

Universidade do Vale do Paraíba
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento

ALEXANDRE BERGANTINI DE SOUZA

*ESTUDO DE GELOS ASTROFÍSICOS SOB
INFLUÊNCIA DO VENTO SOLAR E DE RAIOS
CÓSMICOS*

São José dos Campos, SP
2012

Universidade do Vale do Paraíba
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento

ALEXANDRE BERGANTINI DE SOUZA

*ESTUDO DE GELOS ASTROFÍSICOS SOB INFLUÊNCIA
DO VENTO SOLAR E DE RAIOS CÓSMICOS*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia da Universidade do Vale do Paraíba, como complementação dos créditos necessários para obtenção do título de Mestre em Física e Astronomia.

Orientadores: Prof^ª. Dr^ª. Diana Paula Andrade Pilling Guapyassú de Oliveira e Prof. Dr. Sergio Pilling Guapyassú de Oliveira

São José dos Campos, SP
2012

"Somos todos feitos do mesmo pó de estrelas."

Carl Sagan, Cosmos.

Agradecimentos

Percorrer todo o caminho que me levou ao final do curso de Mestrado não teria sido possível sem a ajuda dada por muitas pessoas, às quais eu expresso agora os meus mais profundos agradecimentos.

Agradeço primeiramente a minha orientadora, Professora Diana, por todo apoio dado neste período, no qual eu a procurei inúmeras vezes buscando respostas para as minhas (também inúmeras) dúvidas. Muito obrigado.

Agradeço também ao meu coorientador, Prof. Sérgio, que foi um amigo e sempre me ajudou a resolver os problemas mais difíceis em relação à pesquisa.

Agradeço a todos os professores do curso de Pós-Graduação em Física e Astronomia da Univap, pelos inestimáveis ensinamentos. Agradeço, sobretudo, ao coordenador do curso de mestrado, Prof. Ricardo Abalde, pelo apoio dado durante todo esse período.

Agradeço aos meus amigos e colegas de curso, pelo apoio e pelas risadas que demos juntos nas longas horas de estudo e pesquisa.

Finalmente, agradeço a Fundação Valeparaibana de Ensino e ao INCT-A/CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

Alexandre Bergantini de Souza

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha mãe, irmãs, esposa, e à memória do meu querido pai.

ESTUDO DE GELOS ASTROFÍSICOS SOB INFLUÊNCIA DO VENTO SOLAR E DE RAIOS CÓSMICOS

RESUMO

Neste trabalho investigamos os principais efeitos de dois agentes ionizantes presentes em ambientes espaciais (elétrons e íons rápidos) em amostras simuladas de gelos astrofísicos contendo ora metanol (CH₃OH) ora ácido fórmico (HCOOH). As moléculas orgânicas encontradas no meio interestelar (MI), tais como o metanol e o ácido fórmico, são de grande interesse para a compreensão dos mecanismos de origem da vida, pois são importantes precursores de espécies prebióticas. Estas duas moléculas podem ser encontradas em diversos ambientes no espaço, tais como em regiões de formação de protoestrelas, cometas, em diversos corpos menores do Sistema Solar, e em meteoritos condritos (no caso do ácido fórmico). Tais ambientes em geral estão sujeitos à ação de agentes ionizantes, capazes de provocar alterações na estrutura das moléculas, levando assim à formação de novas moléculas (freqüentemente mais complexas), o que contribui para o enriquecimento químico do meio interplanetário/ interestelar. No estudo da superfície do gelo de metanol foram empregados elétrons rápidos, similares aos elétrons presentes no vento solar, numa metodologia conhecida como *dessorção de íons estimulada por elétrons* (ESID), buscando assim analisar os efeitos da ação deste agente ionizante sobre grãos de poeira interestelar, cometas, asteroides, entre outros. Tal experimento foi realizado no Laboratório de Química de Superfícies da UFRJ (LaQuiS/ UFRJ), em uma câmara de ultra-alto vácuo, a 142 K. No experimento que analisou o interior de um gelo constituído de água e ácido fórmico foram usados íons rápidos e energéticos de ⁵⁸Ni¹¹⁺, similares à raios cósmicos, e a análise dos resultados foi feita pela técnica de *espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier* (FTIR). Este experimento foi realizado em uma câmara de alto-vácuo, a 15 K, nas dependências dos laboratórios do *Grand Accélérateur National d'Ions Lourds* (GANIL), em Caen, França. A partir dos dados obtidos foi possível determinar os coeficientes de rendimento de espécies dessorvidas, seções de choque de formação e de destruição de espécies moleculares, bem como o tempo de meia vida do ácido fórmico no meio interestelar.

Palavras-chave: astroquímica, dessorção estimulada por elétrons, gelo de metanol, gelo de ácido fórmico, gelo astrofísico simulado.

STUDY OF ASTROPHYSICAL ICES UNDER INFLUENCE OF SOLAR WIND AND COSMIC RAYS

ABSTRACT

This study investigated the main effects of two ionizing agents (electrons and fast ions), both present in space environments, in samples of simulated astrophysical ices. One contained methanol (CH_3OH) and the other contained formic acid (HCOOH). Organic molecules found in interstellar medium (ISM), such as methanol and formic acid, are of great interest for understanding the mechanisms of the origin of life, because they are important precursors of prebiotic species. These two molecules (methanol and formic acid) can be found in different environments in space such as star forming regions, comets, minor bodies of the Solar System, and chondritic meteorites (in the case of formic acid). Such environments are usually subjected to the action of ionizing agents, which can cause changes in the molecules structure, thus leading to the formation of new molecules (often more complex). These new molecules contribute to the chemical enrichment of the interplanetary and/ or interstellar medium. In the study of the methanol ice surface, fast electrons, similar to the solar wind were used. The methodology known as *Electron Stimulated Ion Desorption* (ESID) was employed to analyze the effects due to ionizing agents on grains of interstellar dust, comets, asteroids, among others. This experiment was conducted at the Laboratório de Química de Superfícies da UFRJ (LaQuiS/ UFRJ), in an ultra-high vacuum chamber at 142 K. Fast and energetic $^{58}\text{Ni}^{11+}$ ions, similar to cosmic rays, were used in the experiment that examined the interior of an ice consisting of water and formic acid. The result analysis was performed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). This experiment was performed in a high-vacuum chamber at 15 K, at the *Grand Accélérateur National d'Ions Lourds* (GANIL) facilities, in Caen, France. From the data was possible to establish the desorption yield, destruction and formation cross sections, as well as the half-life time of the molecular species in the interstellar medium.

Keywords: astrochemistry, electron-stimulated desorption, interplanetary medium, interstellar medium, astrophysical ice simulated.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Química orgânica: importância para a Astrofísica.....	18
1.2 Espécies moleculares no Meio Interestelar	20
1.3 O metanol no meio interestelar e no Sistema Solar	21
1.4 O Ácido Fórmico no Meio Interestelar e no Sistema Solar	23
CAPÍTULO 2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	26
2.1 Estudo da superfície da amostra pela técnica ESID (gelo de metanol)	26
2.2 Estudo do interior da amostra pela técnica de FTIR (gelo de água e ácido fórmico).....	30
CAPÍTULO 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
3.1 Gelo de Metanol a 142 K.	34
3.1.1 Fluxo de íons desorvidos devido a elétrons presentes no vento Solar	40
3.2 Gelo de H ₂ O:HCOOH (1:1) a 15 K.	42
3.2.1 Cálculo das seções de choque de destruição e de formação	48
CAPÍTULO 4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
APÊNDICE Relação das moléculas já detectadas no meio interestelar	62

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
2.1 Esquema de um espectrômetro de massa do tipo tempo de vôo.	27
2.2 Esquema mostrando o sistema de resfriamento com nitrogênio líquido usado no LaQuiS para formação dos filmes finos in situ. Adaptado de Andrade (2009).	28
2.3 Imagem do canhão de elétrons ao utilizado no experimento (modelo ELG-2), fabricado pela Kimbal Physics. Foto feita pelo autor durante visita técnica às instalações do LaQuiS, do Instituto de Química da UFRJ.	29
2.4 Ilustração do espectrômetro de infravermelho, do criostato, além de outros equipamentos utilizados no experimento. Adaptado de SEPERUELO (2009).	31
2.5: Espectros de infravermelho do ácido fórmico puro e da água pura com destaque para as regiões em que há sobreposição de algumas bandas (entre ~ 3300 e ~ 3000 cm^{-1} e ~ 1800 e ~ 1600 cm^{-1}).	33
3.1: Espectro de massas do CH_3OH condensado a 142 K, usando ESD, na energia 800 eV.	35
3.2: Histograma da abundância de íons dessorvidos nas energias de 650, 800 e 950 eV.	35
3.3: Fluxo de elétrons no cometa Halley medido pela sonda Vega, à aproximadamente 1 UA. Adaptado de Gringauz et al. 1986.	40
3.4: Fluxo de íons dessorvidos devido ao impacto de elétrons com energia de 650 a 950 eV, oriundos do vento solar, em superfícies (poeira interplanetária, cometas, asteroides, luas) cobertas com metanol. Os valores apresentados foram calculados para a distância média de cada um dos planetas (Plutão inclusive) em relação ao Sol.	41
3.5: Taxa de dessorção (ou produção) de íons de um cometa entrando no Sistema Solar, devido aos elétrons com energia de 800 eV.	42
3.6: Espectro de infravermelho de gelo de HCOOH puro, depositado a 13 K, obtido experimentalmente.	43
3.7: Espectro do gelo $\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH}$ virgem (preto) e após a última fluência do experimento (vermelho).	44
3.8: Principais bandas do gelo de $\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH}$ no espectro de infravermelho em função da fluência [íons cm^{-2}]. As cores representam a mesma fluência em todas as figuras. As bandas foram normalizadas pela fluência zero.	45
3.9: Variação da densidade de coluna em função da fluência para as principais bandas observadas.	47
3.10: Variação da densidade de coluna normalizada em função da fluência.	48
3.11: Tela inicial do programa SRIM exibindo os parâmetros de entrada para o cálculo dos valores de Se	51
3.12: relação entre o <i>stopping power</i> eletrônico e a seção de choque de destruição.	52
3.13: Densidade de fluxo vezes seção de choque versus energia por nucleon para íons de Ni do meio interestelar.	53

LISTA DE TABELAS

	Pág.
3.1: Rendimento absoluto dos fragmentos positivos de massa /carga < 34 u/e, formados a partir do impacto de elétrons com energia de 800 eV no metanol condensado.	36
3.2: A Tabela mostra em ordem decrescente o rendimento absoluto (íon/ impacto) dos fragmentos positivos de m/ q < 34 u/e, formados a partir do impacto de elétrons com energia de 800 eV no metanol condensado.	37
3.3: Comparação entre o rendimento absoluto (íon/ impacto) dos fragmentos dessorvidos no experimento com elétrons (presente trabalho), raios-x moles e íons energéticos (^a Andrade et al. 2010. ^b Andrade et al. 2009, respectivamente).	38
3.4: Estudo das posições de diferentes bandas vibracionais identificadas neste trabalho para o ácido fórmico em comparação à literatura.	46
3.5: Posição das bandas, atribuição, faixa de integração, força da banda e densidades de coluna inicial e final. Legenda: ^a Gerakines et al. (1995), ^b Hudson & Moore (1999), ^c Park & Woon (2006), ^d Bennet et al. (2007).	46
3.6: parte dos dados calculados pelo SRIM de acordo com os valores de entrada mostrados na Figura 3.11.	52
3.7: ¹ abundância de Raios Cósmicos Galácticos, normalizados para que H = 1x10 ⁶ . ² Meyer et al. (1998).	54
3.8: previsões para o tempo de meia vida do ácido fórmico no gelo de H ₂ O:HCOOH, no meio interestelar. A unidade é 10 ⁶ anos.	54

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os processos físico-químicos que levam à formação de moléculas no meio interestelar e nas atmosferas de planetas e de satélites do Sistema Solar fascinam os cientistas desde que as primeiras espécies moleculares foram detectadas em ambientes fora da Terra como CH, CH⁺ e CN (e.g. GREENSTEIN et al.1958). Ainda que mais de meio século tenha se passado desde as primeiras descobertas, e que mais de cento e cinquenta moléculas já tenham sido detectadas (ver Apêndice), espécies químicas que vão desde o simples hidrogênio molecular (H₂), até moléculas complexas como metanol (CH₃OH), ácido fórmico (HCOOH), glicolaldeído (HOCH₂CHO), benzeno (C₆H₆), e o cianopentacetileno (HC₁₁N) (KAISER et al. 2006), entre outras, permanece a dúvida: “como, exatamente, tais moléculas são formadas e sobrevivem em ambientes astrofísicos nos quais a radiação ionizante estelar e os raios cósmicos são tão abundantes?”.

Para tentar responder essa questão surge a Astroquímica, um campo multidisciplinar da ciência, que trata basicamente de questões sobre a evolução química de diferentes ambientes no Universo. Nessa área são estudados tanto os átomos isoladamente, quanto espécies moleculares com maior ou menor grau de complexidade (tais como H₂, CO e H₂O, CH₄, etc) até a química ligada diretamente à vida na Terra, que inclui o estudo das reações envolvendo aminoácidos e proteínas, entre outras.

1.1 Química orgânica: importância para a Astrofísica

Dentre as espécies químicas encontradas no meio interestelar (MI), é importante destacar as moléculas orgânicas, pois elas são constituintes fundamentais de sistemas vivos, e é provável que a distribuição de matéria orgânica no Universo tenha uma ligação direta com locais nos quais a vida pode ter surgido, ou possa vir a surgir.

A química orgânica, além de estudar a estrutura, propriedades, composição, reações e síntese de compostos de carbono, estuda também compostos com outros elementos, tais como o oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, halogênios e, mais raramente, fósforo e enxofre. Dentro da química orgânica existem as funções orgânicas (compostos orgânicos de características químicas semelhantes). Existem muitas dessas funções, sendo as mais comuns: hidrocarbonetos, fenol, éter,

éster, aldeído, cetona, ácido carboxílico, aminoácidos, açúcares, lipídios, entre outros. Esta pesquisa envolve o estudo de um álcool (metanol) e um ácido carboxílico (ácido fórmico). Os álcoois são caracterizados pelo grupo OH, e os ácidos, pela presença de HO-C=O.

E no estudo das moléculas orgânicas, é de fundamental importância o estudo dos gelos, pois a grande parte dos ambientes espaço têm temperaturas pouco acima do zero absoluto, e nestas condições a maioria dos gases se condensa, formando o que chamamos de gelos, seja sobre a superfície de um grão de poeira, seja sobre a superfície de um cometa ou outro corpo. Em todos os ambientes nos quais estes gelos se formam há a ação de algum tipo de agente ionizante na forma de radiação e/ou partículas, tais como fótons UV, raios-x e gama, íons leves e pesados, elétrons, e neutrões. Estes agentes ionizantes são capazes de alterar a composição química dos gelos, quebrando ligações, destruindo e formando novas espécies. O estudo de gelos busca identificar qualitativa e quantitativamente as transformações ocorridas em função de diversos fatores, tais como a incidência de radiação (tipo, fluxo, energia), variação de temperatura, pressão, concentração e composição do gelo, entre outros.

Os primeiros estudos com gelos astrofísicos simulados foram feitos por Brown et al. (1978), utilizando íons de hidrogênio, hélio, carbono e oxigênio, com energia da ordem de MeV, e desde então diversos gelos de interesse astronômico vêm sendo estudados em laboratório com objetivo principal de descobrir as mudanças na composição química do gelo, bem como caracterizar as principais moléculas desorvidas no processo.

O presente trabalho concentra-se no estudo de duas moléculas abundantes em ambientes espaciais, o metanol (CH₃OH) e o ácido fórmico (HCOOH), na forma de gelo. Para tal tarefa utilizamos dois processos de estudo e análise diferentes: i) desorção de gelo de metanol (CH₃OH), por impacto de elétrons similares aos encontrados no vento solar, e conseqüente análise por espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS, do inglês *Time-Of-Flight Mass Spectrometry*), e ii) investigação do interior de um gelo de H₂O:HCOOH por meio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), tendo como agente ionizante íons de ⁵⁸Ni¹¹⁺, simulando assim a ação de raios cósmicos sobre o gelo. O estudo também envolve a comparação com resultados da literatura. Ambos os experimentos foram conduzidos em baixas temperaturas e em câmaras com baixíssima pressão.

1.2 Espécies moleculares no Meio Interestelar

O meio interestelar (MI) é a matéria (e radiação) que preenche o espaço entre as estrelas em uma galáxia. O MI pode ser subdividido em diferentes regiões, cada qual com propriedades físico-químicas diferentes como, por exemplo, as nuvens difusas, onde a temperatura média é da ordem de ~ 100 K, e há cerca de ~ 100 moléculas/ cm^3 , as nuvens densas, onde a temperatura média varia de ~ 10 a ~ 100 K, e a concentração de moléculas é de $\sim 10^4$ à 10^8 moléculas/ cm^3 , entre outras. Ambientes, com baixas temperaturas e baixa concentração de moléculas são pouco propícios para que ocorram certas reações químicas, condição diferente das que ocorrem na Terra, onde, ao nível do mar, temos atualmente temperatura média de ~ 300 K, e 3×10^{19} moléculas por cm^3 .

Devido a baixa densidade do MI, para que muitas reações químicas ocorram é necessário a presença de superfícies que atuam como catalisadores. Essas superfícies, inicialmente produzidas por agregados de moléculas tais como silicatos, óxidos, carbetos e até mesmo carbono amorfo, quando em regiões frias ($T < 160$ K) permitem a adsorção de espécies voláteis em ambientes de baixa temperatura gerando o que conhecemos como grãos de gelo e poeira interestelar. Em ambientes muito frios ($T \sim 10$ - 20 K) como o que ocorre no interior de nuvens moleculares, esses grãos estão cobertos por moléculas de água além de outras espécies como CO e NH_3 . Esse material é conhecido como gelo interestelar. Além desse gelo interestelar também existem outros gelos no espaço como superfícies congeladas de luas/ planetas, cometas, asteróides etc. Juntos estes gelos definem um grupo chamado de gelos astrofísicos.

Observações de átomos e moléculas no MI começaram em 1904, com a detecção de cálcio uma vez ionizado (Ca^+) na faixa visível do espectro, na direção do sistema binário δ -Orionis (na constelação de Órion. Esse sistema também conhecido como *Mintaka*).

