

APLICAÇÃO DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS AO ESTUDO DE
ATMOSFERAS PLANETÁRIAS*

Carlos V. Speller
Departamento de Física do ITA
Centro Técnico Aeroespacial
12225 - São José dos Campos-SP, Brasil

A espectrometria de massas constitui hoje uma técnica de grande potencialidade no auxílio à elucidação de processos físico-químicos investigados em atmosferas planetárias, tanto no que se refere aos constituintes neutros, quanto aos íons. É feita uma abordagem geral sobre o assunto, mostrando-se as aplicações mais comuns dessa técnica na área, com ênfase na atmosfera terrestre.

Espectrometria de massas, atmosferas planetárias, aerosol, reações íon-molécula, sondas atmosféricas.

1. INTRODUÇÃO

As atmosferas planetárias são permanentemente bombardeadas por radiações cósmicas galácticas, radiação solar, etc, as quais induzem a formação de íons positivos e negativos, elétrons, partículas neutras e radicais misturados à atmosfera "original". As diversas espécies interagem entre si, levando à uma evolução permanente desse meio parcialmente ionizado, modificando, dessa forma, suas características através do tempo. Os íons atmosféricos, além de controlarem as propriedades elétricas atmosféricas, possuem, associados, outros efeitos físicos, químicos e, possivelmente biológicos. A evolução físico-química de atmosferas planetárias, bem como de atmosferas cometárias e de nuvens interestelares, constitui, atualmente, alvo de grande interesse por parte de cientistas das mais diversas áreas, incluindo sobremaneira aqueles que atuam na área de astroquímica e de exobiologia.

Sabemos que para obter-se uma compreensão detalhada dos processos físico-químicos envolvidos neste cenário, torna-se imprescindível a realização de medidas "in-situ", através de instrumentação apropriada alocada à sondas espaciais que são enviadas em missão de exploração. Pode-se também recorrer à simulação dos processos a serem estudados, utilizando-se instrumental disponível em laboratório. Tanto para experiências "in-situ" quanto para estudos em laboratório, um dos instrumentos mais eficazes na realização de medidas precisas de uma mistura gasosa, seja neutra, seja carregada, tem sido o espectrômetro de massa. "... Um instrumento versátil, sensível e de faixa de operação dinâmica bastante ampla. É capaz de distinguir rapidamente compostos similares através dos

* Palestra apresentada no 89 Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 22-24 de julho, 1987, Rio de Janeiro, RJ.

espectros de craqueamento. Pode ser usado tanto para análise isotópica quanto para análise do gás propriamente dito, características de importância fundamental em estudos planetológicos [1] ..."

Neste trabalho tentaremos delinear alguns dos estudos relacionados com a investigação de atmosferas planetárias em que são utilizadas técnicas de espectrometria de massas de íons e de neutros. Embora uma rápida abordagem sobre a utilização de espectrometria de massas em diferentes planetas de nosso sistema solar será apresentada, concentraremos nosso interesse principal na atmosfera terrestre. Uma parte considerável do material aqui apresentado baseia-se em trabalhos divulgados na literatura científica corrente por pesquisadores e grupos de pesquisas de relevante atuação na área, entre os quais reportamo-nos às referências 1-5.

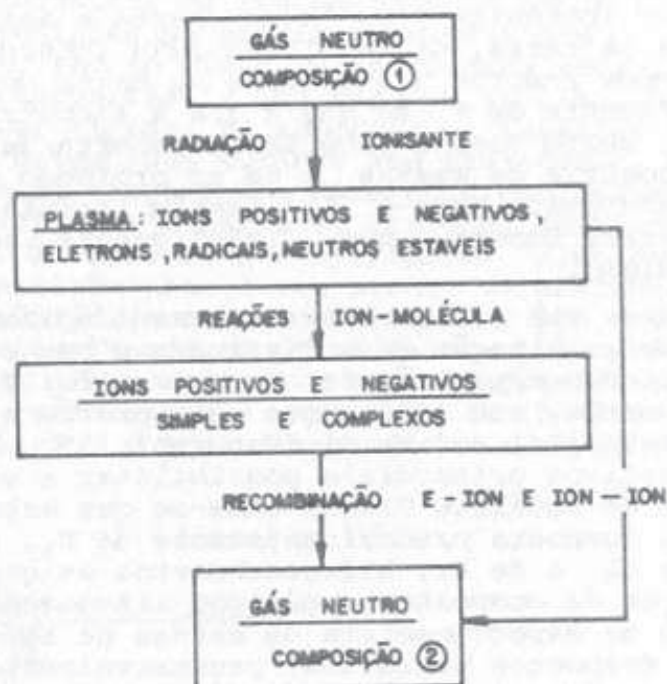


Fig. 1 - EVOLUÇÃO QUÍMICA EM UM GÁS IONIZADO POR RADIAÇÃO

2. MISSÕES PLANETÁRIAS

Em 1949, o Cook Research Laboratories acoplou um espectrômetro de massas magnético a um foguete V-2 alemão capturado [6], obtendo dessa forma uma medida grosseira da razão $[He]/[Ar]$ para altitudes de até 130 km. Após essa experiência, a utilização de espectrometria de massas, na exploração da atmosfera terrestre em um primeiro tempo, e de outros planetas posteriormente, teve um desenvolvimento bastante rápido, passando pelo primeiro espectro de íons da ionosfera obtido por Johnson and Meadows em 1954 [7], e pelo primeiro espectrômetro de íons colocado em órbita terrestre, a bordo do Sputnik-3 (URSS) em 1959 [8]. Ambos espectrômetros utilizados eram do tipo rádio-frequência Bennett.

O mais ambicioso programa destinado ao estudo da física e da química da atmosfera terrestre, "Atmosphere Explorer Mission" [9], durante a década de 70, incluía entre seus experimentos três ou quatro espectrômetros de massa em cada um dos três satélites utilizados na missão. Os es

pectrômetros eram do tipo magnético e do tipo quadrupolar, dentre os quais dois destinavam-se à análise de neutros, e um ou dois ao estudo de íons; foram utilizados em medidas de identificação e de densidades de partículas, temperatura atmosférica e ventos.

A missão "Pioneer-Venus" [10] incluía vários espectrômetros de massa, também do tipo quadrupolar e magnético, destinados à sondagem da estrutura da atmosfera superior e junto à superfície do planeta Vênus. Na série de sondas soviéticas "Venera" que pousaram no planeta, foram utilizados espectrômetros do tipo monopolo para o estudo da composição da atmosfera inferior [11].

Na missão americana "Viking" enviada a Marte [12], também foram embarcados espectrômetros de neutros, na cápsula de descida, e no módulo de aterrissagem, para análise da composição atmosférica e para a procura de compostos orgânicos no solo. Esta última experiência foi auxiliada por um cromatógrafo gasoso. A análise dos espectros obtidos mostraram, por exemplo, que a razão isotópica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ em Marte é aproximadamente 60% mais elevada do que na Terra, um resultado cuja interpretação leva-nos a concluir que em tempos remotos a atmosfera de Marte continha uma proporção bem mais significativa de N_2 do que a que é encontrada nos dias de hoje. Este resultado, assim como a própria descoberta de N_2 em Marte, por análise de espectrometria de massas, é de um profundo significado planetológico. A sonda soviética Mars-6 [13] também incluía um espectrômetro, do tipo rádiofrequência Bennett que, infelizmente, sofreu uma pane durante a fase de medição.

