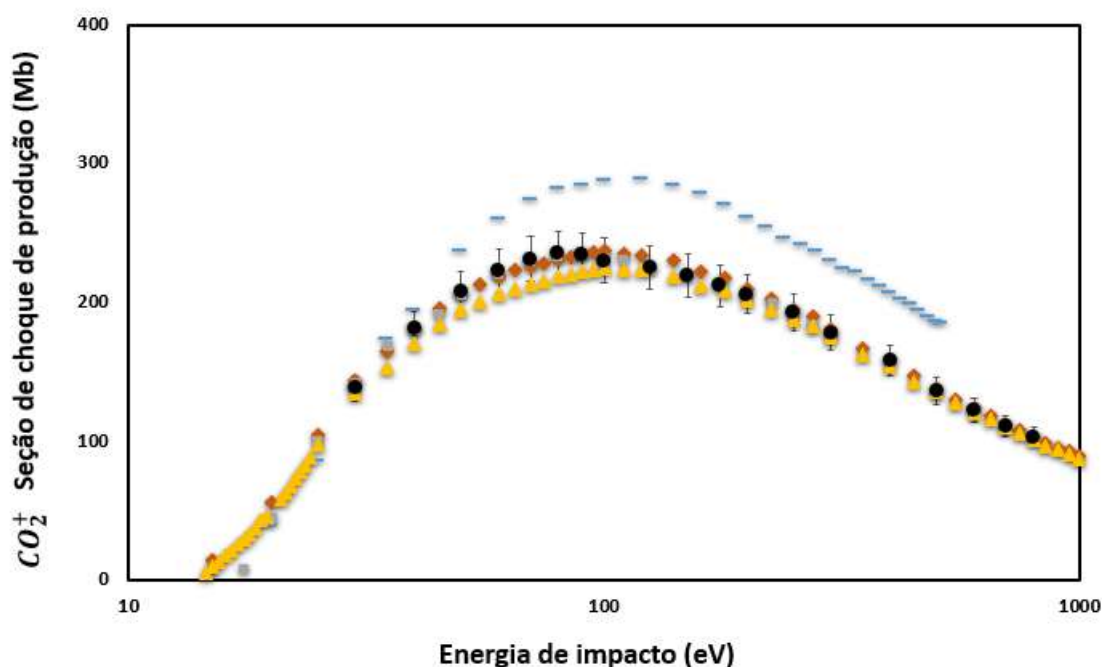


Figura 31 – Seções de choque absolutas para a produção de CO_2^+ via fragmentação de CO_2 por impacto de elétrons. Dados: círculos pretos - este trabalho; quadrados cinzas - Tian e Vidal [16]; losangos laranjas - Straub et al. [14]; triângulos amarelos - Lindsay e Mangan [15]; e linhas azuis - Orient e Srivastava [13].

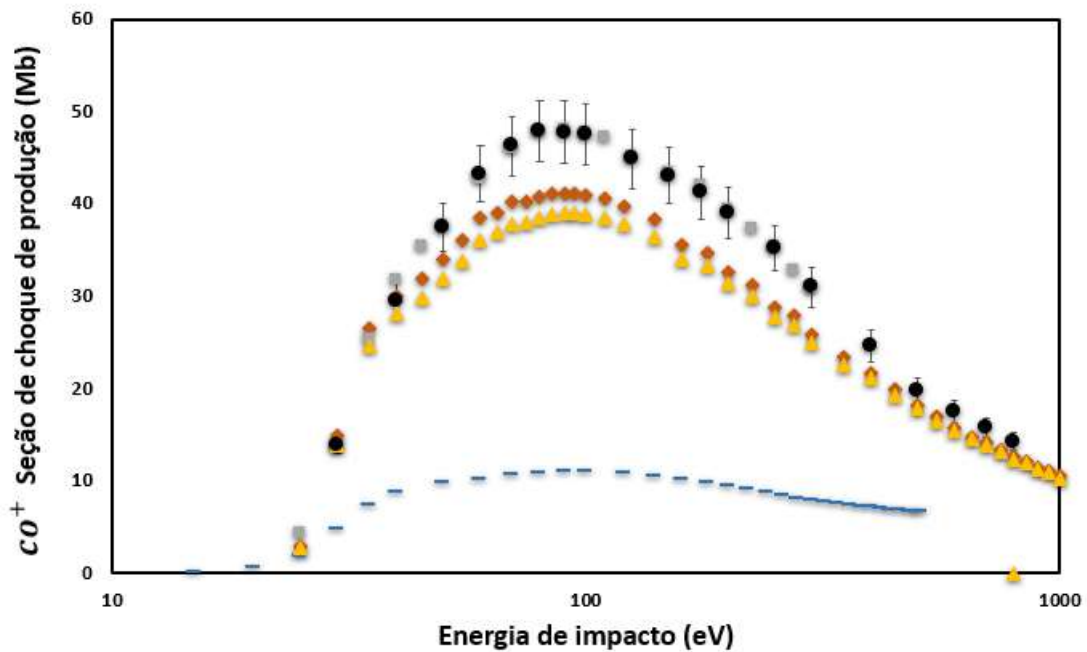


Figura 32 – Seções de choque absolutas para a produção de CO^+ via fragmentação de CO_2 por impacto de elétrons. Dados: círculos pretos - este trabalho; quadrados cinzas - Tian e Vidal [16]; losangos laranjas - Straub et al. [14]; triângulos amarelos - Lindsay e Mangan [15]; e linhas azuis - Orient e Srivastava [13].

