

Universidade do Vale do Paraíba  
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento  
Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia

FREDSON DE ARAUJO VASCONCELOS

**PROCESSAMENTO ENERGÉTICO DE MUNDOS GELADOS  
NO SISTEMA SOLAR EXTERIOR: INFLUÊNCIA DE UV, RAIOS-X E  
RAIOS CÓSMICOS NA FÍSICO-QUÍMICA DE AMBIENTES RICOS EM N<sub>2</sub> E CH<sub>4</sub>**

São José dos Campos, SP

2017

FREDSON DE ARAUJO VASCONCELOS

**PROCESSAMENTO ENERGÉTICO DE MUNDOS GELADOS  
NO SISTEMA SOLAR EXTERIOR: INFLUÊNCIA DE UV, RAIOS-X E  
RAIOS CÓSMICOS NA FÍSICO-QUÍMICA DE AMBIENTES RICOS EM N<sub>2</sub> E CH<sub>4</sub>**

Defesa de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia da Universidade do Vale do Paraíba, como parte do processo de avaliação para a obtenção do grau de Doutor em Física e Astronomia.

**Orientador:** Prof. Dr. Sergio Pilling Guapyassú de Oliveira.

São José dos Campos, SP

2017

**TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA**

**Ficha catalográfica**

Vasconcelos, Fredson de Araujo  
Processamento energético de mundos gelados no Sistema Solar  
exterior : Influência de UV, raios-X e raios cósmicos na  
físico-química de ambientes ricos em N<sub>2</sub> E CH<sub>4</sub> / Fredson de Araujo  
Vasconcelos; orientador, Sergio Pilling Guapyassú de Oliveira. -  
São José dos Campos, SP, 2017.  
177 p.

Tese (Doutorado) - Universidade do Vale do Paraíba, São José  
dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia.

Inclui referências

1. Física e Astronomia. 2. Astroquímica experimental.  
Espectroscopia de infravermelho. Gelos astrofísicos. Sistema  
Solar exterior. I. Pilling Guapyassú de Oliveira, Sergio ,  
orient. II. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de  
Pós-Graduação em Física e Astronomia. III. Título.

Eu, Fredson de Araujo Vasconcelos, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em  
outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o  
usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado  
respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de  
propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e  
profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 27 de Junho de 2017.

Fredson de Araujo Vasconcelos

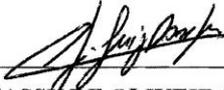
Autor(a) da Obra

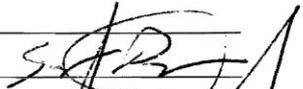
Data da defesa: 24 / 06 / 2017

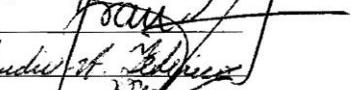
**FREDSON DE ARAUJO VASCONCELOS**

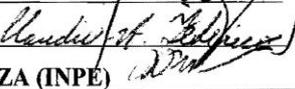
**“PROCESSAMENTO ENERGÉTICO DE MUNDOS GELADOS NO SISTEMA SOLAR  
EXTERIOR: INFLUÊNCIA DE UV, RAIOS-X E RAIOS CÓSMICOS NA FÍSICO-QUÍMICA DE  
AMBIENTES RICOS EM N<sub>2</sub> E CH<sub>4</sub>.”**

Tese aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor, do Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, pela seguinte banca examinadora:

PROF. DR. OLÍ LUIZ DORS JUNIOR 

PROF. DR. SERGIO PILLING GUAPYASSU DE OLIVEIRA 

PROF. DR. FRANCISCO CARLOS ROCHA FERNANDES 

PROF. DR. CLAUDIO ANTONIO FEDERICO (ITA) 

PROF. DR. CARLOS ALEXANDRE WUENSCHÉ DE SOUZA (INPE) 

Prof. Dr. Leandro José Raniero

Diretor do IP&D – Univap

São José dos Campos, 14 de Junho de 2017.

*“Se alguém deseja uma vasta ciência, ela sabe o passado e conjectura o futuro; conhece as sutilezas oratórias e revolve os enigmas; prevê os sinais e os prodígios, e o que tem que acontecer no decurso das idades e dos tempos. ”*

LIVRO DA SABEDORIA 8:8

## AGRADECIMENTO

Ao Professor Dr. Sergio Pilling, meu orientador, pelo conhecimento e experiências transmitidos ao longo desses quatro anos de doutorado, bem como pela paciência nos momentos difíceis que vivenciei nesse período, os quais me propiciaram crescimento profissional, pessoal e humano!

Aos professores desta banca, Francisco Carlos da Rocha Fernandes, Oli Luiz Dors Junior, Carlos Alexandre Wuensche, Claudio Antonio Federico, Will Robson Monteiro Rocha e Sergio Pilling, pelas contribuições na minha Tese e formação.

À equipe do Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia da Univap (LASA), pela troca de conhecimentos e experiências nas nossas reuniões de grupo, um espaço onde crescemos, amadurecemos e construímos uma história com amizade e companheirismo, bem como agradeço aos demais estudantes de doutorado e mestrado da Univap, os quais participaram comigo nesse objetivo, de modo especial ao estudante de doutorado Josafá Carvalho Aguiar, colega de trabalho no Instituto Federal do Tocantins (IFTO-Araguatins), o qual foi o primeiro da nossa Instituição a vir fazer o doutorado na Univap e, portanto, nos indicou o caminho desta Universidade.

Aos professores do programa de Pós-graduação em Física e Astronomia da Universidade do Vale do Paraíba pelos ensinamentos e pela forma competente com a qual conduziram as disciplinas. De modo especial agradeço ao Professor Francisco Carlos da Rocha Fernandes (ex-coordenador de doutorado) que, juntamente com o meu orientador, foi favorável ao meu ingresso para o curso de doutorado direto.

Por fim, agradeço à minha família, começando pela minha mãe, pelos ensinamentos e sabedoria passados à minha pessoa, sempre me incentivando a trilhar o caminho da honestidade e da dignidade, mostrando a Educação como ferramenta de transformação. E de modo muito especial, à minha esposa, Maria de Jesus Santos Lima, que me deu muito apoio nesses quatro anos de estudos, compartilhando alegrias e dificuldades, cuidando bem dos meus filhos, Mariana e Luís Filipe, e estando ao meu lado nos momentos cruciais deste curso.

## RESUMO

Neste estudo experimental, abordamos os efeitos físico-químicos induzidos por fótons ionizantes (energias de 6 a 2000 eV) e íons rápidos (energia de 15,7 MeV  $^{16}\text{O}^{5+}$ ) em misturas congeladas ricas em  $\text{N}_2$  e  $\text{CH}_4$  à baixa temperatura (12 K a 19 K). Os experimentos simulam o efeito de fótons UV, raios-X, raios cósmicos e partículas energéticas (íons de massa média) em corpos gelados no Sistema Solar exterior, tais como Titã, Tritão, Plutão e outros objetos do cinturão de Kuiper, onde foram confirmados gelos de  $\text{N}_2$  e  $\text{CH}_4$ , bem como outras espécies em menor abundância (por exemplo,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Os experimentos foram realizados em dois grandes laboratórios: i) Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP, Brasil; ii) Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL), em Caen, França. As amostras foram analisadas em diferentes fluências por espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A partir do processamento energético, observamos a produção de novas moléculas, entre elas HCN,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{N}_3$ , óxidos de nitrogênio, tais como NO,  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ , bem como a produção de CO, HNCO, entre outras espécies moleculares. Os tempos de meia-vida das espécies de interesse foram calculados e extrapolados para o ambiente astrofísicos. O rendimento de destruição efetivo (em moléculas/impacto) das espécies precursoras processadas pelos íons rápidos é até seis ordens de magnitude maior do que o valor determinado empregando UV e raios-X. No entanto, devido às diferenças entre os fluxos de ambas as fontes de radiação ionizantes no espaço, o tempo de meia-vida das espécies pai nos cenários astrofísicos endereçados podem ter uma enorme variação, com os fótons dominando as transformações químicas em distâncias mais curtas a partir do Sol. Estes resultados são um passo em direção a uma compilação de dados fotoquímicos e de radiólises que deverão permitir a modelagem da abundância de gelos astrofísicos durante longos períodos de tempo. Adicionalmente, os valores de fluxo de íons rápidos com energia entre 0,1 e 10 MeV, estimados dentro do sistema solar em função da distância do Sol, revelam a importância dos constituintes de raios cósmicos, de partículas magnetosféricas e de vento solar em astroquímica. Este trabalho reforça a ideia de que tais processos físico-químicos desencadeados por esses agentes ionizantes em gelos ricos em nitrogênio e metano podem desempenhar um papel importante na formação de moléculas (incluindo espécies precursores prébióticas) em ambientes astrofísicos, tais como os do Sistema Solar exterior.

**Palavras-chave:** Astroquímica experimental. Espectroscopia de infravermelho. Gelos astrofísicos. Fótons. Raios cósmicos. Sistema Solar exterior.

**ENERGETIC PROCESSING OF ICY WORLDS IN THE OUTER SOLAR SYSTEM:  
INFLUENCE OF UV, X-RAYS AND COSMIC RAYS IN THE  
PHYSICOCHEMISTRY OF ENVIROMENTS RICH IN N<sub>2</sub> AND CH<sub>4</sub>.**

**ABSTRACT**

In this experimental study, we address the physicochemical effects induced by ionizing photons (energies from 6 to 2000 eV) and swift ions (15,7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup>) in frozen mixtures rich in nitrogen and methane at low temperature (12 K to 19 K). The experiments simulate the effect of UV photons, X-rays, cosmic rays, and energetic particles (medium-mass ions) on icy bodies in the outer Solar System, such as Titan, Triton, Pluto, and other Kuiper belt objects, where N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> ices were confirmed, as well as other species in lower abundance (e.g. NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O). The experiments were performed in two large laboratories: i) Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), in Campinas-SP, Brazil; ii) Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL), in Caen, France. The samples were analyzed *in-situ*, at different fluences, by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). From the energy processing, the production of new molecules was observed, among them HCN, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>3</sub>, nitrogen oxides, such as NO, NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O, as well as the production of CO, HNCO, among other molecular species. The half-lives times of the species of interest were calculated and extrapolated to the astrophysical environment. The effective destruction yield (in molecules/impact) of the precursor species processed by the swift ions is up to six orders of magnitude higher than the value determined using UV and X-rays. However, due to the differences between the fluxes of both ionizing radiation sources in space, the half-lives of the parent species in the addressed astrophysical scenarios may have a huge variation, with photons dominating the chemical transformations at shorter distances from the sun. Our results are a step towards a compilation of photochemical and radiolysis data that should allow the modelling of the abundance of astrophysical ice during long periods of time. Additionally, the flux values of swift ions with energy between 0,1 and 10 MeV, estimated inside the solar System as a function of distance to the Sun reveals the importance of constituents of cosmic rays, magnetospheric particles and solar wind in Astrochemistry. This work reinforces the idea that such physicochemical processes triggered by these ionizing agents in ices rich in nitrogen and methane may play an important role in the formation of molecules (including prebiotic precursor species) in astrophysical environments, such as those of the outer Solar System.

**Keywords:** Experimental Astrochemistry. Infrared spectroscopy. Astrophysical ices. Fótons. Cosmic rays. Planets and satellites. Kuiper belt.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEQ – Abundância Relativa no Equilíbrio Químico  
ASI – Agenzia Spaziale Italiana  
CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior  
CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico  
ESA – European Aeronautics Agency  
eV – elétron-volt  
FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo  
FEE – Fluência de Energia Equivalente  
FTIR – Fourier Transform Infrared  
FVE – Fundação Valeparaibana de Ensino  
GANIL – Grand Accélérateur National d'Ions Lourds  
GeV – Gigaelétron-volt  
HAP – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos  
IAU – International Astronomic Union  
INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais  
IR – Infrared  
IRRSUD – Infrared radiation Sud  
IRTF – Infrared Telescope Facility  
ITA – Instituto Tecnológico de Aeronáutica  
JPL – Jet Propulsion Laboratory  
KBO – Kuiper Belt Object  
keV – Quiloelétron-volt  
km – Quilômetro  
LASA – Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia  
LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron  
MeV – Megaelétron-volt  
NASA – National Aeronautics and Space Administration  
PES – Partícula energética Solar  
RCG – Raios cósmicos Galácticos  
SGM – Spherical Grating Monocromator  
SSE – Sistema Solar exterior  
SS – Sistema Solar  
TNO – Trans-Neptunian Objects  
UA – Unidade Astronômica  
UNIVAP – Universidade do Vale do Paraíba  
UVE – Ultravioleta extremo  
UV – Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Latinos

$A$  – Área de banda de infravermelho  
 $Abs$  – Absorbância  
 $B$  – Força da banda  
 $d$  – Espessura de gelos  
 $E$  – Energia  
 $F_{EQ}$  – Fluência de equilíbrio químico  
 $F_{espaço}$  – Fluência de radiação no espaço  
 $F$  – Fluência  
 $I$  – Intensidade de radiação  
 $M$  – Massa molar  
 $N$  – Densidade de coluna molecular  
 $r$  – Distância  
 $Se$  – Stopping power  
 $T$  – Temperatura  
 $Y_{mEQ}$  – Rendimento máximo no equilíbrio químico

### Gregos

$\varepsilon$  – Coeficiente de absorção  
 $\lambda$  – Comprimento de onda  
 $\mu\text{m}$  – Micrometros  
 $\nu$  – Frequência  
 $\rho$  – Densidade de gelo  
 $\sigma$  – Seção de choque efetiva  
 $\tau_{1/2}$  – Meia-vida molecular  
 $\phi$  – Fluxo de radiação

### Químicos

Elementos químicos:

$C$  – Carbono  
 $He$  – Hélio  
 $H$  – Hidrogênio  
 $Kr$  – Criptônio  
 $N$  – Nitrogênio  
 $O$  – Oxigênio  
 $U$  – Urânio

Fórmulas moleculares:

$C_2H_2$  – Acetileno  
 $C_4H_8$  – Buteno  
 $C_2H_6$  – Etano  
 $C_2H_4$  – Etileno  
 $CH_4$  – Metano

$\text{CH}_2\text{N}_2$  – Diazomentano  
 $\text{C}_3\text{H}_8$  – Propano  
 $\text{C}_2\text{H}_5$  – Radical etil  
 $\text{CH}_3$  – Radical metil  
 $\text{CH}$  – Radical metilidino  
 $\text{C}_2\text{H}_3$  – Radical vinil  
 $\text{CN}^-$  – Íon cianeto  
 $\text{CO}_2$  – Dióxido de carbono  
 $\text{CO}$  – Monóxido de carbono  
 $\text{HCN}$  – Cianeto de hidrogênio  
 $\text{HNC}$  – Ácido isocianídrico  
 $\text{HNCO}$  – Ácido isociânico  
 $\text{H}_2\text{O}$  – Água  
 $\text{NH}_3$  – Amônia  
 $\text{NH}_2$  – Radical amino  
 $\text{N}_2$  – Nitrogênio molecular  
 $\text{NO}_2$  – Dióxido de nitrogênio  
 $\text{NO}$  – Monóxido de nitrogênio  
 $\text{N}_2\text{O}$  – Óxido nitroso  
 $\text{N}_3$  – Radical azide  
 $\text{OCN}^-$  – Íon cianato