A matéria do MI é composta em sua maioria por gases, principalmente hidrogênio e hélio, porém, cerca de 1% da matéria visível do MI é formada por de grãos de poeira, medindo geralmente entre $0,1$ e $1 \mu\text{m}$ de diâmetro. Apesar da pouca quantidade absoluta, sistemas formados por poeira e gás são de extrema importância, pois a superfície dos grãos atua como catalisador de reações químicas (WHITTET et al. 1998), tornando possível, desta maneira, a formação de espécies que não seriam produzidas facilmente e de espécies que são mais lentamente formadas na fase gasosa (PIRRONELLO et al. 1999). Algumas das espécies químicas formadas nestes grãos de poeira interestelar são o metanol e o ácido fórmico.

Segundo observações e modelos, a produção de matéria orgânica em nossa região da Galáxia ocorreu muito antes de nosso Sistema Solar ter sido formado, ou seja, as moléculas orgânicas que são a base da vida não foram necessariamente moldadas em nosso planeta. É necessário, portanto, compreender como se formaram estas moléculas. Um exemplo de região de intensa atividade química são as regiões em torno de estrelas do tipo gigante vermelha. O vento estelar expelle elementos químicos para o meio interestelar e, à medida que esse material se afasta e a temperatura do gás diminui, ocorre a formação das moléculas. As primeiras moléculas a se formarem nesse processo são as moléculas refratárias, resistentes a temperaturas de cerca 1500 K, como óxidos e silicatos. Em seguida são formadas moléculas ricas em carbono. À medida que o material se afasta das estrelas, essas espécies agem como núcleos de condensação para espécies mais voláteis, como água e metano (CH₄), formando assim minúsculos agregados de moléculas, chamados poeira interestelar, ou ainda como gelos interestelares, dependendo da temperatura da região. Tanto na fase gasosa quanto na superfície desses gelos, moléculas complexas são formadas a partir de moléculas simples. Em regiões do MI chamadas de nuvens moleculares, as temperaturas são extremamente baixas (10 – 20 K) e até mesmo espécies químicas bastante voláteis, como CO e H₂, conseguem se condensar.

1.3 O metanol no meio interestelar e no Sistema Solar

O metanol (CH₃OH) foi detectado pela primeira vez a 834 MHz, com o rádio telescópio NRAO, na direção do centro da Galáxia, em *Sagittarius B2*, por Ball et al. (1970). Atualmente sabe-se que o metanol é encontrado em vários ambientes espaciais, como nos grãos de poeira interestelar e em protoestrelas de alta e de baixa massa, tais como W33A e RAFGL 7009. Nessas protoestrelas, o metanol chega a ter abundâncias relativas à água de 15% e 30%, respectivamente (DARTOIS et al. 1999). Em algumas regiões de formação de estrelas de baixa massa, e em nuvens moleculares escuras, o metanol é encontrado como um menor constituinte, geralmente representando 5% em massa, ou menos (GIBB et al., 2004). Pontoppidan et al. (2003) encontraram três estrelas jovens de baixa massa (SVS 4-5, SVS 4-9 e Cha INa2), com grande abundância desta molécula em relação à água (15-25%).

O metanol também já foi detectado no Sistema Solar, em cometas, como 1P/Halley e Hale-Boop, (GEISS et al. 1991, e CROVISIER 1998, respectivamente), em corpos menores, como Centaur 5145 Pholus (CRUIKSHANK et al., 1998) e em objetos transnetunianos (BRUNETTO et

al. 2006). Todos estes ambientes astrofísicos estão sujeitos à ação agentes de ionização, tais como raios cósmicos, elétrons, radiação ultravioleta e raios-X moles.

Os mecanismos de formação do metanol interestelar podem ocorrer tanto na fase gasosa quanto na superfície dos grãos. Entretanto, as reações na fase gasosa não são suficientes para justificar as abundâncias relativas de metanol detectadas, e reações que envolvam grãos tornam-se necessárias (MILLAR et al. 1991).

Wirström e colaboradores (2011), fazendo simulações em laboratório utilizando $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ como marcadores, concluíram que o caminho principal de formação do metanol deve ser por hidrogenações sucessivas de CO em superfícies sólidas de grãos interestelares. Hiraoka et al. (2006), estudando a dessorção (por elétrons com energia de 100 eV), da mistura $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$ a 10 K, concluíram que o metanol é uma das moléculas mais abundantemente formadas no processamento deste gelo, e que existem dois principais caminhos de reação, de igual importância: a reação de recombinação: $\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$, e a reação de inserção: $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$.

Durante a interação com agentes ionizantes, a molécula de metanol pode se dissociar, produzindo pequenas espécies neutras ou ionizadas, tais como H_2CO , CH_3O , HCO , CO e átomos H, C e O. Em temperaturas próximas de 50 K, esses radicais podem se difundir facilmente, e se associar para formar moléculas maiores e mais complexas, como o ácido acético (CH_3COOH) e o formiato de metila (HCOOCH_3). Essas moléculas e íons até então presentes no gelo podem, ainda, sublimar, por mecanismos de dessorção térmica ou não-térmica. Os mecanismos de dessorção não-térmicos são estimulados por fótons ou partículas carregadas, que variam de acordo com o ambiente, podendo ser fótons de raios-x, de UV, elétrons e íons com alta ou baixa energia. Cada um desses agentes irá promover um tipo de fragmentação diferente na molécula, produzindo diferentes fenômenos no gelo.

Parte do presente trabalho concentra-se nos efeitos causados por elétrons energéticos (entre 650 e 950 eV) atuando sobre o gelo de metanol, e analisa a abundância relativa das espécies químicas formadas e dessorvidas para a fase gasosa por este fenômeno. Tal efeito simula a ação de elétrons energéticos do vento estelar em mantos de gelo ricos em metanol, e nos fornece a taxa de dessorção absoluta das espécies iônicas formadas. Em astronomia, as taxas de dessorção de íons são parâmetros importantes, muitas vezes ajustáveis (desconhecidos) nos modelos de evolução química dos diferentes ambientes astrofísicos, dada a falta de dados de laboratório.

Muitos autores já estudaram a dissociação da molécula de metanol, usando espectroscopia de infravermelho, em experimentos empregando o bombardeamento de íons ou impacto de fótons, tanto em misturas, quanto em amostras puras. Alguns trabalhos que serviram como referência nesta pesquisa foram: Gerakines et al. (1996), Moore et al. (1996), com fótons de 1 MeV, Palumbo et al. (1999), íons He^+ de 3 keV, Baratta et al. (2002), que utilizaram fótons UV e íons He^+ de 30 keV e Bennett et al. (2007), que empregaram elétrons de alta energia (5 KeV). Em todos estes trabalhos, os autores fizeram referência a presença de formaldeído (H_2CO), metano (CH_4), monóxido e dióxido de carbono (CO e CO_2 , respectivamente). Algumas destas moléculas também foram detectadas no presente trabalho, porém utilizando espectrometria de massas.

Andrade et al. (2009) estudaram os processos de dessorção usando íons energéticos pesados, com energia de $\sim 65\text{MeV}$, simulando assim os efeitos da ação de raios cósmicos energéticos em gelo de metanol. Também há estudos de fotodissociação do metanol na fase gasosa, tais como os trabalhos de Shi et al. (2002), Tang et al. (2002) e Zvilopulo (2005), nos quais o agente de ionização foi a luz UV. Azuma et al. (2005) investigaram os processos de dissociação seletiva utilizando fótons de raios-x em torno de 540 eV (Energia de ionização camada 1s do oxigênio) para o metanol e metanol deuterado.

1.4 O Ácido Fórmico no Meio Interestelar e no Sistema Solar

O ácido fórmico é o mais simples ácido orgânico, e foi identificado pela primeira vez no MI por Zuckerman et al. (1971), e posteriormente por Winnewisser & Churchwell (1975), em rádio, na região de Sgr B2. É uma das poucas moléculas detectadas nas regiões de formação estelar tanto na fase sólida quanto fase gasosa (SCHUTTE et al., 1999 e BISSCHOP et al., 2007). O HCOOH já foi observado na direção de estrelas jovens de alta e de baixa massa (YSO) pelo *Infrared Space Observatory* (ISO) (Knez et al., 2005) e sua abundância típica varia de 1 a 5% em relação à água no estado sólido (BISSCHOP et al., 2007). O HCOOH é um possível precursor de moléculas mais complexas, tais como o ácido acético (CH_3COOH), pois ele possui similaridades estruturais com esta molécula (LIU et al. 2001).

No Sistema Solar, o ácido fórmico foi detectado nos cometas C/1996 B2 (Hyakutake) e C/1995 O1 (Hale-Bopp) (Bockelée-Morvan et al. 2000 e Crovisier et al. 2004)

Na fase gasosa, o ácido fórmico foi detectado em envelopes ao redor de regiões de formação de estrelas de alta e baixa massa, assim como em regiões de choque em direção ao centro da galáxia (van DISHOECK et al., 1995). O HCOOH tem um importante papel na química de superfícies,

levando à formação de moléculas orgânicas complexas vistas em núcleos quentes (TIELENS & CHARNLEY, 1997; BISSCHOP et al., 2007).

Bennett et al. (2011), observaram caminhos de formação de HCOOH a partir da irradiação de elétrons em gelos de H₂O e CO à 10 K. Segundo os autores, a reação é induzida pela decomposição da água, formando H e o radical hidroxil (OH). O caminho dominante na formação do HCOOH envolve a adição de átomos de hidrogênio ao monóxido de carbono, formando o radical formil (HCO), e a recombinação deste com o radical hidroxil (OH) forma o ácido fórmico. Em menor grau, radicais hidroxil reagem com o monóxido de carbono para produzir o radical hidroxiformil (HOCO), o qual recombinado com o H, produz ácido fórmico. É esperado que processos similares produzam ácido fórmico em gelos interestelares, cometas e satélites congelados, apresentando assim processos alternativos para a geração desta molécula, cuja abundância em regiões quentes de formação estelar, como Sgr-B2 não pode ser explicada unicamente pela fase gasosa.

Boechat-Roberty et al. (2005) mostraram que o HCOOH é quase completamente destruído por raios-x moles, justificando assim a baixa abundância na fase gasosa. Pilling et al. (2011) sugeriram que o caminho preferencial para formação da glicina nos gelos astrofísicos, a partir dos ácidos carboxílicos, seria via ácido fórmico.

O ácido fórmico condensado já foi estudado em laboratório tanto na forma pura, quanto em misturas com H₂O e/ ou CH₃OH por Schutte et al (1999) e Bisschop et al. (2007), porém o objetivo destes autores foi apenas determinar a morfologia do espectro de infravermelho, enquanto que o presente estudo buscou analisar as espécies formadas a partir da interação de raios cósmicos com o gelo de H₂O:HCOOH, assim como entender o processo de quebra e formação, encontrar as seções de choque de destruição e de formação, assim como o tempo de meia vida das espécies no meio interestelar.

Medidas de seções de choque de destruição e de formação de moléculas presentes em gelos de interesse para a astronomia irradiados com íons pesados, simulando raios cósmicos são escassos na literatura. Tais dados são importantes em modelos de evolução química de diversos ambientes, uma vez que a partir deles, parâmetros como o tempo de meia vida podem ser encontrados. Logo, o presente trabalho buscou simular os efeitos da ação de raios cósmicos em gelos astrofísicos simulados de ácido fórmico, utilizando feixes de íons ⁵⁸Ni¹¹⁺ com energia de 46 MeV. O experimento foi feito no laboratório Centre de Recherche sur Ions, Ions Matériaux et La

Photonique (CIMAP), que faz parte do complexo de pesquisas do *Grand Accélérateur National d'Ions Lourds* (GANIL), na França. O acelerador do GANIL pode produzir feixes de íons de hidrogênio até o chumbo, e empregar energias até da ordem de mega elétrons-volt.

A escolha do Ni como agente ionizante se deu pelo fato níquel ser um dos constituintes do vento solar (MANUEL & HWAUNG, 1983) e dos raios cósmicos galácticos (WIEDENBECK et al., 1998). A partir do cálculo da seção de choque de destruição da molécula devido à ação do Ni, é possível encontrar o tempo de meia vida do gelo de HCOOH devido à ação de qualquer íon.

Os dois experimentos realizados e estudados neste trabalho pouco têm em comum no que se refere aos métodos empregados para análise dos resultados (ainda que alguns dos resultados encontrados sejam de natureza semelhante). Por este motivo, todos os capítulos aqui apresentados estão divididos em duas seções majoritárias: uma para o estudo do gelo de metanol puro, e outra para o estudo da mistura de água e ácido fórmico.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este trabalho foi elaborado com duas metodologias experimentais diferentes, uma desenvolvida para estudar a superfície e outra para estudar o volume da amostra. Essas técnicas serão descritas separadamente neste capítulo. A seção 2.1 se refere ao estudo do gelo de metanol, e a seção 2.2 se refere ao estudo do gelo de água e ácido fórmico.

2.1 Estudo da superfície da amostra pela técnica ESID (gelo de metanol)

O gelo de metanol a 142 K foi irradiado com feixes de elétrons (energia 650 a 950 eV), simulando assim efeitos decorrentes da ação do vento solar e estelar em ambientes de baixa temperatura tais como grãos interestelares e cometas. Essa técnica de dessorção é conhecida como *dessorção de íons estimulada por elétrons* (ESID, do inglês *Electron Stimulated Ion Desorption*).

O experimento foi conduzido no Laboratório de Química de Superfícies (LaQuiS), do Departamento de Físico-Química, do Instituto de Química (IQ), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), numa câmara de ultra-alto vácuo (UHV, do inglês *ultra-high vacuum*). A pressão de base da câmara durante experimento foi da ordem de 10^{-10} mbar.

Os dados foram obtidos por espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS). A espectrometria de massas é um procedimento no qual a razão massa/carga de um íon é determinada por uma medida de tempo. Os íons formados na câmara são acelerados por um campo elétrico conhecido. Como a inércia está intrinsecamente ligada à massa de cada íon, a velocidade e, conseqüentemente, o tempo que cada íon vai demorar em chegar ao detector, nos permite calcular essa razão massa/ carga, e assim determinar quais espécies estão sendo dessorvidas.

De forma *simplificada*, podemos dizer que um espectrômetro de massas é composto basicamente por três partes: O *porta amostras*, o local onde o gelo é adsorvido e no qual a radiação incide e, conseqüentemente, onde os íons são formados; O *tubo de voo*, onde os íons são separados de acordo com a massa; *Detector*, que registra a chegada dos íons, marcando os tempos que íons levaram para saírem do porta amostras e chegarem até ele. Estes tempos de voo serão posteriormente transformados uma informação que revela a relação massa/carga do íon.

Aplica-se um potencial na amostra, que é então bombardeada por um feixe de elétrons pulsado. Os elétrons ionizam as moléculas do gelo, e os íons com cargas de mesmo sinal que o potencial aplicado na amostra são repelidos da mesma, direcionando sua trajetória para o tubo de tempo de voo. Após atravessar o tubo de voo, os íons são detectados por dois micro-channel plates (MCP). O resultado sai na forma de um espectro (como pode ser visto na Figura 3.1, no capítulo 3) que relaciona a contagem de íons de certa espécie com o tempo que ele levou para chegar ao detector. A marcação de tempo de tempo inicia-se com cada pulso do feixe de elétrons que atinge o porta-amostras, o que gera um sinal de *start* (início da contagem). Quando os íons chegam ao detector, eles geram um sinal de *stop* (final da contagem). A partir de equações de mecânica e eletromagnetismo clássicos é possível transformar o tempo que o íon levou para chegar ao detector em uma razão massa/carga (m/q), encontrando assim a abundância de cada espécie. Um modelo esquemático de um espectrômetro de massa por tempo de voo é mostrado na Figura 2.1.

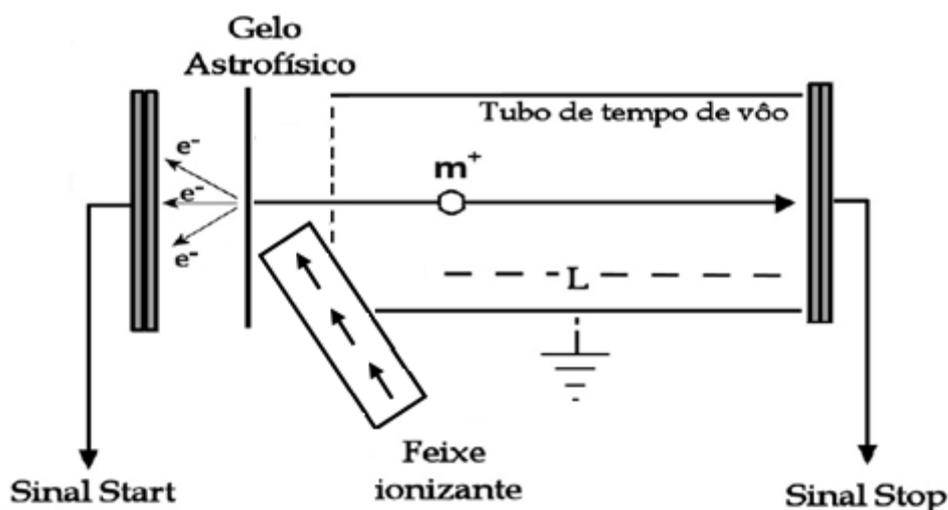


Figura 2.1 Esquema de um espectrômetro de massa do tipo tempo de voo. (Adaptado de Martinez, 2003).

Há uma diferença de potencial mínima a ser aplicada no setup experimental, pois se esta for muito baixa, a interferência de campos elétricos e magnéticos do ambiente podem causar distorções nas medições. Este é um dos motivos pelos quais a menor energia usada neste experimento foi de 650 eV.

É preciso ressaltar que essa técnica não consegue distinguir íons diferentes que tenham a mesma razão massa/carga, como por exemplo, tanto o CH_4^+ quanto o O^+ possuem razão massa/carga = 16 e devem chegar ao detector com mesmo tempo de voo.

Experimentos que envolvam o estudo de dessorção à baixas temperaturas devem ser conduzidos em pressões menores do que 10^{-8} mbar, entre outros fatores, para minimizar a possibilidade de que fragmentos dessorvidos da amostra se choquem com alguma partícula no tubo de voo e para que tenhamos certeza de que a superfície em estudo não tenha sido contaminada por gases residuais. Neste experimento a pressão de base foi de $\sim 5 \times 10^{-10}$ mbar.

A espectrometria de massas pode ser usada para investigação de superfícies, e com ela é possível determinar a composição de amostras puras ou de misturas complexas, mesmo em concentrações muito baixas ($1:10^{12}$).