No que se refere aos planetas exteriores (Júpiter, Saturno, Urano e Netuno), apesar da realização da sofisticada e bem sucedida missão americana "Voyager", nenhum espectrômetro de massas foi ainda enviado a estes planetas. Entretanto, sua utilização está prevista nas futuras missões Galileu (Júpiter) [14] e Cassini (Saturno) [15]. A missão Cassini tem como um dos objetivos primordiais possibilitar a aterrissagem de uma sonda na superfície do satélite Titan. Sabe-se que este satélite possui uma densa atmosfera composta predominantemente de N_2 , contendo, além de alguns por cento de CH_4 e de Ar, hidrocarbonetos em quantidades minoritárias, bem como traços de compostos orgânicos nitrogenados (HCN , C_2N_2 e HC_3N). A utilização de espectrometria de massas na sonda deverá permitir a detecção de novos compostos orgânicos, presumivelmente presentes, e uma análise mais completa da composição atmosférica, superior e próximo à superfície, tanto de seus constituintes neutros quanto de íons. Estes dados são considerados de grande importância na análise planetológica, em vista da estreita semelhança encontrada entre as atmosferas de Titan e da Terra no que se refere à abundância de nitrogênio molecular, e também devido à presença dos compostos orgânicos nitrogenados, detectados pela primeira vez em uma atmosfera planetária, e considerados como elementos precursores na formação da vida pré-biótica na Terra.

Finalmente, o cometa de Halley foi sondado recentemente por um espectrômetro de massa acoplado à sonda Giotto, fornecendo informações sobre sua composição iônica [16].

3. SONDAS ATMOSFÉRICAS: UTILIZAÇÃO E LIMITAÇÕES

Os espectrômetros de massa mais comumente utilizados em sondas espaciais são de tipos variados: tempo-de-vôo, magnético, quadrupolo, monopolo e rádio frequência Bennett. Os detalhes sobre o funcionamento de cada um desses instrumentos fogem aos nossos interesses e, portanto, não serão tratados neste trabalho. O leitor interessado poderá reportar-se

às referências 3-5 e 17.

No que se refere aos tipos de sondas enviadas para medidas na atmosfera terrestre-balões, foguetes e satélites artificiais-, cada uma delas apresenta qualidades, desvantagens e dificuldades próprias de utilização. Uma das grandes vantagens dos satélites está no longo período de permanência do instrumento na região explorada, possibilitando, dessa forma, uma extensa cobertura tanto geográfica quanto temporal. Sua utilização está, no entanto, restrita à regiões acima de aproximadamente 150 km. Os foguetes, por sua vez, tornam possíveis a obtenção de perfis de composição iônica instantâneas, verticais ou ao longo de uma linha magnética, o que pode tornar mais acessível a comparação dos resultados das medições com a teoria. Outra vantagem do foguete é a sua capacidade de explorar regiões inferiores da ionosfera, entre ~ 50 e 150 km de altitude, e portanto fora do alcance de balões e de satélites. Quanto aos balões, apesar de possuírem um alcance inferior a ~ 40 km de altitude, permitem a exploração da troposfera e da estratosfera em regime mais ou menos estacionário, podendo também realizar medições de perfis verticais com o espectrômetro de massas. Além do mais, são de custo relativamente baixo, mais acessíveis, e mais facilmente transportáveis. No caso de utilização de foguetes, os instrumentos devem ser capazes de suportar as intensas vibrações e choques mecânicos a que são submetidos durante sua trajetória, em geral, e, particularmente, na etapa do lançamento. Esta condição, somada à restrição de peso, frequente em veículos espaciais, introduz severas dificuldades na construção mecânica. Na maioria das aplicações, além das restrições de ordem mecânica, os espectrômetros devem pesar, de preferência, menos de 10 kg e possuir uma potência de consumo inferior a 10W, condições muito diferentes das que são usualmente encontradas nos laboratórios. Finalmente, é preciso também ter em mente que as condições de temperatura e de pressão atmosférica são bastante variáveis (~ 150 -1000 K; 10^{-2} - 10^{-10} torr aprox.), necessitando-se, muitas vezes, de um sistema de bombeamento para

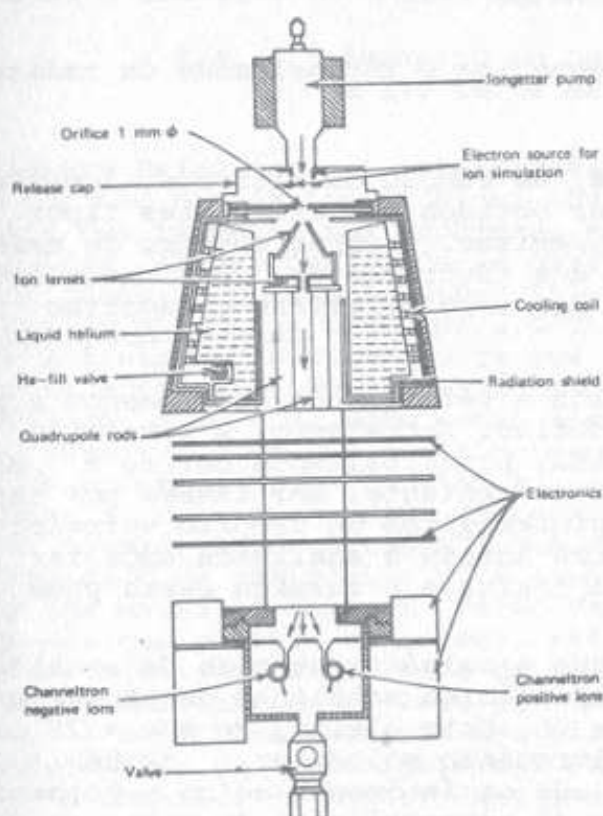


Fig. 2 - Espectrômetro de massas de íons, do tipo quadrupolo, acoplado a um foguete [18].

o funcionamento do instrumento, cuja pressão máxima de operação situa-se em torno de 10^{-6} torr. Problemas relacionados com a purificação da câmara do instrumento podem gerar sérios obstáculos nas medições, conforme veremos no próximo parágrafo. Para evitar-se problemas de contaminação, pode-se acoplar ao instrumento uma bomba de vácuo cuja selagem é quebrada quando o veículo encontra-se no local de medição. Para efeito de descontaminação, às vezes é necessário selar-se o dispositivo sob vácuo até dois anos antes da missão prevista. A figura 2 mostra o esquema de um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo, acoplado a um foguete, utilizado pelo grupo do Max Planck Institut für Kernphysik-Heidelberg [18] para estudos de íons negativos na região-D da ionosfera. O espectrômetro é bombeado criogenicamente; a cápsula de selagem, juntamente com a fonte de íons de simulação, é liberada em altitude para exposição do orifício de extração de íons; após atravessarem o analisador quadrupolar, os íons positivos e negativos são seletivamente detetados por um multiplicador de elétrons de dois canais conforme a polaridade da voltagem aplicada; a intensidade do sinal é medida por técnicas de contagem de pulsos. Finalmente, a gama de concentrações de íons presentes na atmosfera é bastante larga, tanto em altitude quanto de uma espécie para outra ($1 - 10^5 \text{ cm}^{-3}$), o que requer uma gama de operação dinâmica igualmente larga para o espectrômetro.

4. PARÂMETROS FÍSICOS ACESSÍVEIS AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS

Entre os principais parâmetros físicos de interesse na atmosfera, incluem-se:

- i) Composição química
- ii) Informação sobre as densidades relativas de constituintes neutros estáveis, íons positivos e negativos, radicais e elétrons.
- iii) medidas de temperatura, taxas de difusão e de colisão, e recombinação.
- iv) radiações nucleares e eletromagnética e intensidades de radiação
- v) campo magnético

Todos estes parâmetros são de interesse, em função da altitude, longitude, latitude e tempo, e podem, em geral, ser obtidos por diferentes tipos de instrumentos, com diferentes graus de precisão. O espectrômetro de massa, entretanto, constitui, seguramente, um dos instrumentos de resultados mais efetivos na realização de medidas das três primeiras categorias acima.

