

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

Conrado Luiz da Silveira Folly

**Formação da Molécula de Hidrogênio no meio
interestelar**

NITERÓI

2023

Conrado Luiz da Silveira Folly

Formação da Molécula de Hidrogênio no meio interestelar

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Física.

Orientador:
Lucas Mauricio Sigaud

NITERÓI

2023

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

F667f Folly, Conrado luiz da silveira
Formação da Molécula de Hidrogênio no meio interestelar
/ Conrado luiz da silveira Folly. - 2023.
114 f.: il.

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

1. Formação da Molécula de Hidrogênio no meio
interestelar. 2. Produção intelectual. I. Sigaud, Lucas
Mauricio, orientador. II. Universidade Federal Fluminense.
Instituto de Física. III. Título.

CDD - XXX

Conrado Luiz da Silveira Folly

Formação da Molécula de Hidrogênio no meio interestelar

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Física. Área de concentração: Física Atômica e Molecular.

Aprovada em dezembro de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Lucas Mauricio Sigaud - Orientador, UFF

Cíntia Aparecida Pires da Costa, ENSICAEN

Nuno Miguel Melo Crokidakis Peregrino, UFF

Henrique Trombini, UFCSPA

Niterói

2023

Dedicatória(s): Dedico esse trabalho a mim mesmo Conrado Luiz da Silveira Folly, aos meus familiares, ao meu orientador, e ao meu avô Adel Correa da Silveira.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à minha mãe Helena Laura Correa da Silveira, à minha avó Maria Helena Correa da Silveira, ao meu pai Edson Louis Paula Folly, à minha irmã Beatriz Helena da Silveira de Mattos, à minha namorada Tamiris Regina Sá Teixeira, as minhas duas cadelas Nala e Luna, e ao meu orientador Lucas Mauricio Sigaud, por ter me ajudado, e me guiado nessa empreitada, e ao meu avô Adel da Silveira por me inspirar a estudar Física. E por último e não menos importante, gostaria de agradecer a mim mesmo pela perseverança e pela teimosia de nunca desistir.

Resumo

Nesta dissertação é estudada a taxa com que se forma a molécula de hidrogênio H_2 sobre a superfície de um grão dentro de uma nuvem no meio interestelar. A nuvem modelada encontra-se próxima a uma estrela, que fornece radiação, e assim aquece o grão e o gás que compõem a nuvem, fazendo com que a nuvem seja dividida em três partes: a primeira onde as partículas estão na forma ionizada, seguida de outra onde elas estão na forma atômica e neutra, e a última onde elas estão na forma molecular. É analisada a taxa com que se forma a molécula de H_2 dentro da região onde os átomos se encontram na forma molecular e na forma atômica, comparando os resultados teóricos aqui obtidos, utilizando combinações dos mecanismos de Langmuir-Hishelwood e Elen-Rideal, com os resultados experimentais medidos para nuvens reais, a fim de verificar se a abordagem proposta consegue explicar a abundância real da molécula de H_2 dentro dessas regiões. Mostramos que este é um bom e promissor primeiro passo para a descrição da formação da molécula de H_2 nestes ambientes.

Palavras-chave: taxa de adsorção, taxa de dessorção, mecanismo de Langmuir-Hishelwood, mecanismo de Elen-Rideal, fração de átomos na forma molecular, taxa de produção de H_2 .

Abstract

This dissertation studies the rate at which the hydrogen molecule H_2 forms on the surface of a grain within a cloud in the interstellar medium. The modeled cloud is close to a star, which provides radiation, and thus heats the grain and gas that make up the cloud, causing the cloud to be divided into three parts: the first where the particles are in ionized form, followed by another where they are in atomic and neutral form, and the last one is where they are in molecular form. The rate at which the H_2 molecule is formed within the region where the atoms are found in molecular form and atomic form is analyzed, comparing the theoretical results obtained here, using combinations of the Langmuir-Hishelwood and Elen-Rideal mechanisms, with the experimental results measured for real clouds, in order to verify if the proposed approach can explain the real abundance of the H_2 molecule within these regions. We show that this is a good and promising first step towards describing the formation of the H_2 molecule in these environments.

Keywords: adsorption rate, desorption rate, Langmuir-Hishelwood mechanism, Elen-Rideal mechanism, fraction of atoms in molecular form, production rate of H_2 .

Lista de Figuras

1	Figura baseada no livro <i>O céu que nos envolve</i> [6]	14
2	Representação da estrutura de uma nuvem com dados astrofísicos ilustrando as diferentes fases dos compostos presentes [1, 3]	18
3	Interação do grão com a radiação [1]	22
4	A figura mostra as principais características da ligação química para a dissertação.	24
5	A figura mostra as principais características da ligação de Van der Waals para a dissertação.	25
6	A figura mostra a partícula azul colidindo com a superfície do grão. A curva vermelha representa a energia potencial que a partícula azul tem com uma partícula vermelha específica da superfície do grão.	26
7	Estado de equilíbrio	31
8	Equação de Arrhenius, com $A = 1$, e com $E_a = 10, 1, 0.1$	33
9	Potencial não ativado e potencial ativado respectivamente.	34
10	Como a energia de ativação E_a muda ao longo da reação.	35
11	Mecanismos sobre a superfície do grão [2], incluindo Langmuir-Hinshelwood (LH), Elen-Rideal (ER) e Átomo Quente (Hot-Atom) (HA).	38
12	O gráfico mostra como os parâmetros $\theta, R(1/s), \mathcal{R}, \eta, f_{(H_2)}$ variam em função da temperatura do grão T_g , enquanto a temperatura do gás $T_h = 100K$ é fixa, sobre a superfície de um grão de carbono amorfo limpo. A linha pontilhada marca a temperatura 25K do grão.	54
13	O gráfico mostra como os parâmetros $\theta, R(1/s), \mathcal{R}, \eta, f_{(H_2)}$ variam em função da temperatura do grão T_g , enquanto a temperatura do gás $T_h = 100K$ é fixa, sobre a superfície de um grão de carbono amorfo limpo. As linhas pontilhadas marcam as temperaturas do grão a 15K e a 25K.	58

- 14 O gráfico mostra como os parâmetros θ , $R(1/s)$, \mathcal{R} , η , $f_{(H_2)}$ variam em função da temperatura do grão T_g , enquanto a temperatura do gás $T_h = 100K$ é fixa, sobre a superfície de um grão de carbono amorfo limpo. As linhas pontilhadas marcam as temperaturas do grão a 15K, a 19K e a 25K. 62
- 15 O gráfico mostra como os parâmetros θ, \mathcal{R} , η , $f_{(H_2)}$ variam em função da temperatura do grão T_g , enquanto a temperatura do gás $T_h = 100K$ é fixa. O eixo x dos gráficos está na escala logarítmica na base 10. 76
- 16 O gráfico mostra como os parâmetros θ, \mathcal{R} , η , $f_{(H_2)}$ variam em função da temperatura do gás T_H , enquanto a temperatura do grão $T_g = 25K$ é fixa. O eixo x dos gráficos esta na escala logaritmo na base 10. 79
- 17 Figura baseada no artigo [8] 108

Lista de Abreviaturas e Siglas

ER Elen-Rideal

ERLH ER e LH simultaneamente

HA Átomo Quente (Hot-Atom)

LH Langmuir-Hishelwood

LH_{max} LH quando o grão esta a $T_g < T_{max}$

LH_{min} LH quando o grão esta a $T_g > T_{max}$

LHCR LH com rejeição de Lang.

LHSR LH sem rejeição de Lang.

QMS Espectrômetro de Massa de Quadripolo

Sumário

1	Introdução	12
2	Astrofísica	17
2.1	Descrição da nuvem	17
2.2	Grãos	20
2.3	Interação da partícula com a superfície	23
2.4	Coeficiente de Colagem S	25
3	Base Teórica de Equações de Taxa	28
3.1	Velocidade da reação	29
3.2	Aproximação de Estado estacionário	31
3.3	Constante de velocidade (ou taxa da reação)	32
3.4	Energia de Ativação	33
3.5	Velocidade de reações sobre superfícies	36
3.6	Mecanismos de reação na superfície do grão	37
4	Velocidade das reações	39
4.1	Velocidade de Adsorção	39
4.2	Dessorção Térmica	41
4.3	Mecanismo de Langmuir-Hishelwood (LH)	43
4.4	Mecanismo de Elen-Rideal (ER)	45
5	Parâmetros astrofísicos	47

5.1	Fração dos átomos de H que estão na forma molecular:	47
5.2	A taxa de produção \mathcal{R} :	48
6	Equações de taxa	50
6.1	Mecanismo de LH solução exata vs. analítica (com T_g variável)	54
6.2	Mecanismo de LH com e sem rejeição de Langmuir (com T_g variável) . . .	58
6.3	Mecanismo de LH e ER (com T_g variável)	62
6.4	Mecanismo de LH e ER sobre CA e gelo de CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4	72
6.4.1	Região molecular $T_h = 100K$ $T_g =$ variável	76
6.4.2	Adentrando a Região de Fotodissociação $T_h =$ variável	79
7	Conclusão	83
	REFERÊNCIAS	90
	Apêndice A - Frequência de colisão	93
	Apêndice B - Distribuição de velocidade de Maxwell	95
	Apêndice C - Fluxo de partículas sobre uma superfície	96
	Apêndice D - Mecanismo de Elen-Rideal	98
	Apêndice E - Faixa de Temperatura do Mecanismo de Langmuir-Hishelwood	102
	Apêndice F - Grau de cobertura do mecanismo de Elen-Rideal	105
	Apêndice G - Experimento TPD	108
	Apêndice H - Tabela dos dados da nuvem	112

1 Introdução

Para guiar o objeto de estudo deste trabalho, começaremos com algumas questões fundamentais sobre a molécula de H_2 que nos motivaram neste processo.

O espaço entre as estrelas, apesar de ser muito mais rarefeito do que o melhor vácuo que se consegue obter em um laboratório, não é vazio. O meio interestelar contém átomos e moléculas espalhadas no espaço. Além disso existem algumas regiões do espaço onde se encontra uma concentração maior de átomos de moléculas, objetos esses conhecidos como as próprias estrelas (como o Sol), nuvens, e outros [1].

Por que é importante estudar a formação de H_2 ? O estudo da molécula de H_2 é importante porque o átomo de H é o átomo mais abundante do universo. E, como consequência disso, ele é quase onipresente em qualquer ambiente físico do universo, assim como sua molécula H_2 . Uma propriedade importante dessa abundância é que esse átomo, muitas vezes, participa da maioria das reações que ocorrem no meio interestelar, como por exemplo reações em que se formam moléculas mais pesadas, reações em que se resfria uma nuvem, reações em que se bloqueia uma faixa de comprimento de onda eletromagnética, ou até mesmo na queima de moléculas [2].

Onde se encontra H ? O átomo de H , assim como sua molécula, pode ser encontrado nos ambientes mais extremos do universo, como, por exemplo, dentro do Sol. O hidrogênio do nosso Sol tem um papel importante tanto para gerar energia quanto para produzir novos átomos. No ciclo de vida de estrelas, como o Sol, o hidrogênio é o primeiro átomo a ser consumido. Seu consumo envolve a fusão de átomos de H , produzindo átomos de hélio, que, por sua vez, reagem entre si produzindo átomos pesados como o carbono, que é essencial para a criação da vida à base de carbono como é conhecida. Esse processo de produção de carbono é chamado de "processo triplo-alfa" (triplo alfa pois o átomo de hélio quando foi descoberto tinha sido chamado de partícula alfa, e triplo pois precisa-se de três átomos de hélio para fundir e formar o núcleo de carbono). Além disso, o átomo

de hidrogênio também pode ser encontrado em nuvens presentes no meio interestelar [1, 2, 3].

Porque H_2 é a molécula mais abundante? Não se tem um consenso de como se iniciou o universo como hoje conhecemos; existem algumas teorias, e dentre elas temos a chamada teoria do Big Bang. Existem algumas evidências que corroboram com essa teoria, mas nessa dissertação eu não vou me estender muito sobre a discussão disso e nem vou procurar prová-la, eu vou apenas usar ela como ponto de partida da discussão para corroborar o porquê do átomo de H ser o mais abundante. Segundo a teoria do Big Bang, no começo, o universo estava todo concentrado em uma região, onde a sua densidade era muito alta assim como sua temperatura. Porém, houve um desequilíbrio desse estado, que permitiu que o universo se expandisse, e é essa expansão que recebe o nome de Big Bang. Quando o universo estava se expandindo, durante um intervalo de tempo fixo, a densidade de prótons e nêutrons era a ideal para que a velocidade com que eles reagissem fosse rápida o suficiente para formar os núcleos de H e a temperatura era a ideal para que esses átomos de H recém formados tivessem energia o suficiente para que houvesse a fusão dos núcleos de hidrogênio para se criar núcleos mais pesados como o do hélio, berílio e lítio. Contudo, a expansão do universo por ser muito rápida fez com que essas condições não se mantivessem fixas durante muito tempo, por isso esse intervalo de tempo em que se tinham átomos de hélio em uma quantidade grande o suficiente para que a taxa de recombinação entre eles começasse a ser significativa, a densidade de átomos de hélio e sua temperatura já não eram suficientes para que se conseguisse fundir esses átomos a fim de se criar átomos de Carbono, Ferro, e outros mais pesados. Por isso, durante a fase inicial do universo quando se estava criando os primeiros núcleos de átomos, o átomo mais abundante foi o átomo de hidrogênio. Todos os outros átomos mais pesados foram criados após essa fase. Quando a temperatura do universo chega a ficar fria o suficiente, começa a haver a aglomeração de matéria, surgindo, assim, as nuvens interestelares, estrelas como o Sol e outros objetos interestelares. Dentro das estrelas, como o Sol, a temperatura e a densidade são altas o suficiente para que os átomos de hidrogênio comecem a se recombinar formando núcleos mais pesados como o carbono que em seguida podem ser expelidos do Sol ou ser confinados nele, e mais tarde são usadas como combustível para que as reações continuem a acontecer, gerando assim átomos mais pesados [4].

Como se estuda H_2 em nuvens interestelares? A maioria dos ambientes astrofísicos estão muito longe da Terra para que se consiga realizar medições no local, assim, a

maneira como os astrofísicos estudam esses objetos distantes é analisando a radiação eletromagnética que eles emitem ou que passa por eles. A forma como esses objetos emitem ou interagem com a radiação é dada pelas leis de Kirchoff, que basicamente dizem [2, 5, 6]:

1. Um sólido ou líquido aquecido, ou ainda um gás suficientemente denso, emite energia em todos os comprimentos de onda, de modo que produz um espectro contínuo de radiação. (Ou seja, um objeto denso e quente emite radiação com todas as frequências do espectro eletromagnético possível.)
2. Um gás quente de baixa densidade emite luz cujo espectro consiste apenas de linhas de emissão características da composição química do gás. (Ou seja, um objeto pouco denso e quente, emite apenas algumas frequências do espectro eletromagnético.)
3. Um gás frio de baixa densidade absorve certos comprimentos de onda quando uma luz contínua o atravessa, de modo que o espectro resultante será um contínuo superposto por linhas de absorção características da composição química do gás. (Ou seja, um objeto pouco denso e frio, absorve apenas algumas frequências do espectro eletromagnético.)

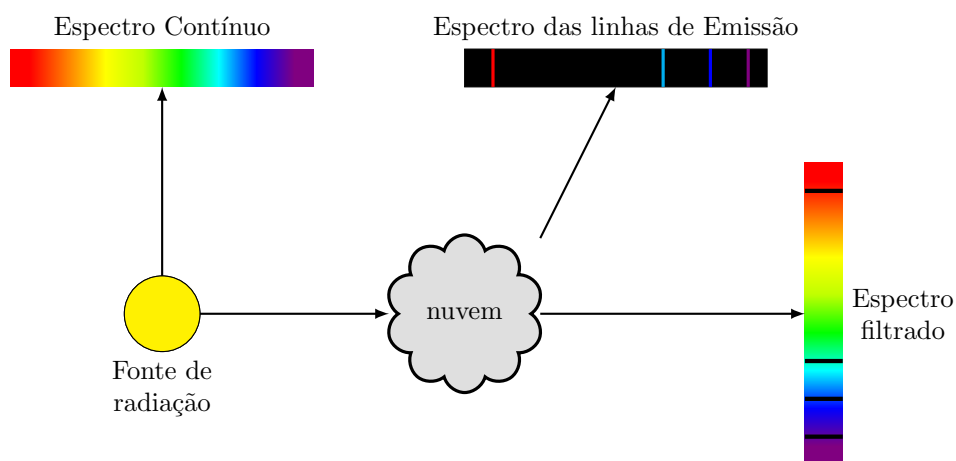


Figura 1: Figura baseada no livro *O céu que nos envolve* [6]

O Sol é um gás quente que emite um espectro eletromagnético quase como contínuo, faltando apenas alguns comprimentos de onda (λ). Isso acontece porque a densidade do Sol é maior no seu interior do que na sua parte mais externa, assim o seu núcleo emite um espectro contínuo de radiação, e a parte do gás mais externa, por ser menos densa, absorve parte dessa radiação emitida. Sendo assim, é possível saber do que é

feito o Sol, simplesmente pela análise desses comprimentos de onda do seu espectro que foram absorvidos. O mesmo procedimento pode ser realizado para uma nuvem que orbita uma estrela. Parte da radiação que não é absorvida ou espalhada pela nuvem forma um espectro chamado *espectro de absorção*, que quando analisado, consegue-se saber do que a nuvem é feita comparando o comprimento da onda que falta do espectro com a onda responsável por excitar átomos e moléculas. Além disso, a partir desse espectro, também é possível dizer a quantidade do que é feita a nuvem, comparando o quanto de um comprimento de onda é absorvido que é dado pelo parâmetro chamado profundidade óptica τ . Quanto mais se tem uma substância mais essa radiação é absorvida e maior e mais nítido é isso no gráfico do espectro. A radiação que foi absorvida pela nuvem faz com que os átomos e moléculas que existem na nuvem fiquem em um estado excitado. Como o sistema não está no seu estado fundamental, ele naturalmente irá se desexcitar emitindo essa radiação. E como não há uma preferência de direção, essa radiação será espalhada em todas as direções, formando um espectro eletromagnético com apenas algumas ondas eletromagnéticas - esse espectro se chama *espectro de emissão*. O espectro de emissão é observado quando as nuvens não estão na frente de uma estrela [5].

Dificuldades em medir H_2 A dificuldade em se medir H_2 é devido a inúmeros fatores, e todos eles estão ligados à radiação eletromagnética medida. Uma das dificuldades é por causa da nossa atmosfera bloquear a passagem de algumas radiações. Por exemplo, a atmosfera terrestre bloqueia totalmente a radiação (*radiação ultra-violeta UV*) proveniente da (*transição eletrônica*) dos elétrons da molécula de H_2 , logo para medir essa radiação é preciso realizar observações fora da nossa atmosfera. A radiação proveniente da (*radiação do meio infravermelho*) da molécula de H_2 (near IR) não é totalmente bloqueada pela atmosfera, mas ela é muito atenuada, ou seja, o estudo desse tipo de reação pode até ser feito por observações feitas dentro da atmosfera terrestre, mas só é útil quando a fonte da radiação é muito forte. Outra dificuldade está no fato do objeto de estudo emitir uma radiação tão fraca que o seu sinal é obscurecido pela radiação do Sol (já que, por ser muito denso, ele praticamente emite radiação em todo o contínuo do espectro), assim o sinal do objeto não consegue ser diferenciado do sinal emitido pelo Sol. Isso quer dizer que para medirmos algumas radiações é preciso que elas sejam feitas longe do Sol. Outra dificuldade, nesse caso para nuvens difusas, está no fato de que as nuvens difusas podem bloquear a radiação de uma estrela próxima dando a aparência da nuvem como sendo escura. Neste caso, a nuvem absorve toda a radiação, e por isso ela aparece como uma mancha escura. Ou, ainda, a nuvem simplesmente permite que a radiação a atravesse,

porém não permitindo que se "veja" o que tem dentro dela. Nesse caso, como a nuvem é muito densa, a radiação que ela emite é um contínuo e por isso não temos como saber a sua composição (Nuvem Difusa) [2, 6].

Como a tese está organizada : no capítulo (2) eu descrevo o ambiente onde H se encontra e como ele interage com a superfície de um grão; no capítulo (3) eu apresento a base teórica de equações de taxa, que serão usadas para realizar as contas; no capítulo (4) eu descrevo a velocidade com que as reações ocorrem na superfície de um grão, para montarmos os mecanismos que produzem H_2 na superfície do grão; no capítulo (5) eu descrevo os parâmetros astrofísicos \mathcal{R} e $f_{(H_2)}$ que serão usados para comparar o resultado teórico com o que se tem na literatura para o caso real (experimental); no capítulo (6) eu calculo a taxa com que se produz H_2 na superfície de um grão de carbono amorfo limpo e no caso quando a superfície do grão está coberta por moléculas de CH_4 (metano), C_2H_2 (Etino) e C_2H_4 (Etileno); e, por fim, no capítulo (7) eu faço uma breve recapitulação do que foi falado na tese e concluo os resultados obtidos no capítulo 6.

2 Astrofísica

O ambiente no qual iremos analisar a formação de H_2 é uma nuvem que se encontra no espaço, e o estudo de objetos no espaço é feito através de astrofísica. A descrição de uma nuvem interestelar envolve muitos detalhes que não serão relevantes aqui para estudar a formação de H_2 , por isso nós iremos descrever apenas os conceitos necessários e relevantes para produção de H_2 dentro da nuvem. Porém antes nos iremos definir alguns nomes que serão muito usados ao longo dessa dissertação¹: *estrela* é um objeto como o nosso Sol, *o meio interestelar* é toda a matéria que não está dentro da estrela, isso inclui, átomos a alta e baixa temperatura, moléculas a alta e baixa temperatura, planetas, nuvens, buracos negros, e qualquer outra coisa que você possa pensar [1].

2.1 Descrição da nuvem

A nuvem é composta de átomos e moléculas na fase gasosa, e grãos que são objetos na fase sólida. A nuvem em alguns casos pode ser descrita como um gás ideal, e assim pode ser caracterizado em termos de pressão, temperatura, densidade numérica e volume. Porém, como o átomo de hidrogênio é o mais abundante do universo e ele se encontra em todos os ambientes astrofísicos, na maioria das vezes, as características das nuvens são escritas em termos do átomo de hidrogênio, características essas como densidade numérica (n), temperatura (T), fração (f) e fase. A densidade numérica n_X ² de uma espécie (X) é o número total de átomos (X) e moléculas (onde a espécie X faz parte) na fase gasosa. Se, por exemplo, o átomo de hidrogênio H na nuvem só puder ser encontrado como H e H_2 , a densidade numérica de átomos de H é expressa como $n_h = n(H) + 2n(H_2)$, ou se na nuvem o átomo de carbono C pode ser encontrado como C , C_2 ou CO , então a densidade numérica total de átomos de carbono é $n_c = n(C) + 2n(C_2) + n(CO)$. A temperatura T é uma grandeza macroscópica que representa a energia cinética das

¹Nenhuma dessas definições estão no rigor de suas respectivas áreas, elas são feitas para condensar os conceitos importantes que serão usadas ao longo da tese.

²A densidade numérica $n \left(\frac{1}{m^3} \right)$, não deve ser confundida com a massa específica $\rho \left(\frac{kg}{m^3} \right)$.

partículas do sistema. A fração f_X é um parâmetro astrofísico que mede o percentual de uma espécie (X) encontrada em um determinado estado; por exemplo, se em uma nuvem o átomo de hidrogênio só puder ser encontrado como H e H_2 , e se deseja quizer saber quantos dos átomos estão no estado molecular escreve-se $f_{H_2} = \frac{n(H_2)}{n_h} = \frac{n(H_2)}{n(H) + 2n(H_2)}$, ou ainda se na nuvem o átomo de carbono C pode ser encontrado como C , C_2 ou CO , e pretende-se saber quantos dos átomos de carbono estão como a molécula C_2 , faz-se $f_{C_2} = \frac{n(C_2)}{n_c} = \frac{n(C_2)}{n(C) + n(C_2) + n(CO)}$. O gás de hidrogênio pode estar em uma das três "fases": molecular (H_2), atômico (HI) ou ionizado (HII) [7]. A composição do gás e dos grãos de uma nuvem depende tanto do ambiente onde o gás se encontra como do tipo de partículas que ela é formada. Se uma nuvem, por exemplo, circunda uma estrela como o Sol, a radiação produzida por essa estrela pode ionizar os átomos, dissociar as moléculas e aquecer os grãos, assim como os átomos e moléculas da nuvem. A figura 2 é um esboço dividindo a nuvem em regiões que estão em equilíbrio entre si, e a fim de simplificar a discussão e a representação, foi considerada a nuvem como sendo uma esfera:

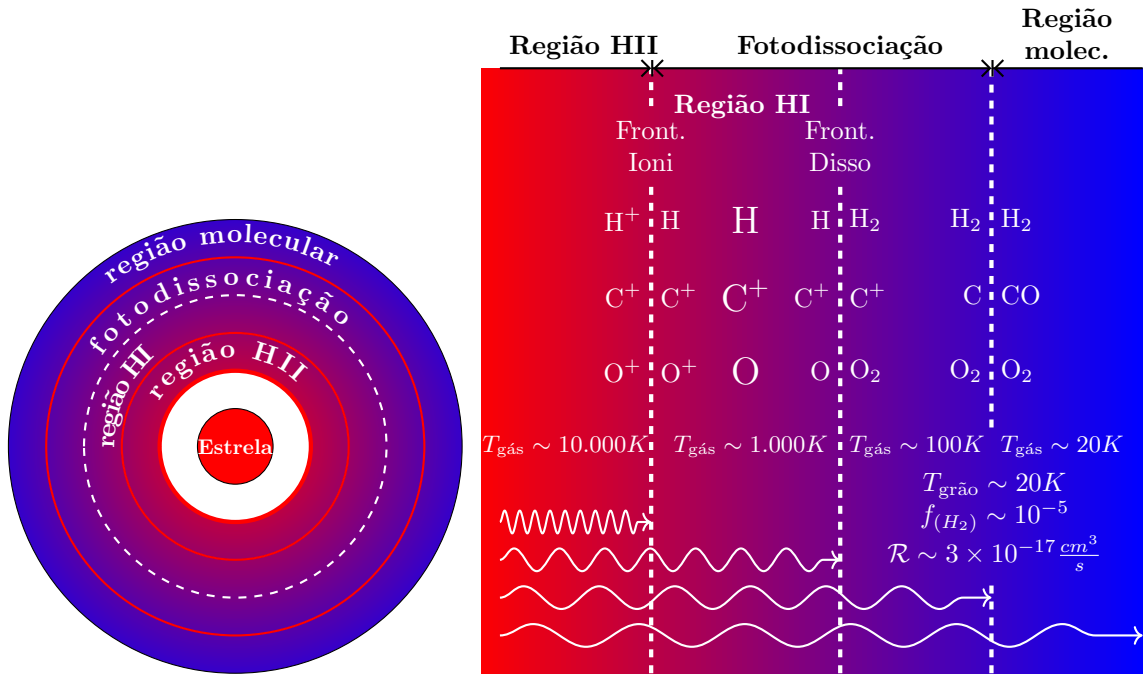


Figura 2: Representação da estrutura de uma nuvem com dados astrofísicos ilustrando as diferentes fases dos compostos presentes [1, 3]

A esfera é dividida na figura 2 em 7 partes, incluindo as três regiões principais - Região HII, Região de Fotodissociação e Região Molecular - e as duas superfícies que separam essas três regiões - Fronteira de Ionização e Fronteira de Dissociação. Consideraremos todas essas regiões, incluindo as superfícies que as separam, como uniformes internamente em qualquer ponto da superfície da esfera. Seguem abaixo as principais características

dessas regiões [1, 3]:

- A primeira grande região da nuvem é chamada de **Região HII**, e 100% do hidrogênio dessa região está ionizado (H^+ ou H^-), ou seja, a fração de átomos na forma ionizada é 100% $f_{H^+} = 100\%$. A temperatura do gás nessa região é $T_h = 10.000 K$, e a densidade de átomos é extremamente baixa. Como todo H nessa região está na forma ionizada, isso quer dizer que os átomos de H dessa região absorvem praticamente toda a radiação ionizante (Raio X e Ultravioleta), servindo como um filtro, impedindo que a radiação ionize os átomos e moléculas das outras camadas.
- A superfície da esfera que separa a região HII da região HI é chamada de *frente de ionização* (*Ionization Front*). Nessa região, a densidade total de hidrogênio é dividida em 50% H^+ + 50% H neutro.
- A segunda grande região da nuvem é chamada de **Região de Fotodissociação**, nela “todas” as partículas estão neutras, e no desenho, o início dessa região é marcada quando o átomo de H está na forma neutra, e o fim da região ocorre quando o átomo de carbono fica na sua forma neutra. Essa região da nuvem é marcada pelo fato do gás e do grão estarem a altas temperaturas. Além disso, essa parte da nuvem pode ser dividida em 3 regiões :
 - A região intermediária HI, onde 100% do hidrogênio está neutro, e sua temperatura é $T_h \sim 5.000 - 3.000 K$. A densidade é maior que da região HII, e como consequência os átomos dessa região absorvem maior parte da radiação que fotodissocia as moléculas, servindo de um filtro para proteger as moléculas das região mais interna da nuvem.
 - A superfície que separa a região HI da região mais interna da nuvem é a *frente de dissociação* (*Dissociation Front*). Nessa região, a densidade total de hidrogênio está dividida em 50% H + 50% H_2 , e a temperatura do gás é $T_h \sim 1.000 K$.
 - Região sem nome, onde o gás de H está a uma temperatura de $T_h \sim 300 K$, e onde o final dessa região ocorre quando o átomo de carbono finalmente fica na sua forma neutra.
- A terceira grande região da nuvem é a **Região Molecular**, onde ela começa quando a quantidade de átomos na forma molecular começa a se tornar dominante. Nesse desenho, essa região da nuvem começa com a molécula de monóxido de carbono (CO). Na região mais interna da nuvem, o gás fica com a temperatura entre $100 K \leq$

$T_h \leq 20\text{ K}$ e a densidade de átomos de H está toda na forma molecular 100% H_2 . Essa região é muito densa, e cheia de grãos que servem para absorver o resto da radiação que não foi bloqueada pelas outras camadas da nuvem, protegendo as moléculas assim criadas nessa região.

Dependendo do espectro de radiação da estrela, as camadas de cada região podem ser maiores, menores ou nem existirem. Um dos fatos importantes para ressaltar dessa descrição é o efeito da densidade de partículas no gás para a temperatura de equilíbrio do gás e a estrela próxima que o aquece [5]. Quando um fóton atinge um átomo ou molécula do gás, essa partícula armazena essa energia em um estado excitado do átomo/molécula. Se a partícula excitada colidir com uma partícula do gás, é possível que na colisão o átomo/molécula excitado transfira essa energia para a outra na forma de energia cinética. Como consequência, a partícula, agora com energia cinética alta, ao colidir com outras partículas irá transferir parte dessa energia às outras partículas do gás, resultando em um aumento da sua temperatura. O livre caminho médio é a distância que uma partícula anda antes de colidir com outra partícula, e ele depende ($l = \frac{1}{n\sigma}$) do inverso da densidade numérica. Assim, quanto maior a densidade, menor é a distância que a partícula consegue andar antes colidir. Se o gás tiver uma densidade alta, o livre caminho médio da partícula no estado quântico excitado será pequeno, o que quer dizer que ela pode transferir essa energia do estado excitado a outra partícula na forma de energia cinética, antes que ela emita esse fóton como radiação eletromagnética. Sendo assim, para aquecer o gás, é preciso que o livre caminho médio de um átomo/molécula seja pequeno para que assim que ele fique em um estado quântico excitado ele consiga transferir essa energia em energia cinética a outra partícula antes de emitir ela como um fóton. Assim, se o livre caminho médio for pequeno, as partículas do gás conseguem aquecê-lo até que sua temperatura seja igual à temperatura da estrela que ilumina a nuvem. Porém, como o gás nas nuvens interestelares é de baixa densidade, isso significa que o livre caminho médio é muito grande, tornando difícil que eles consigam colidir com outra partícula antes de emitir a radiação como um fóton. Por isso, as regiões HII e HI não entram em equilíbrio térmico com a estrela que as iluminam. Uma discussão mais detalhada sobre o equilíbrio térmico das regiões HII e HI está feita em Fernandes Jr, Kanaan e Gomes [5] e Damineli *et.al.* [6].

2.2 Grãos

Os grãos, assim chamados, são análogos aos grãos de areia da praia, objetos sólidos e pequenos. Esses grãos são formados dentro de nuvens a partir da associação de átomos

e moléculas que compõem a nuvem. Como esses grãos são formados dentro dela, a sua composição depende de nuvem para nuvem. A composição de grãos no meio interestelar é conhecida a partir de observações da radiação infravermelha que é emitida pelo grão, a qual foi identificada como sendo originada devido à vibração das moléculas que compõem o grão. O grão, cujo aquecimento é causado pela radiação que ele absorve, emite essa radiação para tentar se resfriar. Os grãos geralmente são classificados como sendo silicatos ou materiais carbonáceos. Os grãos de silicatos podem ser compostos por moléculas como olivinas ($(Mg_xFe_{1-x})_2SiO_4$, $0 < x < 1$) ou piroxênios ($(Mg_xFe_{1-x})SiO_3$, $0 < x < 1$), enquanto os grãos carbonáceos podem ser grafite (amorfo ou não-amorfo), nanodiamantes, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), carbono amorfo hidrogenado (HACs) ou ainda carbono amorfo (CA). Além disso, os grãos podem estar cobertos por gelos³ de diferentes moléculas [2]. No caso quando o gelo é composto por partículas hidrogenadas como CH_4 ou outros, esse gelo é conhecido como “gelo sujo” [1, 3].