A preparação da amostra inicia-se com a formação do filme fino de metanol no porta amostras, dentro de uma câmara cuja pressão de base é 5×10^{-10} mbar. Vapor de CH_3OH a uma pressão de 1×10^{-8} mbar é introduzido na câmara durante 12 minutos. Assim, o filme é formado *in situ*, em regime de multi-camadas. A atmosfera da câmara (temperatura, pressão e composição dos gases) foi monitorada antes e durante a dosagem, para garantir que o metanol tivesse sido introduzido corretamente na câmara para condensação do filme.

No interior da câmara, encontra-se um porta-amostras acoplado a um dedo frio de nitrogênio e a um manipulador. A temperatura alcançada pelo dedo frio de nitrogênio chegou a 142 K, temperatura baixa o suficiente para a condensação do metanol. Um esquema que mostra o sistema de resfriamento com nitrogênio líquido usado no LaQuiS é mostrado na Figura 2.2.

O nitrogênio gasoso super seco, com pureza de 99,9%, é conduzido por um tubo condutor térmico, que está em contato com a amostra. Demora entre 40 e 50 minutos para que o sistema atinja a temperatura desejada.

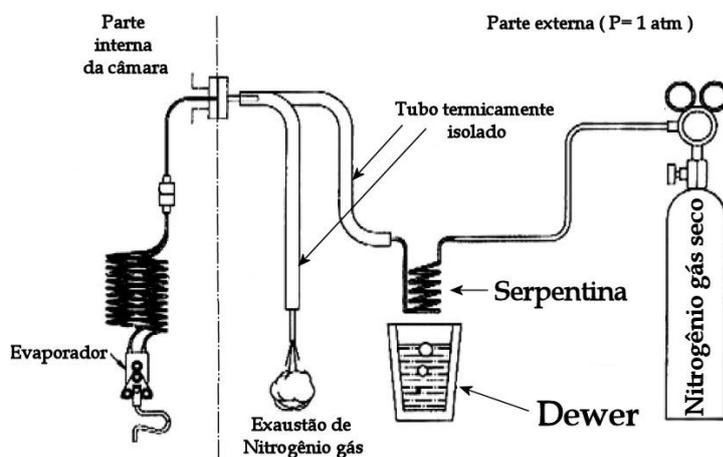


Figura 2.2 Esquema mostrando o sistema de resfriamento com nitrogênio líquido usado no LaQuiS para formação dos filmes finos *in situ* (adaptado de Andrade 2009b).

Ao encontrar o substrato resfriado pelo nitrogênio seco, que passou pela serpentina imersa em nitrogênio líquido, que se encontra dentro do dewer, o vapor de metanol, admitido na câmara de UHV, condensa, criando um filme fino da amostra a ser analisada. Após o filme formado, a entrada de metanol é fechada e espera-se até que a pressão na câmara volte a aproximadamente 5×10^{-9} , pelo menos para que o experimento comece.

É importante salientar que diversos e diferentes tipos de agentes ionizantes podem ser utilizados neste tipo de experimento. No presente trabalho utilizou-se elétrons, numa técnica conhecida pela sigla ESID (do inglês *Electron Stimulated Ion Desorption*), simulando os efeitos da incidência de elétrons do vento solar na amostra. Nesta técnica, um feixe de elétrons gerado a partir de um canhão de elétrons (modelo ELG-2, fabricado pela Kimbal Physics, Figura 3), e sua fonte (modelo EGPS-2), incide sobre o filme de metanol condensado. O feixe de elétrons pode ser contínuo ou pulsado, e a energia do feixe pode variar de 5 a 1000 eV. Conforme dito anteriormente, neste trabalho utilizamos um feixe pulsado, o qual foi gerado por um pulsador Hewlett Packard (HP, modelo HP 8116A, de 50MHz). A amostra pode ser carregada com potencial de até +5 kV no modo contínuo ou até ± 3 kV no modo pulsado. No modo pulsado é usado um gerador de pulsos de alta tensão da Avtech, que pode gerar um pulso de 0 a ± 3 kV de amplitude, com largura de pulso de 200 ns a 2,5 μ s, numa faixa de frequência de 1 Hz a 10 kHz. Neste trabalho, foi utilizado o modo contínuo de polarização da amostra, pois estávamos interessados apenas na análise dos íons positivos. O modo pulsado da amostra é utilizado para a análise dos íons negativos.

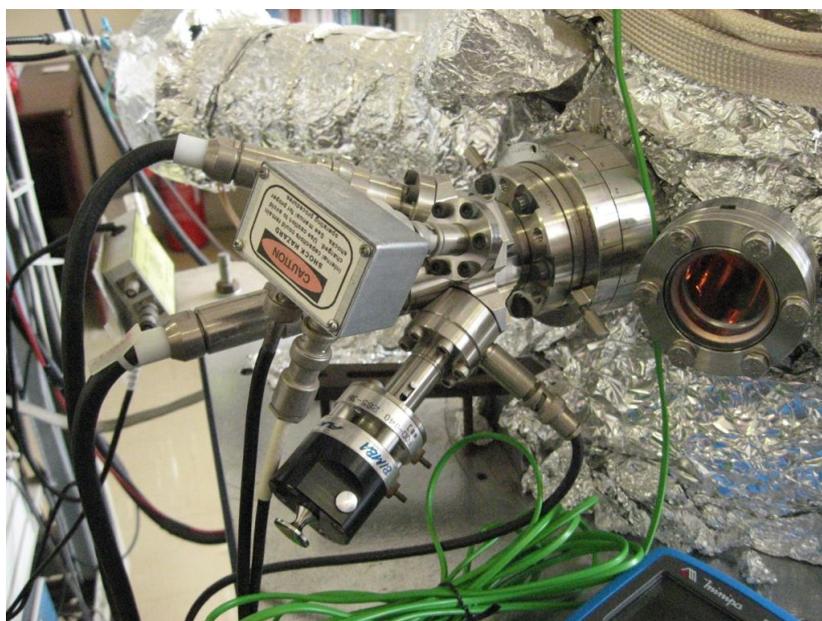


Figura 2.3 Imagem do canhão de elétrons ao utilizado no experimento (modelo ELG-2), fabricado pela Kimbal Physics. Foto feita pelo autor durante visita técnica às instalações do LaQuiS, do Instituto de Química da UFRJ.

2.2 Estudo do interior da amostra pela técnica de FTIR (gelo de água e ácido fórmico)

O estudo com ácido fórmico foi conduzido nas instalações do GANIL, com objetivo de analisar os efeitos da interação íon-gelo por meio da simulação de eventos cósmicos, tais como a ação de íons rápidos do vento estelar e de raios cósmicos galácticos incidindo em gelo de H₂O:HCOOH.

A análise dos dados foi feita por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Um espectrômetro infravermelho produz espectro pela passagem de luz infravermelha através de uma molécula, relacionando a absorção da radiação com a vibração dos átomos nas ligações químicas moleculares. Na molécula, um grupo funcional absorve aproximadamente a radiação infravermelha nas mesmas frequências em que seus átomos vibram, permitindo assim a identificação da ligação química e de informações sobre a estrutura molecular da ligação de acordo com o seu comprimento de onda. Porém os resultados são apresentados geralmente em função do número de onda (cm⁻¹).

O espectrômetro do tipo Transformada de Fourier (FTIR) analisa os comprimentos de onda por um interferômetro de Michelson. O interferograma é gerado pelo deslocamento de um espelho móvel e o espectro é obtido pela média de transformada de Fourier de vários interferogramas. Quanto maior a quantidade de interferogramas, maior é a razão sinal-ruído. Os espectros de infravermelho deste trabalho foram obtidos com resolução de 1 cm⁻¹ e intervalo espectral de 4000 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹. O espectrômetro utilizado neste experimento é do modelo Nicolet Magna 550 FTIR.

A amostra estudada foi produzida numa câmaras de alto vácuo à partir da condensação de vapor de H₂O e HCOOH (pureza superior a 99%) na proporção de 1:1, depositados num substrato de NaCl previamente resfriado a 15 K. Antes de entrarem na câmara de condensação e irradiação, os gases foram inseridos numa pré-câmara para serem misturados e homogeneizados.

Pulsos elétricos operados por um conjunto de magnetos causam desvios horizontais e verticais no feixe de íons, a fim de que toda a superfície do alvo seja irradiada homogeneamente. Um conjunto de fendas situado entre os magnetos e o alvo permitiu a medição da corrente dos íons e calculou-se o fluxo de íons incidente no alvo que foi de 2×10^9 íons cm⁻² s⁻¹. A partir da integração do fluxo de íons no tempo obtêm-se a fluência da radiação, que é uma grandeza expressa em termos

da quantidade de íons incidentes por área (íons cm^{-2}). Neste trabalho a amostra foi irradiada até a fluência final de 1×10^{13} íons cm^{-2} . Os espectros infravermelhos foram coletados tanto antes da irradiação (amostra virgem) quanto em diferentes fluências.

O criostato utilizado no experimento funciona em ciclos de compressão e expansão de hélio, e pode operar em temperaturas na faixa de 12 K a 300 K. Ele localiza-se sobre um suporte girante que pode ser fixado em três diferentes posições: posição de irradiação (0°), posição de medição dos espectros infravermelho (90°) e posição de condensação dos gases (180°). Durante todo o experimento a pressão da câmara esteve abaixo de 2×10^{-8} mbar. A Figura 2.4 mostra um esquema de parte do aparato utilizado no experimento.

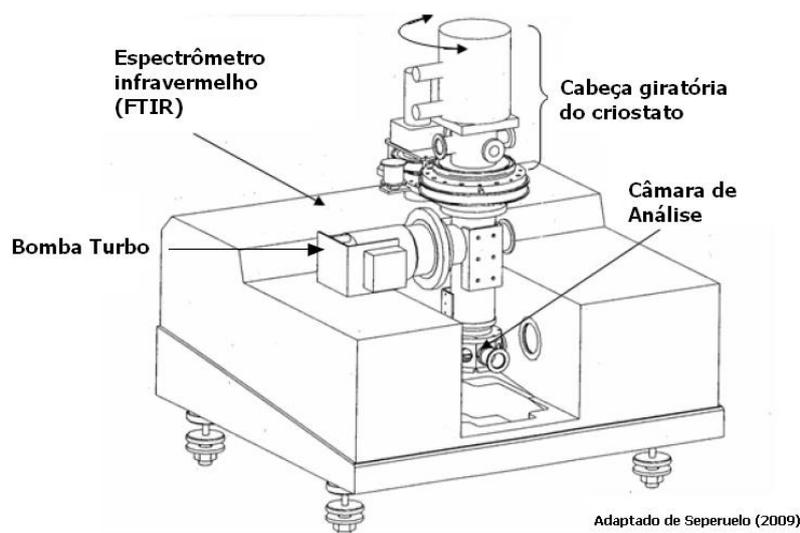


Figura 2.4 Ilustração do espectrômetro de infravermelho, do criostato, além de outros equipamentos utilizados no experimento. Adaptado de SEPERUELO (2009).

Para o cálculo das densidades de coluna (moléculas cm^{-2}) das espécies detectadas no gelo foi utilizada a equação de Lambert-Beer, que relaciona a absorção de luz com as propriedades do material atravessado por ela:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-\epsilon(\nu) \cdot N} \quad (2.1)$$

na qual $I(\nu)$ é a intensidade do feixe IR após atravessar a amostra, e $I_0(\nu)$ é a intensidade inicial no número de onda ν . Nesta equação, $\epsilon(\nu)$ é o coeficiente de absorção dependente do número de onda da amostra (em cm^2) e N é a densidade de coluna (moléculas cm^{-2}). Desenvolvendo a equação da relação de absorção, temos:

$$\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \frac{e^{\epsilon(\nu) \cdot N}}{1} \quad (2.2),$$

aplicando a função logarítmica em ambos os lados, temos:

$$\log\left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}\right) = \log(e^{\epsilon(\nu) \cdot N}) \quad (2.3),$$

aplicando a propriedade de potência dos logaritmos, temos:

$$\log\left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}\right) = \epsilon_{(\nu)} \cdot N \cdot \log_{10} e \quad (2.4).$$

A relação de absorção pode ser reescrita como uma função da absorbância A' :

$$A'_{(\nu)} \equiv \log\left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}\right) = \frac{\epsilon_{(\nu)} \cdot N}{\ln 10} \quad (2.5).$$

Para incidência de radiação normal ao plano, a integração de $A'(\nu)$ na largura da banda $\nu_f - \nu_i$ resulta em:

$$N = \ln 10 \frac{\int_{\nu_i}^{\nu_f} A'_{(\nu)} d\nu}{A} \quad (2.6),$$

na qual A é a integral do coeficiente de absorção, também chamado de *band strength*, ou força da banda ou ainda, “*A-value*”, e sua unidade é centímetro por molécula. Os intervalos de integração (integration range) $\nu_f - \nu_i$ para cada banda são apresentados no Capítulo 3.

Neste trabalho foram estudadas diversas bandas associadas a modos de vibração da molécula de HCOOH. A banda $\nu_S(\text{C=O})$, em 1709 cm^{-1} , é a mais forte assinatura espectral do gelo de ácido fórmico (BISSCHOP et al. 2007), porém ela sofre de sobreposição (*overlap*) parcial com a banda $\nu_B(\text{OH})$ da água sólida. A banda $\nu_B(\text{OH/CH})$, a 1387 cm^{-1} é muito mais fraca do que a banda $\nu_S(\text{C=O})$, mas está presente em uma região limpa do espectro, como mostra a Figura 2.5, além de já ter sido detectada na direção de regiões de formação de estrelas de alta massa (SCHUTTE et al., 1999). Outras bandas que foram consideradas no estudo do gelo de ácido fórmico foram $\nu_S(\text{C-O})$ em 1213 cm^{-1} , e $\nu_B(\text{CH})$ em 1073 cm^{-1} .

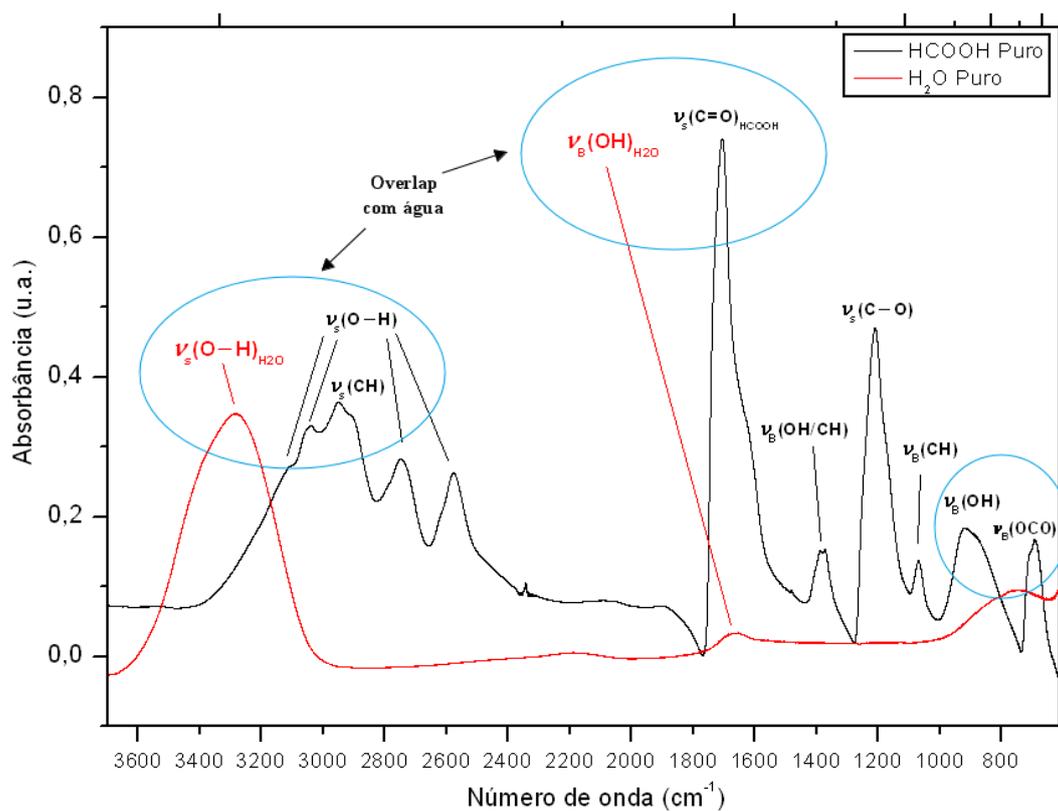


Figura 2.5: Espectros de infravermelho do ácido fórmico puro e da água pura com destaque para as regiões em que há sobreposição de algumas bandas (entre ~3300 e ~3000 cm⁻¹ e ~1800 e ~1600 cm⁻¹).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para compreender o caminho das reações químicas desde átomos e íons até moléculas prebióticas, é necessário entender como as espécies precursoras são formadas. Portanto, neste trabalho foram verificados i) os perfis de fragmentação e sobrevivência do metanol na fase condensada, empregando feixes de elétrons, simulando assim os efeitos causados por elétrons do vento solar em gelos astrofísicos, assim como ii) os efeitos da interação de íons rápidos e energéticos de $^{58}\text{Ni}^{11+}$ em gelo de água e ácido fórmico, simulando assim a ação de partículas energéticas de ventos estelares bem como raios cósmicos galácticos.

Os resultados do estudo do gelo de metanol são apresentados na seção 3.1, e os resultados do estudo do gelo de ácido fórmico são apresentados na seção 3.2.

3.1 Gelo de Metanol a 142 K.

Um dos principais objetivos do estudo com metanol é descobrir as **taxas de rendimento absolutas, ou yield absoluto (Y_a)**, que representa a quantidade de íons dessorvidos por elétron que impacta na amostra, pois estes parâmetros são inéditos na literatura para elétrons com as energias utilizadas neste experimento. Para chegar a tais valores, a área de cada pico (A), que é a quantidade de íons que chegaram ao detector, é dividida pelo número de elétrons por pulso do canhão (N_{ep}), multiplicado pelo número de pulsos (N_p) em cada energia do experimento, assim:

$$y = \frac{[\text{ions}]}{[N_{pulsos}] \times \left[\frac{e^-}{N_{pulsos}} \right]} \quad (3.1)$$

ou ainda,

$$y = \frac{[\text{ions}]}{[e^-]} \quad (3.2)$$

O padrão de fragmentação dos íons positivos do gelo de CH_3OH , devido a interação com elétrons de 800 eV, no intervalo de massa carga de 1 até 34 u/e, é apresentado na Figura 3.1.

