



INSTITUTO DE FÍSICA

Universidade Federal Fluminense

Produção de H_2 na radiólise da água

Natalia Ferreira
natalia@if.uff.br

Orientador: Paulo Roberto Silveira Gomes
paulogom@if.uff.br

Co-orientador: Eduardo Chaves Montenegro
montenegro@if.ufrj.br

Dissertação apresentada ao Curso de Pós Graduação em Física da UFF como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Niterói, fevereiro de 2008.

Agradecimentos

À minha família maravilhosa, desde tios que me deram abrigo, prima de papos alegres e irmã sempre em mutações motivadoras. À *corujice* da minha vó. E principalmente ao carinho e camaradagem dos meus pais, Octavio e Leonor, que além de pais, excelentes, são os maiores entusiastas em tudo na minha vida.

Ao meu namorado Flávio, compreensivo e instigante, fonte da minha inspiração, pelos momentos formidáveis e únicos que temos juntos.

Aos meus amigos, que me proporcionaram momentos de prazer e me consolaram nas adversidades. Em especial à Natalia, amiga de todas as horas, pelos papos 'Natalia e Natalia e a origem de todas as coisas', que me fazem ter certeza que estou no caminho certo.

Ao Paulo pela confiança no meu trabalho, por apostar numa idéia e sustentá-la até o final e, principalmente, pelo apoio em todos os momentos deste trabalho.

À Wania que me ensinou tudo dentro do laboratório, desde onde ficam as gavetas com os materiais até como operar o acelerador. Presente em todos os momentos ela sempre me incentivou e levantou o moral.

Ao Montenegro pela paciência com a qual ele me '*adotou*' como orientada e me ensinou tudo num passo-a-passo de 'faça você mesmo', que me fez aprender de verdade, questionar todos os detalhes e começar a entender como trabalha um pesquisador.

Ao Pedrinho pelo carinho que ele escuta meus pedidos, e constrói as peças com todo esmero.

À 'tropa de elite' do laboratório: Lucas, Vitor, Ana e Toni; que me ajudaram com ótimas idéias e bom humor.

Aos professores da UFRJ que me ajudaram em diversos momentos, como os professores Stenio Dore, Nelson Velho e a professora Ginette.

Ao professor Gerson e à Lúcia do LIFE do Departamento de Química da UFRJ, onde fiz as medidas no RGA, que foram sempre solícitos e contribuíram para este trabalho.

Ao CNPq e à FAPERJ, pelos auxílios concedidos.

Resumo

A proposta deste trabalho é a investigação dos mecanismos de produção de H_2 , hidrogênio molecular, na radiólise da água líquida por prótons.

Uma revisão da literatura disponível sobre a radiólise da água líquida mostra questões em aberto e dados experimentais escassos sobre a radiólise da água líquida por prótons.

Desenvolvemos um aparato experimental novo, que atua ao mesmo tempo como alvo de água líquida, irradiado por um feixe de prótons, e como recipiente que abriga os produtos da radiólise. Apresentamos detalhes da construção e caracterização deste aparato, bem como da metodologia utilizada para irradiação e para medida dos produtos da radiólise.

O conjunto de dados experimentais deste trabalho foi analisado e deixa clara a produção de H_2 durante a realização do experimento, demonstrando o sucesso do aparato construído e da metodologia utilizada.

Abstract

The purpose of this work is to investigate the production mechanism of H_2 , the molecular hydrogen, in the radiolysis of liquid water by proton impact. A review of the available literature about water radiolysis shows some open questions as well as a scarce amount of experimental data.

We developed a new apparatus which is used as a target for liquid water irradiation as well as a recipient to hold the gaseous products of the radiolysis. We show, in detail, how this apparatus was build up and characterized, the methodology used during the irradiation and for the measurements of the gaseous products obtained.

The set of the experimental results obtained in this work was analyzed and clearly shows a large production of H_2 in the experiment.

Sumário

1	Introdução	1
2	Mecanismo de formação de H_2 na radiólise da água	5
2.1	Estrutura molecular da água, ligação na fase líquida e aspectos termodinâmicos	6
2.2	Radiólise da água.	10
2.2.1	Estágio Físico.	12
2.2.2	Estágio Físico-Químico.	16
2.2.3	Estágio Químico	20
3	Montagem Experimental	24
3.1	Recipiente construído	25
3.2	Caracterização do recipiente de água.	27
3.2.1	Primeira fase: Caracterização do recipiente sem água com relação a vazamentos	27
3.2.2	Segunda fase: Caracterização do recipiente com água líquida	28
3.3	Irradiação	31
3.4	Medida do gás residual no recipiente	34
3.4.1	O espectrômetro de massa, RGA	34
3.4.2	Procedimento de medição usando o RGA	37
4	Discussão dos resultados	39
4.1	Medidas de fundo	40
4.2	Número de moléculas medidas	42
4.3	Espectros após a irradiação	46
5	Conclusões	54

Capítulo 1

Introdução

A *radiólise da água*- irradiação da água por partículas ionizantes- é um fenômeno conhecido e estudado há cerca de um século [1]. Hoje o estudo da radiólise da água e de seus produtos está associado a diversas aplicações como biologia, desenvolvimento sustentável e estudos cosmológicos. Dentro deste tema, este trabalho trata do estudo do mecanismo que leva à formação do hidrogênio molecular (H_2) na radiólise da água líquida.

A seguir encontra-se uma breve apresentação dos ambientes onde a formação de H_2 na radiólise da água está presente. Estes estudos motivaram a realização deste trabalho e nos guiaram para a modelagem e construção do aparato experimental.

H_2 como fonte de energia para bactérias

Há bilhões de anos, quando acredita-se que surgiram as primeiras bactérias, o nível de radioatividade da Terra era cerca de 4 vezes maior do que atualmente. Isso se deve à maior quantidade, na época, de elementos radioativos, como Tório, Urânio e Potássio que decaíram com o passar dos anos. A radiação proveniente do decaimento destes elementos é capaz de fazer radiólise na água onde estes elementos estavam imersos. Desta radiólise saíram produtos como o O_2 e H_2 , que num ambiente onde a energia era escassa poderiam ser fonte de vida para bactérias ancestrais [2].

Colônias de bactérias que consomem H_2 habitam atualmente ambientes subaquáticos muito profundos. Propostas sobre a origem deste H_2 englobam a fermentação de outras bactérias e atividades vulcânicas em falhas próximas às colônias. No entanto, estas propostas não são suficientes para explicar a quantidade de hidrogênio que existe desde muito tempo nestes ambientes (período pré - Cambriano, de 4,6 bilhões a 570 milhões de anos atrás). Por isso, alguns estudos começam a levar em consideração a produção do H_2 na radiólise da

água [3].

Atmosfera de Europa

No espaço interestelar existe água, em forma de gelo, e radiação ionizante. Portanto a radiólise da água é um fator presente neste ambiente. Com a chegada da sonda Galileo a Júpiter foi possível analisar a atmosfera de uma de suas luas, *Europa*, um pequeno satélite com tamanho semelhante ao da nossa lua, que tem sua superfície coberta de gelo. Na atmosfera de Europa foi encontrado H_2 [4], que é proveniente do bombardeio de H, S e O, provenientes da magnetosfera de Júpiter, na superfície de gelo do satélite.

Produção de energia limpa

O hidrogênio tem atraído atenção ultimamente como um promissor combustível limpo e eficiente. Seu uso em células a combustível produz grande quantidade de energia, não emite poluentes e libera como resíduo apenas vapor d'água. Além disso, o H_2 é um gás não tóxico, que se dispersa facilmente na atmosfera, diminuindo riscos de acidentes ambientais.

Apesar do hidrogênio ser o elemento mais comum do universo, compondo 75% de sua massa e estando presente em 90% das moléculas, devido ao fato de ser muito reativo ele raramente é encontrado 'sozinho', na forma H_2 , na natureza. As fontes de H_2 são, principalmente, combustíveis fósseis (hidrocarbonetos) e água. A primeira produz gases poluentes e continua sendo uma fonte não desejável para uma energia limpa.

A dissociação da molécula d'água por calor é uma reação desfavorecida termodinamicamente por necessitar de temperaturas $> 2200^{\circ}C$. Apesar disto, a utilização de células catalizadoras de energia solar tem sido objeto de estudo para produção limpa de hidrogênio (ver por exemplo, o projeto Hydrosol [5]). A eletrólise, outra forma de retirar H_2 da água, necessita de energia elétrica prévia e é pouco eficiente. A produção biológica de H_2 , através da respiração de bactérias, é responsável pela maior parte do hidrogênio produzido na natureza.

Com base nas considerações acima, vemos que não existe uma forma eficiente e amplamente adotada como padrão para produção de hidrogênio. Portanto, é interessante considerar a produção de H_2 pela radiólise da água, uma forma limpa de produção, possível de ser otimizada através do conhecimento de seu mecanismo.

Existem alguns trabalhos com o propósito de aumentar a produção do hidrogênio no processo de radiólise. Como fonte de radiação são utilizados rejeitos de reatores nucleares, ou seja, um material que *a priori* seria um fardo para a

sociedade. Os rejeitos ainda ativos irradiam a água, onde estão imersos metais que aumentam a produção de elétrons lentos e por conseguinte a produção de hidrogênio [6].

Irradiação de tecidos biológicos

Outra questão importante ligada à radiólise da água é a interação da radiação com tecidos biológicos, uma vez que esses são compostos basicamente de água. A radiação é amplamente utilizada em tratamentos de câncer (radioterapia), bem como para diagnósticos de tecidos doentes.

A hadronterapia, que consiste na utilização de íons pesados ao invés da tradicional radiação gama e elétrons, surge com grandes vantagens devido à maior precisão na deposição de energia pelos íons. Os íons mais pesados possuem a característica da forte dependência da sua velocidade na taxa de perda de energia, depositando a maior parte da sua energia num trecho bem determinado, o *pico de Bragg*. Esta característica pode poupar os tecidos saudáveis anteriores e posteriores a um tumor [7].

O estudo dos mecanismos envolvidos na radiólise da água pode ajudar a desenvolver técnicas de tratamento e diagnóstico mais precisas e menos prejudiciais aos tecidos saudáveis, principalmente no âmbito dos radicais livres formados pela ionização das moléculas do tecido.

A proposta deste trabalho

Inspirado pelos ambientes acima descritos, este trabalho começa com uma revisão da literatura sobre o fenômeno em questão, feita no capítulo 2. Em seguida é feita uma descrição do aparato experimental desenvolvido e caracterizado, no capítulo 3. Por fim os resultados obtidos são discutidos, no capítulo 4, a fim de concretizar a viabilidade da utilização do aparato construído para a investigação dos mecanismos envolvidos na radiólise da água líquida.

O mecanismo correntemente adotado como principal responsável pela produção de H_2 na radiólise da água envolve reações entre elétrons hidratados.[8] Estas reações estão associadas com a difusão das espécies na fase líquida, já que não há formação de H_2 na irradiação de vapor d'água.

Os fenômenos que ocorrem durante a radiólise na fase líquida da água são complicados e dependem de muitos fatores. Ainda restam questões em aberto sobre tais mecanismos, que são estudados principalmente através de simulações e de métodos químicos indiretos.

Através de dados recentes da literatura de seções de choque de prótons em vapor d'água, fizemos algumas estimativas sobre o número de íons formados

no estágio inicial da radiólise. Estas estimativas se mostraram consistentes com os dados disponíveis, e constituíram a base de uma proposta inicial de investigação. Desejamos estudar a produção de H_2 em função da energia da partícula incidente, ou seja, da sua capacidade de formar íons primários no meio aquoso.

O aparato experimental deve conter água líquida para esta ser irradiada nesta fase. O H_2 é um gás inerte e logo que formado na radiólise pode sair do meio líquido. Por isso este deve ser também um recipiente que reterá o H_2 . O aparato experimental construído é um recipiente com água, com uma janela por onde entra a radiação, lacrado e com um espaço acima da lâmina d'água que abriga o gás residual da radiólise e vapor d'água.

O recipiente desenvolvido é irradiado por um feixe de prótons. O tempo de irradiação, a corrente utilizada e a energia do feixe foram ajustados, com base nos dados da literatura disponível, de forma que pudéssemos produzir uma quantidade de H_2 suficiente para ser medida.

A medida do gás residual do recipiente após a radiólise é feita por um espectrômetro de massa, RGA. Os espectros deixam claro a produção de H_2 na radiólise da água.

Devido à dificuldade de construção do aparato experimental e do desenvolvimento da metodologia, este trabalho se ateve a mostrar sua viabilidade e sua capacidade de produzir e medir o H_2 . Os resultados obtidos são claros e consistentes. Propostas de novos estudos utilizando-se o aparato montado são feitas nesta dissertação e constituem o próximo passo deste trabalho de pesquisa.

Capítulo 2

Mecanismo de formação de H_2 na radiólise da água

Para estudar a formação do H_2 na radiólise da água é necessário montar o cenário onde este mecanismo acontece.

Na água líquida, moléculas de H_2O ligadas por pontes de hidrogênio têm suas ligações constantemente quebradas e se movimentam com velocidade de difusão. A radiólise se dá quando partículas ionizantes entram neste meio. A interação da radiação com a água líquida resulta na formação de várias espécies.

No primeiro momento, a radiação ioniza ou excita as moléculas de água, o que acontece também com a irradiação da água na forma de vapor. Entretanto, a sequência de eventos que descreveremos a seguir só acontece no meio líquido. A presença de íons e elétrons livres no meio aquoso provoca uma série de reações que resulta na formação de outras espécies. Os elétrons termalizam e, devido a sua interação com as moléculas de água do meio, tornam-se elétrons aquosos, ou hidratados. Os íons formados reagem tanto entre si quanto com as moléculas de água do meio, formando novas moléculas.

A radiólise da água líquida envolve grande número de processos que ainda não estão adequadamente estabelecidos. A modelagem destes processos é feita através de simulações, utilizando-se do método de Monte Carlo (MC), e de medidas indiretas. Neste capítulo vamos revisar os dados da literatura e fazer algumas estimativas para a produção de H_2 por prótons, com dados publicados recentemente.

A partir desta visão da radiólise da água líquida, cada um de seus elementos será estudado nos seus aspectos relevantes para o processo de produção de H_2 . Primeiro a molécula de água será revista, a seguir cada estágio da radiólise vai ser visto separadamente, sempre focando na produção de H_2 .

2.1 Estrutura molecular da água, ligação na fase líquida e aspectos termodinâmicos

A água é uma molécula pequena constituída de dois átomos de hidrogênio (muito leves) e um átomo de oxigênio, 16 vezes mais pesado do que cada átomo de H. A forma da molécula de H_2O é um V, com o oxigênio no vértice e um hidrogênio em cada ponta. O ângulo H-O-H é em torno de 105° ; $104,5^\circ$ no vapor d'água e $105,5^\circ$ na água líquida; o ângulo aumenta na água líquida por causa das pontes de hidrogênio.

A atração que o átomo de oxigênio exerce sobre os elétrons da molécula é significativamente maior do que a atração exercida pelos hidrogênios. Por causa desta diferença, a função de onda dos elétrons fica mais densa próxima ao oxigênio e menos densa próxima aos hidrogênios. Esta configuração leva a uma densidade de carga negativa perto do O e positiva perto dos H's. Por isso a molécula d'água é uma molécula *polar*. Esta polaridade tem um papel essencial na formação do elétron aquoso.

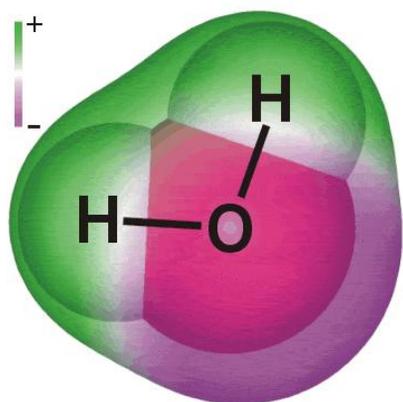


Figura 2.1: Esquema da distribuição de cargas na molécula de água. Figura retirada da referência [9].

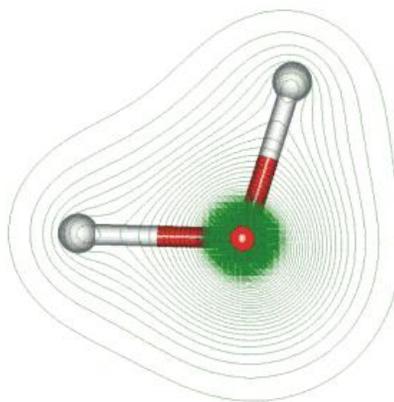


Figura 2.2: Ilustração da densidade eletrônica da molécula de água. Figura retirada da referência [9].

Orbitais Moleculares

A molécula de água pertence ao grupo de simetria C_{2v} , ou seja, possui simetria em relação à rotação de π em torno de seu eixo principal e simetria de reflexão em relação aos dois planos espelho σ_v e σ'_v (ver figura 2.3). Esta simetria é fundamental para construção dos orbitais moleculares.

A notação dos orbitais moleculares da água deriva do grupo de simetria C_{2v} . Cada *orbital atômico* possui uma simetria em torno do eixo principal e

em torno dos eixos espelho. A superposição dos orbitais atômicos do oxigênio e do hidrogênio ocorrerá entre orbitais de mesma simetria. Assim os orbitais moleculares que se formarão têm simetria de acordo com o grupo C_{2v} e serão rotulados de acordo com a convenção deste grupo.

O primeiro rótulo se ocupa da simetria em relação a uma rotação de π em torno do eixo principal (operação de simetria C_2). Quando a função de onda tem o mesmo sinal após a rotação, este orbital é rotulado "a"; já se a função de onda troca de sinal ele tem simetria "b". O número subscrito, 1 ou 2, está relacionado com a reflexão no plano espelho σ_v : se o sinal da função de onda não se altera a simetria do orbital recebe o subscrito 1, caso contrário recebe o subscrito 2.