Composição Química - A composição química é determinada diretamente a partir da análise do espectro de neutros obtido. Entretanto, a atmosfera ambiente é, em geral, localmente perturbada, principalmente devido à alta velocidade do veículo-sonda com relação ao ambiente, mas também por causa da dessorção e degasagem de moléculas provenientes do próprio veículo. Além do mais, de maneira geral, a amostra gasosa é analisada após ter sofrido colisões com a superfície, onde a física e a química desta pode alterar o estado da amostra original.

Descobriu-se, por exemplo [4], que o oxigênio atômico da atmosfera superior combina-se com o carbono de superfícies metálicas de sensores de pressão, levando à formação de CO_2 e de CO. Este último, de $m/e = 28 \text{ u.m.a.}$ dificulta determinações relativas ao nitrogênio molecular, também de $m/e = 28 \text{ u.m.a.}$ No entanto, se por um lado os fenômenos acima mencionados contribuem para dificultar a utilização do espectrômetro de massa em cer-

tos casos, em outros podem constituir um aliado. Neste sentido, a potencialidade do espectrômetro de massa no auxílio à elucidação de problemas complexos é bem exemplificada na sua utilização para identificação de nitrogênio atômico na atmosfera terrestre. A presença de N atômico já era prevista e chegou a ser confirmada qualitativamente por espectroscopia óptica. Mesmo assim, as primeiras medidas quantitativas foram feitas por espectroscopia de massas, apenas em 1975 [19], observando-se o pico de $m/e = 30$ u.m.a., correspondente a NO, à altitude de 400 km. À esta altitude a concentração atmosférica de NO era insuficiente para explicar a quantidade de NO observada pelo espectrômetro. Concluiu-se então que NO estava sendo formado no instrumento, como resultado de colisões entre átomos atmosféricos de N com oxigênio atômico residual do próprio instrumento. Estas conclusões foram confirmadas, também por espectroscopia de massas, através de outros tipos de análises.

Como exemplo de medidas de espectrometria de massas para determinação de composição atmosférica, a figura 3 mostra um espectro da atmosfera Marciana registrado a 140 km de altitude pela sonda Viking [20]; o pico saturado correspondente a $m/e = 44$ u.m.a. indica a predominância de CO_2 na atmosfera de Marte. Análises cuidadosas dos picos 28, 29 e 30 indicaram a presença de NO e uma razão $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 60% superior à que é encontrada na Terra, conforme mencionado anteriormente.

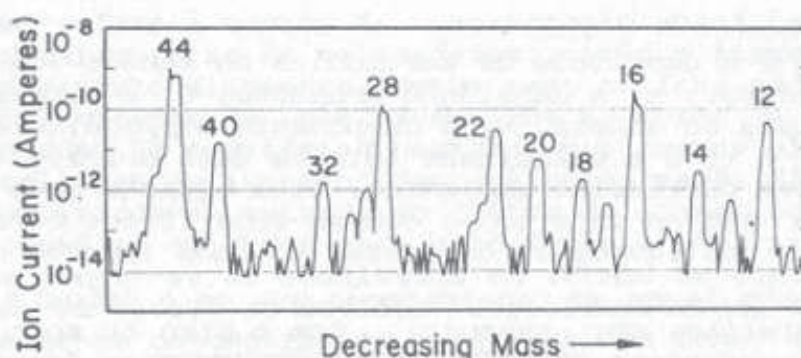
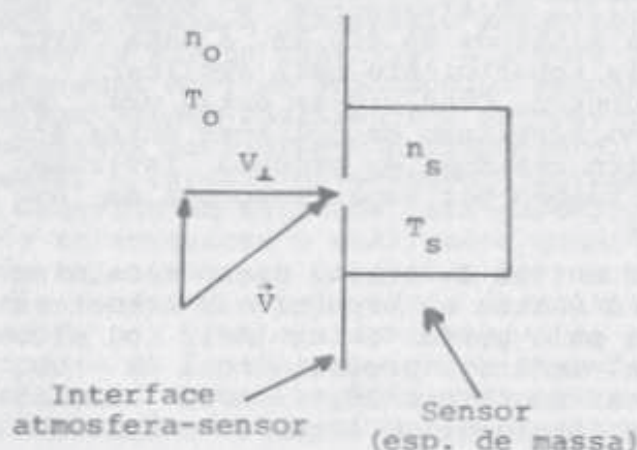


Fig. 3 - Espectro de massas da atmosfera de Marte registrado a 140 km de altitude pela sonda Viking [20]

Densidades Relativas - A intensidade dos picos de massa observados para cada gás são proporcionais à sua abundância. Dessa forma, tomando-se precauções com respeito aos problemas mencionados anteriormente e fazendo-se as devidas calibrações, pode-se obter as abundâncias relativas para os diversos gases. É possível também interpretar as medidas em termos de concentrações absolutas tanto para partículas neutras quanto para íons. Deve-se entretanto levar em conta que, conforme foi mencionado anteriormente, o espectrômetro de massas é acoplado a um veículo movendo-se em alta velocidade, e ao qual pode estar associado um movimento de rotação próprio, resultando em uma distribuição de velocidades anisotrópica na região de coleta da amostra gasosa. Isto introduz alguns incômodos na interpretação da corrente medida em termos de concentração absoluta do gás. Um sensor movendo-se de "frente", com velocidade $\vec{V}$, através de um ambiente de densidade de partículas n_0 e temperatura T_0 , é equivalente ao movimento de uma massa de gás com velocidade $\vec{V}$ na direção do sensor. Para o feixe de gás que penetra no sensor, esta velocidade unidirecional $\vec{V}$ impõe-se à distribuição Maxwelliana de velocidades omnidirecional (todas direções) normal do meio ambiente. Após penetrarem no sensor e colidirem com as paredes, as moléculas adquirem uma distribuição omnidirecional Maxwelliana característica da temperatura das paredes, e correspondente à uma densidade de n_s no interior do sensor (que corresponde, de fato, ao espectrômetro de

massa). A equação que relaciona a densidade dentro da câmara com a densidade ambiente, derivada da teoria cinética para o caso ideal (sem interações com a superfície) é dada por [21]:



$$n_S = n_O \left(\frac{T_O}{T_S} \right) F(S),$$

$$F(S) = \left\{ \pi^{1/2} S [1 + \operatorname{erf}(S)] + \exp(-S^2) \right\}$$

$$S = V_{\perp} / v_p$$

Nesta equação, n é a densidade de partículas no sensor (ou na fonte de íons do espectrômetro), n_O a densidade ambiente, T_O a temperatura ambiente, T_S a temperatura do sensor, $V_{\perp}$ a componente perpendicular da velocidade de $\vec{V}$ do veículo, e v_p é a velocidade térmica mais provável na distribuição Maxwelliana das partículas ambientes. Esta equação pode ser modificada para o caso em que as interações com as superfícies estejam presentes, ou para diferentes configurações de fontes de íons (aberta ou fechada).

Deve-se também levar em consideração que se o veículo tiver um movimento de spin (satélite, por exemplo), com o eixo de spin perpendicular ao da órbita, o instrumento estará "olhando", ora para frente, ora para trás, com consequente inversão de $\vec{V}$, o que acarreta uma modulação na corrente iônica medida. Isto pode ser visto nas figuras 4 e 5, onde são mostrados resultados obtidos pelo satélite AE-C [22].