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 CORPOS GELADOS DO SISTEMA SOLAR EXTERIOR</b> .....	17
2.1 O Sistema Solar exterior .....	17
2.2 Objetos do Cinturão de Kuiper com relevância neste estudo .....	19
2.2.1 <i>Plutão</i> .....	19
2.2.2 <i>Outros planetas anões: Éris e Makemake</i> .....	24
2.3 Tritão (Satélite de Netuno) .....	27
2.4 Titã (lua de Saturno).....	31
2.4.1 <i>Produção de Aerossóis em Titã</i> .....	35
2.5 Campo de radiação dos corpos gelados investigados nesta tese .....	37
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	39
3.1 Espectroscopia no infravermelho .....	40
3.1.1 <i>Lei de Lambert-Beer</i> .....	42
3.2 Experimento com fótons ionizantes (principalmente raios-X moles) a partir da fonte de luz Síncrotron no LNLS/CNPEM .....	44
3.2.1 <i>Características do feixe de radiação utilizado no LNLS</i> .....	47
3.2.2 <i>Parâmetros físico-químicos do gelo irradiado</i> .....	49
3.3 Íons rápidos no Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) .....	51
3.3.1 <i>Experimento com gelo de CH<sub>4</sub> puro (GANIL-EXP 1)</i> .....	53
3.3.2 <i>Experimento com gelo rico em N<sub>2</sub> (GANIL-EXP 2)</i> .....	56
3.3.3 <i>Experimento com o gelo misto N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (95:5) a 19 K (GANIL-EXP 3)</i> .....	57
3.4 Comparação dos diferentes domínios do processamento físico-químico de gelos N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (95:5) irradiado com íons energéticos e com fótons ionizantes .....	58
<b>4 IRRADIAÇÃO DO GELO DE CH<sub>4</sub> PURO E AMORFO COM ÍONS ENERGÉTICOS RÁPIDOS</b> .....	61
4.1 Evolução do espectro de infravermelho .....	61
4.2 Identificação de bandas IR do CH <sub>4</sub> .....	61
4.3 Identificação de bandas IR associadas às novas espécies moleculares durante o bombardeamento com os íons rápidos (CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> e C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) .....	62
4.4 Evolução da abundância molecular com a fluência de íons.....	65

4.5 Rendimentos de formação e destruição máximos ( $Y_{mEC}$ ).....	70
4.6 Determinação das seções de choque efetiva de destruição (para os pais) e de formação (para os filhos) .....	73
<b>5 RADIÓLISE DO GELO ASTROFÍSICO RICO EM N<sub>2</sub> UTILIZANDO ÍONS RÁPIDOS DE OXIGÊNIO .....</b>	<b>75</b>
5.1 Evolução do espectro de infravermelho .....	75
5.2 Evolução da abundância molecular com a fluência de íons.....	78
5.2.2 Densidades de coluna das novas espécies produzidas .....	80
5.3 Rendimentos de destruição e formação no equilíbrio químico ( $Y_{mEQ}$ ) .....	82
<b>6 PROCESSAMENTO ENERGÉTICO DO GELO MISTO N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (95:5) EMPREGANDO RAIOS-X E ÍONS RÁPIDOS .....</b>	<b>86</b>
6.1 Evolução do espectro de infravermelho .....	86
6.2 Evolução das densidades de coluna com a fluência.....	90
6.3 Rendimentos de destruição e de formação máximos no equilíbrio químico ( $Y_{mEQ}$ ) ..	91
6.4 Seções de choque efetivas de destruição (para N <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> ) e de formação (para as espécies filhas).....	93
6.4.1 Comparação das seções de choque do N <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> irradiados com diferentes fontes ionizantes .....	94
6.5 Comparando os dois experimentos a fluências de energia equivalentes (FEE) .....	98
<b>7 IMPLICAÇÕES ASTROFÍSICAS .....</b>	<b>100</b>
7.1 Implicações astrofísicas para corpos gelados do Sistema Solar exterior .....	100
7.2 Tempo de meia-vida dos gelos N <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> extrapolado para corpos gelados no Sistema Solar exterior expostos aos fótons ionizantes, partículas energéticas e raios cósmicos.	101
7.3 Produção de espécies químicas em gelos ricos em N <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> em corpos do Sistema Solar exterior .....	104
<b>8 CONCLUSÕES .....</b>	<b>107</b>
8.1 Sugestões para trabalhos posteriores .....	109
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>110</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Espécies moleculares, tais como nitrogênio molecular ( $N_2$ ), metano ( $CH_4$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), amônia ( $NH_3$ ), entre outras, são observadas em vários corpos gelados no Sistema Solar exterior (planetas, planetas anões, satélites, cometas), onde as temperaturas são baixas o suficiente para que estejam na fase sólida. Por exemplo, a nave espacial New Horizons mapeou, em julho de 2015, a superfície de Plutão e mostrou que espécies, tais como  $CH_4$ ,  $CO$  (monóxido de carbono),  $H_2O$  (água) e, principalmente  $N_2$ , dominam a sua superfície (GRUNDY et al., 2016). Tritão (lua de Netuno), contém principalmente gelo de  $N_2$  na superfície e pequenas quantidades de metano misturado com outras moléculas, entre as quais  $CO$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$  (CRUIKSHANK et al., 1993; GRUNDY et al., 2010).

A composição de superfície de outros objetos astronômicos, tais como os planetas anões Éris e Makemake também apresentam espécies congeladas como nitrogênio e metano. Eris tem a composição de superfície similar à de Plutão, com nitrogênio sólido em maior abundância e pequenas quantidades de metano puro e em mistura com  $N_2$ , enquanto Makemake tem a superfície rica em  $CH_4$  (LICANDRO et al., 2006; CRUIKSHANK et al., 2015). Nitrogênio e metano também são espécies abundantes na atmosfera de Titã, a maior lua do planeta Saturno (SAMUELSON et al., 1983; NIEMANN et al., 2005; CABLE et al., 2012). Tais espécies são previstas para formar aerossóis em altas altitudes atmosféricas (400-1000 km). Além desses objetos, estas e outras espécies mencionadas acima foram identificadas em cometas (EHRENFREUND et al., 2002). Em todos esses ambientes, as espécies moleculares são constantemente expostas a fótons energéticos e partículas carregadas (LARA et al., 1996, COOPER et al., 2003, KRASNOPOLSKY; CRUIKSHANK, 1995), os quais induzem mudanças em sua estrutura, promovendo excitação, ionização, destruição molecular e disparando reações químicas para formação de novas espécies e radicais.

Com base nestas evidências, o presente estudo visa investigar, experimentalmente, os efeitos físico-químicos induzidos em gelos ricos em  $N_2$  e  $CH_4$  à baixa temperatura (12 K a 19 K), na presença de íons energéticos (15,7 MeV  $^{16}O^{5+}$ ) para simular os efeitos provocados por íons de massa média ( $3 < Z < 11$ ) de partículas energéticas solares (PES), íons magnetosféricos e, principalmente, de raios cósmicos (RC), bem como na presença de fótons ionizantes (principalmente raios-X até 2 keV), de modo a simular os efeitos da radiação solar e interestelar, em objetos gelados no Sistema Solar exterior.

Em um cenário utilizando fótons ionizantes, a complexidade fotoquímica aumenta à medida que a entrada de fótons aumenta, os quais levam moléculas neutras para o estado excitado, radicais e íons a altas energias. Adicionalmente, no caso dos raios-X, após o fotoprocessamento da amostra ocorre a produção de fotoelétrons de alta energia ( $\sim$ keV) e elétrons secundários de baixa energia ( $\sim$ eV), o que também representa uma fonte extra de processamento molecular, como discutido por Pilling e Bergantini (2015). No mesmo caminho, o bombardeamento dos gelos por íons rápidos também induz à produção de raios-X, UV e uma cascata de elétrons secundários dentro da amostra, desencadeando um adicional conjunto de reações químicas.

Muitos experimentos de laboratório têm usado íons de oxigênio para simular a exposição de gelos astrofísicos à radiação espacial (partículas magnetosféricas, vento solar, raios cósmicos, etc). Tais experimentos têm sugerido que estes projéteis são altamente eficientes para induzir reações químicas em gelos (por exemplo, ENNIS et al., 2011; DE BARROS et al., 2011; MEJÍA et al., 2013), desde que a dependência do rendimento de dessorção por íons com o *stopping power* (poder de frenagem) do projétil é forte o suficiente para compensar a baixa abundância de íons pesados constituintes dos raios cósmicos e, portanto, íons de oxigênio produzem efeitos em sólidos comparáveis àqueles induzidos por prótons e partículas alfa (BODUCH et al., 2015).

A interação de radiação ionizante com gelos puros ou em misturas, tais como em misturas  $N_2:CH_4$ , foram investigadas em várias simulações experimentais (por exemplo BOHN et al., 1994; MOORE; HUDSON, 2003; BRUNETTO et al., 2008; WU et al., 2012) e isso é justificado por que vários produtos orgânicos foram identificados nos experimentos de radiação com íons ou fótons. No mesmo caminho, comparação dos efeitos induzidos por esses agentes ionizantes em gelos de interesse astrofísico foram separadamente estudados na literatura, como em Muñoz Caro et al. (2014) e Baratta, Leto e Palumbo (2002), usando metodologia similar a deste trabalho. No entanto, estes prévios experimentos demonstraram que um entendimento do processamento desses gelos está longe de ser completo.

### *O objetivo*

O objetivo desta pesquisa é investigar os efeitos físico-químicos produzidos pela radiação ionizante (raios cósmicos, partículas energéticas, fótons UV e raios-X) em amostras que simulam os gelos presentes nas superfícies e/ou atmosferas de corpos gelados do Sistema

Solar exterior, tais como Titã, Tritão, Plutão e outros objetos do cinturão de Kuiper, os quais apresentam grandes abundâncias de gelos de  $N_2$  e/ou  $CH_4$ .

Uma metodologia de natureza experimental como esta, nos permite simular a irradiação de superfícies congeladas encontradas no espaço (gelos astrofísicos) por partículas energéticas, além de possibilitar a comparação dos resultados com experimentos de fotoquímica que usam metodologia similar. Assim, através das medidas de parâmetros tais como: seção de choque efetiva de destruição e formação (novas espécies), rendimentos de destruição e formação, bem como pela quantificação da taxa de destruição de espécies precursoras extrapoladas para o ambiente astrofísico, esta tese fornece muitas informações de valores numéricos que podem ser utilizados em modelos de evolução química de ambientes espaciais, além de predizer a presença de algumas espécies químicas nesses ambientes.

Portanto, estes resultados são um impulso em direção a uma compilação de dados de radiólise e fotólise (dissociação de espécies moleculares por efeito da radiação) que deverão permitir modelos da abundância de gelos astrofísicos sobre longos períodos de tempo (como discutido nas implicações astrofísicas desta pesquisa), o que é de grande interesse para interpretar a química orgânica encontrada nestes mundos gelados pelas missões espaciais (New Horizons, Cassini-Huygens, Voyager, etc), o que inclui espécies prébióticas, como os aminoácidos, já que a presença de moléculas produtos de irradiação nos experimentos deste trabalho ( $HCN$ ,  $HNC$ ,  $NH_3$ , e outras) sugeriria a possibilidade de uma evolução prebiótica nesses ambientes.

### *A organização desta Tese*

Na Seção 2, apresentamos uma revisão bibliográfica sobre o tema, na qual destacamos as principais características físico-químicas de alguns corpos gelados do Sistema Solar exterior, cujas implicações são discutidas nesta Tese (Titã, Tritão, Plutão, Eris e Makemake). Na Seção 3, apresentamos a metodologia empregada nos experimentos e a forma como os dados foram tratados. Os resultados da simulação experimental do processamento dos gelos por íons rápidos e/ou fótons ionizantes são apresentados e discutidos nas Seções 4, 5 e 6. Na Seção 7 apresentamos as implicações astrofísicas deste estudo, e na Seção 8 as conclusões e perspectivas futuras.

## 2 CORPOS GELADOS DO SISTEMA SOLAR EXTERIOR

*Nesta seção, apresentamos as principais características de alguns corpos gelados no Sistema Solar, cujas implicações astrofísicas são discutidas nesta tese (Titã, Tritão, Plutão, Makemake e Eris) com uma atenção mais voltada para a atmosfera, superfície e campo de radiação presentes nestes mundos gelados, de acordo com o conhecimento publicado na literatura.*

### 2.1 O Sistema Solar exterior

O Sistema Solar, composto pelo Sol e pelos oito planetas (Mercúrio, Vênus Terra, Marte, Júpiter, Saturno, Urano e Netuno) e seus satélites naturais, contém ainda um grande número de objetos nas suas regiões interna e externa (SHAW, 2006). Entre as órbitas de Marte (1,5 unidades astronômicas) e Júpiter (5,2 unidades astronômicas)\* existe uma região com um grande número de pequenos corpos rochosos, chamados asteroides. Estes corpos formam o chamado cinturão de asteroides. Ele contém bilhões, ou até trilhões desses objetos astronômicos. A maioria são relativamente pequenos, do tamanho de pedregulhos. Mas alguns são significativamente maiores. O maior deles, Ceres, tem cerca de 1000 km de diâmetro.

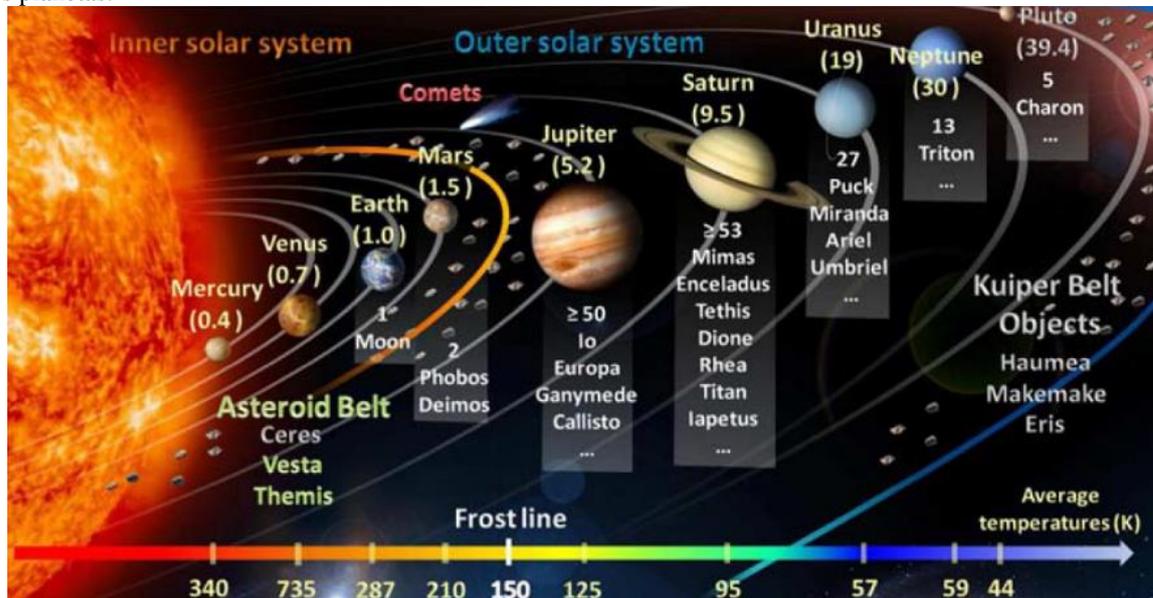
Mais distantes do Sol, além da órbita de Netuno (30 AU), estão corpos astronômicos conhecidos como objetos transnetunianos, ou simplesmente TNOs (do inglês, *Trans-Neptunian Objects*), os quais são sobras da formação do Sistema Solar cerca de 4,5 bilhões de anos atrás. Tais objetos são classificados como Objetos de Cinturão de Kuiper, ou KBOs (do inglês, *Kuiper Belt Objects*) entre 30-50 UA; Objetos de Disco disperso, ou SDO (do inglês, *Scattered-Disk Objects*), entre 50-100 UA; e objetos de nuvem de Oort, ou OCOs (do inglês, *Oort Cloud Objects*), entre 2000-50 000 UA (BENNETT; PIRIM; ORLANDO, 2013).

Um resumo geral de algumas das principais características do Sistema Solar é ilustrado na Figura 1. Os planetas, incluindo os planetas anões, e alguns de seus satélites são mostrados em função de suas distâncias aproximadas a partir do Sol, em unidades astronômicas.

---

\* Por definição, uma unidade astronômica (1 UA) representa a distância média Terra ao Sol, ou ~ 1,5 x 10<sup>8</sup> km.

Figura 1 - Ilustração do Sistema Solar, com seus planetas, satélites, outros objetos astronômicos. As distâncias a partir do Sol estão indicadas entre parênteses, em unidades astronômicas (UA). A temperatura média a partir do sol também é indicada, em graus Kelvin (K). O número de luas conhecidas e alguns exemplos são dados abaixo dos planetas.