Esta convenção está descrita na tabela de caracteres do grupo de simetria C_{2v} na figura 2.4. A tabela mostra o sinal da função de onda após a operação de simetria, sendo +1 caso não haja mudança de sinal e -1 no caso contrário. A operação 'E' é a operação de simetria da identidade.

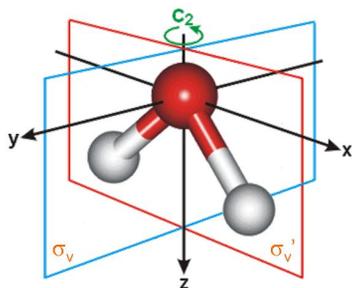


Figura 2.3: Eixos de simetria da molécula de água. C_2 , eixo principal, σ_v e σ_v' , planos espelho. Figura retirada da referência [9].

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	Bases comuns de representação	
a_1	1	1	1	1	z	z^2, y^2, x^2
a_2	1	1	-1	-1		xy
b_1	1	-1	1	-1	x	xz
b_2	1	-1	-1	1	y	yz

Figura 2.4: Tabela de caracteres do grupo de simetria C_{2v} , a partir da qual será construída a notação dos orbitais moleculares da água.

Para construir os orbitais moleculares, primeiro observamos a simetria dos orbitais atômicos individualmente. O oxigênio possui oito elétrons distribuídos em cinco orbitais $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. O orbital $1s$ faz parte do caroço do oxigênio, por isso praticamente não participa da ligação da molécula. Os orbitais $2s$ e $2p_z$ têm simetria a_1 , o orbital $2p_y$ tem simetria b_2 e o orbital $2p_x$ tem simetria b_1 .

Cada hidrogênio possui um orbital $1s$. A combinação linear destas duas funções de onda com as funções de onda dos orbitais do oxigênio vai contribuir para a ligação da molécula. Quando as funções de onda dos dois hidrogênios tiverem o mesmo sinal, o sistema terá simetria a_1 , quando as funções de onda

tiverem sinais opostos o sistema terá simetria b_2 .

Os orbitais moleculares são formados pela superposição dos orbitais atômicos de mesma simetria. Assim sendo, os dois orbitais do oxigênio de simetria a_1 se superpõem com o orbital dos dois hidrogênios que têm simetria a_1 formando dois orbitais com simetria a_1 . O mesmo acontece com os orbitais atômicos com simetria b_2 , que formam um orbital molecular com simetria b_2 . O orbital do oxigênio com simetria b_1 não se superpõe com os orbitais dos hidrogênios pois estes não têm a mesma simetria. Por isso o orbital molecular $1b_1$ associado ao orbital $2p_x$ do oxigênio não contribui para a ligação da molécula.

Para diferenciar entre os orbitais de mesma simetria, os orbitais são numerados da menor para maior energia seguindo a notação $1a_1$, $2a_1$ e $3a_1$. O orbital $1a_1$ tem menor energia do que o orbital $2a_1$ e assim sucessivamente.

O orbital $1b_1$ tem um par isolado de elétrons (*lone pair*), que é responsável pela ligação entre as moléculas por pontes de hidrogênio, como será descrito mais adiante.

Na figura 2.5 é possível observar a forma dos orbitais moleculares da água e suas simetrias. A diferença de cor indica diferença no sinal da função de onda.

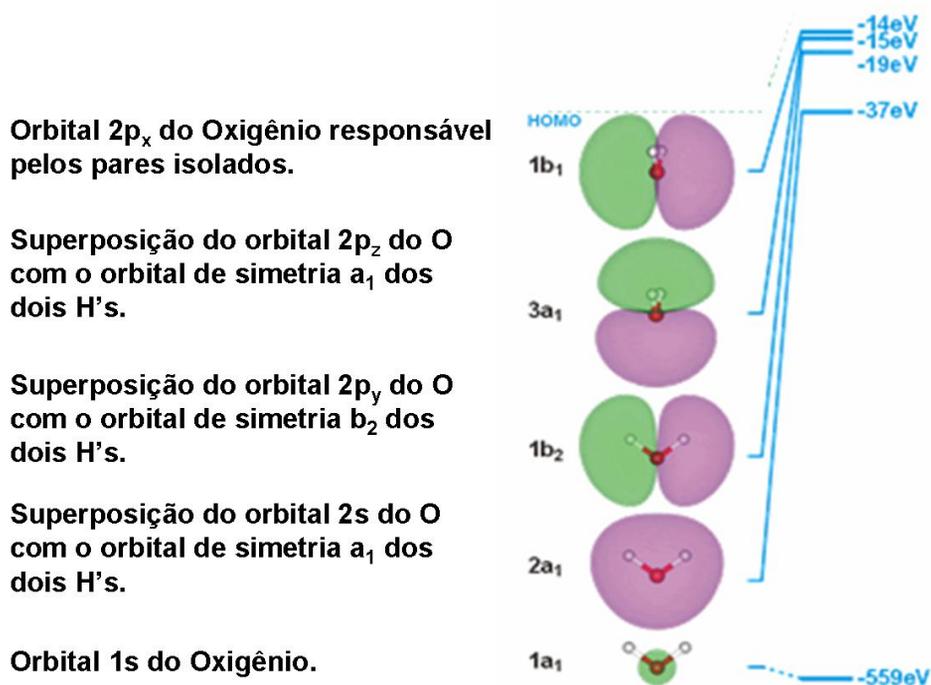


Figura 2.5: Ilustração dos orbitais eletrônicos da molécula de água. Figura composta a partir da referência [9].

Água líquida, pontes de hidrogênio

O orbital molecular $1b_1$ é o principal responsável pelas pontes de hidrogênio. Os elétrons que ocupam este orbital não fazem parte da ligação da molécula e constituem um par isolado de elétrons (*lone pair*). Estes elétrons ficam mais próximos ao oxigênio, pois o orbital $1b_1$ é um orbital essencialmente do oxigênio, gerando assim uma densidade de cargas negativa. Já na região próxima aos átomos de hidrogênio a densidade de cargas é positiva, pois estes compartilham seus elétrons com o átomo de oxigênio nos orbitais moleculares que ficam mais próximos do oxigênio.

Esta distribuição de cargas permite que os elétrons do par isolado, próximos ao oxigênio de uma molécula de água, atraiam átomos de hidrogênio de outra molécula. Esta ligação é chamada *ponte de hidrogênio*. É uma ligação bem mais fraca do que a ligação covalente, responsável pela ligação da molécula de água, mas é forte o suficiente para manter a coesão das moléculas na fase líquida.

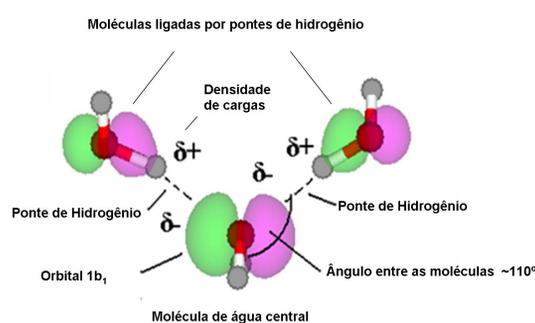


Figura 2.6: Formação das pontes de hidrogênio na água líquida. Figura composta a partir da referência [9].

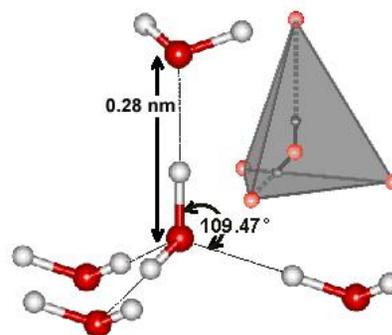


Figura 2.7: Organização das pontes de hidrogênio na água líquida. Figura retirada da referência [9].

Cada molécula de H_2O é capaz de se ligar a quatro outras via pontes de hidrogênio. Estas ligações são constantemente quebradas, cerca de trilhões de vezes por segundo. Quando há uma quebra, o sistema, que é cooperativo, tende a se reorganizar formando novas pontes. A formação de pontes ocorre de maneira aleatória e a estrutura de moléculas ligadas tem forma tetraédrica.

A água líquida contém a mais densa ponte de hidrogênio de todos os solventes e essa estrutura é responsável por suas características peculiares, ponto de ebulição relativamente alto, alta viscosidade e a capacidade de ambientar células vivas.

Diagrama de fase e pressão de vapor

Das propriedades macroscópicas da água, os aspectos mais relevantes para este trabalho levam em conta seu diagrama de fases e a pressão de vapor, que será melhor discutida no capítulo 3 juntamente com a descrição do processo que envolve o equilíbrio líquido - vapor.

O diagrama de fases mostra a transição entre as fases sólida (gelo), líquida e gasosa (vapor da água) em função da pressão e da temperatura. Cada curva delinea o limiar entre as fases, onde há condições para que as fases coexistam. No ponto triplo, as três fases, gelo, líquido e vapor - coexistem. Para pressões abaixo do ponto triplo não há água líquida, apenas gelo e vapor.

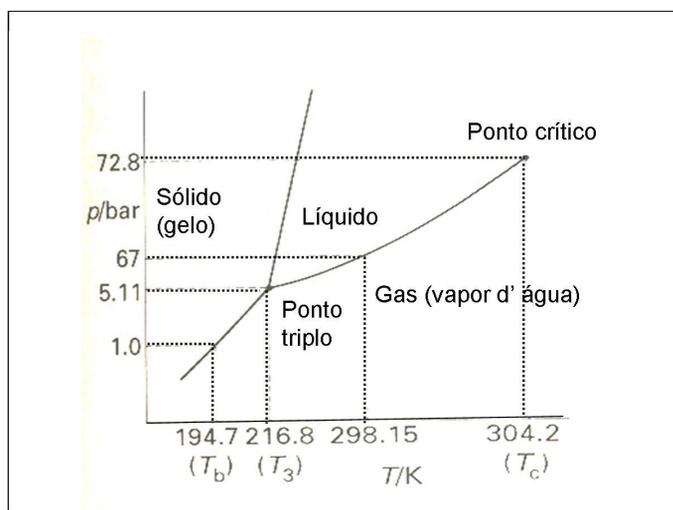


Figura 2.8: Diagrama de fases da água. Figura retirada da referência [10].

No experimento proposto, vamos trabalhar com a água em pressões baixas, na região próxima ao ponto triplo e a temperatura ambiente.

O sistema utilizado consiste em um recipiente selado, onde há apenas água e vapor d'água. Quando o vapor e o líquido de uma dada substância estão lacrados em um ambiente, o sistema tende a um equilíbrio líquido-vapor que ocorre quando o número de moléculas que se torna líquida é igual ao número de moléculas que se torna vapor. Quando isto acontece a pressão do sistema é a *pressão de vapor*.

2.2 Radiólise da água.

É denominado radiólise da água o processo no qual partículas ionizantes penetram na água interagindo com esta e dando origem aos produtos radiolíticos. A interação com a água vai depender do caráter da radiação, do tipo de partícula

e da energia de incidência.

A radiólise da água líquida é dividida em três estágios: o estágio *Físico*, no qual a radiação ioniza e excita as moléculas de água ; o estágio *Físico-Químico* onde as moléculas da água que interagiram com a radiação formam produtos secundários que se distribuem ao longo da trajetória do feixe; e o último estágio, *Químico*, onde os produtos difundem pelo meio e reagem produzindo produtos mais estáveis que acabam por ficar distribuídos de forma homogênea pelo meio. Veja a tabela da figura 2.9.

Estágios da Radiólise da água.	Tempo	Ação
Físico	0 – 10 ⁻¹⁵ s	Irradiação - ionização e excitação das moléculas.
Físico-Químico	10 ⁻¹⁵ –10 ⁻¹² s	Termalização ou hidratação dos elétrons ejetados, dissociação das moléculas excitadas.
Químico	10 ⁻¹² – 10 ⁻⁶ s	Difusão das espécies no meio, reações químicas.

Figura 2.9: Tabela que descreve os estágios da radiólise da água.

A radiólise da água, bem como a formação de seus produtos, é um processo ainda em estudo e com questões em aberto. As pesquisas nesta área são feitas principalmente através de simulações de Monte Carlo [11, 12, 13, 14] e a utilização de reagentes químicos que investigam os mecanismos e os produtos formados de maneira indireta [8, 15, 16].

As simulações de Monte Carlo são feitas separando os estágios descritos acima e simulando a evolução do sistema passo-a-passo no tempo. As espécies formadas no caminho da radiação se difundem pelo meio e têm probabilidade de reagir ou entre elas ou com moléculas de água do meio. As constantes de reação são de certa forma bem conhecidas, e as probabilidades de reação estão com essas relacionadas. O número de produtos radiolíticos gerados é denominado *G*, que é dado em número de moléculas produzidas por 100 eV de energia depositada.

Nos experimentos onde o tratamento químico é utilizado, a água é irradiada na presença de *scavengers*, que são 'seqüestradores' de moléculas específicas, ou seja, são moléculas que reagem rapidamente com alguns produtos selecionados da radiólise. Para cada produto, é possível obter um *scavenger* que venha a reagir com este a fim de neutralizá-lo e retirá-lo do processo. Os *scavengers*,

quando utilizados em produtos percursores de outros, permitem relacionar a produção de uma determinada molécula com outra.

No caso do H_2 , seu principal precursor é o e_{aq}^- (elétron aquoso ou hidratado) e, quando este é retirado do processo pelos *scavengers*, a produção de H_2 diminui bruscamente [16].

É possível ter uma visão qualitativa do mecanismo da radiólise da água delimitando temporalmente cada um dos estágios descritos acima.

2.2.1 Estágio Físico.

O primeiro estágio, denominado Físico, diz respeito à passagem da radiação pelo meio. Por simplicidade será descrita a irradiação por um feixe de prótons. A radiólise da água, porém, ocorre sempre que esta recebe qualquer radiação ionizante: elétrons, fótons, partículas alfa ou íons pesados em geral.

A faixa de energia que pretendemos investigar neste trabalho vai até alguns poucos MeV; portanto reações nucleares não precisam ser consideradas. A passagem do feixe pela água produz interações dos prótons com a estrutura eletrônica das moléculas de água. Os processos primários que podem ocorrer são a ionização da molécula ou sua excitação. A captura eletrônica contribui apenas no final da trajetória do íon (*track*), quando este tem baixa energia.

Esses processos podem levar à dissociação da molécula e à ejeção de elétrons secundários, o que ocorrerá no estágio Físico-Químico.

Para fazer uma estimativa de número de íons formados no estágio Físico usaremos dados da irradiação de vapor d'água por prótons. Estes dados podem ser utilizados neste estágio, pois só dizem respeito à interação da radiação com as moléculas de água, e não levam em conta a difusão dos produtos. Os níveis eletrônicos da água nas duas fases são essencialmente os mesmos e, por isso, as seções de choque também são as mesmas.

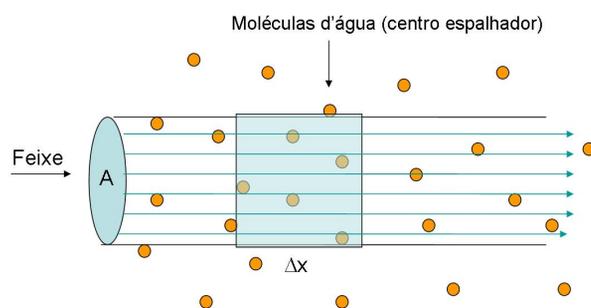


Figura 2.10: Feixe de prótons incidindo sobre a água.

O número de íons formados durante a ionização da água pode ser estimado da seguinte forma (ver figura 2.10). O feixe de prótons de área A , incide sobre a água e, num dado comprimento Δx , o número de ionizações depende da seção de choque de ionização de prótons na água, σ , e do número de centros espalhadores (número de moléculas por cm^3 (n) multiplicado pela área (A) e pelo Δx), dividido pela área total de abrangência do feixe:

$$\Delta N_{ions} = \frac{\sigma n A \Delta x}{A} = \sigma n \Delta x \quad (2.1)$$

O número de moléculas de água por cm^3 é calculado através da densidade da água. Fazendo a substituição numérica e passando os comprimentos para nm e a seção de choque para Mb (Mega barn = $10^{-18} cm^2$), temos,

$$\Delta N_{ions} = \frac{6,02 \times 10^{-2}}{18} \sigma (Mb) \Delta x (nm) \approx \frac{1}{300} \sigma (Mb) \Delta x (nm) \quad (2.2)$$

Desejamos trabalhar com o número de íons por energia depositada e para isto dividimos ambos os lados da equação 2.2 por Δx :

$$\frac{\Delta N_{ions}}{\Delta x} = \frac{\sigma (Mb)}{300} \quad (2.3)$$

Considerando que

$$\frac{\Delta N_{ions}}{\Delta x} = \frac{\Delta N_{ions}}{\Delta E} \frac{\Delta E}{\Delta x}, \quad (2.4)$$

então:

$$\frac{\Delta N_{ions}}{\Delta E} = \frac{\frac{\Delta N_{ions}}{\Delta x}}{\frac{\Delta E}{\Delta x}}, \quad (2.5)$$

onde $\frac{\Delta E}{\Delta x}$ é o poder de frenamento (*stopping power*) de prótons na água.

Através do stopping power e da seção de choque de íons produzidos por prótons na água podemos ter uma estimativa de quantos íons são produzidos durante a irradiação por unidade de energia depositada. A notação de $G(\text{ions})$ vai ser utilizada para fins de comparação com outros dados da literatura. O parâmetro G é definido como o número de produtos (moléculas, átomos ou

íons) produzido por eV de energia depositada. É o que chamamos inicialmente de $\frac{\Delta N_{ions}}{\Delta E}$.

$$G(ions) = \frac{1}{3} \frac{\sigma(Mb)}{\frac{dE}{dx}(eV/nm)} \quad (2.6)$$

O *stopping power* de prótons na água líquida é conhecido [17], podendo ser visto na figura 2.11. A perda de energia é aproximadamente proporcional ao inverso da energia do próton depois do *pico de Bragg*, que é o trecho onde o próton deposita a maior parte de sua energia (em torno de 100 keV).