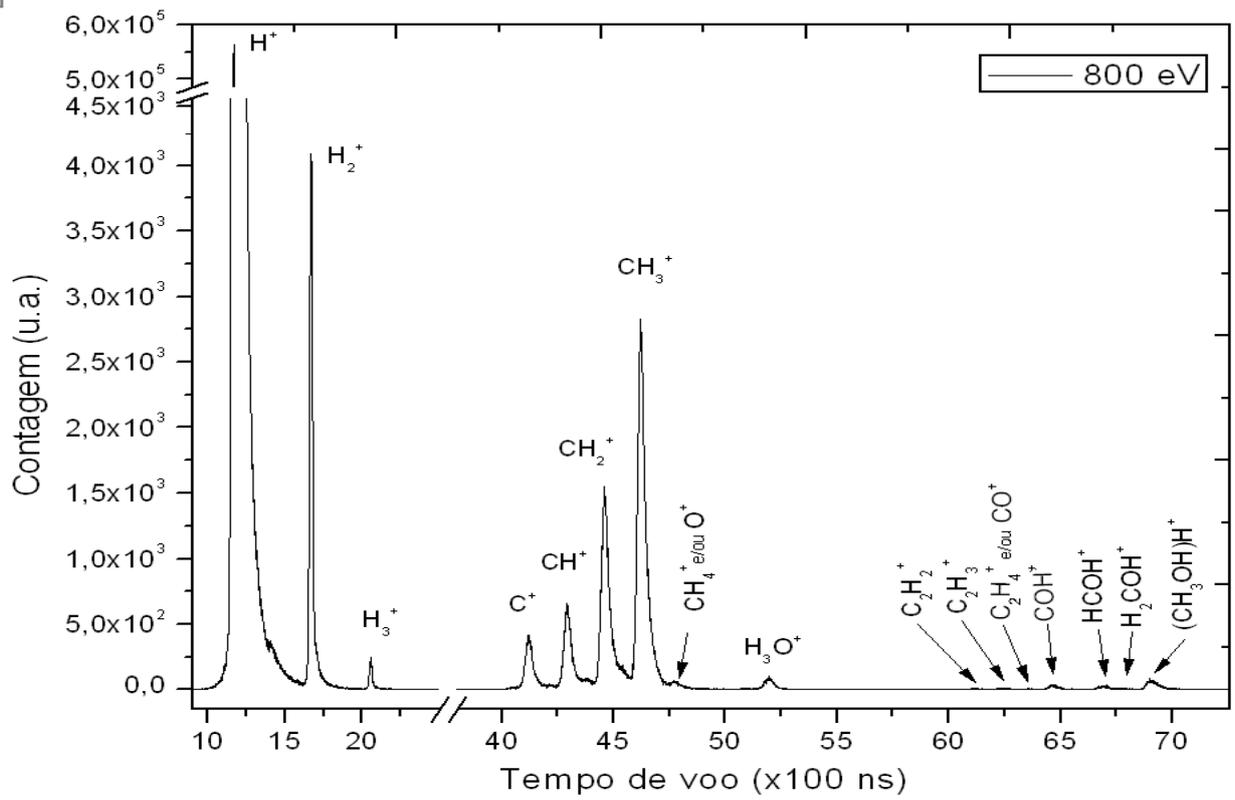


Figura 3.1: Espectro de massas do CH₃OH condensado a 142 K, usando ESD, na energia 800 eV.

A Figura 3.2 mostra o rendimento absoluto (íon/ impacto) das espécies desorvidas nas energias de 650, 800 e 950 eV:

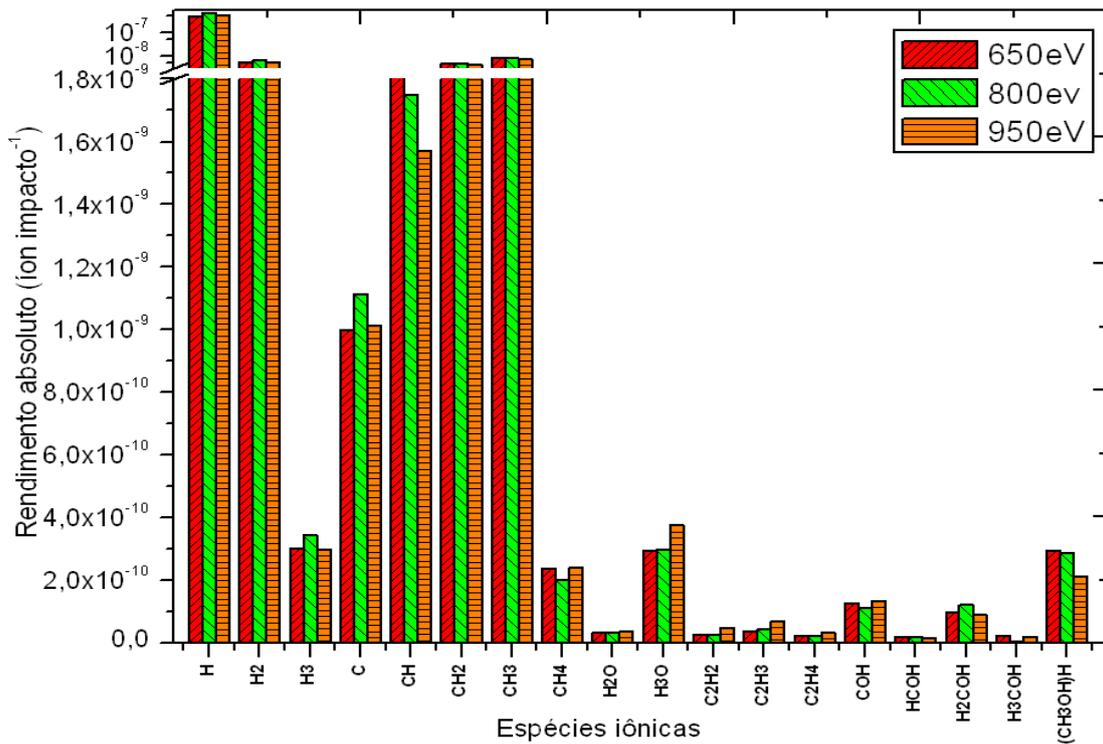


Figura 3.2: Histograma da abundância de íons positivos desorvidos nas energias de 650, 800 e 950 eV.

O rendimento absoluto dos íons dessorvidos não se altera de forma significativa entre 650 e 950 eV, por este motivo, e visando simplificar a apresentação, os principais resultados são apresentados na energia de 800 eV. Isso significa que os resultados encontrados aqui podem ser aplicados em ambientes onde elétrons com energias entre 650 e 950 eV estejam presentes. O fragmento com maior rendimento absoluto, em todas as energias aplicadas no experimento, foi o H^+ , com rendimento várias ordens de grandeza maior do que o CH_3^+ , o segundo maior rendimento. Outros fragmentos com rendimento significativo observados foram o H_2^+ , a família CH_n (com $1 \leq n \leq 4$) e o íon C^+ .

A Tabela 3.1 mostra o rendimento absoluto de todos os íons detectados no espectro.. Os fragmentos com massa /carga maior do que 15 u/e apresentam baixa intensidade em todas as energias, contudo, foi encontrada pequena variedade de íons positivos pouco intensos até a massa carga $m/q = 65$ u/e, que corresponde ao $(CH_3OH)_2H^+$. Porém, como a relação sinal/ ruído no espectro estava muito baixa, não foi feito o cálculo do rendimento de espécies com massa carga maior do que 33 u/e.

m/q	Íon	Rendimento absoluto [íon/ impacto] ($\times 10^{-10}$)
1	H^+	7179,88
2	H_2^+	64,8516
3	H_3^+	3,44223
6	C^{++}	~0
12	C^+	11,1361
13	CH^+	17,4787
14	CH_2^+	46,0134
15	CH_3^+	79,2809
16	CH_4^+ ou O^+	2,02849
17	OH^+	~0
18	H_2O^+	0,35296
19	H_3O^+	2,97531
25	C_2H^+	~0
26	$C_2H_2^+$	0,27572
27	$C_2H_3^+$	0,43494
28	$C_2H_4^+$ ou CO^+	0,22190
29	HCO^+	1,11365
30	H_2CO^+	0,19689
31	H_2COH^+	1,22476
32	H_3COH^+ ou CH_3OH^+	0,06837
33	$(CH_3OH)H^+$	2,88414

Tabela 3.1: Rendimento absoluto dos fragmentos positivos de massa /carga < 34 u/e, formados a partir do impacto de elétrons com energia de 800 eV no metanol condensado.

Na Tabela 3.2 podemos ver **em ordem decrescente** o rendimento absoluto dos fragmentos dessorvidos:

m/ q	Íon	Rendimento absoluto [íon/ impacto] ($\times 10^{-10}$)
1	H ⁺	7179,88
15	CH ₃ ⁺	79,2809
2	H ₂ ⁺	64,8516
14	CH ₂ ⁺	46,0134
13	CH ⁺	17,4787
12	C ⁺	11,1361
3	H ₃ ⁺	3,44223
19	H ₃ O ⁺	2,97531
33	(CH ₃ OH)H ⁺	2,88414
16	CH ₄ ⁺ ou O ⁺	2,02849
31	H ₂ COH ⁺	1,22476
29	HCO ⁺	1,11365
27	C ₂ H ₃ ⁺	0,43494
18	H ₂ O ⁺	0,35296
26	C ₂ H ₂ ⁺	0,27572
28	C ₂ H ₄ ⁺ ou CO ⁺	0,22190
30	H ₂ CO ⁺	0,19689
32	H ₃ COH ⁺ ou CH ₃ OH ⁺	0,06837
6	C ⁺⁺	~0
17	OH ⁺	~0
25	C ₂ H ⁺	~0

Tabela 3.2: A Tabela mostra em ordem decrescente o rendimento absoluto (íon/ impacto) dos fragmentos positivos de m/ q < 34 u/e, formados a partir do impacto de elétrons com energia de 800 eV no metanol condensado.

Não é esperado que espécies duplamente ionizadas se formem na superfície dos gelos, visto que a neutralização concorre com o processo de dessorção. Entretanto, as razões m/q 6,0 (C⁺⁺), 8,0 (O⁺⁺) e 9,5 u/e (H₃O⁺⁺) foram encontradas, mas seu rendimento não foi medido devido à baixa intensidade dos mesmos.

Algumas espécies iônicas de baixa massa observadas neste estudo com feixe de elétrons são muito semelhantes às detectadas por Andrade et al. (2009) em um experimento que simulou os efeitos de raios cósmicos incidindo em gelo de metanol com bombardeamento de íons altamente energéticos (E ~ 65 MeV, oriundos da fissão do ²⁵²Cf, os quais simularam raios cósmicos), porém os rendimentos absolutos calculados naquele experimento são bastante diversos aos encontrados neste.

A Tabela 3.3 mostra a comparação entre os rendimentos absolutos encontrados neste trabalho com os resultados obtidos por Andrade et al. (2009) e (2010), que utilizaram fótons de

raio-X mole com energia de 537 eV, e íons pesados e altamente energéticos (65 MeV) oriundos da fissão de ^{256}Cf , respectivamente. Todas as unidades desta tabela são dadas em "íon /impacto".

m/q	Atribuição	Elétrons ($\times 10^{-10}$)	Raio-X mole ^a ($\times 10^{-10}$)	FF do ^{252}Cf ^b ($\times 10^{-5}$)
1	H ⁺	7179,88	100,26	19,18
2	H ₂ ⁺	64,8516	4,80	5,079
3	H ₃ ⁺	3,44223	-	1,285
6	C ⁺⁺	~0	3,54	-
12	C ⁺	11,1361	-	9,48
13	CH ⁺	17,4787	-	8,28
14	CH ₂ ⁺	46,0134	191,0	22,49
15	CH ₃ ⁺	79,2809	1,570	39,45
16	CH ₄ ⁺ ou O ⁺	2,02849	50,06	3,205
17	OH ⁺	~0	-	3,857
18	H ₂ O ⁺	0,35296	-	23,6
19	H ₃ O ⁺	2,97531	57,94	20,23
25	C ₂ H ⁺	~0	-	3,74
26	C ₂ H ₂ ⁺	0,27572	-	11,8
27	C ₂ H ₃ ⁺	0,43494	-	16,4
28	C ₂ H ₄ ⁺ ou CO ⁺	0,22190	13,42	17,11
29	HCO ⁺	1,11365	16,19	40,71
30	H ₂ CO ⁺	0,19689	40,86	22,69
31	H ₂ COH ⁺	1,22476	354,2	48,38
32	H ₃ COH ⁺ ou CH ₃ OH ⁺	0,06837	-	3,57
33	(CH ₃ OH)H ⁺	2,88414	-	180
...
65	(CH ₃ OH) ₂ H ⁺	~0	-	159,0
97	(CH ₃ OH) ₃ H ⁺	~0	-	100,0
98	(CH ₃ OH) ₃ H ₂ ⁺	~0	-	5,494
99	(CH ₃ OH) ₃ H ₃ ⁺	~0	-	3,277

Tabela 3.3: Comparação entre o rendimento absoluto (íon/ impacto) dos fragmentos dessorvidos no experimento com elétrons (presente trabalho), raios-x moles e íons energéticos (^aAndrade et al. 2010. ^bAndrade et al. 2009, respectivamente).

O experimento com íons pesados e energéticos (ANDRADE et al., 2009) apresenta maior rendimento absoluto para todos os fragmentos detectados, além de espécies iônicas com maior massa carga (até 303 u/e, não mostrados aqui), incluindo clusters de íons com fórmula geral $(\text{CH}_3\text{OH})_m\text{CH}_3\text{OH}_2^+$, $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{HCO}^+$, $(\text{CH}_3\text{OH})_p\text{H}_3\text{O}^+$, $(\text{CH}_3\text{OH})_q\text{CH}_3^+$ e $(\text{CH}_3\text{OH})_r\text{H}_2\text{O}^+$, não detectados no presente trabalho.

A origem das espécies iônicas, a partir da irradiação por elétrons em metanol condensado com diferentes espessuras do filme, foi discutida por Kawanowa et al. (2003). Neste trabalho, eles mostram que dependendo da espessura do filme, a dessorção relativa de H⁺ muda, sendo muito pequena para quimissorção e aumenta com a espessura do filme. De acordo Kawanowa, o H⁺ surge

da decomposição do grupo metil, sendo a liberação de H^+ a partir do grupo hidroxil pouco provável. Estes resultados são diferentes daqueles obtidos por Burrows e co-autores (1979), no qual eles argumentam que H^+ surge tanto da quebra da ligação C-H quanto da quebra de OH.

Pôde-se observar a presença do radical formil (HCO $m/q = 29$), e de hidroximetil (CH_2OH^+ $m/q = 31$), os quais também já foram observados, na forma neutra, em espectroscopia no infravermelho de metanol irradiado com elétrons de 5 keV por Bennett et al. (2007), o que está de acordo com estudos espectroscópicos anteriores, e.g., Jacox (1981); Gerakines et al. (1996) e Hudson & Moore (2000).

Observou-se a presença de formaldeído ionizado (H_2CO^+), porém com baixo rendimento. Esta espécie também já foi encontrada por outros autores, tais como Gerakines et al. (1996), Hudson & Moore (2000); Bennett et al. 2007 e Palumbo et al. (1999), empregando agentes ionizantes e técnicas de espectrometria diferentes das adotadas neste trabalho.

O fragmento $m/q = 16$ (CH_4^+ e/ ou O^+) foi observado neste trabalho e em estudos com metanol puro irradiado com elétrons de 5 keV por Bennett et al. (2007) e por íons de He^+ de 3-30 keV, por Palumbo et al. (1999). Ambos os autores analisaram as amostras por espectroscopia infravermelha. Andrade et al. 2009 sugerem que metanol irradiado por fragmentos de fissão de califórnio forma preferencialmente O^+ do que CH_4^+ .

O CH_3OH^+ foi detectado no espectro, ainda que em pequena quantidade. Isso contrasta com os resultados de Andrade et al. (2010), que, empregando raios-x moles em gelo de puro de metanol, não detectou a presença de CH_3OH^+ , e atribuíram tal fato à duas possibilidades: ou a molécula de metanol se quebra preferencialmente em fragmentos menores quando exposta a raios-X moles ou o íon CH_3OH^+ formado não tem energia suficiente para escapar do gelo em estudos na fase condensada, uma vez que este íon foi detectado abundantemente na fase gasosa por Pilling et al. (2007). Entretanto, vale lembrar que CH_3OH^+ é um íon com número ímpar de elétron, cuja formação não parece ser um processo tão eficiente quanto a produção de íons com número par de elétrons (todos os elétrons pareados), nos processos de dessorção (BETTS et al. 1994 & BETTS et al. 1995).

O H_3O^+ , detectado em concentração relativamente abundante, também foi observado por Andrade et al. (2010), em estudos com raios-x moles. O H_2O^+ , encontrado em baixa concentração, também foi relatado por Pilling et al. (2007) (na fase gasosa), por Hempelmann et al. (1999) e por Palumbo et al. (1999).

Observando a Tabela 3.3 e comparando os três tipos de agentes ionizantes, percebemos que fótons de raios-X moles, assim como elétrons com energias nesta mesma ordem de grandeza, tendem a quebrar a molécula, enquanto que os íons pesados, oriundos dos fragmentos de fissão do ^{252}Cf , além de quebrarem a molécula, tiram grandes “pedaços” do gelo, o quais podem desorver juntamente com um íon pequeno, formando clusters do tipo $(\text{CH}_3\text{OH})_m\text{R}^\pm$, onde $\text{R} = \text{CH}_3\text{OH}_2^+$, HCO^+ , entre outras espécies.

3.1.1 Fluxo de íons desorvidos devido a elétrons presentes no vento Solar

O fluxo de íons desorvidos f_i ($\text{ion} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), pode ser estimado por:

$$f_i = (F_{e^-}) \cdot Y_i \quad (3.3),$$

na qual (F_{e^-}) representa o fluxo de elétrons $(\text{cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ num intervalo de energia na região a ser estudada e Y_i representa o rendimento absoluto (*íon/impacto*), devido a elétrons (ANDRADE et al. 2010). O fluxo de elétrons do vento solar utilizado nos nossos cálculos derivam dos dados coletados pela sonda VEGA-2, em órbita do Sol à aproximadamente 1 UA, publicados por Gringauz et al. (1986), que podem ser vistos na Figura 3.3.