Uma das principais e mais importantes propriedades dos grãos para a astrofísica é o avermelhamento da cor da radiação que atravessa uma nuvem. O avermelhamento da cor é diferente do desvio para o vermelho (*redshift*) da radiação eletromagnética. O desvio para o vermelho (*redshift*) é o aumento do comprimento de onda e por consequência uma diminuição da frequência e da energia da onda. Uma das causas mais comuns para esse efeito na astronomia é quando a fonte da radiação está se afastando do observador enquanto continua a emitir a radiação. O nome desvio para o vermelho se dá com a analogia da radiação eletromagnética na faixa do espectro visível, onde a cor azul é o que tem o menor comprimento de onda e por isso é que tem a maior frequência e como consequência é o mais energético, já o vermelho é o que tem o maior comprimento de onda desse faixa e por isso é o menos energético. Desta forma, quando o objeto emite radiação no azul, por ele estar se movendo o comprimento de onda da radiação emitida por ele ao ser medida acaba sendo menor que o real, cada vez mais se aproximando do vermelho. Já o avermelhamento da cor da radiação que atravessa uma nuvem interestelar se deve ao fato de que comprimentos de onda menores que o grão são espalhados enquanto comprimento de ondas maiores passam pelo grão sem sofrer alteração [1, 3, 5].

Além disso, nem todos os grãos no meio interestelar têm o mesmo tamanho ou forma, porém de acordo com os estudos mais recentes [8] acredita-se que a maior parte dos grãos em nuvens densas tenham tamanho da ordem de $10^{-7}m$. Também acredita-se que

³a palavra gelo nesse caso é usado de forma genérica para se referir a qualquer substância que se encontre na fase sólida, como por exemplo gelo de água H_2O ou gelo seco, que é dióxido de carbono (CO_2) na fase sólida.

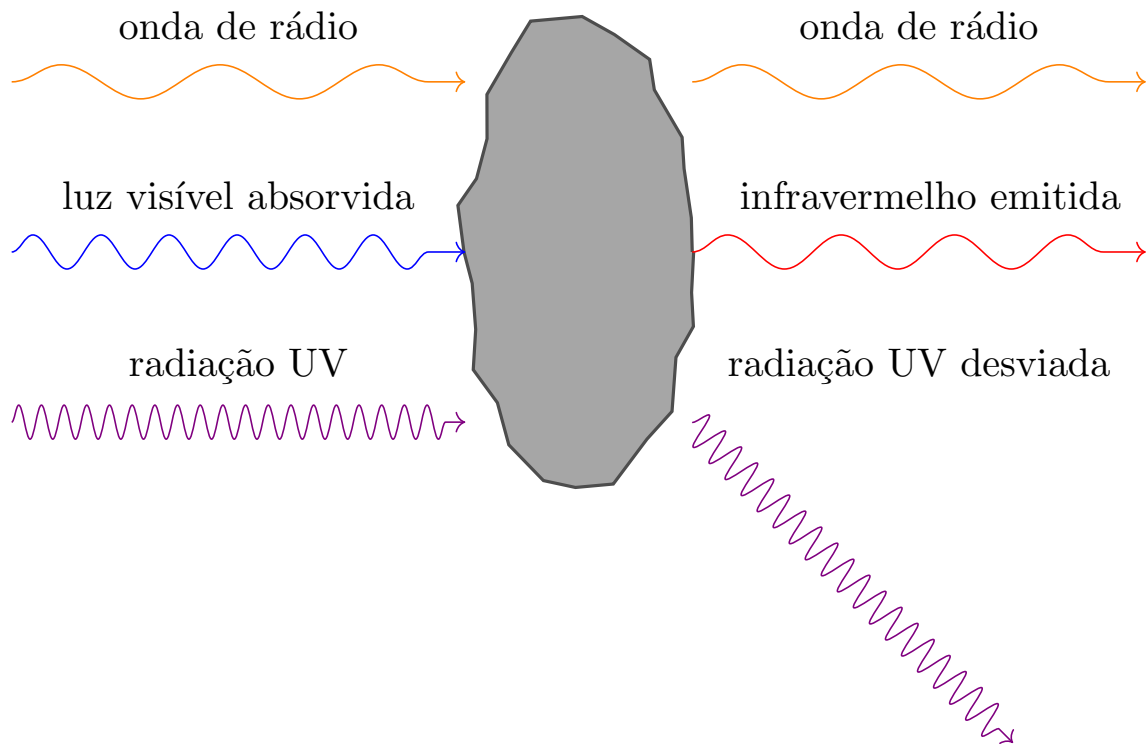


Figura 3: Interação do grão com a radiação [1]

a maioria dos grãos em nuvens interestelares são amorfos, pois isso conseguiria explicar porque é possível encontrar H_2 sendo formado mesmo para grãos a altas temperaturas. A morfologia do grão é importante pois um grão amorfo significa que vão existir diferentes locais onde o átomo pode se ligar a superfície do grão com diferentes energias de ligação. Isso quer dizer que vão existir locais no grão onde a energia de ligação pode ser alta permitindo que o átomo de H fique na superfície tempo o suficiente para que outro átomo de H atinja a superfície do grão e assim forme H_2 [1, 2, 9, 10].

Outra característica importante dos grãos é como ele interage com a radiação - uma representação disso pode ser vista na figura 3. Para ondas com comprimentos de onda pequenos, como a luz visível, o grão absorve a radiação, que posteriormente é emitida na forma de radiação infravermelha, e para ondas com comprimento de onda menores elas podem ser espalhadas para fora da linha de visão do observador. Esses dois efeitos fazem com que a nuvem pareça ser escura para um observador. Se o comprimento de onda for muito grande, o grão não interage de forma significativa com ela, ao ponto de que ela passa sem sofrer muita alteração [1, 3, 11, 12].

2.3 Interação da partícula com a superfície

O primeiro passo de qualquer processo na superfície é a colisão da espécie gasosa com o grão, pois ela leva à adsorção da espécie à superfície. Adsorção é quando uma partícula fica retida na superfície do sólido, enquanto absorção é quando a partícula fica retida no interior do sólido. A forma como uma molécula interage com a superfície depende do potencial de interação entre a molécula incidente e o átomo da superfície do grão. Esse potencial é uma propriedade exclusiva entre a molécula superfície e a partícula incidente, o que significa que o mesmo gás reage de maneira diferente para superfícies diferentes, ou que uma superfície interage de forma diferente para dois gases diferentes. Quando uma partícula adsorve, na superfície, ela pode ser adsorvida quimicamente (quimissorção) ou adsorção física (fisissorção). A *energia de ligação* depende do tipo de interação que a superfície tem com a partícula incidente. O local no qual a partícula adsorve é chamado de sítio de adsorção ou apenas de sítio.

Existem dois tipos de interação com a superfície, *quimissorção* (adsorção química) e *fisissorção* (adsorção física). A *quimissorção* envolve a formação de uma ligação química entre a partícula incidente e a superfície, ou seja, o compartilhamento de um elétron entre eles. Uma explicação dessa interação é que essa força de ligação se dá devido à não saturação da força de valência da última camada da partícula. Outra forma de explicar isso é pela não blindagem na força atrativa gerada pelos prótons no núcleo do átomo; se o átomo na superfície tem 6 prótons e os elétrons na última camada eletrônica não conseguem cancelar o campo eletrônico gerado pelos prótons, então qualquer elétron que chegar perto desse átomo pode ser adsorvido. É essa não blindagem que gera a ligação química. Existem muitos modelos que tentam explicar essa força de ligação, porém os dois pontos importantes dessa força para o modelo apresentado são que : 1) a ligação química depende fortemente do local onde a partícula incidente vai se ligar; isso quer dizer que essa ligação só ocorre entre uma partícula da superfície e a partícula incidente, a qual não pode se ligar quimicamente com duas partículas ao mesmo tempo da superfície. Como consequência disso, os locais onde podem ocorrer essa ligação são específicos para as posições das moléculas ou átomos que compõem a superfície do grão. 2) Essa ligação entre as partículas é muito forte, e como consequência a partícula incidente fica muito próxima da partícula que compõe a superfície do grão, e isso também faz com que a partícula adsorvida consiga permanecer ligada à partícula da superfície mesmo quando a temperatura do grão for muito alta (se essa força de ligação fosse muito fraca, qualquer aumento de temperatura faria a partícula adsorvida ser ejetada da superfície do grão). Isso

mostra que essa interação é muito importante para onde temperatura do grão é alta, pois isso permite que a partícula adsorvida permaneça na superfície tempo o suficiente para que ela encontre outra partícula e reaja, se recombinando formando uma nova molécula[2, 8, 9, 10, 13]. A figura 4 abaixo exemplifica a ligação química.

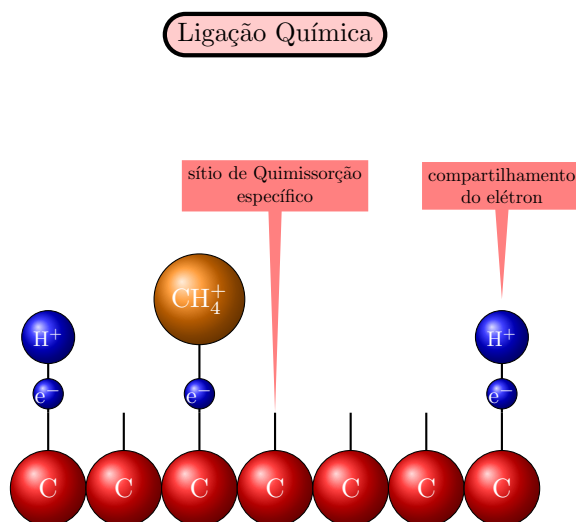


Figura 4: A figura mostra as principais características da ligação química para a dissertação.

A *fisissorção* envolve a polarização da partícula incidente e da partícula da superfície do grão ao invés de uma partilha de elétron entre eles, e essa interação é dada por uma Força de Van der Waals. A fisissorção possui dois pontos importantes e que se diferem da ligação química, a saber: 1) essa ligação não depende do local onde a partícula incidente vai se ligar, o que quer dizer que a partícula incidente consegue se ligar com qualquer partícula da superfície do grão, além de poder se ligar com duas partículas da superfície ao mesmo tempo. Como consequência, o número de sítios onde a partícula pode se ligar na superfície pode ser maior que o número de partículas que compõem a superfície do grão. Uma característica importante para reações na superfície é, por exemplo: se a partícula incidente (A) se ligar a uma partícula da superfície do grão (B), uma outra partícula incidente (C) pode se ligar à partícula (A) já adsorvida na superfície do grão. Isso tem como consequência permitir que se crie duas camadas de partículas se ligando ao grão, e assim a criação de uma camada de gelo de partículas sobre a superfície do mesmo; e 2) Essa ligação é fraca em comparação à ligação química, o que significa que as partículas adsorvidas ficam mais afastadas da superfície do grão e também que a temperatura necessária para poder dessorver a partícula da superfície do grão não é tão alta em comparação com a ligação química. Isso demonstra que, essa interação é muito importante

para quando a temperatura do grão é baixa, pois isso permite que a partícula adsorvida permaneça na superfície tempo o suficiente para que ela encontre outra partícula e reaja, se recombinando formando uma nova molécula[2, 8, 9, 10, 13]. A figura 5 exemplifica a ligação de Van der Walls.

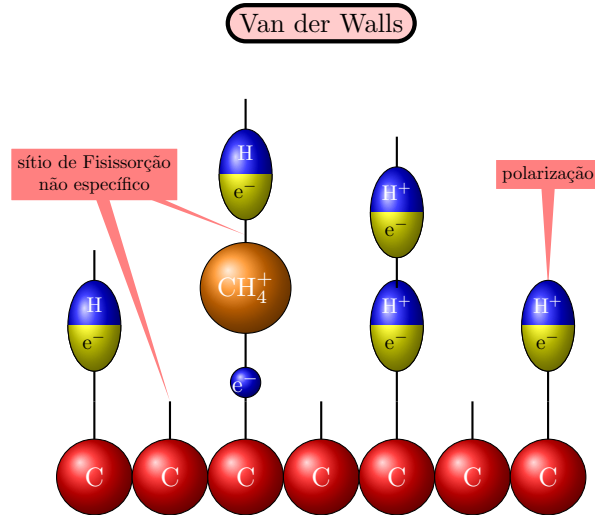


Figura 5: A figura mostra as principais características da ligação de Van der Walls para a dissertação.

2.4 Coeficiente de Colagem S

Para que uma partícula incidente seja adsorvida na superfície de um sólido, é preciso que ela perca energia cinética de translação normal a esta superfície. Quando uma partícula colide com uma superfície, ela pode perder parte de sua energia cinética, ou toda a sua energia cinética, ou ainda não perder nada da sua energia cinética. A probabilidade de que uma partícula perca exatamente a quantidade de energia que é necessária para que ela permaneça presa à superfície do grão é dada pelo *coeficiente de colagem* S . Pode-se encontrar na literatura várias formas para se expressar esse termo, como em Kolasinski [14] e Wakelam et al. [2], porém a expressão que será usada para expressar esse parâmetro nesta dissertação é aquela encontrada em Thi, W. F. et al. [15]. A figura 6, abaixo, nos mostra como é a interação de uma partícula incidente com uma partícula da superfície do grão, levando em conta os dois tipos de ligação.

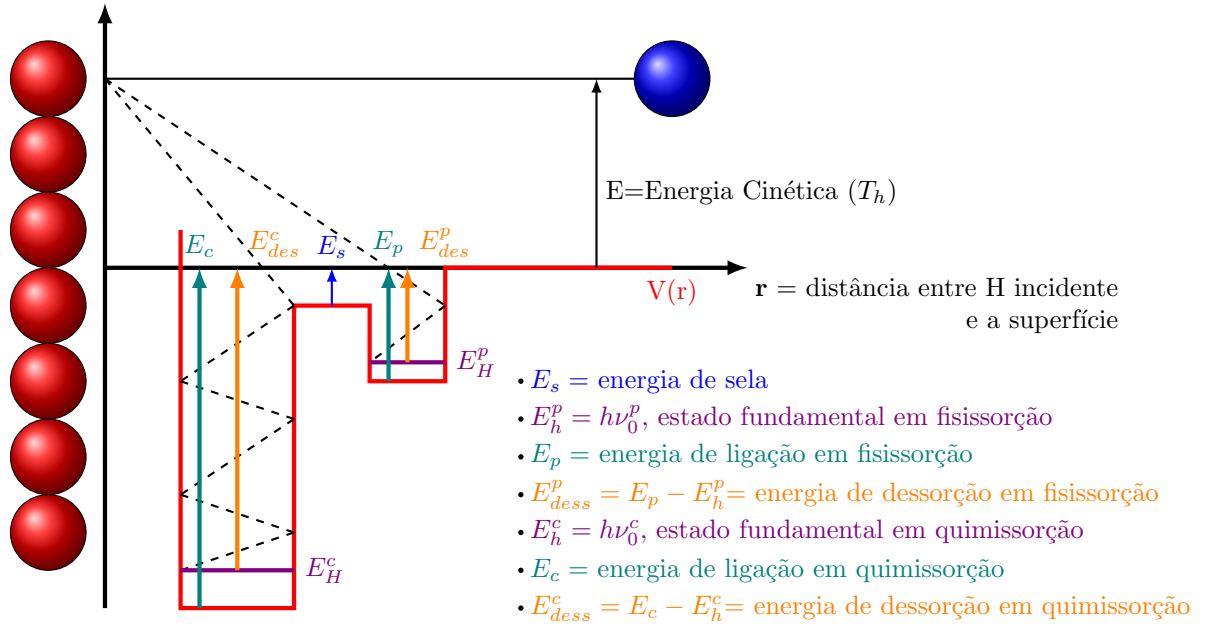


Figura 6: A figura mostra a partícula azul colidindo com a superfície do grão. A curva vermelha representa a energia potencial que a partícula azul tem com uma partícula vermelha específica da superfície do grão.

A partícula incidente, azul, ao colidir com a superfície do grão, perde sua energia cinética de translação perpendicular à superfície do mesmo (o eixo Y do gráfico representa a superfície do grão, e o eixo X representa a direção perpendicular à superfície do grão), o que faz com que ela se ligue a uma partícula específica da superfície (que é representada pelas esferas vermelhas). A interação entre a partícula azul e uma das partículas da superfície do grão é representada no gráfico através da curva vermelha, que ilustra a energia potencial que a partícula azul tem em relação à partícula vermelha. Existem dois sítios de ligação onde a partícula pode se ligar, onde o sítio mais à direita é o sítio de fisissorção e o sítio mais à esquerda é o sítio de quimissorção. O sítio de quimissorção é mais fundo que o sítio de fisissorção, e também está mais próximo da superfície. As linhas pontilhadas que partem do ponto de colisão e entram nos sítios de ligação representam as colisões sucessivas que a partícula incidente pode ter com a superfície até que fique com energia o suficiente para estar em um estado estacionário de ligação. As energias E_c e E_p vêm da força que a partícula vermelha faz sobre a partícula azul para que elas se liguem. As energias E_H^c e E_H^p representam a energia do estado estacionário que a partícula adsorvida tem ao estar ligada à superfície. Quando a partícula é adsorvida, ela fica em equilíbrio termodinâmico com o grão e assim ela não consegue sair dos sítios de ligação, a menos que ela receba energia de algum lugar. Uma das formas onde a partícula adsorvida pode receber essa energia para sair do sítio de ligação é do próprio grão quando

ele é aquecido. Nesse caso a energia necessária que a partícula tem que receber do grão para poder sair do sítio de adsorção e voltar à fase gasosa é a energia de dessorção, que no sítio de quimissorção é definida como $E_{dess}^c = E_c - E_h^c$ e para o sítio de fisissorção é $E_{dess}^p = E_p - E_h^p$.

3 Base Teórica de Equações de Taxa

Nesse capítulo será apresentada a base teórica para a cinética química e velocidade de reações na superfície de sólidos, pois esses conceitos serão usados nos capítulos seguintes para montar equações diferenciais, a fim de que se encontre a taxa de produção de H_2 .

A termodinâmica indica a direção espontânea dos processos mas não diz a velocidade com que eles ocorrem. Como consequência disso, se duas reações ocorrem simultaneamente e espontaneamente, a termodinâmica não diz qual delas é a dominante. A mecânica quântica identifica o tipo de mecanismo que é responsável pela reação, porém ela não diz porque um mecanismo ocorre mais que o outro. Quem explica a velocidade que um mecanismo tem, e qual é o mecanismo dominante, é a cinética química (cinética química = velocidade com que a reação química acontece) [16, 17].

Nesse capítulo eu vou descrever de forma breve as equações de taxa de físico-química, para que na seção seguinte a gente possa usar isso para montar as equações de taxa responsáveis para descrever a taxa de produção de H_2 na superfície de grãos e, para isso, eu vou supor que todas as reações ocorrem em sistemas fechados. Isso quer dizer que eu posso representar o estado macroscópico do sistema através de apenas duas variáveis macroscópicas, como o volume total do sistema e a energia total. Além disso, eu considero que o sistema esteja isolado, isso quer dizer que os valores volume total e energia total do sistema são valores fixos no tempo ($V_1 + V_2 = V$ e $E_1 + E_2 = E$, onde os valores E_1 e E_2 variam no tempo mas o valor total E não.).

A teoria da cinética química se dá através de equações diferenciais de primeira ordem no tempo, onde a variável é a concentração da espécie. Em físico-química, se representa de forma genérica a concentração de uma substância A como $[A]$. Assim, se a substância A se encontra na fase gasosa, a concentração $[A]$ pode ser expressada em termos da densidade numérica de A na fase gasosa $[A] = n_A$, ou se A se encontra em uma superfície $[A] = \sigma_A$ (não confundir densidade numérica $n_A = \frac{\text{número}}{\text{cm}^3}$ com massa específica $\rho = \frac{g}{\text{cm}^3}$) [16, 17].

3.1 Velocidade da reação

Uma reação química é expressa da seguinte forma



As substâncias A e B são os reagentes e a substância C é o produto da reação. A seta serve para representar o sentido da reação. Setas para direita é chamada de *reação direta* e seta para esquerda é chamada de *reação reversa*. Os expoentes α e β são a *ordem* das reações. Nós não temos como saber a ordem de uma reação apenas pela teoria, é preciso que se realize o experimento para saber qual é a ordem da reação. As concentrações das substâncias A e B podem ser representadas de uma forma geral como $[A]$ e $[B]$. Caso a substância A seja composta de partículas na fase gasosa, a concentração da substância A tem dimensão $[A] = \frac{1}{\text{cm}^3}$; caso a substância A seja composta por partículas na superfície de um sólido a concentração da substância tem dimensão $[A] = \frac{1}{\text{cm}^2}$. [17].

Verificou-se que a velocidade (v) com que uma reação entre os reagentes $[A]$ e $[B]$ ocorre é proporcional a concentração dos reagentes vezes uma constante de velocidade k ou *taxa de reação*. A velocidade com que uma reação química ocorre é escrita como

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta \left(\frac{\text{concentração}}{s} \right) \quad (3.2)$$

onde k é uma constante de velocidade (ou também chamada de taxa da reação). A velocidade com que uma reação ocorre pode ser acompanhada analisando-se como a concentração do reagente ($[A]$ ou $[B]$) ou do produto ($[C]$) variam no tempo, assim a velocidade da reação pode ser escrita como

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha[B]^\beta \left(\frac{\text{concentração}}{s} \right) \quad (3.3)$$

onde, se passarmos as constantes da equação para o lado direito da equação, nos obtemos uma equação diferencial para a função $[A]$

$$\frac{d[A]}{dt} = -ak[A]^\alpha[B]^\beta \left(\frac{\text{concentração}}{s} \right) \quad (3.4)$$

Por definição, a velocidade é uma variável positiva. Como a concentração de A está diminuindo ao reagir com B , então $d[A] = [A]_{(t_f)} - [A]_{(t_i)}$ é um valor negativo, por isso

coloca-se o sinal negativo do lado esquerdo da equação para tornar a velocidade um valor positivo. A velocidade da reação também pode ser escrita em termos da concentração do produto

$$\frac{d[C]}{dt} = ck[A]^\alpha[B]^\beta \quad \left(\frac{\text{concentração}}{s} \right) \quad . \quad (3.5)$$

Note que nesse caso não houve necessidade de colocar o sinal negativo, pois a concentração de C aumenta com o tempo.

Se a reação química tiver uma reação direta e uma reversa, a velocidade da reação pode ser escrita como :

$$A \underset{\text{reversa}}{\overset{\text{direta}}{\rightleftharpoons}} B ; \quad \begin{cases} v = \frac{d[A]}{dt} = -k_{dir}[A] + k_{rev}[B] \longrightarrow \frac{d[A]}{dt} = -k_{dir}[A] + k_{rev}[B] \\ v = \frac{d[B]}{dt} = k_{dir}[A] - k_{rev}[B] \longrightarrow \frac{d[B]}{dt} = k_{dir}[A] - k_{rev}[B] \end{cases} \quad (3.6)$$

onde k_{dir} é a constante de velocidade da reação direta e k_{rev} é a constante de velocidade da reação reversa. Essas constantes de velocidade são diferentes: $k_{dir} \neq k_{rev}$. Se nós quisermos encontrar a solução desse sistema de equações, nós precisamos conhecer suas condições de contorno. Usando a condição de contorno que no começo da reação só existia a substância A , podemos escrever a concentração de A e B em qualquer instante de tempo, em termos da concentração inicial de A , como $[A]_0 = [A] + [B]$. Isso nos permite desacoplar as equações diferenciais e escrevê-las como

$$[B] = [A]_0 - [A] \rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -k_a[A] + k_b[A]_0 - k_b[A] = k_b[A]_0 - (k_b + k_a)[A] \quad (3.7)$$

$$[A] = [A]_0 - [B] \rightarrow \frac{d[B]}{dt} = k_a[A]_0 - k_a[B] - k_b[B] = k_a[A]_0 - (k_b + k_a)[B] \quad (3.8)$$

A solução dessas equações nos dão qual é a concentração de A e B em qualquer instante de tempo, em função das constantes de velocidade :

$$[A] = \frac{k_b + k_a e^{-(k_b+k_a)t}}{k_b + k_a} [A]_0 ; \quad [B] = \left(1 - \frac{k_b + k_a e^{-(k_b+k_a)t}}{k_b + k_a} \right) [A]_0 \quad (3.9)$$

Apesar das concentrações de A e B variarem no tempo, passado um tempo muito

longo $t \rightarrow \infty$, as concentrações de A e B chegam a um equilíbrio, ou seja, um valor constante que é :

$$[A]_{eq} = \frac{k_b}{k_b + k_a}[A]_0 \quad ; \quad [B]_{eq} = \frac{k_a}{k_b + k_a}[A]_0 \quad (3.10)$$

Essa equação nos diz que a concentração de $[A]$ e $[B]$, no equilíbrio, depende das velocidades das reações direta e reversa. A figura 7 mostra como a concentração de equilíbrio depende das velocidades de reações [17].

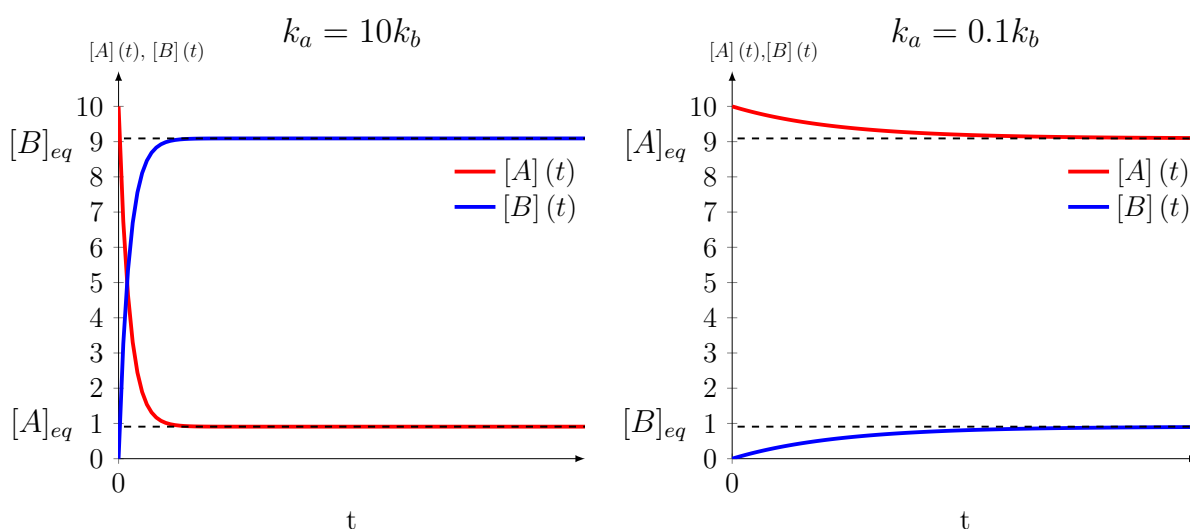


Figura 7: Estado de equilíbrio

Se $k_a > k_b$, $k_a = 10k_b$, onde $[A]_0 = 10$, $k_a = 10$, $k_b = 1$; a reação em B é mais rápida que a reação em se manter A , então a concentração de B no equilíbrio deve ser maior que a de A no equilíbrio.

Se $k_a < k_b$, $k_a = 0,1k_b$, onde $[A]_0 = 10$, $k_a = 0.1$, $k_b = 1$; a reação em A é mais rápida que a reação em virar B , então a concentração de A no equilíbrio deve ser maior que a de B no equilíbrio.

3.2 Aproximação de Estado estacionário

Quando uma reação química tem mais de uma etapa, e se leva em conta a reação reversa, é quase sempre impossível de resolver a equação diferencial analiticamente, assim

uma abordagem para encontrar a solução da equação é se utilizando de aproximações. A aproximação do *estado estacionário* admite que depois de um determinado tempo a concentração das substâncias intermediárias $[I]$ não varia mais no tempo $\frac{d[I]}{dt} = 0$. A vantagem da aproximação do *estado estacionário* é que a solução da equação diferencial homogênea seja próxima da solução exata da equação diferencial. Como exemplo, serão comparadas a solução exata e a aproximada da reação consecutiva abaixo [17].



Solução exata		Estado Estacionário	
$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$	$[A](t) = [A]_0 e^{-k_1 t}$	$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$	$[A](t) = [A]_0 e^{-k_1 t}$
$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I]$	$[I](t) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) [A]_0$	$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I] = 0$	$[I](t) = \frac{k_1}{k_2} [A](t) = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 e^{-k_1 t}$
$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I]$	$[P](t) = \left\{ 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right\} [A]_0$	$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I]$	$[P](t) = (1 - e^{-k_1 t}) [A]_0$

A solução exata se torna igual à solução aproximada quando $k_2 \gg k_1$. Para ver isso, basta fazer as substituições $e^{-k_2 t} \ll e^{-k_1 t} \rightarrow e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \approx e^{-k_1 t}$ e $k_2 \gg k_1 \rightarrow k_2 - k_1 \approx k_2$ na solução exata para ver que ela leva à mesma solução da aproximação do estado estacionário.

3.3 Constante de velocidade (ou taxa da reação)

Para cada reação química, existe uma velocidade de reação distinta, e por isso existe uma constante de velocidade k diferente. A dimensão da constante de velocidade k deve ser tal que a velocidade tenha sempre a mesma dimensão, que é $\left(\frac{\text{concentração}}{s}\right)$. Caso a velocidade da reação seja $v = k[A][B]$, em que as substâncias A e B sejam átomos na fase gasosa, as suas concentrações podem ser expressas em termos da densidade numérica $[A] \frac{\text{número de átomos}}{s} = \frac{1}{s}$ ¹. Para a maioria das reações químicas comuns, a velocidade da reação aumenta se a temperatura do sistema aumentar. Em observações experimentais, para essas reações químicas que dependem da temperatura da reação, viu-se que a constante de velocidade podia ser expressa em termos de uma equação conhecida como *Equação de*

¹número de átomos é um número puro, e por isso não tem dimensão, logo, pode-se substituir o número de átomos pelo número adimensional 1

Arrhenius [17]. :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{T} \quad \longrightarrow \quad k = Ae^{-\frac{E_a}{T}} \quad . \quad (3.12)$$

Sendo assim a *Equação de Arrhenius* é uma função que foi primeiramente determinada empiricamente, apesar de existirem na literatura formas de encontrar essa fórmula a partir da termodinâmica [17]. O parâmetro A é denominado *fator pré-exponencial* ou “fator de frequência”, E_a é a energia de ativação, e T é a temperatura do sistema. No caso de reações onde as partículas se encontram na fase gasosa, o parâmetro A representa a frequência com que duas partículas se encontram. Como cada reação tem uma velocidade diferente, a constante de velocidade também vai ser diferente para cada reação. Além disso a constante de velocidade tem a dimensão do *fator pré-exponencial*. A figura 8, abaixo, demonstra como é a equação de Arrhenius:

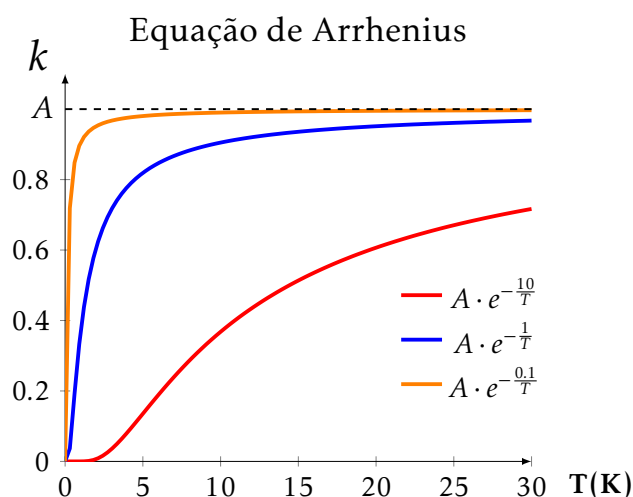


Figura 8: Equação de Arrhenius, com $A = 1$, e com $E_a = 10, 1, 0.1$

Ela nos mostra que quanto menor for a energia de ativação E_a , menor é a temperatura necessária para que a reação ocorra, e que a frequência com que a reação ocorre limita a velocidade máxima com que uma reação ocorre.

3.4 Energia de Ativação

A energia de ativação E_a representa a energia mínima que o sistema tem que ter para que ocorra a reação. Essa energia nasce do potencial de interação entre as duas partículas. A figura 9, abaixo, mostra o caso de uma reação onde o átomo de hidrogênio H tenta se ligar a outra partícula.

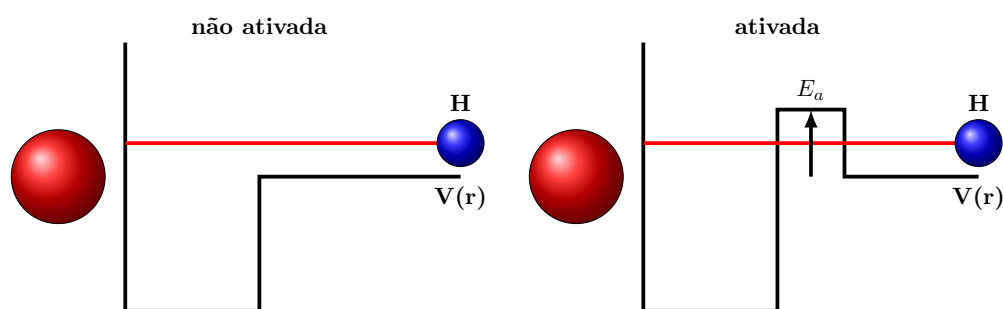


Figura 9: Potencial não ativado e potencial ativado respectivamente.