O próton penetra na água com uma dada energia que vai sendo perdida de modo que, quanto mais ele perde energia, mais ele deposita nos próximos passos. Quando a energia restante é da ordem de 100 keV, o próton deposita quase toda sua energia numa pequena região que é a mais atingida pela radiação, a região do pico de Bragg.

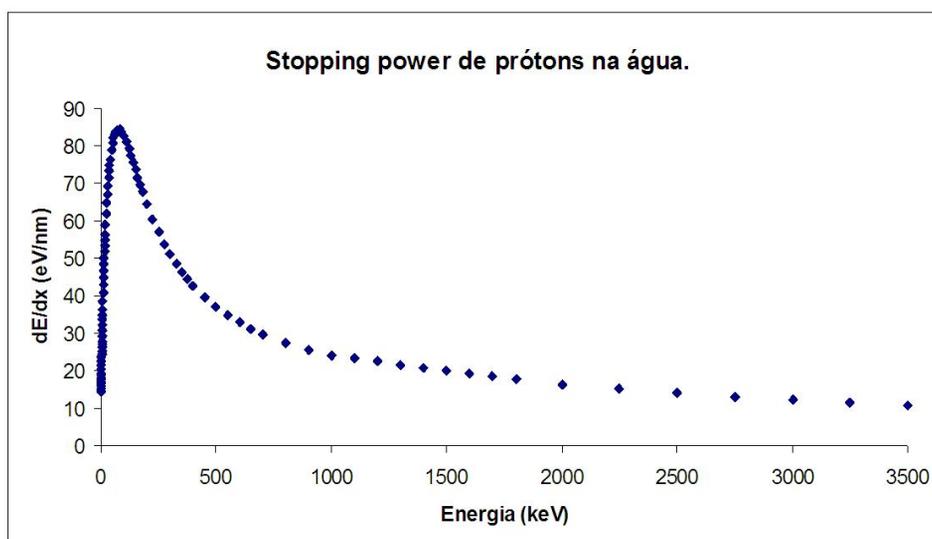


Figura 2.11: *Stopping power* de prótons na água líquida. O pico de Bragg fica em torno de 100 keV e é a região onde há o maior depósito de energia. Dados retirados da referência [17].

Já a seção de choque para produção de íons na irradiação da água por prótons é um assunto com dados mais escassos e os utilizados para as nossas estimativas vêm de uma publicação recente, de 2007 [18], para vapor d'água.

Na referência [18], o vapor d'água é irradiado por um feixe de prótons e os íons formados nesta interação são medidos por um espectrômetro de massa de

tempo de vôo.

A seção de choque para formação de íons é a soma das seções de choque de produção de todos os íons produzidos no processo. O número de íons gerados é igual ao número de elétrons ejetados, que são imersos no meio e quando termalizam tornam se percursores de produtos da radiólise, principalmente do H_2 .

Usando as equações acima para o cálculo de $G(\text{ions})$ e as seções de choque medidas na referência [18], construímos um gráfico com o número estimado de íons primários gerados na radiólise da água líquida. No gráfico da figura 2.12 podemos notar que o número de íons gerados por eV diminui com o aumento da energia e tende a ficar constante em altas energias. Isto ocorre porque tanto a seção de choque de prótons na água quanto o *stopping power* são aproximadamente proporcionais ao inverso da energia do próton.

Esta estimativa é feita para a primeira fase do processo, antes das dissociações, das desexcitações e da termalização dos elétrons. Estes dados devem ser utilizados para inicializar a simulação da difusão das espécies.

O H_2 é fruto de interações com elétrons hidratados que são provenientes de elétrons livres. Por sua vez, o número de elétrons ejetados é diretamente proporcional ao número de íons formados. O número de elétrons livres, formados na ionização, difere muito pouco do número de íons formados, a diferença vindo da captura de elétrons pelas moléculas d'água, que é baixa [13]. Assim o número de íons produzidos deve ser um limite superior para produção de H_2 , e o $G(H_2)$ ao final do processo deve ser sensível ao número de íons produzidos no estágio Físico.

No gráfico da figura 2.12 esboçamos uma comparação. O número de íons produzidos no estágio Físico, calculado neste trabalho através da seções de choque da referência [18], está em preto; a produção de H_2 no fim do processo, $G(H_2)$ obtidos por meio de: simulações de Monte Carlo de Gervais e Galassi, em vermelho [19], valores calculados num trabalho experimental por Pastina e LaVerne [15], em azul, simulações de Monte Carlo da referência [14] em verde, e simulações de MC da referência [11], em rosa.

O gráfico mostra a tendência da formação de íons diminuir com a energia, mas pode-se observar claramente que existem poucos dados na literatura para que se possa estabelecer a dependência de $G(H_2)$ com a energia do próton. Também é fato que as simulações são consistentes com os poucos dados experimentais, e que as nossas estimativas também se aproximam a estes para altas energias.

Como os dados da seção de choque são recentes, não foram utilizados nas

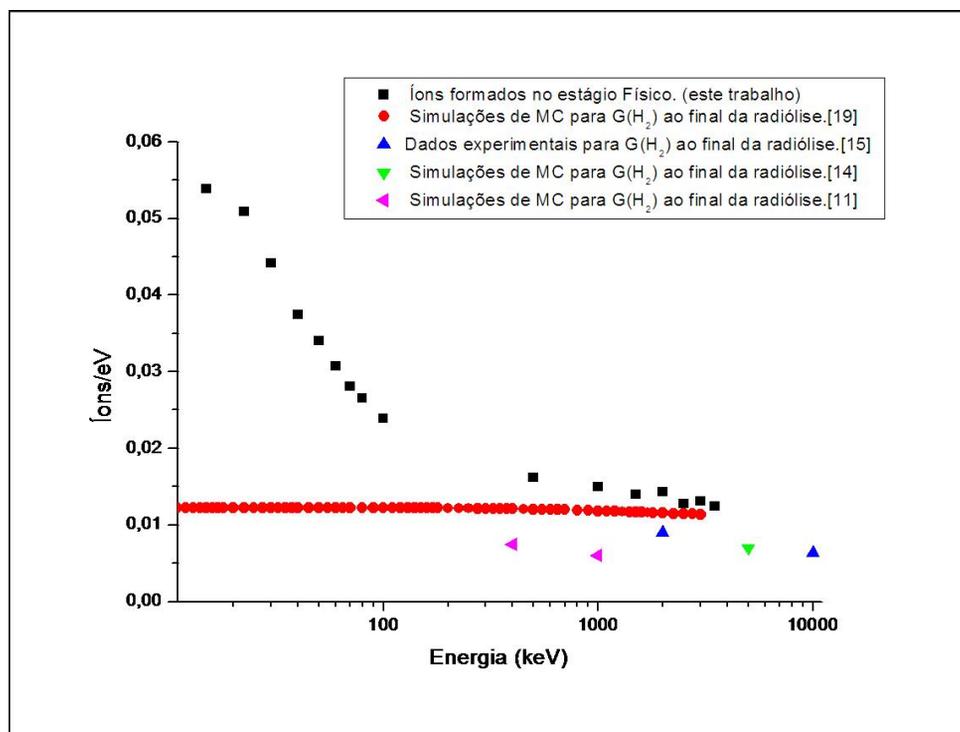


Figura 2.12: Comparação entre o número estimado de íons formados no estágio Físico, com simulações de Monte Carlo e dados experimentais. (ver texto)

simulações de MC atualmente disponíveis. Nossa intenção, na continuidade deste trabalho, é estudar a dependência da formação de H_2 com relação à energia da partícula incidente, levando em conta o número de íons formados no estágio Físico e comparando com a formação final de moléculas de H_2 .

Ao final do estágio Físico ($t \approx 10^{-16}$ s) os produtos da interação da radiação com as moléculas de água se distribuem ao longo da trajetória do feixe. Estas espécies são H_2O^{+*} (grande maioria), H_2O^* , molécula excitada, H_2O^- , molécula que capturou um elétron, e elétrons livres ainda não termalizados.

2.2.2 Estágio Físico-Químico.

As espécies formadas no estágio Físico têm probabilidade de dissociar-se e começam a se difundir pela água líquida.

Moléculas ionizadas

A molécula é ionizada quando sua interação com a irradiação resulta na ejeção de um elétron de seus orbitais moleculares. Dependendo do nível de energia do orbital do qual este elétron for ejetado, a molécula pode se dissociar, ou mesmo ejetar outro elétron (efeito Auger).

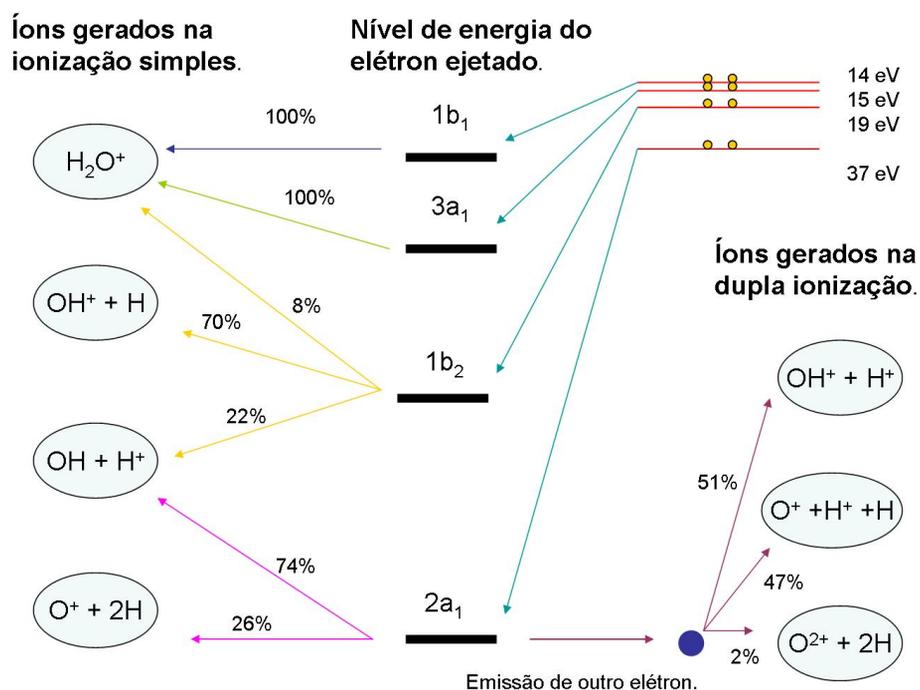
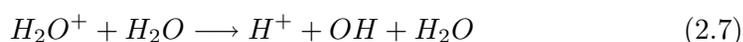


Figura 2.13: Esquema da ionização da molécula de água, dissociação e ejeção de outro elétron(Auger). Esquema montado a partir das referências [20, 18].

No diagrama da figura 2.13 podemos observar a probabilidade relativa destes eventos.

Depois da molécula se reorganizar energeticamente, seja pela dissociação ou pela ejeção de um segundo elétron via efeito Auger, novas espécies são formadas e se difundem pelo meio. As novas espécies são: H_2O^+ , H^+ , OH^+ e O^+ . Alguns desses íons reagem rapidamente no meio aquoso.

A molécula H_2O^+ tem um período de vida curto antes da ocorrência de transferência de prótons entre as moléculas, como mostra a equação 2.7.



Os íons OH^+ também reagem rapidamente com as moléculas de água do meio formando H_2O_2 , segundo a equação 2.8



Os íons de oxigênio atômico O^+ capturam elétrons e se neutralizam tornando-se O.

Elétrons

Os elétrons acabam por se termalizar formando elétrons hidratados, ou elétrons aquosos (e_{aq}^-). Este processo ocorre por causa da carga negativa do elétron e da natureza polar das moléculas de água.

Quando o elétron trafega pela água líquida, as moléculas de água tendem a se alinhar ao elétron por atração eletrostática. O elétron passa então a trafegar pela água líquida envolto por moléculas d'água que estão ligadas a este de forma coesa, resultando em um livre caminho médio da mesma ordem do de moléculas como o OH. Cada elétron hidratado pode envolver em média 7 moléculas de água [21] que difundem pelo meio ligadas ao elétron na chamada primeira zona de hidratação, outras moléculas mais distantes acabam se alinhando ao sistema por um tempo, formando a segunda zona de hidratação.

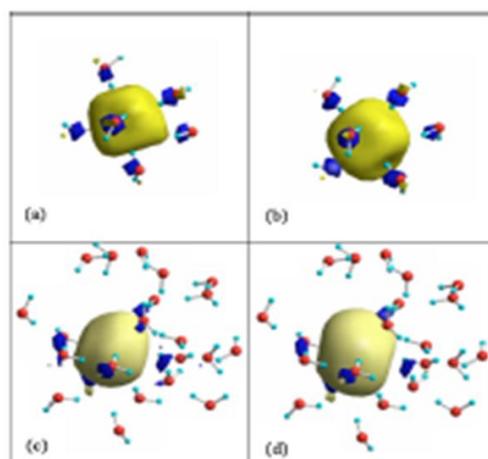


Figura 2.14: Figura retirada da referência [21], que mostra um esquema do e_{aq}^- feito através de simulações de Monte Carlo. a) e b) correspondem a primeira zona de hidratação, c) e d) correspondem a segunda zona de hidratação.

O e_{aq}^- é uma espécie reativa e por isso tem um caráter transiente, ou seja, existe por um curto período de tempo, reagindo com outras espécies do meio e se extinguindo. Apesar disto esta é uma espécie que já foi medida e modelada.

Moléculas excitadas

No caso da excitação da molécula de água, a desexcitação não produz íons, mas moléculas neutras que vão também reagir no processo de difusão. As formas e probabilidades relativas de desexcitação da molécula de água estão na figura 2.15 obtida a partir da referência [13].

A quantidade de moléculas excitadas é muito menor do que a quantidade de

moléculas ionizadas. Desta forma a desexcitação contribui muito pouco para a formação dos produtos presentes no final do estágio Físico-Químico.

Produtos formados pela desexcitação da molécula d'água, H ₂ O*.	Probabilidade relativa de formação dos produtos.
H + OH	55%
H ₂ O	30,6%
H ₂ O ⁺ + e ⁻	12,6%
2H + O	1%
H ₂ + O	0,8%

Figura 2.15: Produtos da desexcitação da molécula de água. A probabilidade relativa de formação de cada produto está ligada com o orbital excitado, já considerando a probabilidade de excitar o dado orbital.

Produtos finais do estágio Físico - Químico

G (moléculas/100eV)	OH	e ⁻ _{aq}	H ⁺	H ₂	H ₂ O ₂	OH ⁻	O	Total por canal de colisão.
Ionização	5,24	5,19	5,27		0,01			15,71
Excitação	0,61	0,11	0,11	0,52	0,01		0,01	1,37
Recombinação	0,11			0,2	0,04			0,35
Captura eletônica	0,08			0,08		0,08	0,05	0,291
Total por espécie	6,04	5,3	5,38	0,8	0,06	0,08	0,06	17,721

Figura 2.16: G (em moléculas por 100 eV) das espécies presentes ao final do estágio Físico-Químico, dados retirados da referência [13].

Ao final do estágio Físico-Químico a proporção de cada espécie por 100 eV de energia depositada $G(\text{espécie})$ deve ser essencialmente independente da energia e da natureza da partícula incidente. Isso ocorre porque, uma vez que os íons foram formados, as reações que se sucedem independem da interação com a radiação, pois são reações que levam em conta apenas o número de espécies iniciais e sua interação no meio aquoso.

Na tabela da figura 2.16 podemos ver o G de cada espécie ao final do estágio Físico, segundo a referência [13], para elétrons de 150 keV na água líquida.

Estes dados são igualmente válidos para prótons de alta velocidade (≈ 250 MeV). Deve-se notar a alta quantidade de espécies transientes como, e_{aq}^- e OH e a baixa quantidade de espécies finais como H_2 e H_2O_2 . Isso se dá porque as espécies transientes ainda não reagiram neste estágio.

2.2.3 Estágio Químico

A interação entre as espécies formadas no estágio Físico-Químico vai depender dos fatores: número de espécies, livre caminho médio das espécies e a taxa de reação entre elas. O número de reações químicas que pode ocorrer neste estágio é grande e, por simplicidade, veremos apenas as reações que estão envolvidas, de certa forma, na produção de H_2 . Na tabela da figura 2.17 listamos as principais reações que envolvem o e_{aq}^- e a formação de H_2 .

Reação	Produto	Constante de reação k ($10^{10} \text{dm}^3/\text{mol.s}$)
1) $OH + OH \longrightarrow$	H_2O_2	0,6
2) $OH + H \longrightarrow$	H_2O	2,5
3) $OH + e_{aq}^- \longrightarrow$	OH^-	2
4) $e_{aq}^- + e_{aq}^- \longrightarrow$	$H_2 + 2OH^-$	0,55
5) $e_{aq}^- + H \longrightarrow$	$H_2 + OH^-$	2,5
6) $e_{aq}^- + H^+ \longrightarrow$	H	1,7
7) $e_{aq}^- + H_2O_2 \longrightarrow$	$OH + OH^-$	1,1
8) $H + H \longrightarrow$	H_2	1
9) $H + H_2O_2 \longrightarrow$	OH	0,01
10) $H^+ + OH^- \longrightarrow$	H_2O	10

Figura 2.17: Reações entre as espécies presentes no início do estágio Químico. Dados retirados da referência [11].

As reações que envolvem OH e H_2O_2 foram mostradas porque estas moléculas interagem com os e_{aq}^- do meio formando outras espécies que não o H_2 e, por isso, elas podem ser encaradas como *scavengers* do e_{aq}^- e competem com a formação do H_2 .

As reações 4, 5 e 8 são responsáveis pela formação do H_2 . A reação 8 é a menos provável, devido à baixa concentração de H's livres no meio. Além disso a probabilidade de dois H's encontrarem-se no meio aquoso para reagirem

é baixa sendo muito mais provável que eles reajam com o e_{aq}^- ou com o OH , mais abundantes no meio.