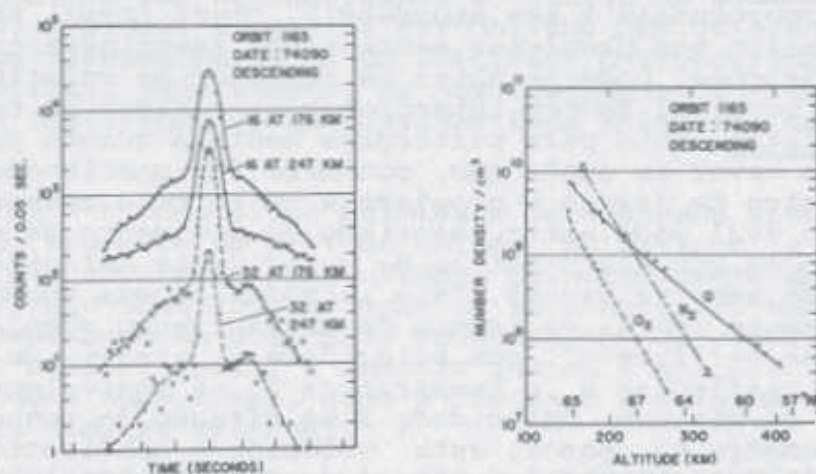


Fig. 4 - Massas 16 e 32, registradas na saída do multiplicador de eletrons do espectrômetro de massas. O eixo do spin do satélite é $\perp$ ao plano da órbita e o pe

ríodo correspondente é de 15s |22|.

Fig. 5 - Densidades de espécies neutras obtidas de dados como os que são mostrados na Fig. 4 (exceto para N_2 , cujas densidades foram obtidas com o instrumento em modo normal de operação, i.e., sem spin) |22|.

Este modo de operação ("fly through") permitiu, além da determinação simultânea das concentrações de O_2 e de O na baixa atmosfera (onde estas concentrações são comparáveis), a distinção entre O_2 proveniente da atmosfera e O_2 produzido a partir de oxigênio atômico no instrumento acima de 200 km de altitude, bem como a determinação da temperatura termosférica |23, 24| através da análise comparativa entre as larguras observadas para os picos 16 e 32. Estas larguras estão diretamente ligadas às anisotropias de velocidade, diferentes para $m/e = 16$ e $m/e = 32$, e permitem, indiretamente, a determinação de temperaturas na termosfera. A título de exemplo no que diz respeito à influência do spin sobre a relação entre n_s e n_o , para um satélite à 30.000 km/h, à aproximadamente 200 km de altitude ($T \sim 950^\circ K$), quando o espectrômetro "olha" para frente, $n_s/n_o \sim 60$; quando "olha" para trás, n_s pode cair a algumas ordens de grandeza abaixo de n_o |1|.

No que se refere à medida de concentração absoluta de íons, permanece o efeito da anisotropia de velocidades, porém o tratamento dado ao problema segue um caminho diferente. Nesse caso os íons são capturados diretamente do meio ambiente (e não produzidos na fonte de íons do espectrômetro, como no caso de partículas neutras) por campos elétricos do sensor e não sofrem colisões no interior deste último, sendo diretamente transportados e focalizados na entrada do filtro de massas do espectrômetro. É entretanto necessário conhecer-se a velocidade e a altitude do veículo de maneira a interpretar-se os resultados em termos de concentrações iônicas absolutas. Mas, em geral, as medidas espectrométricas são feitas de maneira a fornecer as concentrações relativas dos íons, e são interpretadas com o auxílio de medidas de densidades de eletrons obtidas por outros métodos. Voltaremos a tratar dos íons num parágrafo mais adiante.

Medidas de Temperatura - Explicamos grosso modo, no parágrafo anterior, que é possível inferir-se a temperatura local a partir da interpretação dos resultados relacionados com a modulação da intensidade do feixe, provocada pelo spin do satélite, analisando-se detalhadamente as larguras dos picos obtidos para diferentes massas. Uma outra maneira de determinar-se a temperatura na atmosfera superior (acima de ~ 120 km) com o auxílio da espectroscopia de massas consiste em estudar-se a composição dos constituintes em função da altitude, aplicando-se a teoria cinética clássica. Parte-se da relação hidrostática para gases e da lei dos gases perfeitos.

$$\frac{dp}{dz} = g\rho \quad \text{e} \quad p = nkT$$

onde p é a pressão do gás, z a altitude, ρ a massa específica do gás, g a aceleração da gravidade, e n é a densidade total do gás. Sendo n_i e m_i a concentração e a massa, respectivamente, da i -ésima espécie, obtém-se:

$$\frac{dn}{dz} = - \frac{1}{T} \left(g \frac{\sum n_i m_i}{k} + n \frac{dT}{dz} \right)$$

Usando-se esta relação pode-se então determinar T em função da altitude h de duas maneiras [5]. Numa delas, mede-se as variações de n_i com a altitude para apenas uma espécie gasosa, normalizando-se as medidas em relação a uma temperatura conhecida T para uma altitude particular. Neste caso, a equação acima pode ser escrita na forma [4]

$$n_i(z, t) = n_i(z_0, t) \frac{T(z_0, t)}{T(z, t)} \exp \left[- \int_{z_0}^z \frac{m_i g(z)}{kT(z, t)} dz \right]$$

onde t representa o tempo. Acima de 120 km, a atmosfera aproxima-se de um estado de equilíbrio difusivo, no qual vê-se que a concentração de cada espécie decresce exponencialmente com a altitude, conforme a relação acima. Na atmosfera inferior, a mistura por colisões predomina sobre a difusão e as abundâncias relativas permanecem essencialmente constantes, contrariamente ao que se observa na atmosfera superior. A segunda maneira consiste em determinar-se dn/dz para dois ou mais constituintes gasosos, podendo-se, a partir daí, sem a necessidade de normalização, obter-se a temperatura em função da altitude. O espectrômetro de massas constitui, sem dúvida, um instrumento adequado para esta finalidade.

5. ANÁLISE DE ÍONS

Quando se utiliza o espectrômetro de massas como um analisador de íons do meio ambiente, alguns dos problemas existentes no caso da análise de constituintes neutros deixam de existir. A fonte de íons do instrumento-ionização por bombardeamento eletrônico - passa a ser o próprio meio ambiente. Os íons são capturados por campos elétricos e focalizados, por meio de lentes eletrostáticas, na entrada do filtro de massas do analisador. Como os íons, neste caso, provêm de fora do instrumento, não havendo, conforme mencionado, fonte de ionização interna, deixam de existir os problemas de reações com gases presentes no dispositivo; os íons são, em princípio, transportados para a entrada do filtro sem sofrer colisões durante o transporte.

Quando o livre caminho médio dos íons, λ_i , é tal que $\lambda_i \gg h$ e D (com h e D comprimento de Debye e diâmetro do eletrodo contendo o orifício de extração de íons, respectivamente), podemos considerar que os íons termalizados, ao atravessarem a blindagem do plasma atmosférico - na interface do orifício de extração - são acelerados sem sofrerem perturbação. Neste caso, análogamente à coleta de íons por uma sonda de Langmuir [25] obtem-se para o orifício de extração a seguinte relação entre densidade de corrente coletada e concentração ambiente de íons [3].