Reações em que há uma barreira de potencial são chamadas de *reação ativada*, pois elas só ocorrem se o sistema tem energia suficiente para superar a barreira de energia², e reações sem barreira são chamadas de *reação não ativada*. Como a figura 9 mostra, na reação não ativada, a ligação ocorre sem restrição, o que quer dizer que essa reação pode ocorrer em qualquer ambiente no qual o sistema se encontre, enquanto a reação ativada só vai ocorrer quando o átomo de H tiver energia o suficiente para poder superar a barreira, o que nos diz que caso a constante de velocidade siga a forma de Arrhenius, então essa reação tem mais chances de ocorrer quando o átomo de H está a altas temperaturas. Reações como a difusão, dessorção e a recombinação entre a colisão de partículas são reações ativadas. Em particular, quando a partícula incidente colide com outra, que está presa na superfície do grão, existem duas barreiras de ativação: uma para ela entrar no sítio E_{a1} , e outra para ela se recombinar com o átomo que estava previamente adsorvido E_{a2} . Nessa dissertação, será considerado que só existe a energia de ativação para a recombinação entre o átomo incidente o átomo previamente adsorvido, pois, de acordo com trabalhos recentes [2], a energia de ativação E_{a1} é considerada zero, mesmo quando a partícula se encontra adsorvida tanto em um sítio de quimissorção quanto de fisissorção.

Uma forma de tornar reações ativadas mais fáceis de ocorrer é utilizando objetos chamados *catalisadores*. Catalisadores são objetos que não sofrem nenhuma mudança durante a reação química, mas que ajudam a sua ocorrência, diminuindo essa energia de ativação da reação, o que por consequência permite que a reação ocorra a baixas temperaturas. Os catalisadores também podem fornecer energia ao sistema ou absorver energia do sistema permitindo que a molécula criada se estabilize. Nessa dissertação, a superfície do grão de carbono amorfo (CA) é um catalisador, pois a molécula de H_2 ao ser criada pode despejar o seu excesso de energia (4.5eV) [18] na superfície do grão,

²Nesse caso, eu estou considerando que apenas o átomo de H se move, assim a reação depende inteiramente se H tem ou não energia o suficiente para superar a barreira de energia

permitindo que a molécula se estabilize. Reações que precisam receber energia de uma fonte externa são chamadas de *reações endotérmicas*, e reações que liberam energia são chamadas de *reações exotérmicas*. O gráfico, disposto abaixo na figura 10, mostra como a energia potencial repulsiva entre os átomos de hidrogênio muda ao longo da reação catalisada versus não catalisada

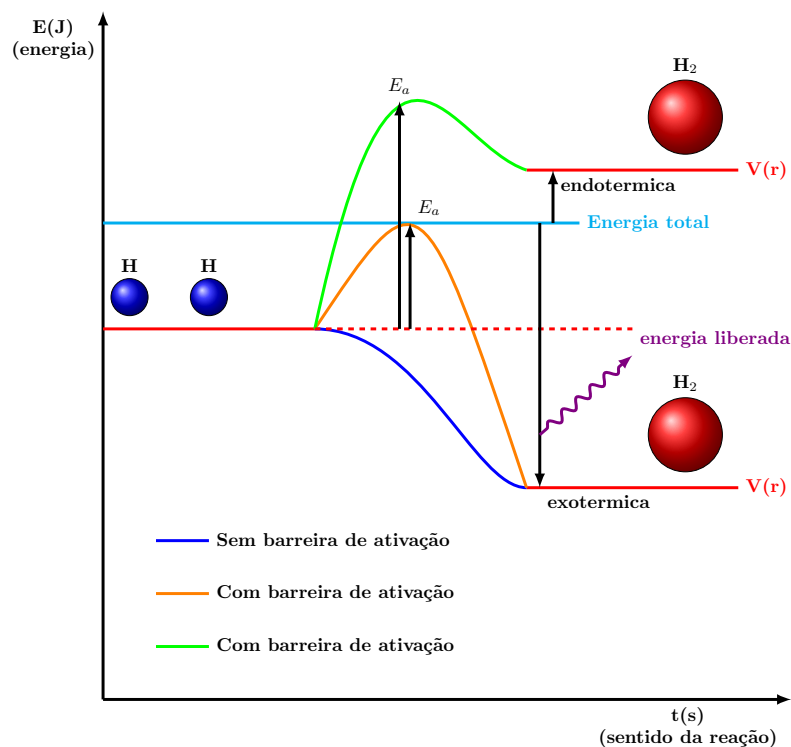


Figura 10: Como a energia de ativação E_a muda ao longo da reação.

O eixo Y do gráfico da figura 10 representa a energia, o eixo X representa sentido da reação. As partículas azuis representam os átomos de hidrogênio H , as partículas vermelhas representam a molécula de hidrogênio H_2 . A reação se inicia do lado esquerdo na linha horizontal vermelha, que representa o caso onde os átomos de H estão muito longe entre si³, para interagir. À medida que eles se aproximam, eles interagem entre si, e por isso a energia potencial entre elas pode seguir um dos três caminhos possíveis, a curva azul (reação não ativada, catalisada), a curva laranja (reação ativada, catalisada) e a curva verde (reação ativada, não catalisada). A linha azul clara na horizontal representa a energia total do sistema $H + H$. Se a reação entre os átomos de H não possuir uma energia de ativação, o sentido da reação segue a curva azul, e no final da reação as partículas se

³A energia potencial que os átomos de H promovem entre si quando estão muito longe é zero, porém utilizou-se o potencial acima de zero para a melhor visualização gráfica.

recombinam formando a molécula de H_2 que está em um estado com energia interna menor que no caso delas separadas. Como consequência disso, esse excesso de energia que sobrou da reação pode ser emitida na forma de radiação eletromagnética através de um fóton, ou pode ser transformada em energia cinética de translação; a sua natureza vai depender da forma como a molécula interage com a superfície. Isso nos mostra que essa reação é exotérmica. Caso a reação entre os átomos seja ativada e catalisada, a energia potencial entre os átomos possui uma barreira de energia. Contudo, como o sistema $H + H$ tem energia total maior que a barreira, os átomos de H conseguem transpor essa barreira, e assim se recombinar formando a molécula de H_2 . Como o sistema termina em um estado com energia menor que o inicial, essa reação é exotérmica. Caso a reação entre os átomos seja ativado e não catalisada, as partículas não conseguem se recombinar para formar a molécula de H_2 pois o sistema não possui energia o suficiente para transpor a barreira de energia. Para que a recombinação ocorra é preciso que os átomos recebam energia do ambiente. Isso caracteriza uma reação endotérmica.

3.5 Velocidade de reações sobre superfícies

Quando as reações químicas ocorrem sobre uma superfície, as equações de taxa são feitas medindo a variação da concentração $[A]$ das substâncias sobre a superfície, o que faz com que a dimensão da concentração A seja $[A] = \frac{\text{concentração}}{m^2}$ [17]. A fim de se escrever a equação do mecanismo de uma forma mais abrangente, sem fazer referência a uma superfície específica (com um número de sítios específicos), muitas vezes escreve-se a equação de taxa em termos do grau de cobertura da superfície θ pela substância $[A]$:

$$\theta = \frac{\text{número de partículas adsorvidas}}{\text{número de sítios de adsorção}} = \frac{N_{ads}}{N}$$

θ é uma grandeza adimensional, que pode variar entre $0 \leq \theta \leq 1$ se a superfície não permitir uma partícula sobre a outra, o que implica em apenas uma camada de partículas: $0 \leq N_{ads} \leq N$. θ também pode variar entre $0 \leq \theta \leq \infty$ se a superfície adsorver partículas uma sobre a outra criando duas ou mais camadas de partículas adsorvidas: $0 \leq N_{ads} \leq \infty$. Uma vantagem de se usar o grau de cobertura da superfície é que pode-se escrever a equação de taxa sem se preocupar com o real número de sítios de adsorção, obtendo, assim, uma equação de taxa mais geral que pode ser aplicada a qualquer superfície. Caso se queira obter o número de partículas adsorvidas na superfície, basta multiplicar o grau de cobertura pelo número total de sítios de adsorção. Dessa forma, por exemplo, se os

reagentes A e B reagem na superfície, a velocidade da reação pode ser escrita como :

$$\begin{aligned}
 v &= \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] & ; [A] = \sigma_A \left(\frac{1}{\text{cm}^2} \right) \\
 v &= \frac{d\sigma_A}{dt} = k \cdot \sigma_A \cdot \sigma_B \left(\frac{1}{\text{cm}^2} \right) & ; \sigma_A = \frac{N_{ads}^a}{A_s} \\
 v &= \frac{dN_{ads}^a}{dt} = \frac{k}{A_s} \cdot N_{ads}^a \cdot N_{ads}^b & ; \theta_a = \frac{N_{ads}^a}{N} \\
 v &= \frac{dN\theta_A}{dt} = \frac{k}{A_s} \cdot N\theta_a \cdot N\theta_b \\
 v &= \frac{d\theta_A}{dt} = \frac{k \cdot N}{A_s} \cdot \theta_a \cdot \theta_b
 \end{aligned}$$

e com isso consegue-se escrever a velocidade da reação apenas em termos do grau da superfície coberta por A e B :

$$v = k \cdot \theta_a \cdot \theta_b$$

As hipóteses usadas para calcular as reações que ocorrem sobre a superfície do sólido, e que serão usadas nas contas dessa dissertação são as mais simples, e as mais fáceis para se calcular θ [17], a saber:

1. A adsorção não pode ir além do recobrimento de uma monocamada.
2. Todos os sítios de adsorção são equivalentes.
3. Não há interação entre as partículas adsorvidas.

Essas hipóteses foram criadas por Langmuir, ao estudar como o grau de cobertura θ variava sobre a superfície de um sólido [17].

3.6 Mecanismos de reação na superfície do grão

Na literatura, existem três mecanismos de recombinação de átomos na superfície muito usados, que são :

- Mecanismo de Langmuir-Hishelwood (LH): No mecanismo de LH, as duas partículas previamente adsorvidas, A (θ_A) e B (θ_B), difundem na superfície (k_{diff}). Ao se encontrarem na superfície, as partículas reagem formando a molécula AB . A velocidade com que se produz AB nesse mecanismo é dado como $v = k_{diff,A}\theta_a\theta_b + k_{diff,B}\theta_a\theta_b$.

- Mecanismo de Elen-Rideal (ER): No mecanismo de ER, a partícula B está previamente adsorvida na superfície do grão (θ_B), enquanto a partícula A na fase gasosa colide com a superfície do grão ϕ_a . A velocidade com que se produz AB nesse mecanismo é dado como $v = \phi_a \theta_b$.
- Mecanismo de Átomo Quente (Hot-Atom) (HA) (Átomos Quentes): Esse mecanismo é uma mistura dos mecanismos de LH e ER, e por isso não existe uma fórmula específica na literatura.

A figura 11 mostra de forma pictórica como esses mecanismos ocorrem na superfície do grão.

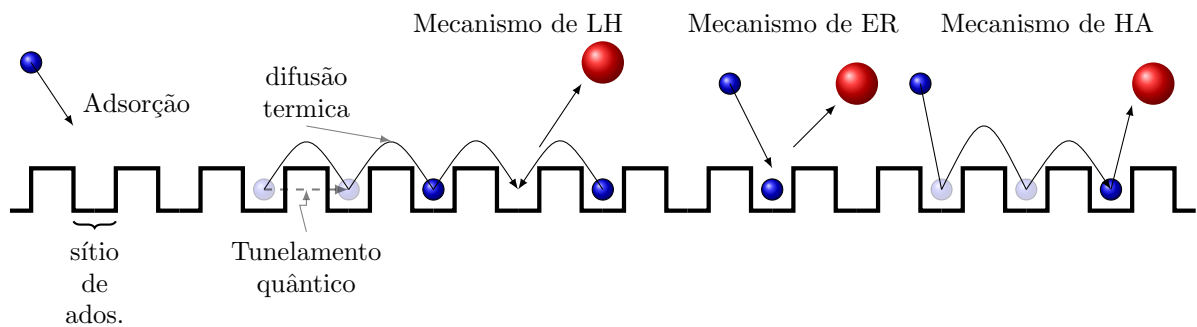


Figura 11: Mecanismos sobre a superfície do grão [2], incluindo Langmuir-Hishelwood (LH), Elen-Rideal (ER) e Átomo Quente (Hot-Atom) (HA).

Uma descrição mais detalhada dos mecanismos de LH e ER será dada nos capítulos seguintes.

4 Velocidade das reações

Nesse capítulo eu vou apresentar as equações para a velocidade das reações químicas que ocorrem sobre a superfície de um sólido.

4.1 Velocidade de Adsorção

A velocidade com que a superfície de um sólido adsorve partículas A , na fase gasosa, pode ser acompanhada em termos da velocidade com que o grau de cobertura da superfície por A varia: $\frac{d\theta_a}{dt}$. A velocidade dessa reação, expressa em termos de parâmetros microscópicos do gás, é aquela usada nos artigos de Cuppen et al. [9] e Thi, W. F. et al. [15]:

$$v_{ads,a} = \frac{d\theta_a}{dt} = \phi_a \sigma_{\text{grão}} S N_0 e^{-\frac{E_a}{kT_a}} \quad \left(\frac{1}{s}\right) \quad (4.1)$$

Os parâmetros importantes para a equação 4.1 ou que serão utilizados ao longo deste capítulo estão descritos abaixo:

- Fluxo de partículas $\phi_a = \frac{1}{4} n_a \bar{v}_a$ $\left(\frac{1}{cm^2 s}\right)$ que atravessam a superfície do grão [16]
- Velocidade média que as partículas A na fase gasosa tem [16]

$$\bar{v}_a = \sqrt{\frac{8kT_a}{\pi m_a}} = \frac{P_a}{\sqrt{2\pi m_a k T_a}} \quad \left(\frac{cm}{s}\right)$$

- Densidade numérica de partículas A na fase gasosa n_a $\left(\frac{1}{cm^3}\right)$ [9, 17]
- Existem muitas formas encontradas na literatura para representar o Coeficiente de Colagem $S(T_a, T_g)$ [2, 17, 15]. As representações utilizadas são as de Thi, W. F. et al. [15], por ser o artigo mais recente encontrado sobre o assunto.

– Para Adsorção em sítios de fisissorção, o coeficiente de colagem é [1, 9, 15, 19]

$$S(T_a, T_g) = \frac{1}{1 + 0,4 \cdot \sqrt{\frac{T_a + T_g}{100}} + 0,2 \cdot \frac{T_a}{100} + 0,08 \cdot \left(\frac{T_a}{100}\right)^2} \quad (\text{adimensional}) \quad (4.2)$$

– Para Adsorção em sítios de quimissorção, o coeficiente de colagem é [15]

$$S(T_a, T_g) = \frac{1}{1 + 0,05\sqrt{T_a + T_g} + 1 \times 10^{-14}T_a^4} \quad (\text{adimensional}) \quad (4.3)$$

- Seção de choque geométrica do grão $\sigma_{\text{grão}} = 4\pi r^2 \quad (cm^2)$
- Número de sítios livres

$$N = N_{ads} + N_0 \longrightarrow 1 = \theta_A + \frac{N_0}{N} \longrightarrow N_0 = N(1 - \theta_A) \quad (\text{adimensional})$$

- $e^{-\frac{E_a}{kT_a}}$: probabilidade da partícula A adentrar o sítio, com barreira de energia E_a , estando o gás de A a uma temperatura T_a [17]

A velocidade da reação também pode ser expressa de uma forma mais compacta como é encontrada na literatura em alguns livros de físico-química [17], explicitando a constante de velocidade k e o grau de cobertura, como respectivamente:

$$v_{ads,a} = \frac{d\theta_A}{dt} = k_{ads}N(1 - \theta_A) \left(\frac{1}{s}\right) \quad \text{e} \quad k_{ads} = \phi_a \sigma_{\text{grão}} S e^{-\frac{E_a}{kT_a}} \left(\frac{1}{s}\right) \quad (4.4)$$

ou, na forma explícita:

$$v_{ads,a} = n_a \sqrt{\frac{8kT_a}{\pi m_a}} \cdot \pi r_{\text{grão}}^2 \cdot S(T_a, T_g) \cdot N(1 - \theta_a) e^{-\frac{E_a}{kT_a}} \left(\frac{1}{s}\right) \quad (4.5)$$

Caso as partículas sejam adsorvidas sobre sítios de fissorção $E_a = 0$, a velocidade da reação é

$$v_{ads,a} = \frac{d\theta_A}{dt} = k_{ads}N(1 - \theta_A) \left(\frac{1}{s}\right) \quad \text{e} \quad k_{ads} = n_a \sqrt{\frac{8kT_a}{\pi m_a}} \cdot \pi r_{\text{grão}}^2 \cdot S(T_a, T_g) \left(\frac{1}{s}\right) \quad (4.6)$$

Caso as partículas sejam adsorvidas sobre sítios de quimissorção $E_a \neq 0$, a velocidade da reação é

$$v_{ads,a} = \frac{d\theta_A}{dt} = k_{ads}N(1 - \theta_A) \left(\frac{1}{s} \right) \quad \text{e} \quad k_{ads} = n_a \sqrt{\frac{8kT_a}{\pi m_a}} \cdot \pi r_{\text{grão}}^2 \cdot S(T_a, T_g) \cdot e^{-\frac{E_a}{kT_a}} \left(\frac{1}{s} \right) \quad (4.7)$$

A velocidade com que a superfície de um sólido adsorve o gás de partículas A também pode ser expressa em termos de parâmetros macroscópicos do gás como a sua pressão P_a se usarmos a lei do gás ideal $P_a V = N_a k_b T_a$ para expressar o fluxo ϕ_a de partículas em termos da pressão e da temperatura do gás. Isso foi feito na equação (C.1) página 97 desta dissertação :

$$v_{ads,a} = \frac{1}{4} \frac{n_a \sigma_{\text{grão}} S}{\sqrt{2\pi m_a k_b T_a}} P_a N (1 - \theta) e^{-\frac{E_a}{kT_a}} \quad (4.8)$$

assim

$$v_{ads,a} = k_{ads,a} P_a N (1 - \theta) \quad \text{e} \quad k_{ads,a} = \frac{1}{4} \frac{n_a \sigma_{\text{grão}} S}{\sqrt{2\pi m_a k_b T_a}} e^{-\frac{E_a}{kT_a}} \quad (4.9)$$

4.2 Dessorção Térmica

A quantidade de partículas A que uma superfície dessorve por segundo é proporcional à quantidade de partículas na superfície θ_a (quanto mais partículas tem a superfície, maior é o número de partículas dessorvidas). Porém, como foi abordado no capítulo 3.1 página 29, não há como saber a ordem dessa reação, a menos que seja realizado o experimento para a determinação da ordem. Ainda assim, existe uma fórmula geral para representar a taxa de dessorção de partículas da superfície de um sólido conhecida como equação de *Polanyi-Wigner* [8, 13, 15, 20]

$$v_{dess} = \frac{d\theta}{dt} = -\nu_n \cdot \exp \frac{-E_{dess}}{k_b T} \cdot \theta^n \quad \left(\frac{1}{s} \right), \quad (4.10)$$

em que os parâmetros dessa equação são:

- n é a ordem da dessorção
- θ representa quantos por cento da superfície esta coberta pela espécie A ("o grau de cobertura da superfície")

- $\nu_n \left(\frac{1}{s}\right)^1$ é a frequência com que a partícula A oscila perpendicularmente na superfície do grão. A frequência de vibração da partícula A adsorvida à superfície é o número de oscilações que a partícula A realiza em 1 segundo, e pode ser avaliado pela equação:

$$\nu_n = \sqrt{\frac{2\sigma E_{dess}}{\pi^2 m_a}} ; \quad \nu_n = \nu_0 \sim 10^{12} \left(\frac{1}{s}\right), \quad (4.11)$$

onde $\sigma = \frac{N_{ads}}{A_s} \left(\frac{1}{cm^2}\right)$ é a densidade superficial dos locais de ligação e m_a (g) é a massa da espécie A . Tielens e Allamandola (1987) [13] derivaram essa expressão assumindo que a frequência vibracional perpendicular à superfície é igual à frequência vibracional paralela à superfície e que a ligação pode ser descrita por um potencial harmônico, o que pode não ser uma suposição precisa para uma espécie fissorvida (porque o potencial não é muito próximo de um oscilador harmônico). Eles também derivaram uma expressão incluindo graus de liberdade de rotação e uma expressão para a frequência de uma partícula livre $\nu = kT$. Juntos, isso leva a uma estimativa de $\nu_n = \frac{10^{12}}{1s}$ para a frequência de vibração, de acordo com as três abordagens. Para ν_0 tipicamente pode-se usar a frequência da rede de vibração que é $\nu_n = \nu_0 = 10^{12} - 10^{13} \frac{1}{segundo}$ [8] .

- E_{dess} é a energia de dessorção. A energia de dessorção $E_{dess} (K)$ é igual à energia com que a partícula A está ligada à superfície (energia de ligação) $(E_b) (K)$.
- $T_g (K)$ é a temperatura do grão.

Essa equação é usada para modelar resultados do experimento chamado Dessorção Programada pela Temperatura ou em inglês *Thermal Programmed Desorption* (TPD). Esse experimento permite medir os parâmetros da velocidade de dessorção, como a ordem da reação, a energia de dessorção, e a frequência com que a partícula oscila na superfície, diretamente a partir da análise do gráfico, além de também permitir inferir sobre a velocidade com que outras reações ocorrem simultaneamente na superfície do sólido, enquanto o experimento é realizado. No apêndice G página 108, é descrita de uma forma um pouco mais detalhada o experimento; aqui será descrita resumidamente como é feito o experimento e anunciar os seus resultados importantes referentes à superfície de grãos para o modelo aqui usado. O experimento TPD consiste em se cobrir a superfície do sólido (a uma temperatura fixa T_0) por um gás de partículas A a uma temperatura T_a durante

¹o índice n na frequência não quer dizer que a ela esta elevada a potência “n”, ela representa a frequência associada a reação de ordem “n”.

um intervalo de tempo δt_1 . Passado esse intervalo de tempo δt_1 , o fluxo de gás é cessado e começa a segunda parte do experimento. Nessa segunda parte, o sólido é mantido a uma temperatura T_0 durante um intervalo de tempo fixo δt_2 e mede-se a quantidade de partículas dessorvidas da superfície. Passado o intervalo de tempo δt_2 , a temperatura do sólido é acrescida de um valor δT . Com isso, o sólido é mantido à temperatura $T_0 + \delta T$, durante mais um intervalo de tempo fixo δt_2 e mede-se novamente a quantidade de partículas dessorvidas da superfície. Este ciclo é repetido até que não se tenha mais partículas na superfície do sólido. O resultado disso é um gráfico onde o eixo X é a temperatura do sólido, e o eixo Y é a quantidade de partículas dessorvidas da superfície do grão. O resultado que se obteve é que a dessorção do átomo de H é uma reação de segunda ordem quando o tempo que se expõe a superfície do grão ao gás de H é pequena, e quando o grão está exposto ao gás a um intervalo de tempo longo, a dessorção é uma reação de primeira ordem. Como o grão no meio interestelar está exposto ao gás a um intervalo de tempo muito longo, então assume-se que a dessorção das partículas de H na superfície do grão é uma reação de primeira ordem. Obteve-se que a frequência com que a partícula dessorve de sítios de fisissorção é da ordem de $10^{12} - 10^{13} \frac{1}{s}$. Também obteve-se que a energia de dessorção de átomos de H de sítios de fisissorção é da ordem de meV e de sítios de quimissorção é da ordem de eV . Por isso a velocidade com que se dessorve átomos de H da superfície do sólido será dada como:

$$v_{dess} = \frac{d\theta}{dt} = -\nu \cdot \exp^{\frac{-E_{dess}}{k_b T}} \cdot \theta \quad \left(\frac{1}{s} \right) . \quad (4.12)$$

4.3 Mecanismo de Langmuir-Hishelwood (LH)

A velocidade com que duas espécies A e B reagem na superfície de um sólido é um mecanismo conhecido como *Mecanismo de Langmuir-Hinschelwood* e a forma geral dessa velocidade é a formula de Cuppen et al. [9] e Thi, W. F. et al. [15]:

$$v_{ab} = \frac{d\theta_{ab}}{dt} = P_{a,b} (k_{diff}^a \theta_a \theta_b + k_{diff}^b \theta_a \theta_b) \quad \left(\frac{1}{s} \right) , \quad (4.13)$$

onde:

- $k_{diff}^{a,b} = \frac{\nu_0}{N} e^{-\frac{E_{diff}^{a,b}}{kT_s}}$ é taxa de difusão das partículas A e B , onde se considera que ambas as partículas são móveis na superfície do grão. Note que as energias de difusão das espécies A e B não necessariamente são iguais: $E_{diff}^a \neq E_{diff}^b$. A igualdade só ocorre

quando ambas estão saltando entre sítios do mesmo tipo (fissor \rightarrow fissor ou quimi \rightarrow quimi).

- $(\nu_0 = 10^{12} \frac{1}{s})$ é a frequência com que cada uma das partículas oscila, porém muitas vezes considera-se como sendo igual para ambas as espécies.
- $P_{a,b}$ é a probabilidade de que as partículas A e B reajam formando AB ao se encontrarem. Se A é uma molécula e B é um átomo ou outra molécula, é possível que a reação entre eles resultem em moléculas e átomos distintos dependendo das condições. Essas diferentes probabilidades são chamadas de canais, e é um peso estatístico onde o termo de cima é a soma das probabilidades de todos os canais que resultam no produto $[P]$ desejado, e o termo de baixo é a soma de todos os canais possíveis, que são os que resultam no produto $[P]$ e os que não resultam. Esse termo é expressado como [9]:

$$P_{a,b} = \frac{\sum_j^l k_j}{\sum_i^m k_i} , \quad (4.14)$$

onde l é número total de canais que resultam no produto $[P]$ e m é número total de canais. Como um exemplo suponha que a reação $CH_3 + H$ aconteça na superfície do grão. Então o número de canais que essa reação pode ter são

$$CH_3 + H \rightarrow \begin{cases} CH_4 & k_1 = e^{-\frac{E_1}{k_b T}} \\ CH_2 + H_2 & k_2 = e^{-\frac{E_2}{k_b T}} \\ CH_1 + H_3 & k_3 = e^{-\frac{E_3}{k_b T}} \\ C + H_4 & k_4 = e^{-\frac{E_4}{k_b T}} \\ C + 2H_2 & k_5 = e^{-\frac{E_5}{k_b T}} \end{cases} .$$

Considerando que as partículas CH_3 e H podem passar direto uma pela outra sem reagir difundindo $(k_{diff}^{ch_3} ; k_{diff}^h)$ ou dessorvendo $(k_{dess}^{ch_3} ; k_{dess}^h)$, o termo $\sum_i^m k_i = \sum_i^6 k_i + k_{diff}^{ch_3} + k_{diff}^h + k_{dess}^{ch_3} + k_{dess}^h$, e a probabilidade de que CH_3 e H reajam gerando a molécula CH_4 é

$$P_{ch_4} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_{diff}^{ch_3} + k_{diff}^h + k_{dess}^{ch_3} + k_{dess}^h} .$$

Nessa tese, é analisada a formação de H_2 na superfície de grãos, a velocidade com que átomos de H formam H_2 na superfície do grão é dada como :

$$v_{h_2} = \frac{\theta_{h_2}}{dt} = P_{h_2} k_{diff}^h \theta_h \theta_h + P_{h_2} k_{diff}^h \theta_h \theta_h = 2P_{h_2} k_{diff}^h \theta_h^2 \quad \left(\frac{1}{s} \right) \quad (4.15)$$

Além disso, considerando que a reação na superfície é entre dois átomos de H , e só existe um canal possível que é formar H_2 com velocidade k_1 , isso faz com que a probabilidade que eles formem H_2 seja :

$$P_{h_2} = \frac{k_1}{k_1 + 2k_{diff}^h + 2k_{dess}^h} \quad .$$

Considerando, também, que não exista barreira de ativação para formar H_2 , isso faz com que $k_1 = 1$, e também considerando que sempre que dois átomos de H se encontrarem eles sempre vão formar H_2 , isso faz com que $k_{dess} ; k_{diff} \ll 1$, assim a probabilidade de que H_2 seja formado fica $P_{h_2} = 1$ e com isso a velocidade com que se forma H_2 na superfície de um grão é :

$$\boxed{v_{h_2} = \frac{d\theta_{h_2}}{dt} = k_{diff}^h \theta_h^2 \quad \text{ou ainda} \quad v'_{h_2} = \frac{d\theta_h}{dt} = -2k_{diff}^h \theta_h^2 \quad \left(\frac{1}{s} \right)} \quad (4.16)$$

Note que $v_{h_2} = \frac{d\theta_{h_2}}{dt} = -2k_{diff}^h \theta_h^2$ é a taxa em função do grau de cobertura da superfície por H , enquanto $v_{h_2} = \frac{d\theta_{h_2}}{dt} = k_{diff}^h \theta_h^2$ é a taxa de produção em função do grau de cobertura da superfície por H_2 . $\left(-\frac{1}{2} \frac{d\theta_h}{dt} = \frac{d\theta_{h_2}}{dt} \right)$.

4.4 Mecanismo de Elen-Rideal (ER)

A velocidade com que se forma a molécula AB , onde a partícula A se encontra na fase gasosa e a partícula B se encontra adsorvida na superfície de um sólido é dada pelo *Mecanismo de Elen-Rideal*. A velocidade com que um único grão produz AB é a encontrada nos artigos [21, 22]:

$$v_{ab} = n_a \cdot N\theta_b \cdot \sqrt{\frac{8k_b T_a}{\pi m_a}} \cdot e^{-\frac{E_a}{kT_a}} \cdot \pi r_{mol}^2 \quad \left(\frac{1}{s} \right) \quad (4.17)$$

E a velocidade com que se produz AB em uma nuvem é

$$v_{ab} = n_a n_b v_{rel} \sigma_{rel} = n_a \cdot n_g \cdot N\theta_b \cdot \sqrt{\frac{8k_b T_a}{\pi m_a}} \cdot e^{-\frac{E_a}{kT_a}} \cdot \pi r_{mol}^2 \left(\frac{1}{m^3 s} \right) . \quad (4.18)$$

Para se obter a velocidade de Elen-Rideal para uma nuvem, basta multiplicar a taxa de produção para um único grão pela densidade de grãos (n_g) na nuvem.

- E_a é a energia de ativação para que a partícula A consiga quebrar a ligação que a partícula B tem com um átomo que compõe a superfície do grão. Pode-se fazer essa barreira como sendo algo proporcional à energia de ligação E_b .
- πr_{mol}^2 é a seção de choque que a partícula B tem na superfície do grão. Esse parâmetro pode ser ajustado.
- n_a é a densidade numérica de partículas A na fase gasosa
- θ_b é o grau de cobertura da superfície do sólido pela partícula B .
- $\sqrt{\frac{8k_b T_a}{\pi m_a}}$ é a velocidade que a partícula A tem na fase gasosa, e T_a é a temperatura do gás de partículas A .

Para um gás de átomos de H atingindo a superfície de um grão com átomos de H adsorvidos na superfície do grão, a velocidade da reação é :

$$v_{h_2} = n_h \cdot N\theta \cdot \sqrt{\frac{8k_b T_h}{\pi m_h}} \cdot e^{-\frac{E_a}{kT_h}} \cdot \pi r_{mol}^2 \left(\frac{1}{s} \right) . \quad (4.19)$$

A dedução dessa fórmula a partir dos conceitos de cinética gasosa está feita no apêndice [D](#) página [98](#).

5 Parâmetros astrofísicos

Nesse capítulo, será mostrado como obter os parâmetros, taxa de produção \mathcal{R} ($\frac{cm^3}{s}$) e fração dos átomos na forma molecular f_{H_2} , que são usados para comparar o resultado teórico com o experimental. As duas deduções são feitas abaixo.

5.1 Fração dos átomos de H que estão na forma molecular:

A taxa de produção de H_2 em uma nuvem difusa, definida por Jura [8, 15, 21], é

$$R_{H_2} = \mathcal{R} \cdot n_h \cdot n \quad \left(\frac{1}{cm^3 s} \right)$$

e a taxa de fotodissociação em numa nuvem difusa é definida como [8]

$$R_{pd} = n(H_2) \cdot 0,11 \cdot \beta \quad \left(\frac{1}{cm^3 s} \right),$$

onde $\beta = 5 \times 10^{-10}$ ($\frac{1}{s}$) é a constante de fotodissociação (k_{pd}). Se houver equilíbrio entre a taxa de produção e taxa de destruição, então uma fração dos átomos de H estará sempre na forma molecular. Pode-se calcular a fração dos átomos de H que estão na forma molecular se igualarmos as duas taxas:

$$R_{H_2} = R_{pd} \longrightarrow \mathcal{R} \cdot n_h \cdot n = n(H_2) \cdot 0,11 \cdot \beta \longrightarrow \frac{n(H_2)}{n} = \frac{\mathcal{R} n_h}{0,11 \beta} \longrightarrow \frac{2n(H_2)}{n} = \frac{2\mathcal{R} n_h}{0,11 \beta}$$

Assim, obtém-se:

$$\boxed{f_{H_2} \equiv \frac{2n(H_2)}{n} = \frac{2\mathcal{R} n_h}{0,11 \beta}} \quad (5.1)$$

Essa equação para a fração de átomos na forma molecular é geral e depende apenas

da taxa de produção teórica $\mathcal{R} \left(\frac{cm^3}{s} \right)$.