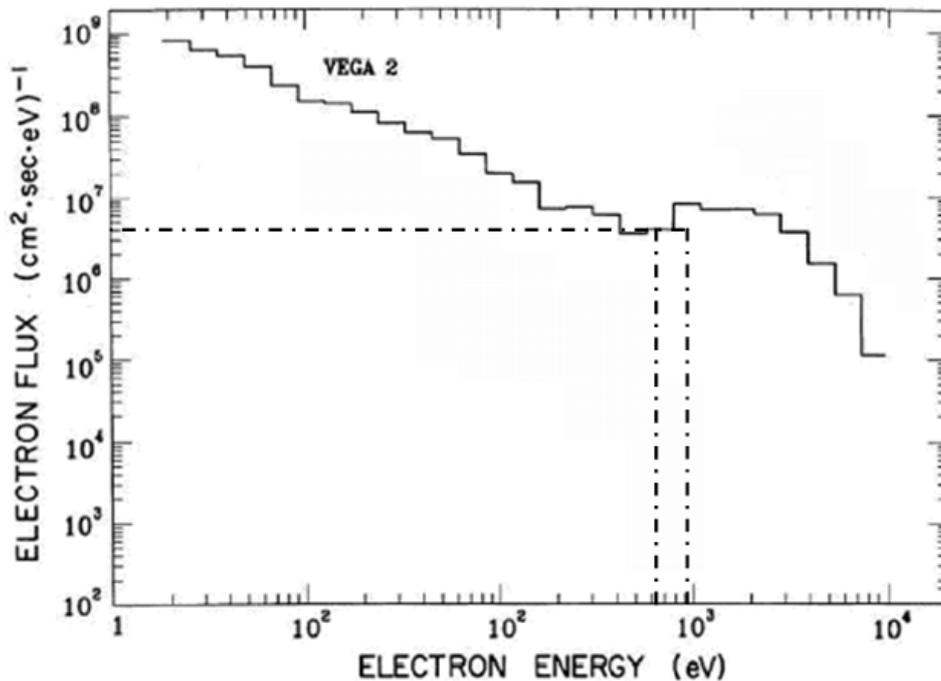


Figura 3.3: Fluxo de elétrons no cometa Halley medido pela sonda Vega, à aproximadamente 1 UA. Adaptado de Gringauz et al. 1986.

Considerando o fluxo de elétrons constante e igual a 4×10^7 elétrons/cm², no intervalo de energia de 650 a 950 eV (de forma simplificada, o retângulo pontilhado), podemos integrar o fluxo de elétrons do vento solar dentro deste intervalo e encontramos o fluxo de elétrons do vento solar na órbita da Terra na faixa de energia estudada neste trabalho. Este valor é de:

$$F_{e^-} = \frac{4 \cdot 10^7 e^-}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{eV}} \cdot 300 \text{ eV} = 1,2 \cdot 10^{10} \frac{e^-}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \quad (3.4).$$

Assim, os fluxos dos íons dessorvidos de uma superfície rica (100%) em metanol bombardeada por elétrons de 650-950 eV em função da suposta posição da amostra em diferentes regiões dentro do sistema solar são mostrados na Figura 3.4:

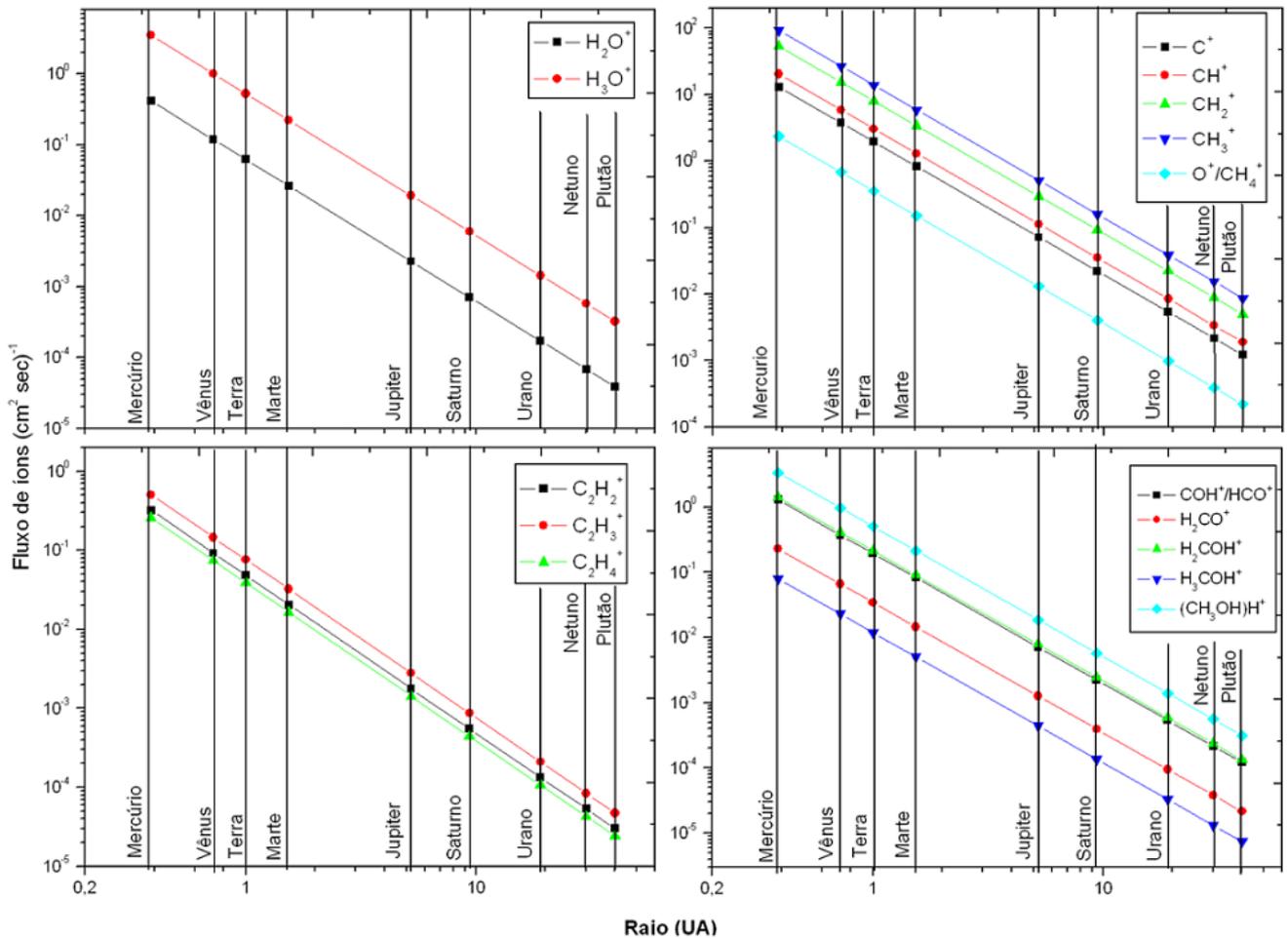


Figura 3.4: Fluxo de íons dessorvidos devido ao impacto de elétrons com energia de 650 a 950 eV, oriundos do vento solar, em superfícies (poeira interplanetária, cometas, asteroides, luas) cobertas com metanol. Os valores apresentados foram calculados para a distância média de cada um dos planetas (Plutão inclusive) em relação ao Sol.

A taxa de produção de íons T_{pi} ($cm^{-3}s^{-1}$), resultantes da dessorção na superfície de um cometa, pode ser calculada pela equação (ANDRADE et al. 2010):,

$$T_{pi} = \sigma_{sc} \cdot F_{e^-} \cdot X \quad (3.4)$$

na qual, σ_{sc} representa a seção de choque da superfície do cometa (cm^2), F_{e^-} é o fluxo de elétrons, ($cm^2 \cdot s \cdot eV$)⁻¹, e X é a fração percentual da superfície do cometa coberta por metanol, podendo variar de 0 a 1. Tomando-se como exemplo a área da superfície de um cometa com dimensões semelhantes às do cometa Halley (380 km²), e considerando que um quarto dessa superfície sofre ação do vento solar, a seção de choque calculada seria de $9,5 \times 10^{11}$ cm². A taxa de produção de íons para um cometa com 5% da superfície coberta por metanol, entrando no Sistema Solar, é dada pela Figura 3.5:

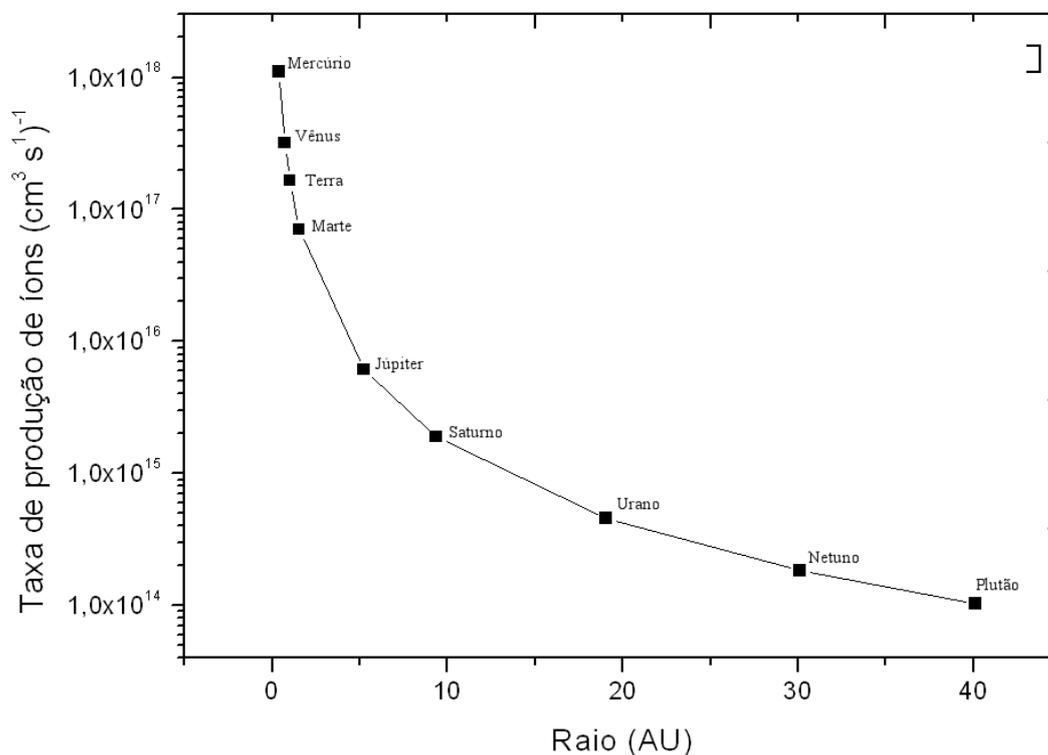


Figura 3.5: Taxa de dessorção (ou produção) de íons de um cometa entrando no Sistema Solar, devido aos elétrons com energia de 800 eV.

3.2 Gelo de H₂O:HCOOH (1:1) a 15 K.

O espectro do gelo de ácido fórmico puro não irradiado é mostrado na Figura 3.6. As principais bandas entre 3700 e 600 cm^{-1} (~0,06 a 19 μm) estão indicadas, porém neste trabalho o foco principal recai sobre as assinaturas espectrais dos modos de vibração $\nu_s(C=O)$, $\nu_B(OH/CH)$ e

$\nu_s(\text{C-O})$. Essas transições são as mais importantes do ponto de vista astrofísico por já terem sido observadas no espaço.

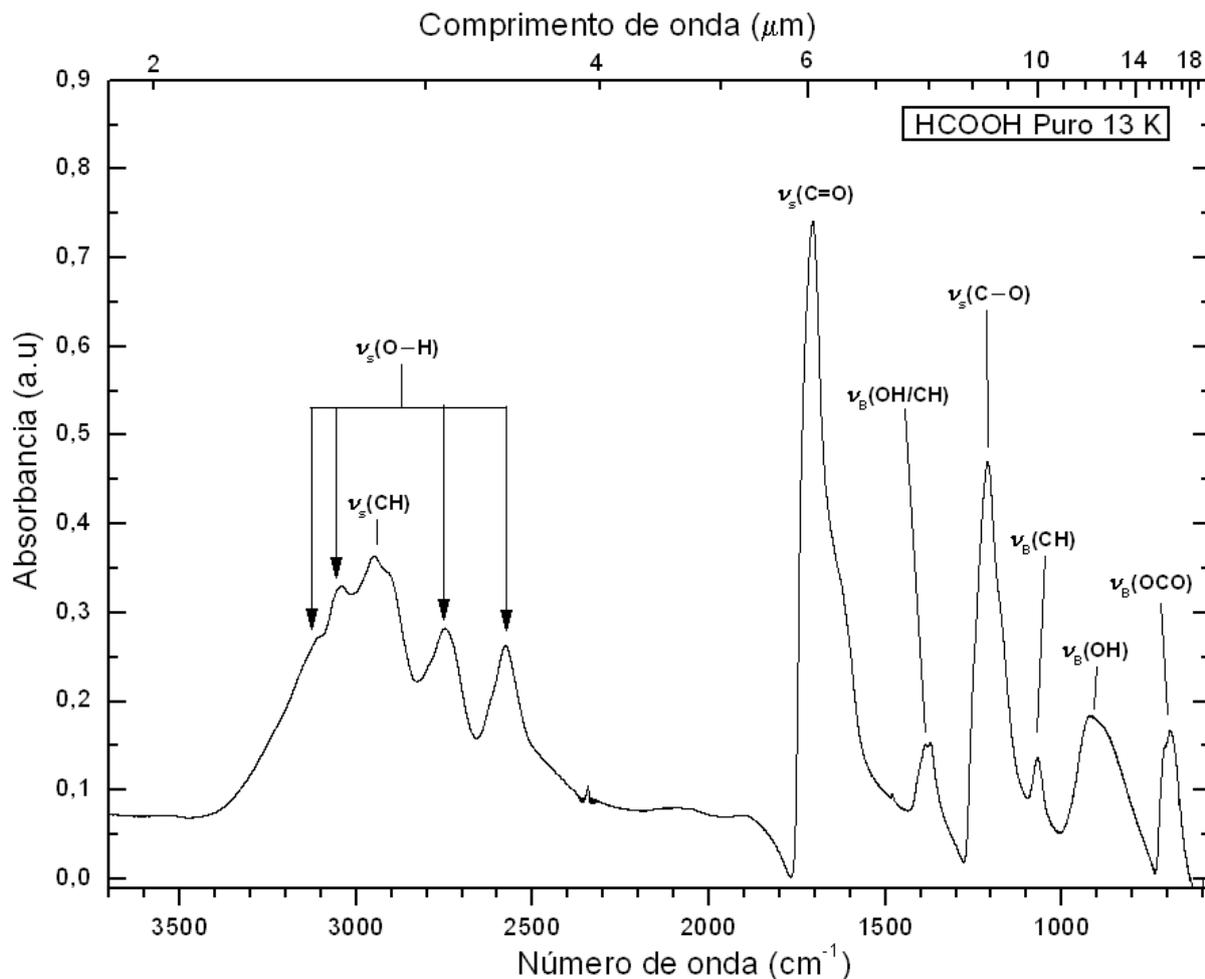


Figura 3.6: Espectro de infravermelho de gelo de HCOOH puro, depositado a 13 K, obtido experimentalmente. (ANDRADE et al. 2012, submetido).

As bandas entre ~ 3200 e $\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ são todas devido ao estiramento OH sobreposto com o estiramento $\nu_s(\text{CH})$. Na astronomia observacional estas bandas se sobrepõem com a água, e são denominadas "3 μm H₂O band" (BISSCHOP et al. 2007). Este fenômeno ocorreu com o gelo de H₂O:HCOOH, como pode ser visto na Figura 3.7, que mostra o espectro do gelo ainda virgem em comparação com o gelo irradiado em máxima fluência. É possível notar diversas mudanças na morfologia do espectro, especialmente na região entre 3600 e 2300 cm^{-1} [$\nu_s(\text{O-H})$] tanto da água, quanto do ácido fórmico, em 2342 cm^{-1} , com a formação de $\nu_3 \text{ CO}_2$, em 2143 cm^{-1} , formação do $\nu_1 \text{ CO}$, bem como a destruição de algumas bandas, tais como 1709 cm^{-1} [$\nu_B(\text{OH})$ da água e $\nu_s(\text{C=O})$ do ácido fórmico], em 1387 cm^{-1} [$\nu_B(\text{OH/CH})$], e em 1213 cm^{-1} [$\nu_s(\text{C-O})$].

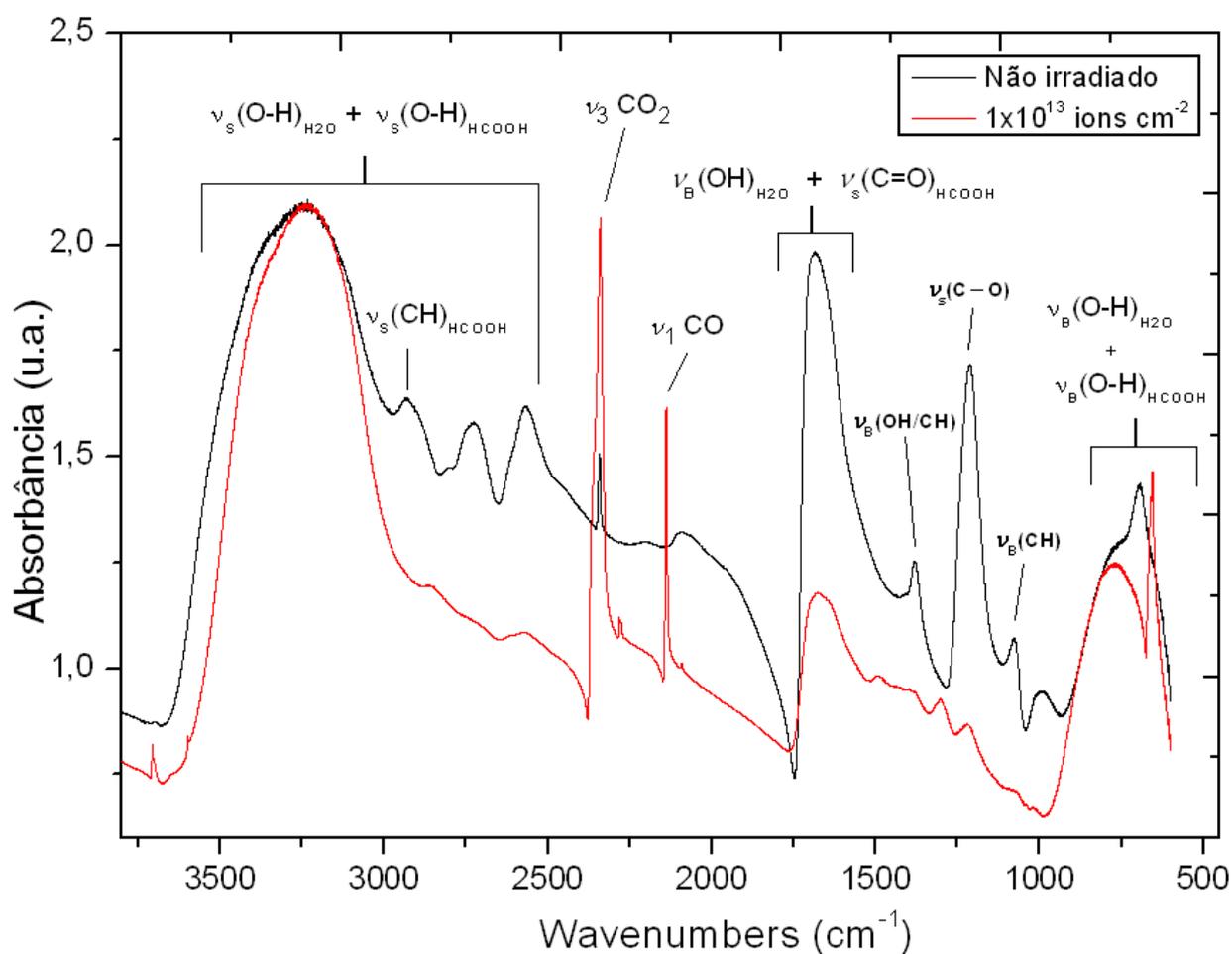


Figura 3.7: Espectro do gelo H₂O:HCOOH virgem (preto) e após a última fluência do experimento (vermelho).