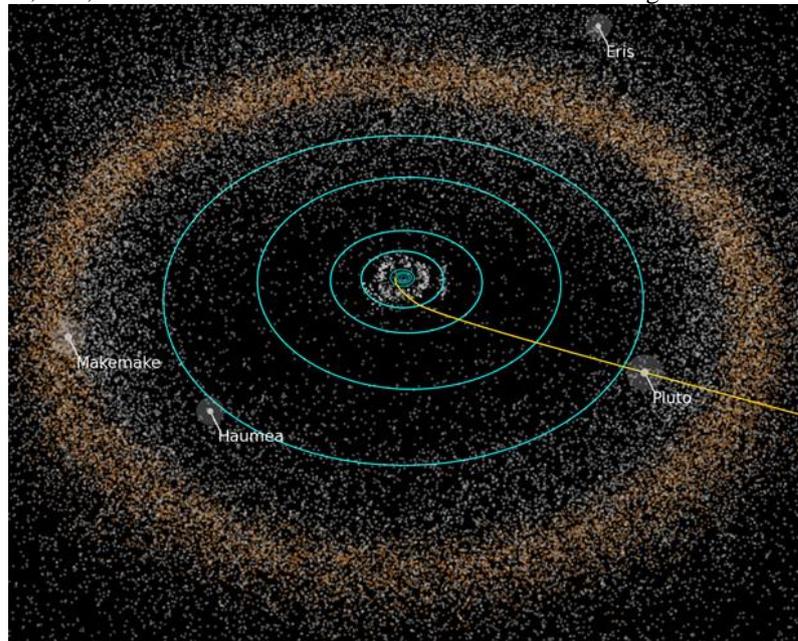


Fonte: Bennett, Pirim e Orlando (2013).

Dentre os objetos além da órbita de Netuno (~ 30 UA), o foco desta pesquisa está nos objetos que estão localizados no cinturão de Kuiper, nome em homenagem ao astrônomo holandês-americano Gerard Kuiper, que especulou na década de 1950 sobre a existência de pequenos corpos localizados a distâncias maiores do que a de Netuno. Com base na distribuição e tamanho observados, estima-se que talvez existam mais de um milhão de corpos gelados no Cinturão de Kuiper maiores que 1 km em tamanho, com uma massa total de, aproximadamente, 0,01 a 0,1 massas terrestres (BENNETT; PIRIM; ORLANDO, 2013). Os objetos são, provavelmente, sobras do nascimento dos planetas. Eles foram expulsos para esta remota região externa por interações com os planetas gigantes. É reconhecido pelos cientistas que tanto cinturão de Kuiper, quanto a Nuvem de Oort contam histórias importantes sobre a origem e evolução do Sistema Solar, e que estruturas semelhantes podem ser comuns em torno de outras estrelas.

A Figura 2 apresenta um diagrama do Sistema Solar exterior, com destaque para o Cinturão de Kuiper. Os pontos mostram as localizações de asteroides representativos, perto do Sol, e KBOs, que estão na sua maior parte além da órbita de Netuno. A maioria dos KBOs em tom mais fraco nessa figura não são objetos reais, mas representam os números esperados e as posições de todos os KBOs maiores que 100 km de diâmetro.

Figura 2 - Diagrama do Sistema Solar, mostrando em maior destaque o Cinturão de Kuiper. As órbitas dos planetas terrestres e gigantes são mostradas em azul. A parte destacada em cor laranja dentro do Cinturão de Kuiper é o caminho traçado pela espaçonave New Horizons após o seu encontro com Plutão. Os planetas anões Plutão, Éris, Makemake e Haumea também são destacados na figura.



Fonte: NASA, 2016.

Nas subseções seguintes são apresentados os principais corpos gelados do Sistema Solar exterior que são objetos de estudo desta Tese (Plutão, Makemake, Eris, Tritão e Titã).

## 2.2 Objetos do Cinturão de Kuiper com relevância neste estudo

### 2.2.1 Plutão

Plutão é um planeta anão, localizado a 39,4 UA do Sol. Com um diâmetro em torno de 2360 km (BROWN, 2010), este objeto tem um núcleo rochoso rodeado por um manto de gelo de água. Este objeto astronômico foi descoberto pelo astrônomo Clyde Tombaugh, em 1930, e é o maior membro do Cinturão de Kuiper e o segundo maior planeta anão do Sistema Solar.

Durante um período de quase um século, Plutão foi considerado o nono planeta do Sistema Solar, mas a partir de 2006 foi reclassificado como um "planeta anão" devido à descoberta de outros Objetos Transnetunianos de tamanho comparável, tal como Éris. Esta denominação surgiu a partir da resolução da IAU, que é a sigla em inglês para *Internacional*

*Astronomical Union* (União Astronômica Internacional), de 24 de agosto de 2006, que criou uma definição oficial para o termo planeta. De acordo com essa definição, um planeta deve atender a três critérios: precisa estar em órbita ao redor do Sol; deve ser grande o suficiente para que sua gravidade a deixe com uma forma esférica; e precisa ter limpa a sua vizinhança de outros objetos em sua órbita. Plutão não atende o terceiro critério. Isso significa que Plutão não tem limpa a sua órbita, compartilhando-a com outros corpos do cinturão de Kuiper.

Plutão está sendo explorado pela *New Horizons*, uma missão não-tripulada da NASA, tendo como principal objetivo caracterizar globalmente a geologia e a morfologia desse planeta anão e suas luas, além de mapear suas superfícies. Além disso, a *New Horizons* foi originalmente projetada para sobrevoar além do sistema de Plutão e explorar objetos adicionais do Cinturão de Kuiper. Lançada em 19 de janeiro de 2006, e tendo viajado por nove anos e meio, a sonda sobrevoou Plutão em 14 de julho de 2015, fornecendo diversas informações detalhadas desse objeto gelado do Sistema Solar. Para uma revisão abrangente sobre a espaçonave *New Horizons*, consulte o site <http://pluto.jhuapl.edu/>.

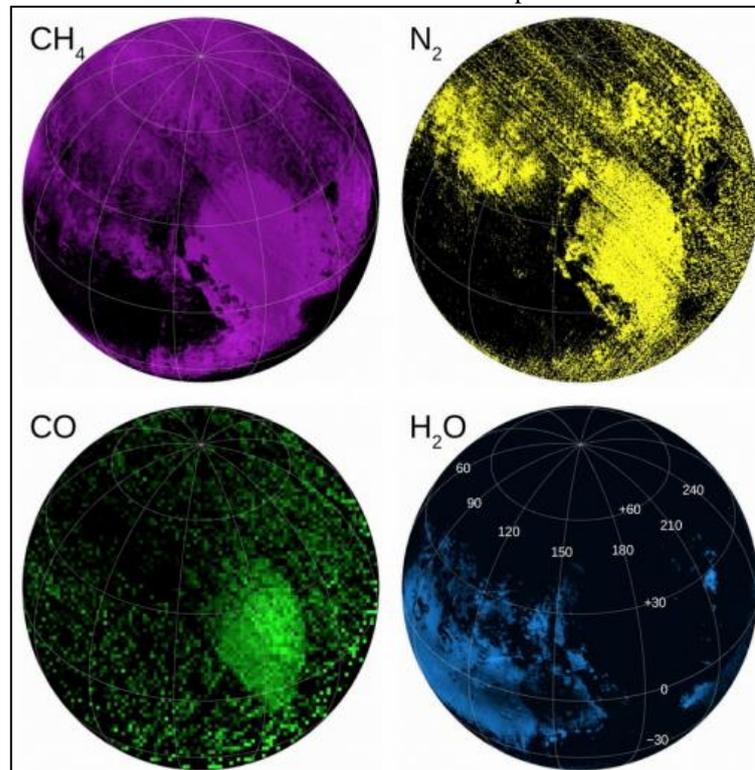
Gelos na superfície de Plutão incluem nitrogênio molecular ( $N_2$ ), monóxido de carbono (CO) e metano ( $CH_4$ ). Estes formam camadas finas sobre a superfície montanhosa. A coloração superficial escura em sua superfície parece ser devido aos resíduos chamados *tholins*, um tipo de material pastoso de cor avermelhada, que são criados por raios ultravioletas solares ou partículas carregadas que incidem sobre misturas de nitrogênio e metano.

A identificação do  $CH_4$  sólido foi confirmada por espectroscopia em 1980 (CRUIKSHANK; SILVAGGIO, 1980). A detecção subsequente de  $N_2$  na maior lua de Netuno, Tritão (CRUIKSHANK et al., 1993), alertou os investigadores para a possibilidade de  $N_2$  sólido ser encontrado também em Plutão e, com isso, o gelo de nitrogênio desse corpo astronômico foi descoberto, espectroscopicamente, por Owen et al. (1993). Esta descoberta veio acompanhada da percepção de que  $CH_4$  e CO são espécies minoritárias em um sistema dominado por  $N_2$ , assim como em Tritão. No caso do monóxido de carbono, a abundância de superfície estimada dessa espécie relativa ao nitrogênio é  $CO/N_2 = 1 \times 10^{-4}$  (LELLOUCH et al., 2011). Por comparação, o valor de  $CO/N_2$  para Tritão é  $1,5 \times 10^{-3}$  na superfície. Além disso, produtos fotoquímicos de  $CH_4$  e  $N_2$ , tais como  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$  e HCN, também são espécies presentes nesse planeta anão (CRUIKSHANK et al., 2015).

Grundey et al. (2016) apresentaram os dados das observações de Plutão, obtidos pela nave espacial *New Horizons* em 14 julho de 2015, onde gelos de  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$  e CO aparecem abundantemente em uma complexa e distinta distribuição espacial. Os dados foram

retornados para a Terra a partir de instrumentos sensíveis à radiação eletromagnética, desde o ultravioleta a comprimentos de onda de rádio, a bordo da nave espacial. A Figura 3 mostra as distribuições complexas dos gelos voláteis em Plutão obtidas pela New Horizons.

Figura 3 - Mapas da composição de Plutão, indicando regiões ricas em gelos de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  obtidos em 2015 pela nave espacial New Horizons. Cores mais brilhantes correspondem a maior absorção do gelo.

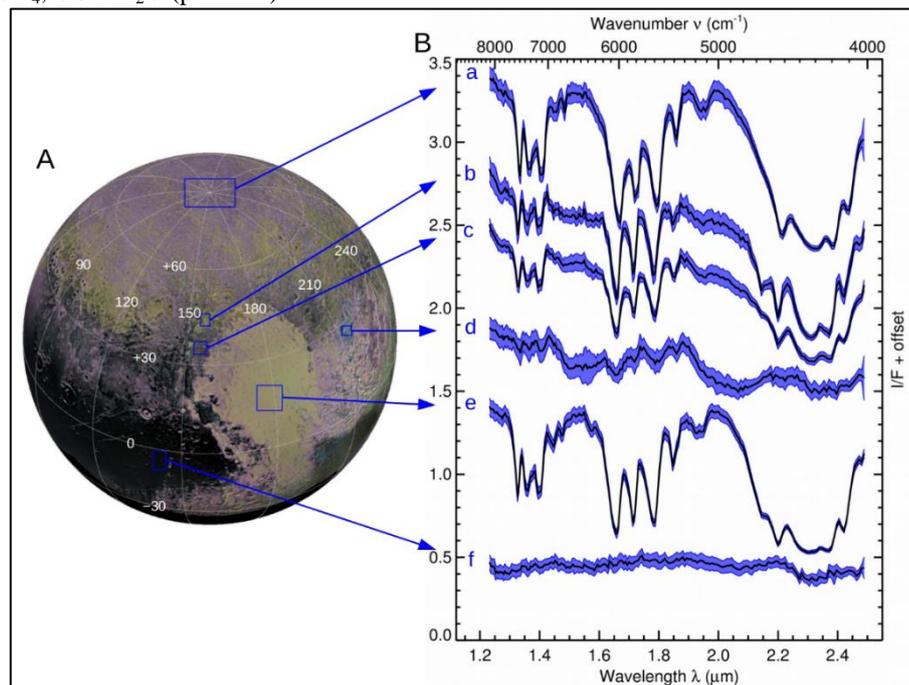


Fonte: Adaptado de Grundy et al. (2016)

Desde que a temperatura de superfície de Plutão é em torno de 35 K, o nitrogênio, monóxido de carbono e o metano são todos voláteis, sendo o  $\text{N}_2$  a espécie com maior pressão de vapor e, portanto, domina na baixa atmosfera. Enquanto isso,  $\text{CH}_4$  é a menos volátil, com uma pressão de vapor de milésimos da do nitrogênio (FRAY; SCHMITT, 2009). Essas três moléculas aparecem como gelos mistos na superfície de Plutão (QUIRICO; SCHMITT, 1997). As distribuições espaciais distintas desses gelos na superfície, mostradas na Figura 3, são produzidas pelos contrastes de volatilidade e complexos comportamentos termodinâmicos das misturas de gelo, como função da distância do Sol, latitude, altitude, albedo, entre outras propriedades físicas (GRUNDY et al., 2016).

A Figura 4 mostra regiões selecionadas para destacar a diversidade espectral de Plutão. O Painel A mostra um mapa produzido a partir da média dos valores de cada um dos quatro mapas coloridos da Figura 3. Os espectros de intensidade específica  $I/F$  (definido como a razão entre o fluxo refletido e o incidente), calculados nas regiões destacadas em caixas azuis, são representados no painel B.

Figura 4 - Espectro de Plutão, mostrando a diversidade espectral desse planeta anão a partir dos dados colhidos pela New Horizons, em 2015. As diversas regiões (painel A) são caracterizadas pelas bandas de absorção de gelos de  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  e  $H_2O$  (painel B).



Fonte: Grundy et al. (2016)

Nessa figura, o polo norte de Plutão (espectro **a**) mostra fortes absorções de gelo  $CH_4$ . O espectro **b** é de uma região caracterizada por uma forte absorção de gelo de  $N_2$  a  $2,15 \mu m$ , e fracas bandas de gelo  $H_2O$  a  $1,5$  e  $2 \mu m$ . O espectro **c** é do *al-Idrisi Montes*, uma região de montanhas cobertas de gelo, assim denominada, com características semelhantes à região **b**, mas desprovida de  $N_2$ . O espectro **d** tem absorções de gelo  $H_2O$  a  $1,5$ ;  $1,65$  e  $2 \mu m$  e fracas absorções de gelo de  $CH_4$ . O espectro **e** é do centro de Sputnik Planum, uma região plana formada de gelo, com fortes bandas de  $CH_4$ , e também com absorção de gelo  $N_2$  a  $2,15 \mu m$  e absorção de gelo de  $CO$  a  $1,58 \mu m$ . O espectro **f** tem fracas absorções de gelo  $H_2O$  a  $1,5$  e  $2 \mu m$  e uma característica atribuída a hidrocarbonetos mais pesados a  $2,3 \mu m$  (GRUNDY et al., 2016).

Quando Plutão está mais próximo do Sol, desde que este tem a órbita altamente inclinada, seus gelos superficiais sublimam, mudando diretamente de sólido para gás, sobem e

formam temporariamente uma atmosfera tênue. De acordo com informações da NASA, a baixa gravidade de Plutão (cerca de seis por cento da gravidade da Terra) faz com que a atmosfera seja muito mais estendida do que a atmosfera da Terra. De fato, a New Horizons detectou camadas de gases na atmosfera desse objeto astronômico estendendo-se a altitudes de mais de 200 km acima da superfície (STERN et al., 2015).

Plutão fica muito mais frio à medida que se desloca em sua órbita para distâncias maiores do Sol. Durante esse período, a maior parte da atmosfera do planeta anão permanece congelada e cai como neve em direção à superfície. Medidas a partir da New Horizons, por técnica de rádio transmissão, inferiram uma pressão atmosférica de 10 microbar (STERN et al., 2015). Por comparação, a pressão atmosférica da Terra no nível do mar é de cerca de 1 bar e, portanto, isso é 100 000 vezes maior que a pressão de superfície desse planeta anão.

A Figura 5 é uma imagem com alta resolução obtida pela New Horizons em julho de 2015, mostrando a camada de gás que forma a tênue atmosfera de Plutão. Acredita-se que essa camada de gases vista nessa figura é uma poluição fotoquímica resultante da ação da luz solar sobre os gases na atmosfera desse corpo gelado, produzindo uma mistura complexa de hidrocarbonetos.

Figura 5 - Imagem obtida com alta resolução pela New Horizons, em julho de 2015, mostrando a tênue atmosfera de Plutão. A cor azul brilhante é devida ao espalhamento da luz solar pelos hidrocarbonetos que se acumulam em pequenas partículas.