5.2 A taxa de produção \mathcal{R} :

A eficiência com que um único grão produz H_2 é tida como [15]

$$\eta \equiv \frac{R(H_2)}{\frac{k_{ads}}{2}} \left(\frac{1}{s} \right),$$

o que nos permite escrever a taxa de produção $R(H_2)$ de H_2 por um único grão em termos da eficiência do mecanismo teórico proposto:

$$R(H_2) = \eta^{\text{teo}} \frac{k_{ads}}{2} = \eta^{\text{teo}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8k_b T_h}{\pi m_h}} \cdot \pi r_g^2 \cdot S \cdot n_h \left(\frac{1}{s} \right) .$$

A taxa de produção teórica por uma nuvem R_{H_2} é a taxa com que um único grão produz, $R(H_2)$, vezes a quantidade de grãos na nuvem n_g :

$$R_{H_2} = \eta^{\text{teo}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8k_b T_h}{\pi m_h}} \cdot \pi r_g^2 \cdot S \cdot n_h \cdot n_g \left(\frac{1}{cm^3 s} \right)$$

Jura [8] obteve, de forma empírica, uma fórmula para a taxa com que uma nuvem produz H_2 , definida como $R_{H_2} = \mathcal{R} \cdot n_h \cdot n \left(\frac{1}{cm^3 s} \right)$. Se igualarmos a taxa de produção teórica com aquela medida por Jura, é possível obter a constante de velocidade \mathcal{R} na fórmula de Jura [8]:

$$\mathcal{R} \cdot n_h \cdot n = \eta^{\text{teo}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8k_b T_h}{\pi m_h}} \cdot \pi r_g^2 \cdot S \cdot n_h \cdot n_g \longrightarrow \mathcal{R} = \frac{n_g}{n} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8k_b T_h}{\pi m_h}} \cdot \pi r_g^2 \cdot S \cdot \eta^{\text{teo}} \left(\frac{cm^3}{s} \right)$$

Em nuvens difusas, para os astrofísicos, é possível expressar a densidade de grão como

$$n_g = \delta \frac{m_h}{m_g} n$$

Assim:

$$\boxed{\mathcal{R} = \delta \frac{m_h}{m_g} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8k_b T_h}{\pi m_h}} \cdot \pi r_g^2 \cdot S \cdot \eta^{\text{teo}} \left(\frac{cm^3}{s} \right)} \quad (5.2)$$

Conclusão: basta substituir a eficiência teórica η^{teo} que for encontrada na equação acima que encontra-se a constante de velocidade de Jura \mathcal{R} . Isso serve para qualquer eficiência obtida a partir das equações de taxa na superfície do grão.

6 Equações de taxa

Nesse capítulo, serão apresentadas as equações de taxa que serão usadas para montar os gráficos a serem analisados. Primeiramente, encontra-se o grau de cobertura (θ) da superfície de um único grão por átomos de H. Encontrado o θ , nós temos como calcular a taxa de produção $R(1/s)$ por um único grão. Com a taxa de produção, calcula-se a eficiência com que se produz η moléculas de hidrogênio, e com isso nós temos como calcular a constante de velocidade de Jura $\mathcal{R} \left(\frac{cm^3}{s} \right)$, e utilizá-la para calcular a fração de átomos na fase gasosa f_{H_2} .

O grau de cobertura é encontrado escrevendo uma equação diferencial, em que se considera as velocidades das reações que atuam simultaneamente na superfície do grão, que podem ser respectivamente a adsorção k_{ads} , dessorção k_{dess} , difusão k_{diff} e mecanismo Elen-Rideal k_{er} . Existem quatro conjuntos de equações que serão obtidas e cinco conjunto de soluções. As equações são: (1) quando há o mecanismo de LH, porém o grau de cobertura é pequeno ao ponto de não ser preciso considerar a rejeição de Langmuir ¹ (nesse caso obtém-se a solução exata resolvendo a equação diferencial, e a partir dela serão obtidas duas soluções analíticas), (2) o mecanismo de LH considerando que haja a rejeição de Langmuir, (3) quando só há o mecanismo de ER, e por último (4) quando há uma competição entre o mecanismo de ER e LH. Essas equações estão listadas abaixo.

¹a rejeição de Langmuir é quando 2 átomos não podem ocupar o mesmo sítio, no caso um em cima do outro

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{\text{ads}} - k_{\text{dess}}\theta - 2k_{\text{diff}}\theta^2 \quad \text{LH sem rejeição de Lang. LHSR} \quad (6.1a)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{\text{ads}}(1 - \theta) - k_{\text{dess}}\theta - 2k_{\text{diff}}\theta^2 \quad \text{LH com rejeição de Lang. LHCR} \quad (6.1b)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{\text{ads}}(1 - \theta) - k_{\text{dess}}\theta - k_{\text{er}} \quad \text{Elen-Rideal ER} \quad (6.1c)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{\text{ads}}(1 - \theta) - k_{\text{dess}}\theta - k_{\text{er}}\theta - 2k_{\text{diff}}\theta^2 \quad \text{ER e LH simultaneamente ERLH} \quad (6.1d)$$

Aplicando a condição de estado estacionário $\frac{d\theta}{dt} = 0$

$$0 = k_{\text{ads}} - k_{\text{dess}}\theta - 2k_{\text{diff}}\theta^2 \quad \text{LHSR} \quad (6.2.1)$$

$$0 = k_{\text{ads}}(1 - \theta) - k_{\text{dess}}\theta - 2k_{\text{diff}}\theta^2 \quad \text{LHCR} \quad (6.2.2)$$

$$0 = k_{\text{ads}}(1 - \theta) - k_{\text{dess}}\theta - k_{\text{er}} \quad \text{ER} \quad (6.2.3)$$

$$0 = k_{\text{ads}}(1 - \theta) - k_{\text{dess}}\theta - k_{\text{er}}\theta - 2k_{\text{diff}}\theta^2 \quad \text{ERLH} \quad (6.2.4)$$

encontra-se o grau de cobertura que satisfaz essa igualdade é constante no tempo, o que corresponde ao estado de equilíbrio. Suas soluções estão abaixo ;

$$\theta_{lh} = \frac{-k_{\text{dess}} \pm \sqrt{k_{\text{dess}}^2 + 8k_{\text{diff}}k_{\text{ads}}}}{4k_{\text{diff}}} \quad \text{LHSR} \quad (6.3.1)$$

$$\theta_{lh} = \frac{-(k_{\text{dess}} + k_{\text{ads}}) \pm \sqrt{(k_{\text{dess}} + k_{\text{ads}})^2 + 8k_{\text{diff}}k_{\text{ads}}}}{4k_{\text{diff}}} \quad \text{LHCR} \quad (6.3.2)$$

$$\theta_{er} = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{ads}} + k_{\text{dess}} + k_{\text{er}}} \quad \text{ER} \quad (6.3.3)$$

$$\theta_{er+lh} = \frac{-(k_{\text{dess}} + k_{\text{ads}} + k_{\text{er}}) \pm \sqrt{(k_{\text{dess}} + k_{\text{ads}} + k_{\text{er}})^2 + 8k_{\text{diff}}k_{\text{ads}}}}{4k_{\text{diff}}} \quad \text{ERLH} \quad (6.3.4)$$

A velocidade $R(1/s)$ e a eficiência η com que um único H_2 é produzido, para os

mecanismos acima, são definidos como:

$$R_{lh} = \frac{d\theta_{H_2}}{dt} = k_{diff}\theta_h^2 \quad \eta_{lh} = \frac{2R_{lh}}{k_{ads}} = \frac{2k_{diff}\theta_h^2}{k_{ads}} \quad \text{LHSR} \quad (6.4.1)$$

$$R_{lh} = \frac{d\theta_{H_2}}{dt} = k_{diff}\theta_h^2 \quad \eta_{lh} = \frac{2R_{lh}}{k_{ads}} = \frac{2k_{diff}\theta_h^2}{k_{ads}} \quad \text{LHCR} \quad (6.4.2)$$

$$R_{er} = \frac{d\theta_{H_2}}{dt} = \frac{1}{2}k_{er}\theta_h \quad \eta_{er} = \frac{2R_{er}}{k_{ads}} = \frac{k_{er}\theta_h}{k_{ads}} \quad \text{ER} \quad (6.4.3)$$

$$R_{er+lh} = \frac{d\theta_{H_2}}{dt} = k_{diff}\theta_h^2 + \frac{1}{2}k_{er}\theta_h \quad \eta_{er+lh} = \frac{2R_{er+lh}}{k_{ads}} = \frac{2k_{diff}\theta_h^2}{k_{ads}} + \frac{k_{er}\theta_h}{k_{ads}} \quad \text{ERLH} \quad (6.4.4)$$

A velocidade com que uma nuvem produz H_2 e a fração dos átomos f_{H_2} que estão na forma molecular para esses mecanismos são definidos como :

$$\mathcal{R}_{lh} = \delta \frac{m_h}{m_g} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8k_b T_h}{\pi m_h}} \cdot \pi r_g^2 \cdot S \cdot \eta^{lh} \quad f_{H_2}^{lh} = \frac{2\mathcal{R}_{lh} n_h}{0,11 \beta} \quad \text{LHSR} \quad (6.5.1)$$

$$\mathcal{R}_{lh} = \delta \frac{m_h}{m_g} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8k_b T_h}{\pi m_h}} \cdot \pi r_g^2 \cdot S \cdot \eta^{lh} \quad f_{H_2}^{lh} = \frac{2\mathcal{R}_{lh} n_h}{0,11 \beta} \quad \text{LHCR} \quad (6.5.2)$$

$$\mathcal{R}_{er} = \delta \frac{m_h}{m_g} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8k_b T_h}{\pi m_h}} \cdot \pi r_g^2 \cdot S \cdot \eta^{er} \quad f_{H_2}^{er} = \frac{2\mathcal{R}_{er} n_h}{0,11 \beta} \quad \text{ER} \quad (6.5.3)$$

$$\mathcal{R}_{er+lh} = \delta \frac{m_h}{m_g} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8k_b T_h}{\pi m_h}} \cdot \pi r_g^2 \cdot S \cdot \eta^{er+lh} \quad f_{H_2}^{er+lh} = \frac{2\mathcal{R}_{er+lh} n_h}{0,11 \beta} \quad \text{ERLH} \quad (6.5.4)$$

Para obter-se a solução analítica do mecanismo de Langmuir-Hishelwood sem rejeição de Langmuir (LHSR), são seguidas as contas do artigo Biham e Lipshtat [23], em que se mostra que é possível re-expressar as equações (6.3.1) e (6.4.1) do mecanismo de LH sem rejeição de Langmuir de uma forma resumida, levando-se em conta apenas as velocidades dominantes. Além disso, o artigo demonstra que o mecanismo de LH sem rejeição de Langmuir é 100% eficiente, desde que a temperatura do grão (T_g) esteja abaixo de uma temperatura máxima T_{max} . Para obter esse conjunto de equações, deve-se transformar os termos da equação (6.3.1) em $\frac{k_{ads}}{k_{dess}}$ e $\frac{k_{dess}}{k_{diff}}$, e em seguida considerar os dois casos onde $\frac{k_{ads}}{k_{dess}} \gg \frac{k_{dess}}{k_{diff}}$ e $\frac{k_{ads}}{k_{dess}} \ll \frac{k_{dess}}{k_{diff}}$. Essas equações são expressas como:

$$\text{para } T_g < T_{max} \left\{ \begin{array}{l} \theta = \sqrt{\frac{k_{ads}}{2k_{diff}}} \\ R = \frac{k_{ads}}{2} \\ \eta^{teo} = 1 \end{array} \right. \quad \text{para } T_g > T_{max} \left\{ \begin{array}{l} \theta = \frac{k_{ads}}{k_{dess}} \\ R = \frac{k_{diff} k_{ads}^2}{k_{dess}^2} \\ \eta^{teo} = \frac{2k_{diff} k_{ads}}{k_{dess}^2} \end{array} \right.$$

onde a temperatura máxima é definida como :

$$T_{max} = \frac{2E_{dess} - E_{diff}}{k_b [\ln(\nu) - \ln(k_{ads})]} \quad (6.6)$$

O artigo Biham e Lipshtat [23] também exhibe que o mecanismo de LH com rejeição de Langmuir é 100% eficiente desde que a temperatura do grão (T_g) esteja dentro de uma faixa de temperatura que pode ser expressada como:

$$T_{min} = \frac{E_{diff}}{k_b [\ln(\nu) - \ln(k_{ads})]} \quad \text{e} \quad T_{max} = \frac{2E_{dess} - E_{diff}}{k_b [\ln(\nu) - \ln(k_{ads})]} \quad (6.7)$$

Com isso, há mais dois conjuntos de equações: uma equação para o mecanismo de LH quando a temperatura do grão é menor que a temperatura máxima $T_g < T_{max}$ (LH_{max}), e outra quando a temperatura do grão é superior a temperatura máxima $T_g > T_{max}$ (LH_{min}). As equações para θ , $R(1/s)$ e η são definidas como:

$$\theta = \sqrt{\frac{k_{ads}}{2k_{diff}}} \quad R = \frac{k_{ads}}{2} \quad \eta = 1 \quad \text{LH}_{max} \quad (6.8.1)$$

$$\theta = \frac{k_{ads}}{k_{dess}} \quad R = \frac{k_{diff} k_{ads}^2}{k_{dess}^2} \quad \eta = \frac{2k_{diff} k_{ads}}{k_{dess}^2} \quad \text{LH}_{min} \quad (6.8.2)$$

$$\mathcal{R}_{lh} = \delta \frac{m_h}{m_g} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8k_b T_h}{\pi m_h}} \cdot \pi r_g^2 \cdot S \cdot \eta \quad f_{H_2} = \frac{2\mathcal{R}_{lh} n_h}{0,11 \beta} \quad \text{LH}_{max} \quad (6.9.1)$$

$$\mathcal{R}_{lh} = \delta \frac{m_h}{m_g} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8k_b T_h}{\pi m_h}} \cdot \pi r_g^2 \cdot S \cdot \eta \quad f_{H_2} = \frac{2\mathcal{R}_{lh} n_h}{0,11 \beta} \quad \text{LH}_{min} \quad (6.9.2)$$

6.1 Mecanismo de LH solução exata vs. analítica (com T_g variável)

Nessa seção, serão comparadas as equações do mecanismo LHSR com as equações dos mecanismos LH_{max} e LH_{min} na superfície de um grão de carbono amorfo, em função da temperatura do grão T_g . O resultado são os gráficos da figura 12, abaixo, e em seguida, estão as interpretações desses gráficos.

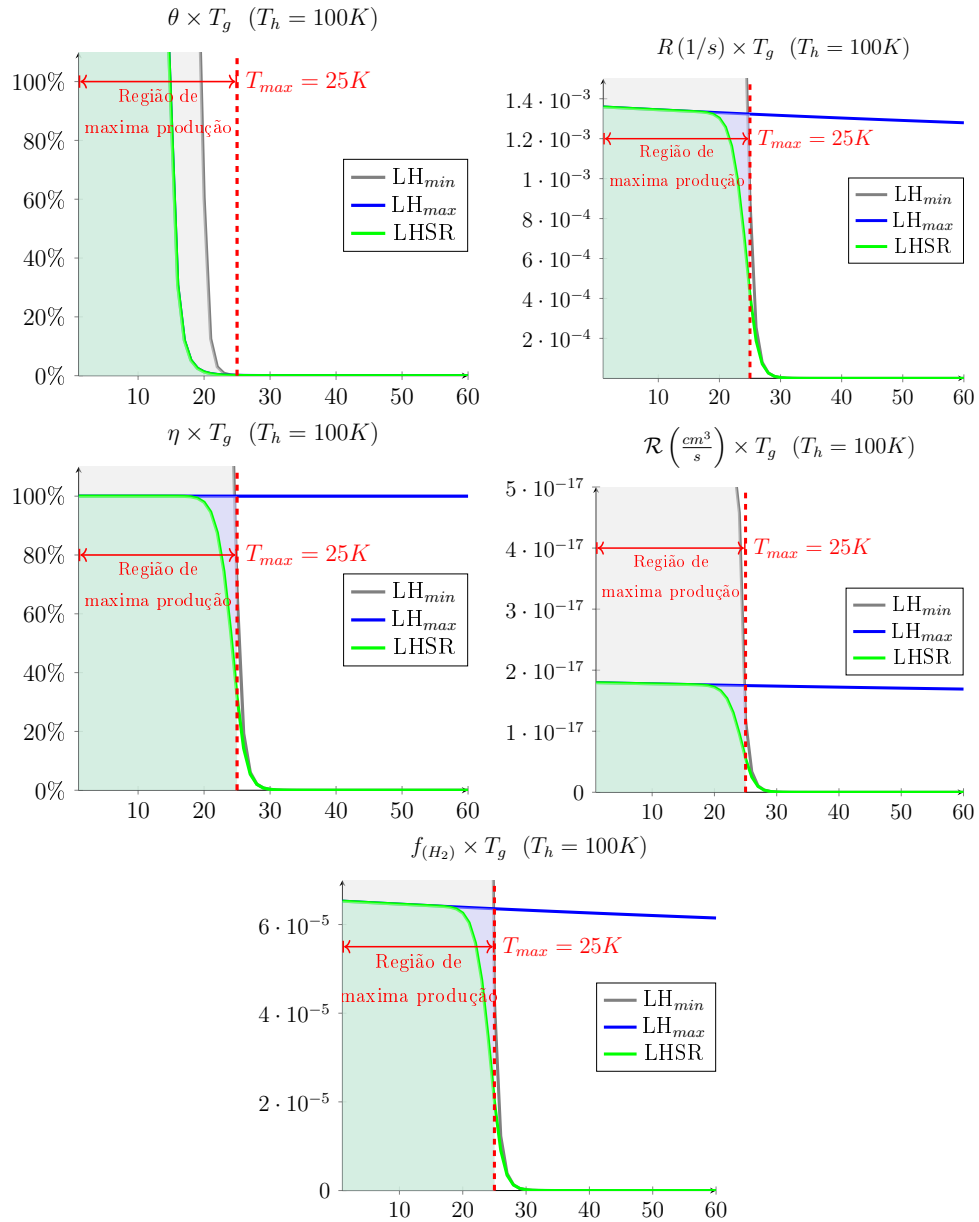


Figura 12: O gráfico mostra como os parâmetros $\theta, R(1/s), \mathcal{R}, \eta, f_{(H_2)}$ variam em função da temperatura do grão T_g , enquanto a temperatura do gás $T_h = 100K$ é fixa, sobre a superfície de um grão de carbono amorfo limpo. A linha pontilhada marca a temperatura 25K do grão.

Os gráficos foram feitos supondo que a superfície do grão é composta de carbono amorfo limpo, considerando-se as seguintes características: $n_H = 100 \frac{1}{cm^3}$; $T_H = 100K$; $r_g = 10^{-5}cm$; $T_g(K) = 1 - 4000K$; $E_{diff} = 510K$; $E_{dess} = 661,2K$, $\nu = 4,09 \times 10^{12} \frac{1}{s}$. Na figura 12, o gráfico $\theta \times T_g$ nos dá o grau da superfície que está coberta, o gráfico $R(1/s) \times T_g$ nos dá a taxa de moléculas de H_2 geradas por um único grão, o gráfico $\eta \times T_g$ nos dá a eficiência desse mecanismo, o gráfico $\mathcal{R} \left(\frac{cm^3}{s} \right) \times T_g$ nos dá a taxa com que moléculas de H_2 são geradas em uma nuvem, e por fim o gráfico $f_{(H_2)} \times T_g$ nos dá a fração dos átomos de hidrogênio que estão na forma molecular.

O gráfico do grau de cobertura nos mostra que ele é infinito para baixas temperaturas, e conforme a temperatura do grão aumenta o grau de cobertura tende a zero. Os gráficos da taxa de produção $R(1/s)$, eficiência η , constante de velocidade \mathcal{R} e fração de átomos na fase molecular $f_{(H_2)}$ apresentam o mesmo comportamento. Eles são constantes para o grão até um valor máximo de temperatura T_{max} , a partir do qual eles decaem, e quando a temperatura do grão se torna muito alta, fazendo com que os valores tendam a zero. Com relação ao gráfico do grau de cobertura, nós podemos analisar que os mecanismos responsáveis pela diminuição do número de átomos na superfície de um grão são: a formação de H_2 (que se dá através da difusão) e a dessorção. A princípio, não é possível saber qual dos dois é o responsável pela queda do gráfico, pois pode ser que a taxa de difusão a partir de T_{max} seja tão alta que qualquer partícula que chega se recombina antes de dessorver, assim a queda se dá pela difusão, ou pode ser que a temperatura do grão é tão alta que qualquer partícula que se encontre no grão seja dessorvida antes mesmo de recombinar. Por isso, observa-se o gráfico da taxa de formação $R(1/s)$: para temperaturas acima de T_{max} ele vale zero, e abaixo disso é um valor finito diferente de zero. O gráfico de $R(1/s)$ é zero quando não há átomos na superfície para gerar H_2 e é um valor diferente de zero quando há átomos na superfície para gerar H_2 . Assim, se $R(1/s)$ vale zero para $T_g > T_{max}$ conclui-se que não há átomos de H na superfície do grão, e isso só é possível se eles dessorverem. Portanto, a queda do gráfico do grau de cobertura é por causa da taxa de dessorção ser mais alta que taxa de adsorção e difusão.

O grau de cobertura ser infinito para temperaturas abaixo de um valor máximo T_{max} é uma consequência puramente matemática, da forma como foi modelada a equação de taxa, e não tem nenhuma relação com a realidade física do problema. Quando se montou a equação diferencial, foi considerado que o grau de cobertura na superfície era tão baixo que a probabilidade de um átomo de H incidente encontrar um sítio ocupado é muito baixa, então não foi colocada a restrição de que o grau de cobertura tem que ser um valor que varia entre 0 e 1 ($0 \leq \theta \leq 1$), e por isso, essa função θ pode ir ao infinito para essas

temperaturas. Isso explica o porquê da função θ não estar limitada a um valor entre zero e 1, porém isso não explica o porquê o grau de cobertura é um número infinito, já que, se a taxa de adsorção é um valor finito da ordem de 10^{-3} , então o grau de cobertura deveria dar um valor finito da ordem de 10^{-3} . O motivo de θ ser infinito é porque a taxa de difusão e dessorção dentro dessa faixa de temperatura é um número tão pequeno em comparação à taxa de adsorção, que ao substituir os valores na fórmula do grau de cobertura isso resulta na divisão de um número da ordem de 10^{-3} por um número da ordem de zero (10^{-210}), o que resulta em um número da ordem de 10^{213} que para todos os fins práticos é um número próximo de infinito.

A conclusão obtida aqui, é que o grau de cobertura obtido por essa fórmula não serve para representar o de um grão real.

Em relação a taxa de produção $R(1/s)$, eficiência η , constante de velocidade \mathcal{R} , e fração de átomos na forma molecular $f(H_2)$, pode-se visualizar que, em todos esses gráficos, a queda das funções para uma temperatura acima de T_{max} ocorre porque o grau de cobertura é zero para temperaturas acima de T_{max} . E o grau de cobertura é zero porque a taxa de dessorção é dominante para temperaturas acima de T_{max} . Para temperaturas entre $0 \leq T_g \leq T_{max}$, a taxa de produção $R(1/s)$, a constante de velocidade $\mathcal{R}\left(\frac{cm^3}{s}\right)$, e a fração de átomos na forma molecular $f(H_2)$ são números finitos. Isso contradiz a intuição, pois como esses parâmetros são proporcionais ao grau de cobertura, e o grau de cobertura vale infinito nessa faixa de temperatura, então é de se esperar que esse parâmetros também fossem infinitos. Assim como foi dito na interpretação do gráfico de θ acima, o grau de cobertura não é de verdade infinito, ele é um valor finito pois o número de partículas adsorvidas é um número finito, e esse gráfico do grau de cobertura não pode ser usado para interpretar o grau de cobertura de uma superfície real. Assim como a taxa de adsorção é um número finito, então os valores de $R(1/s)$, $\mathcal{R}\left(\frac{cm^3}{s}\right)$ e $f(H_2)$ também devem ser números finitos. Para saber o valor de $R(1/s)$ pode-se analisar o gráfico da eficiência η .

O gráfico da eficiência demonstra que o mecanismo para a faixa de temperatura $T_{max} \leq T_g$ é 100% eficiente. Para que o mecanismo seja 100% eficiente, é preciso que todos os átomos que adsorvem na superfície sejam convertidos em moléculas de H_2 , e a isso pode-se dizer que o número de moléculas criadas nessa faixa seja igual à metade do número de átomos de H adsorvidos. A queda suave dos gráficos de $R(1/s)$, $\mathcal{R}\left(\frac{cm^3}{s}\right)$ e $f(H_2)$ nessa faixa de temperatura é uma consequência da queda da taxa de adsorção com o aumento da temperatura.

Comparando os resultados obtidos para os parâmetros $f_{(H_2)}$ e $\mathcal{R}\left(\frac{cm^3}{s}\right)$ para esta dissertação com os valores encontrados na literatura para nuvens reais, pode-se ver que os valores que aparecem nos eixos y dos gráficos de $\mathcal{R}\left(\frac{cm^3}{s}\right)$ e $f(H_2)$ diferem dos valores usuais para nuvens difusas, e isso é uma consequência dos valores e dos parâmetros usados nesta dissertação para realizar os cálculos, contudo a ordem de grandeza (a potência x do 10^x) desses valores está em acordo com os valores usuais. Por exemplo, para nuvens difusas, considera-se que a temperatura do gás de H é 100K, a temperatura do grão é 20K e que a constante de velocidade para a reação na fase gasosa por Jura seja $3 \times 10^{-17} \frac{cm^3}{s}$, enquanto que aqui o seu valor máximo é algo por volta de $2 \times 10^{-17} \frac{cm^3}{s}$. Também considera-se que $f(H_2) = 5 \times 10^{-5}$ enquanto o valor encontrado é algo próximo a $f(H_2) = 7 \times 10^{-5}$. Isso demonstra que esse mecanismo consegue obter bons valores para nuvens reais.

6.2 Mecanismo de LH com e sem rejeição de Langmuir (com T_g variável)

Nessa seção, iremos comparar as equações do mecanismo LHSR, com as equações do mecanismo LHCR, na superfície de um grão de carbono amorfo, em função da temperatura do grão T_g . O resultado são os gráficos da figura 13, e abaixo disso, estão as interpretações desses gráficos.

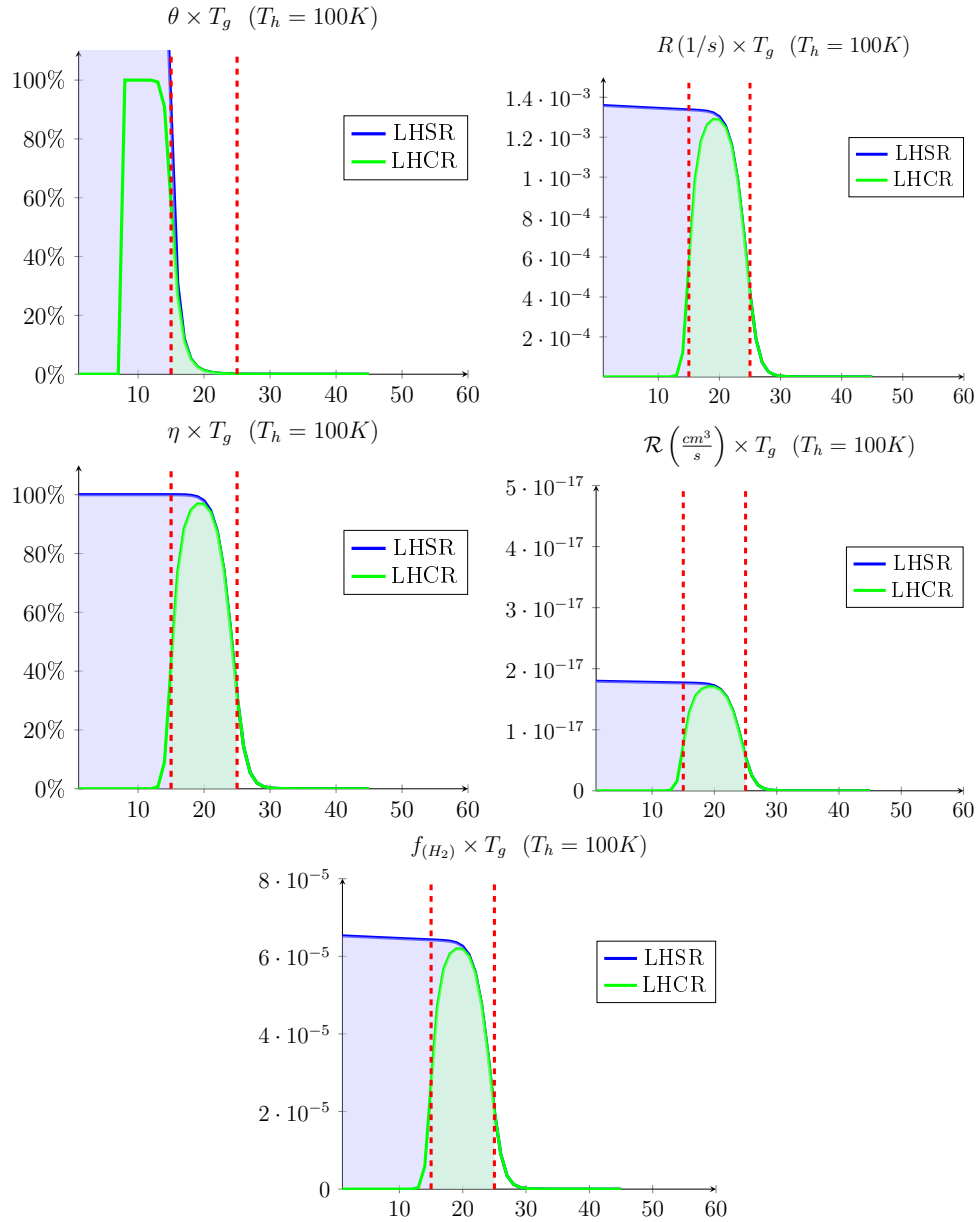


Figura 13: O gráfico mostra como os parâmetros $\theta, R(1/s), \mathcal{R}, \eta, f_{(H_2)}$ variam em função da temperatura do grão T_g , enquanto a temperatura do gás $T_h = 100K$ é fixa, sobre a superfície de um grão de carbono amorfo limpo. As linhas pontilhadas marcam as temperaturas do grão a 15K e a 25K.

Os gráficos foram feitos considerando que a superfície do grão é composta de carbono amorfo limpo, considerando as seguintes características : $n_H = 100 \frac{1}{cm^3}$; $T_H = 100K$; $r_g = 10^{-5}cm$; $T_g(K) = 1 - 4000K$; $E_{diff} = 510K$; $E_{dess} = 661,2K$; $\nu = 4,09 \times 10^{12} \frac{1}{s}$. A curva azul em cada gráfico simboliza o mecanismo de LH sem a rejeição de LH e a curva verde é a solução exata do mecanismo, as linhas pontilhadas servem para delimitar a região onde o mecanismo de LH com rejeição de Langmuir possui máxima eficiência, que nesse caso para o carbono amorfo limpo fica entre 15K e 25K. O gráfico $\theta \times T_g$ da figura 13 representa o percentual da superfície do grão coberta por átomos de H , o gráfico $R(1/s) \times T_g$ da figura 13 nos dá a taxa de moléculas de H_2 geradas por um único grão, o gráfico $\eta \times T_g$ da figura 13 nos dá a eficiência desse mecanismo, o gráfico $\mathcal{R} \left(\frac{cm^3}{s} \right) \times T_g$ da figura 13 nos dá a taxa com que moléculas de H_2 são geradas em uma nuvem, e por fim o gráfico $f_{(H_2)} \times T_g$ nos dá a fração dos átomos de hidrogênio que estão na forma molecular. A partir do gráfico do grau de cobertura, pode-se ver que o grau de cobertura θ para o mecanismo de LH com rejeição de Langmuir é zero para o grão entre $0 \leq T_g \leq T_1$, é igual a 1 para $T_1 \leq T_g \leq T_{min}$, sofre uma queda entre $T_{min} \leq T_g \leq T_{max}$, e para $T_g > T_{max}$ ele é novamente zero. A taxa com que se produz $R(1/s)$, a eficiência η , a constante de velocidade \mathcal{R} , e a fração de átomos na fase gasosa $f_{(H_2)}$ apresentam o mesmo comportamento. Eles são zero para $T_g < T_{min}$ e $T_g > T_{max}$ e são diferente de zero para $T_{min} \leq T_g \leq T_{max}$. A interpretação do grau de cobertura sem rejeição de Langmuir já foi feita na seção acima, logo só será feita a análise do grau de cobertura com rejeição de Langmuir. Para a faixa de temperatura $T_g \leq T_1$, o grau de cobertura vale zero, e isso é uma consequência da forma como a equação diferencial foi modelada, pois para essa faixa de temperatura como a taxa de difusão e dessorção são muito menores que a taxa de adsorção, o grau de cobertura deveria ser 1 e não 0. A equação abaixo mostra de forma simplificada o que acontece quando isso ocorre:

$$\theta = \frac{-(k_{dess} + k_{ads}) + \sqrt{(k_{dess} + k_{ads})^2 + 8k_{diff}k_{ads}}}{4k_{diff}} \rightarrow k_{ads} \gg k_{diff}, k_{dess} \quad (6.10)$$

$$\theta = \frac{-k_{ads} + \sqrt{k_{ads}^2 + 8k_{ads}}}{4k_{diff}} = \frac{-k_{ads} + k_{ads}\sqrt{1 + \frac{8}{k_{ads}}}}{4k_{diff}} = \frac{-k_{ads} + k_{ads}}{4k_{diff}} = 0 \quad (6.11)$$

Para a faixa de temperatura $T_1 \leq T_g \leq T_{min}$, o grau de cobertura é 1. Para que se consiga interpretar o porquê dele ser 1 é preciso comparar esse gráfico com o gráfico de $R(1/s)$ nessa faixa de temperatura. Nessa faixa de temperatura, a taxa de

produção é zero. Como a temperatura é baixa, a dessorção e difusão são pequenas porém não são desprezíveis, o que significa que o grau de cobertura ser constante é porque o grão só adsorve os átomos de H. Na faixa de temperatura $T_{min} \leq T_g \leq T_{max}$, o grau de cobertura cai, e o mesmo comportamento ocorre com o mecanismo de LH sem rejeição de Langmuir. Para que seja possível interpretar a queda do grau de cobertura, é preciso analisar o gráfico de $R(1/s)$. De acordo com o gráfico de $R(1/s)$, para o mecanismo de LH com rejeição de Langmuir, o grão cria H_2 exatamente nessa faixa de temperatura $T_{min} \leq T_g \leq T_{max}$, onde o grau de cobertura é menor que 1. E para temperaturas abaixo e acima dessa faixa, nenhuma molécula de H_2 é criada. Sendo assim, pode-se concluir que a queda do grau de cobertura nessa faixa de temperatura se dá porque o grão produz H_2 nessa faixa de temperatura. Já na faixa de temperatura $T_g > T_{max}$ o grau de cobertura tende a zero, e ao comparar com o gráfico de $R(1/s)$ identifica-se que não há nenhuma molécula sendo criada, o que significa que a taxa de dessorção é maior que a taxa de adsorção, e por isso θ tende a zero. O gráfico de θ com rejeição de Langmuir se aproxima mais do que se espera para um grão do que o sem rejeição, pois o grau de cobertura é um valor entre 0 e 1.