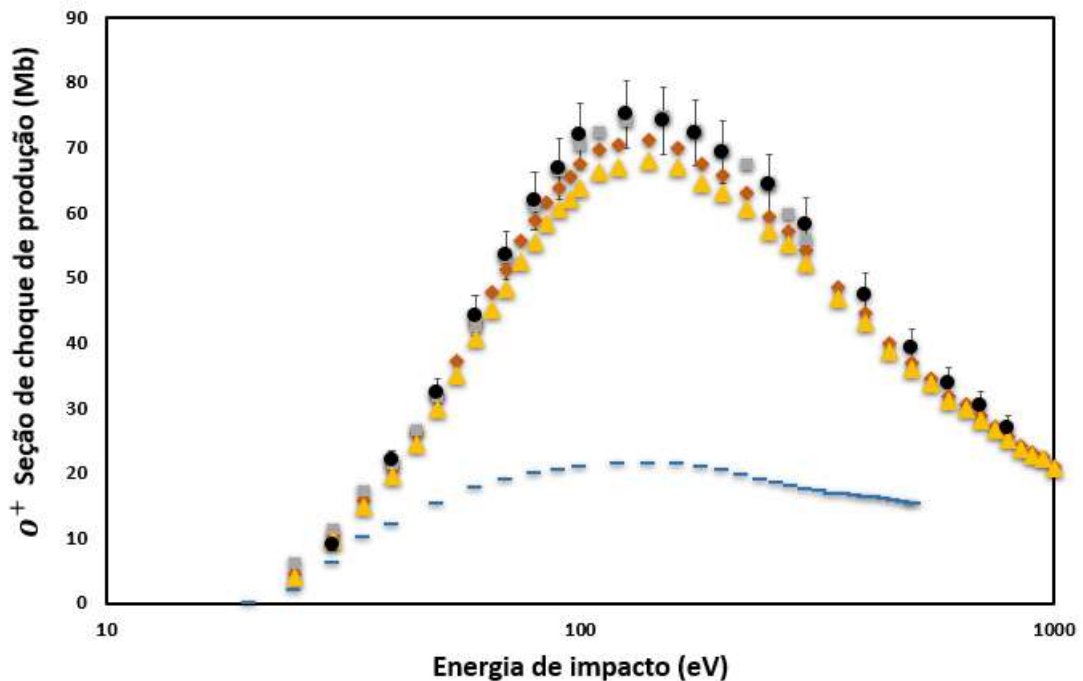


Figura 33 – Seções de choque absolutas para a produção de O^+ via fragmentação de CO_2 por impacto de elétrons. Dados: círculos pretos - este trabalho; quadrados cinzas - Tian e Vidal [16]; losangos laranjas - Straub et al. [14]; triângulos amarelos - Lindsay e Mangan [15]; e linhas azuis - Orient e Srivastava [13].