A quantidade de elétrons hidratados no meio é grande, por isso a probabilidade de um encontro de elétrons hidratados para a formação de H_2 (4) é significativa. A reação 5 tem uma taxa de reação alta. Mas devido à menor quantidade de H's no meio, as reações 4 e 5 competem com probabilidades semelhantes. A figura 2.18 mostra a competição entre os mecanismos que produzem o H_2 .

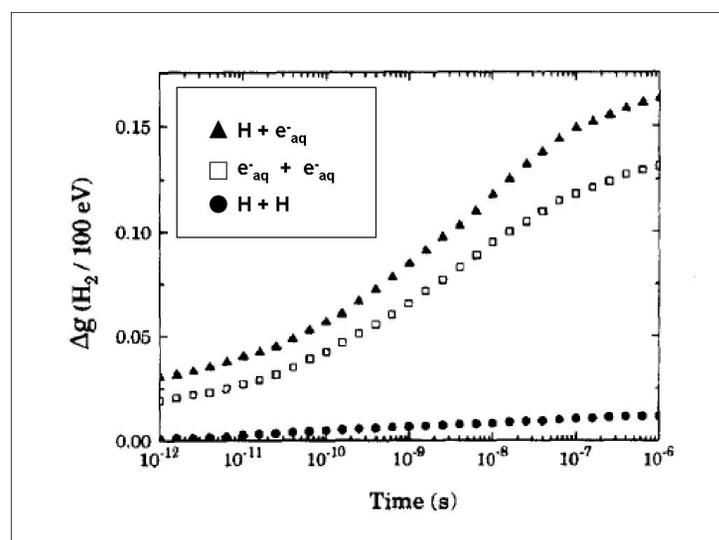


Figura 2.18: Reações que produzem H_2 . Figura retirada da referência [14].

No trabalho de simulações de Monte Carlo da referência [14] é descrita a dependência da produção de e_{aq}^- e de H_2 com o tempo, sendo possível identificar o e_{aq}^- como sendo o principal responsável pela produção do H_2 . Como mostrado na figura 2.19.

As reações entre os e_{aq}^- são os mecanismos geralmente adotados para a produção de H_2 na radiólise da água líquida. Este mecanismo é responsável por pelo menos 67% do H_2 produzido [8]. Os dados experimentais, porém, mostram uma quantidade maior do $G(H_2)$ do que as simulações de MC que apenas consideram estes mecanismos.

Alguns trabalhos experimentais investigam diretamente o elétron hidratado como precursor do H_2 . Nestes trabalhos a água é ionizada na presença de *scavengers* que retiram o e_{aq}^- do processo, sendo o $G(H_2)$ medido ao fim de todos os estágios.

O $G(H_2)$ cai bruscamente quando os e_{aq}^- são removidos do processo. No entanto, mesmo quando praticamente todo o e_{aq}^- é retirado pelos *scavengers*, há formação de H_2 . A quantidade observada de H_2 é grande para ser atribuída

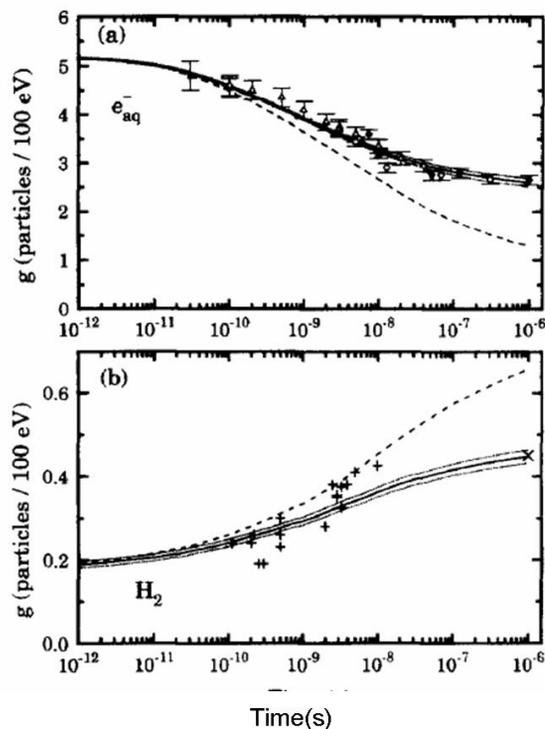
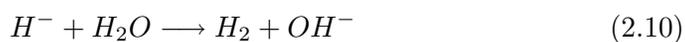


Figura 2.19: $G(H_2)$ e $G(e_{aq}^-)$ em função do tempo no estágio Químico. Figuras retiradas da referência [14].

unicamente à reação 8.

O H_2 produzido independente dos e_{aq}^- deve ser fruto de interação entre outras espécies, ou dos precursores do e_{aq}^- , os elétrons livres, antes de termalizarem. As referências [8, 16] estudam a produção de H_2 não proveniente dos e_{aq}^- e propõem o seguinte mecanismo de recombinação de segunda ordem, que poderia ser responsável por esta produção:



O mecanismo acima proposto envolve o precursor do e_{aq}^- , o elétron livre. A molécula de água captura um elétron livre e se dissocia em seguida. Nas referências [8, 16], este mecanismo foi investigado usando *scavengers* para os elétrons livres, que retiravam este e evitavam a formação de e_{aq}^- . Nestas condições o $G(H_2)$ chegou praticamente a zero quando os elétrons livres foram retirados do processo.

A inclusão deste mecanismo no processo de formação do H_2 muda o $G(H_2)$ final e se adapta melhor aos dados experimentais que mostram um $G(H_2)$ maior do que as simulações de Monte Carlo prevêem. Este mecanismo, porém, ainda está sendo estudado e analisado pelo grupo de LaVerne e seus colaboradores [8, 16].

Ao final do estágio Químico a quantidade de espécies transientes, como e_{aq}^- e OH é muito menor do que o número de produtos finais, como H_2 e H_2O_2 . Os produtos radiolíticos gasosos, como o H_2 , podem deixar a água e ir para a atmosfera. As espécies que permanecem no meio líquido se distribuem homogeneamente ao longo do *track* dos prótons.

Com esta visão geral dos mecanismos que ditam a produção de H_2 na radiólise da água, partimos para a construção da montagem experimental. O aparato construído mede o H_2 ao final de todos os estágios.

Capítulo 3

Montagem Experimental

Neste capítulo serão descritas a construção do aparato experimental, a metodologia utilizada durante a irradiação e as medidas realizadas. O aparato experimental foi construído com o propósito de funcionar como um 'alvo' de água líquida e como recipiente que abriga o H_2 produzido.

A dificuldade para a construção deste aparato está na necessidade de trabalhar com a água na fase líquida. Por isto nos concentramos, nesta fase inicial, na caracterização do aparato e no desenvolvimento de uma metodologia ideal para a medida do H_2 produzido na radiólise da água líquida.

O aparato experimental teve algumas outras formas até que chegássemos à construção final. Neste desenvolvimento nos deparamos com problemas diversos que foram investigados e resolvidos. A caracterização nos permitiu utilizar o aparato da melhor forma possível para realizar a experiência.

Durante a irradiação da água temos o controle da quantidade de radiação que incide sobre a água, e é possível estimar a quantidade de íons gerados. Depois da irradiação, que dura cerca 2 horas, mede-se o H_2 que permanece no recipiente em num espectrômetro de massa, obtendo-se da análise dessas medidas o $G(H_2)$ ao final de todos os estágios que compõem a radiólise da água.

3.1 Recipiente construído

A água a ser irradiada na fase líquida é colocada em um recipiente de vidro (pyrex) com duas entradas metálicas coladas no vidro. A entrada superior é utilizada para a retirada do ar e fica conectada a uma bomba mecânica. A entrada lateral fica imersa na água e em sua interface com o exterior há uma janela de Mylar aluminizado, por onde passa o feixe de prótons (ver as figuras 3.1 e 3.2).

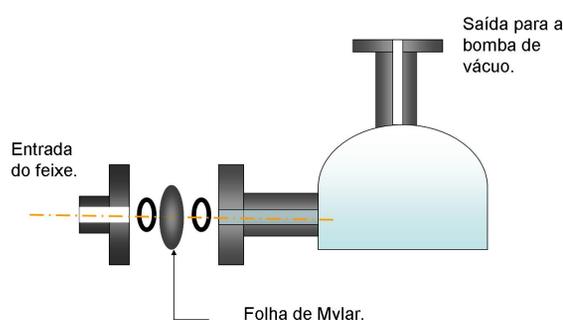


Figura 3.1: Esquema do alvo de água.



Figura 3.2: Alvo conectado à bomba mecânica.

Antes de se chegar a esta forma algumas outras tentativas foram feitas para o recipiente. Por exemplo, em algumas tentativas os recipientes eram menores e a entrada da bomba mecânica era de pequeno calibre e ficava em contato direto com a água. Estas e outras formas foram descartadas e reinventadas assim que problemas, relacionados principalmente ao bombeamento, foram identificados e entendidos.

A ionização das moléculas de água e a formação do H_2 por prótons de 2 MeV acontece nos primeiros $100 \mu\text{m}$ da água, alcance destas partículas dentro da água líquida. Por isso, uma pequena quantidade de água seria suficiente para observação do fenômeno. Mas a necessidade de se retirar o ar do recipiente determina a quantidade de água envolvida. Se for colocada uma quantidade de água muito pequena, esta seria rapidamente sugada pela bomba de vácuo, ou então evaporada por completo devido à baixa pressão. Por este motivo, é preciso um recipiente maior e de vidro, isto é, transparente, para que possamos observar a água durante o processo de retirada do ar.

Durante a retirada do ar, a bomba não pode estar conectada diretamente com a lâmina d'água por uma tubulação fina, pois ela, neste caso, suga a água

como um canudo. A saída de ar ligada à bomba de vácuo deve ficar conectada ao reservatório com ar acima da linha de água, para poder retirá-lo sem sugar a água. Por esse motivo a saída de ar, ligada à bomba mecânica, deve ficar alguns centímetros acima da lâmina d'água.

As condições de bombeamento devem ser tais que a taxa de bombeamento seja ligeiramente superior a taxa de sublimação a uma dada pressão. Nesta saída do reservatório está conectada uma válvula que lacra o sistema até o momento em que as medidas feitas no espectrômetro de massa sejam realizadas.

A janela de Mylar

Para construir a janela, testamos alguns tipos de Mylar de diferentes espessuras, aluminizados ou não. Quanto menor a espessura, melhor para o experimento, pois o feixe perderá menos energia no Mylar e terá uma menor dispersão na energia ao chegar à água. Porém, se o Mylar for muito fino ele não é capaz de lacrar o recipiente, ou seja, há vazamento de ar para dentro do recipiente. Portanto há um compromisso, a espessura do Mylar deve ser pequena, mas suficiente para lacrar o alvo.

A escolha do Mylar aluminizado foi feita por dois motivos. Quando o alvo é irradiado, o feixe de prótons (ou outra radiação ionizante) entra diretamente pela janela de Mylar. A passagem da radiação pelo Mylar, que é um polímero isolante, o deixa carregado e o excesso de cargas no Mylar pode comprometer a estrutura deste material, levando-o a romper ou rasgar (fato observado durante as experiências). O Mylar aluminizado possui um filme fino de alumínio em um dos lados, o que recebe o feixe, sendo descarregado em contato com o metal da entrada do alvo. O outro lado descarrega em contato direto com a água.

Com o Mylar aluminizado é possível medir a corrente que chega à janela, conectando esta a um picoamperímetro.

A montagem da janela necessita de cuidado. Um pequeno pedaço de Mylar (circular, de aproximadamente 1 cm de diâmetro) é cortado, devendo ser observada sua estrutura para que não contenha ranhuras ou sujeiras. A utilização de luvas de procedimentos é recomendada.

Deve-se verificar qual dos lados do Mylar contém o filme de alumínio. Para isto não é suficiente a observação visual, mas deve se feita uma medida com um multímetro para verificar qual lado é condutor (com o filme de alumínio) e qual é isolante, sendo o lado condutor posto para fora para receber o feixe.

O Mylar deve ser colocado entre dois *O-rings* de diâmetros ligeiramente diferentes de modo que estes encaixem acomodando o Mylar entre eles. Em seguida deve-se fechar a tampa, com o cuidado de manter o Mylar bem esticado.

Uma montagem mal feita da janela leva a vazamentos e não suporta a queda da pressão e por isso este processo deve ser feito com o maior cuidado possível.

Precaução com a temperatura nas juntas vidro - metal

Outra precaução a ser tomada com o recipiente tem relação com a temperatura. Como as juntas metal-vidro são coladas e cada material possui um coeficiente de dilatação diferente, nestes locais não pode haver grande variação na temperatura. O aumento da temperatura nestes locais pode causar trincas e rachaduras, que comprometem a estrutura do recipiente e causam vazamentos de ar e água.

Formação de bolhas

Com a utilização do vidro como recipiente, foi possível resolver também outro problema, o aparecimento de bolhas. Como a entrada metálica tem um calibre pequeno, algumas bolhas de ar podem se formar dentro da cavidade metálica que abriga a janela de Mylar, quando a água é introduzida, o que pode ser observado através do vidro. Agitando o recipiente essas bolhas são dissolvidas sem maior dificuldade.

3.2 Caracterização do recipiente de água.

A retirada do ar do recipiente é fundamental para que tenhamos boas medidas. A quantidade de moléculas de hidrogênio que são produzidas durante a irradiação é muito menor do que a quantidade de moléculas no recipiente à pressão atmosférica. Por isso, é necessária a retirada do ar no recipiente, bem como uma parte das moléculas de água mais energéticas, que deixam a água e permanecem no alvo aumentando a pressão.

3.2.1 Primeira fase: Caracterização do recipiente sem água com relação a vazamentos

A caracterização do recipiente vazio, para a detecção de vazamentos, foi feita através do acompanhamento da pressão no ambiente lacrado, durante alguns dias. Inicialmente o recipiente era limpo e bombeado para retirada de ar durante algumas horas (geralmente três ou quatro). Em seguida o recipiente era lacrado e conectado a um medidor de pressão. Medidas de pressão foram feitas com intervalos de duas horas durante dois ou três dias.

Os dados de pressão em função do tempo foram analisados e observou-se

que esses podem se ajustar a um modelo simples de degaseificação. O modelo leva em conta até a possibilidade de um pequeno vazamento, mas, pelos dados observados, pudemos constatar que, se este vazamento existir, ele será muito pequeno e pode ser desconsiderado com relação ao número de moléculas envolvido e o tempo do experimento.

A degaseificação pode ser proveniente do metal, do vidro, e principalmente do vapor d'água presente no ar ambiente.

Capacidade de retenção de H_2

O recipiente com água líquida deve ser também reservatório do H_2 produzido, assim como dos outros produtos da radiólise da água. Para isto ele deve reter o hidrogênio sem vazamentos. O hidrogênio molecular é um gás inerte que difunde inclusive através de metais. É um dos principais contaminantes em câmaras de alto vácuo. Proveniente do ar, ele permeia pelo metal e chega ao interior das câmaras de vácuo. Esta penetração porém é muito pequena.

O que deve ser considerado então é: se há uma quantidade relevante de H_2 dentro da câmara, este hidrogênio pode difundir pelas paredes do recipiente e vazar? Outro parâmetro que preocupa é a janela de Mylar, por sua pequena espessura.

Para observar o comportamento do H_2 dentro do recipiente enchemos o recipiente com gás hidrogênio com pressão em torno de 10 mbar e lacramos o recipiente conectado a um medidor de pressão. A pressão foi medida em intervalos de duas horas por até três dias. Não houve diminuição da pressão, pelo contrário, houve sim um pequeno aumento, devido a degaseificação, efeito anteriormente observado no recipiente vazio. Pudemos concluir então que o recipiente construído é capaz de reter o H_2 sem vazamentos.

3.2.2 Segunda fase: Caracterização do recipiente com água líquida

Após a caracterização do recipiente vazio com a janela de Mylar montada e devidamente testada é preciso acrescentar mais uma variável ao sistema, a água líquida. Utilizamos água filtrada, que é introduzida no recipiente pela saída superior (da bomba), com o auxílio de uma seringa. A quantidade colocada é de 50ml. A lâmina d'água fica acima do nível da entrada para o feixe e bem abaixo da saída superior que vai para a bomba de vácuo (veja figura 3.3).

Quando a válvula da conexão para bomba de vácuo é aberta e a bomba começa a retirar o ar de dentro do recipiente, a água entra em 'ebulição'. Ou seja, a água borbulha, como se estivesse fervendo, mas permanece à temperatura

ambiente. Estas borbulhas também são fruto da retirada do CO_2 e de outros gases que encontram-se diluídos no interior da água líquida.



Figura 3.3: Foto do recipiente com água, observe que a lâmina d'água fica acima do nível da entrada do feixe e abaixo da entrada para a bomba.

Este é um processo fora do equilíbrio e, por isso, por mais que meçamos temperatura e pressão, não podemos utilizar as leis da termodinâmica de equilíbrio para explicá-lo. Portanto, temos uma explicação qualitativa do que ocorre microscopicamente com as moléculas de água durante a diminuição da pressão.

Dentro da água líquida há moléculas com maior e menor energia térmica (diferentes velocidades). As moléculas com maior energia podem sair da água no estado de vapor. O mesmo acontece com as moléculas da atmosfera próximas à lâmina d'água. As moléculas de H_2O menos energéticas podem condensar e se tornarem líquidas entrando na água.

À medida que retiramos moléculas do recipiente, a re-entrada de moléculas na água diminui, e o processo de saída de moléculas mais energéticas da água fica favorecido. Assim sendo, as moléculas mais energéticas deixam a água tornando-se vapor e são retiradas pela bomba. As moléculas que sobram no estado líquido são as menos energéticas, ou seja, as que possuem menor energia térmica, as mais frias. Por isso a temperatura da água diminui.