Conclui-se, para o mecanismo de LH com rejeição de Langmuir, quando o grau de cobertura é 1, nenhuma molécula está sendo produzida, e quando ele está entre 0 e 1, é quando se produz H_2 , e que o grau de cobertura de LH com rejeição de Langmuir deve ser o que espera obter para um grão real, se a região para baixas temperaturas for corrigido $\theta = 0$ por $\theta = 1$.

Em relação aos gráficos da taxa de produção $R(1/s)$, da eficiência η , da constante de velocidade \mathcal{R} , e da fração de átomos na forma molecular $f(H_2)$, podemos ver que os gráficos da taxa de produção $R(1/s)$, da eficiência η , da constante de velocidade \mathcal{R} , e da fração de átomos na forma molecular $f(H_2)$ apresentam o mesmo comportamento para o mecanismo de LH sem rejeição de Langmuir, ele é um pico estreito exatamente na faixa de temperatura onde o grau de cobertura decai. Além disso, comparando o gráfico de θ com o de $R(1/s)$, observa-se que quando o grau de cobertura é zero nenhuma molécula é produzida pois não há átomos de H na superfície para que haja a recombinação em H_2 . Quando o grau de cobertura é 1, significa que toda a superfície está coberta por átomos de H, porém não há produção de H_2 . Quando o grau de cobertura fica entre 0 e 1, o grão produz H_2 . Conclui-se que para o mecanismo de LH com rejeição de Langmuir, o fato do grau de cobertura ficar entre 0 e 1 significa que está sendo produzido moléculas H_2 , e quando não há produção de H_2 , o grau de cobertura ou é 0 ou é 1.

A única diferença entre o mecanismo de LH com e sem rejeição de Langmuir é que o mecanismo de LH com rejeição de Langmuir produz H_2 em uma faixa de temperatura estreita $T_{min} \leq T_g \leq T_{max}$ enquanto o mecanismo de LH sem rejeição de Langmuir consegue produzir H_2 para uma faixa de temperatura maior ($T_g \leq T_{max}$). A intuição nos diz que, quando a temperatura do grão é baixa, o único jeito do átomo de H sair da superfície do grão é através da recombinação em H_2 . Assim chega-se a conclusão de que o mecanismo de LH com rejeição de Langmuir é o que melhor descreve o que se espera encontrar em um experimento real, pois quando o grão está a uma temperatura baixa, como a difusão é baixa o grau de cobertura tem que ser 1, e quando a temperatura do grão é alta o suficiente começa-se a produzir H_2 por recombinação. Contudo, ela não pode ser alta demais, caso contrário a taxa de dessorção se torna da mesma ordem que a difusão, e como a adsorção é muito menor que a dessorção, o mecanismo deixa de produzir H_2 . Com isso espera-se que o mecanismo de LH só produza H_2 dentro de uma faixa de temperatura estreita, onde a temperatura mínima é quando a difusão começa a ter efeito significativo e a temperatura máxima é quando a dessorção é da mesma ordem que a difusão.

Ao comparar os resultados obtidos para os parâmetros $f_{(H_2)}$ e $\mathcal{R} \left(\frac{cm^3}{s} \right)$ para a dissertação com os valores aceitos para nuvens reais, pode-se visualizar que os valores obtidos para $f_{(H_2)}$ e $\mathcal{R} \left(\frac{cm^3}{s} \right)$ estão na mesma ordem de grandeza dos valores medidos para nuvens reais. Portanto, esse mecanismo é uma boa representação da realidade da nuvem.

6.3 Mecanismo de LH e ER (com T_g variável)

Nessa seção, sobre a superfície de um grão de carbono amorfo limpo, será realizada a comparação entre o mecanismo de LH com e sem rejeição de Langmuir, com o mecanismo de Elen-Rideal, e quando os dois mecanismos atuam simultaneamente. O resultado são os gráficos da figura 14 e em seguida, serão realizadas discussões sobre o tema.

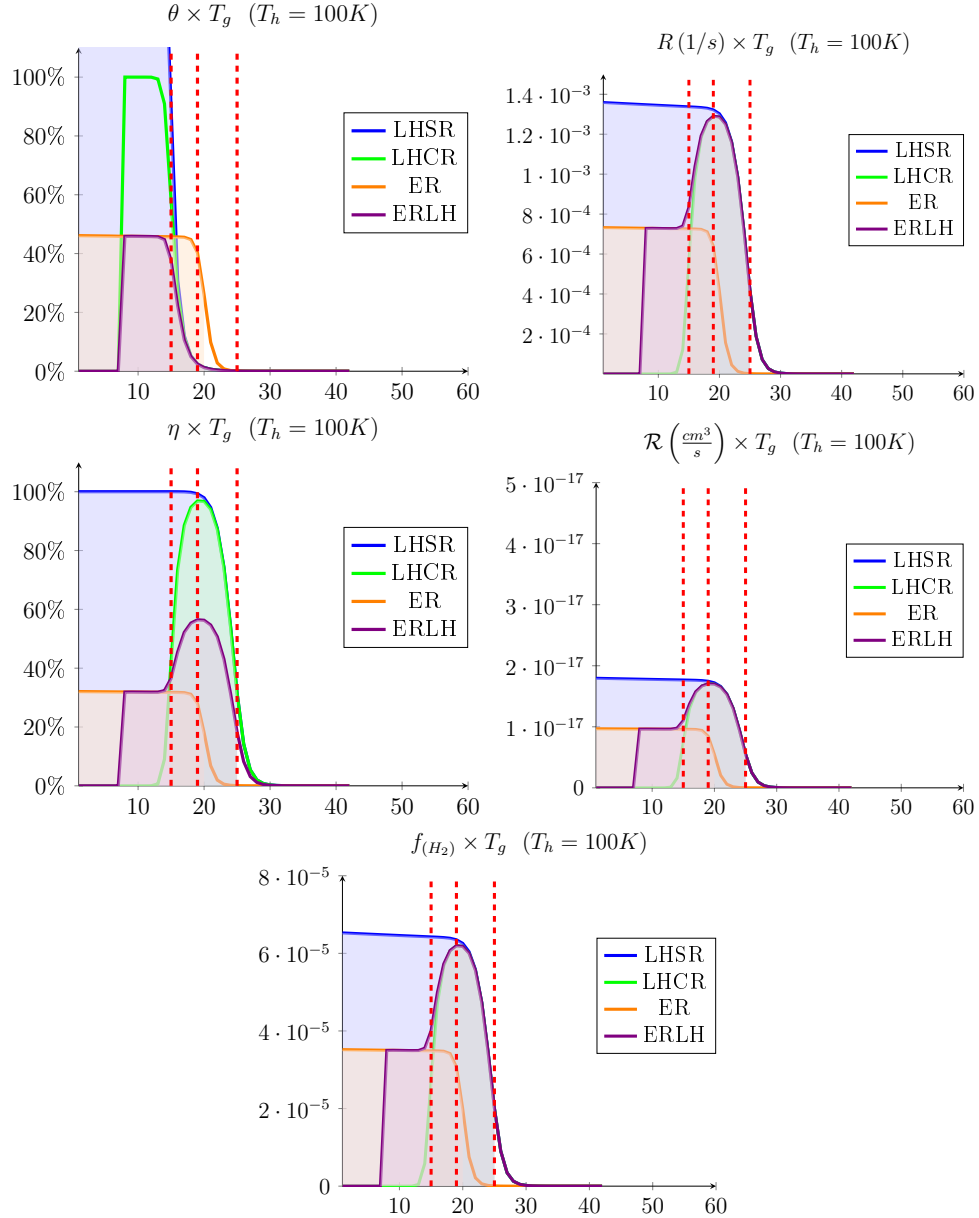


Figura 14: O gráfico mostra como os parâmetros θ , $R(1/s)$, \mathcal{R} , η , $f_{(H_2)}$ variam em função da temperatura do grão T_g , enquanto a temperatura do gás $T_h = 100K$ é fixa, sobre a superfície de um grão de carbono amorfo limpo. As linhas pontilhadas marcam as temperaturas do grão a 15K, a 19K e a 25K.

Os gráficos foram feitos considerando que a superfície do grão é composta de carbono amorfo limpo, com as seguintes características : $n_H = 100 \frac{1}{cm^3}$; $T_H = 100K$; $r_g = 10^{-5}cm$; $T_g(K) = 1 - 4000K$; $E_{diff} = 510K$; $E_{dess} = 661,2K$; $E_{ati} = 36,366K$; $\nu = 4,09 \times 10^{12} \frac{1}{s}$. As curvas azuis são o mecanismo de LH sem a rejeição de LH e as curvas verdes são a solução exata do mecanismo de LH com rejeição de Langmuir, as curvas laranjas é quando há somente o mecanismo de ER atuando sobre a superfície, e as curvas roxas são quando o mecanismo de LH e ER atuam simultaneamente sobre a superfície (ERLH). As linhas pontilhadas marcam as temperaturas onde os mecanismos de LH e ER tem eficiência máxima, e essas marcações são entre $T_g = 15K$ e $T_g = 25K$ para LH e até $T_g = 19K$ para ER. Vamos agora analisar as propriedades físicas dos gráficos dispostos acima, individualmente.

No gráfico do grau de cobertura θ pode-se notar que :

- LHSR : θ é infinito para T_g entre $(0 \leq T_g \leq T_{max})$, a partir do qual θ decai e tende a zero para T_g grande.
- LHCR : θ é zero para T_g dentro de uma faixa de $0 \leq T_g \leq T_1$, depois sobe para $\theta \approx 1$ para T_g entre $T_1 \leq T_g \leq T_{min}$, entre $T_{min} \leq T_g \leq T_{max}$ θ decai, e, para $T_g > T_{max}$, θ tende a zero para T_g alto.
- ER : $\theta \approx$ "um valor constante" para T_g entre $(0 \leq T_g \leq T_{max})$, e para $T_g > T_{max}$ (a partir do qual) θ decai e tende a zero. (para T_g grande.)
- ERLH : θ é zero para T_g dentro de uma faixa de $0 \leq T_g \leq T_1$, depois sobe para $\theta \approx$ um valor constante para T_g entre $T_1 \leq T_g \leq T_c$, e, a partir de T_c , θ decai e tende a zero para T_g alto.

A interpretação do mecanismo de LH sem rejeição de Langmuir (LHSR) ja foi feita na seção anterior, e lá constatou-se que quando o grão está a uma temperatura baixa, a taxa de difusão e dessorção eram muito baixas, podendo ser desconsideradas e que apenas a taxa de adsorção era relevante. E, como no modelo foi considerado que o grau de cobertura era muito pequeno, então não foi preciso impor a restrição de Langmuir na taxa de adsorção (o termo $(1 - \theta)$), o que fez com que o grau de cobertura pudesse ir para o infinito. A queda do grau de cobertura ocorre porque a taxa de difusão e a taxa de dessorção começam a se tornar dominantes. Ao compararmos o gráfico de θ com o gráfico de $R(1/s)$, percebemos que a queda do grau de cobertura coincidia com a região do gráfico de $R(1/s)$ onde a taxa de produção se mantinha máxima e depois decaía.

Da mesma forma, a interpretação do Mecanismo de LH com rejeição de Langmuir (LHCR) já foi feita na seção anterior e lá nós vimos que o grau de cobertura ser zero na faixa de temperatura $0 \leq T_g \leq T_1$ não tinha significado físico real, e que isso era uma consequência matemática da solução encontrada e dos parâmetros serem muito pequenos. Também inferimos que o grau de cobertura deveria ser 1 nessa faixa de temperatura, pois como a taxa de difusão e dessorção eram muito pequenos, então o mecanismo nessa faixa deveria ser mudado e isso só é possível mudando a equação diferencial usada para representar o mecanismo nessa faixa de temperatura. O grau de cobertura ser 1 significa que toda a superfície está coberta por átomos de H, o que nos levou a interpretar que a taxa da adsorção é muito maior que a taxa de dessorção e difusão, e por isso toda a superfície está coberta nessa faixa $T_1 \leq T_g \leq T_{min}$. O grau de cobertura diminui na faixa de temperatura $T_{min} \leq T_g \leq T_{max}$, e ao compararmos o gráfico de θ nessa faixa de temperatura com o gráfico de $R(1/s)$ nós vimos que essa faixa de temperatura corresponde exatamente à faixa de temperatura onde se produz H_2 , o que significa que a queda do grau de cobertura nessa faixa de temperatura é onde a taxa de difusão é dominante sobre a taxa de dessorção. Para a faixa de temperatura $T_g > T_{max}$, o grau de cobertura vai a zero e o gráfico de $R(1/s)$ é zero, e isso nos levou a concluir que a taxa de dessorção é dominante sobre a taxa de difusão, para que nenhuma molécula seja produzida nessa faixa, e que o grau de cobertura de equilíbrio entre a taxa de adsorção e dessorção é zero.

Em relação ao gráfico de ER, se compararmos o gráfico de θ com o gráfico de $R(1/s)$, vemos que nessa faixa de temperatura $0 \leq T_g \leq T_{max}$ o grau de cobertura é fixo e a taxa de produção é fixa. O grau de cobertura ser fixo significa que existe um equilíbrio entre a taxa de adsorção e a taxa de produção pelo mecanismo de ER ou entre a taxa de adsorção e a taxa de dessorção, ou ainda entre a taxa de adsorção e o mecanismo de ER e dessorção juntos. Para sabermos qual das duas velocidades (k_{er} , k_{dess}) é a dominante, nós analisamos o gráfico de $R(1/s)$. O gráfico de $R(1/s)$ nessa faixa é constante, o que significa que há moléculas de H_2 sendo criadas. Isso significa que o mecanismo de ER está presente e é significativo, porém ainda temos que ver se a taxa de dessorção também desempenha um papel importante nessa faixa, e para verificar isso vamos supor que a taxa de ER e a de adsorção estão em equilíbrio. Se a adsorção e o mecanismo de ER estão em equilíbrio, e a dessorção está presente, então conforme a temperatura aumenta o gráfico de θ deveria diminuir assim como o gráfico de $R(1/s)$, enquanto se por outro lado a taxa de dessorção for insignificante nessa faixa de temperatura então os gráficos de θ e $R(1/s)$ devem permanecer constantes. Como este último é o caso observado, então o mecanismo de ER é dominante nessa faixa. Com isso concluímos que na faixa de

temperatura $0 \leq T_g \leq T_{max}$ a k_{ads} e $k_{er} \gg k_{dess}$. Na faixa de temperatura $T_g > T_{max}$, o grau de cobertura diminui o que significa que não há um equilíbrio entre a taxa de adsorção e a taxa de ER e dessorção, logo ou k_{er} ou k_{dess} são dominantes sobre a taxa de adsorção. Porém não temos como saber qual é o dominante só pelo gráfico de θ , e por isso ao analisarmos o gráfico de $R(1/s)$ vemos que nessa faixa de temperatura nenhuma molécula é criada; logo, a taxa de dessorção deve ser dominante sobre a taxa de ER. Como a taxa de dessorção é dominante, e como o grau de cobertura não atinge um valor constante, isso significa que não há um equilíbrio entre as taxas de adsorção e dessorção, o que faz com que a taxa de dessorção seja dominante sobre a taxa de adsorção $k_{dess} \gg k_{ads}$ e $k_{dess} \gg k_{er}$.

A partir dessas observações nós podemos escrever o grau de cobertura para o mecanismo de ER nessas faixas de temperaturas de uma forma mais compacta levando em conta apenas as velocidades dominantes em cada etapa.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ads}(1 - \theta) - k_{er}\theta - k_{dess}\theta \rightarrow \theta = \frac{k_{ads}}{k_{ads} + k_{er} + k_{dess}} \quad (6.12)$$

$$k_{ads} = n_h \bar{v}_h \cdot \pi r_g^2 \cdot S \quad (6.13)$$

$$k_{er} = n_h \bar{v}_h \cdot N \pi r_{mol}^2 \cdot e^{-\frac{E_r}{T_h}} \quad (6.14)$$

$$k_{dess} = \nu_0 e^{-\frac{E_{dess}}{T_g}} \quad (6.15)$$

Para $T_g < T_{max}^{er}$; $k_{er} \gg k_{dess}$. Logo,

$$\theta_{er} = \frac{k_{ads}}{k_{ads} + k_{er}} \quad (6.16)$$

Quando eu escolhi os dados para representarem as condições do grão, eu defini que a área do grão é igual a soma das áreas de todos os sítios de adsorção $4\pi r_g^2 \equiv N \pi r_{mol}^2$, e eu defini $\phi = n_h v_h \pi r_g^2$. Com isso, podemos escrever k_{er} em termos de k_{ads} como:

$$k_{er} = \frac{1}{4} n_h v_h \cdot N \pi r_{mol}^2 e^{-\frac{E_r}{T_h}} \text{ e } k_{ads} = n_h v_h \cdot \pi r_g^2 \cdot S .$$

$$k_{er} = \phi e^{-\frac{E_r}{T_h}} ; \frac{k_{er}}{e^{-\frac{E_r}{T_h}}} = \frac{k_{ads}}{S}$$

$$k_{er} = \frac{e^{-\frac{E_r}{T_h}}}{S} k_{ads} \quad (6.17)$$

Ao substituir (6.17) na equação (6.16), nós vemos que o grau de cobertura de equilíbrio agora depende de dois parâmetros S e E_r que são propriedades da superfície do grão:

$$\theta = \frac{k_{ads}}{k_{ads} + k_{er}} = \frac{k_{ads}}{k_{ads} + \frac{e^{-E_r}}{S} k_{ads}} = \frac{S}{S + e^{-E_r}}$$

$$\theta = \frac{S}{S + e^{-\frac{E_r}{T_h}}} \quad (6.18)$$

Com isso nós vemos que a exponencial é um número que varia entre 0 e 1. Quando a temperatura do gás é 0 a exponencial é 0 e quando a temperatura do gás é alta a exponencial é 1. O coeficiente de colagem S define o valor do grau de cobertura quando a temperatura do gás de H é muito alta.

Para $T_g > T_{max}^{er}$; $k_{er} \ll k_{dess}$. Com isso, $\theta_{er} = \frac{k_{ads}}{k_{ads} + k_{dess}}$.

Em relação ao gráfico de ER+LH, se compararmos o gráfico de θ com o gráfico de LH com rejeição de Langmuir, nós vemos que esse gráfico apresenta um comportamento parecido: para o grão na faixa de temperatura $0 \leq T_g \leq T_1$ o grau de cobertura é zero, para a faixa de temperatura $T_1 \leq T_g \leq T_{min}$ o grau de cobertura é igual a um valor fixo, para a faixa de temperatura $T_{min} \leq T_g \leq T_{max}$ o grau de cobertura diminui e à medida que a temperatura do grão aumenta o grau de cobertura tende a zero. Para entendermos esse gráfico nós temos que comparar o gráfico de θ com o gráfico de $R(1/s)$. Para a faixa de temperatura $0 \leq T_g \leq T_1$ o grau de cobertura é zero, e vale aqui a mesma interpretação do mecanismo de LH com rejeição de Langmuir, onde isso é uma consequência puramente matemática de como a solução da equação diferencial se comporta com números pequenos. Para a faixa de temperatura $T_1 \leq T_g \leq T_{min}$, o grau de cobertura é um valor fixo, o que significa que há um equilíbrio entre a taxa de adsorção e a taxa de difusão ou a taxa de dessorção ou a taxa de recombinação por ER. Para sabermos qual dessas velocidades é dominante, comparamos o gráfico de $R(1/s)$ com o gráfico de θ nessa faixa de temperatura. Aqui, o gráfico de $R(1/s)$ de ER+LH coincide exatamente com o gráfico de $R(1/s)$ do mecanismo de ER e o gráfico de $R(1/s)$ do mecanismo de LH com rejeição

de Langmuir nessa faixa de temperatura é zero. Logo, isso nos leva a concluir que nessa faixa de temperatura, como $R(1/s)$ não é zero, então a dessorção não é dominante e sim os mecanismos de LH e ER. Como o gráfico de $R(1/s)$ de LH é zero nessa faixa, então o mecanismo de ER é a velocidade dominante nessa faixa e por isso o gráfico de ER+LH nessa faixa coincide com o gráfico de ER. Na faixa de temperatura $T_{min} \leq T_g \leq T_{max}$ o grau de cobertura diminui e a taxa de produção de moléculas é diferente de zero, o que significa que a queda do grau de cobertura se dá pela produção das moléculas. Analisando o gráfico de $R(1/s)$ nessa faixa de temperatura vemos que o mecanismo de ER é zero nessa faixa e o mecanismo de LH com rejeição de Langmuir é dominante nessa faixa, o que significa que nessa faixa de temperatura o mecanismo de LH é dominante e o gráfico de ER+LH nessa faixa segue o gráfico de LH. E para a faixa de temperatura $T_g > T_{max}$ o comportamento segue o do mecanismo de LH.

Como o gráfico mostra que o comportamento do grau de cobertura não é igual em toda a faixa de temperatura do grão, ele apresenta 4 comportamentos distintos, e por isso é preciso representar o θ através de 4 funções diferentes, cada uma referente a uma faixa de temperatura distinta.

Com relação aos gráficos da taxa de produção $R(1/s)$, eficiência η , constante de velocidade \mathcal{R} (cm^3/s), e fração de átomos na forma molecular $f(H_2)$, podemos observar que os gráficos de $R(1/s)$, \mathcal{R} , $f(H_2)$, η permanecem os mesmos que os mostrados nos capítulos anteriores para os mecanismos de LH sem rejeição de Langmuir e com rejeição de Langmuir. Os únicos gráficos novos são os gráficos para os mecanismos de ER e ER+LH. Os gráficos de $R(1/s)$, \mathcal{R} , $f(H_2)$, η para o mecanismo de ER apresentam o mesmos comportamentos, eles são iguais a um valor constante para a faixa de temperatura $0 \leq T_g \leq T_{max}$ e para a faixa de temperatura $T_g > T_{max}$ eles são zero. Os gráficos de $R(1/s)$, \mathcal{R} , $f(H_2)$, η para o mecanismo de ER+LH também apresentam os mesmos comportamentos, eles são zero para a faixa de temperatura $0 \leq T_g \leq T_1$, são um valor constante para a faixa de temperatura $T_1 \leq T_g \leq T_{min}$, aumentam na faixa de temperatura $T_{min} \leq T_g \leq T_{max}$, e decrescem para $T_g > T_{max}$.

A interpretação do gráfico do mecanismo de LH já foi feita na seção anterior e foi mostrada que ele é zero para temperaturas abaixo de T_{min} por causa puramente matemática, e que a função encontrada para θ para essa equação diferencial não serve para representar o grau de cobertura de uma superfície real, pois para temperaturas abaixo de T_{min} a taxa de difusão e dessorção são muito menores do que a taxa de adsorção, assim, ao substituir na fórmula de θ , temos que $\theta = \frac{-k_{ads} + \sqrt{k_{ads}^2}}{4k_{diff}} = 0$. O que se deveria esperar é que o

grau de cobertura fosse constante igual a 1, já que não há partículas sendo recombinadas ou dessorvidas no grão, e o coeficiente de colagem é alto. Também foi mostrado que para temperaturas acima de T_{max} a dessorção é dominante, e por isso para grãos à temperatura alta os gráficos iam a zero, e para a faixa de temperatura $T_{min} \leq T_g \leq T_{max}$ as taxas de adsorção e de difusão são dominantes e por isso a produção é máxima.

Na seção anterior nós vimos que o grau de cobertura do mecanismo de ER pode ser expressado de uma forma mais compacta levando em conta apenas as velocidades relevantes para descrever o mecanismo para uma dada faixa de temperatura. Ao substituímos esses graus de cobertura nas fórmulas de $R(1/s)$ e η para ER+LH, obtemos:

- para $T_g < T_{max}^{er}$; $k_{er} \gg k_{dess}$, assim:

$$\theta = \frac{k_{ads}}{k_{ads} + k_{er}} ; R_{(H_2)} = \frac{1}{2}k_{er}\theta = \frac{1}{2} \frac{k_{er}k_{ads}}{k_{ads} + k_{er}} \text{ e } \eta_1 = \frac{2R_{(H_2)}}{k_{ads}} = \frac{k_{er}}{k_{ads} + k_{er}} \quad (6.19)$$

- para $T_g > T_{max}^{er}$; $k_{er} \ll k_{dess}$, assim:

$$\theta = \frac{k_{ads}}{k_{ads} + k_{dess}} ; R_{(H_2)} = \frac{1}{2}k_{er}\theta = \frac{1}{2} \frac{k_{er}k_{ads}}{k_{ads} + k_{dess}} \text{ e } \eta_2 = \frac{2R_{(H_2)}}{k_{ads}} = \frac{k_{er}}{k_{ads} + k_{dess}} \quad (6.20)$$

A velocidade do mecanismo de ER tem um valor máximo. Se fizermos $k_{er} \gg k_{ads}$ então $\theta = \frac{k_{ads}}{k_{er}}$; $R_{(H_2)} = \frac{1}{2}k_{ads}$; $\eta = 1$. Como resultado obtemos os mesmos resultados para quando há somente o mecanismo de LH $\eta = 1$ e $R_{(H_2)} = \frac{1}{2}k_{ads}$. Porém não faz sentido fazer $k_{er} \gg k_{ads}$, como será mostrado agora. As velocidades das reações são:

$$k_{er} = \frac{1}{4}n_h v_h \cdot N\pi r_{mol}^2 e^{-\frac{E_r}{T_h}} \text{ e } k_{ads} = n_h v_h \cdot \pi r_g^2 \cdot S .$$

Quando eu escolhi os dados para representarem as condições do grão, eu defini que a área do grão é igual a soma das áreas de todos os sítios de adsorção $4\pi r_g^2 \equiv N\pi r_{mol}^2$, e eu defini $\phi = n_h v_h \pi r_g^2$. Com isso podemos escrever k_{er} em termos de k_{ads} como:

$$k_{er} = \phi e^{-\frac{E_r}{T_h}} ; \frac{k_{er}}{e^{-\frac{E_r}{T_h}}} = \frac{k_{ads}}{S} \rightarrow \boxed{k_{er} = \frac{e^{-\frac{E_r}{T_h}}}{S} k_{ads}}$$

Na melhor das hipóteses, onde todas as partículas incidentes adsorvem $S = 1$ e o

mecanismo de ER ocorre sem barreira $E_r = 0$, a velocidade do mecanismo de ER é igual à velocidade que se adsorve $k_{er} = k_{ads}$. Como k_{er} tem o valor máximo igual a k_{ads} , então o mecanismo de ER tem um valor máximo para θ , $R_{(H_2)}$ e η que nós vamos encontrar. Para $T_g \leq T_{max}^{er}$, e considerando que $S = 1$ e $E_r = 0$ nós temos que $k_{er} = k_{ads}$ e com isso

$$\theta_{max,er} = \frac{1}{2} \quad (6.21)$$

$$R_{(H_2),max,er} = \frac{1}{4}k_{er} = \frac{1}{4}k_{ads} \quad (\text{metade do mecanismo de LH}) \quad e \quad (6.22)$$

$$\eta_{max,er} = \frac{1}{2} \quad (\text{metade do mecanismo de LH}). \quad (6.23)$$

Também é possível reescrever o grau de cobertura θ em termos dos parâmetros S e E_r :

$$\theta = \frac{k_{ads}}{k_{ads} + k_{er}} = \frac{k_{ads}}{k_{ads} + \frac{e^{-E}}{S}k_{ads}} = \frac{S}{S + e^{-E}} \rightarrow \boxed{\theta = \frac{S}{S + e^{-\frac{E_r}{T_h}}}} \quad (6.24)$$

Caso todos os átomos incidentes sejam adsorvidos na superfície do grão, então o grau de cobertura fica com a aparência da deduzida no artigo Stecher e Williams [22]. Nós também temos como obter a temperatura T_{max}^{er} que separa quando o mecanismo de ER é eficiente de quando ele não é. Para achar a temperatura máxima T_{max} que divide as duas eficiências η_1 e η_2 , nós igualamos as duas eficiências e encontramos a temperatura que o grão tem que ter para que as duas eficiências sejam iguais.

$$\begin{aligned} \frac{k_{er}}{k_{ads} + k_{er}} &= \frac{k_{er}}{k_{ads} + k_{dess}} \rightarrow k_{ads} + k_{er} = k_{ads} + k_{dess} \rightarrow k_{dess} = k_{er} \rightarrow \nu_0 e^{-\frac{E_{dess}}{T_g}} = \phi e^{-\frac{E_r}{T_h}} \\ -\frac{E_{dess}}{T_g} &= \ln \left(\frac{\phi e^{-\frac{E_r}{T_h}}}{\nu_0} \right) \rightarrow \boxed{T_g^{max} = \frac{E_{dess}}{\frac{E_r}{T_h} + \ln(\nu_0) - \ln(\phi)}} \end{aligned} \quad (6.25)$$

que para valores usados nos gráficos $T_{max} = 20K$.

Analisando o gráfico de $R(1/s)$ do mecanismo de ER+LH com os gráficos dos mecanismos de ER e LH, nós vemos que o gráfico de ER+LH se sobrepõem exatamente aos gráficos de LH e ER em determinadas faixas de temperaturas, o que quer dizer que

esse mecanismo tem uma região onde o mecanismo de ER é dominante e outra onde o mecanismo de LH é dominante. Consequentemente, o gráfico de ER+LH tem que ser uma composição dos dois mecanismos. A função $R(1/s)$ para ER+LH por definição é a soma das funções de ER e LH, $R = R_{er} + R_{lh} = \frac{1}{2}k_{er}\theta + k_{dif}\theta^2$. Comparando nesse mesmo gráfico as funções de $R(1/s)$ ER e LH, nós vemos que existe um valor de temperatura $T_g = T_c$ a partir do qual o mecanismo de LH é dominante sobre o mecanismo de ER. É possível encontrar qual é o valor da temperatura que divide quando um mecanismo é dominante sobre o outro T_c :

$$k_{er} = k_{diff} \rightarrow \frac{1}{4}n_h v_h \cdot N\pi r_{mol}^2 \cdot e^{-\frac{E_r}{T_h}} = \nu_0 e^{-\frac{E_{diff}}{T_g}} \rightarrow T_c = T_g = \frac{E_{diff}}{\frac{E_r}{T_H} - \ln \frac{\frac{1}{4}n_h v_h \cdot N\pi r_{mol}^2}{\nu_0}} \quad (6.26)$$

que no caso para o grão de carbono amorfo é $T_g = 15K$. Assim, para $T_g > 15K$ o mecanismo dominante é LH e para temperaturas menores é ER. Logo, para $T_1 \leq T_g \leq T_c$ o mecanismo de ER+LH pode ser representado por ER, e para $T_g > T_c$ o mecanismo de ER+LH pode ser representado pelo mecanismo de LH.

A partir dessas informações, ao compararmos o gráfico de θ com o gráfico de $R(1/s)$, nós vemos que para a faixa de temperatura $T_1 \leq T_g \leq T_c$ o mecanismo de LH puro não está atuando e por isso $\theta = 1$, enquanto que para o mecanismo de ER+LH o mecanismo de ER está atuando nessa faixa de temperatura e por isso o grau de cobertura não é igual 1. Nesse caso em específico o valor da temperatura do grão a partir do qual o mecanismo de LH é dominante sobre o mecanismo de ER coincide com o valor da temperatura mínima que o grão tem que ter para o mecanismo de LH ser relevante, porém isso nem sempre pode ser verdade.

Por fim, para o gráfico de $R(1/s)$ nós podemos ver que o gráfico de ER+LH pode ser representado como a soma dos gráficos de ER e LH, porque nesse caso quando o mecanismo de ER é dominante o de LH não é, e quando o de LH é dominante o de ER não é, sendo assim os gráficos de $R(1/s)$, $f_{(H_2)}$ e η podem ser interpretados como a soma dos gráficos de LH e ER.

Comparando os resultados obtidos nessa dissertação para os parâmetros $f_{(H_2)}$ e $\mathcal{R} \left(\frac{cm^3}{s} \right)$ com os valores encontrados na literatura para nuvens reais, podemos ver que a ordem de grandeza da constante de velocidade $\mathcal{R} \left(\frac{cm^3}{s} \right)$ e da fração de átomos na forma molecular $f_{(H_2)}$ estão condizentes com a que se espera para nuvens reais, que é $\mathcal{R} \left(\frac{cm^3}{s} \right) \sim 10^{-17} \frac{cm^3}{s}$ e $f_{(H_2)} \sim 10^{-5}$, lembrando que os valores exatos encontrados aqui são diferentes dos en-

contados na literatura por causa dos valores usados e da forma como foi modelado para realizar as contas.