Uma comparação do perfil das principais bandas do espectro IR do gelo de HCOOH obtidas em diferentes fluências é mostrada na figura 3.8 – a) a banda ν_s (C–O) em 1213 cm^{-1} , b) $\nu_B(\text{OH/CH})$ em 1380 cm^{-1} , c) bandas sobrepostas $\nu_B(\text{OH})$ da água e $\nu_s(\text{C=O})$ do ácido fórmico 1709 cm^{-1} , e d) $\nu_B(\text{CH})$ em 1076 cm^{-1} . A unidade de fluência é íon por cm^2 .

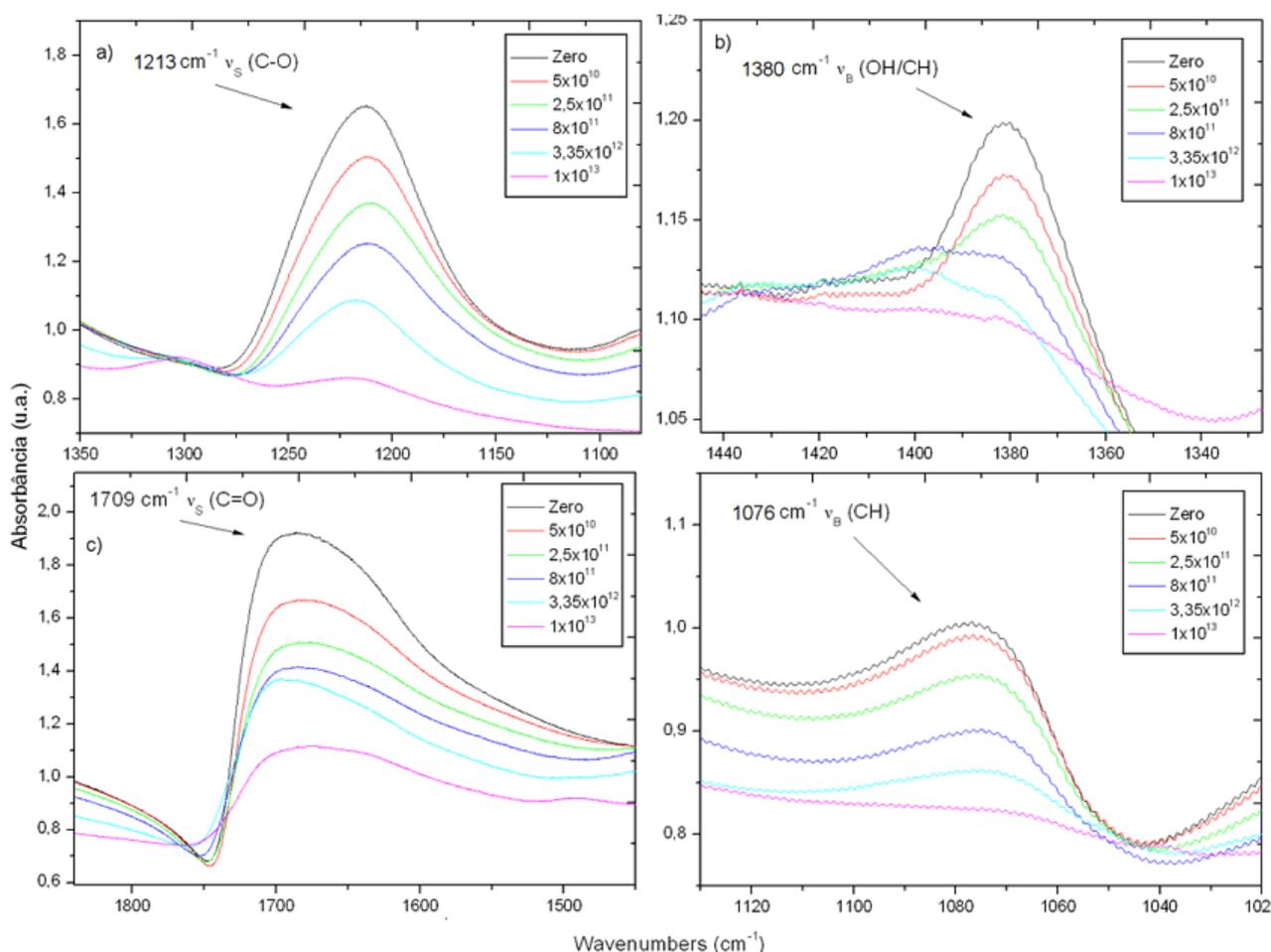


Figura 3.8: Principais bandas do gelo de $\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH}$ no espectro de infravermelho em função da fluência [íons cm^{-2}]. As cores representam a mesma fluência em todas as figuras. As bandas foram normalizadas pela fluência zero.

A Tabela 3.4 mostra as posições centrais em cm^{-1} das bandas vibracionais observadas neste trabalho em comparação com espectros de infravermelho de ácido fórmico puro feitos por Bisschop et al. (2007), Cyriac & Prandeeep (2005), e Andrade et al. (2010), respectivamente. É possível perceber o deslocamento das bandas do gelo utilizado neste experimento (uma mistura) em relação ao gelo puro.

Apesar do estudo de Bisschop et al. (2007) ser com ácido fórmico puro, a posição da banda ν_S (O–H) 3280 cm^{-1} está muito mais próxima da posição encontrada no presente estudo (água + ácido fórmico) do que mostra a literatura para gelos de HCOOH puro. Isto parece indicar de que no experimento de Bisschop e colaboradores a câmara estava contaminada com água. Os símbolos ν_S e ν_B indicam os modos vibracionais stretching e bending, respectivamente. Todas as posições são em cm^{-1} .

Posição (cm ⁻¹) Neste trabalho	Bisschop et al. (2007)	Cyriac & Prandeeep (2005)	Andrade et al. (2010)	Modo de Vibração
3254 (sobrep. com H ₂ O)	3280 (sobrep. com H ₂ O?)	3115	3109	v _S (O-H)
2932	2953	2954	2953	v _S (CH)
1685	1650	1708	1709	v _S (C=O)
1380	1387	1389	1390	v _B (OH/CH)
1213	1211	1373	1373	v _S (C-O)
1076	1073	1072	1072	v _B (CH)

Tabela 3.4: Estudo das posições de diferentes bandas vibracionais identificadas neste trabalho para o ácido fórmico em comparação à literatura.

A Tabela 3.5 mostra as posições centrais das bandas vibracionais do gelo de H₂O:HCOOH (1:1) a 15 K, a faixa de integração empregada para cada banda, e os valores de força de banda encontrados na literatura. Além disso, são apresentados os valores calculados para as densidades de coluna iniciais e finais determinadas a partir da equação 2.6 utilizando cada uma das bandas como traçador das moléculas de água e ácido fórmico.

Posição do Pico (cm ⁻¹)	Molécula	Modo de vibração	Faixa de integração (cm ⁻¹)	Força da Banda (cm molécula ⁻¹)	N ₀ (molec cm ⁻²)	N _f (molec cm ⁻²)
2350	CO ₂	v ₃	2382 – 2308	1,3x10-17 ^a	7,08x10 ¹⁵	5,59x10 ¹⁸
2145	CO	v ₁	2146 – 2120	1,1x10-17 ^a	~0	8,20x10 ¹⁷
1685	HCOOH	v _S (C=O)	1746 – 1685	1,5x10-17 ^b	2,61x10 ¹⁹	6,23x10 ¹⁸
1380	HCOOH	v _B (OH/ CH)	1398 – 1357	3,5x10-18 ^c	3,61x10 ¹⁸	4,53x10 ¹⁷
1213	HCOOH	v _S (C-O)	1273 – 1151	4,3x10-17 ^c	2,79x10 ¹⁸	1,67x10 ¹⁷
1076	HCOOH	v _B (CH)	1094 – 1060	1,6x10-17 ^d	7,20x10 ¹⁷	9,75x10 ¹⁶

Tabela 3.5: Posição das bandas, atribuição, faixa de integração, força da banda e densidades de coluna inicial e final. Legenda: ^aGerakines et al. (1995), ^bHudson & Moore (1999), ^cPark & Woon (2006), ^dBennet et al. (2007).

A Figura 3.9 apresenta a variação das densidades de coluna em função do aumento da fluência para as principais bandas detectadas no gelo de H₂O:HCOOH:

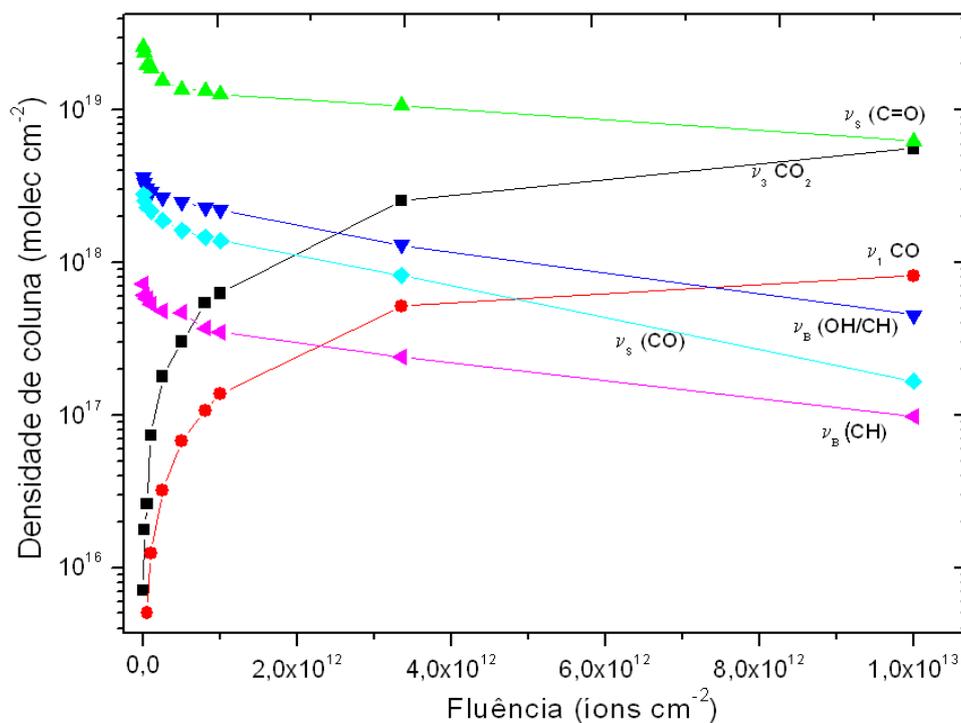


Figura 3.9: Variação da densidade de coluna em função da fluência para as principais bandas observadas.

Considerando antes da irradiação que nenhuma ligação das moléculas do gelo tenha sido quebrada, seria de se esperar que a que a densidade de coluna inicial fosse a mesma para todas as bandas de interesse do ácido fórmico, mas como podemos ver na Figura 3.9, apenas as bandas ν_B (OH/CH) e ν_s (CO) (azul escuro e azul claro, respectivamente). Tal fenômeno ocorre por diferenças no band strength real do gelo em relação aos valores da literatura. Também é possível que a compactação do gelo devido ao impacto dos íons também altere a estrutura das ligações, gerando discrepâncias. Portanto, é conveniente normalizar os valores iniciais das densidades de coluna das bandas do gelo de ácido fórmico, a molécula de interesse neste estudo. Tal normalização pode ser vista na figura 3.10.

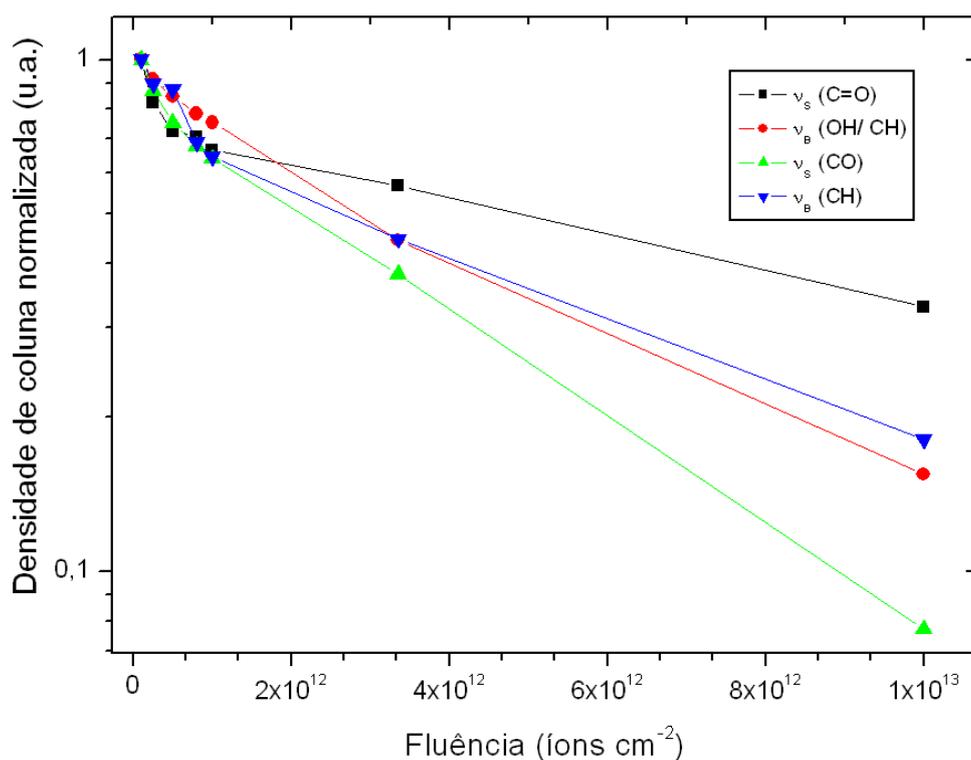


Figura 3.10: Variação da densidade de coluna normalizada em função da fluência.

A banda do $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ sofre forte influência da água, por isso seu comportamento difere das outras bandas, e sua densidade de coluna tem uma queda menos acentuada, provavelmente devido ao layering da água que se encontra nas paredes da câmara. A banda 1213 cm^{-1} $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ é a que melhor caracteriza a destruição do ácido fórmico, pois não sofre influência da água, e é razoavelmente mais intensa do que as bandas 1380 cm^{-1} $\nu_B(\text{OH}/\text{CH})$ e 1076 cm^{-1} $\nu_B(\text{CH})$.

3.2.1 Cálculo das seções de choque de destruição e de formação

A Figura 3.9 mostra o decaimento inicial exponencial das densidades de colunas de algumas bandas do ácido fórmico. Presume-se que estes dados podem ser descritos por um sistema de equações diferenciais (BARROS et al. 2011) que relacione a variação da densidade de coluna em função da fluência para cada espécie molecular durante a radiólise. Esta variação pode ser calculada por (PILLING et al. 2010):

$$\frac{dN_i}{dF} = \sum_{i,j} \sigma_{f,ij} N_j + L_i - \sigma_{d,i} N_i - Y_i \Omega_i(F) \quad (3.5)$$

na qual $\sum_{i,j} \sigma_{f,ij} N_j$ representa a produção molecular total da espécie i diretamente da molécula j ; N_i é a densidade de coluna das espécies i ; σ_d e σ_f são as seções de choque de destruição e de formação,

respectivamente. L_i é o layering e Y_i é o produção de sputtering (moléculas e íons totais que desorvem do gelo); $\Omega_i(F)$ é a área relativa ocupada pela espécie i sobre a superfície do gelo após a fluência F .

No caso de gelos contendo água, como o $H_2O:HCOOH$, o layering da água tende a aderir progressivamente a superfície do gelo, de certo modo evitando o sputtering de outras espécies. Desta maneira, podemos assumir que o sputtering é desprezíveis ($Y = 0$). Assumiremos aqui que a seção de choque de destruição do ácido fórmico é dada pela seção de choque de destruição da vibração ν_s C-O em 1213 cm^{-1} , já que esta banda não é contaminada por vibrações da água. Desta forma, podemos considerar o layering desprezível e a solução da equação 3.6 para a densidade de coluna do gelo estudado pode ser obtida por:

$$N = N_0 \exp(-\sigma_d F) \quad (3.6),$$

na qual N_0 é a densidade de coluna inicial e σ_d é a seção de choque de dissociação das bandas do ácido fórmico. Portanto, a partir da equação 3.6, a seção de choque de destruição encontrada para o ácido fórmico foi $7,1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$.

Para baixas fluências (até $\sim 5 \times 10^{12}$ íons cm^{-2}), e de acordo com certas condições, Barros et al. (2011) sugerem que a evolução da densidade de coluna de novas espécies, produzidas a partir do gelo (neste estudo, CO e CO_2), seja melhor representada pela equação:

$$\frac{N_k(F)}{N_1(0)} \approx \sigma_{f,k1} \left[F - \frac{\sigma_{d,1} + \sigma_{d,k}}{2} F^2 \right] \quad (3.7),$$

assumindo que o sputtering de espécies filhas seja ~ 0 . Nesta equação, N_k é a densidade de coluna da espécie-filha k em certa fluência. $\sigma_{f,k}$ e $\sigma_{d,k}$ são, respectivamente, as seções de choque de formação e destruição de uma certa espécie-filha k .