$$j_i = \frac{A}{2 \sqrt{\pi}} n_i e v_i$$

onde n_i e v_i correspondem à concentração iônica e à velocidade térmica dos íons, respectivamente, A é a área efetiva de coleta pelo orifício de extração e e a carga do elétron. Como $v_i = \sqrt{8kT/\pi m_i}$, a razão entre as correntes iônicas de diferentes espécies de massa m_i está relacionada com a correspondente razão de concentrações ambientes através da relação

$$\frac{j_k}{j_l} = \frac{n_k}{n_l} \sqrt{\frac{m_k}{m_l}}$$

No caso de um plasma em movimento em relação à sonda (caso de um foguete, por exemplo), isto é, ao qual está associado uma distribuição de velocidades anisotrópica em relação à sonda, vale a seguinte relação entre a densidade de corrente e concentração absoluta de íons:

$$j_i = \frac{A n_i e v_i}{2 \sqrt{\pi}} F(S_i)$$

onde $F(S_i)$ foi definido no parágrafo 4. Para valores pequenos de S_i , isto é, quando a velocidade coletiva dos íons (ou velocidade relativa do veículo sonda), $\bar{V}$, é menor do que a velocidade térmica do íon considerado, a relação entre razão entre densidades e razão entre correntes é a mesma que a do caso anterior ($\bar{V} = 0$), dada acima. Caso contrário, quando $S_i \gg 1$, $F(S_i) = 2 S_i \sqrt{\pi}$, não há mais seletividade de massa, e a razão entre as correntes passa a ser diretamente proporcional à razão entre as concentrações ambientes dos íons. A figura 6 mostra a composição iônica (altura versus concentração absoluta de íons) da região-D, obtida por Narcisi e col. [26], utilizando um espectrômetro acoplado a um foguete. Entretanto, conforme mencionado anteriormente as medidas feitas por espectrometria de massas são, em geral, utilizadas para obter-se densidades relativas, e são interpretadas juntamente com medidas de concentrações absolutas de elétrons fornecidas por outros métodos.

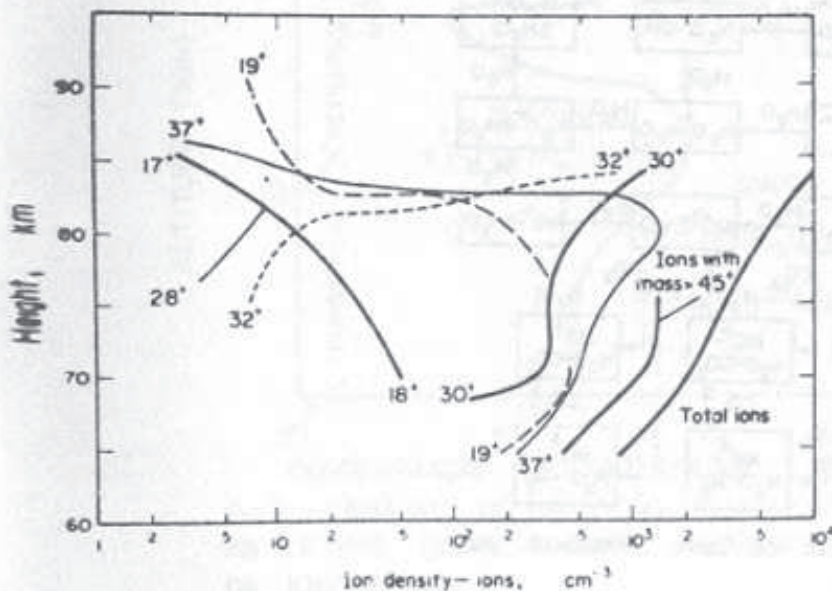


Fig. 6 - Composição iônica da atmosfera terrestre a altitudes abaixo de 90 km, obtida com um espectrômetro de massas acoplado a um foguete [26].

6. QUÍMICA DE ÍONS NA BAIXA ATMOSFERA

Nos parágrafos anteriores foram discutidas as principais aplicações imediatas do espectrômetro de massas, relacionadas com a análise de partículas neutras e de íons, demonstrando sua potencialidade em medidas de interesse atmosférico. Abordaremos, a seguir, alguns exemplos de utilização de medidas de espectrometria de massas em química de íons da baixa atmosfera, de interesse para o estabelecimento de um modelo da química atmosférica. Designaremos por baixa atmosfera a região situada abaixo de ~ 100 km de altitude, o que inclui, portanto, a camada inferior da ionosfera (região D, $\sim 60-90$ km). Esta classificação é particularmente conveniente no que se refere à química iônica. Com o aumento da pressão, cresce a frequência de colisões, resultando em reações entre íons e moléculas neutras, e complicando enormemente a química iônica dessa região. Na camada D da ionosfera, a fonte principal de ionização é a radiação solar Lyman- α que produz principalmente NO^+ , e O_2^+ , a partir de NO e de O_2 . Estes íons iniciam uma sucessão de reações íon-molécula que levam à formação de íons mais complexos, tais como os agregados iônicos ("cluster ions") $\text{NO}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{N}_2$ e $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [27]. Estes íons são mostrados na figura 7, juntamente com outras espécies iônicas positivas envolvidas na química da região-D. Abaixo de aproximadamente 60 km, região que inclui a estratosfera e a troposfera, a fonte de ionização é constituída predominantemente por radiação cósmica galáctica (protons de alta energia, $\sim 100-1000$ Mev). Os principais íons primários formados são N_2^+ e O_2^+ , que igualmente conduzem, através de reações íon-molécula envolvendo componentes minoritários tais como N_2O , CH_3OH , HNO_3 , CH_3CN e O_3 , à formação de agregados iônicos, espécies dominantes nessa região. Os íons negativos também participam da química iônica na baixa atmosfera, principalmente abaixo de 70 km, onde sua população é predominante sobre a dos eletrons [28] (vide figura 8).