6.4 Mecanismo de LH e ER sobre CA e gelo de CH₄, C₂H₂ e C₂H₄

Nesta seção, eu vou comparar um grão de carbono amorfo limpo e o mesmo grão quando a superfície está coberta por uma monocamada de moléculas de CH₄, de C₂H₂ e de C₂H₄. A única coisa que vai mudar entre essas superfícies serão as energias de ativação como E_{dess} , E_{diff} , e E_{er} . Abaixo eu descrevo de uma forma mais detalhada como se dá os mecanismos de LH e ER nessas superfícies, assim como as energias de ativação e os sítios de adsorção.

1. Superfície de grão limpa

- Descrição da superfície

Um grão de carbono amorfo é um objeto sólido formado por apenas átomos de carbono que se ligam formando estruturas que não possuem um padrão regular. Isso quer dizer que não há moléculas nesse grão, apenas átomos de carbono se ligando a outros átomos de carbono, formando uma estrutura sólida. Como a superfície não possui uma estrutura ordenada, as energias de dessorção E_{dess} , difusão E_{diff} , e Elen-Rideal E_{er} não possuem um valor único ao longo da superfície. Isso quer dizer que existem vários locais ao longo da superfície com diversas energias distintas, e, como consequência disso, o gráfico da dessorção programada (TPD) é um gráfico largo com um pico centrado no valor de E_{dess} que mais ocorre em média na superfície do grão. Para poder realizar os cálculos, escolhemos o valor das energias de E_{dess} , E_{diff} e E_{er} que se encontram em Wakelam et al. [2] para representar todas as outras energias. Por ser uma superfície amorfa, isso significa que uma partícula ao adsorver pode se ligar a 2 ou mais átomos de carbono da superfície. Apesar de existir vários sítios diferentes na superfície, vamos considerar que os sítios de adsorção sejam sítios que fiquem exatamente em cima de um átomo de carbono que se encontra na superfície, assim o número de sítios de quimissorção e fisissorção na superfície são os mesmos. Por conta da superfície ser amorfa, consideramos que a difusão dos átomos de H adsorvidos seja apenas por difusão térmica. Como o átomo pode adsorver em dois sítios distintos (fisissorção e quimissorção), eu vou considerar que se o átomo adsorver em um sítio de fisissorção, só haverá sítios de fisissorção e que são todos iguais (todos têm as mesmas energias de ativação). Se o átomo adsorver em um sítio de quimissorção, eu vou considerar

que só existem sítios de quimissorção e que são todos iguais. E eu também vou desconsiderar a possibilidade do átomo difundir de um sítio de fisissorção para um de quimissorção e vice-versa. Apesar disso eu irei colocar ambos os sítios nos mesmos gráficos para poder comparar o comportamento de H em ambos os sítios.

- Descrição das reações na superfície :

- Mecanismo de LH

Nesse tipo de superfície o átomo de H incidente colide com a superfície (um átomo de carbono da superfície) cedendo sua energia cinética de translação, e assim fica preso no sítio de adsorção. Assim que ele é adsorvido ele difunde sobre a superfície até que encontre outro átomo de H. Imediatamente após dois átomos de H se encontrarem no sítio de adsorção, eles reagem (sem barreira de ativação) formando H_2 , que imediatamente após formado cede parte da sua energia excedente à superfície e o resto ele carrega consigo, sendo imediatamente ejetado da superfície.

- Mecanismo de ER

Nesse tipo de superfície o átomo de H incidente, ao colidir com um átomo de H já previamente adsorvido na superfície, tem que superar uma barreira de ativação E_{er} para que eles formem a molécula de H_2 . Essa barreira de energia E_{er} é a energia de ligação que o átomo adsorvido tem com o átomo de carbono, assim o átomo de H incidente tem que quebrar essa ligação que o átomo adsorvido tem com a superfície, para que ele consiga se ligar formando a molécula de H_2 . Imediatamente após a molécula ser formada, ela é ejetada da superfície do grão.

2. Superfície coberta por CH₄, C₂H₂ e C₂H₄

- Descrição da superfície

Nesse caso, onde a superfície do grão amorfo está coberta por átomos de CH₄ (metano), C₂H₂ (etino) ou C₂H₄ (etileno), são feitas as seguintes considerações: é considerado que essas moléculas estejam exatamente em cima de um átomo de carbono que compõe a superfície do grão, para que assim o número de sítios de adsorção nessas superfícies sejam iguais ao caso da superfície limpa. Também é considerado que a orientação que essas moléculas têm na superfície seja de uma forma em que nós tenhamos um átomo de hidrogênio mais fracamente ligado à molécula, sendo esse o átomo de hidrogênio que irá participar dos mecanismos

de formação de H_2 na superfície. Ou seja, a superfície de metano é $CH_3 - H$, Etino $C_2H_1 - H$ e Etileno $C_2H_3 - H$. Como consequência, nós apenas mudamos o valor das energias de ativação em relação ao caso da superfície limpa. As moléculas que cobrem a superfície do grão não desorvem, assim não temos que nos preocupar em considerar tanto sítios da superfície onde não existam essas moléculas (sítios com átomos de carbono exposta) e sítios cobertos por moléculas.

Como não foi encontrado na literatura dados experimentais das energias de ativação (E_{diff} , E_{er} , E_{ads} , E_{dess}) para um átomo de H sobre a superfície coberta por essas moléculas, então será considerado que todas as energias de ativação sejam proporcionais a energia de E_{dess} e que a energia de desorção é a energia necessária para arrancar um átomo de H dessas moléculas. Os valores das energias de desorção foram retiradas de Duley [21] e também está listado na página 112. Os valores das energias são da ordem de eV e por isso são energias de ligação de sítios de quimissorção. Como consequência, será considerado que essas moléculas tenham apenas sítios de quimissorção. As energias de ativação consideradas em todas as superfícies são: energia de difusão é $E_{diff} = 0,8E_{dess}$ [2], energia de ativação do mecanismo de Elen-Rideal é $E_{er} = 0,055E_{dess}$ [21, 22], energia de ativação para adsorção é $E_{ads} = 0$ [15], energia de ativação para a recombinação de dois átomos de H é $E_{H-H} = 0$.

Uma consequência importante que esses mecanismos tem na superfície coberta por essas moléculas é que a superfície do grão não permanece a mesma durante a reação. Por exemplo a superfície de metano CH_4 ap'ós formar H_2 fica com uma molécula de CH_3 ($CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$), enquanto a superfície de carbono tanto antes quando depois de formar H_2 permanece a mesma ($C + H_{ads} + H_{gas} \rightarrow C + H_2^{gas}$). Como consequência, as energias de ativação de uma superfície coberta por CH_3 são diferentes de uma coberta por CH_4 , porém aqui eu considero por simplicidade que em ambos os casos as energias de ativação são as mesmas.

- Descrição das reações nas superfícies de CH₄, C₂H₂ e C₂H₄ :

- Mecanismo de LH

Nessas superfícies os sítios vazios são sítios onde se tem moléculas de CH₃, C₂H₁ e C₂H₃ e sítios ocupados são sítios de CH₄, C₂H₂ e C₂H₄. O mecanismo de LH nessas superfícies funciona igual ao caso da superfície de carbono, o átomo incidente é adsorvido nos sítios livres CH₃, C₂H₁ e C₂H₃

formando as moléculas CH_3-H , C_2H-H , C_2H_3-H , e difundem sobre sítios vazios CH_3 , C_2H_1 e C_2H_3 até que encontre outro átomo de H . Quando dois átomos de H se encontram eles se recombinaem (não há energia de ativação na recombinação) na molécula de H_2 que, imediatamente após formada e em uma única etapa, cede parte da sua energia à superfície do grão e é ejetada da superfície. As energias de ativação consideradas em todas as superfícies para esse mecanismo são $E_{diff} = 0,8E_{dess}$, $E_{er} = 0,055E_{dess}$, $E_{ads} = 0$, $E_{H-H} = 0$.

– Mecanismo de ER

Nessas superfícies os sítios vazios são sítios onde se tem moléculas de CH_3 , C_2H_1 e C_2H_3 e sítios ocupados são sítios de CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 . O mecanismo de ER nessas superfícies funciona igual ao caso da superfície de carbono: o átomo incidente que colide com o átomo de H já previamente adsorvido (nos sítios CH_3-H , C_2H-H , C_2H_3-H) tem que superar uma barreira de ativação E_{er} para que eles formem a molécula de H_2 . Essa barreira de energia E_{er} é a energia de ligação que o átomo de H adsorvido tem com a molécula CH_3 , C_2H ou C_2H_3 , assim o átomo incidente tem que quebrar ou torcer essa ligação que o átomo adsorvido tem com a superfície, para que ele consiga se ligar formando a molécula de H_2 . As energias de ativação consideradas nesse mecanismo são $E_{er} = 0,055E_{dess}$, $E_{ads} = 0$ e $E_{dess} =$ valor da tabela.

Como foi falado no capítulo 2, página 17, as moléculas de H_2 são encontradas na *região molecular* da nuvem. Porém, na *Região de Fotodissociação* há uma grande quantidade de átomos de H livres a alta temperatura para poder reagir com o grão e possivelmente formar H_2 . Assim, esta seção é voltada a estudar a taxa de produção de H_2 dentro dessas 2 regiões da nuvem, e para isso nós dividimos o estudo em dois subcapítulos onde no primeiro subcapítulo nós analisamos como é a produção considerando que a temperatura do gás é fixo $T_h = 100K$, a densidade de átomos de H livres é $n_h = 100 \text{ 1/cm}^3$, e a temperatura do grão T_g é variável (esse subcapítulo serve para estudar a produção de H_2 dentro da *região molecular*), enquanto no segundo subcapítulo nós analisamos como é a produção quando a temperatura do grão é $T_g = 20K$ e $n_h = 100 \text{ 1/cm}^3$ para $20 \leq T_h \leq 300K$ e $T_g = 25K$ e $n_h = 10.000 \text{ 1/cm}^3$ para $300 \leq T_h \leq 3.000K$ (esse subcapítulo serve para estudar a produção de H_2 conforme o grão adentra a *região de fotodissociação*).

6.4.1 Região molecular $T_h = 100K$ $T_g = \text{variável}$

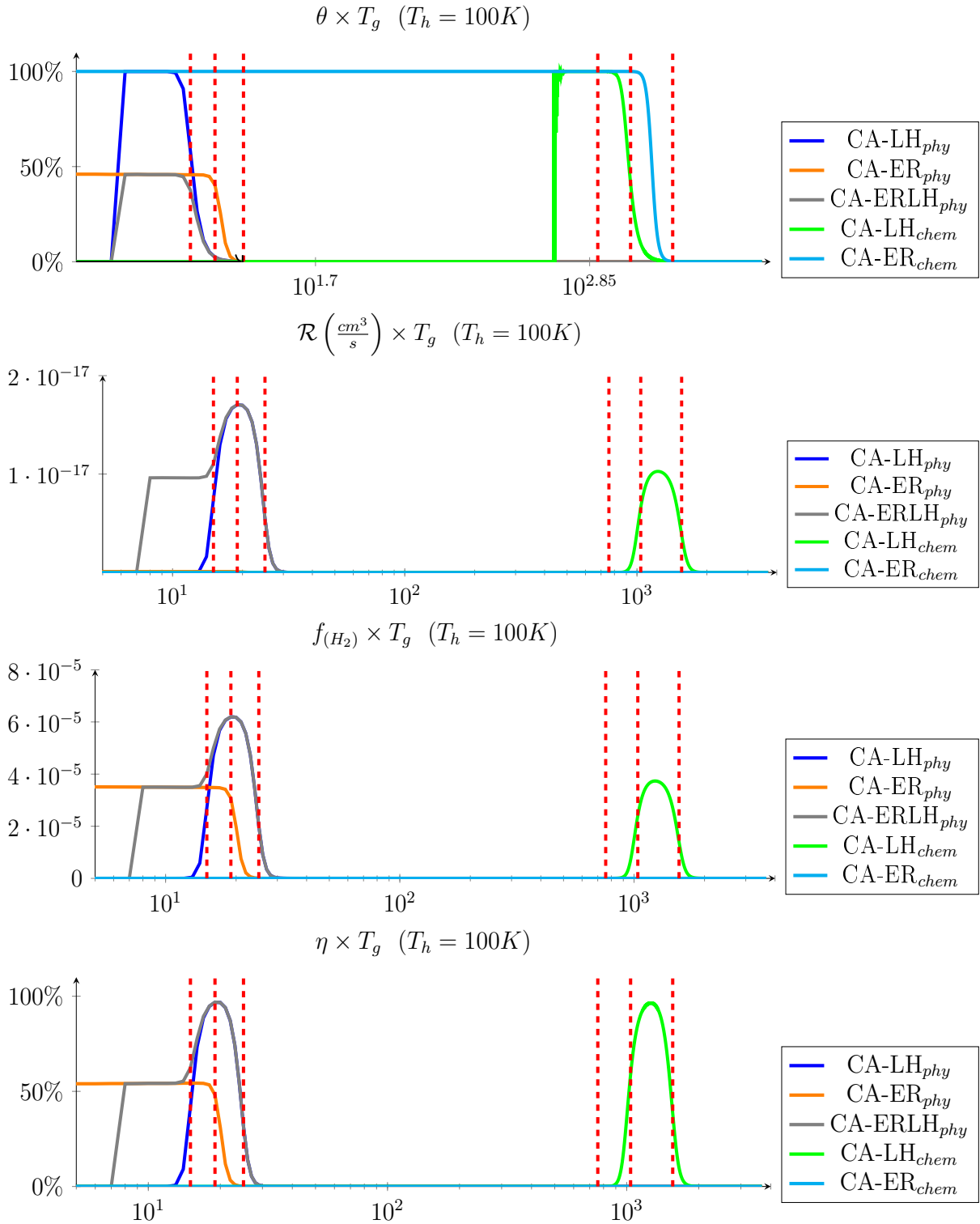


Figura 15: O gráfico mostra como os parâmetros $\theta, \mathcal{R}, \eta, f_{(H_2)}$ variam em função da temperatura do grão T_g , enquanto a temperatura do gás $T_h = 100K$ é fixa. O eixo x dos gráficos está na escala logarítmica na base 10.

Os gráficos foram feitos usando $T_h = 100K$, $n_h = 100 \text{ 1/cm}^3$, área do grão = $3,14 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$, **Carbono**) *fisissorção*) $E_{dess} = 661,2K$, $E_{diff} = 510K$, $E_{er} = 36,366K$, $\nu = 4,09 \times 10^{12} \text{ 1/s}$, *quimissorção*) $E_{dess} = 46.400K$, $E_{diff} = 37.120K$, $E_{er} = 2.552K$, $\nu = 3,42 \times 10^{13} \text{ 1/s}$, **Metano**) $E_{dess} = 52.548K$, $E_{diff} = 42.038K$, $E_{er} = 2.890K$, $\nu = 3,64 \times 10^{13} \text{ 1/s}$, **Etino**) $E_{dess} = 62.176K$, $E_{diff} = 49.741K$, $E_{er} = 3.420K$, $\nu = 3,96 \times 10^{13} \text{ 1/s}$, **Etileno**) $E_{dess} = 53.824K$, $E_{diff} = 43.059K$, $E_{er} = 2.960K$, $\nu = 3,69 \times 10^{13} \text{ 1/s}$. As linhas pontilhadas são as temperaturas máximas que delimitam a região de máxima eficiência dos mecanismos de LH e ER do *Carbono Amorfo* limpo. Para os sítios de *fisissorção* do *Carbono Amorfo* limpo o mecanismo de LH tem eficiência máxima dentro da faixa de temperatura $15K \leq T_g \leq 24K$, e para o mecanismo de ER é até $T_g \leq 19K$. Para os sítios de *quimissorção* do *Carbono Amorfo* limpo o mecanismo de LH tem eficiência máxima dentro da faixa de temperatura $1038K \leq T_g \leq 1557K$, e para o mecanismo de ER é até $T_g \leq 757K$. Vamos agora analisar as propriedades físicas de cada um dos gráficos dispostos acima, individualmente :

O gráfico $\mathcal{R} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right)$ da figura 15 nos mostra duas faixas de temperatura onde se produz H_2 : a faixa de baixa temperatura são os sítios de fisissorção da superfície de carbono limpo (CA), e a faixa de alta temperatura correspondem aos sítios de quimissorção de CA e de CH₄, C₂H₂ e C₂H₄.

O gráfico de \mathcal{R} para sítios de fisissorção é igual ao que obtemos na seção anterior, onde analisamos os mecanismos de LH, ER e ER+LH sobre a superfície de CA. Os gráficos de \mathcal{R} para os sítios de quimissorção mostram que o mecanismo de ER não contribui significativamente para o mecanismo de ER+LH, e por ser muito pequeno aparece na escala do gráfico como sendo zero. Como consequência disso os gráficos de ER+LH e LH para os sítios de quimissorção são praticamente iguais, e assim podemos apenas representar o gráfico de LH para esses sítios.

É possível ver que o mecanismo de ER não contribui significativamente para a formação de H_2 nos sítios de quimissorção, se analisarmos o gráfico 15 para os sítios de fisissorção e quimissorção de CA. Nos sítios de fisissorção de CA, nós vimos que o grau de cobertura de ER+LH era um valor constante menor do que 1 numa faixa de temperatura. Ele era um valor menor do que 1 porque nessa faixa de temperatura o mecanismo de ER é dominante sobre a adsorção, e o valor era constante nessa faixa de temperatura significava que a dessorção era muito menor que a adsorção e o mecanismo de ER. Também vimos que o pico do gráfico de ER+LH era por que o mecanismo de LH se tornava dominante sobre o mecanismo de ER nessa faixa de temperatura ($T_{min} \leq T_g \leq T_{max}$). Já no gráfico

de ER+LH para o sítio de quimissorção, nós vemos que o grau de cobertura θ é constante e igual a 1, e a taxa de produção \mathcal{R} é zero nessa faixa de temperatura aonde o mecanismo de ER deveria ser dominante. A taxa de produção \mathcal{R} ser zero nessa faixa de temperatura significa que o mecanismo de ER é insignificante, e o grau de cobertura ser 1 significa que a adsorção é dominante sobre a taxa de dessorção e o mecanismo de ER.

O mecanismo de LH, ER e ER+LH são importantes para os sítios de fisissorção de CA, enquanto para os sítios de quimissorção de CA e de CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 , apenas o mecanismo de LH contribui de forma significativa. Além disso, todos esses mecanismos conseguem produzir H_2 com a ordem de grandeza medida para nuvens difusas (10^{-17} (moléculas \cdot cm³) /s), porém o mecanismo de LH nos sítios de quimissorção só conseguem produzir H_2 quando a temperatura do grão esta acima de 1000K, o que significa que essas moléculas só podem ser feitas para grãos dentro da região HII.

O gráfico $f_{(H_2)}$ da figura 15 apresenta a mesma forma do gráfico da figura 14, e sua interpretação já foi discutida. O que podemos notar nesse gráfico é que os mecanismos de LH, ER e ER+LH para os sítios de fisissorção de CA conseguem manter a fração dos átomos na forma molecular com a mesma ordem de grandeza ao que se mede em nuvens difusas 10^{-5} , e a mesma coisa vale para o mecanismo de LH para os sítios de quimissorção de CA e de CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 .

O gráfico da eficiência η da figura 15 nos mostra que, apesar dos sítios de quimissorção produzirem menos que os sítios de fisissorção, o mecanismo de LH nos sítios de quimissorção ainda é eficiente nesses sítios.

6.4.2 Adentrando a Região de Fotodissociação $T_h = \text{variável}$

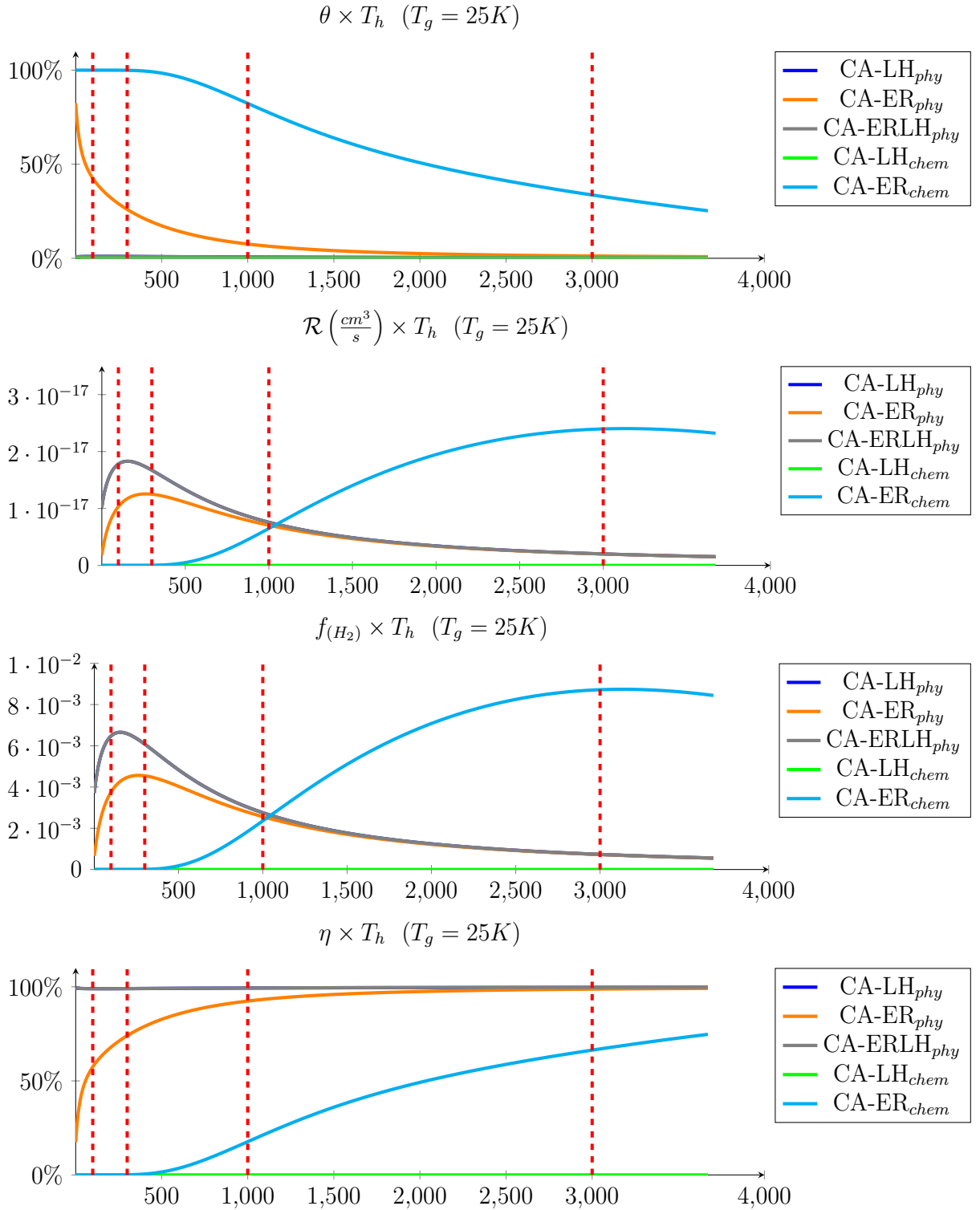


Figura 16: O gráfico mostra como os parâmetros $\theta, \mathcal{R}, \eta, f_{(H_2)}$ variam em função da temperatura do gás T_H , enquanto a temperatura do grão $T_g = 25K$ é fixa. O eixo x dos gráficos esta na escala logaritmo na base 10.

As linhas pontilhadas verticais vermelhas são para o gás de H a $T_h = 100K$, $T_h = 300K$, $T_h = 1000K$, $T_h = 3000K$. Nós sabemos que o grão na *região molecular* tem uma temperatura da ordem de $T_g \sim 20K$, e quando ele está na região de fotodissociação T_g fica em torno de $25K - 75K$. Os gráficos foram feitos considerando o gás com temperatura entre $20K - 3500K$ a $n_h = 100 \text{ 1/cm}^3$, o grão a temperatura $T_g = 25K$ e as energias de ativação são aquelas usadas para realizar as contas na subseção 6.4.1.

No gráfico $\mathcal{R} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right)$ da figura 16 a temperatura do grão é fixa em $20K$ enquanto a temperatura do gás varia de $20K \leq T_h \leq 3500K$. A temperatura do grão ser fixa tem uma forte influência no mecanismo de LH. A taxa de adsorção para os sítios de quimissorção de CA e para as superfícies de CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 são as com $k_{ads} = n_h v_h \pi r_g^2 S$ pois ela independe do tipo de superfície, já que não depende de nenhum parâmetro ligado ao tipo de superfície, como acontece no caso da dessorção E_{dess} e difusão. Sendo assim, $k_{ads}^{CA,chem} = k_{ads}^{CH_4} = k_{ads}^{C_2H_2} = k_{ads}^{C_2H_4}$. Como a temperatura do grão é fixa, a taxa de difusão e dessorção são constantes, por exemplo para os sítios de fisissorção de CA $k_{diff} = 8,26 \frac{1}{s}$ e $k_{dess} = 4,39 \times 10^{-3} \frac{1}{s}$. Para os sítios de quimissorção de CA e de CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 , $k_{diff} = k_{dess} = 0$. Isso tem como consequência que a taxa de produção de H_2 por LH seja importante apenas para os sítios de fisissorção de CA, enquanto para os sítios de quimissorção apenas o mecanismo de ER seja significativo. Em especial para o sítio de fisissorção de CA, a taxa de difusão é muito maior que a taxa de dessorção, o que faz com que todas as partículas adsorvidas difundam muito mais rapidamente do que dessorvem da superfície, o que faz com que a taxa de dessorção possa ser desprezada e possamos considerar apenas a taxa de adsorção de difusão. Agora, como a taxa de difusão também é muito maior que a taxa da adsorção, a velocidade com que o mecanismo produz H_2 depende apenas da taxa de adsorção, que é a etapa mais lenta do mecanismo de LH. Por isso o gráfico do mecanismo de LH apresenta esse comportamento de crescimento passando por um máximo e depois uma queda. O crescimento se dá porque a velocidade das partículas aumenta com a temperatura do gás, $v \approx \sqrt{T_h}$, o que faz a taxa de adsorção aumentar, enquanto a queda ocorre porque o coeficiente de colagem S diminui com o aumento da temperatura do gás. Já nos sítios de quimissorção, como a difusão é zero, então o mecanismo de LH não produz H_2 de forma significativa nessas superfícies e pode ser desprezado. O mecanismo de ER+LH é, portanto, essencialmente o mecanismo de ER, o que nos permite analisar apenas o mecanismo de ER para os sítios de quimissorção.

O mecanismo de ER aumenta com a temperatura do gás por causa do aumento da velocidade do gás, e porque a probabilidade da recombinação entre um H incidente e um adsorvido aumenta com a temperatura do gás $e^{-\frac{E_r}{T_h}}$, porém a velocidade desse mecanismo

também decresce com o aumento da temperatura do gás, pois a taxa de adsorção diminui quando a temperatura do gás é muito alta. O mecanismo de ER para os sítios de fisissorção tem um pico a temperaturas do gás mais baixas, enquanto o mecanismo de ER para os sítios de quimissorção tem um pico para temperaturas do gás mais altas. Isso ocorre porque a energia de ativação do mecanismo de ER para fisissorção é menor que para o de quimissorção, o que faz com que o gás tenha que ter uma temperatura alta para todas as partículas incidentes se recombinem com as adsorvidas.

No gráfico também podemos ver que o mecanismo de ER para os sítios de quimissorção se tornam dominantes sobre o mecanismo de LH, ER e ER+LH nos sítios de fisissorção, quando a temperatura do gás é acima de 1000K , o que mostra que o mecanismo de ER deve ser o mecanismo dominante na região de fronteira entre a região molecular e a região HI. Além disso, o gráfico também mostra que todos os mecanismos conseguem produzir H_2 com a ordem de grandeza que se mede uma nuvem difusa: 10^{-17} .

O gráfico $f_{(\text{H}_2)}$ da figura 16 apresenta a mesma forma do gráfico da figura 14, e sua interpretação também já foi discutida. O que podemos notar nesse gráfico é que os mecanismos de LH, ER e ER+LH para os sítios de fisissorção de CA conseguem manter a fração dos átomos na forma molecular, com a mesma ordem de grandeza com que se mede em nuvens difusas, 10^{-5} , e a mesma coisa vale para o mecanismo de ER para os sítios de quimissorção de CA e de CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 .

O gráfico η da figura 16 nos mostra que o mecanismo de LH para os sítios de fisissorção do CA se mantém 100% eficiente apesar da sua taxa de produção diminuir ao aumentar a temperatura do gás. O aumento da temperatura do gás faz com que cada vez menos partículas sejam adsorvidas na superfície do grão, o que faz com que a taxa de adsorção diminua com o aumento da temperatura do gás. Apesar de cada vez ter menos partículas adsorvidas na superfície do grão, como a taxa de dessorção é muito menor que a taxa de difusão, qualquer partícula que for adsorvida rapidamente difundirá na superfície do grão, o que faz com que todo átomo adsorvido sai da superfície como parte de H_2 . A mesma coisa acontece com o mecanismo de ER: como a dessorção é muito pequena em relação ao mecanismo de ER, o átomo adsorvido só sai da superfície do grão se for como parte da molécula produzida pelo mecanismo de ER. Já o gráfico de ER+LH para o sítio de fisissorção de CA coincide com o gráfico de LH, pois mesmo quando o mecanismo de ER não é eficiente, o mecanismo de LH é eficiente, e quando a temperatura do gás é alta ambos são eficientes e nada muda. Já para os sítios de quimissorção de CA e as superfícies de CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 , onde só há o mecanismo de ER, o gráfico é o mesmo que no caso

de ER dos sítios de fisissorção. A única diferença é que, como a energia de ativação do mecanismo de ER é muito alta nos sítios de quimissorção, a sua subida é mais lenta que no caso dos sítios de fisissorção.

7 Conclusão

Antes de concluirmos, vamos fazer uma recapitulação do que foi feito.

Motivação, porque o H_2 é importante? Nós vimos que, com base tanto nas teorias quanto em dados experimentais, o átomo de hidrogênio é o átomo mais abundante do universo porque durante a fase de criação dos primeiros núcleos atômicos, a rápida expansão do universo fez com que a temperatura e a densidade diminuísse tanto que impediu a criação de núcleos de átomos mais pesados [6]. Assim, os núcleos mais pesados como carbono dentre outros só puderam ser gerados depois dessa fase. Isso teve como principal consequência limitar a quantidade de átomos mais pesados e tornar o átomo de H o mais abundante do universo. Além disso, uma consequência natural de H ser o mais abundante do universo é que a molécula de hidrogênio H_2 também é a mais abundante do universo, e, por consequência, faz com que o átomo de H esteja presente na maioria das reações químicas que ocorrem no meio interestelar.

Já que H_2 é importante, onde ele se encontra? Depois foi comentado que a maior parte da massa do universo (assim como a maior parte dos átomos do universo) está concentrada em nuvens, estrelas e planetas e outros corpos celestes, ao invés de espalhados uniformemente pelo universo. A partir daqui nós buscamos entender então como a molécula de H_2 é formada. Dentre os vários ambientes astrofísicos, nós decidimos estudar como a molécula de H_2 é formada em uma nuvem molecular difusa.

Como é esse ambiente onde o H_2 esta sendo estudado? Daí vimos as principais características de uma nuvem difusa. Essas nuvens podem ser separadas em 3 regiões partindo de dentro para fora:

(1) Região III. O centro da nuvem possui uma estrela que emite radiação eletromagnética na faixa do contínuo, que são fótons ultra-violeta de extrema (EUV) energia $h\nu > 13,6 \text{ eV}$. Por causa da alta radiação, essa região é composta por átomos de hidrogê-

nio, carbono e oxigênio ionizados, e elétrons livres. Além disso, esse gás nessa região possui uma temperatura muito alta, e devido à alta radiação só encontra-se átomos ionizados e elétrons.

(2) Região de Fotodissociação (PDR). Os fótons na faixa do ultravioleta distante (FUV; $6\text{eV} < h\nu < 13,6\text{eV}$) conseguem penetrar mais na nuvem e dissociam as moléculas da região HI, criando uma região dominada por fotodissociação (PDR = *photo-dissociation-region*). O gás nessa região possui uma temperatura da ordem de 5000-300K, e o grão algo da ordem de 75-25K. Por causa da alta temperatura espera-se que o grão nessa região não possua gelo na superfície.

(3) Região Molecular. Os fótons na faixa do visível e do infravermelho (IR=infravermelho), conseguem penetrar nessa região da nuvem, aquecendo o gás. O gás nessa região é composta por moléculas, algumas delas diatômicas como o H_2 , outras poliatômicas como CH_4 , e ainda há moléculas gigantes como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (polycyclic aromatic hydrocarbons - PAH). Por causa da baixa intensidade das outras radiações como FUV e EUV, a radiação que consegue chegar nessa parte da nuvem é absorvida pelos grãos e emitida como radiação no infravermelho. Espera-se que nessa região a maior parte dos átomos esteja na forma molecular, de forma que a taxa com que se cria essas moléculas se equilibre com a taxa com que elas são destruídas, a fim de manter a concentração de moléculas “constante”. Assim, espera-se que o gás esteja a uma temperatura da ordem de 100K, o grão da ordem de 20K, a fração dos átomos na forma molecular é algo da ordem de $f_{H_2} = 10^{-5}$, e a taxa com que se produz H_2 na nuvem seja $\mathcal{R} \sim 10^{-7} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$.