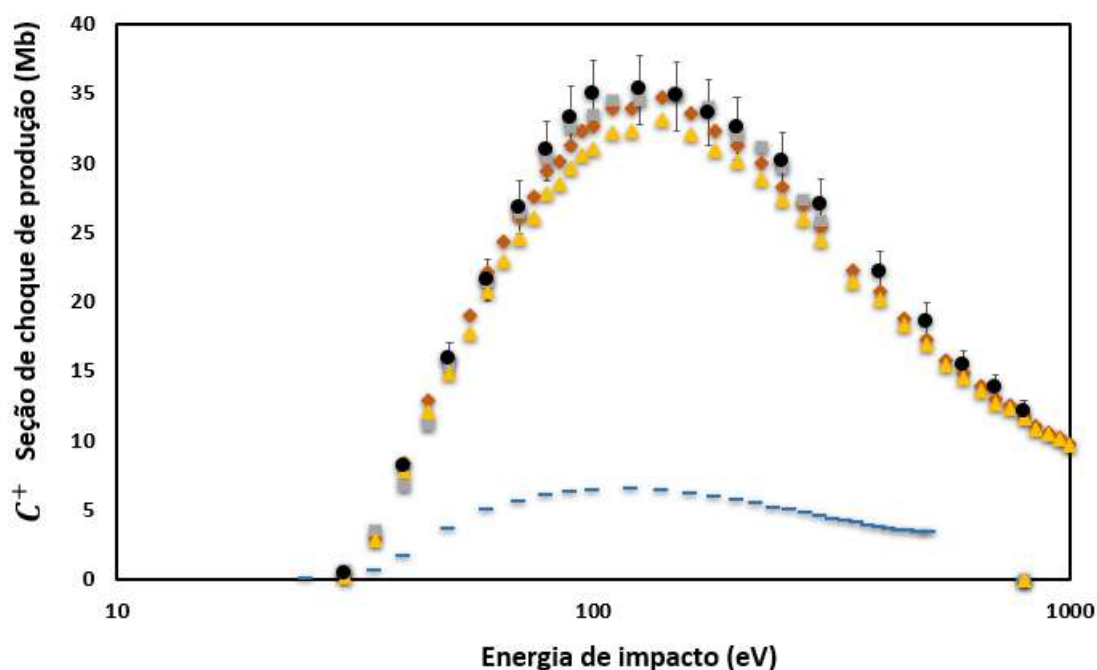


Figura 34 – Seções de choque absolutas para a produção de C^+ via fragmentação de CO_2 por impacto de elétrons. Dados: círculos pretos - este trabalho; quadrados cinzas - Tian e Vidal [16]; losangos laranjas - Straub et al. [14]; triângulos amarelos - Lindsay e Mangan [15]; e linhas azuis - Orient e Srivastava [13].

Nos gráficos presentes nas Figuras 30, 31, 32, 33 e 34 encontram-se, respectivamente, a variação das seções de choque de absolutas total e para cada um dos produtos (CO_2^+ , CO^+ , O^+ e C^+) em função do impacto de elétrons. A presença de dados de várias fontes permite uma comparação direta dos resultados obtidos pelos diferentes autores da literatura mencionados. É perceptível a discrepância entre os dados mostrados aqui, em particular para a seção de choque total (Figura 30), que reflete a coleta de todos os íons produzidos, e para o CO^+ (Figura 32), que é o mais abundante dos fragmentos produzidos. Além disso, é notável que os dados de Orient e Srivastava [13] diferem gritantemente dos demais - outros dados da literatura, não exibidos aqui por não abarcarem muitas energias de impacto [13, 16], diferem ainda mais dos expostos nas figuras acima.

A utilização da técnica DETOF e a simulação detalhada das trajetórias dos íons asseguraram uma análise precisa e abrangente dos fragmentos carregados, permitindo uma compreensão mais completa do processo de formação de O_2^+ a partir da fragmentação de CO_2 , que iremos discutir na próxima seção. Isso proporcionou um avanço significativo na

nossa compreensão desses processos colisionais em uma ampla faixa de energias de impacto.

4.3 Discussão sobre a produção de O_2^+

A ionização por impacto de elétrons na molécula de dióxido de carbono (CO_2), fornece informações valiosas sobre a produção de O_2^+ a partir da fragmentação de CO_2 . Por outro lado, tal caminho nunca foi relatado para o dióxido de carbono até o momento [15, 16]. Convém ressaltar que, analisando os espectros de tempo de voo publicados por Tian e Vidal [16], é notável a presença do pico correspondente à razão massa/carga do O_2^+ , mas o fragmento não é reportado dentre os produtos da colisão entre os elétrons e as moléculas do gás-alvo. Supomos que possivelmente os autores não tiveram certeza sobre a origem deste íon molecular, podendo tê-lo atribuído a contaminações de ar no interior do seu aparato experimental. Aqui, conseguimos garantir não ser esse o caso, através de sua distribuição de energia - ver seção 4.3.2, abaixo.

Diferentemente da água, onde os núcleos de hidrogênio formam um ângulo de 104° com o núcleo de oxigênio no estado fundamental da molécula [39], o dióxido de carbono apresenta uma estrutura linear. No entanto, a molécula de CO_2 possui vários estados vibracionais bem conhecidos, incluindo modos de estiramento e flexão [40], como visto no Capítulo 1. A remoção de mais de um elétron de uma molécula pode levar a rearranjos geométricos significativos, como observado em compostos mais complexos, como o benzeno [41]. Evidências para a produção de O_2^+ a partir da fragmentação de CO_2 foram encontradas em experimentos de fotoionização há mais de uma década, e estudos subsequentes reforçaram essa descoberta [42–44], mostrando que a reação $CO_2^{++} \rightarrow C^+ + O_2^+$ após a remoção dupla de elétrons pode levar à formação de O_2^+ , especialmente em aglomerados frios de CO_2 .

4.3.1 Mecanismo de produção do O_2^+ pelo processo de dupla ionização

A seção de choque de O_2^+ em relação à seção de choque da molécula mãe ionizada de dióxido de carbono exibe uma característica interessante a ser observada. Na Figura 35, podemos ver como a razão entre essas seções de choque varia com a energia de impacto.

Ao analisar o gráfico, fica evidente que à medida que a energia de impacto aumenta, essa razão também aumenta até alcançar um limite após atingir 100 eV. Analisando as barras de erro, que representam as incertezas, a tendência se mantém constante durante o restante do aumento da energia de impacto. Entretanto, é possível notar um pequeno aumento acima de 300 eV - o ponto em que os limiares para a ionização da camada K do carbono na molécula de dióxido de carbono são ultrapassados [45].