Quando a temperatura da água diminui o suficiente, uma fina camada de gelo se forma na superfície da água. A partir deste momento a saída de moléculas da água torna-se mais difícil e o sistema parece encontrar uma estabilidade. Já não há mais borbulhas e a pressão no sistema não varia muito, já que a taxa de sublimação diminui significativamente. Neste momento a válvula para a bomba de vácuo é fechada, lacrando o sistema. Bombear mais do que isso não traz vantagens para o experimento, pois grande parte do ar já foi retirada e retirar mais água não traz redução na pressão final.

O sistema é então deixado lacrado e aos poucos entra em equilíbrio térmico com o exterior, chegando à temperatura ambiente. A entrada e saída de moléculas da água continua, e a saída é favorecida durante o aumento da temperatura.

Dentro do sistema lacrado a água entra em um equilíbrio líquido-vapor, quando a taxa de moléculas que fazem a transição líquido-vapor é igual à taxa de moléculas que faz a transição vapor-líquido. Acima da água há uma atmosfera de

vapor d'água à *pressão de vapor*. Esta pressão depende apenas da temperatura e varia de forma exponencial com esta. Assim sendo, medindo a temperatura temos a pressão dentro do recipiente. A variação da pressão de vapor da água com a temperatura pode ser vista na figura 3.4.

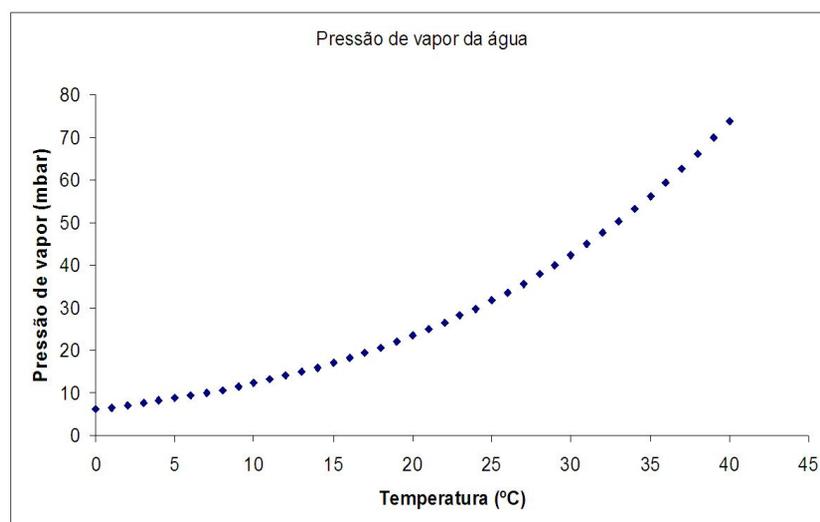


Figura 3.4: Variação da pressão de vapor da água com a temperatura.

A molécula de água, presente no gás residual do recipiente, é um bom padrão de normalização para o H_2 produzido pela radiólise. A partir das medidas com o recipiente não irradiado construímos um espectro de fundo para o experimento e a molécula de água será um traçador, ou seja, o objeto de comparação para antes e depois da irradiação.

Dedo Frio

A pressão no recipiente com água depois de evacuado fica em torno de 20 a 30 mbar, pressão de vapor característica da água à temperatura ambiente no laboratório. Caso não se deseje utilizar o vapor d'água como padrão de normalização, este pode ser eliminado antes do processo de medida do H_2 , pelo uso de um '*dedo frio*'.

O '*dedo frio*' consiste em um tubo metálico conectado ao recipiente por onde passa o gás residual do alvo. Este tubo é imerso em nitrogênio líquido. A baixa temperatura faz com que as moléculas de água presentes no gás residual congelem e fiquem presas na parede do tubo. Portanto, pelo *dedo frio* passam o hidrogênio e os demais produtos gasosos da radiólise, que são aprisionados em um outro recipiente que vai para a análise.

A faixa de pressão no recipiente, depois do *dedo frio* fica em torno de 1 mbar.

Por causa da utilização do vapor d'água como traçador, o 'dedo frio' não foi utilizado. Neste trabalho o recipiente com água foi direto para análise. A utilização do dedo frio para futuras medidas ainda é considerada. Vimos que este funciona muito bem para retirada de moléculas de vapor d'água e caso precisemos trabalhar com pressão mais baixa ou apenas com os produtos da radiólise a utilização do "dedo frio" será oportuna.

3.3 Irradiação

A preparação para a irradiação começa com o processo já descrito de retirada de ar do recipiente. Quando a água dentro do recipiente entra em equilíbrio térmico com a temperatura ambiente, o alvo está pronto para irradiação. Este procedimento leva cerca de 30 minutos.

O acelerador.

No acelerador do LACAM (Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares) é preparado um feixe externo de prótons a ser utilizado na radiólise da água. A seguir será feita uma breve explicação do funcionamento do acelerador.

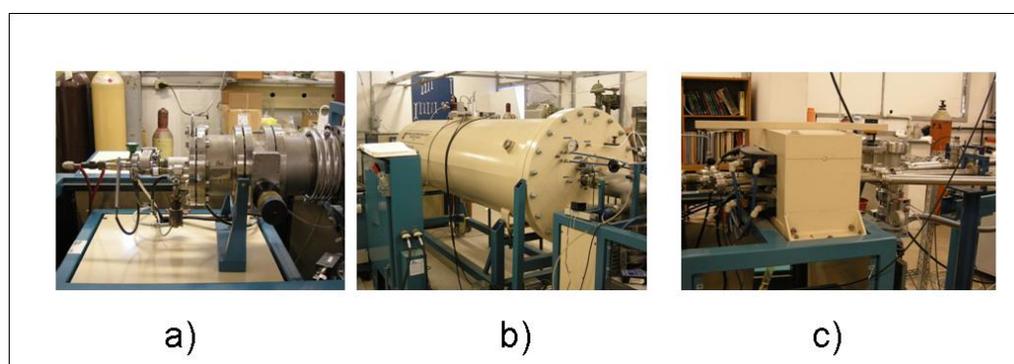


Figura 3.5: Acelerador do LACAM- UFRJ, a) Catodo, b) Corpo do acelerador, c) Ímã.

Os íons são produzidos na fonte, onde está o catodo que contém pó de hidreto de titânio. Átomos de Césio aquecidos colidem com o catodo e arrancam átomos do mesmo. Os átomos em contato com o Cs são capazes de arrancar e capturar elétrons deste (que perde um elétron facilmente) tornando-se íons negativos. Estes íons gerados são então acelerados por um potencial em torno de 15 a 20 kV para serem retirados da fonte de íons e entrarem do acelerador.

Na entrada do acelerador há um *filtro de Wien* que separa os íons por suas massas através de um campo elétrico e um campo magnético cruzados. Os íons com a massa escolhida, no caso H^- , são acelerados por um potencial crescente

podendo chegar a 1,5 MV no meio do acelerador. Neste terminal o feixe passa por um gás (*stripper*), onde ele colide com as moléculas do gás, perde elétrons tornando-se H^+ . Neste tipo de acelerador, chamado Tandem, as extremidades estão aterradas.

Os íons de hidrogênio, H^+ , (feixe que utilizamos) chegam ao fim do acelerador com energia até 3 MeV. A energia utilizada em nossas medidas foi de 2 MeV. Após o término do processo de aceleração há um ímã que separa os íons de acordo com suas cargas.

O feixe de prótons passa por uma câmara que tem em sua extremidade de saída uma janela de alumínio. Ao atravessar esta janela, o feixe chega à atmosfera. Dentro do acelerador, o feixe está a uma pressão de 10^{-8} Torr.

Ao passar pela janela de alumínio para chegar à atmosfera, o feixe perde energia, o que deve ser levado em consideração como será detalhado mais adiante.

Posicionamento e medição da corrente.

O recipiente é posicionado em frente ao feixe, sendo o alinhamento feito com ajuda de um anteparo com uma folha de sulfeto de zinco. Quando o feixe de prótons incide no sulfeto de zinco, ele causa fluorescência no mesmo. O ponto brilhante que se forma permite alinhar facilmente o feixe, assegurando que esse está na direção da janela de Mylar do recipiente (ver a figura 3.6).

Também com auxílio do sulfeto de zinco podemos observar o alcance e a dispersão (*stragling*) do feixe.

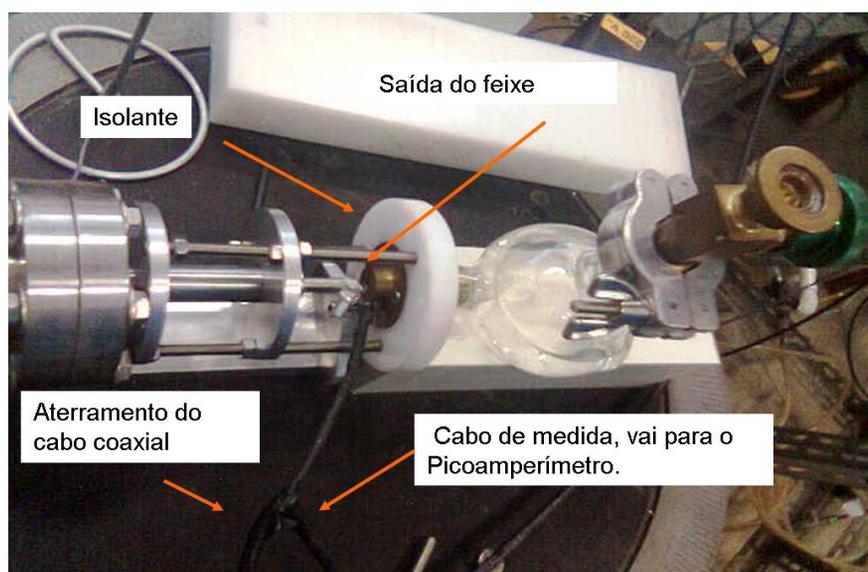


Figura 3.6: Alvo posicionado para a irradiação.

O sistema do recipiente é totalmente isolado eletricamente, de modo que a incidência dos prótons começa a carregá-lo. A descarga se faz por um fio conectado à parte metálica em contato com a janela de Mylar aluminizado do recipiente. O fio tem duas pontas, uma aterra o cabo coaxial e a outra é conectada a um integrador de corrente. Cada pulso contado corresponde a um número de prótons que passou pela janela do recipiente. Ao final da irradiação é possível saber quantos prótons chegaram ao alvo.

Perda de energia do feixe

Observando o posicionamento do recipiente e sua estrutura, podemos analisar a trajetória que o feixe percorre até chegar à água. Na saída do acelerador, os prótons têm uma energia de 2 MeV.

O primeiro 'obstáculo' que os prótons encontram é a interface entre a câmara do acelerador e a atmosfera, feita por uma janela de alumínio com aproximadamente 40 μm de espessura. Usando um programa para calcular a perda de energia [22] na folha de alumínio, vemos que os prótons de feixe perdem em torno de 118 keV de energia nesta trajetória.

Quando chega à atmosfera, o feixe atravessa um espaço de 2 cm no ar, e neste trecho os prótons do feixe perdem por volta de 36 keV de energia.

Na entrada do recipiente o feixe passa pela janela de Mylar, constituída por uma camada de Mylar (polímero de densidade $\rho = 1,39\text{g}/\text{cm}^3$) e uma camada de alumínio. No trajeto dentro da janela de Mylar aluminizado os prótons do feixe perdem aproximadamente 82 keV de energia.

Calculando a perda de energia em todo o trajeto do feixe, os prótons chegam à água com energia aproximadamente $E \approx 1,7$ MeV.

Copo de Faraday

Para uma medida mais precisa da corrente do feixe foi construído um copo de Faraday com uma estrutura parecida com a do recipiente utilizado. O copo é constituído de uma entrada metálica que possui uma janela de Mylar idêntica à da janela do alvo. Nesta peça há também uma saída para a bomba de vácuo. Colado à peça metálica, há um tubo de vidro que tem colado em sua outra extremidade um copo metálico de 10 cm de comprimento, para evitar que os elétrons arrancados pelo feixe voltem, se recombinem e não sejam medidos. No copo metálico está conectado um fio com uma entrada BNC ligada a um picoamperímetro, que mede a corrente incidente.

O copo de Faraday é previamente evacuado por uma bomba mecânica, ficando a uma pressão em torno de 0,1 mbar. Como a janela é igual a do recipiente

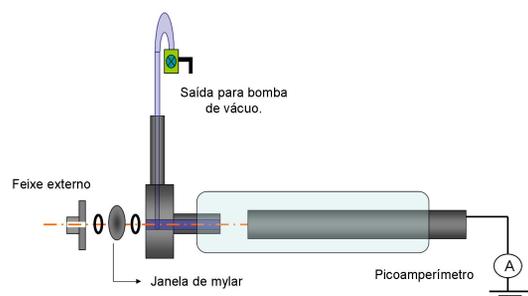


Figura 3.7: Esquema do copo de Faraday construído.

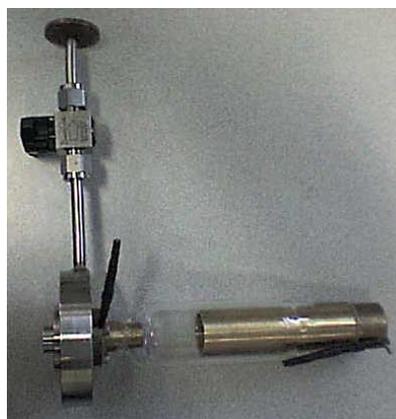


Figura 3.8: Foto do copo de Faraday.

no interior do copo e a pressão está suficientemente baixa, o alcance do feixe é suficiente para atingir o fundo do copo. Podemos considerar assim que a corrente que chega ao copo é a mesma que chega à água dentro do alvo.

A corrente medida no copo de Faraday foi comparada com a corrente medida diretamente no recipiente. As medidas foram feitas diversas vezes sob as mesmas condições de irradiação. Ambas as correntes medidas, copo e recipiente, permaneceram estáveis em torno de 0,7 nA.

3.4 Medida do gás residual no recipiente

Depois de irradiado, o recipiente é levado para a medição no espectrômetro de massa. O espectrômetro utilizado é um Residual Gas Analyzer (RGA), que pertence ao LIFE - Laboratório de Impacto de Fótons e Elétrons - do Instituto de Química da UFRJ.

3.4.1 O espectrômetro de massa, RGA

O RGA é formado por uma sonda de quadrupolo diretamente acoplada à eletrônica necessária às medições (ECU-Electronics Control Unit). Esta, por sua vez, é conectada a um computador de onde é feito o controle do equipamento. A sonda do quadrupolo consiste em três partes: o ionizador, o filtro de massa (quadrupolo) e o detector. A sonda fica dentro da câmara de vácuo à uma pressão em torno de 10^{-7} Torr. Nestas condições a colisão entre as moléculas do gás medido podem ser desconsideradas.

No ionizador, elétrons provenientes de um filamento aquecido são acelerados e colimados. A energia destes elétrons é 70 eV. O feixe de elétrons é direcionado, dentro da câmara de vácuo, para a posição de entrada do gás a ser medido.

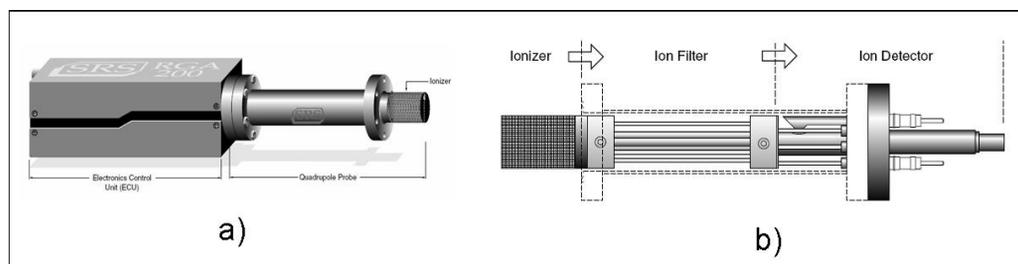


Figura 3.9: a) Ilustração do RGA. b) Esquema que mostra as partes integrantes do RGA, o ionizador, o filtro de massa e o detector.

A colisão dos elétrons do feixe com as moléculas do gás produz íons que são acelerados para dentro do filtro de massa. Os íons filtrados pelo quadrupolo são medidos no detector, um copo de Faraday.

Ionizador

O filamento é a fonte dos elétrons. Encontra-se a um potencial negativo em relação à Terra, e é aquecido pela passagem de uma corrente. Os elétrons, emitidos termicamente, são acelerados pela grade anodo (*anode grid*), que está a um potencial positivo em relação à Terra e em relação ao filamento.

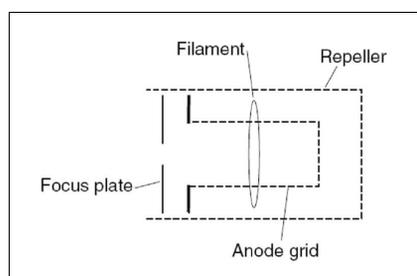


Figura 3.10: Esquema do ionizador.

A colisão desses elétrons com as moléculas do gás dentro da câmara produz íons que ficam no interior da grade e tendem a se concentrar no meio desta (na direção do eixo do quadrupolo). Os íons são extraídos da grade por um campo elétrico produzido pela diferença de potencial entre a grade e a placa focalizadora.

A placa focalizadora encontra-se a um potencial negativo em relação à Terra e sua função é retirar os íons da grade e focalizá-los na direção da entrada do filtro. Envolvendo o ionizador encontra-se uma grade (*repeller*) colocada a um potencial negativo, a fim de evitar a perda de elétrons da fonte.

Filtro de massa, quadrupolo

Os íons positivos criados no ionizador são selecionados por um quadrupolo elétrico, deslocando-se ao longo de seu eixo. Na figura 3.11 esta é a direção do eixo z.

O quadrupolo consiste de quatro cilindros metálicos que operam com uma

combinação de potencial de corrente contínua (DC) e voltagens que oscilam com rádio frequências (RF). Durante a operação, o campo bidimensional no plano xy é estabelecido pelos quatro cilindros. Cada par oposto (na direção x ou y) está conectado eletricamente, ou seja, está a um mesmo potencial.