Como o H_2 é formado? Os dois mecanismos usados para explicar a taxa de formação de moléculas na superfície são o mecanismo de Langmuir-Hishelwood (LH), que envolve a recombinação de dois átomos adsorvidos, e o mecanismo de Elen-Rideal (ER), que envolve um átomo na fase gasosa colidindo com um átomo de H já adsorvido. Desses dois mecanismos, sabe-se que o mecanismo de LH é o mais relevante para a taxa de produção de H_2 . A maioria dos experimentos, envolvendo o mecanismo LH, envolve grãos composto por carbono, silicatos, ou ainda cobertos por uma camada de gelo. A maior parte dos dados experimentais sobre essas superfícies são em relação ao mecanismo de LH sobre os sítios de fisissorção nessas superfícies. Apesar de existirem alguns poucos artigos considerando o mecanismo de LH sobre os sítios de fisissorção e quimissorção simultaneamente [24, 25, 26], existem poucos artigos que abordam o mecanismo de LH ou ER sobre

gelos hidrogenados feitos das moléculas CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 , e por isso se torna difícil prever com exatidão os resultados que se espera obter de um experimento de laboratório para essas superfícies, ou até mesmo para o caso de um grão numa nuvem interestelar real. Para que sejam realizadas as contas são necessárias as energias de ativação E_{dess} , E_{diff} e E_{er} dessas superfícies, porém como não se sabe esses valores experimentalmente eu supus esses valores de energia como sendo proporcionais à energia de dessorção, onde $E_{diff} = 0,8E_{dess}$ e $E_{er} = 0,055E_{dess}$. O valor usado para a energia de difusão como sendo 0,8 da energia de dessorção foi porque os sítios sobre essas moléculas são sítios de quimissorção, e para algumas superfícies essa aproximação é uma boa representação. O valor de 0,055 da energia de ativação do mecanismo de ER, vem do artigo [21, 22] (hidrogenadas). Nesse artigo eu comparo a taxa de produção de H_2 na superfície de carbono amorfo limpo sobre os sítios de fisissorção e quimissorção, e para o mesmo carbono coberto por uma monocamada das moléculas CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 só que considerando apenas os sítios de quimissorção.

Gráficos sobre grãos: Antes de se analisar o mecanismo de LH e ER sobre essas superfícies de carbono e das moléculas CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 , eu primeiro analisei como a aproximação de Biham [23] se compara à solução exata do mecanismo de LH sem rejeição de Langmuir. Nela, nós vimos que a aproximação de Biham coincide exatamente com a solução do mecanismo de LH sem rejeição de Langmuir, onde cada aproximação é válida para uma faixa específica da temperatura do grão. Além disso, vimos que o mecanismo de LH consegue explicar a taxa de produção de H_2 além da fração de H_2 na nuvem, porém também vimos que esse mecanismo de LH sem rejeição de Langmuir não consegue representar o grau de cobertura real da superfície do grão nesse mecanismo.

Em seguida nós comparamos então como se comporta o mecanismo de LH com e sem rejeição de Langmuir na superfície do grão de carbono amorfo, e com isso nos vimos que a restrição da rejeição de Langmuir faz com que o mecanismo de LH tenha uma eficiência máxima dentro de uma faixa de temperatura estreita do grão, e que o grau de cobertura se aproxima mais do esperado para o grão real, apesar de também não poder representar o que espera de um grão real quando a temperatura do grão é muito baixa. Essa faixa de temperatura, onde o mecanismo tem eficiência máxima, depende fortemente das propriedades da superfície do grão, como as energias de difusão e a energia de dessorção. Com isso, podemos concluir que quanto maior for a energia de dessorção, maior é a temperatura do grão onde o mecanismo consegue produzir H_2 , e quanto menor for a energia de difusão, menor é a temperatura do grão onde o mecanismo de LH consegue

produzir H_2 .

Após isso, nós comparamos como o mecanismo de LH com rejeição de Langmuir se compara ao mecanismo de ER sobre a superfície de grão amorfo para os sítios de fisissorção. Nós vimos que o mecanismo de ER também consegue produzir H_2 na mesma ordem de grandeza que o mecanismo de LH nessa mesma superfície, $\mathcal{R} \sim 10^{-17} \frac{cm^3}{s}$, e consegue manter a mesma fração de átomos na forma molecular $f_{H_2} \sim 10^{-5}$. Ao compararmos o mecanismo de ER com o mecanismo de LH, vimos que o mecanismo LH é mais rápido que o mecanismo de ER, porém não é tanto ao ponto de que se possa desprezar o mecanismo de ER, e por isso quando analisamos como se comporta a taxa de produção de H_2 quando ambos os mecanismos ER e LH atuam, vimos que nesse caso ambos os mecanismos conseguem reproduzir $\mathcal{R} \sim 10^{-17} \frac{cm^3}{s}$ e $f_{H_2} \sim 10^{-5}$. Além disso, também vimos que nessa superfície o mecanismo de ER consegue produzir H_2 para grãos a uma temperatura menor que a faixa de temperatura onde o mecanismo de LH não consegue, de forma que ambos se complementam aumentando a faixa de temperatura do grão onde se consegue produzir H_2 .

Por último, quando comparamos os mecanismos de ER e LH sobre a superfície do carbono amorfo e sobre esse mesmo grão coberto por uma monocamada das moléculas de CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 , nós vimos alguns resultados interessantes, descritos a seguir.

Os gráficos da figura 15 nos mostram que existem duas faixas de temperaturas onde há a produção de H_2 , uma faixa para os sítios de fisissorção e outra para os sítios de quimissorção. Para os sítios de fisissorção na superfície do grão de *carbono amorfo* limpo, a produção de H_2 se dá pelo mecanismo de ER com máxima eficiência, se o grão estiver com temperatura entre $0K \leq T_g \leq 19K$, e pelo mecanismo de LH, se estiver entre $15K \leq T_g \leq 24K$. Para os sítios de quimissorção, a produção de H_2 se dá apenas pelo mecanismo de LH tanto para o grão de *carbono amorfo* limpo quanto para ele coberto pelas moléculas de CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 . A taxa de produção de H_2 para o grão de *carbono amorfo* limpo com máxima eficiência ocorre para o grão com temperatura entre $1038K \leq T_g \leq 1557K$, e para as moléculas CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 isto ocorre a temperaturas similares. Como o gás a temperaturas da ordem de $100K$ ocorrem na *região molecular* e em uma parte da *região de fotodissociação* da nuvem, sabemos que o grão nessa região está a uma temperatura $\sim 20K$, o que faz com que ele esteja fora da faixa de temperatura dos sítios de quimissorção, e dentro da faixa dos sítios de fisissorção. Assim, a quantidade de moléculas de H_2 observada nessa região da nuvem se dá pela recombinação na superfície do grão de *carbono amorfo* limpo pelos mecanismos de LH e ER.

Os gráficos da figura 16 servem para nos mostrar como os mecanismos de LH e ER se comportam dentro da *Região de Fotodissociação*, em específico quando chegamos mais perto da *Fronteira de Fotodissociação* e dentro da *Fronteira de Fotoionização*. Nós sabemos que na *Região molecular* o gás está $T_h = 100K$, $n_h = 100 \text{ 1/cm}^3$ e $T_g \sim 20K$, e que na *Região de Fotodissociação* o gás está a temperaturas altas ($300K \leq T_h \leq 3000K$), e que a maior parte dos átomos de H dentro dessa região está na forma atômica neutra (H), $n_h = 10.000 \text{ 1/cm}^3$ e que há uma pouca quantidade átomos de H na forma molecular devido à taxa de fotodissociação. Apesar de ter uma baixa concentração de H_2 nessa região, o gráfico nos mostra que a taxa de produção de H_2 pelos sítios de quimissorção do *carbono amorfo* limpo e coberto pelas moléculas de CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 , pelo mecanismo de ER aumenta conforme o grão penetra nessa região. O gráfico também mostra que, apesar do grão estar dentro da faixa de temperatura onde o mecanismo de LH e ER sobre os sítios de fisissorção do *carbono amorfo* limpo teria máxima eficiência, à medida em que o grão adentra na nuvem, esses mecanismos diminuem a produção, o que faz com que apenas o mecanismo de ER sobre os sítios de quimissorção sejam os dominantes. Outro ponto importante que o gráfico mostra é que a taxa de produção pelo mecanismo de ER sobre essas superfícies é muito maior que quando o gás estava a $100K$ e o grão a $T_g \sim 20K$, conforme mostram os gráficos da figura 15. Com isso, nós podemos concluir que dentro da *Região de Fotodissociação*, há a produção de H_2 e que o principal mecanismo é ER. Um fato importante e também contra-intuitivo é que a produção de H_2 pelo *carbono amorfo* é maior que quando ele esta coberto pelas moléculas hidrogenadas CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 . Isso se dá porque a energia de ativação do mecanismo de ER dessas moléculas é maior do que no caso do *carbono amorfo*.

Sendo assim, a conclusão final é: Dentro da região molecular da nuvem o principal mecanismo pela produção de H_2 é o mecanismo de LH e ER sobre os sítios de fisissorção do *carbono amorfo*, e que na *Região de Fotodissociação* o principal mecanismo para produção de H_2 é o mecanismo de ER sobre os sítios de quimissorção do *carbono amorfo* limpo e coberto por uma monocamada de CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 .

Como esses resultados obtidos se comparam aos obtidos na literatura? Os resultados aqui obtidos corroboram o que se encontra na literatura, de que o mecanismo de LH é mais rápido que o mecanismo de ER nos sítios de fisissorção do *carbono amorfo*, o que é relevante ao tentar explicar a concentração de moléculas de H_2 na região molecular de uma nuvem. Porém, o mecanismo de ER também tem uma contribuição importante

para a taxa de produção, estendendo a taxa de produção de H_2 para faixas de temperaturas onde o mecanismo de LH não consegue produzir H_2 , que são quando o grão está a uma temperatura baixa [20]. Além disso, nesta dissertação também foi mostrado que o mecanismo de ER sobre os sítios de quimissorção do carbono amorfo é o mecanismo dominante para a taxa de produção de H_2 quando o grão está a uma temperatura baixa e o gás a uma temperatura alta, e que a produção de H_2 nessa região é muito maior que na região molecular. Isso também está em concordância com trabalhos recentes, onde se considera que a taxa de produção de H_2 na *Região de Fotodissociação* é maior que na região molecular de uma nuvem [2]. Um resultado que se mostrou inesperado desta dissertação é que a taxa de produção de H_2 pelo grão de *carbono amorfo* limpo ser maior que quando ele está coberto por uma monocamada de CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 . Isso é uma consequência do modelo usado para descrever o sistema, onde a energia de ativação maior dessas moléculas CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 faz com que o mecanismo produza menos moléculas.

O pode ser melhorado para teses futuros? Nesta dissertação não foi considerada que o átomo adsorvido nos sítios de fisissorção possam difundir para os sítios de quimissorção e vice-versa [24]. Se a energia de difusão entre sítios de fisissorção e quimissorção for alta, para o grão a baixa temperatura, então o único jeito de um átomo de H adentrar no sítio de quimissorção, é vindo da fase gasosa, sendo assim não tem como haver a recombinação em uma molécula de H_2 entre um átomo saindo do sítio de fisissorção e um átomo de H no sítio de quimissorção. Como consequência, só há recombinação na molécula de H_2 entre átomos nos sítios de fisissorção e entre átomos que estão nos sítios de quimissorção. Isso é representado graficamente como tendo apenas dois picos para \mathcal{R} , um para sítios de fisissorção e o outro para sítios de quimissorção. Se por outro lado a energia de difusão entre sítios de fisissorção e quimissorção for baixa para o grão a baixa temperatura, então um átomo H pode adentrar no sítio de quimissorção vindo direto da fase gasosa ou vindo direto de um sítio de fisissorção. Sendo assim, é possível formar a molécula de H_2 recombinando dois átomos fisissorvidos, um átomo fisissorvido e um átomo quimissorvido e entre dois átomos quimissorvidos. Como consequência, haverá três picos para o gráfico de \mathcal{R} onde ocorre a produção de H_2 , para o grão a baixas temperaturas será entre átomos de H fisissorvidos, para altas temperaturas será entre átomos de H quimissorvidos, e para uma faixa de temperaturas intermediárias será entre átomos fisissorvidos que adentram sítios de quimissorção que já tenham um átomo de H adsorvido. Isso pode ser visto graficamente agora tendo uma região que liga os dois picos. Contudo, isso também tem um lado negativo, que é o acúmulo de átomos de H em sítios de quimissorção quando a

temperatura do grão é baixa, que por sua vez reduz a taxa de moléculas de H_2 produzidas nos sítios de fisissorção. Uma vez que o átomo fisissorvido entra no sítio de quimissorção, ele só pode fazer três coisas para recombinar na molécula de H_2 : 1) saltar para o sítio de fisissorção que já esteja ocupada por um átomo de H ; 2) difundir entre os sítios de quimissorção e se recombinar com outro átomo de H quimissorvido; e 3) ficar parado no sítio de quimissorção esperando que um átomo fisissorvido adentre no sítio. Se o grão estiver a uma temperatura baixa, então ele não consegue difundir termicamente para um sítio de fisissorção vindo de um sítio de quimissorção, e também não consegue difundir entre os sítios de quimissorção. Sendo assim, a única coisa que o átomo de H pode fazer é ficar esperando que outro átomo adentre o sítio ocupado por ele para que eles se recombinem formando H_2 . Isso faz com que os sítios de quimissorção ajam como reservatórios para átomos de H , o que faz com que a taxa de moléculas de H_2 a baixas temperaturas seja menor pois parte dos átomos de H ficam presos nos sítios de quimissorção.

Também não foi considerado que todos os átomos de H das moléculas CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 participem da reação, e também não foi considerado os sítios de fisissorção dessas moléculas. Essas considerações podem ser implementadas se houver um conhecimento das energias de ativação entre os sítios de fisissorção e quimissorção, e as energias de ativação para as moléculas CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 . Se for levado em conta os outros átomos de H dessas moléculas, espera-se que a taxa de produção de H_2 possa ser estendido para grãos a temperaturas mais altas, pois a energia de ligação entre os átomos de H e a molécula aumenta quanto menos átomos de H essa molécula possui. E por isso é preciso que o grão esteja a uma temperatura muito alta para que o átomo H possa difundir entre os sítios dessas outras moléculas. Se for considerado os sítios de fisissorção dessas moléculas, aí teremos que também nos preocupar com a facilidade com que um átomo de H fisissorvido consegue entrar em um sítio de quimissorção. Como as moléculas CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 tem uma forte ligação com os átomos de H , eu especulo que seja relativamente fácil um átomo fisissorvido adentrar em um sítio de quimissorção dessas moléculas, e assim a taxa de moléculas de H_2 produzidas nos sítios de fisissorção seja pouco em comparação com a taxa de H_2 produzida nos sítios de quimissorção dessas moléculas pelo mecanismo de ER.

REFERÊNCIAS

- [1] A. G. G. M. Tielens. *The physics and chemistry of the interstellar medium*. Cambridge University Press, 2010.
- [2] Valentine Wakelam et al. “H₂ formation on interstellar dust grains: The viewpoints of theory, experiments, models and observations”. Em: *Molecular Astrophysics* 9 (2017), pp. 1–36. ISSN: 2405-6758. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molap.2017.11.001>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405675817300271>.
- [3] Sergio, Pilling e Will, Rocha. *Física e a Química do Meio Interestelar*. Nota de Aula. 2019.
- [4] Douglas Galante et al. *Astrobiologia: uma ciência emergente*. Editora Livraria da Física, 2016.
- [5] Roberto Cid Fernandes Jr, Antônio Kanaan e Jean Michel S de M Gomes. “As ferramentas do Astrônomo”. Em: *Observatórios Virtuais, Florianópolis* (2002), pp. 1–10.
- [6] Augusto Damineli. *O céu que nos envolve: Introdução á Astronomia para educadores e iniciantes*. Odysseus, 2011.
- [7] Theodore Snow e Benjamin McCall. “Diffuse Atomic and Molecular Clouds”. Em: *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 44 (2006), pp. 367–414. DOI: [10.1146/annurev.astro.43.072103.150624](https://doi.org/10.1146/annurev.astro.43.072103.150624).
- [8] Gianfranco Vidali. “H₂ formation on interstellar grains”. Em: *Chemical reviews* 113.12 (2013), pp. 8762–8782.
- [9] HM Cuppen et al. “Grain surface models and data for astrochemistry”. Em: *Space Science Reviews* 212 (2017), pp. 1–58.
- [10] Tetsuya Hama e Naoki Watanabe. “Surface processes on interstellar amorphous solid water: Adsorption, diffusion, tunneling reactions, and nuclear-spin conversion”. Em: *Chemical reviews* 113.12 (2013), pp. 8783–8839.
- [11] Sergio, Pilling. *Astrobiologia*. Nota de Aula. 2019.

- [12] Sergio, Pilling e Will, Rocha. *Astroquímica*. Nota de Aula. 2019.
- [13] Marco Minissale. “Physics and chemistry on the surface of interstellar dust grains: the effect of O-atom diffusion and chemical desorption on the HCNO reaction network”. Tese de dout. Université de Cergy Pontoise; Università degli studi (Catane, Italie), 2014.
- [14] Kurt W Kolasinski. *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience*. John Wiley & Sons, 2012.
- [15] Thi, W. F. et al. “Warm dust surface chemistry - H₂ and HD formation”. Em: *A&A* 634 (2020), A42. DOI: [10.1051/0004-6361/201731746](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201731746). URL: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201731746>.
- [16] Julio de Paula Peter Atkins. *Físico-Química*. 10a. Vol. 1. LTC, 2018. ISBN: 9788521634638.
- [17] Julio de Paula Peter Atkins. *Físico-Química*. 10a. Vol. 2. LTC, 2018. ISBN: 9788521634638.
- [18] Robert J. Gould e Edwin E. Salpeter. “The Interstellar Abundance of the Hydrogen Molecule. I. Basic Processes.” Em: *apj* 138 (1963), p. 393. DOI: [10.1086/147654](https://doi.org/10.1086/147654).
- [19] David Hollenbach e E. E. Salpeter. “Surface Recombination of Hydrogen Molecules”. Em: *apj* 163 (1971), p. 155. DOI: [10.1086/150754](https://doi.org/10.1086/150754).
- [20] Gianfranco Vidali et al. “Formation of molecular hydrogen on analogues of interstellar dust grains: experiments and modelling”. Em: *Journal of Physics: Conference Series* 6.1 (2005), p. 36. DOI: [10.1088/1742-6596/6/1/003](https://doi.org/10.1088/1742-6596/6/1/003). URL: <https://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/6/1/003>.
- [21] W. W. Duley. “The formation of H₂ by H-atom reaction with grain surfaces”. Em: *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 279.2 (1996), pp. 591–594. ISSN: 0035-8711. DOI: [10.1093/mnras/279.2.591](https://doi.org/10.1093/mnras/279.2.591). eprint: <https://academic.oup.com/mnras/article-pdf/279/2/591/3229770/279-2-591.pdf>. URL: <https://doi.org/10.1093/mnras/279.2.591>.
- [22] Theodore P Stecher e David A Williams. *Interstellar molecule formation*. Rel. técn. 1966.
- [23] Ofer Biham e Azi Lipshtat. “Exact results for hydrogen recombination on dust grain surfaces”. Em: *Physical Review E* 66.5 (2002), p. 056103.
- [24] S. Cazaux e A. G. G. M. Tielens. “Molecular Hydrogen Formation in the Interstellar Medium”. Em: *The Astrophysical Journal* 575.1 (2002), p. L29. DOI: [10.1086/342607](https://doi.org/10.1086/342607). URL: <https://dx.doi.org/10.1086/342607>.

- [25] J. E. Roser et al. “Formation of Molecular Hydrogen on Amorphous Water Ice: Influence of Morphology and Ultraviolet Exposure”. Em: *The Astrophysical Journal* 581.1 (2002), p. 276. DOI: [10.1086/344200](https://doi.org/10.1086/344200). URL: <https://dx.doi.org/10.1086/344200>.
- [26] S. Cazaux e A. G. G. M. Tielens. “H₂ Formation on Grain Surfaces”. Em: *The Astrophysical Journal* 604.1 (2004), p. 222. DOI: [10.1086/381775](https://doi.org/10.1086/381775). URL: <https://dx.doi.org/10.1086/381775>.
- [27] V. Pirronello et al. “Laboratory Synthesis of Molecular Hydrogen on Surfaces of Astrophysical Interest”. Em: *The Astrophysical Journal* 475.1 (1997), p. L69. DOI: [10.1086/310464](https://doi.org/10.1086/310464). URL: <https://dx.doi.org/10.1086/310464>.
- [28] N. Katz et al. “Molecular Hydrogen Formation on Astrophysically Relevant Surfaces”. Em: *The Astrophysical Journal* 522.1 (1999), p. 305. DOI: [10.1086/307642](https://doi.org/10.1086/307642). URL: <https://dx.doi.org/10.1086/307642>.
- [29] David J. Hollenbach, Michael W. Werner e Edwin E. Salpeter. “Molecular Hydrogen in H II Regions”. Em: *apj* 163 (1971), p. 165. DOI: [10.1086/150755](https://doi.org/10.1086/150755).

APÊNDICE A - Frequência de colisão

A frequência é o número de vezes em que uma ação se repete durante um intervalo de tempo fixo, e sua dimensão é $\left(\frac{1}{s}\right)$. Existem inúmeros exemplos de ações que se repetem, como por exemplo o número de vezes que uma partícula gira em torno de um eixo durante um intervalo de tempo, ou até mesmo o número de vezes que uma molécula oscila durante um intervalo de tempo. A mesma coisa acontece quando temos uma partícula livre dentro de um gás, com um comportamento repetitivo que é ficar colidindo com as outras partículas do gás, gerando assim uma frequência de colisões. A frequência com que A colide com B , na fase gasosa, é igual à razão entre o número de colisões que ela realiza durante um intervalo de tempo.

Para isso supomos que tenhamos um recipiente fechado com V $\left(\frac{1}{cm^3}\right)$ fixo, e com uma densidade uniforme de partículas, onde se encontra um gás composto por N_B partículas B e uma única partícula A , e queremos saber a frequência com que A colide com as partículas de B , considerando que todas as partículas B do gás estão paradas e que somente a partícula A se move. A partícula A se move com velocidade \bar{v}_{rel} $\left(\frac{cm}{s}\right)$ durante um intervalo de tempo Δt . A partícula A anda por um cilindro com área da base igual à seção de choque σ (cm^2) , e com largura igual a $\bar{v}_{rel}\Delta t$ (cm) . Agora o número de partículas B nesse cilindro é igual ao número de colisões que a partícula A realiza durante Δt . Como a densidade do gás de partículas B é uniforme, isso quer dizer que a densidade de partículas dentro desse cilindro, $n_B = \frac{N_{colisões}}{v_{rel} \Delta t \sigma} \left(\frac{1}{cm^3}\right)$, tem que ser igual à densidade de partículas no volume total $n_B = \frac{N_B}{V} \left(\frac{1}{cm^3}\right)$. Assim [16]

$$n_B = \frac{N_B}{V} = \frac{N_{colisões}}{v_{rel} \Delta t \sigma} \left(\frac{1}{cm^3}\right) \longrightarrow N_{colisões} = \frac{N_B}{V} v_{rel} \Delta t \sigma \longrightarrow \frac{N_{colisões}}{\Delta t} = n_B v_{rel} \sigma \left(\frac{1}{s}\right)$$

com isso obtemos a frequência com que A colide com B

$$f_A = n_B v_{rel} \sigma \left(\frac{1}{s} \right)$$

onde

- v_{rel} é a velocidade com que a partícula B se aproxima da partícula A .
- σ é a seção de choque efetiva entre A e B

Também é possível expressar a frequência de colisão em termos da pressão de B usando a equação de gás ideal [16]:

$$P_B V = N_B k_b T_B \longrightarrow \frac{N_B}{V} = \frac{P_B}{k_b T_B} \longrightarrow f_A = \frac{P_B \bar{v}_{rel} \sigma}{k_b T_B} \left(\frac{1}{s} \right)$$

APÊNDICE B – Distribuição de velocidade de Maxwell

Apresentarei aqui os cálculos básicos para a determinação da distribuição de velocidades de Maxwell: [16]

- Velocidade Média que a partícula tem na direção do eixo X é :

$$\bar{v}_{x,a} = \int_0^\infty v_x f(v_x) dv_x \quad f(v_x) = \sqrt{\frac{m_a}{2\pi k_b T_a}} e^{\frac{-m_a v_x^2}{2k_b T_a}}$$

$$\int_0^\infty v_x \sqrt{\frac{m_a}{2\pi k_b T_a}} e^{\frac{-m_a v_x^2}{2k_b T_a}} dv_x = \sqrt{\frac{m_a}{2\pi k_b T_a}} \int_0^\infty v_x e^{\frac{-m_a v_x^2}{2k_b T_a}} dv_x$$

$$\sqrt{\frac{m_a}{2\pi k_b T_a} \frac{k_b T_a}{m_a}} = \sqrt{\frac{m_a}{2\pi k_b T_a} \frac{(k_b T_a)^2}{(m_a)^2}} = \sqrt{\frac{k_b T_a}{2\pi m_a}}$$

$$\text{obs : } \int_0^\infty x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$$

$$\boxed{\bar{v}_{x,a} = \sqrt{\frac{k_b T_a}{2\pi m_a}} \left(\frac{cm}{s} \right)}$$

- Velocidade Média

$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv \quad ; \quad f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_b T_a} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{\frac{-m_a v^2}{2k_b T_a}}$$

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m_a}{2\pi k_b T_a} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^3 e^{\frac{-m_a v^2}{2k_b T_a}} dv = 4\pi \left(\frac{m_a}{2\pi k_b T_a} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2k_b T_a}{m_a}} = \sqrt{\frac{8k_b T_a}{\pi m_a}} \left(\frac{cm}{s} \right)$$

$$\boxed{\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_b T_a}{\pi m_a}} \left(\frac{cm}{s} \right)}$$

APÊNDICE C – Fluxo de partículas sobre uma superfície

Considere uma superfície qualquer de área σ perpendicular ao eixo X (essa superfície **não** precisa ter uma forma bem definida, como um círculo ou um quadrado). Se uma molécula A tem velocidade $v_x > 0$, ela atingirá essa superfície dentro do intervalo Δt . A mesma coisa acontece para todas as moléculas dentro do volume $v_x \Delta t \sigma$ (cm^3): elas atingem a superfície σ (cm^2) durante o intervalo Δt . O número de partículas que atinge a superfície (N_{part} ou que atravessam a superfície) pode ser encontrado a partir da densidade de partículas dentro desse volume $v_x \Delta t \sigma$ (cm^3) [16] :

$$n_a = \frac{N_{\text{part},a}}{v_x \Delta t \sigma} \left(\frac{1}{cm^3} \right) \longrightarrow N_{\text{part},a} = n_a v_x \Delta t \sigma$$

O número de partículas dentro desse cilindro é o número de partículas que atinge a superfície σ durante o intervalo de tempo Δt . Porém nem todas as partículas A do gás tem a mesma velocidade; por conseguinte, nós calculamos a velocidade média que essas partículas têm por meio da distribuição de velocidades de Maxwell¹ :

$$N_{\text{part},a} = n_a \Delta t \sigma \int_0^\infty v_x f(v_x) dv_x \quad \text{onde} \quad f(v_x) = \sqrt{\frac{m_a}{2\pi k_b T_a}} e^{\frac{-m_a v_x^2}{2k_b T_a}} \left(\frac{s}{cm} \right)$$

Vamos agora calcular a velocidade média que as partículas tem na direção x :

$$\int_0^\infty v_x \sqrt{\frac{m_a}{2\pi k_b T_a}} e^{\frac{-m_a v_x^2}{2k_b T_a}} dv_x = \sqrt{\frac{m_a}{2\pi k_b T_a}} \int_0^\infty v_x e^{\frac{-m_a v_x^2}{2k_b T_a}} dv_x$$

$$\sqrt{\frac{m_a}{2\pi k_b T_a}} \frac{k_b T_a}{m_a} = \sqrt{\frac{m_a}{2\pi k_b T_a} \frac{(k_b T_a)^2}{(m_a)^2}} = \sqrt{\frac{k_b T_a}{2\pi m_a}} \left(\frac{cm}{s} \right)$$

¹A distribuição de velocidades de Maxwell é uma função da densidade, dizendo a quantidade de partículas A com velocidade v , $f(v) = \frac{\text{número de partículas } A \text{ com velocidade } v}{\text{dentro da unidade de velocidade } dv} \left(\frac{s}{cm} \right)$

$$\text{obs : } \int_0^\infty x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$$

Com isso:

$$N_{\text{part,a}} = n_a \Delta t \sigma \sqrt{\frac{k_b T_a}{2\pi m_a}}$$

O número de partículas que atravessam a superfície σ durante Δt é :

$$\phi_a = \frac{N_{\text{part,a}}}{\sigma \Delta t} = n_a \sqrt{\frac{k_b T_a}{2\pi m_a}} \quad \text{onde } n_a = \frac{N_a}{V} ; \quad \bar{v}_{x,a} = \sqrt{\frac{k_b T_a}{2\pi m_a}} \quad \text{e} \quad \bar{v}_a = \sqrt{\frac{8k_b T_a}{\pi m_a}} \rightarrow \bar{v}_{x,a} = \frac{1}{4} \bar{v}_a$$

Assim:

$$\phi_a = \frac{N_a}{V} \frac{1}{4} \bar{v}_a \quad \longrightarrow \quad \boxed{\phi_a = \frac{1}{4} n_a \bar{v}_a \quad \left(\frac{1}{m^2 s} \right)}$$

Também é possível expressar o fluxo em termos de grandezas macroscópicas como a pressão e temperatura do gás A , usando a equação de gás ideal:

$$n_a = \frac{N_a}{V} = \frac{P_a}{k_b T_a} \quad \longrightarrow \quad \phi_a = \frac{P_a}{\sqrt{2\pi m_a k_b T_a}} \quad \left(\frac{1}{m^2 s} \right) \quad (\text{C.1})$$

APÊNDICE D - Mecanismo de Elen-Rideal

Nessa seção nós vamos mostrar como calcular a velocidade de reação de Elen-Rideal, usando a teoria cinética dos gases. A velocidade com que dois reagentes A e B interagem é

$$A + B \longrightarrow C \quad v_{ab} = \frac{d[C]}{dt} = k[A][B] \quad . \quad (D.1)$$

Se os reagentes $[A]$ e $[B]$ estiverem na fase gasosa, então as concentrações podem ser expressas como $[A] = n_a \left(\frac{1}{m^3} \right)$ e $[B] = n_b \left(\frac{1}{m^3} \right)$, e a velocidade com que reagem é

$$v_{ab} = \frac{d[C]}{dt} = k \cdot n_a \cdot n_b \left(\frac{1}{m^3 s} \right) \quad ; \quad k \left(\frac{m^3}{s} \right) . \quad (D.2)$$

Se o reagente $[A]$ estiver na fase gasosa e o reagente $[B]$ estiver na superfície de um grão, é possível encontrarmos a forma explícita da velocidade da reação se usarmos a teoria cinética dos gases. Supondo que temos um gás composto por $n_a \left(\frac{1}{m^3} \right)$ partículas A e $n_b \left(\frac{1}{m^3} \right)$ partículas B adsorvidas na superfície de grãos, em um reservatório fechado com volume V fixo. Da teoria cinética, nós sabemos que a velocidade com que as partículas A e B na fase gasosa reagem é igual à frequência (f_a) com que uma única partícula A colide com a partícula B vezes a densidade de partículas A (n_a) no reservatório, e vezes a probabilidade de que a partícula A e a partícula B reajam (P). Juntando tudo isso, a velocidade da reação é :

$$v_{ab} = n_a f_a = n_a n_b v_{rel} \sigma_{rel} P \left(\frac{1}{m^3 s} \right) \quad (D.3)$$

- A densidade de partículas B na “fase gasosa” (n_b), é igual ao número de partículas B na superfície do grão N_b vezes a quantidade de grãos presentes dentro do reservatório n_g . Assim ficamos com $n_b = N_b n_g$, o número de partículas B na “fase gasosa”. O número de partículas B na superfície do grão oscila no começo da reação, mas

depois de um longo tempo o sistema fica estacionário e esse número fica fixo. Assim é preciso escrever esse número de partículas em termos do grau de cobertura da superfície do grão θ_b e do número total de sítios na superfície onde essa partícula pode ser encontrada N . Logo, N_b fica $N_b = N\theta_b$ e com isso

$$n_b = N\theta_b n_g \quad \left(\frac{1}{cm^3} \right) \quad (D.4)$$

- A velocidade relativa com que as partículas A e B se encontram, v_{rel} , na maioria das vezes é considerada como sendo igual à velocidade de A , porque considera-se a partícula A leve e rápida, e o grão, pesado e lento. Isso faz com que a partícula A “veja” o grão se aproximando dela com velocidade igual, e faz-se $v_{rel} = v_a$. Além disso, como a partícula A está na fase gasosa, nem todas as partículas A do gás têm a mesma velocidade, e por isso calcula-se a velocidade média que as partículas A da fase gasosa têm em um dado eixo. Normalmente usa-se a distribuição de velocidades de Maxwell para se calcular essa velocidade (ver apêndice B) e o seu resultado é:

$$\bar{v}_{x,a} = \sqrt{\frac{k_b T_a}{2\pi m_a}} \quad \left(\frac{cm}{s} \right) \quad (D.5)$$

Essa é a velocidade média que a partícula A tem na direção x , que podemos escrever em termos da velocidade média, das partículas na fase gasosa:

$$\bar{v}_{x,a} = \sqrt{\frac{k_b T_a}{2\pi m_a}} \quad \text{e} \quad \bar{v}_a = \sqrt{\frac{8k_b T_a}{\pi m_a}} \rightarrow \bar{v}_{x,a} = \frac{1}{4}\bar{v}_a \quad \left(\frac{cm}{s} \right) \quad (D.6)$$

- A seção de choque relativa σ_{rel} depende do raio da partícula A e do raio da partícula B , porém como a partícula B que está na superfície do grão é muito maior que a partícula A , então a seção de choque nesse caso depende apenas do raio da partícula B , e com isso a seção de choque depende apenas da seção de choque da partícula B na superfície do grão:

$$\sigma_{rel} = \sigma_B = 4\pi r_{mol}^2 \quad (cm^2) \quad (D.7)$$

- Como a partícula B está quimissorvida na superfície do grão, então existe uma barreira de ativação para que a reação aconteça. Assim, a probabilidade que as partículas reajam (P) é modelada através de um fator exponencial. Esse fator exponencial representa a fração de partículas A que tem energia cinética maior que a barreira de energia E_a , e é escrita como:

$$P = e^{-\frac{E_a}{kT_a}}, \quad (\text{D.8})$$

onde E_a é a energia de ativação para que a partícula A consiga quebrar a ligação que ela tem com um átomo na superfície do grão. Como a partícula B está ligada a um átomo da superfície do grão, pode-se fazer essa barreira como sendo algo proporcional à energia de ligação E_b .