Fonte: New Horizons, 2016

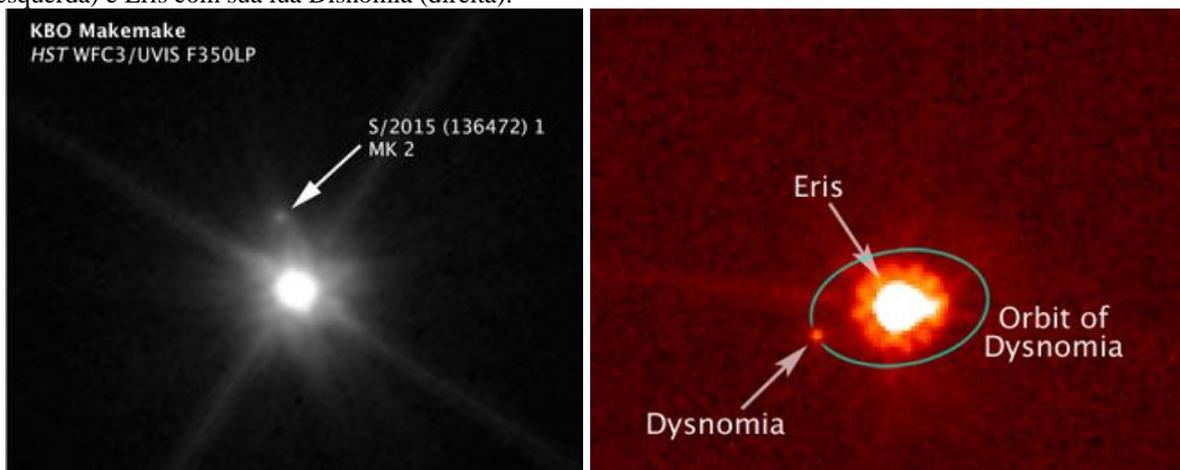
Quando os gases atmosféricos ( $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ) são expostos a fótons energéticos ou partículas carregadas, as reações químicas produzem moléculas e radicais mais complexos. Lellouch et al. (2011) encontraram evidências espectroscópicas de  $CO$  na atmosfera de Plutão, com uma abundância estimada de  $CO/N_2 = 5 \times 10^{-4}$ . O processamento por radiação

ultravioleta dos componentes atmosféricos desse KBO produz outras moléculas que precipitam em direção à superfície, incluindo  $C_2H_2$ ,  $C_4H_2$ ,  $HC_3N$ ,  $HCN$  e  $C_2H_6$  (KRASNOPOLSKY; CRUIKSHANK, 1999; CRUIKSHANK et al., 2015).

### 2.2.2 Outros planetas anões: Éris e Makemake

Éris, bem como Makemake, ocupam um lugar importante no contexto do Sistema Solar. Isso porque eles foram os objetos cuja descoberta levou a União Astronômica Internacional a reconsiderar a definição de um planeta e a criar o novo grupo de planetas anões. A Figura 6 mostra imagens desses dois KBOs tiradas pelo telescópio espacial Hubble.

Figura 6 - Imagem tiradas pelo telescópio espacial Hubble, mostrando Makemake e seu satélite MK 2 (esquerda) e Éris com sua lua Disnomia (direita).



Fonte: NASA / ESA / Mike Brown

#### 2.2.2.1 Éris

Localizado no Cinturão de Kuiper, Éris é composto de gelo e rocha, assim como Plutão. Este objeto foi descoberto pelo astrônomo Michael Brown do *Caltech-California Institute of Technology* (Instituto de Tecnologia da Califórnia), em 2005, sendo apresentado como um possível 10º planeta do Sistema Solar, pois foi um objeto no Cinturão de Kuiper encontrado com tamanho praticamente igual ao de Plutão, com um diâmetro de ~ 2326 km (BROWN, 2010). Na época, sua detecção provocou um debate sobre a classificação de Plutão como planeta. Sendo Plutão considerado um planeta, então Eris, com tamanho similar, certamente também deveria ser. Este problema foi resolvido durante a reunião da União

Astronômica Internacional em 2006 e, com isso, Plutão foi reclassificado como um planeta anão (como já mencionado na definição de planeta na subseção 2.2.1), juntamente com Éris e Ceres, o maior membro do cinturão de asteroides.

A superfície de Éris, com temperaturas variando de 56 K a 30 K, é dominada por gelo de  $N_2$ , com pequenas quantidades de  $CH_4$  sólido atribuído a um componente puro e um diluído no nitrogênio (BROWN; TRUJILLO; RABINOWITZ, 2005; LICANDRO et al., 2006; CRUIKSHANK et al., 2015). À medida que Éris se aproxima do Sol, durante o seu deslocamento orbital, os gases na superfície sublimam, formando uma tênue atmosfera, com pressão menor que 1 nbar (JOHNSON et al., 2015).

#### 2.2.2.2 *Makemake*

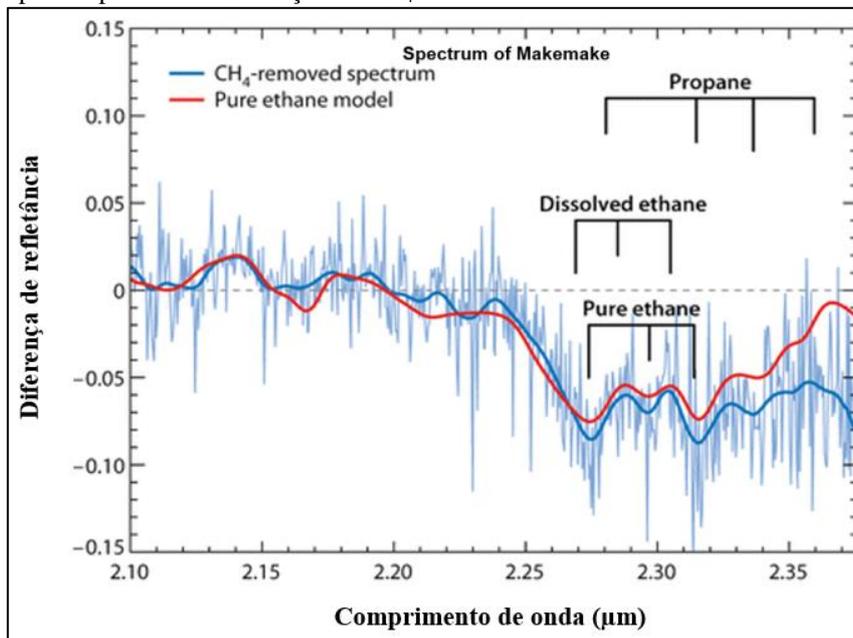
Este objeto do Cinturão de Kuiper está localizado a aproximadamente 45,5 UA do Sol. Com um diâmetro em torno de 1470 km (JOHNSON et al., 2015) é, portanto, menor do que Éris e Plutão. Makemake foi descoberto em 2005 por Michael Brown, no Observatório Palomar, em San Diego, Califórnia, e foi reconhecido oficialmente como um planeta anão pela União Astronômica Internacional, em 2008 (BROWN, 2008).

Makemake é conhecido por ter uma superfície (temperatura em torno de 33 K) coberta com gelo de  $CH_4$ . A possibilidade de  $N_2$  também é especulada estar presente na superfície, pois foram encontradas mudanças nos comprimentos de onda das bandas do  $CH_4$ , sugerindo uma diluição de metano em nitrogênio (CRUIKSHANK et al., 2015). Adicionalmente, evidências de *tholins*, um produto de irradiação de espécies como o nitrogênio e metano, também foram encontradas. *Tholins* geralmente têm uma cor avermelhada-marrom, e essa característica foi observada em Makemake. Com relação à presença de uma atmosfera nesse objeto astronômico, uma tênue camada de gases é formada devido, possivelmente, à sublimação de  $N_2$ . A pressão atmosférica estimada é de 12 nbar (JOHNSON et al., 2015).

Brown, Schaller e Blake (2015) obtiveram espectros (faixa espectral de 1,4 a 2,5  $\mu m$ ) das regiões de Makemake através de observações ao longo de um período de 9 anos, utilizando um espectrômetro de alta resolução nas instalações do observatório Keck, no Havaí. Eles apresentaram a detecção de etileno sólido ( $C_2H_4$ ) e evidências de acetileno ( $C_2H_2$ ) em Makemake, entre outras espécies, os quais são produtos esperados pela irradiação de metano.

O etano ( $C_2H_6$ ) foi também sugerido como componente da superfície em um modelo feito pelo mesmo autor (BROWN et al., 2012). A saturação forte da absorção de  $CH_4$  em torno de  $2,3 \mu m$ , como pode ser vista na Figura 7, permite que os desvios do espectro de  $CH_4$  sejam facilmente identificados. Neste modelo, desvios mais fortes são claramente relacionados à presença de  $C_2H_6$ .

Figura 7 - Detecção de gelo de  $C_2H_6$  em Makemake. O Gráfico mostra o espectro de  $CH_4$  de Makemake, juntamente com um modelo para o espectro de metano removido (em azul), e um modelo de espectro de etano (em vermelho). Desvios em torno de  $2,3 \mu m$  a partir do modelo de metano mostram a clara assinatura de gelo de etano puro, um esperado produto de irradiação de  $CH_4$ .



Fonte: Brown et al. (2012)

Um resumo de algumas das principais características de Plutão, Éris e Makemake é inserido na Tabela 1, incluindo composição de superfície, atmosfera, pressão e temperatura desses objetos.

Tabela 1 - Características dos KBOs investigados neste estudo.

	Plutão	Éris	Makemake
Distância média do Sol (UA)	39,4 <sup>e</sup>	~ 40 <sup>e</sup>	45,5 <sup>a</sup>
Raio (km)	1178 <sup>a</sup>	1163 <sup>a</sup>	733 <sup>a</sup>
Densidade ( $g\ cm^{-3}$ )	1,9 <sup>a</sup>	2,5 <sup>a</sup>	~ 1,5 <sup>a</sup>
Pressão ( $\mu bar$ )	10 <sup>b</sup>	<0,001 <sup>a</sup>	< 0,01 <sup>a</sup>
Temperatura média (K)	38 <sup>c</sup>	43 <sup>e</sup>	33 <sup>e</sup>
Composição de superfície	$N_2, CO, CH_4, H_2O, C_2H_6$ <sup>c</sup>	$N_2, CH_4$ <sup>d</sup>	$N_2, CH_4, C_2H_6$ <sup>d</sup>
Composição da Atmosfera	Tênue: $N_2, CH_4, CO, C_2H_6$ <sup>c</sup>	$N_2$ (Traços) <sup>d</sup>	$N_2$ (Traços) <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Johnson et al. (2015). <sup>b</sup> Stern et al. (2015). <sup>c</sup> Grundy et al. (2016). <sup>d</sup> Brown, Schaller e Blake (2015). <sup>e</sup> Bennett, Pirim e Orlando (2013).

### 2.3 Tritão (Satélite de Netuno)

Tritão é a maior lua de Netuno. Este satélite foi descoberto pelo astrônomo britânico William Lassell, em 1846, tendo recebido esse nome trinta e quatro anos mais tarde pelo o astrônomo francês Camille Flammarion. De acordo com informações da nave espacial Voyager 2, a qual sobrevoo o sistema de Netuno em 1989 (LUNINE, 1990), a órbita de Tritão é inclinada (relação ao plano de órbita de Neptuno) e circular, com sentido oposto à rotação do seu planeta, ou seja, retrógrada, completando uma órbita em 5875 dias. Essa configuração incomum levou à crença de que essa lua originalmente orbitou o Sol antes de ser capturada para a órbita de Netuno (AGNOR; HAMILTON, 2006). De fato, os Astrônomos acreditam que Tritão foi capturado a partir do cinturão de Kuiper, compartilhando muitas das características dos planetas anões. Em muitos aspectos, Tritão se assemelha a Plutão, tendo muitos parâmetros físico-químicos próximos ao deste KBO (CRUIKSHANK et al., 2015), tais como tamanho, densidade, temperatura e composição química.

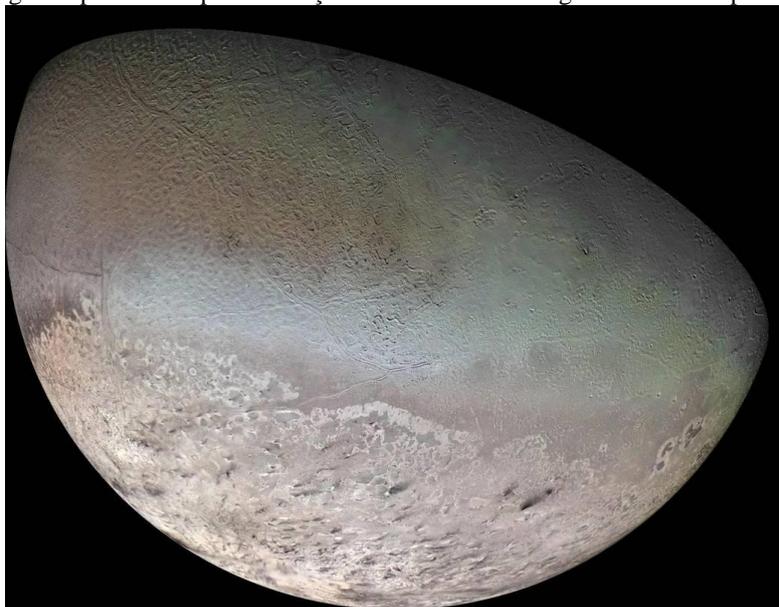
A Voyager 2 mapeou pouco mais da metade da superfície de Tritão, onde cerca de 20% do que foi obtido discriminou as características geológicas com grande detalhe (COLLINS et al., 2009). Esta espaçonave possuía uma série de instrumentos científicos projetados para estudar o planeta, tais como espectrômetros de infravermelho e ultravioleta, magnetômetro, radiotelescópios, entre outros. Mais informações sobre instrumentos da Voyager, que continua sua missão no espaço interestelar, podem ser encontradas no site dessa nave espacial (<http://voyager.jpl.nasa.gov/spacecraft/index.html>).

Imagens da Voyager 2 revelaram que a superfície de Tritão tem poucas crateras de impacto, e um relevo geológico rico. Este satélite é composto de uma superfície gelada e um núcleo rochoso e, provavelmente, por um oceano subsuperficial que poderia ter sido formado por processos como decaimento radiativo, que aqueceria este corpo internamente durante bilhões de anos. Adicionalmente, o aquecimento por marés provavelmente derreteu o interior de Tritão, produzindo os vulcões, fendas e outras características geológicas registradas pela Voyager (COLLINS et al., 2009).

Tritão tem uma superfície extremamente fria, cerca de 42 K (CONRATH et al., 1989; ELLIOT et al., 2000). Na Figura 8, é possível ver algumas características da superfície dessa lua, a partir de imagens tiradas pela espaçonave Voyager 2, em 1989. Os depósitos em tom

rosa constituem uma vasta capa no polo sul, onde se acredita conter gelo de metano, que teria reagido sob a luz solar para formar compostos rosados ou vermelhos. Acredita-se que as faixas escuras, que se sobrepõem a esses gelos cor de rosa, são poeira de carbonáceos depositada a partir de enormes plumas (coluna de gases expelidas a partir do interior), semelhantes a gêiseres, algumas das quais foram encontradas ativas durante o voo da Voyager 2.

Figura 8 - Imagem da região polar sul de Tritão, tirada pela Voyager 2 em 1989. A superfície desse satélite é rica em gelos de  $N_2$  e  $CH_4$ , entre outros. Terrenos de superfície variados indicam uma história geológica ativa. O tom rosado nessa imagem é provocado pela interação da luz solar com o gelo de metano presente nessa região.

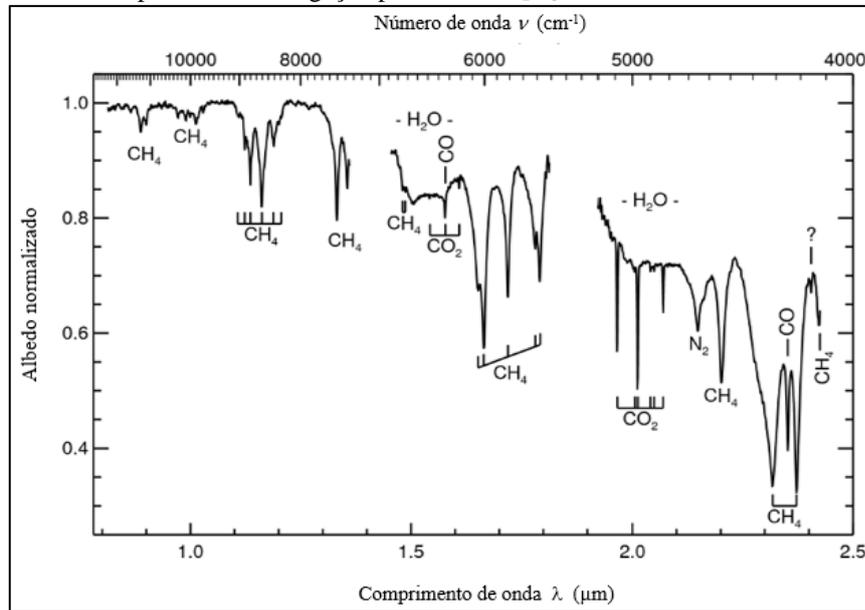


Fonte: Voyager, 2016.