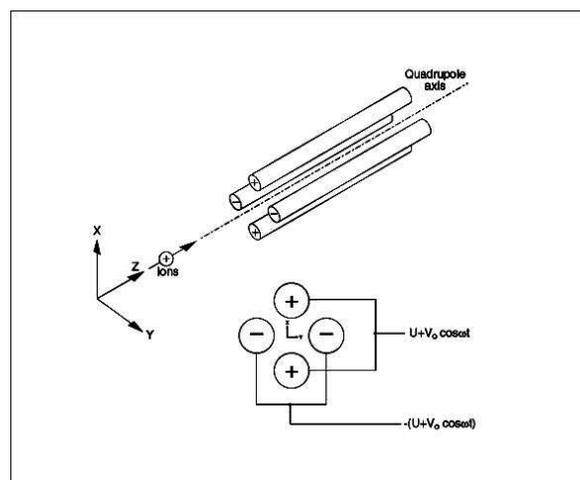


Figura 3.11: Trajetória dos íons selecionados no interior do quadrupolo.

Os íons são separados de acordo com a razão carga-massa, por forças laterais resultantes do campo elétrico aplicado aos cilindros. A combinação de DC e RF controla a operação do quadrupolo. Uma boa seleção ocorre somente quando os íons de interesse têm uma trajetória estável e chegam ao final no filtro, no detector.

Detector

Os íons que passam através do filtro de massa chegam ao detector por uma abertura que é mantida aterrada. O detector é um copo de Faraday que mede a corrente de íons. As correntes medidas são da ordem de 10^{-9} a 10^{-15} A para pressões da ordem de 10^{-5} a 10^{-11} Torr, respectivamente.

Varredura

A cada intervalo de tempo pré-estabelecido o quadrupolo é preparado de forma a deixar passar apenas uma razão carga-massa. No intervalo seguinte outra razão é permitida e assim sucessivamente até que o filtro tenha varrido todo um espectro de massas escolhido pelo operador. A cada intervalo a corrente de íons que chega ao detector é acumulada num histograma que relaciona a corrente com a pressão parcial daquele íon. É este histograma que observamos

no computador e utilizamos como base para nossas medidas.

3.4.2 Procedimento de medição usando o RGA

O RGA situa-se no interior de uma câmara de vácuo mantida a baixa pressão (em torno de 10^{-8} Torr). A conexão do recipiente à câmara é feita através de uma mangueira de plástico. O recipiente fica conectado à mangueira por sua válvula, enquanto a outra ponta da mangueira está ligada a uma válvula de agulha que está ligada diretamente na câmara. A mangueira é evacuada, por uma bomba mecânica, até que pressão fique em torno de 10^{-2} Torr.

A válvula do recipiente é, então, aberta e o gás sai do recipiente, indo para a mangueira. Como a pressão na mangueira é cerca de duas ordens de grandeza menor que a pressão do recipiente, sua influência nas medidas é desprezível. A válvula de agulha permite que se faça um vazamento muito fino para o interior da câmara. Dentro da câmara, a pressão é mantida baixa com o bombeamento constante desta, de forma que, quando uma parcela de gás vindo da mangueira entra na câmara, este se espalha pela câmara e é retirado pelo bombeamento.

A entrada da válvula de agulha é localizada na direção do ionizador para que as moléculas que entram na câmara possam ser ionizadas e medidas antes de serem retiradas pela bomba.

Para obtenção de um bom espectro é necessário abrir pouquíssimo a válvula agulha e deixá-la aberta para garantir um fluxo constante de moléculas entrando na câmara. Devemos abrir pouco a válvula pois a quantidade de H_2 , e dos demais produtos da radiólise, é finita, enquanto a quantidade de H_2O pode ser considerada infinita. Sempre que a água líquida estiver em contato com baixa pressão, moléculas de H_2O podem passar para o estado de vapor.

A diferença entre as quantidades dos gases no recipiente impõe uma abertura mínima da válvula de agulha e várias medidas ao longo do tempo. Depois de aberta a válvula agulha, deixamos o RGA *varrer* um determinado número de massas, gravamos este espectro, a seguir fazemos outra varredura e assim sucessivamente até que observemos o espectro de fundo do recipiente, ou seja, quando todos os produtos da radiólise já se foram e resta apenas H_2O .

Quando o espectro se torna o espectro de fundo do recipiente, apenas com H_2O , cessamos as medidas. Fechamos a válvula de agulha e a válvula do recipiente e o desconectamos. Este recipiente pode ser utilizado novamente após uma nova preparação: limpeza do recipiente vazio por bombeamento, troca da água, retirada do ar, e nova irradiação.

O aparato experimental desenvolvido neste trabalho pode ser reutilizado ilimitadamente. O recipiente serve como alvo para irradiação e amostra para

medição. Como continuidade deste trabalho pretendemos refazer as medidas com quantidades de água diferentes, variando a corrente do feixe de prótons, a energia do feixe e também o tipo de radiação. Este aparato e metodologia permitem inserir estas variáveis para investigação do mecanismo de formação do H_2 na radiólise da água.

Capítulo 4

Discussão dos resultados

Este capítulo tem o objetivo de avaliar a metodologia utilizada e o aparato experimental construído com o fim de estudar a produção de H_2 na radiólise da água, assim como os resultados das medidas realizadas.

As medidas experimentais são analisadas de forma quantitativa, utilizando-se de comparações com a literatura e entre as medidas.

A medida do gás residual do recipiente não irradiado, isto é, a medida de fundo do experimento, foi essencial para a utilização da molécula de água como objeto de comparação (traçador). As razões entre espécies presentes e a molécula de água constituem a base de nossos dados.

São apresentadas neste capítulo estimativas baseadas na modelagem do processo de medida. O modelo supõe a presença de uma quantidade finita de H_2 (produzida na radiólise) no recipiente irradiado. Este modelo é desenvolvido e suas previsões são comparadas às medidas experimentais.

4.1 Medidas de fundo

O recipiente com água previamente evacuado e em equilíbrio térmico com o ambiente, como descrito no capítulo 3, está nas mesmas condições utilizadas na irradiação. Para obter o fundo, esperamos o tempo da irradiação, em torno de duas horas, e levamos o recipiente **não** irradiado para a análise no espectrômetro de massa, RGA. Esta medição prévia tem o intuito de identificar as moléculas presentes no recipiente antes da irradiação e estudar o traçador, a molécula de água, para comparação pós-irradiação.

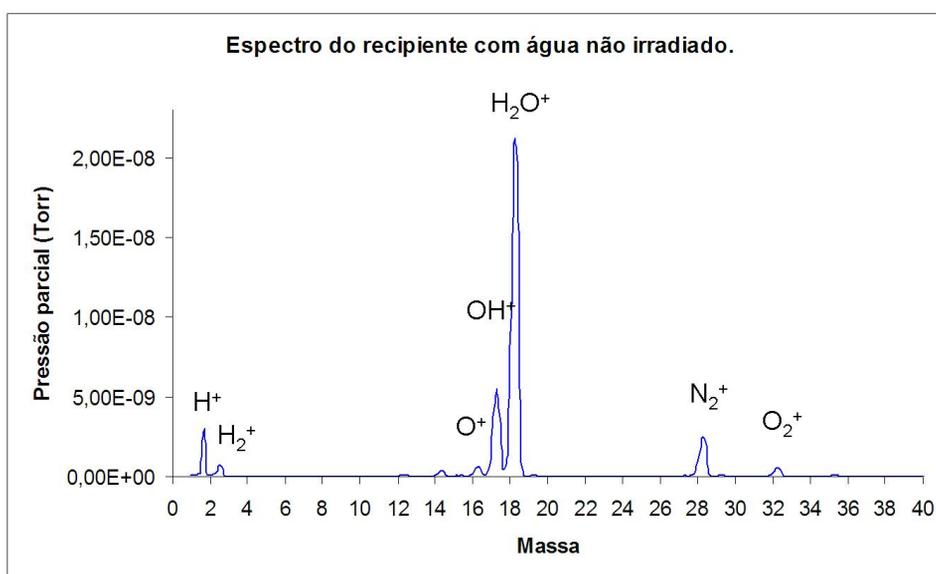


Figura 4.1: Espectro de massa do recipiente com água não irradiado, fundo do experimento.

No espectro da figura 4.1 é possível perceber a presença marcante da molécula de água (massa 18), o que é de fato óbvio, por se tratar apenas de um recipiente com água. Mas o que desejamos investigar com esta medida é a presença de moléculas secundárias, provenientes da ionização da molécula de H_2O seguida de sua dissociação.

A presença de outras moléculas como o O_2 (massa 32) em pouca quantidade e do N_2 (massa 28), que também pode ser CO (massa 28), pois ambos têm a mesma massa, podem ser originários de uma quantidade residual de ar que eventualmente permaneceu no recipiente ou na tubulação do RGA. Estas espécies, porém, nada influenciam na medida do H_2 ou mesmo das moléculas provenientes da ionização da água.

Na câmara do RGA, as moléculas do gás a ser analisado são ionizadas pelo

feixe de elétrons do ionizador (ver seção 3.4). Somente os íons positivos formados são medidos. Quando a molécula de água interage com o feixe de elétrons e perde um elétron, dependendo do orbital molecular do qual este elétron foi ejetado, a molécula H_2O pode se dissociar formando outros íons que serão medidos, conforme já discutido na seção 2.2.2 e ilustrado na figura 2.13.

Os elétrons do feixe do ionizador têm energia de 70 eV e, consultando a referência [23], podemos encontrar as seções de choque para a produção de cada um destes íons. Os fragmentos produzidos são: OH^+ , O^+ , H_2O^+ e H^+ .

Para analisar os dados, a área abaixo dos picos, que corresponde a quantidade de cada espécie, é determinada e normalizada (dividida) pela área abaixo do pico de H_2O . Apenas a razão das espécies pelo traçador é utilizada neste trabalho.

A área medida para cada íon produzido pela fragmentação da molécula é proporcional à seção de choque de produção do íon na irradiação da molécula de água por elétrons de 70 eV, condição do ionizador.

Já a área medida para moléculas presentes no gás é proporcional à seção de choque de ionização da molécula vezes a pressão parcial da molécula no gás.

Razões	OH^+/H_2O^+	O^+/H_2O^+	H_2^+/H_2O^+	H^+/H_2O^+
Razão entre as seções de choque medidas na referência [23].	0,291	0,037	0,002	0,217
Razão entre as medidas no RGA com o recipiente não irradiado.	0,263	0,028	0,028	0,064

Figura 4.2: Comparação das razões entre as seções de choque da referência [23] e as razões entre as pressões parciais medidas no espectro de fundo.

As razões medidas, através do cálculo da área abaixo de cada pico, são comparadas com as razões entre as seções de choque previstas na referência [23] e mostradas na tabela da figura 4.2. As razões dos íons OH e O estão de acordo com as razões entre as seções de choque, o que indica que estes fragmentos estão diretamente ligados à dissociação da molécula de água.

A razão $\frac{H^+}{H_2O^+}$ medida é cerca de 10 vezes menor do que a razão prevista pelas seções de choque. A razão desta discrepância está relacionada com a baixa eficiência de detecção do H^+ no RGA utilizado.

A razão $\frac{H_2^+}{H_2O^+}$ medida é muito maior do que a razão medida na referência [23]. Isto se deve a uma possível contaminação do RGA e do recipiente por H_2 proveniente do ar, que difunde e entra em ambientes a baixa pressão, como já

foi comentado anteriormente.

Não há indícios experimentais claros, no conjunto de medidas disponíveis na literatura com vapor d'água, de que a molécula de água pode se fragmentar e produzir H_2^+ por impacto de elétrons ou prótons.¹ Portanto, podemos atribuir à contaminação a razão $\frac{H_2^+}{H_2O^+}$ medida, uma vez que o H_2 proveniente da medida da H_2O é praticamente nulo. Na análise das medidas de H_2 após a irradiação vamos subtrair este valor para trabalharmos apenas com o H_2 que for produzido na radiólise.

4.2 Número de moléculas medidas

O número de moléculas que deixa o recipiente e entra na câmara do RGA deve ser analisado. O número de H_2 produzido na radiólise é finito. Por outro lado, o número de moléculas de água disponível para a análise é essencialmente infinito durante o tempo em que as medidas são feitas. Durante este tempo, a água líquida presente no recipiente está em contato com um ambiente a baixa pressão e moléculas transitam da fase líquida para fase gasosa mantendo a pressão de vapor presente no alvo.²

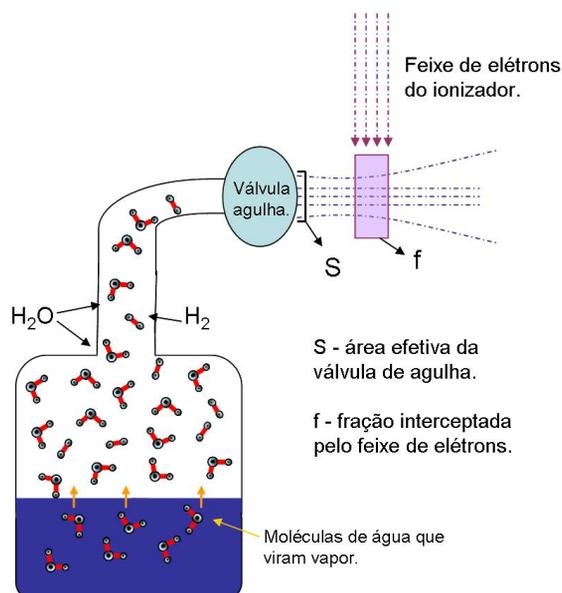


Figura 4.3: Esquema da entrada do gás residual na câmara de medições via válvula de agulha (ver texto).

¹O H_2 medido na referência [23] provavelmente também é fruto de contaminação.

²Esta consideração não precisa ser feita para a medida de fundo, pois nesta temos apenas vapor d'água em uma quantidade 'infinita', ou seja, que não muda durante o tempo da medida.

O sistema pode ser tratado como um ambiente onde existem duas espécies (H_2 e H_2O) com quantidades diferentes.

Moléculas de H_2

O número de moléculas de H_2 (N_{H_2}) que deixam o reservatório por unidade de tempo ($\frac{dN_{H_2}}{dt}$) é diretamente proporcional à taxa de colisões por unidade de tempo por unidade de área, ν , e à área efetiva da válvula de agulha, S , que faz a entrada para câmara do RGA (ver figura 4.3). Portanto,

$$\frac{dN_{H_2}}{dt} = -\nu S \quad (4.1)$$

A taxa de colisões por unidade de tempo por unidade de área é [24]:

$$\nu = n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}, \quad (4.2)$$

onde n é o número de moléculas daquela espécie por unidade de volume $n = \frac{N}{V}$, m é a massa da espécie, T é a temperatura do sistema e k_B é a constante de Boltzmann.

Desta forma podemos escrever:

$$\frac{dN_{H_2}}{dt} = -\frac{N_{H_2}}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_{H_2}}} S = \frac{N_{H_2}}{\tau}, \quad (4.3)$$

onde a constante τ é definida como:

$$\tau = \frac{V}{S \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_{H_2}}}}; \quad (4.4)$$

Integrando-se a equação 4.3, obtemos a dependência no número de moléculas de H_2 que ficam no alvo com o tempo,

$$N_{H_2}(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4.5)$$

onde N_0 é o número total de H_2 produzido do reservatório.

Apenas uma fração (f) do número de moléculas de H_2 que deixa o reservatório e passa pela válvula de agulha entrando na câmara do RGA vai ser atingida pelo feixe de elétrons do ionizador. Desta fração apenas algumas moléculas

serão ionizadas de acordo com a seção de choque de produção de H_2^+ por elétrons de 70 eV incidindo em H_2 (σ_{H_2}). Portanto a taxa de moléculas de H_2 ionizadas por tempo é:

$$\frac{dN_{H_2}^i}{dt} = \nu S f \sigma_{H_2} = \frac{N_{H_2}}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_{H_2}}} S f \sigma_{H_2}, \quad (4.6)$$

$$\frac{dN_{H_2}^i}{dt} = \frac{N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau} f \sigma_{H_2} \quad (4.7)$$

Integrando-se a equação 4.7 chegamos ao número de moléculas de H_2 ionizadas (medidas) num dado tempo t.

$$N_{H_2}^i = N_0 f \sigma_{H_2} [1 - e^{-\frac{t}{\tau}}] \quad (4.8)$$

Moléculas de H_2O

O número de moléculas de H_2O que deixa o alvo (N_{H_2O}) por unidade de tempo é independente do tempo, já que a porção de água na fase líquida do reservatório é capaz de suprir a retirada de moléculas de água pela válvula de agulha, mantendo a pressão parcial e sem mudança apreciável de volume. Este número é calculado pelo produto da taxa de colisões por unidade de tempo por unidade de área, ν , multiplicada pela área da válvula de agulha (S).