Se ambos os elétrons fossem removidos durante o processo de colisão, isto configuraria um processo de segunda ordem ($\sim 1/E^2$) em comparação com a ionização única da molécula mãe ($\sim \ln(E)/E$) [46, 47]. Como resultado, a razão diminuiria constantemente à medida que a energia aumenta. Esse mesmo padrão é observado para o dication do dióxido de carbono, conforme ilustrado na Figura 35.

Essa observação sugere que o caminho predominante para a formação de O_2^+ a partir da fragmentação de CO_2 ocorre por meio de um processo único de ionização seguido por um decaimento do tipo Auger, resultando na remoção de um segundo elétron. O comportamento constante dessa razão, nas duas Figuras, sugere que ambos os processos possuem a mesma dependência que o CO_2^+ em relação à energia de impacto, ou seja, uma única ionização durante o processo de colisão [46, 47].

Evidências de formação do dication do CO_2 através da fotoionização única seguida por decaimento tipo Auger já haviam sido relatadas anteriormente [48]. Sendo o decaimento Auger um processo pós-colisional, ele depende exclusivamente de qual orbital eletrônico foi acessado pela radiação ionizante, e não diretamente do projétil em si, o que torna esse resultado esperado.

É importante destacar que ambos os processos - a formação de O_2^+ e CO_2^{++} - ocorrem predominantemente por meio desse mecanismo, ao invés de serem também produzidos por ionização dupla direta, ou seja, produção de duas lacunas eletrônicas durante a colisão. Isso implica que a ionização dupla direta sempre resulta na fragmentação da molécula, em seus fragmentos mais prováveis, já reportados anteriormente na literatura e discutidos acima,

enquanto que para produzir O_2^+ , é necessário remover um único elétron de um conjunto específico de orbitais [48] durante a colisão e, em seguida, através do rearranjo dos orbitais eletrônicos, acessar os estados vibracionais de flexão, conforme descrito no Capítulo 1, que permitem a formação do produto O_2^+ [49].

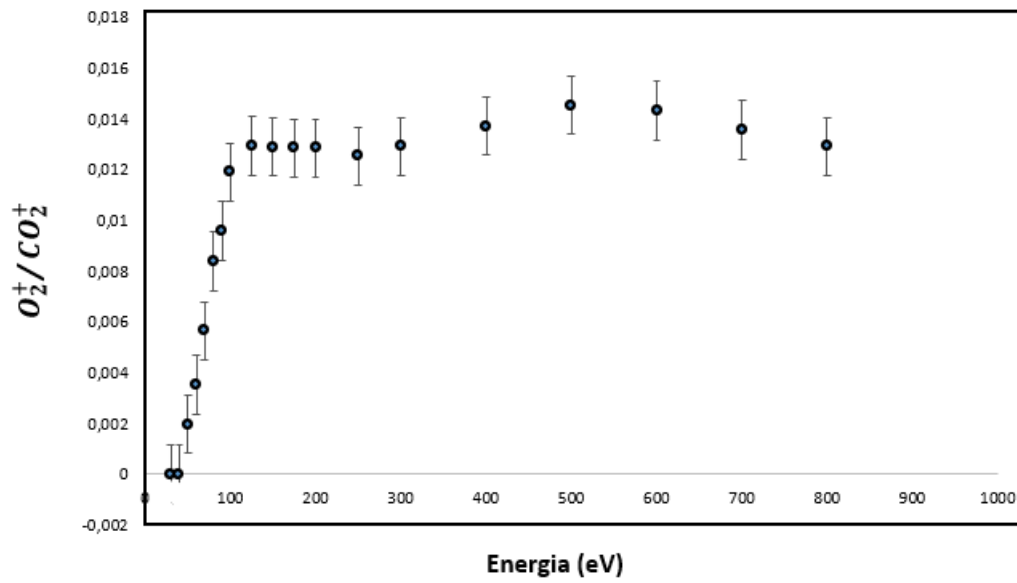


Figura 35 – Razão entre as seções de choque de O_2^+ e CO_2^+ em função da energia de impacto.