Observações no infravermelho próximo ( $\sim 0,7 \mu\text{m}$  a  $\sim 3 \mu\text{m}$ ) revelam que Tritão contém, predominantemente, gelo de  $N_2$  na superfície com pequenas quantidades de  $CH_4$  misturado com outras moléculas, entre as quais  $CO$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$  (CRUIKSHANK et al., 1993, OWEN et al., 1993). As frequências das bandas de  $CH_4$  observadas indicam que esta molécula existe em estado diluído em nitrogênio sólido, a uma temperatura igual ou superior a 42 K. A superfície de Tritão é tão fria, que a maior parte do nitrogênio (com alta pressão vapor), permanece no estado sólido.

Grundy et al. (2010) monitoraram Tritão por espectroscopia com o Telescópio de infravermelho da NASA, o IRTF (iniciais em inglês para *Infrared Telescope Facility*), com o objetivo de obter informações sobre a distribuição espacial dos gelos de superfície ( $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $CO$  e  $CO_2$ ). Vários espectros foram obtidos e um espectro médio das observações é mostrado na Figura 9.

Figura 9 - Região espectral no infravermelho próximo (0,7 a 2,5  $\mu\text{m}$ ) da lua Tritão, obtido pelo Telescópio de infravermelho da NASA. Absorções vibracionais de várias espécies de gelo ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ ) são indicadas. A banda com um ponto de interrogação poderia ser  $\text{C}_2\text{H}_6$  ou  $^{13}\text{CO}$ .



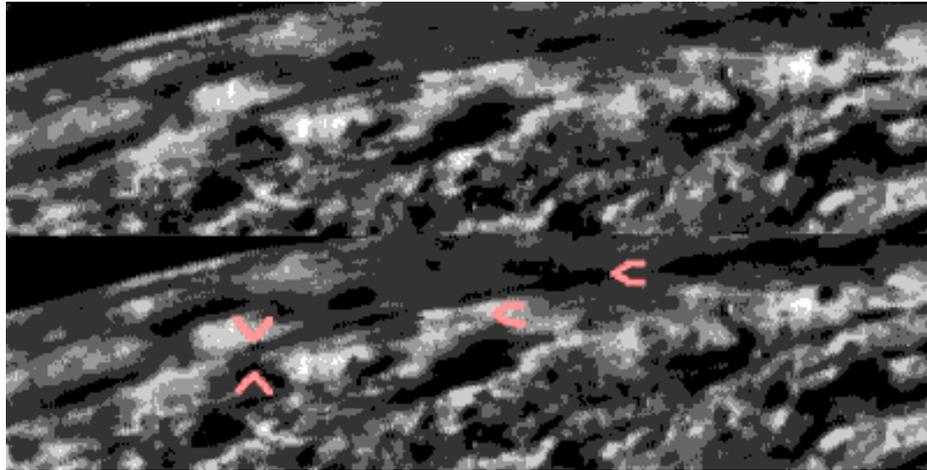
Fonte: Grundy et al. (2010)

Entre outros resultados, estes autores concluem que, ao contrário do gelo  $\text{CH}_4$ , o gelo de  $\text{CO}$  exibe variação longitudinal muito semelhante ao gelo  $\text{N}_2$ , implicando que  $\text{CO}$  e  $\text{N}_2$  se condensam, sublimando em conjunto e mantendo uma relação de mistura consistente na maior lua de Netuno. As absorções de gelos  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  mostram variação insignificante à medida que Tritão gira, implicando distribuições espaciais muito uniformes e/ou de alta latitude para esses dois gelos não voláteis.

Tritão tem uma atmosfera tênue, formada pela sublimação dos gelos de superfície mais voláteis na temperatura de cerca de 38 K. Observações pelos instrumentos da Voyager 2, tais como sistema de ciência de rádio (utiliza sinais de rádio para estudar a composição, pressão e temperatura de atmosferas e ionosferas), espectrômetros de infravermelho e ultravioleta, entre outros, revelaram que a temperatura da atmosfera superior desse satélite (acima de 800 km) é de, aproximadamente, 95 K e a pressão superficial é em torno de 14  $\mu\text{bar}$  (ELLIOT et al., 2000). Nitrogênio molecular é o principal componente, com traços de  $\text{CH}_4$  próximo à superfície (LELLOUCH et al., 2011). As detecções de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}$  na superfície implicam sua presença na atmosfera devido à sua volatilidade (BROWN et al., 1995; TOBIE et al., 2010). Este satélite de Netuno é um dos três únicos corpos no Sistema Solar conhecidos por ter uma atmosfera dominada pelo nitrogênio (os outros são a Terra e o maior satélite de Saturno, Titã).

A atmosfera resultante da sublimação dos gelos  $N_2$ ,  $CH_4$  e  $CO$  da superfície de Tritão é processada por fótons solares e do meio interestelar (emitidos, por exemplo, por estrelas do tipo O ou B), produzindo os hidrocarbonetos  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  e  $C_2H_2$ . Estes formam material particulado que precipita para a superfície (KRASNOPOLSKY; CRUIKSHANK, 1995). Minúsculas partículas de gelo de nitrogênio podem formar nuvens finas a alguns quilômetros acima da superfície. A fonte de material particulado para a atmosfera pode ser produzida também por plumas originárias do interior desse corpo gelado (Figura 10), que sobem verticalmente por cerca de 8 km de altitude, onde são expelidos, lateralmente, por ventos movidos por sublimação (BURGDORF et al., 2010).

Figura 10 - Gêiseres em erupção em Tritão. Setas indicam direção da pluma na vertical (até 8 km) e horizontal (dirigida pelos ventos). Composição desses gases inclui  $N_2$  e  $CH_4$ . Imagem tirada pela Voyager 2.



Fonte: JPL, 2014.

A Tabela 2 resume algumas das principais características de Tritão.

Tabela 2 - Parâmetros de Tritão.

Distância média do sol (UA) <sup>c</sup>	30
Raio (km) <sup>c</sup>	1153
Densidade ( $g\ cm^{-3}$ ) <sup>c</sup>	2,0
Pressão ( $\mu bar$ ) <sup>a</sup>	14
Temperatura média (K) <sup>a</sup>	42
Composição de superfície <sup>b</sup>	$N_2$ , $CH_4$ , $CO$ , $CO_2$ e $H_2O$
Composição atmosférica <sup>d</sup>	Tênue: $N_2$ , traços de $CH_4$ e $CO$

<sup>a</sup> Elliot et al. (2000). <sup>b</sup> Cruikshank et al. (1993). <sup>c</sup> Johnson et al. (2015). <sup>d</sup> Lellouch et al. (2011).

## 2.4 Titã (lua de Saturno)

Com um diâmetro de 5150 km, Titã é a maior das 62 luas do planeta Saturno, e a segunda maior do Sistema Solar (Ganimedes é maior). Este corpo gelado foi descoberto em 1655 por Christian Huygens, um astrônomo holandês, e em 1847 foi nomeada Titã, oficialmente, pelo Matemático e Astrônomo inglês John Herschel, filho de William Herschel (MÜLLER-WORDARG et al., 2014). Essa lua é maior do que o planeta Mercúrio, mas tem metade de sua massa.

As primeiras informações detalhadas sobre esse satélite de Saturno vieram em 1980 pela sonda Voyager 1. Os dados dessa sonda não mostraram características da superfície devido à espessa névoa que encobre Titã, mas por meio de seus instrumentos, tais como espectrômetros de infravermelho e ultravioleta, sistema de ciência de rádio, entre outros instrumentos, trouxe como primeiros resultados a evidência de que  $N_2$  era o constituinte dominante na atmosfera superior e  $CH_4$  o menor constituinte, a possível presença de frações de argônio (YELLE et al., 1997) e de monóxido de carbono, bem como que a pressão de superfície era estimada em torno de 1,5 bar, entre outras informações.

Nos dias atuais, as investigações têm se concentrado principalmente com a Missão Cassini-Huygens, uma missão conjunta da NASA (*National Aeronautics and Space Administration* - Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço), ESA (*European Space Agency* - Agência Espacial Europeia) e da ASI (*Agenzia Spaziale Italiana* - Agência Espacial Italiana), a qual chegou em Saturno em 1 de julho de 2004. No dia 14 de janeiro de 2005, a sonda entrou no ambiente de Titã e fez várias medições, fornecendo informações sobre a atmosfera, pressão, temperatura, superfície, etc. O principal objetivo dessa missão é explorar o sistema de Saturno, incluindo seus anéis e luas, tendo como foco especial Titã. Para mais informações sobre a missão Cassini-Huygens, visite o site da Jet Propulsion Laboratory (<https://saturn.jpl.nasa.gov/>).

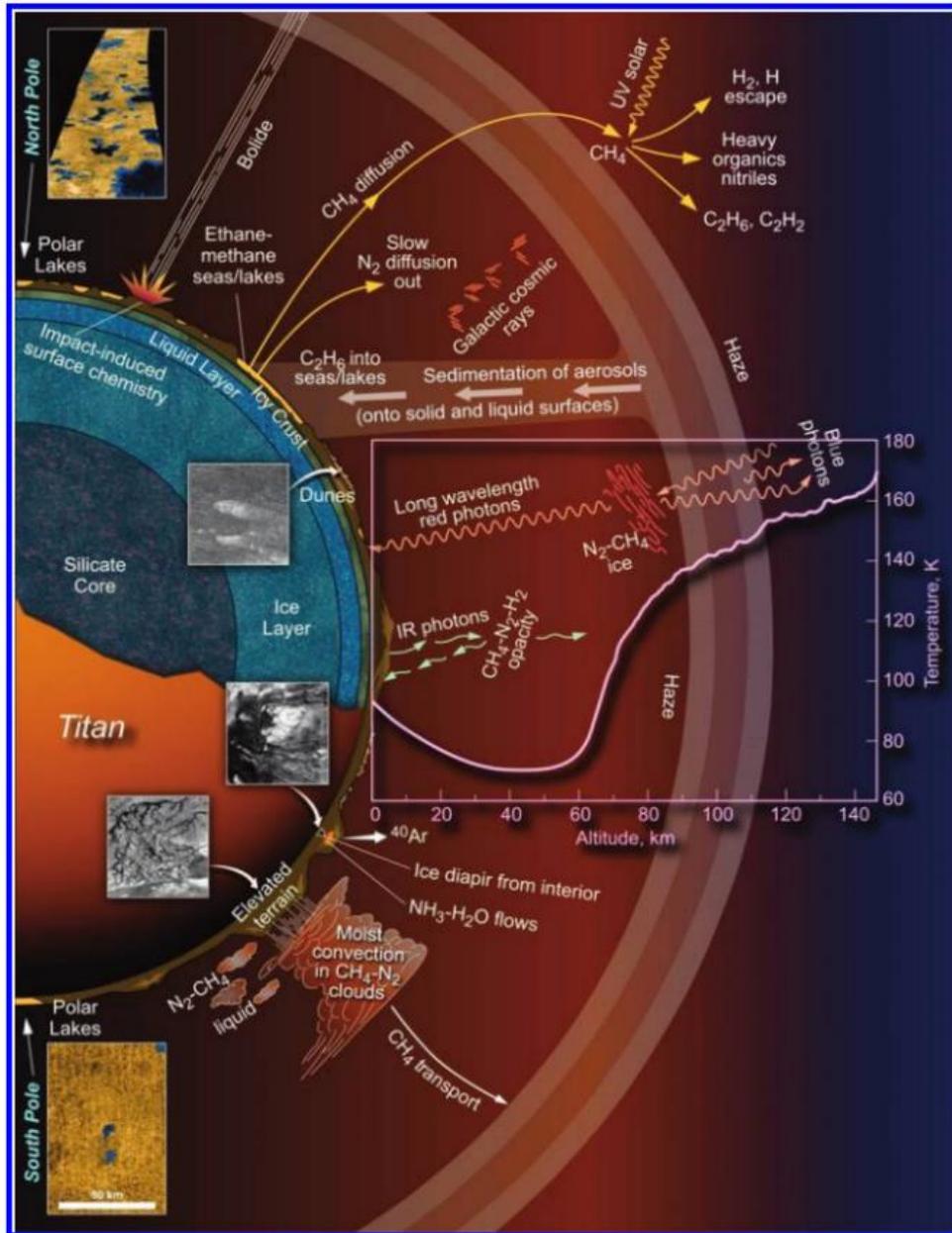
Titã revelou-se como um ambiente bastante interessante para a ciência devido às suas características e complexidade química. As medições da Cassini-Huygens, utilizando mapeamento por radar, juntamente com imagem no infravermelho, mostraram uma superfície moldada por cadeias de montanha e dunas formadas por grãos de hidrocarbonetos produzidos por reações fotoquímicas na atmosfera. Devido à temperatura em torno de 94 K próxima à superfície (TYLER et al., 1981; BROWN; LEBRETON; WAITE, 2009), a fração de compostos orgânicos mais pesados, que acabam precipitando da atmosfera, estariam congelados e aprisionados na superfície, dando origem a regiões com grande concentração de

moléculas orgânicas. Além disso, foi observada a existência de metano e etano líquido na superfície, formando lagos e canais de rios, os quais produzem nuvens, fornecendo um ciclo hidrológico semelhante ao que ocorre no planeta Terra (CABLE et al., 2012), com o metano e etano substituindo a água nesse ciclo comparativo.

Outras observações dos instrumentos da Cassini mostraram uma superfície muito diversificada, incluindo várias características de diferentes origens, indicativas de processos vulcânicos, tectônicos e sedimentológicos, semelhantes às que encontramos na Terra (OWEN, 2000, RAULIN, 2008). Dessa forma, na superfície possivelmente há criovulcanismo, um tipo de atividade vulcânica, neste caso consistindo de água e, muito provavelmente, de amônia congeladas. Esse processo seria a fonte de reabastecimento do metano, bem como do maior constituinte atmosférico,  $N_2$ , uma vez que a amônia poderia ser degradada fotoquimicamente.

Uma das mais interessantes características de Titã diz respeito à composição química da sua espessa atmosfera, a qual apresenta um rico processamento químico provocado pela radiação ionizante (por exemplo fótons solares e partículas carregadas), levando a um aumento da complexidade química nesse ambiente. A atmosfera desse corpo gelado é 50% mais densa que a da Terra e a luz visível não pode penetrar até a baixa atmosfera, porque é fortemente dispersada pela neblina que encobre esta lua de Saturno (BROWN; LEBRETON; WAITE, 2009). A Figura 11 dá um panorama da diversidade do ambiente de Titã.

Figura 11 - Diagrama do complexo ambiente de Titã. O mapeamento por radar e imagens de infravermelho, a partir Cassini-Huygens, revelaram um rico mosaico de características de superfície, desde montanhas e dunas a canais com metano/etano líquidos fluindo na superfície, e lagos identificados nas regiões polares. Fontes de radiação (fótons, íons, elétrons, etc.) interagindo com este ambiente também aumentam a complexidade química.