O parâmetro n_{H_2O} que entra na fórmula de ν depende apenas da pressão parcial (p_{H_2O}), temperatura do sistema (T), e volume do recipiente (V). Usando a equação para gases ideais $n_{H_2} = \frac{p}{k_B T}$, temos:

$$N_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{k_B T} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_{H_2O}}} S \quad (4.9)$$

Seguindo o mesmo raciocínio para o número de moléculas ionizadas da equação 4.7, se σ_{H_2O} é a seção de choque para ionização de moléculas de água (produção de H_2O^+) por elétrons de 70 eV, a taxa de moléculas de H_2O ionizadas por tempo é:

$$\frac{dN_{H_2O}^i}{dt} = \frac{p_{H_2O}}{k_B T} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_{H_2O}}} S f \sigma_{H_2O} \quad (4.10)$$

Integrando-se a equação 4.10, chegamos ao número de moléculas de água ionizadas num certo tempo t.

$$N_{H_2O}^i(t) = \frac{p_{H_2O}}{k_B T} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_{H_2O}}} S f \sigma_{H_2O} t \quad (4.11)$$

Razão $\frac{H_2}{H_2O}$

Através das equações 4.8 e 4.11, chegamos à razão entre o número de moléculas de H_2 e o número de moléculas de H_2O que deve ser medida pelo RGA.

$$\frac{N_{H_2}^i(t)}{N_{H_2O}^i(t)} = \frac{N_0 f \sigma_{H_2} [1 - e^{-\frac{t}{\tau}}]}{\frac{p_{H_2O}}{k_B T} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_{H_2O}}} S f \sigma_{H_2O} t} \quad (4.12)$$

Fazendo as devidas simplificações, chegamos a forma mais clara:

$$\frac{N_{H_2}^i(t)}{N_{H_2O}^i(t)} = \frac{k_B T N_0}{p_{H_2O} V} \left(\frac{\sigma_{H_2}}{\sigma_{H_2O}} \right) \left(\sqrt{\frac{m_{H_2O}}{m_{H_2}}} \right) \frac{[1 - e^{-\frac{t}{\tau}}]}{(t/\tau)} \quad (4.13)$$

Estimativa da constante de tempo τ

A constante de tempo τ é responsável pelo decaimento da razão $\frac{N_{H_2}}{N_{H_2O}}$. Este parâmetro vai definir a ordem de grandeza do tempo que as moléculas de H_2 levam para deixar o reservatório e entrar na câmara de medição do RGA. Como o RGA não faz uma medida cumulativa e sim tempo-a-tempo e a câmara do RGA é constantemente bombeada, dispomos de um tempo máximo para medir o H_2 antes que as moléculas sejam completamente retiradas pela bomba da câmara. Este tempo está relacionado com τ .

O único parâmetro que não podemos medir na constante τ é a área efetiva da válvula de agulha (S). Por isso optamos por abrir muito pouco a válvula no início da medida e mantê-la fixa, garantindo que a área não varia durante o tempo de medição.

O volume do recipiente ocupado pela parte gasosa é $V = 75ml$. A temperatura do sistema é a temperatura ambiente, $T = 298K$. A massa da molécula de H_2 é $m_{H_2} = 2 \times 1,66 \times 10^{-27}kg$. A área da válvula de agulha, foi estimada em $S = 10^{-3}mm^2$. Este é o parâmetro que pode ser ajustado a partir do conjunto de medidas. Na verdade temos apenas dois parâmetros livres S e N_0 .

Substituindo os valores estimados na equação 4.4, vemos que τ deve ser da ordem de 60s.

Considerando o caráter temporal da razão $\frac{N_{H_2}}{N_{H_2O}}$, o valor encontrado implica que, em cerca de 1 minuto, a razão deve cair para um valor em torno de 60% do

seu valor inicial. Este resultado nos guiou para que fizéssemos medidas a cada minuto. O tempo total de medição foi de 7 minutos, tempo que, segundo as estimativas acima, seria suficiente para observar o decaimento da razão $\frac{H_2}{H_2O}$.

Estimativa de N_0

O número total de moléculas de H_2 dentro do reservatório, N_0 , está relacionado com o $G(H_2)$. Este parâmetro pode ser estimado utilizando os dados da literatura [19], revisada no capítulo 2, levando em conta o número de prótons que atingiu a água, sua energia e sua capacidade de produção de H_2 .

A medida do número total de prótons incidentes durante o tempo de irradiação foi feita por meio de um integrador de corrente ligado à entrada do feixe no recipiente, como descrito no capítulo 3. Ao final de 2 horas de irradiação medimos uma carga total, que fornece 3×10^{13} prótons.

Os prótons chegam à água com uma energia de aproximadamente $E \approx 1,7$ MeV, como calculado na seção 3.3.

Para calcular o número de moléculas de H_2 produzido pela passagem destes prótons pela água vamos utilizar os dados das simulações de Monte Carlo, obtido via comunicação privada, pelo grupo do professor Gervais [19], já mostradas na figura 2.12. Segundo estas simulações cada próton de 1,7 MeV é capaz de produzir em torno de 20.300 moléculas de H_2 ao fim de todo o processo de difusão, depois do estágio Químico.

Multiplicando o número de prótons incidentes à sua capacidade de formação de H_2 , chegamos ao número provável de moléculas produzidas de $N_0 \approx 6 \times 10^{17}$ moléculas de H_2 .

4.3 Espectros após a irradiação

Com base nas estimativas de tempo acima descritas, a medida do gás residual no recipiente após a irradiação se deu da seguinte forma: 1 minuto após a abertura da válvula para a entrada do gás no RGA foi acumulado o primeiro espectro de massa, seguido de outros 2, 3, 4, 5, 6 e 7 minutos após a abertura da válvula. A evolução destes espectros com o tempo é mostrada na figura 4.4.

É possível perceber, apenas observando os espectros e comparando as quantidades de H^+ e H_2^+ que assim que a válvula é aberta, a quantidade de H_2^+ é grande, e é bem maior do que a quantidade de H^+ , diferentemente do espectro de fundo. A quantidade de H_2^+ vai diminuindo com o tempo e a proporção entre H^+ e H_2^+ vai mudando com o aumento de H^+ , devido à maior quantidade de H_2O .

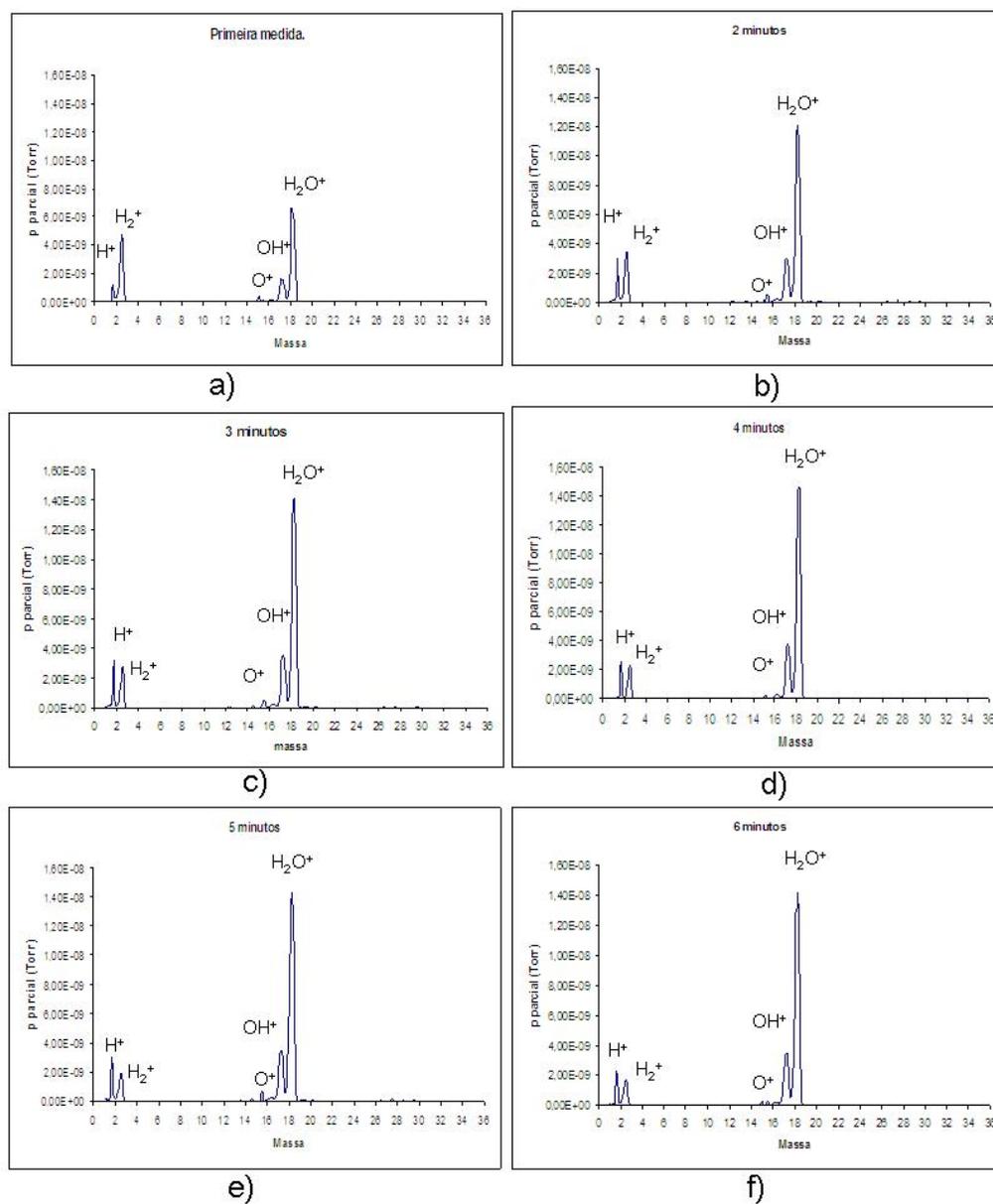


Figura 4.4: Espectros de massa do gás residual do alvo irradiado em função do tempo. a) 1 minuto depois da abertura da válvula para entrada do gás no RGA. b) 2 minutos depois da abertura da válvula. c) 3 minutos após a abertura. d) 4 minutos. e) 5 minutos. f) 6 minutos.

O fluxo de entrada de gás permanece sempre o mesmo, pois a válvula de agulha é aberta e deixada na mesma posição durante todo o tempo de medida. Já a pressão na câmara aumenta, pois o sistema que era inicialmente lacrado e bombeado, e portanto mantido a uma pressão constante, agora tem uma entrada de gás. A bomba continua retirando as moléculas, mas não com suficiente velocidade de bombeamento para manter a pressão inicial.

O gás entra e se acumula próximo ao ionizador, onde as moléculas são medidas, provocando um aumento da pressão na câmara com o tempo até que a bomba e a entrada de gás entrem num equilíbrio que mantém a pressão constante. O tempo necessário para este equilíbrio ser atingido é da ordem do tempo total que fizemos as medidas.

Efeito da mangueira de conexão

Quando a válvula do recipiente é aberta as moléculas levam um certo tempo para passar pela mangueira de conexão e chegar à válvula de agulha, durante este tempo a pressão neste local aumenta até que estes dois ambientes entrem em equilíbrio e a pressão na entrada da válvula de agulha é a mesma no recipiente.

Ajustamos uma curva ao aumento de pressão observado na molécula de água, nosso traçador, e determinamos o tempo necessário para a estabilização da pressão. O tempo necessário para que as moléculas de H_2 cheguem à válvula de agulha deve ser 3 vezes menor que o tempo que a molécula de H_2O leva para chegar ao mesmo local, devido à diferença entre as massas destas moléculas.

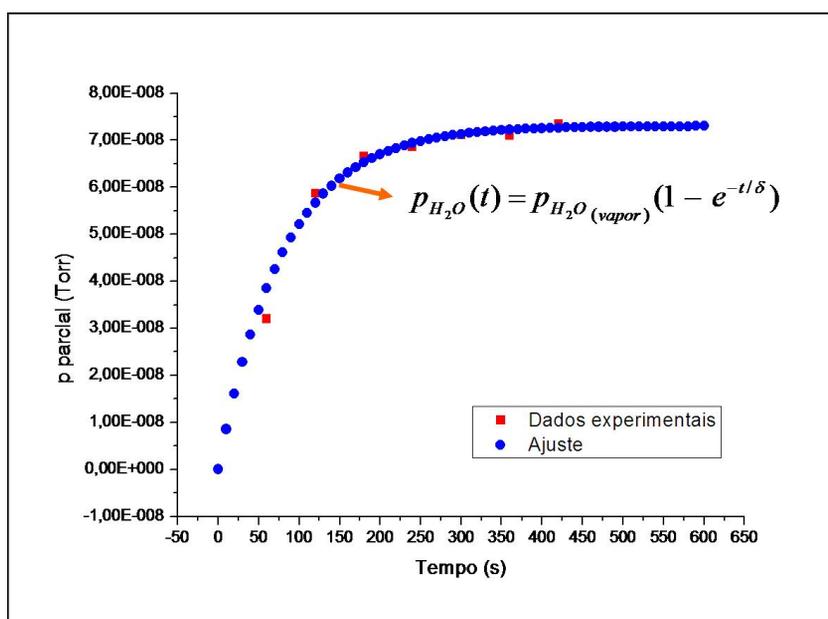


Figura 4.5: Ajuste do aumento da pressão medida no RGA.

Através do ajuste destes parâmetros pudemos incluir o efeito de atraso da estabilização da pressão entre o recipiente e a entrada da válvula de agulha. A expressão para a razão $\frac{H_2}{H_2O}$ corrigida fica da seguinte forma:

$$\frac{N_{H_2}^i(t)}{N_{H_2O}^i(t)} = \frac{k_B T}{V} \left(\frac{\sigma_{H_2}}{\sigma_{H_2O}} \right) \left(\sqrt{\frac{m_{H_2O}}{m_{H_2}}} \right) \frac{N_0 [1 - e^{-\frac{3t}{\delta}}] [1 - e^{-\frac{t}{\tau}}]}{p_{H_2O} [1 - e^{-\frac{t}{\delta}}] (t/\tau)} \quad (4.14)$$

Onde δ é a constante de tempo responsável pela equalização da pressão na mangueira de conexão. O valor obtido no ajuste é $\delta = 80s$.

Correção das razões devido a eficiência de medição de H^+ e de H_2^+ .

Como já foi observado na medida de fundo, o RGA têm baixa eficiência para a medida de H^+ e, também deve ter uma eficiência baixa para medir o H_2^+ . Para corrigir as medidas de acordo com a eficiência do RGA podemos estimar um valor relativo.

Fizemos medidas de gás H_2 puro no RGA, a ionização durante a medida de H_2 pode acarretar em sua quebra e na formação de H^+ . Através das seções de choque para a produção de H^+ e H_2^+ , nas condições do RGA, (σ_{H^+} e $\sigma_{H_2^+}$), e utilizando o valor medido no RGA da razão $\frac{H^+}{H_2^+}$, podemos obter a razão entre as eficiências de medição de H^+ ($\epsilon(H^+)$) e a eficiência de medição de H_2^+ ($\epsilon(H_2^+)$).

$$\frac{H^+}{H_2^+} = \left(\frac{\sigma_{H^+}}{\sigma_{H_2^+}} \right) \frac{\epsilon(H^+)}{\epsilon(H_2^+)} \quad (4.15)$$

Através das medidas de fundo, de vapor d'água, obtemos a medida experimental da razão $\frac{H^+}{H_2O^+}$ com o RGA. E através das seções de choque de produção de H^+ e H_2O^+ na ionização de vapor d'água podemos obter a razão entre as eficiências de medida destas espécies.

$$\frac{H^+}{H_2O^+} = \left(\frac{\sigma_{H^+}}{\sigma_{H_2O^+}} \right) \frac{\epsilon(H^+)}{\epsilon(H_2O^+)} \quad (4.16)$$

Agora dividindo a equação 4.16 pela equação 4.15, temos a razão entre a eficiência de medição do H_2^+ em relação a H_2O^+ . Substituindo os valores obtidos, temos:

$$\frac{H_2^+}{H_2O^+} \approx 0,3. \quad (4.17)$$

As razões $\frac{H^+}{H_2O^+}$ e $\frac{H_2^+}{H_2O^+}$ foram corrigidas pelos valores estimados.

Medidas antes e depois da irradiação

Podemos fazer uma comparação entre as razões medidas assim que a válvula foi aberta e as razões medidas no espectro de fundo. Esta comparação encontra-se na tabela da figura 4.6. Podemos perceber que todas as outras espécies (H^+ , O^+ e OH^+), preservam a mesma ordem de grandeza e valores muito próximos aos da medida de fundo. Já a quantidade de H_2^+ é maior que a quantidade de água.

Razões medidas.	H^+/H_2O^+	H_2^+/H_2O^+	O^+/H_2O^+	OH^+/H_2O^+
Antes da irradiação.	0,217	0,028	0,028	0,263
Depois da irradiação.	0,291	1,745	0,019	0,239

Figura 4.6: Razão entre as moléculas presentes no espectro e a molécula de H_2O , antes e depois da irradiação.

A comparação entre as razões antes e depois da irradiação por prótons já evidencia a presença de uma quantidade muito maior de H_2 pós-irradiação. Esta quantidade não pode ser atribuída à contaminação, que é ordens de grandeza menor.

Evolução das espécies com o tempo

Para analisar os dados em função de tempo e fazer uma comparação com o modelo proposto devemos calcular a área abaixo dos picos das relativas espécies e somar. O RGA faz medidas tempo a tempo e o modelo considera uma quantidade cumulativa, por isso para cada tempo devemos somar as quantidades anteriores. Também foram feitas correções devido à baixa eficiência nas medidas de H^+ e H_2^+ , de acordo com o valor estimado na equação 4.17.

O gráfico da figura 4.7 mostra a evolução das razões de cada espécie com relação à água em função do tempo de medida no RGA.

As razões dos fragmentos H^+ , OH^+ , e O^+ são basicamente estáveis com relação ao tempo, o que implica que estas razões estão somente relacionadas com a medida da molécula de água e que nossa hipótese sobre a reposição de moléculas no reservatório na fase e vapor é consistente.