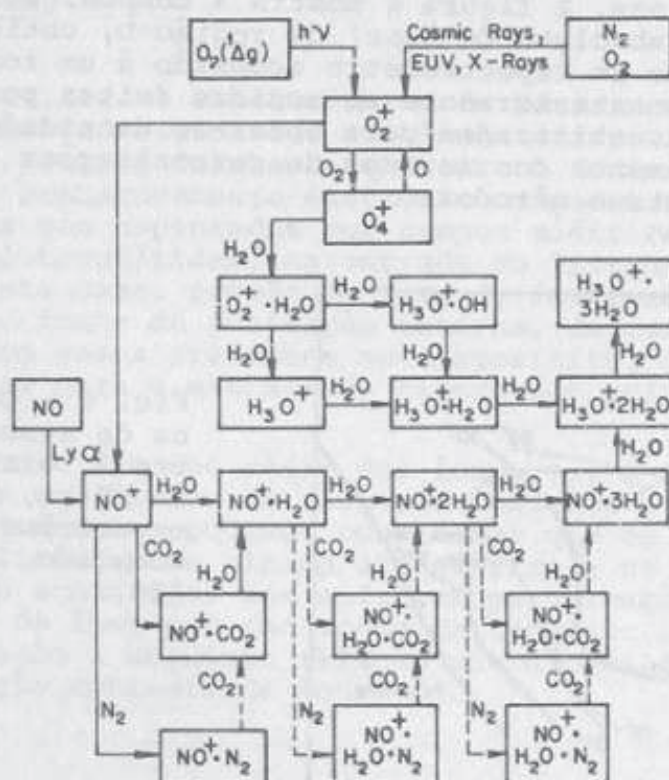
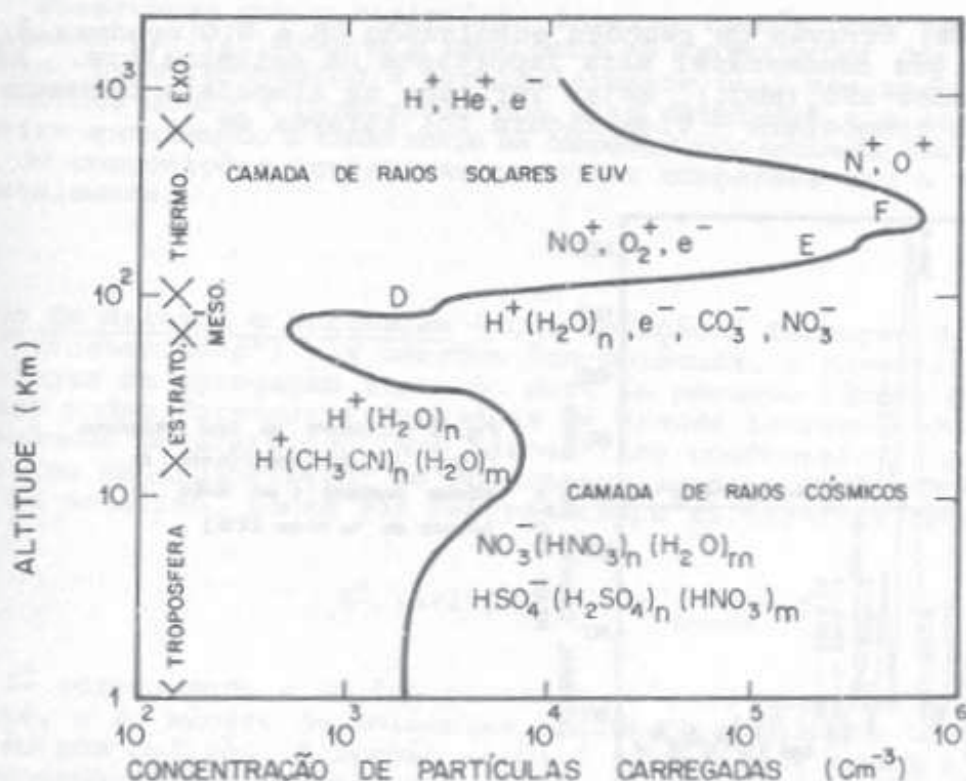
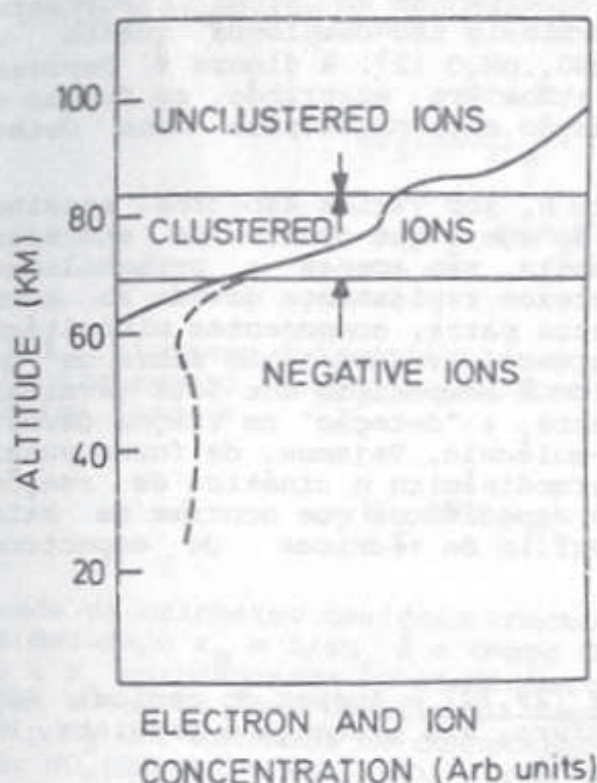


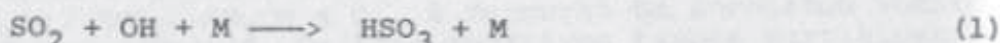
Fig. 7 - Esquema de Reações de Íons Positivos na Região - D [27]



Novamente, os componentes minoritários desempenham um papel importante, podendo resultar na formação de íons terminais tão complexos quanto os agregados mistos do tipo $\text{HSO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{mHSO}_3 \cdot \text{pH}_2\text{O}$ [2]. A figura 9 representa as diversas camadas de ionização da atmosfera, mostrando, em função da altitude, as principais fontes de ionização e os principais íons detectados (em concentração absoluta).

A química de íons abaixo de 100 km é, sob vários aspectos, sensivelmente mais difícil de ser compreendida do que a que ocorre na atmosfera superior. À medida em que a pressão aumenta, não apenas a probabilidade de ocorrência de reações íon-molécula cresce rapidamente devido ao aumento da frequência de colisões mas, de outra parte, componentes minoritários passam a ter uma atuação importante, em geral preponderante sobre os componentes majoritários no que diz respeito à composição dos íons terminais. Isso possibilita, como veremos mais adiante, a "detecção" de traços gasosos atmosféricos via estudo de reações íon-molécula. Vejamos, de forma sucinta, alguns exemplos de aplicações de termodinâmica e cinética de reações íon-molécula na elucidação de problemas específicos que ocorrem na baixa atmosfera, e que são estudados com o auxílio de técnicas de espectrometria de massas.

Detecção de Traços de Gases Atmosféricos [29,30] - Apesar do radical HSO_3 ainda não ter sido detectado na estratosfera, sua presença é prevista. Pressume-se que seja formado através da reação



(M = molécula de estabilização)

e que, em seguida, através de reações envolvendo OH e H_2O conduza à formação de H_2SO_4 , o gás condensável mais importante na estratosfera. Admite-se que os agregados $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)_n$ sejam formados na atmosfera terrestre (íons identificados na troposfera - Vide figura 10) através de

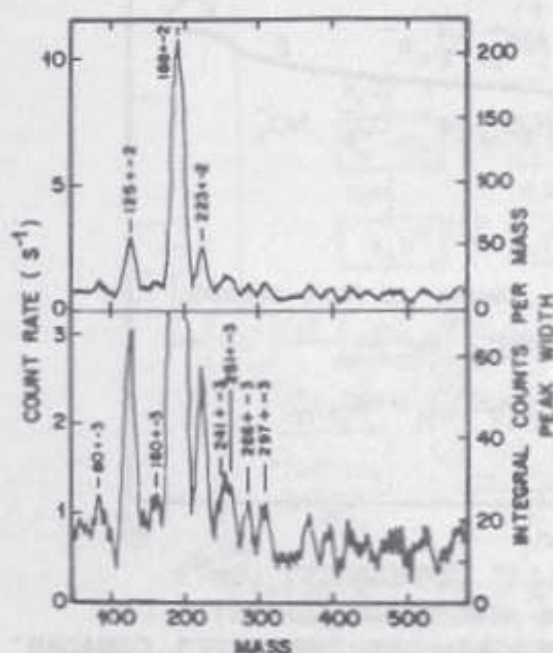
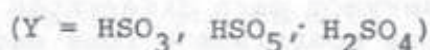
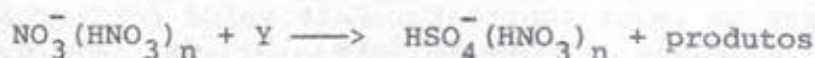


Fig. 10 - Espectro de Íons Negativos Obtidos por um Espectrômetro de Massas Acoplado a um Avião à Altitude de ~ 11 km [29]

reações de $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$ com HSO_3 , H_2SO_4 e HSO_5



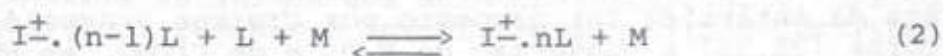
Tal hipótese foi confirmada em estados de laboratórios para H_2SO_4 ($n=1,2$). Um tratamento baseado na hipótese do estado estacionário para as reações acima fornece

$$[\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n] k[Y] = [\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_n] t_R^{-1}$$

onde os colchetes designam concentrações, k é a velocidade da reação considerada, e $t_R = 1/\alpha n_+$ é o tempo de recombinação íon-íon. As quantidades α e n_+ correspondem ao coeficiente de recombinação íon-íon e à concentração total de íons positivos. Vemos então que a concentração do componente Y pode ser estimada se conhecermos k , t_R e a razão entre as concentrações de $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$ e $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_n$ que pode ser determinada por espectrometria de massas. Essa técnica tem sido usada com bastante sucesso pelo grupo do Max Planck Institut für Kernphysik [29,30], fornecendo valores de concentrações de diversos constituintes, com um erro aproximado de um fator 2, mesmo no caso em que o constituinte em questão não tenha ainda sido detectado, como no caso de HSO_3 . A validade do método foi confirmado em pelo menos um caso ($Y = \text{H}_2\text{SO}_4$), utilizando-se um modelo teórico.