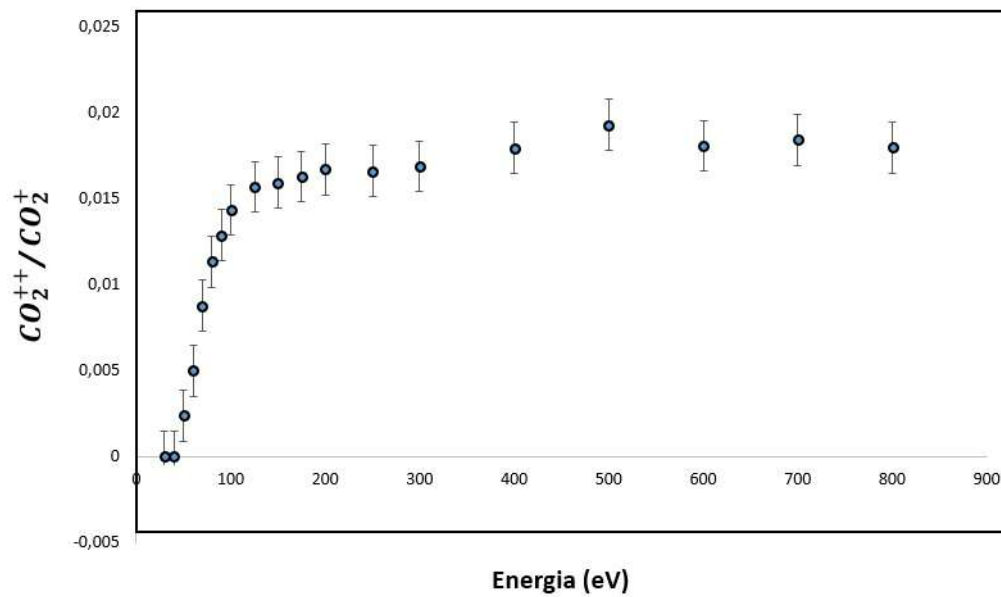


Figura 36 – Razão entre as seções de choque de CO_2^{++} e CO_2^+ em função da energia de impacto.

4.3.2 Distribuição de energia do fragmento O_2^+

Além da distribuição de energia de todos os principais fragmentos da molécula de CO_2 , a técnica DETOF permitiu determinar a distribuição de energia cinética do O_2^+ . Ao comparar os íons O_2^+ provenientes da ionização do O_2 , com os que foram resultados da fragmentação de CO_2 , observamos uma clara diferença nos tempos de permanência dentro da região de coleta, como já mencionado antes. Enquanto os fragmentos de O_2^+ provenientes da ionização do O_2 mantêm sua distribuição original de Maxwell-Boltzmann, ou seja, uma distribuição térmica de energia, os íons O_2^+ que vêm da fragmentação de CO_2 adquirem energia cinética e podem ser ajustados por uma distribuição gaussiana centrada em 1,4 eV. Essa diferença na distribuição de energia cinética entre os dois processos revela informações importantes sobre a natureza da fragmentação de CO_2 e a formação do íon O_2^+ . Pela conservação do momento, podemos estimar que o produto C^+ decorrente dessa via de fragmentação possui uma energia cinética média de 3,7 eV, conforme ilustrado pictoricamente na Figura 37.

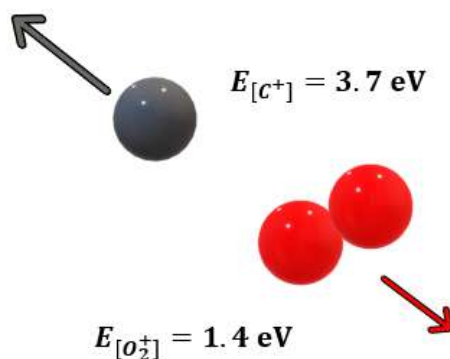


Figura 37 – Representação ilustrativa da energia dos fragmentos C^+ e O_2^+ pós-colisão da molécula de CO_2 com elétrons.

Uma comparação entre essas duas medidas é mostrada na Figura 38 que consiste em um gráfico da razão entre o O_2^+ coletado em um tempo t e o tempo mínimo t_0 em relação ao tempo de atraso t . É evidente que os íons O_2^+ , resultantes da ionização do O_2 , exibem uma permanência significativamente mais longa na região de coleta. Em contraste, os íons gerados a partir da fragmentação de CO_2 não apresentam essa mesma característica de retenção. Na verdade, os dados de O_2^+ provenientes da fragmentação do CO_2 podem ser perfeitamente

ajustados por uma distribuição gaussiana de energia cinética centrada em 1,4 eV, enquanto a distribuição Maxwell-Boltzmann [50,51] que ajusta os dados de O_2^+ oriundos da ionização do O_2 não possui quaisquer parâmetros livres.