Substituindo as equações (D.4), (D.5), (D.7) e (D.8) na equação (D.3), nós obtemos

$$v_{ab} = n_a n_b v_{rel} \sigma_{rel} = n_a \cdot n_g \cdot N\theta_b \cdot \sqrt{\frac{8k_b T_a}{\pi m_a}} \cdot e^{-\frac{E_a}{kT_a}} \cdot \pi r_{mol}^2 \left(\frac{1}{cm^3 s} \right) \quad (\text{D.9})$$

A velocidade de Elen-Rideal, para um único grão, é simplesmente desconsiderar a densidade de grãos (n_g), obtendo:

$$v_{ab} = n_a \cdot N\theta_b \cdot \sqrt{\frac{8k_b T_a}{\pi m_a}} \cdot e^{-\frac{E_a}{kT_a}} \cdot \pi r_{mol}^2 \left(\frac{1}{s} \right) \quad (\text{D.10})$$

A expressão (4.18) é a velocidade do mecanismo de Elen-Rideal, porém nós podemos reescrever essa equação de outra maneira, se supusermos que o gás de partículas A é um gás ideal. Se o gás de partículas A for um gás ideal, nós podemos usar a lei dos gases ideais para expressar a densidade de partículas A , (n_a), na fase gasosa em termos de quantidades macroscópicas como pressão (P_a) e temperatura do gás (T_a), que são quantidades que podem ser medidas para nuvens no meio interestelar a partir de experimentos de astrofísica.

Substituindo a lei dos gases ideais, $P_a V = N_a k_b T_a \rightarrow \frac{P_a}{k_b T_a} = \frac{N_a}{V} = n_a \left(\frac{1}{m^3} \right)$, na equação (4.18), obtemos:

$$v_{ab} = \frac{P_a}{k_b T_a} \cdot N\theta_b \cdot \sqrt{\frac{k_b T_a}{2\pi m_a}} \cdot e^{-\frac{E_a}{kT_a}} \cdot 4\pi r_{mol}^2 = \sqrt{\frac{k_b T_a}{2\pi m_a k_b^2 T_a^2}} \cdot e^{-\frac{E_a}{kT_a}} \cdot 4\pi r_{mol}^2 \cdot n_g \cdot P_a \cdot N\theta_b \left(\frac{1}{m^3 s} \right) \quad (\text{D.11})$$

$$v_{ab} = \frac{1}{\sqrt{2\pi m_a k_b T_a}} \cdot e^{-\frac{E_a}{kT_a}} \cdot 4\pi r_{mol}^2 \cdot n_g \cdot P_a \cdot N\theta_b \quad \left(\frac{1}{m^3 s} \right) \quad (D.12)$$

$$v_{ab} = k_{ER} \cdot P_a \cdot N\theta_b \quad \left(\frac{1}{m^3 s} \right) \quad ; \quad k_{ER} = \frac{1}{\sqrt{2\pi m_a k_b T_a}} \cdot e^{-\frac{E_a}{kT_a}} \cdot 4\pi r_{mol}^2 \cdot n_g \quad \left(\frac{1}{m^3 s} \right) \quad (D.13)$$

APÊNDICE E - Faixa de Temperatura do Mecanismo de Langmuir-Hishelwood

Aqui nós vamos calcular a faixa de temperatura onde o mecanismo de Langmuir-Hishelwood (LH) com rejeição de Langmuir tem eficiência máxima [23]

$$\frac{k_{dess}}{k_{diff}} = \frac{\frac{k_{ads}}{k_{dess}}}{\left(1 + \frac{k_{ads}}{k_{dess}}\right)^2}$$

Vamos achar a curva no plano $\left(\frac{k_{dess}}{k_{diff}}; \frac{k_{ads}}{k_{dess}}\right)$ onde $\eta = \frac{1}{2}$:

$$\eta = \frac{1}{8} \frac{\frac{k_{dess}+k_{ads}}{k_{diff}}}{\frac{k_{ads}}{k_{dess}+k_{ads}}} \left[-1 + \sqrt{1 + 8 \frac{\frac{k_{ads}}{k_{dess}+k_{ads}}}{\frac{k_{dess}+k_{ads}}{k_{diff}}}} \right]^2 ; \begin{cases} \frac{k_{dess}+k_{ads}}{k_{diff}} = \frac{k_{dess}\left(1+\frac{k_{ads}}{k_{dess}}\right)}{k_{diff}} = \frac{k_{dess}}{k_{diff}} \left(1 + \frac{k_{ads}}{k_{dess}}\right) \\ \frac{k_{dess}+k_{ads}}{k_{ads}} = \frac{k_{dess}}{k_{ads}} + 1 \end{cases}$$

$$\frac{k_{dess} + k_{ads}}{k_{diff}} \cdot \frac{k_{dess} + k_{ads}}{k_{ads}} = \frac{k_{dess}}{k_{diff}} \left(1 + \frac{k_{ads}}{k_{dess}}\right) \left(\frac{k_{dess}}{k_{ads}} + 1\right)$$

Fazendo a mudança de variável $\frac{k_{dess}}{k_{diff}} = x$ e $\frac{k_{ads}}{k_{dess}} = y$

$$\eta = \frac{1}{8} \frac{k_{dess} + k_{ads}}{k_{diff}} \frac{k_{dess} + k_{ads}}{k_{ads}} \left[-1 + \sqrt{1 + 8 \frac{\frac{k_{ads}}{k_{dess}+k_{ads}}}{\frac{k_{dess}+k_{ads}}{k_{diff}}}} \right]^2 = \frac{1}{8} \frac{x(1+y)^2}{y} \left[-1 + \sqrt{1 + 8 \frac{y}{x(1+y)^2}} \right]^2$$

$$8\eta = \frac{x(1+y)^2}{y} \left[1 + 1 + 8\frac{y}{x(1+y)^2} - 2\sqrt{1 + 8\frac{y}{x(1+y)^2}} \right]$$

$$8\eta = \frac{x(1+y)^2}{y} \left[2 + 8\frac{y}{x(1+y)^2} - 2\sqrt{1 + 8\frac{y}{x(1+y)^2}} \right]$$

$$8\eta = 2\frac{x(1+y)^2}{y} + 8 - 2\frac{x(1+y)^2}{y} \sqrt{1 + 8\frac{y}{x(1+y)^2}}$$

$$8(\eta - 1) = 2\frac{x(1+y)^2}{y} - 2\frac{x(1+y)^2}{y} \sqrt{1 + 8\frac{y}{x(1+y)^2}}$$

$$8(\eta - 1) = 2\frac{x(1+y)^2}{y} \left[1 - \sqrt{1 + 8\frac{y}{x(1+y)^2}} \right]$$

$$\frac{8}{2}(\eta - 1)\frac{y}{x(1+y)^2} = 1 - \sqrt{1 + 8\frac{y}{x(1+y)^2}} \rightarrow 4(\eta - 1)\frac{y}{x(1+y)^2} - 1 = -\sqrt{1 + 8\frac{y}{x(1+y)^2}}$$

$$-4(\eta - 1)\frac{y}{x(1+y)^2} + 1 = \sqrt{1 + 8\frac{y}{x(1+y)^2}} \rightarrow 4(1 - \eta)\frac{y}{x(1+y)^2} + 1 = \sqrt{1 + 8\frac{y}{x(1+y)^2}}$$

$$\frac{4(1 - \eta)y + x(1+y)^2}{x(1+y)^2} = \sqrt{\frac{x(1+y)^2 + 8y}{x(1+y)^2}} \rightarrow \left[\frac{4(1 - \eta)y + x(1+y)^2}{x(1+y)^2} \right]^2 = \frac{x(1+y)^2 + 8y}{x(1+y)^2}$$

$$[4(1 - \eta)y + x(1+y)^2]^2 = x(1+y)^2 [x(1+y)^2 + 8y]$$

$$16(1 - \eta)^2 y^2 + [x(1+y)^2]^2 + (1 - \eta)8yx(1+y)^2 = [x(1+y)^2]^2 = 8yx(1+y)^2$$

$$16(1 - \eta)^2 y^2 + 8yx(1+y)^2 - \eta 8yx(1+y)^2 = 8yx(1+y)^2$$

$$16(1 - \eta)^2 y^2 - \eta 8yx(1+y)^2 = 0$$

$$16(1 - \eta)^2 y^2 = \eta 8yx(1 + y)^2$$

$$2(1 - \eta)^2 y = \eta x(1 + y)^2 \rightarrow \frac{1}{x} = \frac{\eta}{2(1 - \eta)^2} \frac{(1 + y)^2}{y} \rightarrow x = \frac{2(1 - \eta)^2}{\eta} \frac{y}{(1 + y)^2}$$

para $\eta = \frac{1}{2}$ a curva de nível é $x = \frac{2(1 - \frac{1}{2})^2}{\frac{1}{2}} \frac{y}{(1 + y)^2} \rightarrow x = \frac{y}{(1 + y)^2}$

Voltando as variáveis originais $x = \frac{k_{dess}}{k_{diff}}$ e $y = \frac{k_{ads}}{k_{dess}}$, temos finalmente:

$$\boxed{\left(\frac{k_{dess}}{k_{diff}} \right) = \frac{\left(\frac{k_{ads}}{k_{dess}} \right)}{\left(1 + \frac{k_{ads}}{k_{dess}} \right)^2}}$$

APÊNDICE F – Grau de cobertura do mecanismo de Elen-Rideal

Aqui nós iremos calcular o grau de cobertura do mecanismo Elen-Rideal (ER) [22]:

- N_0 = número de sítios sem átomos de H, ou seja CH_3 , C_2H_1 , C_2H_3
- N_{ads} = número de sítios como átomos de H adsorvidos, ou seja CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4
- $N = N_0 + N_{ads}$ = número total de sítios de adsorção.
- $\theta = \frac{N_{ads}}{N}$ fração da superfície coberta por H
- $F = n_h \bar{v}_h \cdot \pi r_g^2 \cdot \frac{1}{s}$ fluxo total de átomos sobre a superfície do grão
- $F_0 = n_h \bar{v}_h \cdot \pi r_{mol}^2 N_0 = n_h \bar{v}_h \cdot \pi r_{mol}^2 \cdot (N - N_{ads}) = n_h \bar{v}_h \cdot \pi r_{mol}^2 \cdot \frac{N}{N} (N - N_{ads}) = n_h \bar{v}_h \cdot \pi r_{mol}^2 \cdot N (1 - \theta) = F (1 - \theta) \longrightarrow F_0 = F (1 - \theta) = \text{fluxo sobre sítios vazios}$
- $F_{ads} = n_h \bar{v}_h \cdot \pi r_{mol}^2 N_{ads} = n_h \bar{v}_h \cdot \pi r_{mol}^2 \cdot \frac{N}{N} N_{ads} = n_h \bar{v}_h \cdot \pi r_{mol}^2 N \theta = F \theta \longrightarrow F_{ads} = F \theta = \text{fluxo sobre sítios com H}$

A equação de taxa pode ser trabalhada como feito abaixo:

$$\frac{dN_0}{dt} = N_{ads} \cdot F_{ads} \cdot e^{-\frac{E_a}{T_h}} - N_0 \cdot F_0 \quad \text{trocando } F_{ads} = F\theta ; F_0 = F(1 - \theta) \text{ obtemos}$$

$$\frac{dN_0}{dt} = N_{ads} \cdot F\theta \cdot e^{-\frac{E_a}{T_h}} - N_0 \cdot F(1 - \theta) \quad \text{trocando } N_0 = N - N_{ads} ; \frac{dN_0}{dt} = -\frac{dN_{ads}}{dt} \text{ obtemos}$$

$$-\frac{dN_{ads}}{dt} = N_{ads} \cdot F\theta \cdot e^{-\frac{E_a}{T_h}} - F(N - N_{ads}) \cdot (1 - \theta)$$

$$\frac{N_{ads}}{dt} = -N_{ads} \cdot F \theta \cdot e^{-\frac{E_a}{T_h}} + F (N - N_{ads}) \cdot (1 - \theta) \quad \text{multiplicando ambos os lados por } \frac{1}{N} \text{ obtemos}$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -F \cdot e^{-\frac{E_a}{T_h}} \cdot \theta^2 + (1 - \theta) F (1 - \theta) \quad \text{igualando a zero, obtemos}$$

$$0 = -F \cdot e^{-\frac{E_a}{T_h}} \cdot \theta^2 + F \cdot (1 - \theta)^2 \quad \text{cortando o termo F dos termos obtemos}$$

$$0 = -e^{-\frac{E_a}{T_h}} \cdot \theta^2 + (1 - 2\theta + \theta^2)$$

$$0 = -e^{-\frac{E_a}{T_h}} \cdot \theta^2 + 1 - 2\theta + \theta^2 \quad \longrightarrow \quad \left(1 - e^{-\frac{E_a}{T_h}}\right) \theta^2 - 2\theta + 1 = 0 \quad (\text{equação do segundo grau})$$

$$\text{A solução dessa equação nos dá o grau de cobertura} \quad \theta = \frac{2 \pm \sqrt{(2)^2 - 4 \left(1 - e^{-\frac{E_a}{T_h}}\right)}}{2 \left(1 - e^{-\frac{E_a}{T_h}}\right)}$$

$$\theta = \frac{2 \pm 2\sqrt{1 - \left(1 - e^{-\frac{E_a}{T_h}}\right)}}{2 \left(1 - e^{-\frac{E_a}{T_h}}\right)} \quad \text{cortando o 2 de todos obtemos}$$

$$\theta = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 1 + e^{-\frac{E_a}{T_h}}}}{1 - e^{-\frac{E_a}{T_h}}} = \frac{1 \pm \sqrt{e^{-\frac{E_a}{T_h}}}}{1 - e^{-\frac{E_a}{T_h}}} \quad \longrightarrow \quad \theta_- = \frac{1 - e^{-\frac{E_a}{2T_h}}}{1 - e^{-\frac{E_a}{T_h}}} ; \quad \theta_+ = \frac{1 + e^{-\frac{E_a}{2T_h}}}{1 - e^{-\frac{E_a}{T_h}}}$$

$$\theta_+ = \frac{1 + e^{-\frac{E_a}{2k_b T_h}}}{1 - e^{-\frac{E_a}{k_b T_h}}} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{E_a}{2k_b T_h}}}{1 - e^{-\frac{E_a}{2k_b T_h}}} = \frac{1 - e^{-\frac{E_a}{k_b T_h}}}{\left[1 - e^{-\frac{E_a}{k_b T_h}}\right] \left[1 - e^{-\frac{E_a}{2k_b T_h}}\right]} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{E_a}{2k_b T_h}}} ; \quad \theta_+ = \frac{1}{1 - e^{-\frac{E_a}{2k_b T_h}}}$$

$$\theta_- = \frac{1 - e^{-\frac{E_a}{2k_b T_h}}}{1 - e^{-\frac{E_a}{k_b T_h}}} \cdot \frac{1 + e^{-\frac{E_a}{2k_b T_h}}}{1 + e^{-\frac{E_a}{2k_b T_h}}} = \frac{1 - e^{-\frac{E_a}{k_b T_h}}}{\left[1 - e^{-\frac{E_a}{k_b T_h}}\right] \left[1 + e^{-\frac{E_a}{2k_b T_h}}\right]} = \frac{1}{1 + e^{-\frac{E_a}{2k_b T_h}}} ; \quad \theta_- = \frac{1}{1 + e^{-\frac{E_a}{2k_b T_h}}}$$

$$\lim_{T_h \rightarrow +\infty} \theta_+ = \frac{1}{0} = +\infty \quad \lim_{T_h \rightarrow +\infty} \theta_- = \frac{1}{2}$$

$$\lim_{T_h \rightarrow 0} \theta_+ = 1 \quad \lim_{T_h \rightarrow 0} \theta_- = 1$$

Conclusão: o grau de cobertura é $\theta_- = \frac{1}{1 + e^{\frac{-E_a}{2k_b T_h}}}$

APÊNDICE G - Experimento TPD

Nessa seção eu vou descrever o experimento TPD e o equipamento usado para tal, de uma forma resumida, baseado na literatura[13, 27, 28]. A técnica de *dessorção térmica programada* (do inglês *Temperature Programmed Desorption* - sigla TPD) é usada para determinar de forma direta : (1) a ordem da reação n , e (2) determinar a distribuição de energia de dessorção E_{dess} . Porém, também é possível saber outras quantidades de forma indireta, como por exemplo a velocidade com que as partículas difundem na superfície k_{diff} , a frequência com que uma partícula oscila na superfície ν , a barreira de energia entre sítios de adsorção, e outras coisas que não serão abordadas aqui.

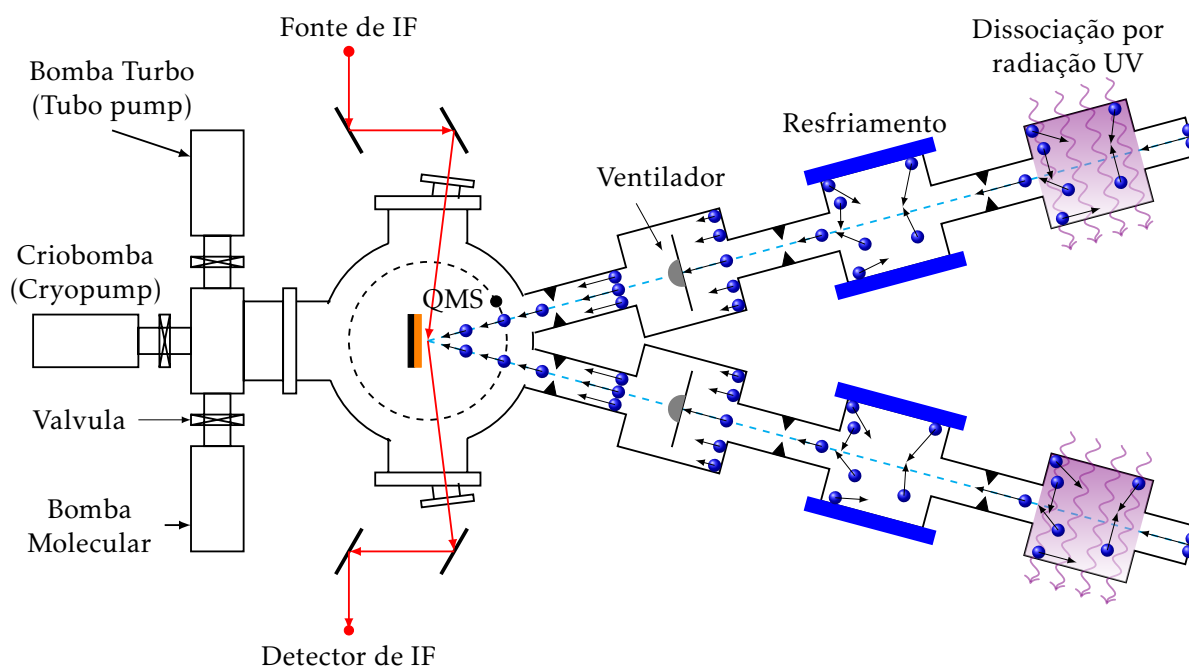


Figura 17: Figura baseada no artigo [8]

A figura acima nos mostra como é o equipamento de laboratório usado para o experimento TPD.

- Equipamento:

- O equipamento tem dois cilindros de gás conectados a um conjunto de câmaras menores que, por sua vez, estão conectadas a uma câmara principal. Dentro da câmara principal há uma amostra que fica no centro da câmara a uma posição fixa, um Espectrômetro de Massa de Quadripolo (QMS) para medir as partículas, e na lateral da câmara principal tem um sensor infra-vermelho. As câmaras por onde o gás passa são fixas e são colocadas de tal forma que o gás que entra na câmara principal aponte para a amostra.
- Cada um dos dois cilindros tem uma molécula diferente, por exemplo H_2 e D_2 . Esse gás passa por três câmaras. A primeira câmara recebe diretamente o gás molecular, onde as moléculas são dissociadas por radiação. A segunda câmara é resfriada, para que o gás quente ao colidir com as paredes perca bastante energia cinética, a fim de diminuir o número de colisões entre os átomos, e sua temperatura. Ao chegar na última câmara, que liga o gás à câmara principal, o gás atômico passa por um ventilador, que serve como um seletor de velocidade e da quantidade de partículas que fazem parte do fluxo. Quando o gás sai da última câmara e entra na câmara principal, ele sai como um feixe de partículas direcionado à superfície da amostra. Como o número de átomos de H e D que entram na câmara principal é fixo (ou seja o fluxo ϕ_h é fixo), então controla-se o quanto a superfície da amostra é coberta a partir do tempo em que fica aberta a passagem entre a última câmara e a câmara principal.
- Atrás do pedestal onde fica a amostra, existe um vão por onde um conjunto de bombas remove o gás da câmara principal. Além disso, o pedestal também pode ser aquecido e resfriado, de forma a controlar a temperatura da amostra. O aumento da temperatura da amostra serve para poder dessorver as partículas adsorvidas, a fim de medir quantas moléculas de HD são emitidas a dada temperatura, além de também servir para poder limpar a superfície, dessorvendo qualquer partícula adsorvida para que tenhamos uma superfície limpa e assim reiniciemos o experimento. As partículas dessorvidas podem ser coletadas pelo espectrômetro de massa ou podem ser bombeadas para fora da câmara.
- O espectrômetro de massa, que fica perto da amostra, serve para poder medir o número de moléculas HD e átomos H e D que vem da superfície. Esse espectrômetro mede o número de partículas detectadas a uma dada temperatura.
- O sensor infravermelho serve para excitar os átomos e moléculas adsorvidos na superfície, para que eles emitam radiação ao se desexcitarem, e assim podemos

acompanhar a evolução da população de átomos e moléculas na superfície, sem que seja preciso quebrar o vácuo dentro da câmara principal.

- Experimento:

- O experimento é dividido em duas fases: a primeira fase se chama de fase de irradiação, e a segunda fase, que começa imediatamente após a primeira, é a dessorção programada por temperatura.
- A primeira fase consiste em expor a superfície ao gás atômico, enquanto a temperatura da superfície permanece constante durante toda a exposição $T_g = T_0$. Imediatamente após a exposição à superfície pelo gás, começa a segunda fase. Durante a primeira fase nós podemos controlar o quanto da superfície é coberta pelos átomos de H e D, dependendo de quanto tempo a superfície é exposta ao gás.
- Como o fluxo de partículas que entra na câmara principal é constante ($\phi =$ o número de partículas que atinge a superfície em 1s é sempre o mesmo), então o número de átomos de H e D que colidem com a superfície e são adsorvidos em 1s também é fixo. Nós podemos aumentar o número de átomos H e D que cobre a superfície, se aumentarmos o tempo em que bombardeamos a superfície por H e D. Durante essa fase onde os átomos de H e D estão colidindo com a superfície e sendo adsorvidos, a temperatura da superfície é mantida fixa ($T_g = T_0$). Podemos escolher qualquer valor de temperatura da superfície durante essa fase (T_0) para podermos medir quantos átomos de H e D a superfície adsorve para diferentes temperaturas. Durante essa fase se mede quantas moléculas de HD são emitidas da superfície.
- Na segunda fase, aumenta-se progressivamente a temperatura da superfície em intervalos de temperatura constantes. Então por exemplo se a superfície na fase de irradiação estava a $T_0 = 5K$, então na segunda fase aumenta-se a temperatura em 5K a cada 1s ($\beta = 5\frac{K}{s}$), e o tempo todo mede-se quantas moléculas de HD são produzidas. Assim teremos N moléculas produzidas à temperatura de $T_g = 5K$, passando 1s a temperatura da amostra é aumentada em 5K, ficando com $T_g = 10K$, e se mede quantas moléculas de HD foram produzidas, passado mais 1s a temperatura da superfície sobe em mais 5K, ficando com $T_g = 15K$, e medindo quantas moléculas são produzidas e assim por diante.

- Um comentário importante sobre experimentos TPD é em relação ao fluxo de partí-

culas sobre a superfície da amostra. O fluxo de partículas $\phi = \frac{1}{4}n_h\bar{v}_h = \frac{n \cdot \text{de H}}{cm^2 \cdot s}$ ou o número de átomos de H que atingem a superfície da amostra em qualquer instante é sempre o mesmo, esse é um valor fixo. Como consequência quanto maior o tempo que a superfície da amostra é exposta ao gás, maior deve ser o número de partículas adsorvidas, o que aumenta o grau de cobertura da superfície por H :

$$N_h^{ads} = \int_0^{t_{exp}} \phi_h \cdot 4\pi r_{grão}^2 \cdot dt = \phi \cdot 4\pi r_{grão}^2 \int_0^{t_{exp}} \cdot dt = \phi_h \cdot 4\pi r_{grão}^2 \cdot t_{exp}$$

$$N_h^{ads} = N\theta_h \longrightarrow \theta_h = \phi_h \cdot \frac{4\pi r_{grão}^2}{N} \cdot t_{exp}$$

O que se tenta fazer em laboratório é esse número θ_h se tornar o mais próximo do que seria em uma nuvem interestelar real. Em uma nuvem real ϕ_h é muito baixo e t_{exp} é alto. Como o tempo de exposição t_{exp} de uma nuvem real é muito alto, chegando a milhões de anos, não é viável tentar realizar um experimento que demore tanto assim, então o único jeito é realizar o experimento é realizar ele com um fluxo alto ϕ_h (porém ao mesmo tempo, tentando fazer ele o menor possível) e tempo de exposição baixo t_{exp} (porém tentando deixar ele o maior possível para que se possa realizar o experimento varias vezes em um único dia).

Com base em tudo isso a escolha de usar a dessorção de primeira ordem se dá por duas causas: (1) o grão está limpo, sem camada de gelo de átomos. Como consequência, os únicos graus que sobram são de 1a e 2a ordem; e (2) O tempo de exposição de dessorção de 2a ordem é muito pequeno, o que significa que o grau da cobertura é muito menor do que uma monocamada. Enquanto a dessorção de 1a ordem tem um tempo de exposição maior, isso quer dizer que o grau de cobertura onde a dessorção de primeira ordem atua fica entre $0 \leq \theta \leq 1$. Com base nisso tudo, começando com uma superfície limpa, a dessorção das partículas da superfície se dá pela dessorção de 2a ordem, porém, como o tempo de exposição de um grão em uma nuvem é muito longo, o grau de cobertura rapidamente chega no limite onde a dessorção de 1a ordem se torna dominante. A dessorção de 1a ordem só deixa de funcionar quando o grau de cobertura fica maior que o de uma monocamada $\theta > 1$, o que não é o caso dos grãos considerados para a nuvem difusa, onde os grãos não tem uma camada de gelo.

APÊNDICE H - Tabela dos dados da nuvem

Essa tabela nos dá os dados dos grãos e dos átomos de H na fase gasosa em uma nuvem difusa. Esses dados foram compilados da literatura [2, 15, 19, 21, 22].

1. GRÃO

- $\delta = 0,01$ [21], esse parâmetro representa a razão entre a massa total dos grãos na nuvem e do gás da nuvem $\delta = \frac{M_{\text{grão}}}{M_{\text{gás}}}$
- $\rho_g = 3 \frac{g}{cm^3}$ [29]
- $r_g = 0,1 \times 10^{-4} \text{ cm}$
- $V_g = \frac{4}{3}\pi r_g^3 = 4,19 \times 10^{-15} \text{ cm}^3$
- $4\pi r_g^2 = 1,26 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$
- $\pi r_g^2 = 3,14 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$
- $m_g = \rho_g \cdot V_g = 1,26 \times 10^{-14} \text{ g}$ [29]
- Densidade superficial de sítios de adsorção $\sigma_{siti} = 1,5 \times 10^{15} \frac{1}{cm^2}$ [15]
- Numero de sítios de adsorção $N = 4\pi r_g^2 \cdot \sigma_{siti} = 1,88 \times 10^6$
- Seção de choque dos átomos de carbono na superfície do grão $\sigma_{mole} = \frac{4\pi r_g^2}{N} = 6,67 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$
- Frequência com que os átomos oscilam na superfície do grão [2, 9]:

$$\nu_0 = \sqrt{\frac{2E_{dess}\sigma_{siti}}{\pi^2 m_h}} \quad \text{porém o valor adotado é} \quad \nu_0 = 10^{12} \frac{1}{s}$$

2. HIDROGÊNIO GASOSO

- $n_h = 100 \frac{1}{cm^3}$ [2]
- $T_h = 100K$ [2, 9]
- $m_h = 1,66 \times 10^{-24}g$ [29]

- $\bar{v}_h = \sqrt{\frac{8k_b T_h}{\pi m_h}} = 145498 \approx 1,45 \times 10^5 \frac{cm}{s}$
- Numero de partículas que atravessam a superfície do grão por segundo $\bar{v}_h \cdot n_h \cdot \pi r_g^2 = 4,57 \times 10^{-3} \frac{1}{s}$

3. VALORES FIXOS

- $k_b = 1,38 \times 10^{-16} \frac{g \text{ cm}^2}{K s^2}$
- $h = 6,62 \times 10^{-27} \frac{g \text{ cm}^3}{s^2}$
- $1eV = 11.600 K$
- Taxa de fotodissociação $\beta = 5 \times 10^{-10} \frac{1}{s}$ [8]
- Seção de choque das moléculas do mecanismo Elen-Rideal na superfície do grão
 $\sigma_{mole} = \frac{2\pi r_g^2}{N} = 3,33 \times 10^{-16} \frac{1}{cm^2}$
- Energia de ativação $E_{ati} = E_{bind} \cdot 0,055$ [21, 22]
- Energia de ligação entre carbono-carbono $E_{bind} \sim 5eV = 58.000K$ [22]
- Energias do *Carbono-Amorfo* limpo *C*

Energia necessária para dessorver um átomo de *H* do sítio de fissorção (ligação)
 $E_{dess} = E_{bind} = 57meV = 661,2K$ [2]

Energia necessária para que um átomo de *H* difunda entre os sítios de fissorção
 $E_{diff} = 510K$ [2]

Energia de ativação do mecanismo de ER $E_{ati} = 0,0055 \cdot E_{bind} = 36,366K$

Frequência com que uma partícula oscila no sítio de fissorção $\nu = 4,09 \times 10^{12} \frac{1}{s}$

Energia necessária para dessorver um átomo de *H* do sítio de quimissorção (ligação) $E_{dess} = E_{bind} = 4eV = 46.400K$ [2]

Energia necessária para que um átomo de *H* difunda entre os sítios de quimissorção $E_{diff} = 37.120K$

Energia de ativação do mecanismo de ER $E_{ati} = 0,0055 \cdot E_{bind} = 2.552K$

Frequência com que uma partícula oscila no sítio de quimissorção $\nu = 3,42 \times 10^{13} \frac{1}{s}$

- Energias do *Etino* $C_2H - H$

Energia necessária para dessorver um átomo de *H* do sítio de quimissorção (ligação) ; $E_{dess} = E_{bind} = 5,36eV = 62.176K$ [21]

Energia de Difusão entre os sítios de quimissorção $E_{diff} = 0,8 \cdot E_{dess} = 49.741K$

Energia de ativação do mecanismo de ER ; $E_{ati} = E_{bind} \cdot 0,055 = 3.420K$

Frequência com que uma partícula oscila no sítio de quimissorção

$$\nu = 3,96 \cdot 10^{13} \frac{1}{s}$$

- Energias do *Etileno* $C_2H_3 - H$

Energia de Dessorção (ligação) de um átomo de H do *Etileno* ; $E_{dess} = E_{bind} = 4,64eV = 53.824K$ [21]

Energia de Difusão entre os sítios de quimissorção $E_{diff} = 0,8 \cdot E_{dess} = 43.059K$

Energia de ativação do mecanismo de ER ; $E_{ati} = E_{bind} \cdot 0,055 = 2.960K$

Frequência com que uma partícula oscila no sítio de quimissorção

$$\nu = 3,69 \cdot 10^{13} \frac{1}{s}$$

- Energias do *Metano* $CH_3 - H$

Energia de Dessorção (ligação) de um átomo de H do *Metano* ; $E_{bind} = 4,53eV = 52.548K$ [21]

Energia de Difusão entre os sítios de quimissorção $E_{diff} = 0,8 \cdot E_{dess} = 42.038K$

Energia de ativação do mecanismo de ER ; $E_{ati} = E_{bind} \cdot 0,055 = 2.890K$

Frequência com que uma partícula oscila no sítio de quimissorção

$$\nu = 3,64 \cdot 10^{13} \frac{1}{s}$$