As seções de choque de formação do CO e do CO_2 foram $5,80 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ e $3,62 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$, respectivamente.

A partir da seção de choque de destruição e do fluxo de partículas pesadas e energéticas dos raios cósmicos galácticos (Φ_k), é possível determinar o tempo de meia vida ($\tau_{1/2}$) do gelo de ácido fórmico bombardeado no meio interestelar, conforme será visto na próxima seção.

O tempo de meia vida de um gelo contendo ácido fórmico e água pode ser calculado pela razão entre uma constante ($\ln(2)$), e o somatório do fluxo de íons pesados em uma faixa de energia multiplicado pela seção de choque de destruição da molécula, a qual também é uma função da energia (BARROS et al. 2011), ou seja:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\sum_k \int \Phi_k(E) \sigma_{d,k}(E) dE} \quad (3.8),$$

na qual E é a energia cinética do projétil, e $\Phi_k(E)$ é o fluxo estimado de raios cósmicos entre E e $E + dE$, e $\sigma(d,k)$ são as da seções de choque da molécula em função da energia dos projéteis. Com relação a este último parâmetro, $\sigma(d,k)$, os dados experimentais permitem determinar apenas as seções de choque para as energias efetivamente empregadas no experimento, sendo que não há muitos dados neste sentido disponíveis na literatura. Para contornar este problema, Barros et al (2011) propõem que a seção de choque de destruição (σ_d), por íons pesados, pode ser calculada segundo uma lei de potências, a partir dos valores do *stopping power*¹ eletrônico (S_e) das espécies analisadas. Esta lei pode ser expressa por:

$$\sigma_d = a \cdot S_e^n \quad (3.9),$$

na qual a é uma constante, e $n = 1,5 \pm 0,5$.

Este resultado está de acordo com Goddard e co-autores (2011), que mostraram que a seção de choque de destruição da ligação C-H de diferentes hidrocarbonetos segue uma lei de potência igual à equação (3.9), com $n = 1,3$.

Para verificarmos o valor de n no caso do gelo estudado, teríamos que ter diferentes valores de seção de choque de destruição de nossa molécula calculados para diferentes tipos de projéteis, com diferentes energias. Entretanto, tais dados são escassos na literatura, o que reforça a necessidade de que novos experimentos sejam feitos a fim de se entender melhor essa lei de potência. Assim, neste trabalho, utilizamos quatro diferentes valores de n ($n = 0,5, 1,0, 1,5$ e $2,0$), a fim de verificar como a lei de potência influencia no cálculo do tempo de meia vida das moléculas no gelo. Inicialmente calculamos o valor da constante a na equação (3.9). Para encontrar essa constante, utilizamos o software *The Stopping and Range of Ions in Matter*² (SRIM), tendo o código sido escrito por Ziegler e colaboradores, e publicado por Ziegler et al. (1985). Este programa calcula a perda de energia do íon (projétil) conforme ele atravessa o gelo. Como parâmetros de entrada, precisamos colocar o tipo de projétil e sua energia inicial, assim como a composição do

¹ O *stopping power* é a perda de energia cinética pelo íon por unidade de comprimento num alvo sólido

alvo (no caso, nosso gelo de água e ácido fórmico). A Figura 3.11 mostra a tela principal do software SRIM.

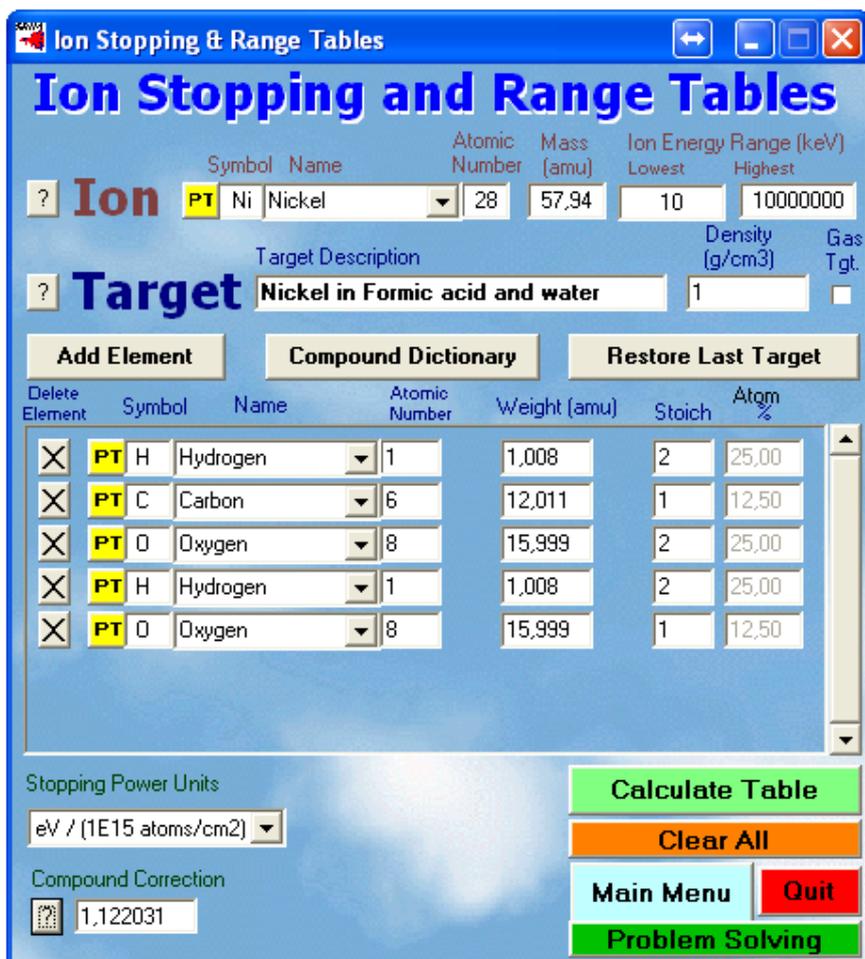


Figura 3.11: Tela inicial do programa SRIM exibindo os parâmetros de entrada para o cálculo dos valores de Se .

Como o intervalo de energia considerado foi de 10 KeV a 10 GeV, o programa fornece tabela com os valores de Se (*stopping power* eletrônico) em função da energia inicial do projétil, na unidade escolhida (como pode ser visto na figura anterior: (eV/(1E15 atoms/ cm²)). Um exemplo de parte da tabela de saída é mostrada abaixo.

Ion	dE/dx (Se)
...	...
40,00 MeV	5,689E+02
45,00 MeV	5,759E+02
46,00 MeV	5,767E+02
50,00 MeV	5,798E+02
55,00 MeV	5,815E+02

² Para mais informações sobre o projeto SRIM, favor consultar: <http://www.srim.org/>

60,00 MeV	5,817E+02
...	...

Tabela 3.6: parte dos dados calculados pelo SRIM de acordo com os valores de entrada mostrados na Figura 3.11.

O valor de a foi estimado a partir de dois parâmetros: o valor de S_e^n obtido para energia de 46 MeV, e a seção de choque de destruição (σ_d), obtida experimentalmente, da banda ν_s (C–O), a banda que melhor caracteriza a molécula de ácido fórmico no gelo estudado, conforme discutido na seção 3.2. Assim, levando em consideração que a seção de choque encontrada em nossos experimentos foi $\sigma_d = 7,1 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-2}$, temos:

$$a = \frac{\sigma_d}{(S_e)^n} = \frac{7,1 \cdot 10^{-13}}{(576)^n} \quad (3.10).$$

Para a energia do projétil considerada neste experimento (Ni de 46 MeV) temos que em um mesmo valor de *stopping power* ($S_e = 576 \text{ eV}/(10^{15} \text{ moléculas}/\text{cm}^2)$), devemos obter a mesma seção de choque ($7,1 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-2}$), independente da lei de potência. Assim, diferentes valores de n irão fornecer diferentes valores de a , mudando a inclinação de cada reta da Figura 3.12. Se soubermos qual é a lei de potência mais representativa (depende do valor de n), podemos encontrar, para cada valor do *stopping power* eletrônico (S_e), a seção de choque de destruição (σ_d) da molécula sob a influência dos íons que compõem os raios cósmicos, dentro da faixa de 10 KeV a 10 GeV. Isso significa que a seção de choque de destruição da molécula do alvo por íons rápidos é uma função da energia transferida para o sólido e não da energia inicial do projétil.

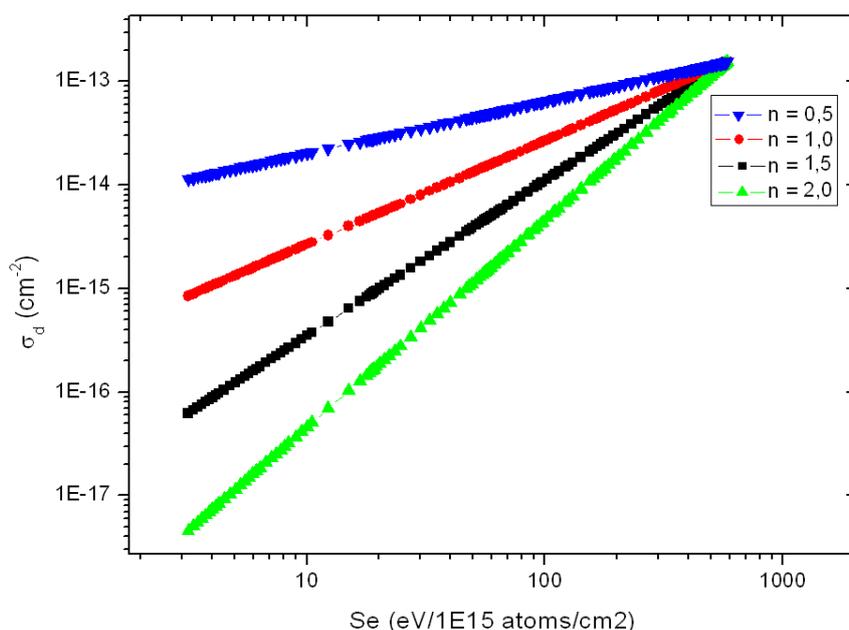


Figura 3.12: relação entre o stopping power eletrônico e a seção de choque de destruição

Encontrado o valor de a , partimos para a etapa de encontrar a integral do denominador da equação (3.9), ou seja, a integral da taxa de dissociação, definida como o produto $\Phi_k \cdot \sigma_d$. Para isso, usamos a tarefa “*integrate*” no software ORIGIN, o qual calcula a área de cada curva mostrada na Figura 3.13.

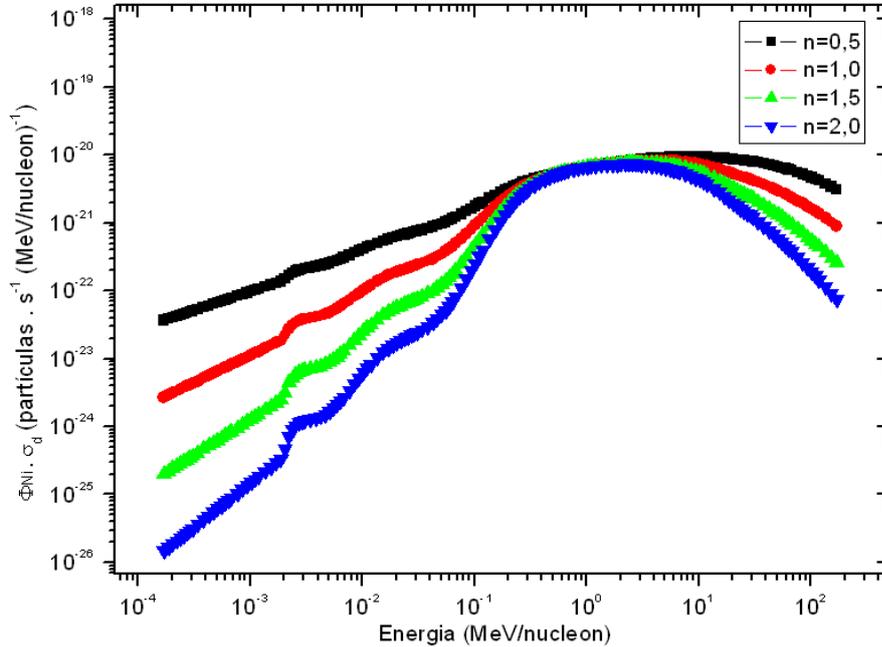


Figura 3.13: Densidade de fluxo vezes seção de choque versus energia por nucleon para íons de Ni do meio interestelar.

O fluxo galáctico dos íons utilizados nos cálculos é dado por Shen et al. (2004), e segue uma lei dada pela equação:

$$\frac{dn}{dE} = \frac{CE^{0,3}}{(E+E_0)^3} \text{ partículas cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1} \text{ (MeV/nucl)}^{-1} \quad (3.11),$$

na qual C é uma constante de normalização, e os valores que ela assume em cada caso podem ser vistos na Tabela 3.7, E é a energia dos íons (10 KeV à 10 GeV) e E_0 é um parâmetro inicial que vale 400 MeV. Mudanças no valor de E_0 irão mudar consideravelmente o espectro de raios cósmicos de baixa energia, mas praticamente não afetam os de alta energia.

Z	Elemento	RCG ^{1,2}	Valores de C
1	H	1,0x10 ⁶	9,42x10 ⁴
2	He	6,9x10 ⁴	6,5x10 ³
6	C	3,0x10 ³	247

8	O	$3,72 \times 10^3$	328
26	Fe	$7,13 \times 10^2$	44
28	Ni	7,13	0,44

Tabela 3.7: ¹abundância de Raios C3smicos Gal3cticos, normalizados para que $H = 1 \times 10^6$. ²Meyer et al. (1998).

Uma vez calculada a integral, podemos encontrar o tempo de meia vida do gelo de 3cido f3rmico e 3gua no meio interestelar devido ao impacto de cada 3ion separadamente, o qual 3 mostrado na tabela 3.8. A tabela 3.8 mostra os valores do tempo de meia vida calculados para a mol3cula de 3cido f3rmico no gelo de $H_2O:HCOOH$, no meio interestelar, em 10^6 anos. Para encontrarmos o $\tau_{1/2}$ total, devido o impacto de todos os 3ions, devemos fazer o somat3rio mostrado no denominador da equa33o 3.8, sobre todos os 3ions. Aqui, os c3culos foram feitos para seis dentre as esp3cies presentes no meio interestelar: H, He, C, O, Fe e Ni.

n	H	He	C	O	Fe	Ni	Total
0,5	1,44	10,75	105,87	61,10	237,79	4986	1,21
1,0	100,27	368,76	1178,35	490,77	541,11	10775	51,05
1,5	4287,72	7885,16	9041,62	2896,86	1075,95	19380	343,37
2,0	101441	97069	46796,6	12312,8	1862,83	31811	728,23

Tabela 3.8: previs3es para o tempo de meia vida do 3cido f3rmico no gelo de $H_2O:HCOOH$, no meio interestelar. A unidade 3 10^6 anos.

Estes resultados est3o de acordo com os valores encontrados por Andrade et al. (2012 – submetido) para o gelo de 3cido f3rmico puro, num experimento que utilizou como agente ionizante 3ions de Fe 3 267 MeV.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho simulamos em laboratório as alterações químicas provocadas por diferentes agentes ionizantes em dois gelos interestelares típicos: gelo de metanol puro e gelo rico em ácido fórmico.

No caso do gelo de metanol foi simulado um bombardeio por elétrons análogos aos presentes no Sistema Solar e no meio interestelar. A técnica de análise utilizada, espectroscopia de massas por tempo de voo (TOF-MS), permitiu estudar com detalhes a evolução química da superfície da amostra bem como identificar os radicais/fragmentos moleculares que foram desorvidos do gelo devido ao impacto de elétrons. Dentre os principais fragmentos desorvidos estão o H^+ , CH_3^+ , H_2^+ , CH_2^+ e H_3O^+ , ou seja, íons com pequena massa carga. Espécies duplamente ionizadas (C^{++} , O^{++} e H_3O^{++}) foram vistas, mas com baixíssima intensidade. Em comparação com estudos que utilizaram agentes ionizantes mais energéticos e bem mais pesados (íons), houve uma menor formação de íons desorvidos de razão massa/carga superior a 34 u/e.

Em relação ao gelo de água e ácido fórmico, os experimentos foram feitos simulando a ação de raios cósmicos. A amostra foi resfriada a 13 K e irradiada por íons de $^{58}Ni^{11+}$, para ser posteriormente analisada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Durante a irradiação foi possível observar a transformação química do gelo resultando na formação de novas espécies (ex. CO, CO₂).

Foi possível determinar diversos parâmetros para ambos os gelos (rendimento absoluto, caracterização das espécies formadas, densidades de coluna, seções de choque de destruição e formação, tempo de meia vida, etc), e os resultados estão de acordo com estudos similares encontrados na literatura, ainda que muito dos resultados aqui apresentados sejam inéditos.

A ideia de se unir dois estudos de mesma natureza, mas com metodologias bastante diferentes, se deu pela busca ao aprendizado e ao conhecimento, e não necessariamente por haver pontos em comum entre os dois experimentos, porque eles praticamente não existem, a não ser pelo fato de serem estudos de gelos astrofísicos simulados, em câmaras de ultra-alto vácuo. Contudo, um estudo unindo duas técnicas distintas proveu uma sólida base de conhecimento, necessária para que as pesquisas a serem realizadas em um muito provável doutoramento, se dêem de forma mais rápida e eficiente.