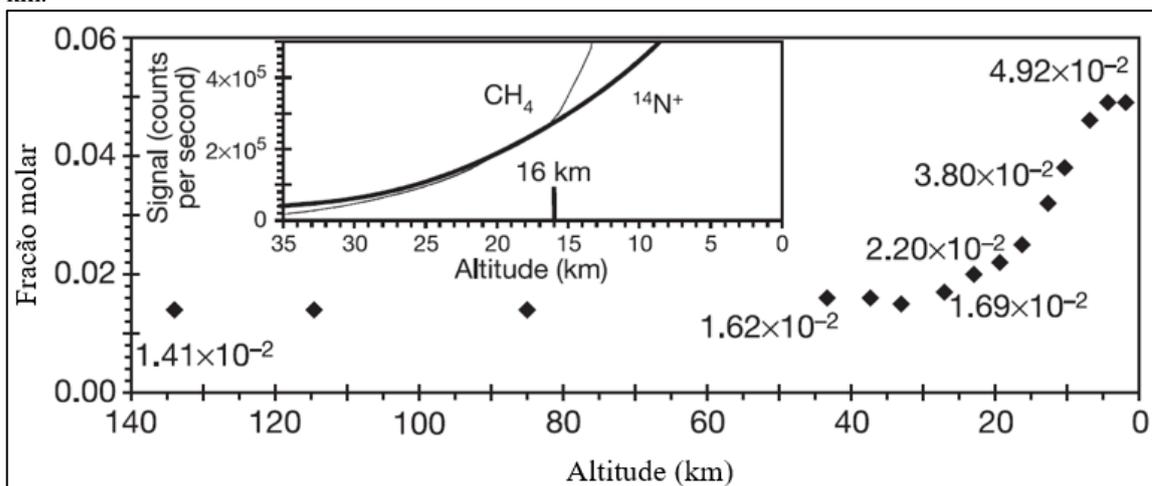
Fonte: Cable et al. (2012).

A pressão atmosférica perto da superfície é cerca de 1,5 bar e, devido à baixa gravidade, sua atmosfera se estende por centenas de quilômetros (~1500 km) (FULCHIGNONI et al., 2005; RAULIN, 2008). O ambiente atmosférico é dominado por nitrogênio (N<sub>2</sub>), assim como na atmosfera da Terra. Outros constituintes principais são o metano (CH<sub>4</sub>) e o hidrogênio molecular (H<sub>2</sub>) (WAITE et al., 2004; SAMUELSON et al., 1983; NIEMANN et al., 2005; CABLE et al., 2012). Além desses constituintes principais, outras espécies foram identificadas com algum traço de abundância e são chamados, dessa forma, de

constituintes menores, sendo subdivididos em três classes principais: hidrocarbonetos puros, nitrilas, e moléculas contendo oxigênio (BROWN; LEBRETON; WAITE, 2009).

De acordo com Niemann et al. (2005), o segundo principal constituinte,  $\text{CH}_4$ , tem concentração de 5% até aproximadamente 8 km, decrescendo com o aumento da altitude até cerca de 45 km. A partir dessa altura, passa a ser constante na estratosfera (entre 75 e 140 km), onde o valor chega a  $\sim 1,5\%$ , como mostra a Figura 12. Nessa figura, uma inserção mostra um aumento de metano em 16 m/z (razão entre a massa  $m$  e a carga  $z$ ), quando comparado com nitrogênio (neste caso  $^{14}\text{N}^+$ ) a  $m/z = 14$ , perto de 16 km. Este é provavelmente devido a condensados evaporando no sistema de entrada do espectrômetro de massa, à medida que a sonda Huygens passava através da neblina de metano.

Figura 12 - A fração molar de metano comparada com nitrogênio na atmosfera de Titã em função da altitude. Uma inserção mostra um aumento de metano em 16 m/z, quando comparado com nitrogênio a  $m/z = 14$ , perto de 16 km.



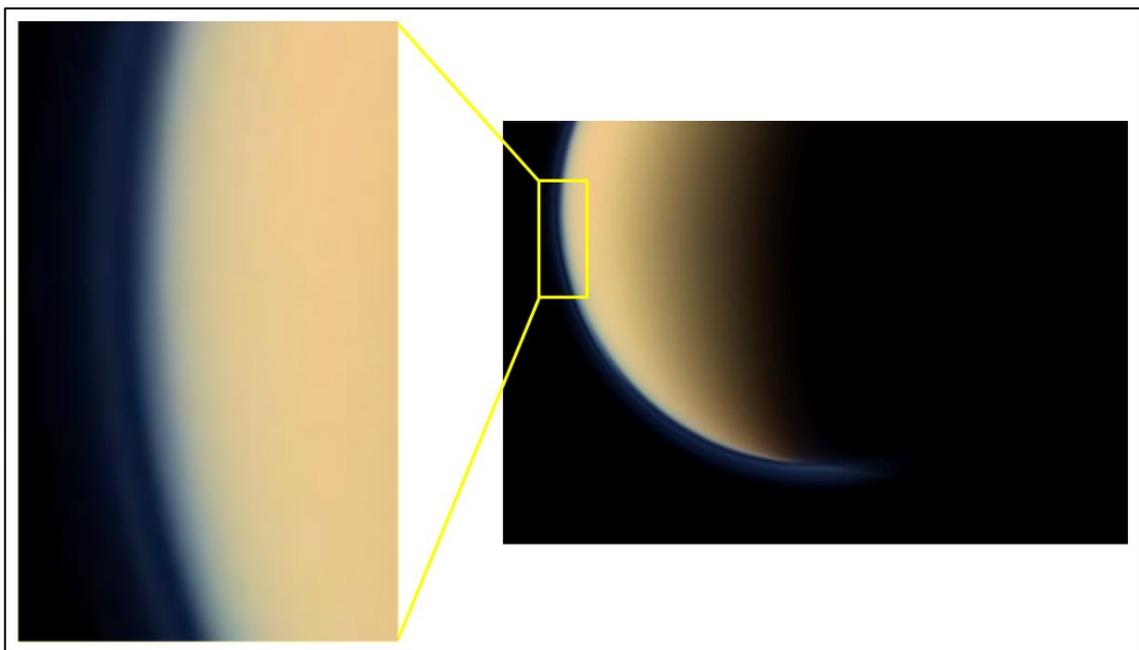
Fonte: Niemann et al. (2005).

A química da atmosfera de Titã é impulsionada pela fotólise de  $\text{CH}_4$  na termosfera e reações catalíticas na estratosfera, bem como pela dissociação de  $\text{N}_2$  devido aos fótons UV e elétrons energéticos (BÉZARD, 2009; BROWN; LEBRETON; WAITE, 2009). Etano é o produto mais abundante, e HCN é a espécie nitrila dominante. Na atmosfera dessa lua há a presença de vários hidrocarbonetos, tais como  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$  e  $\text{C}_3\text{H}_8$  (WAITE et al., 2004). Átomos de nitrogênio, produzidos pela dissociação de  $\text{N}_2$ , reagem com radicais metil e metileno, produzidos por fotólises do metano, para formar a nitrila mais abundante, o cianeto de hidrogênio (HCN) (YUNG et al., 1987; YUNG; ALLEN; PINTO, 1984). O HCN em seguida participa de reações fotoquímicas que, em conjunto com reações entre átomos de

nitrogênio dissociados e acetileno, levam à formação das nitrilas  $\text{HC}_3\text{N}$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{C}_4\text{N}_2$  e  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

A fotoquímica dirigida pelos fótons solares conduz, eventualmente, à formação de camadas de gases orgânicos de cor laranja-acastanhada (LIANG; YUNG; SHEMANSKY, 2007). A Figura 13 mostra uma imagem feita pela sonda Cassini, na qual é possível ver essa aparência alaranjada de Titã.

Figura 13 - Esta imagem mostra um close-up em direção à região polar sul da maior lua de Saturno, Titã. A sonda Cassini da NASA tirou a imagem em 11 de setembro de 2011. Na ampliação, vemos a atmosfera de Titã em detalhe.



Fonte: JPL, 2014.

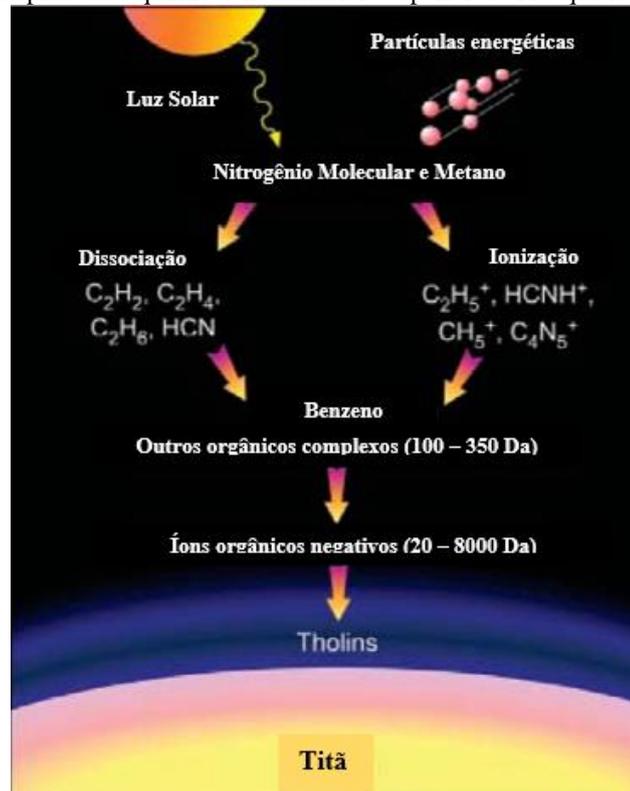
#### ***2.4.1 Produção de Aerossóis em Titã***

Titã é uma fonte de aerossóis orgânicos, que são grandes agregados de átomos e moléculas encontrados nas camadas inferiores da névoa que encobre essa lua. Isso foi reconhecido desde a década de 1970 por observações terrestres, simulações de laboratório e observações da Voyager, e mais recentemente pela Cassini-Huygens (WAITE et al., 2008).

As fontes de energia externa, tais como UV solar, raios cósmicos galácticos, magnetosfera de Saturno e vento solar são os responsáveis pelos processos químicos que ocorrem nesse satélite, entre eles a formação desses aerossóis, que são produzidos a partir da quebra de moléculas de nitrogênio e metano pelas fontes de energia supracitadas, em altitudes

em torno de 1.000 km, resultando na formação de íons positivos e elétrons, os quais desencadeiam uma série de reações químicas. Um esquema desse processo na atmosfera superior de Titã é ilustrado por Waite et al. (2007), como podemos ver na Figura 14.

Figura 14 - Ilustração dos processos químicos na atmosfera superior de Titã que levam à formação de *tholin*.



Fonte: Adaptado de Waite et al. (2007)

Outras reações químicas subsequentes levam à formação de hidrocarbonetos pesados e nitrilas. Quando estas moléculas orgânicas se tornam grandes o suficiente, aerossóis são produzidos, contribuindo para a formação das camadas de neblina na atmosfera superior. Estes aerossóis são transformados em partículas denominadas de *tholin*, que começam a se formar em torno de 400 a 500 km acima da superfície.

Íons positivos e negativos, observados abaixo de 1100 km de altitude, têm massas entorno de 10.000 Daltons (Da). Essas partículas podem ser formadas, por exemplo, a partir da polimerização de moléculas de acetileno ( $C_2H_2$ ) e benzeno ( $C_6H_6$ ) na atmosfera superior para formar hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) e/ou fulerenos ( $C_{60}$ ) (BROWN; LEBRETON; WAITE, 2009). Moléculas que carregam nitrogênio também podem contribuir para a formação de (HAPs) e poderiam, assim, ser um componente importante de aerossóis. HAPs podem formar grandes agregados que tendem a afundar nas camadas atmosféricas mais baixas devido ao seu maior peso. O destino final de aerossóis é a precipitação sobre a

superfície onde aparecem para formar extensas dunas (LORENZ et al., 2008) e, talvez, outras características da superfície feitas de material orgânico (WAITE et al., 2008).

Na Tabela 3 estão resumidas algumas das principais características físico-químicas de Titã.

Tabela 3 - Propriedades de Titã.

Parâmetros físico-químicos		Referências
Distância média do sol (UA)	9,5	1
Raio (km)	2575	2
Densidade ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1,87	2
Pressão na superfície (bar)	1,5	6
Temperatura (K)	94	6
Composição	N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> Traços: C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , <sup>36</sup> Ar, HCN, CH <sub>3</sub> CN, CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H, C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> , HC <sub>3</sub> N, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> e H <sub>2</sub> O vapor.	3,4, 5

Fonte: [1] Bennett et al. (2013), [2] Jacobson et al. (2006), [3] Samuelson et al. (1983), [4] Niemann et al. (2005), [5] Cable et al. (2012), [6] Tyler et al. (1981).

## 2.5 Campo de radiação dos corpos gelados investigados nesta tese

Titã, Tritão, Plutão e outros objetos gelados do Sistema Solar exterior estão sujeitos ao efeito das mais variadas fontes de radiação presentes no espaço, tais como fótons solares (UV, UVE, raios-X, etc), íons e elétrons do vento solar e raios cósmicos (CRs). Além disso, os satélites de planetas externos, devido ao seu movimento na magnetosfera do seu próprio planeta, sofrem os efeitos de íons magnetosféricos (JOHNSON, 1990; HARTLE et al., 2006; BARATTA et al., 2008), dentre outras fontes de radiação.

Nos corpos localizados a distâncias médias de aproximadamente 40 UA, tal como Plutão e outros KBOs, fótons energéticos solares (UV aos raios-X moles (300 nm a 1 nm)) depositam fluxos de energias nesses ambientes com quantidades estimadas em  $4,1 \times 10^{13}$  eV  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Por comparação, os fluxos de raios cósmicos depositam valores da ordem de  $10^9$  eV  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Em Tritão (30 UA) e Titã (9,5 UA), estas fontes de radiação também desempenham grande papel no processamento dos gelos, com os raios cósmicos depositando energias na ordem de  $10^9$  eV  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  e os fótons solares depositando energias em torno de  $7,2 \times 10^{13}$  e  $7,3 \times 10^{14}$  eV  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  em Tritão e Titã, respectivamente. Os valores são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Estimativa dos fluxos de energia de fótons solares, partículas energéticas solares (PES) e de raios cósmicos galácticos (RCG) em corpos gelados investigados neste estudo.

	<sup>a</sup> Fótons solares (UV aos raios-X moles) (3,1 eV até 1,2 keV)	<sup>a</sup> PES (íons e elétrons) (MeV)	<sup>a, b</sup> RCG (íons e prótons) (MeV)
	Fluxo de energia total (eV cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Fluxo de energia total (eV cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Fluxo de energia total (eV cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
Plutão e outros KBOs (~ 40 UA)	~ 4,1 × 10 <sup>13</sup>	~ 4,2 × 10 <sup>8</sup>	~ 1 × 10 <sup>9</sup>
Tritão (~ 30 UA)	~ 7,2 × 10 <sup>13</sup>	~ 7,4 × 10 <sup>8</sup>	~ 1 × 10 <sup>9</sup>
Titã (~ 9,5 UA)	~ 7,3 × 10 <sup>14</sup>	~ 7,5 × 10 <sup>9</sup>	~ 1 × 10 <sup>9</sup>

<sup>a</sup> Valores nas condições de mínimo solar. <sup>b</sup> Fluxos estimados (Detalhes no texto).

Fonte: Bennett, Pirim e Orlando (2013).

Esses fluxos de energia de fótons e do vento solar são estimados considerando valores a 1 UA extraídos de Bennett, Pirim e Orlando (2013) e a dependência  $1/r^2$  (o fluxo de radiação cai com o quadrado da distância  $r$ ). Para os fluxos de energia de raios cósmicos, os quais são compostos de íons e prótons de energia extremamente alta (até 300 MeV), a dependência  $1/r^2$  não é aplicada, e um valor estimado é adotado no Sistema Solar exterior, onde o fluxo dessas partículas pode reagir até uma ordem de magnitude maior do que a 1 UA, como discutido pelos mesmos autores.

Embora o fluxo de energia de fótons nessas regiões do Sistema Solar exceda o fluxo de raios cósmicos, devido ao maior poder de penetração dos RC (têm maior energia), eles são a principal fonte de energia para o processamento de material de superfície, com uma contribuição menor de partículas carregadas do vento solar (CRUIKSHANK, 2015). Por outro lado, a interação de raios cósmicos com a camadas superficiais congeladas pode gerar UV secundários, os chamados fótons induzidos por raios cósmicos (CECCHI-PESTELLINI; AIELLO, 1992; WU et al., 2012). Estes fótons são gerados ao longo do intervalo de penetração e podem, subsequentemente, induzir fotólise de gelos a uma profundidade maior do que para fótons solares.