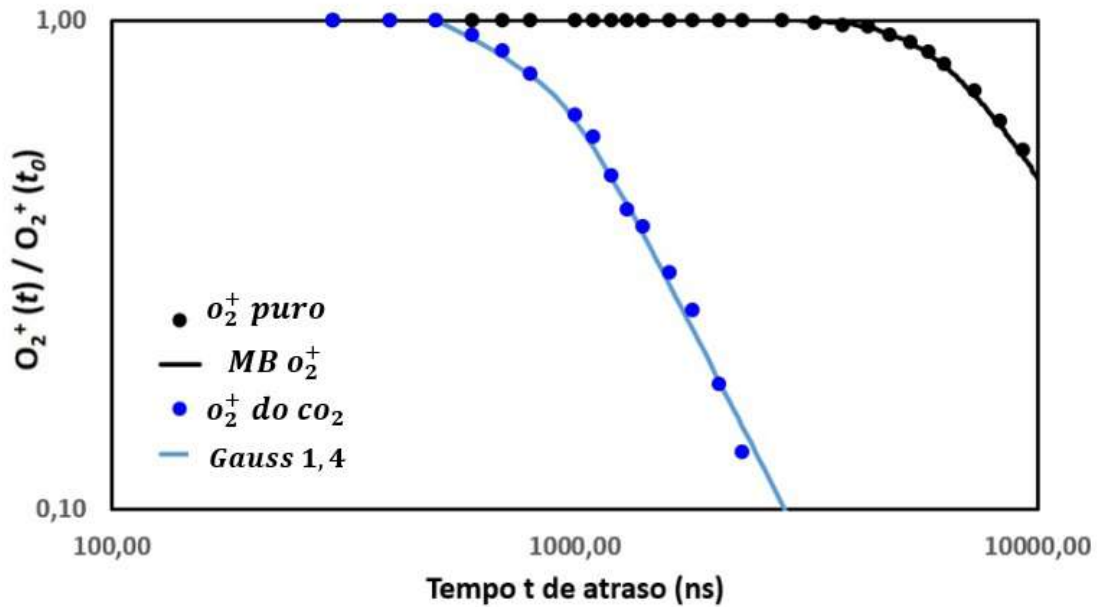


Figura 38 – Razão entre os íons O_2^+ coletados em um determinado tempo t e o tempo mínimo t_0 para todos os tempos de atraso. Círculos pretos representam íons O_2^+ produzidos pela ionização de O_2 ; círculos azuis representam íons O_2^+ produzidos pela fragmentação de CO_2 ; a linha preta representa a curva teórica para a distribuição de energia cinética de Maxwell-Boltzmann; a linha azul representa o ajuste da distribuição de energia cinética Gaussiana, com uma energia cinética média de 1,4 eV.

Esses resultados são fundamentais para compreender os mecanismos de ionização e fragmentação da molécula de CO_2 e têm implicações significativas para estudos astrofísicos e atmosféricos. O conhecimento sobre a distribuição de energia cinética do O_2^+ é essencial para inferir o papel desse íon nas proporções das atmosferas de outros planetas, como Vênus e Marte. Além disso, contribui para a compreensão de processos fundamentais em astroquímica e astrofísica, expandindo nosso conhecimento sobre os ambientes em nosso universo.

Capítulo 5

Conclusões

Neste estudo, foram apresentadas seções de choque absolutas para a produção de todos os fragmentos ionizados, resultantes de colisões entre elétrons e moléculas de dióxido de carbono (CO_2). É importante destacar que, na literatura, sempre existiram divergências entre os dados, relatados por diferentes grupos de pesquisa, principalmente devido a problemas de normalização ou à dificuldade em coletar todos os íons produzidos durante o processo [15]. No entanto, os dados obtidos neste trabalho apresentam uma concordância muito próxima com os resultados de Tian e Vidal, que conseguiram garantir a detecção de todos os fragmentos carregados [15, 33].

Para assegurar a precisão dos resultados, foram tomadas diversas medidas cuidadosas. Em primeiro lugar, garantimos que nenhum íon deixasse a região de coleta antes de ser redirecionado para o tubo de tempo de voo (TOF) por meio da técnica DETOF. Além disso, realizamos medições repetidas das seções de choque de ionização do gás Argônio durante as medições de CO_2 , o que permitiu a calibração adequada dos resultados. Esses esforços metodológicos contribuíram para que os dados obtidos neste estudo possuísem um alto grau de confiabilidade.

Um aspecto notável é que tanto o dication molecular CO_2^{++} quanto o fragmento O_2^+ foram produzidos exclusivamente por um processo de ionização única de uma camada interna da molécula de CO_2 , seguido por um decaimento semelhante ao decaimento tipo Auger.

Esse processo resulta em um estado final onde a molécula está duplamente ionizada. No caso do dication molecular, a molécula fica em um estado duplamente ionizado metaestável. Por outro lado, o fragmento O_2^+ é formado pela remoção de um elétron de camada interna da molécula de CO_2 , seguida pela ejeção de elétrons secundários. Esse processo conduz a molécula a uma região específica de estados vibracionais de flexão, permitindo que os átomos de oxigênio, originalmente não ligados diretamente na molécula de CO_2 , se unam e formem o íon de oxigênio molecular como um produto da fragmentação do dióxido de carbono.

A energia cinética média do íon O_2^+ , produzido por esse caminho específico de fragmentação, foi determinada em 1,4 eV. Além disso, a conservação de momento linear permitiu estimar que o produto C^+ , resultante desse mesmo processo de fragmentação, apresenta uma energia cinética média de 3,7 eV.

Esses resultados têm um importante impacto na compreensão da composição de atmosferas planetárias, incluindo Vênus e Marte, bem como em Luas como Rhea e até mesmo na composição de cometas. A produção do íon molecular O_2^+ e a distribuição de sua energia cinética são informações fundamentais que contribuem para uma descrição mais precisa desses ambientes. A pesquisa realizada neste estudo ampliou a faixa de energia de impacto até 800 eV, fornecendo dados mais abrangentes do que estudos anteriores, que geralmente não ultrapassavam 300 eV. Além disso, as seções de choque absolutas para a produção de O_2^+ estão sendo relatadas pela primeira vez, o que representa uma contribuição significativa para o conhecimento científico nesta área.