Observe-se que o raciocínio inverso também pode ser feito, isto é, conhecendo-se $[Y]$, obtém-se a razão entre as concentrações dos íons reagente e produto. Essa informação é particularmente útil nos casos em que subsistem dúvidas sobre a composição dos íons detectados nos espectros; em uma primeira aproximação, a razão entre as concentrações estimada teoricamente para os íons de composições tentativas pode ser comparada com o valor medido experimentalmente.

Estudo de Aerosol e Nucleação - Com relação à formação de agregados iônicos ("cluster ions") via reações íon-molécula, a investigação das primeiras etapas da agregação (isto é, para um pequeno número de moléculas ligantes) podem fornecer informações de grande interesse para a compreensão do fenômeno de transição fase gasosa-fase condensada [31]. Reações de agregação (ou de dissociação) de moléculas ligantes em torno de um íon, positivo ou negativo, podem ser representadas na seguinte forma:



onde $I^\pm$ corresponde a um íon positivo (I^+) ou negativo (I^-), L à molécula ligante, n ao número de moléculas ligantes, e M à uma molécula de estabilização por colisão. A reação acima é reversível, sendo a reação direta correspondente à agregação e a reação inversa à dissociação.

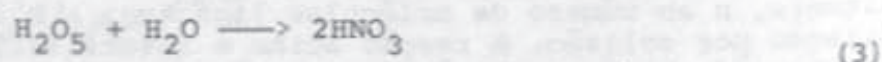
De fato, a nucleação induzida por íons e a nucleação neutra possuem

vários aspectos em comum [31] na fase dita de transição. Observa-se, por exemplo, que a partir de um pequeno número de moléculas ligantes (em geral, para $n \leq 6$) em torno de um íon, normalmente correspondente a uma primeira camada fechada envolvendo o íon, a energia de dissociação tende rapidamente para um valor constante. Este valor corresponde à energia de vaporização da molécula ligante em fase líquida, isto é, a energia necessária para dissociar-se uma molécula de uma superfície líquida composta pelo ligante. Isto tem sido observado para diferentes moléculas, polares e não polares, bem como para íons positivos e íons negativos. Estas observações indicam que a transição gas-líquido ocorre para um número pequeno de ligantes e que o poder catiónico ou aniônico da carga central é bloqueado pela primeira camada de ligantes, o agregado passando, a partir daí, a se comportar como se a nucleação fosse neutra (pelo menos no que diz respeito à energia de ligação íon-ligante). Existe um número considerável de exemplos nesse sentido, entre os quais podemos citar $H_3O^+ \cdot nH_2O$, $H_2CN^+ \cdot nN_2$, $Cl^- \cdot nHCl$ e $OD^- \cdot nD_2O$ [31,32].

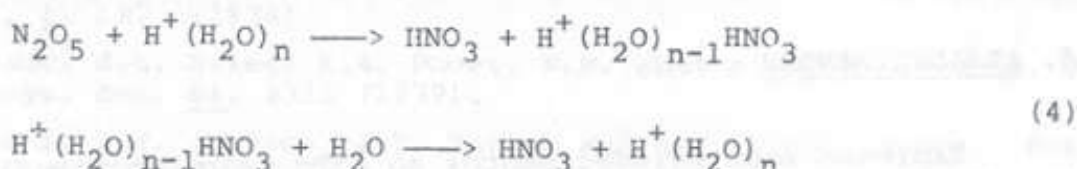
A formação e a decomposição dos agregados (reação 2), contrariamente ao caso dos agregados neutros, pode ser estudada em cada uma de suas etapas por espectrometria de massas, uma vez que as espécies investigadas são carregadas eletricamente. Obtém-se, dessa forma, informações relacionadas com a nucleação e com a transição fase gasosa-fase condensada de agregados iônicos e neutros com o auxílio da espectrometria de massas. Mais particularmente, tem-se acesso a dados termodinâmicos e cinéticos que por sua vez possibilitam interpretações de ordem energética e de ordem estrutural acerca das espécies estudadas. A formação de aerossol na atmosfera terrestre constitui um bom exemplo de ocorrência de processo de nucleação e condensação, onde as técnicas de espectrometria de massas têm contribuído de maneira significativa. Há, aliás, fortes indicações de que os agregados iônicos também estejam envolvidos no processo de formação de aerossol, como por exemplo no caso de aerossol contendo H_2O , HNO_3 e H_2SO_4 [30], um provável responsável pela liberação de ácido sulfúrico na atmosfera. H_2SO_4 seria formado na própria superfície do aerossol, num processo iniciado a partir de SO_2 livre na atmosfera (vide reação 1).

Destruição de Ozônio na Antártida [33] - O decréscimo da população de ozônio na estratosfera da região Antártica durante a primavera austral, constatado pela primeira vez por Farman, Gardiner e Shanklin em 1985 [34], constitui atualmente um dos problemas mais preocupantes no que diz respeito às modificações observadas em nossa atmosfera. Admite-se hoje que a formação do "buraco de ozônio" seja resultado de reações envolvendo produtos clorados industriais e o ozônio atmosférico. Não está dentro de nosso interesse fazer uma análise detalhada sobre o problema do "buraco de ozônio" e de suas consequências para nosso planeta, mas discutir aspectos relacionados com o possível envolvimento de íons no mecanismo de destruição de ozônio e que possam ser investigados com o auxílio de técnicas de espectrometria de massas.

Tanto quanto saiba o autor, o modelo mais recente sobre o mecanismo (ou pelo menos sobre parte do mecanismo) de destruição do ozônio na atmosfera da Antártida foi proposto por Crutzen e Arnold [33]. Em modelos anteriores [35,36] a conversão de N_2O_5 e de $ClONO_2$ em HNO_3 , por intermédio das reações



é considerada como parte do mecanismo especulado. Entretanto, a eficiência das reações (3) nas condições estratosféricas presentes na região de ocorrência do fenômeno não é conhecida e, portanto, a participação efetiva dessas reações é especulativa. Crutzen e Arnold admitem que a conversão de N_2O_5 e $ClONO_2$ em HNO_3 possa ocorrer via catálise por íon ou por aerosol, um mecanismo que poderia ser eficiente o bastante para justificar as referidas conversões. A conversão de N_2O_5 por catálise na superfície de um íon poderia ocorrer, por exemplo, por intermédio das reações



que são exotérmicas para $n > 6$. Os íons $H^+(H_2O)_n$, bem como outros agregados iônicos que poderiam servir como catalisadores (como $NO_3(HNO_3)_m(H_2O)_n$ e $H^+(CH_3CN)_m(H_2O)_n$ por exemplo) para a conversão N_2O_5/HNO_3 foram efetivamente observados e medidos na estratosfera terrestre com o auxílio de espectrômetros de massas acoplados a balões estratosféricos. Os dados atualmente disponíveis levam a acreditar que as espécies $H^+(H_2O)_n$, com $n > 6$, podem estar presentes na região de interesse, isto é, na estratosfera da Antártida, a aproximadamente 30 km de altitude, possibilitando, dessa forma a ocorrência das reações (4).