### 3 METODOLOGIA

*Nesta seção, apresentamos o procedimento experimental adotado nesta tese. A partir de experimentos em laboratório, tentamos reproduzir alguns processos físico-químicos presentes nos corpos astronômicos investigados nesta pesquisa. Os experimentos foram realizados pelo Professor Dr. Sergio Pilling e seus colaboradores no ano de 2013, no GANIL (França) e no LNL (Brasil), contando com o apoio da FVE/UNIVAP, CNPq, FAPESP (projetos JP 2009/18304-0, DR 2013/07657-5), CAPES-Cofecub (569/2007) e INCT-A.*

Como visto na seção 2, os corpos astronômicos do Sistema Solar exterior são submetidos ao campo de radiação ionizante, de modo que seriam necessárias diferentes fontes de radiação para reproduzir tal condição. Dessa forma, com o intuito de simular os efeitos da radiação ionizante (fótons solares, partículas energéticas e raios cósmicos) nos objetos astronômicos selecionados para este estudo (Titã, Tritão, Plutão, Eris e Makemake), dois laboratórios foram utilizados, um no Brasil e outro na França.

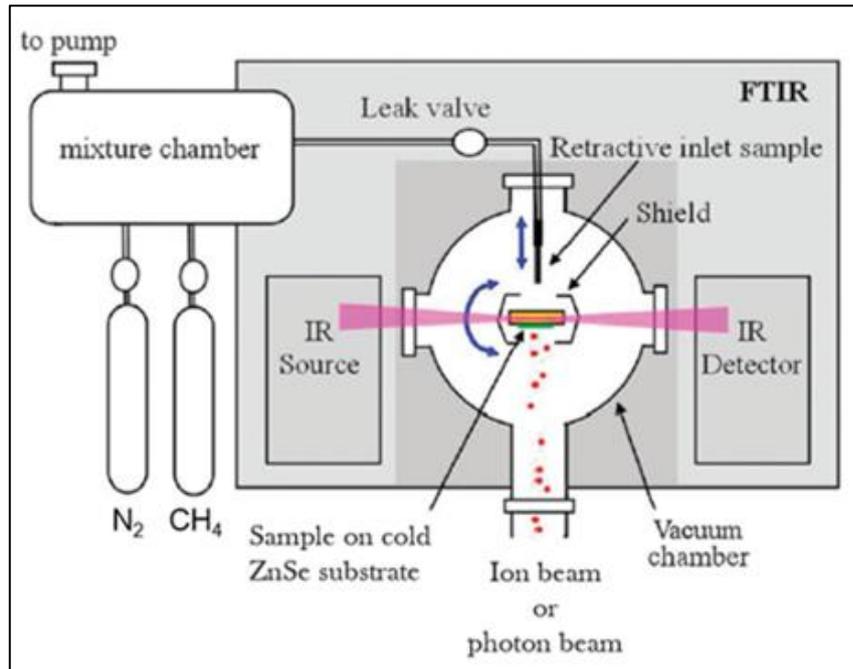
O experimento no Brasil utilizou a câmara experimental do Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia da Univap (LASA/UNIVAP), acoplada à linha de luz SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron/Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (LNL/CNPEM), em Campinas, SP. O objetivo desse experimento foi simular os efeitos da radiação solar e interestelar usando fótons ionizantes (energias de 6 eV até 2 keV). Na França, os experimentos aconteceram no laboratório *Grand Accélérateur National d'Ions Lourds* (GANIL), utilizando íons rápidos ( $^{16}\text{O}^{5+}$  15,7 MeV), de modo a simular os efeitos de íons de massa média ( $3 < Z < 11$ ) de partículas energéticas solares (PES), íons magnetosféricos e, principalmente, de Raios Cósmicos Galácticos (RCG).

Em ambos os laboratórios, o conjunto experimental foi bastante semelhante. As mudanças químicas nas amostras, como função do tempo de irradiação, foram monitoradas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As amostras foram produzidas em cada laboratório em uma câmara de preparação acoplada à câmara de irradiação. Em seguida, a amostra foi depositada sobre uma superfície limpa e transparente ao infravermelho, resfriada por um criostato. As amostras de gás tinham pureza superior a 99%.

A Figura 15 apresenta um diagrama esquemático da montagem experimental empregada para obtenção dos dados desta Tese. Como pode ser visto nessa figura, tanto o feixe de radiação, quanto o feixe de IR do espectrômetro interceptaram a amostra perpendicularmente. Os espectros de infravermelho foram obtidos pela rotação do substrato/amostra por 90 graus após cada dose de radiação. Como pode ser visto na mesma figura, o sistema criostato-amostra pode ser girado em 180° e fixado em três posições

diferentes para permitir (i) deposição de gás, (ii) medições dos espectros de infravermelho e (iii) irradiação. Os detalhes de cada conjunto experimental, bem como a metodologia empregada para quantificar e monitorar a evolução das amostras durante o curso de medições nos dois laboratórios são dados nas subseções seguintes.

Figura 15 - Ilustração da montagem experimental típica empregada nos experimentos descritos nesta tese de doutorado.



Fonte: Pilling et al. (2010).

### 3.1 Espectroscopia no infravermelho

A técnica de espectroscopia no infravermelho é de grande interesse no estudo aqui apresentado, porque permite a identificação das posições centrais das bandas associadas aos modos vibracionais de moléculas no infravermelho (IR), região do espectro eletromagnético que compreende comprimentos de onda maiores que os associados à luz visível (~380 - 780 nm) e menores do que os associados a micro-ondas (maiores que 1 mm) (HUDSON, 1969).

Muitos compostos que têm ligações covalentes, sejam orgânicos ou inorgânicos, absorvem radiação eletromagnética na região do infravermelho (PAVIA et al., 2010). A radiação IR faz com que os átomos ou grupos de átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno dessas ligações (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Essas frequências de vibração específicas correspondem a níveis de energia da molécula e, nesse

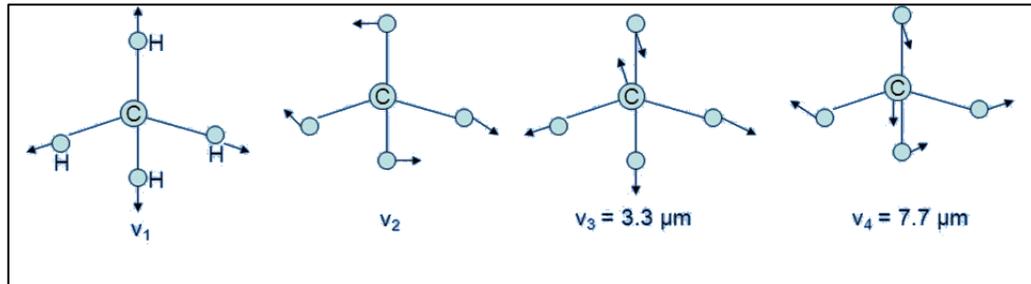
caso, são chamados de níveis vibracionais. Quando a molécula recebe radiação eletromagnética com exatamente a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz é absorvida.

No entanto, para que uma molécula apresente absorção IR, ela precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar devido a essa vibração. Porém, nem todas as ligações em uma molécula são capazes de absorver energia no infravermelho, mesmo que a frequência de radiação seja exatamente igual à do movimento vibracional. É o caso das moléculas que não possuem momento de dipolo permanente, como por exemplo,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ , etc., pois não possuem dipolo elétrico oscilante para acoplar-se ao campo eletromagnético da radiação incidente (PAVIA et al., 2010).

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais, ou estiramentos (*stretching*), e deformações angulares (*bending*). Os estiramentos são as alterações na distância internuclear dos átomos envolvidos, ou seja, aumento e diminuição dessa distância, alternadamente. Já as deformações angulares podem consistir de uma mudança no ângulo de ligação com um grupo de átomos ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao restante da molécula (FORATO et al., 2010). Os modos de vibração podem ser chamados pelos termos: estiramento (*stretch*) simétrico e assimétrico, tesoura (*scissoring*), balanço (*wag*), rotação (*rocking*), torção (*twist*) (PAVIA et al., 2010).

De acordo com Cantor e Schimmel (1980), o número de modos vibracionais de uma molécula é determinado de acordo com seus graus de liberdade de vibração. Por exemplo, uma molécula não linear (de  $n$  átomos) tem  $3n-6$  graus de liberdade vibracionais, já moléculas lineares apresentam  $3n-5$  graus de liberdade vibracionais (FORATO et al., 2010). Uma molécula de 5 átomos como o metano ( $CH_4$ ), por exemplo, apresenta 9 vibrações fundamentais, mas devido à forma altamente simétrica dessa molécula, 5 modos são degenerados e apenas dois dos modos de vibração fundamentais, definidos por  $\nu_3$  e  $\nu_4$ , interagem diretamente com luz infravermelha, como ilustra a Figura 16.

Figura 16 - Representação esquemática dos modos vibracionais fundamentais da molécula de CH<sub>4</sub>. Esta espécie molecular tem nove modos fundamentais de vibração. No entanto, devido à simetria dessa molécula, apenas os modos fundamentais  $\nu_3$  e  $\nu_4$  são ativos no IR, os outros 5 são degenerados. As flechas indicam o movimento dos átomos.



Fonte: Slideplayer, 2016.

### 3.1.1 Lei de Lambert-Beer

A técnica de espectroscopia no infravermelho utiliza a radiação passando através da amostra, em que parte da radiação é absorvida e parte atravessa sem ser absorvida. A relação entre a intensidade da radiação do IR incidente e transmitida é dada pela lei de Lambert-Beer (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002), que relaciona a absorção da luz (radiação eletromagnética em geral) com as propriedades do material pela qual a luz está passando, sendo dada por:

$$I(\nu) = I_0(\nu) e^{-\varepsilon(\nu)x} \quad (2.1)$$

em que  $I(\nu)$  é a intensidade de luz transmitida na frequência ( $\nu$ ),  $I_0(\nu)$  a intensidade da luz incidente na mesma frequência,  $\varepsilon(\nu)$  o coeficiente de absorção, que depende da frequência ( $\nu$ ), e  $x$  é o caminho óptico.

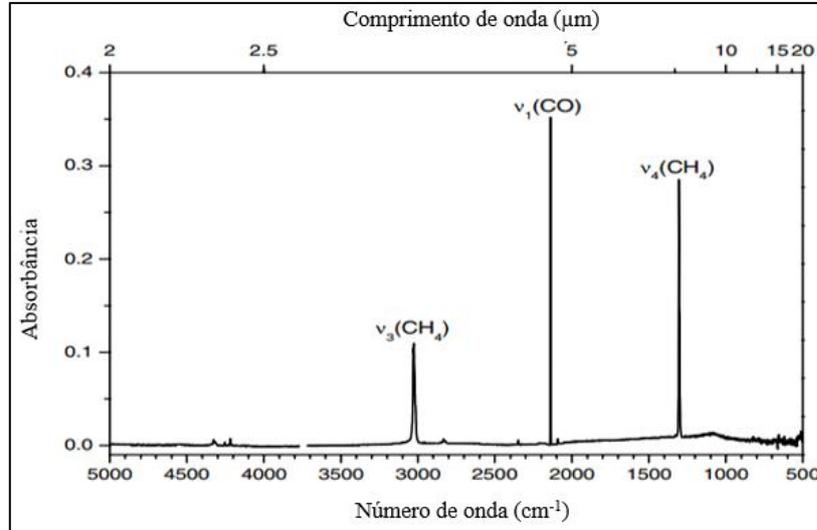
Nesse processo, as moléculas absorvem frequência de radiação IR equivalentes às suas frequências vibracionais naturais, e o espectro é obtido pela construção de um gráfico de intensidade (absorbância ou transmitância) versus o número de onda.

Nos experimentos típicos em Astroquímica em fase sólida, como os deste trabalho, utiliza-se um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier-FTIR (do inglês, *Fourier transform infrared spectroscopy*). O FTIR analisa os comprimentos de onda por um interferômetro. O interferograma é gerado pelo deslocamento de um espelho móvel e o espectro é obtido pela média da Transformada de Fourier de vários interferogramas. Quanto

maior é a quantidade de interferogramas, maior é a razão sinal ruído. O espectrômetro de infravermelho por Transformada de Fourier emite radiação infravermelha sobre a amostra de gelo, e o espectro resultante representa a absorção molecular ou transmissão, criando uma impressão digital única para cada molécula (ATIKINS; DE PAULA, 2009).

Nesses experimentos típicos, o espectro é representado em termos de absorbância no eixo vertical, por número de onda  $1/\lambda$  (em  $\text{cm}^{-1}$ ) no eixo horizontal. O número de onda pode ser definido como o número de comprimentos de onda por unidade de distância. A Figura 17 mostra um espectro de absorbância para uma amostra com  $\text{N}_2:\text{CH}_4:\text{CO}$  no intervalo entre  $5000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ , onde é possível ver duas bandas de absorção IR do  $\text{CH}_4$  nos modos de vibração ( $\nu_3$ ) e ( $\nu_4$ ), centrados por volta de  $3027 \text{ cm}^{-1}$  e  $1306 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. O modo de vibração  $\nu_1$  do CO também é visualizado.

Figura 17 - Espectro de absorbância entre 5000 e 500  $\text{cm}^{-1}$  para uma amostra com  $\text{N}_2:\text{CH}_4:\text{CO}$  irradiada com elétrons energéticos a 10 K. Dois perfis de banda fundamentais do  $\text{CH}_4$  ( $\nu_3$  a  $3025 \text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_4$  a  $1306 \text{ cm}^{-1}$ ) são mostrados. O modo de vibração  $\nu_1$  do CO também aparece no espectro.



Fonte: Kim, Kaiser (2012).

### 3.2 Experimento com fótons ionizantes (principalmente raios-X moles) a partir da fonte de luz Síncrotron no LNLS/CNPEM

A simulação dos efeitos da radiação solar e interestelar (fótons ionizantes, principalmente raios-X moles) sobre os gelos presentes nos ambientes dos objetos astronômicos investigados nesta pesquisa foi realizada nas instalações do LNLS/CNPEM, em Campinas-SP. O LNLS é o único laboratório na América Latina a possuir uma fonte de luz Síncrotron, um tipo de radiação não térmica, emitida por partículas relativísticas, como resultado da aceleração causada ao terem sua trajetória desviada, seja por origem mecânica, elétrica ou magnética. Essa radiação é várias ordens de grandeza mais intensa que a radiação produzida por fontes convencionais de raios-X, cobrindo uma ampla faixa espectral de energia, estendendo-se do infravermelho até os raios-X duros (KUNZ et al., 1979).

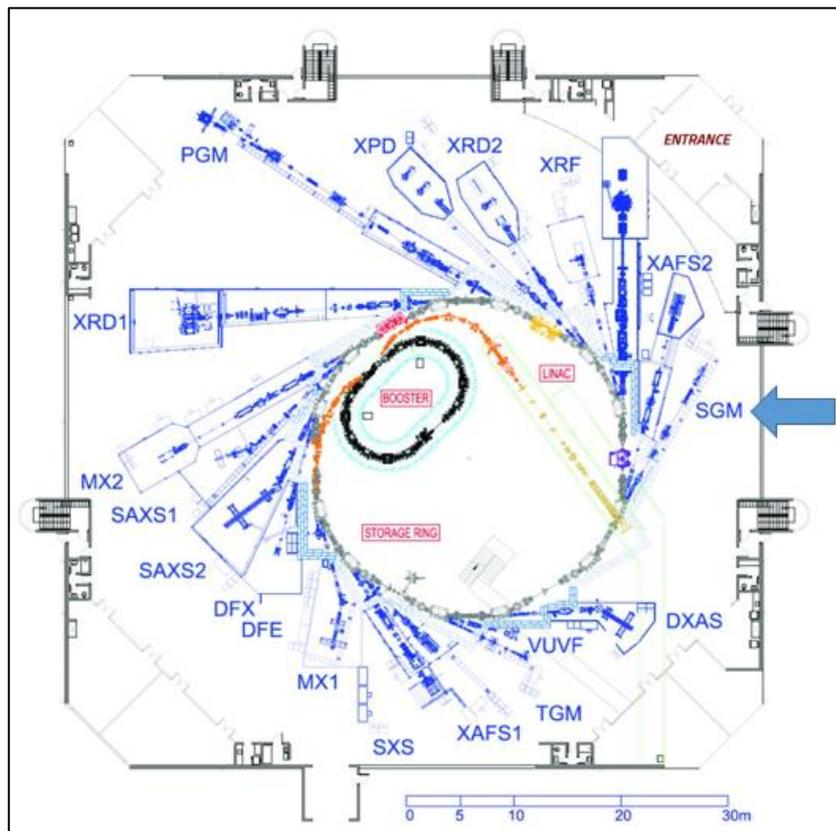
A radiação síncrotron pode ser produzida quando um elétron tem sua trajetória alterada por um campo magnético, provocando a emissão de tal radiação. A intensidade e frequência da radiação síncrotron estão diretamente relacionadas com a intensidade do campo magnético e à energia das partículas carregadas afetadas pelo campo. Por conseguinte, quanto mais forte for o campo magnético e quanto maior a energia das partículas, maior é a intensidade e a frequência da radiação emitida. Características da radiação síncrotron incluem ainda o alto grau de polarização, modo pulsado, elevado brilho da fonte, alto grau de

colimação da radiação, ambiente de ultra alto vácuo (um estrato do vácuo, caracterizado por pressões menores do que  $10^{-9}$  mbar) e feixe de alta estabilidade.