Os resultados aqui mostrados, e os que futuramente estarão disponíveis com a continuidade da pesquisa, podem vir a ajudar a traçar rotas de fragmentação e caminhos de reação, auxiliando a construção de modelos de evolução química dos ambientes astrofísicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, D. P. P. Dessorção iônica induzida em alcoóis e ácidos: Relevância para cometas, superfícies planetárias e grãos Interestelares. **Tese (Doutorado em Físico-Química)**, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2009).
- ANDRADE, D. P. P., BOECHAT-ROBERTY H. M., MARTINEZ R., HOMEMD M. G. P., DA SILVEIRA E. F., ROCCO, M. L. M. Frozen methanol bombarded by energetic particles: Relevance to solid state astrochemistry - **Surface Science** 603 1190–1196 (2009).
- ANDRADE, D. P. P., ROCCO, M. L. M., BOECHAT-ROBERTY, H. M. X-ray photodesorption from methanol ice. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society** 409, 1289–1296 (2010).
- AZUMA, Y., MISHIMA, Y., SENBA, Y., YOSHIDA, H., HIRAYA, A. State-selective dissociation processes in core-excited alcohol molecules **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena** Volumes 144-147, Pages 183-186 (2005).
- BALL, J. A., GOTTLIEB, C. A., LILLEY, A. E., RADFORD, H. E. Detection of Methyl Alcohol in Sagittarius, **Astrophysical Journal**, vol. 162, p.L203, (1970).
- BARATTA, G. A., LETO. G., PALUMBO, M. E. A comparison of ion irradiation and UV photolysis of CH₄ and CH₃OH **Astronomy & Astrophysics** v.384, p.343-349 (2002)
- BENNETT C. J., CHEN S. H., SUN B. J., CHANG A. H. H., KAISER R. I., **Astrophysical Journal**, 660, 1588 (2007).
- BENNETT, C. J., HAMA, T., KIM, Y. S., KAWASAKI, M., KAISER, R. I. Laboratory studies on the formation of formic acid (HCOOH) in interstellar and cometary ices. **The Astrophysical Journal** Vol 727, Issue 1 (2011).
- BENNETT, C. J.; CHEN, S-H.; SUN, B-J.; CHANG, A. H. H.; KAISER, R. I. Mechanical Studies on the Irradiation of Methanol in Extraterrestrial Ices. **The Astrophysical Journal**, Vol. 660, Issue 2, pp. 1588-1608 (2007).
- BETTS, R. L.; da SILVEIRA, E.F.; SCHWEIKERT, E.A. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 145, 9, (1995).
- BETTS, R. L.; PARK, M.A.; SHIREY, E.L.; SCHWEIKERT, E.A. *Org. Mass Spectrom.* 29, 679, (1994).
- BISSCHOP, S. E., FUCHS G. W., BOOGERT A. C. A., van DISHOECK E. F., LINNARTZ H. Infrared spectroscopy of HCOOH in interstellar ice analogues. **Astronomy & Astrophysics** manuscript no. 7464 for April 25 (2007).
- BOCKELÉE-MORVAN, D.; LIS, D. C.; WINK, J. E.; DESPOIS, D.; CROVISIER, J.; BACHILLER, R.; BENFORD, D. J.; BIVER, N. et al. New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). Investigating the link between cometary and interstellar material. **Astronomy & Astrophysics**, v.353, p.1101-1114 (2000).

BOECHAT-ROBERTY, H.M., Pilling, S., Santos, A.C.F. Destruction of formic acid by soft X-rays in star-forming regions. **Astronomy and Astrophysics**. Vol. 438, Issue 3, pp.915-922 (2005).

BROWN, W. L.; LANZEROTTI, L. J.; POATE, J. M.; AUGUSTYNIAK, W. M. "Sputtering" of ice by MeV light ions. **Physical Review Letters**, Volume 40, Issue 15, April 10, (1978).

BRUNETTO, R., BARUCCI, M. A., DOTTO, E., STRAZZULLA, G. Ion irradiation of frozen methanol, methane, and benzene: linking to the colors of centaurs and trans-neptunian objects. **Astrophysical Journal**, 644:646–650, (2006).

BURROWS, M. D., RYAN, S. R., LAMB JR. W. E., McINTYRE JR., L. C. Studies of H^+ , H_2^+ , and H_3^+ dissociative ionization fragments from methane, ethane, methanol, ethanol, and some deuterated methanols using electron-impact excitation and a time-of-flight method incorporating mass analysis. **Journal Chemical Physics**, Vol. 71, pp. 4931-4940, (1979).

CROVISIER, J. Physics and chemistry of comets: recent results from comets Hyakutake and Hale-Bopp. Answers to old questions and new enigmas. **Faraday Discussions Articles**, 109, 437-452 (1998).

CROVISIER, J., BOCKELÉE-MORVAN, D., COLOM, P., BIVER, N., DESPOIS, D., LIS, D. C. The composition of ices in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) from radio spectroscopy - Further results and upper limits on undetected species. **Astronomy & Astrophysics** 418, 1141-1157 (2004).

CRUIKSHANK, D. P., ROUSH, T. L., BARTHOLOMEU M. J., et al., The Composition of Centaur 5145 Pholus. **Icarus**, Vol. 135, Issue 2, pp. 389-407. (1998).

Cyriac, J.; Pradeep, T.; Structural transformation in formic acid on ultra cold ice surfaces. **Chemical Physics Letters** 402, 116–120, (2005).

DARTOIS, E., SCHUTTE, W., GEBALLE, T. R., DEMYK, K., EHRENFREUND, P., D'HENDECOURT, L. Methanol: The second most abundant ice species towards the high-mass protostars RAFGL7009S and W 33A. **Astronomy & Astrophysics** v.342, p.L32-L35 (1999).

GEISS, J., ALTWEGG, K., ANDERS, E., BALSIGER, H., MEIER, A., SHELLY, E. G.; IP, W. H., ROSENBAUER, H., NEUGEBAUER, M. Interpretation of the ion mass spectra in the mass per charge range 25-35 amu/e obtained in the inner coma of Halley's comet by the HIS-sensor of the Giotto IMS experiment. **Astronomy & Astrophysics**, vol. 247, no. 1, p. 226-234, (1991).

GERAKINES, P. A., SCHUTTE, W. A., EHRENFREUND, P. Ultraviolet processing of interstellar ice analogs. I. Pure ices. **Astronomy & Astrophysics**, Vol. 312, pp.289-305 (1996).

GERAKINES, P. A.; BRAY, J. J.; DAVIS, A.; RICHEY, C. R. The Strengths of Near-Infrared Absorption Features Relevant to Interstellar and Planetary Ices. **The Astrophysical Journal**, Vol 620, Issue 2, pp. 1140-1150, (2005).

GIBB, E. L., WHITTET, D. C. B., BOOGERT A. C. A., TIELENS, A. G. G. M. Interstellar Ice: The Infrared Space Observatory Legacy. **The Astrophysical Journal Supplement Series**. Vol. 151, Issue 1, pp. 35-73 (2004).

GREENSTEIN, J. L.; KEENAN, P. C. G., JESSE, L.; KEENAN, P. C. Abundances of Metals, CN, and CH in Giant Stars. **Astrophysical Journal**, vol. 127, p.172 (1958).

GRINGAUZ, K. I.; GOMBOSI, T. I.; REMIZOV, A. P.; APATHY, I.; SZEMERY, T.; DENSHCHIKOVA, L. I.; KYACHKOV, A. V.; KEPPLER, E.; KLIMENKO, A. K.; RICHTER, I. et al. First In-Situ Plasma and Neutral Gas Measurements Near Comet Halley - Preliminary VEGA Results. **Soviet Astronomy Letters**, Vol.12, NO.5/SEP-OCT, P. 279, (1986).

HEMPELMANN, A.; PIANCASTELLI, M N.; HEISER, F.; GESSNER, O.; RÜDEL, A.; BECKER, U. Resonant photofragmentation of methanol at the carbon and oxygen K-edge by high-resolution ion-yield spectroscopy. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics** Vol 32, p. 2677, (1999).

HIRAOKA, K., MOCHIZUKI, N., WADA, A. How are CH₃OH, HNC/HCN, and NH₃ Formed in the Interstellar Medium? **Astrochemistry: From Laboratory Studies to Astronomical Observations**. AIP Conference Proceedings, Volume 855, pp. 86-99 (2006).

HUDSON, R. L. MOORE, M. H. Laboratory Studies of the Formation of Methanol and Other Organic Molecules by Water+Carbon Monoxide Radiolysis: Relevance to Comets, Icy Satellites, and Interstellar Ices. **Icarus**, Volume 140, Issue 2, pp. 451-461 (1999).

JACOX, M. The reaction of excited argon atoms and of F atoms with Methanol. Vibrational spectrum of CH₂OH isolated in solid argon. **Chemical Physics**, vol. 59, issue 1-2, pp. 213-230, (1981).

KAISER, R.; BERNATH, P.; OSAMURA, Y.; PETRIE, S.; MEBEL, A. (Ed.) **Astrochemistry – From Laboratory Studies to Astronomical Observations**. Melville, NY, (2006).

KAWANOWA, H., HANATANI, K., GOTOH, Y. & SOUDA, R. Electron-Stimulated Desorption of Positive Ions from Methanol Adsorbed on a Solid Ar Substrate. **Surface Review and Letters**. Vol. 10, Issue 02-03, pp. 271-275 (2003).

KNEZ, C., BOOGERT, A. C. A., PONTOPPIDAN, K. M., et al. **Astrophysical Journal**, 635, L145. (2005).

LIU, Sheng-Yuan; MEHRINGER, David M.; SNYDER, Lewis E. Observations of Formic Acid in Hot Molecular Cores. **The Astrophysical Journal**, Volume 552, Issue 2, pp. 654-663, (2001).

MANUEL, O. K.; HWAUNG, G. Solar Abundances of the Chemical Elements. **Meteoritics** , vol. 18, Sept. 30, p. 209-222 (1983).

MARTINEZ, R. Estudo da Emissão de Íons Estáveis e Metaestáveis (LiF)_nLi⁺ Induzida por Fragmentos de Fissão do ²⁵²Cf, **Dissertação de mestrado**. Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, (2003).

MEYER, Jean-Paul; DRURY, L. O'c.; ELLISON, D. C. A Cosmic-ray Composition Controlled by Volatility and a/q Ratio. SNR Shock Acceleration of gas and Dust. **Space Science Reviews**, v. 86, Issue 1/4, p. 179-201, (1998).

- MILLAR T. J., HERBST, E. & CHARNLEY S. B. The formation of oxygen-containing organic molecules in the Orion compact ridge. **Astrophysics Journal**, vol. 369, pp. 147-156 (1991).
- MOORE, M.H., Ferrante, R.F., Nuth, J.A. Infrared spectra of proton irradiated ices containing methanol. **Planetary and Space Science**, Vol. 44, p. 927 (1996).
- PALUMBO, M. E., CASTORINA, A. C., STRAZZULLA, G., A. Ion irradiation effects on frozen methanol (CH₃OH) **Astronomy & Astrophysics**. Vol. 342, pp.551-562 (1999).
- PARK, Jin-Young; WOON, David E. Theoretical Modeling of Formic Acid (HCOOH), Formate (HCOO⁻), and Ammonium (NH₄⁺) Vibrational Spectra in Astrophysical Ices. **The Astrophysical Journal**, Vol 648, Issue 2, pp. 1285-1290, (2006).
- PILLING, S., BAPTISTA L., BOECHAT-ROBERTY H.M., ANDRADE, D. P. P., Formation Routes of Interstellar Glycine Involving Carboxylic Acids: Possible Favoritism between Gas- and Solid-Phase. **Astrobiology**, vol. 11, issue 9, pp. 883-893 (2011).
- PILLING, S., SEPERUELO E. D., DOMARACKA, A., ROTHARD, H., BODUCH, P., da SILVEIRA, E.F. Radiolysis of H₂O:CO₂ ices by heavy energetic cosmic ray analogs. **Astronomy & Astrophysics**, Vol. 523 id.A77 (2010).
- PILLING, S.; ANDRADE, D. P. P.; NEVES, R.; FERREIRA-RODRIGUES, A. M.; SANTOS, A. C. F.; BOECHAT-ROBERTY, H. M. Production of H₃ via photodissociation of organic molecules in interstellar clouds. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, Volume 375, Issue 4, pp. 1488-1494, (2007).
- PIRRONELLO V., LIU, C., ROSER, J. E., VIDATI, G. Measurements of molecular hydrogen formation on carbonaceous grains **Astronomy & Astrophysics**. Vol. 344, pp.681-686 (1999).
- PONTOPPIDAN, K. M., DARTOIS, E., VAN DISHOECK, E. F., THI, W. F., D'HENDECOURT, L. Detection of abundant solid methanol toward young low mass stars. **Astronomy & Astrophysics**. Vol.404, pp.L17-L20 (2003).
- SCHUTTE, W. A., BOOGERT, A. C. A., TIELENS, A. G. G. M., et al. Weak ice absorption features at 7.24 and 7.41 μm in the spectrum of the obscured young stellar object W 33A. **Astronomy & Astrophysics**, 343, 966 (1999).
- SEPERUELO, E. D. Estudo por espectrometria de infravermelho dos efeitos da irradiação de gelos astrofísicos por íons pesados e rápidos. **Tese (Doutorado em Física)**, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2009).
- SHEN, C. J.; GREENBERG, J. M.; SCHUTTE, W. A.; van DISHOECK, E. F. Cosmic ray induced explosive chemical desorption in dense clouds. **Astronomy and Astrophysics**, v.415, p.203-215, (2004).
- SHI, Y. J., CONSTA, S., DAS, A. K., et al. A 118 nm vacuum ultraviolet laser/time-of-flight mass spectroscopic study of methanol and ethanol clusters in the vapor phase. **Journal Chemical Physics** 116 (16): 6990-6999 (2002).

TANG, X., GAO, L., WANG, Y., WANG, C., WANG, S., Kong, F. Dissociation of methanol in intense femtosecond laser field. **Chinese Science Bulletin**. Vol. 47, Nr 23, pp. 1973-1979, (2002).

TIELENS, A. G. G. M.; CHARNLEY, S. B. Circumstellar and Interstellar Synthesis of Organic Molecules. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 27, Issue 1/3, p. 23-51 (1997).

van DISHOECK, E. F., BLAKE, G. A., JANSEN, D. J., GROESBECK, T. D. **Astrophysical Journal**, 447, 760 (1995).

WHITTET, D. C. B. et al. Detection of abundant CO₂ ice in the quiescent dark cloud medium toward Elias 16 - **Astrophysical Journal**. Vol.498, p.L159 (1998).

WIEDENBECK, M. E., DOUGHERTY, B. L., YANASAK, N., CUMMINGS, A. C., LESKE, R. A. et al. New Measurements of the Isotopic Composition of Iron, Cobalt, and Nickel from the Cosmic Ray Isotope Spectrometer on ACE. **American Physical Society, APS/AAPT Joint April Meeting**, April 18-21, (1998).

WINNEWISSER, G.; CHURCHWELL, E., Interstellar formic acid. **Sterne und Weltraum**, vol. 14, Sept. 1975, p. 288, 289. In German. (1975).

WIRSTRÖM, E. S., GEPPERT, W. D., HJALMARSON, Å., PERSSON, C. M., BLACK, J. H., BERGMAN, P., MILLAR, T. J., HAMBERG, M., VIGREN, E. Observational tests of interstellar methanol formation - **Astronomy & Astrophysics** 533, A24 (2011).

ZAVILOPULO, A. N., CHIPEV, F. F., & KOKHTYCH, L. M. Dissociative ionization of ethanol, methanol and butanol molecules. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B**, Volume 233, Issue 1-4, p. 302-306., (2005).

ZIEGLER, J. F., BIERSACK, J. P., & LITTMARK, U. **The Stopping and Range of Ions in Solids, SRIM program ver. 2003.26** ed. J. F. Ziegler & J. P. Biersack (New York: Pergamon), (1985).

ZUCKERMAN, B.; BALL, J. A.; GOTTLIEB, C. A. Microwave Detection of Interstellar Formic Acid. **Astrophysical Journal**, vol. 163, p.L41, (1971).

APÊNDICE

Relação das moléculas já detectadas no meio interestelar (até 01/2012).

2 átomos	3 átomos	4 átomos	5 átomos	6 átomos	7 átomos	10 átomos
H ₂	C ₃	c-C ₃ H	C ₅	C ₅ H	C ₆ H	CH ₃ C ₅ N
AlF	C ₂ H	l-C ₃ H	C ₄ H	l-H ₂ C ₄	CH ₂ CHCN	(CH ₃) ₂ CO
AlCl	C ₂ O	C ₃ N	C ₄ Si	C ₂ H ₄	CH ₃ C ₂ H	(CH ₂ OH) ₂
C ₂	C ₂ S	C ₃ O	l-C ₃ H ₂	CH ₃ CN	HC ₅ N	CH ₃ CH ₂ CHO
CH	CH ₂	C ₃ S	c-C ₃ H ₂	CH ₃ NC	CH ₃ CHO	
CH ⁺	HCN	C ₂ H ₂	H ₂ CCN	CH ₃ OH	CH ₃ NH ₂	11 átomos
CN	HCO	NH ₃	CH ₄	CH ₃ SH	c-C ₂ H ₄ O	HC ₉ N
CO	HCO ⁺	HCCN	HC ₃ N	HC ₃ NH ⁺	H ₂ CCHOH	CH ₃ C ₆ H
CO ⁺	HCS ⁺	HCNH ⁺	HC ₂ NC	HC ₂ CHO	C ₆ H ⁻	C ₂ H ₅ OCHO
CP	HOC ⁺	HNCO	HCOOH	NH ₂ CHO		
SiC	H ₂ O	HNCS	H ₂ CNH	C ₅ N	8 átomos	>12 átomos
HCl	H ₂ S	HOCO ⁺	H ₂ C ₂ O	l-HC ₄ H	CH ₃ C ₃ N	HC ₁₁ N
KCl	HNC	H ₂ CO	H ₂ NCN	l-HC ₄ N	HC(O)OCH ₃	C ₆₀
NH	HNO	H ₂ CN	HNC ₃	c-H ₂ C ₃ O	CH ₃ COOH	C ₇₀
NO	MgCN	H ₂ CS	SiH ₄	H ₂ CCNH (?)	C ₇ H	
NS	MgNC	H ₃ O ⁺	H ₂ COH ⁺	C ₅ N ⁻	H ₂ C ₆	
NaCl	N ₂ H ⁺	c-SiC ₃	C ₄ H ⁻		CH ₂ OHCHO	
OH	N ₂ O	CH ₃	HC(O)CN		l-HC ₆ H	
PN	NaCN	C ₃ N ⁻			CH ₂ CHCHO	
SO	OCS	PH ₃ ?			CH ₂ CCHCN	
SO ⁺	SO ₂	HCNO			H ₂ NCH ₂ CN	
SiN	c-SiC ₂	HOCN				
SiO	CO ₂	HSCN			9 átomos	
SiS	NH ₂	H ₂ O ₂			CH ₃ C ₄ H	
CS	H ₃ ⁺				CH ₃ CH ₂ CN	
HF	H ₂ D ⁺ , HD ₂ ⁺				(CH ₃) ₂ O	
HD	SiCN				CH ₃ CH ₂ OH	
FeO ?	NaCN				HC ₇ N	
O ₂	SiCN				C ₈ H	
CF ⁺	HCP				CH ₃ C(O)NH ₂	
SiH ?	CCP				C ₈ H ⁻	
PO	AlOH				C ₃ H ₆	
AlO	H ₂ O ⁺					
OH ⁺	H ₂ Cl ⁺					
CN ⁻	KCN					
SH ⁺	FeCN					

Fonte: I. Physikalisches Institut (<http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>).