Como continuação deste trabalho - já em andamento - destacamos a análise cuidadosa das distribuições de energia cinética de cada um dos demais fragmentos produzidos na colisão de elétrons com CO_2 . Com isso, pretendemos analisar de forma cada vez mais detalhada os mecanismos de produção de cada um dos fragmentos e aumentar a lupa, e por conseguinte o conhecimento geral, sobre a dinâmica de fragmentação desta molécula.

Referências

- 1 ALMQVIST, E. *History of industrial gases*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2003.
- 2 PRIESTLEY, J. <https://pt.wikipedia.org/wiki/Joseph_Priestley>. Acessado em Agosto de 2022.
- 3 ARRHENIUS, S. <https://pt.wikipedia.org/wiki/Svante_Arrhenius>. Acessado em Agosto de 2022.
- 4 ÅNGSTRÖM, A. J. <https://pt.wikipedia.org/wiki/Jean_Baptiste_Joseph_Fourier>. Acessado em Agosto de 2022.
- 5 ZHONG, W.; HAIGH, J. D. The greenhouse effect and carbon dioxide. *Weather*, John Wiley & Sons, Ltd Chichester, UK, v. 68, n. 4, p. 100–105, 2013.
- 6 FOURIER, J. B. J. <https://pt.wikipedia.org/wiki/Jean_Baptiste_Joseph_Fourier>. Acessado em Agosto de 2022.
- 7 WEART, S. The carbon dioxide greenhouse effect. *The Discovery of Global Warming*, 2008.
- 8 SAWYER, J. S. Man-made carbon dioxide and the “greenhouse” effect. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 239, n. 5366, p. 23–26, 1972.
- 9 VOGEL, A.; VENUGOPALAN, V. Mechanisms of pulsed laser ablation of biological tissues. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 103, n. 2, p. 577–644, 2003.
- 10 BARTNIK, A. et al. Low-temperature photoionized plasmas induced in xe gas using an euv source driven by nanosecond laser pulses. *Laser and Particle Beams*, Cambridge University Press, v. 35, n. 1, p. 42–47, 2017.
- 11 ITIKAWA, Y. Cross sections for electron collisions with carbon dioxide. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, American Institute of Physics for the National Institute of Standards and, v. 31, n. 3, p. 749–767, 2002.
- 12 ENGLANDER-GOLDEN, P.; RAPP, D. Total cross sections for ionization and attachment in gases by electron impact. i- positive ionization(total ionization and attachment cross sections in gases by electron impact, examining positive ionization). *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, v. 43, p. 1464–1479, 1965.
- 13 ORIENT, O.; STRIVASTAVA, S. Electron impact ionization of H_2O , CO , CO_2 and CH_4 . *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, IOP Publishing, v. 20, n. 15, p. 3923, 1987.

- 14 STRAUB, H. et al. Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of CO_2 from threshold to 1000 eV. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 105, n. 10, p. 4015–4022, 1996.
- 15 MCCONKEY, J. et al. Electron impact dissociation of oxygen-containing molecules—a critical review. *Physics Reports*, Elsevier, v. 466, n. 1-3, p. 1–103, 2008.
- 16 TIAN, C.; VIDAL, C. Electron impact dissociative ionization of CO_2 : Measurements with a focusing time-of-flight mass spectrometer. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 108, n. 3, p. 927–936, 1998.
- 17 MACHADO, P. M. B. d. C. M. *Caracterização da circulação da atmosfera de Vênus por velocimetria Doppler*. Tese (Doutorado), 2009.
- 18 MOGUL, R.; LIMAYE, S. S.; WAY, M. J. The CO_2 profile and analytical model for the pioneer venus large probe neutral mass spectrometer. *Icarus*, Elsevier, v. 392, p. 115374, 2023.
- 19 <https://pintofscience.com.br/blog/por-que-marte/>. Acessado em Julho de 2023.
- 20 FELDMAN, P. D. et al. Rosetta-alice observations of exospheric hydrogen and oxygen on mars. *Icarus*, Elsevier, v. 214, n. 2, p. 394–399, 2011.
- 21 GRÖLLER, H. et al. Hot oxygen and carbon escape from the martian atmosphere. *Planetary and Space Science*, Elsevier, v. 98, p. 93–105, 2014.
- 22 LEBLANC, F. et al. On mars's atmospheric sputtering after maven's first martian year of measurements. *Geophysical Research Letters*, Wiley Online Library, v. 45, n. 10, p. 4685–4691, 2018.
- 23 OOTSUBO, T. et al. Akari near-infrared spectroscopic survey for CO_2 in 18 comets. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 752, n. 1, p. 15, 2012.
- 24 ROSSER, J. D. et al. Behavioral characteristics and CO^+ CO_2 production rates of halley-type comets observed by neowise. *The Astronomical Journal*, IOP Publishing, v. 155, n. 4, p. 164, 2018.
- 25 <<http://www.astronoo.com/pt/reia.html>>. Acessado em Agosto de 2022.
- 26 TEOLIS, B. et al. Cassini finds an oxygen–carbon dioxide atmosphere at saturn's icy moon rhea. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 330, n. 6012, p. 1813–1815, 2010.
- 27 THEILING, B. P. The effect of europa and enceladus analog seawater composition on isotopic measurements of volatile CO_2 . *Icarus*, Elsevier, v. 358, p. 114216, 2021.
- 28 KITZMANN, D. Clouds in the atmospheres of extrasolar planets-v. the impact of CO_2 ice clouds on the outer boundary of the habitable zone. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 600, p. A111, 2017.
- 29 HAKEN, H.; WOLF, H. C. *Molecular physics and elements of quantum chemistry: introduction to experiments and theory*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- 30 BULBUCAN, C. Studying the dissociation dynamics of carbon dioxide. 2017.