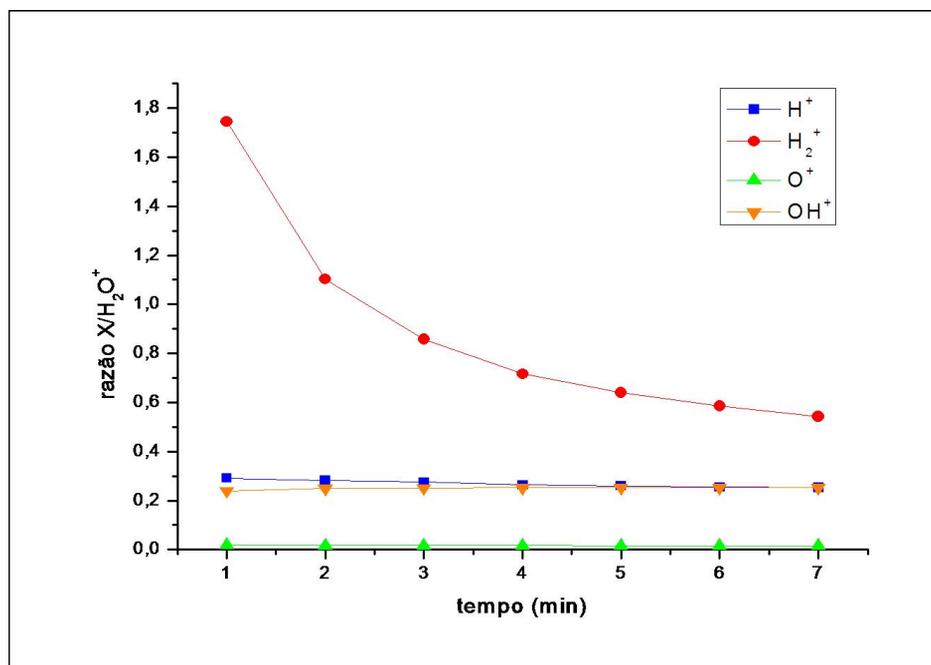


Figura 4.7: Razão entre as espécies presentes no espectro e a molécula de H_2O , X/H_2O^+ em função do tempo de medição.

No entanto a razão com a molécula de H_2 diminui com o tempo. Este comportamento está diretamente relacionado a uma quantidade finita de H_2 presente no recipiente que vai se extinguindo com o tempo, e, deixa claro que esta não é proveniente de contaminação e sim da produção de H_2 durante a irradiação.

Comparação entre as estimativas e os dados experimentais.

Comparamos as razões $\frac{H_2}{H_2O}$ medidas com a razão prevista nas considerações da seção 4.2. Esta comparação é feita no gráfico da figura 4.8.

A curva feita a partir da equação 4.14 foi ajustada de forma que melhor se ajustasse os dados experimentais. Os parâmetros 'livres' para o ajuste da curva são a área da entrada da válvula de agulha, S , que é responsável pela constante de tempo τ , e o número de moléculas de H_2 inicial no recipiente, N_0 .

O valores numéricos obtidos para o melhor ajuste foram: $S = 7,29 \times 10^{-4} mm^2$, e $N_0 = 4,7 \times 10^{19}$ moléculas de H_2 .

A constante de tempo τ que se ajustou aos dados experimentais, para este valor de S foi $\tau \approx 230s$. O tempo de observação foi de 420s, e por isso pudemos observar o decaimento exponencial.

O número de moléculas de H_2 inicial, N_0 , que se ajustou aos dados experi-

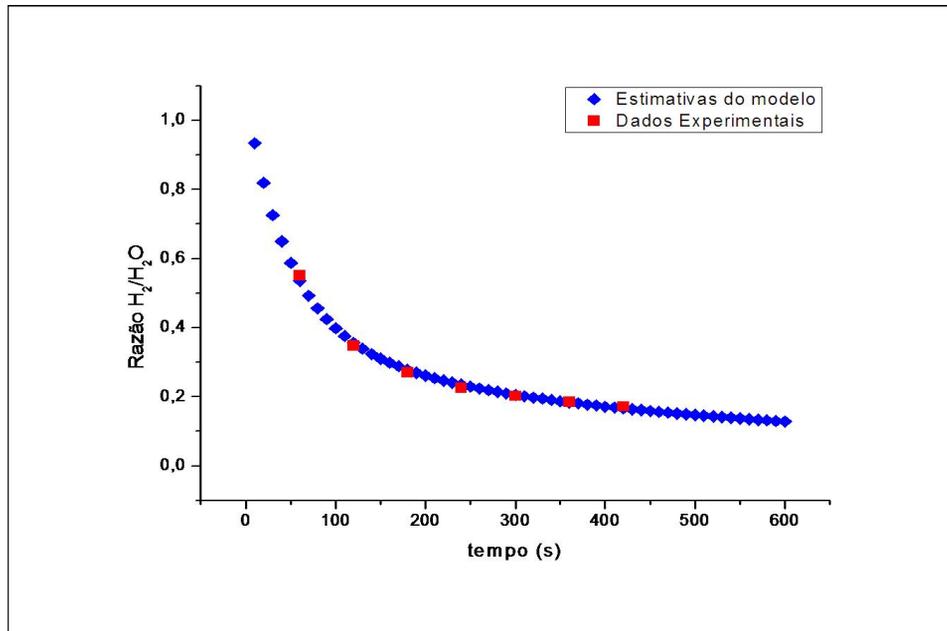


Figura 4.8: Comparação entre as medidas experimentais e as estimativas da razão $\frac{H_2}{H_2O}$.

mentais é cerca de 78 vezes maior que o estimado pelas simulações de Monte Carlo de Gervais e colaboradores [19]. É fato, mostrado no gráfico da figura 2.12 que os dados da simulação são consistentes como dados experimentais de LaVerne e seus colaboradores [8, 16]. Podemos analisar alternativas para a grande quantidade de H_2 produzido.

Uma alternativa é que exista outra fonte de produção de H_2 durante o processo de irradiação. Esta produção pode ser por radiólise proveniente de outras fontes de radiação como por exemplo, raios X produzidos nos metais próximos ao recipiente devido à incidência do feixe de prótons nestes. No entanto, a eficiência de produção de H_2 por radiólise de raios X é muito baixa e não explica o fator observado.

O número de elétrons produzidos no Mylar pela passagem do feixe é muito baixo (cerca de 1 a 3 por próton) e não deve influenciar na radiólise, já que cada próton deve produzir cerca de 20.000 elétrons por irradiação.

Podem ocorrer pequenas descargas do metal para água, devido a este estar carregado pela passagem dos prótons.

Outra alternativa que deve ser investigada é a de que, como o nosso experimento é realizado a baixa pressão, este fato estimula a saída de produtos gasosos dissolvidos na água líquida, já que os dados experimentais disponíveis vêm de experimentos realizados à pressão atmosférica.

A grande quantidade de H_2 produzido durante a radiólise, muito maior

do que o estimado, indica que novos experimentos devem ser feitos a fim de identificar a origem desta produção 'extra' de H_2 .

Até aqui nos concentramos em estudar o potencial do aparato experimental na observação dos produtos gasosos da radiólise da água líquida e, em particular, na medida direta do H_2 produzido. Podemos concluir, com base nos resultados apresentados neste capítulo, que tanto o aparato construído, quanto a metodologia utilizada na realização do experimento, são adequados para medir a produção de H_2 .

Capítulo 5

Conclusões

Este trabalho se dedicou à construção e caracterização de um aparato experimental que viabilizasse a investigação do mecanismo de formação do hidrogênio molecular na radiólise da água líquida. Os resultados obtidos servem para mostrar a viabilidade da metodologia proposta e do leque de medidas que podem ser feitas com ela.

O aparato final construído é, de certa forma, muito simples. Trata-se apenas de um recipiente lacrado contendo água líquida. A eficácia alcançada, no entanto, vem dos detalhes, em particular da criteriosa caracterização feita ao longo processo de construção, que permitiu o conhecimento das variáveis envolvidas e, a partir daí, da otimização do aparato final e da metodologia empregada na preparação do recipiente para a irradiação.

A metodologia aplicada para irradiação e medição foi baseada numa análise dos fenômenos envolvidos no processo, que resultou na criação de modelos para prever o comportamento do sistema e guiar o experimento no que diz respeito ao tempo de irradiação e medição.

A análise da irradiação nos permitiu estimar, com base em dados da literatura, o número de moléculas de H_2 que deveria ser produzido durante um dado tempo de irradiação com prótons de dada energia. Para produzir um número suficiente de moléculas compatíveis com o nosso instrumental caracterizado, ajustamos energia do próton, corrente do feixe e tempo de irradiação.

Para proceder à medição no RGA, estudamos o processo de entrada das moléculas na câmara de medição e a partir daí construímos um modelo para prever o comportamento temporal das moléculas de água e de H_2 , que têm quantidades diferentes. O decaimento do tipo exponencial da quantidade de H_2 com o tempo pôde ser observado experimentalmente e está em bom acordo com a previsão do modelo.

Os resultados evidenciam de forma inequívoca a presença de H_2 produzido

na irradiação e corroboram o modelo desenvolvido e a metodologia utilizada.

Junto com o processo de construção experimental foi feita uma revisão na literatura disponível sobre a radiólise da água líquida, o que nos permitiu entender melhor os mecanismos físicos e químicos que regem este fenômeno.

A partir da revisão e da análise das questões em aberto, pudemos fazer estimativas, a partir de dados recentes [18], sobre o estágio Físico da radiólise da água. Pretendemos utilizar estas estimativas, da produção inicial de íons na irradiação da água líquida, dependente da energia, para estudar a produção final de H_2 com relação à energia da partícula incidente. Para isso, de posse do aparato construído, podemos irradiar o recipiente com o feixe de prótons com energias diferentes e analisar com o espectrômetro de massa a produção final de H_2 para cada energia.

Existem poucos dados experimentais sobre a radiólise da água líquida por prótons. A maior parte dos dados disponíveis na literatura vêm de simulações de Monte Carlo. Os poucos dados experimentais disponíveis sobre a radiólise da água feita por radiação γ indicam uma maior quantidade de H_2 produzido do que as quantidades calculadas pelas simulações.

Isto sugere que podem existir mecanismos ainda não incluídos nas simulações, como o proposto por LaVerne e seus colaboradores [8, 16] (ver capítulo 2, eqs. 2.9 e 2.10), ou que alguns processos já incluídos podem gerar mais H_2 do que o estimado. O aparato construído seguindo a metodologia apropriada pode fornecer dados importantes para o estudo destes mecanismos.

A quantidade 'extra' de H_2 encontrada nesses dados experimentais é muito menor do que a quantidade 'extra' encontrada em nosso experimento. Por isso, o H_2 'extra' encontrado por nós não pode ser atribuído apenas a mecanismos de radiólise, pois os demais dados experimentais são todos consistentes com uma quantidade muito menor.

Como próximo passo, devemos estudar os fenômenos que possam ter levado à formação da quantidade 'extra' de H_2 medida em nosso experimento. As alternativas discutidas no capítulo 4 devem ser investigadas via experimentação.

Alguns 'ajuste finos' devem ser feitos para retirarmos dados quantitativos deste experimento, além de confirmar as quantidades medidas e estimadas de H_2 . Por exemplo, na medição da corrente que chega à água, devemos fazer uma calibração desta corrente comparando com a corrente medida pelo copo de Faraday e, no cálculo da perda de energia do feixe, devemos medir a energia final experimentalmente, ao invés de utilizar programas de simulação.

Referências Bibliográficas

- [1] Ivan G. Draganic, *Radiat. Phys. and Chem.* 72 181186 (2005).
- [2] R. Y. Morita, *Microbial Ecology* 38, 307 (2000).
- [3] L.-H. Lin et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 893 (2005).
- [4] J. F. Copper, R. E. Johnson, B. H. Mauk, H. B. Garret, and N. Gehrels, *Icarus* 149, 133 (2001).
- [5] C. Agrafiotis, M. Roeb, A.G. Konstandopoulos, L. Nalbandian, V.T. Zaspalis, C. Sattler, P. Stobbe, A.M. Steele, *Solar Energy* 79, 409 (2005).
- [6] T. Sawasaki, T. Tanabe, T. Yoshida, R. Ishida, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 255, 271 (2002).
- [7] A. Brahme, *Int. J. Rad. Oncol. Biol. Phys.* 58, 603 (2004).
- [8] J.A. LaVerne, S.M. Pimblott, *J. Phys. Chem. A*, 104, 9820 (2000).
- [9] <http://www.lsbu.ac.uk/water/>
- [10] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press.
- [11] Shuzo Uehara and Hooshang Nikjoo, *J. Radiat. Res.* 47, 69 (2006)
- [12] B. Gervais, M. Beuve, G.H. Olivera, M.E. Galassi, *Radiat. Phys. and Chem.* 75, 493 (2006).
- [13] V. Cobut, Y. Frongillo, J.P. Patau, T. Goulet, M. J. Farser and J. P. Jay Gerin, *Radiat. Phys. Chem.* 51, 229 (1998).
- [14] Y. Frongillo, T. Goulet, M.J. Fraser, V. Cobut, J. P. Patau, and J. P. Jay Gerin, *Radiat. Phys. Chem.* 51, 245 (1998).
- [15] B. Pastina and J. A. LaVerne, *J. Phys. Chem. A* 105, 2316 (2001).
- [16] Barbara Pastina, Jay A. LaVerne and M. Pimblott, *J. Phys Chem A* 103, 29 (1999).

- [17] J.F.Ziegler, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect.B 219,1027(2004); SRIM 2003, versão 26, disponível no site <http://www.srim.org>.
- [18] H. Luna, A. L. F. de Barros, J. A. Wyer, S. W. J. Scully, J. Lecointre, P. M. Y. Garcia, G. M. Sigaud, A. C. F. Santos, V. Senthil, M. B. Shah, C. J. Latimer, and E. C. Montenegro, Phys. Rev. A 75, 042711 (2007).
- [19] B. Gervais e M.E. Galassi, comunicação privada.
- [20] K.H. Tan, C. E. Brion, Ph. E. Van de Leeuw and M. J. Van der Wiel, Chem. Phys. 29, 299 (1978).
- [21] Valdemir Ludwig, Kaline Coutinho and Sylvio Canuto, Physical Review B 70, 214110 (2004).
- [22] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/PSTAR.html>.
- [23] E.C. Montenegro, S.W. J. Scully, J. A. Wyer, V. Senthil, M.B. Shah, J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 155, 81-85 (2007).
- [24] Sílvio R.A. Salinas, Introdução à Física Estatística, EDUSP, São Paulo, 1997.

Lista de Figuras

2.1	Esquema da distribuição de cargas na molécula de água. Figura retirada da referência [9].	6
2.2	Ilustração da densidade eletrônica da molécula de água. Figura retirada da referência [9].	6
2.3	Eixos de simetria da molécula de água. C_2 , eixo principal, σ_v e σ'_v , planos espelho. Figura retirada da referência [9].	7
2.4	Tabela de caracteres do grupo de simetria C_{2v} , a partir da qual será construída a notação dos orbitais moleculares da água.	7
2.5	Ilustração dos orbitais eletrônicos da molécula de água. Figura composta a partir da referência [9].	8
2.6	Formação das pontes de hidrogênio na água líquida. Figura composta a partir da referência [9].	9
2.7	Organização das pontes de hidrogênio na água líquida. Figura retirada da referência [9].	9
2.8	Diagrama de fases da água. Figura retirada da referência [10].	10
2.9	Tabela que descreve os estágios da radiólise da água.	11
2.10	Feixe de prótons incidindo sobre a água.	12
2.11	<i>Stopping power</i> de prótons na água líquida. O pico de Bragg fica em torno de 100 keV e é a região onde há o maior depósito de energia. Dados retirados da referência [17].	14
2.12	Comparação entre o número estimado de íons formados no estágio Físico, com simulações de Monte Carlo e dados experimentais. (ver texto)	16
2.13	Esquema da ionização da molécula de água, dissociação e ejeção de outro elétron(Auger). Esquema montado a partir das referências [20, 18].	17

2.14	Figura retirada da referência [21], que mostra um esquema do e_{aq}^- feito através de simulações de Monte Carlo. a) e b) correspondem a primeira zona de hidratação, c) e d) correspondem a segunda zona de hidratação.	18
2.15	Produtos da desexcitação da molécula de água. A probabilidade relativa de formação de cada produto está ligada com o orbital excitado, já considerando a probabilidade de excitar o dado orbital.	19
2.16	G (em moléculas por 100 eV) das espécies presentes ao final do estágio Físico-Químico, dados retirados da referência [13].	19
2.17	Reações entre as espécies presentes no início do estágio Químico. Dados retirados da referência [11].	20
2.18	Reações que produzem H_2 . Figura retirada da referência [14].	21
2.19	$G(H_2)$ e $G(e_{aq}^-)$ em função do tempo no estágio Químico. Figuras retiradas da referência [14].	22
3.1	Esquema do alvo de água.	25
3.2	Alvo conectado à bomba mecânica.	25
3.3	Foto do recipiente com água, observe que a lâmina d'água fica acima do nível da entrada do feixe e abaixo da entrada para a bomba.	29
3.4	Variação da pressão de vapor da água com a temperatura.	30
3.5	Acelerador do LACAM- UFRJ, a) Catodo, b) Corpo do acelerador, c) Ímã.	31
3.6	Alvo posicionado para a irradiação.	32
3.7	Esquema do copo de Faraday construído.	34
3.8	Foto do copo de Faraday.	34
3.9	a) Ilustração do RGA. b) Esquema que mostra as partes integrantes do RGA, o ionizador, o filtro de massa e o detector.	35
3.10	Esquema do ionizador.	35
3.11	Trajectoria dos íons selecionados no interior do quadrupolo.	36
4.1	Espectro de massa do recipiente com água não irradiado, fundo do experimento.	40
4.2	Comparação das razões entre as seções de choque da referência [23] e as razões entre as pressões parciais medidas no espectro de fundo.	41
4.3	Esquema da entrada do gás residual na câmara de medições via válvula de agulha (ver texto).	42

4.4	Espectros de massa do gás residual do alvo irradiado em função do tempo. a) 1 minuto depois da abertura da válvula para entrada do gás no RGA. b) 2 minutos depois da abertura da válvula. c) 3 minutos após a abertura. d) 4 minutos. e) 5 minutos. f) 6 minutos.	47
4.5	Ajuste do aumento da pressão medida no RGA.	48
4.6	Razão entre as moléculas presentes no espectro e a molécula de H_2O , antes e depois da irradiação.	50
4.7	Razão entre as espécies presentes no espectro e a molécula de H_2O , X/H_2O^+ em função do tempo de medição.	51
4.8	Comparação entre as medidas experimentais e as estimativas da razão $\frac{H_2}{H_2O}$	52