Apenas recentemente [37], em experiências de laboratório, foi demonstrada a existência de reações catalisadas por íons em reações íon-molécula. Admite-se que o agregado iônico (ou um aerosol), ou mesmo um íon simples como Na^+ , se comporte de maneira análoga a uma superfície [38], aumentando, dessa forma, a velocidade das reações. A diferença nas velocidades de reações, entre uma reação catalisada por um íon e uma reação não catalisada pode ser brutal. Por exemplo, para a reação entre O_3 e NO , não catalisada e via Na^+ (ambas estudadas recentemente em laboratório [2,37],



respectivamente, tem-se velocidades de reações iguais a $1,3 \times 10^{-14} - 2,1 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (dependendo da temperatura) para o primeiro caso, e $6,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ para o segundo. Para maiores detalhes sobre o assunto, e sobre estudos experimentais relativos aos agregados iônicos, o leitor poderá se reportar ao artigo de revisão e compilação por Märk e Castleman [38].

7. ESTUDOS DE LABORATÓRIO

Este trabalho não poderia ser terminado sem uma palavra sobre a uti

lização de técnicas de espectrometria de massas em estudos de laboratório. São inúmeros os estudos que visam simular processos atmosféricos ou fornecer informações de interesse para uma melhor compreensão destes processos, e que utilizam técnicas bastante diversificadas de espectrometria de massas. Entretanto, o tratamento deste tópico, além de extenso, extrapolaria o objetivo a que nos propusemos inicialmente e requereria um tratamento à parte. Não será portanto abordado no presente trabalho. O leitor interessado poderá se reportar aos excelentes artigos de revisão e de compilação citados nas referências 3-5, 28-29 e 39-40.

8. AGRADECIMENTOS

Expresso meus agradecimentos ao CNPq pelo suporte financeiro, e à Virgilina M.O. Souza pelo paciente trabalho de datilografia.

9. BIBLIOGRAFIA

- [1] A.O. Nier, Mass Spectrometric in Planetary Research, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 66, 55 (1985).
- [2] F. Arnold, Physics and Chemistry of Atmospheric Ions, in Atmospheric Chemistry, ed. E.D. Goldberg, Springer-Verlag, Berlin, p.273, 1982.
- [3] A. Giraud, Ion Mass-Spectrometry, in Reaction Under Plasma Conditions, ed. M. Venugopalan, Wiley-Interscience, N.Y., p. 543, 1971.
- [4] G.R. Carignan, Application to Upper Atmosphere Research, in Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications, ed. P. H. Dawson, Elsevier, Amsterdam, p. 273, 1976.
- [5] F.A. White, Mass Spectrometry in Science and Technology, Chapter 10, John Wiley, N.Y., 1968.
- [6] M.D. O'Day, in Rocket Exploration of the Upper Atmosphere, ed. R.F.L. Boyd and M.J. Seaton, p. 1, Pergamon, London, 1954.
- [7] C.Y. Johnson and E.B. Meadows, J. Geophys. Res. 60, 193 (1955).
- [8] V.G. Istomin, Iskusstv. Sputniki Zemli 3, 98 (1959); ref. 3.
- [9] A. Dalgarno, W.B. Hanson, N.W. Spencer and E.R. Schmerling, Radio Sci. 8, 263 (1973).
- [10] L. Colin, Science 203, 743 (1979).
- [11] M. Y. Marov, Ann. Rev. Astron. Astrophys. 16, 141 (1978).
- [12] A.O. Nier, W.B. Hanson, M.B. McElroy, A. Seiff and N.W. Spencer, Icarus 16, 74 (1972).
- [13] V.T. Moroz, Icarus 28, 159 (1976).
- [14] Galileo: Exploration of Jupiter's System, NASA SP-479 (1985).
- [15] F. Raulin, D. Gautier and W.A. Ip, Origins of Life (1984).
- [16] H. Balsiger et al., Nature 321, 330 (1986).
- [17] P.F. Knewstubb, Mass Spectrometry and Ion-Molecule Reactions, Cambridge Univ. Press, London, 1969.

- [18] F. Arnold, J. Kessel, D. Krankovsky, H. Wieder and J. Zähringer, *J. Atmos. Terr. Phys.* 33, 1169 (1971); vide também ref. 3.
- [19] K. Mauersberger, M.J. Engebretson, W.E. Potter, D.C. Kaiser and A.O. Nier, *Geophys. Res. Lett.* 2, 337 (1975).
- [20] A.O. Nier and M.B. McElroy, *J. Geophys. Res.* 82, 4341 (1977).
- [21] F.V. Schultz, N.W. Spencer and A. Reifman, *Upper Atmos. Rep. 2 Univ. of Mich. Res. Inst., Ann Arbor, Mich., 1948*, vide também ref. 1.
- [22] A.O. Nier, W.E. Potter, D.C. Kayser and R.G. Finstad, *Geophys. Res. Lett.* 1, 197 (1974).
- [23] D.C. Kayser, E.L. Brieg, K.A. Power, W.B. Hanson and A.O. Nier, *J. Geophys. Res.* 84, 4321 (1979).
- [24] D.C. Kayser, L.H. Johnson, W.F. Potter and A.O. Nier, *Space Sci. Instrum.* 4, 1339 (1979).
- [25] I. Langmuir and H. Mott-Smith, *Phys. Rev.* 28, 727 (1926).
- [26] R.S. Narcisi, A.D. Bailey, L. Della Lucca, C. Sherman and D. M. Thomas, *J. Atmos. Terr. Phys.* 33, 1147 (1971).
- [27] E.E. Ferguson, *Ion-Molecule Reactions in the Atmosphere*, in *Kinetics of Ion-Molecule Reactions*, ed. P. Ausloos, NATO Adv. Study Inst. Ser., Plenum, N.Y., p. 377, 1978.
- [28] H.S.W. Massey, *J. de Phys., Coll. C7*, supp., C7-21 (1979).
- [29] H. Heitmann and F. Arnold, *Nature* 306, 747 (1983).
- [30] F. Arnold, A.A. Viggiano and H. Schlager, *Nature* 297, 371 (1982).
- [31] A.W. Castleman, Jr., *Studies of Ion Clusters: Relationship to Understanding Nucleation and Solvation Phenomena*, in *Kinetics of Ion-Molecule Reactions*, ed. P. Ausloos, NATO Adv. Study Inst. Ser., Plenum, N.Y., p. 295, 1978.
- [32] M. Meot-Ner and C.V. Speller, *J. Phys. Chem.* 90, 6616 (1986); C.V. Speller, M. Fitaire and A.M. Pointu, *Nature* 300, 507 (1982).
- [33] P. Crutzen and F. Arnold, *Nature* 324, 651 (1986).
- [34] J.C. Farman, B.G. Gardiner and J.D. Shanklin, *Nature* 315, 207 (1985).
- [35] M.B. McElroy, R.J. Salawitch, S.C. Wofsy and J.A. Logan, *Nature* 321, 759 (1986).
- [36] S. Solomon, R.R. Garcia, F.S. Rowland and D.J. Wuebbles, *Nature* 321, 755 (1986).
- [37] A.A. Viggiano, Thesis, Dept. of Chem., Colorado Univ. Boulder, CO, 1980; vide também ref. 2.
- [38] T.D. Märk and A.W. Castleman, Jr., *Experimental Studies on Cluster Ions* (ver Introdução e referências citadas), *Adv. At. Molec. Phys.* 20, 65 (1984).
- [39] D. Smith and N.G. Adams, *Elementary Plasma Reactions of Environmental Interest*, in *Plasma Chemistry I*, ed. S. Vepřek and M. Venugopalan, Springer-Verlag, N.Y., p.1, 1980.
- [40] R.S. Narcisi and W. Roth, *Adv. in Electronics and Electron Phys.* 29, 79 (1970).