- 31 FERREIRA, N.; SIGAUD, L.; MONTENEGRO, E. Molecular fragmentation by electron impact investigated using a time delayed spectroscopic technique. In: IOP PUBLISHING. *Journal of Physics: Conference Series*. [S.l.], 2014. v. 488, n. 1, p. 012042.
- 32 MESQUITA, R. C. *Relatório Final*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas.
- 33 SIGAUD, L. et al. A novel double-focusing time-of-flight mass spectrometer for absolute recoil ion cross sections measurements. *Review of Scientific Instruments*, AIP Publishing LLC, v. 87, n. 8, p. 083112, 2016.
- 34 FERREIRA, N. *Medidas da distribuição de energia de fragmentos moleculares por espectroscopia de tempo de voo com extração retardada*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- 35 ASTIGARRETA, M. *Determinação da energia cinética do íon H_3^+ resultante de reações secundárias utilizando a técnica DETOF*. 2020.
- 36 PFEIFFER Vacuum. Turbomolecular pump operating principle. <<https://www.pfeiffer-vacuum.com/en/know-how/vacuum-generation/turbomolecular-pumps/design-operating-principle/turbomolecular-pump-operating-principle/>>. Acessado em Junho de 2023.
- 37 SIGAUD, L. Caracterização da emissão de radiação na faixa de uv induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos. *Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física, PUC, Rio de Janeiro: RJ*, 2005.
- 38 FERREIRA, N. et al. Fragmentation of $14, 15\ n\ 2$ by electron impact investigated using a time-delayed spectroscopic technique. *Physical Review A*, APS, v. 86, n. 1, p. 012702, 2012.
- 39 CHANG, Y. et al. Vibrationally excited molecular hydrogen production from the water photochemistry. *Nature Communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 12, n. 1, p. 6303, 2021.
- 40 ARMENISE, I.; KUSTOVA, E. Effect of asymmetric mode on CO_2 state-to-state vibrational-chemical kinetics. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 122, n. 44, p. 8709–8721, 2018.
- 41 SIGAUD, L.; WOLFE, W.; MONTENEGRO, E. Strong isotopic selectivity on dication formation of benzene. *Physical Review A*, APS, v. 105, n. 3, p. 032816, 2022.
- 42 LARIMIAN, S. et al. Molecular oxygen observed by direct photoproduction from carbon dioxide. *Physical Review A*, APS, v. 95, n. 1, p. 011404, 2017.
- 43 LAKSMAN, J. et al. Role of the renner-teller effect after core hole excitation in the dissociation dynamics of carbon dioxide dication. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 136, n. 10, 2012.
- 44 ZHAO, S. et al. Strong-field-induced bond rearrangement in triatomic molecules. *Physical Review A*, APS, v. 99, n. 5, p. 053412, 2019.
- 45 MODDEMAN, W. et al. Determination of the k—ll auger spectra of N_2 , O_2 , CO , NO , H_2O , and CO_2 . *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 55, n. 5, p. 2317–2336, 1971.

-
- 46 SIGAUD, L.; MONTENEGRO, E. Long-lived molecular dications: A selected probe for double ionization. Elsevier, 2022.
- 47 JIA, S. et al. Cold-target electron-ion-coincidence momentum-spectroscopy study of electron-impact single and double ionization of N_2 and O_2 molecules. *Physical Review A*, APS, v. 107, n. 3, p. 032819, 2023.
- 48 ELAND, J. et al. Wide range double photoionization spectra of N_2 and CO_2 . *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 646, p. 31–35, 2016.
- 49 LAKSMAN, J. et al. Fragmentation of CO_2^{2+} in collisions with low-energy electrons. *Phys. Rev. A*, v. 136, p. 104303, 2012.
- 50 SIGAUD, L.; MONTENEGRO, E. Absolute cross sections for ethylene-dication production by electron impact. *Physical Review A*, APS, v. 95, n. 1, p. 012704, 2017.
- 51 SIGAUD, L.; MONTENEGRO, E. Highly selective mechanisms for the production of N_2 and O_2 dications by electron impact. *Physical Review A*, APS, v. 98, n. 5, p. 052701, 2018.