Em um laboratório que produz luz síncrotron, o anel de armazenamento de elétrons é a principal fonte desse tipo de radiação. Ele é mantido em ultra-alto vácuo, e os elétrons movem-se em seções retas, onde nas extremidades há dipolos magnéticos, de modo que, ao terem sua trajetória defletida, os elétrons emitem uma radiação eletromagnética tangente a curvatura deles, sendo extraída do anel por meio de linhas de luz, ou seja, as seções do anel onde há a emissão de radiação síncrotron, chegando à estação experimental chamadas de *beamlines* (LABORATÓRIO..., 2015).

Nesta Tese de doutorado, a linha de luz utilizada no LNLS/CNPEM foi a SGM (*Spherical Grating Monochromator*) que traduzida para o português significa "monocromador de grade esférica". Esta linha de luz foi desenvolvida para operar na região do ultravioleta até raios-X moles. A Figura 18 mostra uma representação esquemática das linhas de luz do LNLS no anel de armazenamento.

Figura 18 - Representação esquemática das *beamlines* do LNLS no anel de armazenamento. A seta indica a linha de luz que foi utilizada nos experimentos (SGM). Outras linhas de luz também são indicadas nesta figura, tais como a PGM ("Planar Grating Monochromator"), ou monocromador de grade planar, TGM ("Toroidal Grating Monochromator"), ou Monocromador de Grade Toroidal, entre outras linhas de luz. Para uma visão geral de todas essas *beamlines*



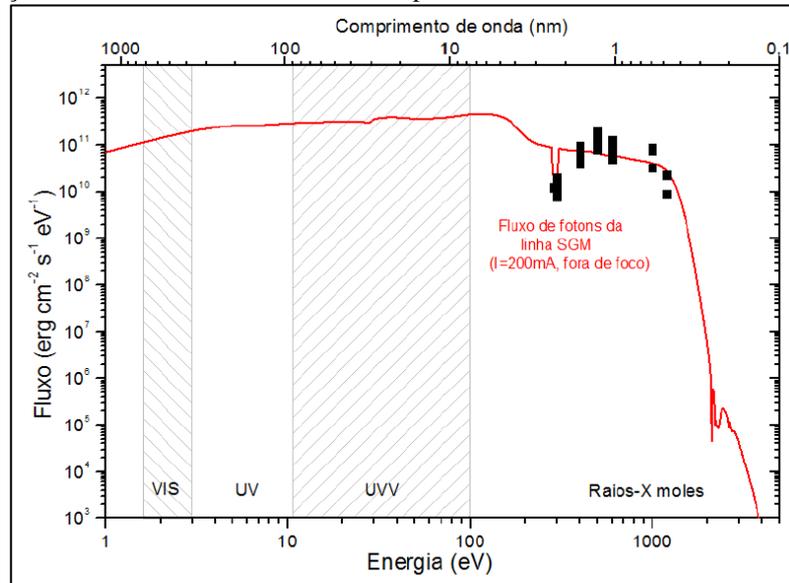
Fonte: Laboratório..., 2015.



### 3.2.1 Características do feixe de radiação utilizado no LNLS

O fluxo de fótons integrado da linha de luz SGM na faixa de banda larga (6 eV a 2000 eV) foi em torno de  $1,4 \times 10^{14}$  fótons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Considerando apenas o intervalo de 6 eV a 100 eV, o fluxo foi de aproximadamente  $4,0 \times 10^{13}$  fótons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Então, a parte de raios-X moles da linha de luz SGM corresponde a 72% do fluxo total de fótons e, em termos de energia, isso corresponde a, aproximadamente, 95% do fluxo de energia. A determinação do fluxo de fótons na amostra foi feita medindo o fluxo dessas partículas nas energias selecionadas de raios-X moles por um fotodiodo (AXUV-100, IRD Inc.) acoplado à câmara experimental, bem como empregando o software XOP/SHADOWVUI (<http://www.esrf.eu/computing/scientific/xop2.0>) para obter a emissão teórica na linha de luz, utilizando o fluxo medido a estas energias de fótons. A Figura 20 apresenta o fluxo na linha SGM em função da energia do fóton.

Figura 20 - Fluxo de fótons da linha SGM em função da energia do fóton (para corrente de 200 mA). Os quadrados sólidos são os valores medidos do fluxo dentro da câmara experimental em uma configuração de feixe monocromático. A linha sólida em vermelho é o modelo teórico do fluxo na linha SGM. Absorção em 290 eV é devido à contaminação com moléculas carbonáceas no espelho da linha de luz.



Fonte: Pilling, Bergantini (2015).

Nessa figura, é possível identificar diferentes domínios de fótons ionizantes em termos de energia (UV de ~3,3 a 6 eV; UVV (ultravioleta de vácuo) de 6 a 100 eV; raios-X moles > 100 eV), além do infravermelho próximo < ~ 3,3 eV. Para permitir que o feixe de fótons emitidos chegasse até à amostra com máximo fluxo, a fenda da linha de luz foi deixada completamente aberta ( $L = 620 \mu\text{m}$ ). O máximo de intensidade do fluxo está em torno de 100

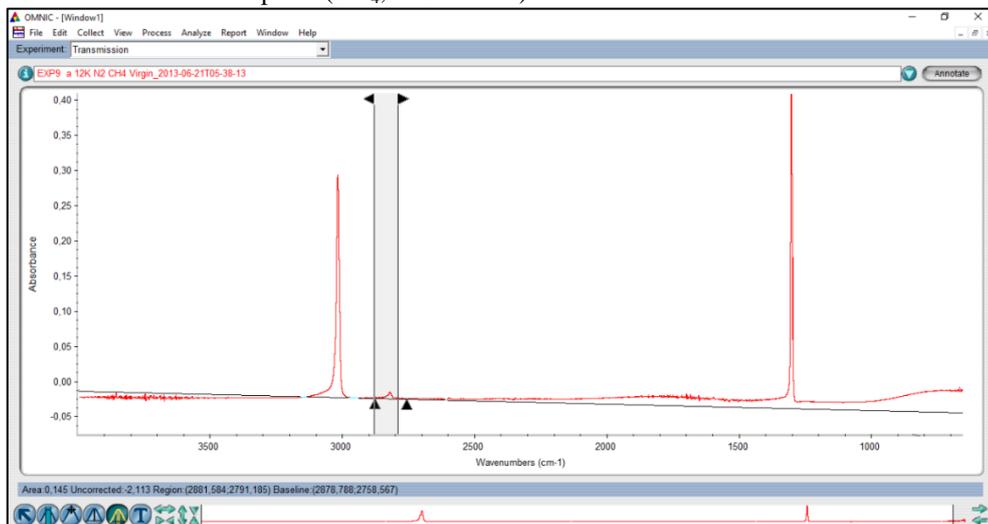
eV, o que corresponde a fronteira entre o ultravioleta extremo (UVE) e os raio-X moles. Mais detalhes sobre a determinação do fluxo de fótons na linha SGM podem ser obtidos em Pilling e Bergantini (2015).

Nesta metodologia, a mistura de gelo de  $N_2:CH_4$  foi irradiada a diferentes fluências, até  $8,7 \times 10^{18}$  fótons  $cm^{-2}$ . Análises químicas *in situ* da amostra foram feitas por um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, modelo Cary 630, Agilent Inc.) acoplado à câmara experimental. A faixa espectral coberta foi de 4000 a 600  $cm^{-1}$ , e a resolução de cada espectro adquirido foi de 2  $cm^{-1}$ .

Nas análises das amostras e quantificações dos dados obtidos nos experimentos, os softwares OMNIC (Thermo Scientific Inc.) e Origin (OriginLab Corp., versão 8.0) são de grande importância.

O programa OMNIC foi utilizado para fazer a análise inicial do espectro de infravermelho dos dados experimentais. Este software mostra a intensidade do sinal, em transmitância ou em absorbância, em função do número de onda, em  $cm^{-1}$ , ou do comprimento de onda, em  $\mu m$ . A Figura 21 mostra a tela de trabalho do OMNIC, onde há um exemplo para obtenção da área de uma banda de infravermelho da molécula de  $CH_4$ . O programa Origin foi usado fundamentalmente para gerar figuras relativas a esses dados experimentais, como na análise da evolução das densidades de coluna das espécies, nos cálculos das seções de choque de destruição e de formação de moléculas, e nas estimativas de abundâncias moleculares no espaço, entre outros.

Figura 21 - Tela de trabalho do software OMNIC, na qual um exemplo é ilustrado para o cálculo da área da banda de infravermelho de uma espécie ( $CH_4$ , a  $2821\text{ cm}^{-1}$ ).



Fonte: Autor.

### 3.2.2 Parâmetros físico-químicos do gelo irradiado

Resumidamente, uma amostra de  $N_2:CH_4$  (razão de abundância 95:5) foi feita por uma deposição lenta da mistura de gás sobre um substrato de ZnSe (seleneto de zinco) polido, o qual foi resfriado a 12 K por um criostato de ciclo fechado de hélio (ARS Inc., modelo CS204AB-450) para produzir um gelo amorfo dentro da câmara de alto vácuo. A mistura de gás foi depositada na câmara através de um tubo capilar de aço inoxidável, a poucos milímetros do alvo, por cerca de 5 minutos. A atmosfera dentro da câmara (pressão abaixo de  $3 \times 10^{-8}$  mbar) foi monitorada por um analisador de massa quadrupolar (MKS Inc., modelo e-Vision 2).

As áreas dos picos nos espectros infravermelho, obtidas através do programa OMINIC, são principalmente usadas para determinar a densidade de coluna molecular ( $N$ ), em unidades de moléculas por  $cm^2$ , utilizando a equação abaixo:

$$N = \frac{1}{B} \int \tau_\nu d\nu = \frac{2.3}{B} \int Abs_\nu d\nu = \frac{2.3}{B} A \quad [\text{moléculas cm}^{-2}], \quad (2.2)$$

em que  $B$  é a força da banda (ou coeficiente de absorção no infravermelho, em unidades de  $cm \text{ molécula}^{-1}$ ) de uma dada banda (ou modo de vibração específico),  $Abs_\nu = \log(I_0/I)$  a absorvância medida pelo espectrômetro FTIR, e  $A$  a absorvância integrada sobre uma dada banda no infravermelho.  $I_0$  e  $I$  são a intensidade da luz no infravermelho do FTIR antes e após atravessar a amostra dentro da câmara experimental, respectivamente (PILLING et al., 2010).

A composição da amostra antes da irradiação, em moléculas  $cm^{-2}$ , foi determinada medindo a área da banda do  $N_2$  a  $2328 \text{ cm}^{-1}$  (modo de vibração  $\nu_1$ ), que tem uma força de banda em torno de  $4,1 \times 10^{-22} \text{ cm molécula}^{-1}$  (BERNSTEIN; SANDFORD, 1999), e medindo a área da banda do  $CH_4$  a  $2821 \text{ cm}^{-1}$  (modo de vibração  $\nu_2 + \nu_4$ ), com força de banda em torno de  $3,38 \times 10^{-19} \text{ cm molécula}^{-1}$  (BRUNETTO et al., 2008). Dessa forma, o valor encontrado para a densidade de coluna inicial do  $N_2$  foi  $5,8 \pm 1,2 \times 10^{18} \text{ moléculas cm}^{-2}$ , e para o  $CH_4$  tal abundância foi cerca de  $3,1 \pm 0,6 \times 10^{17} \text{ moléculas cm}^{-2}$ . Esperam-se incertezas de 20% na medição das densidades das colunas no gelo devido à variação de linha de base e de limites de integração nas medidas de área da banda das espécies, bem como pela aplicação de forças de banda da literatura.

A espessura ( $d$ ) da amostra pode ser estimada a partir da seguinte equação:

$$d \sim \frac{N_0}{6,02 \times 10^{23}} \frac{M}{\rho} \times 10^4 \quad [\mu\text{m}] , \quad (2.3)$$

em que  $N_0$  é a densidade de coluna inicial do  $\text{CH}_4$  (moléculas  $\text{cm}^{-2}$ ),  $M$  sua massa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ ) e  $\rho$  é a densidade do gelo em unidades de  $\text{g cm}^{-3}$  (PILLING et al., 2011). Aqui, assumimos que a razão  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  (95:5) na câmara de preparação e na amostra congelada é aproximadamente a mesma, o que é válido para experimentos a temperaturas muito baixas, como é o presente caso. A densidade média ponderada assumida foi  $\sim 1,0 \text{ g cm}^{-3}$  para a mistura de gelo  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  (95:5), que foi obtida considerando a variação de valores encontrados na literatura, 1,027 e 0,94  $\text{g cm}^{-3}$  para a densidade de gelo  $\text{N}_2$  dada por Scott (1976) e Satorre et al. (2008), respectivamente, e os valores de 0,403  $\text{g cm}^{-3}$  (Brunetto et al., 2008) e 0,47  $\text{g cm}^{-3}$  (Satorre et al., 2008) para a densidade de gelo  $\text{CH}_4$ . Estes valores de densidade disponíveis na literatura são adequados como referência para a densidade de gelados amorfos. Note que Satorre et al. (2008) não observam variações da densidade para deposição à temperatura entre 10 e 35 K. Com estes parâmetros, no início da experiência a espessura da amostra foi cerca de  $2,8 \pm 0,5 \mu\text{m}$ .

A estimativa da profundidade de penetração média dos fótons ionizantes empregados foi derivada a partir da relação  $L = 1/\mu\rho$ , onde  $\mu$  é o coeficiente de absorção de massa dos raios-X (determinada principalmente pela seção de choque de absorção) e  $\rho$  é a densidade do material (GULLIKSON; HENKE, 1989). Assumindo a energia média de fótons de  $\sim 1 \text{ keV}$ , isso fornece uma profundidade de penetração em torno de  $3,0 \pm 0,6 \mu\text{m}$ , considerando o coeficiente de absorção de massa dos raios-X para o nitrogênio de  $\sim 3,31 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ , retirado da base de dados do NIST (<http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/>), e considerando uma densidade média da amostra de  $1,0 \text{ g cm}^{-3}$ .

A Tabela 5 lista alguns parâmetros físico-químicos da mistura de gelo processada pelos fótons, bem como alguns parâmetros do feixe ionizante empregado. A fluência (fótons  $\text{cm}^{-2}$ ) é o produto do fluxo pelo tempo de irradiação, e a fluência de energia ( $\text{eV cm}^{-2}$ ) é obtida multiplicando a fluência pela energia do projétil. A dose máxima depositada na camada de gelo, em  $\text{eV molécula}^{-1}$ , é calculada dividindo a fluência de energia máxima pela densidade de coluna no fim do experimento.

Tabela 5 - Parâmetros das amostras e do feixe de fótons ionizantes.  $N_{\text{inicial}}$  e  $N_{\text{final}}$  são as densidades de coluna inicial e final, respectivamente, do  $N_2$  e  $CH_4$ .

Parâmetros da amostra					
Amostra	Temperatura (K)	$N_{\text{inicial}} (N_2 + CH_4)$ (Moléculas $cm^{-2}$ )	Espessura inicial ( $\mu m$ )	$N_{\text{final}} (N_2 + CH_4)$ (Moléculas $cm^{-2}$ )	Espessura final ( $\mu m$ )
$N_2:CH_4$ (95:5)	12	$6,1 \pm 1,2 \times 10^{18}$	$\sim 2,8 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,6 \times 10^{18}$	$\sim 1,5 \pm 0,3$

Parâmetros do feixe ionizante				
Fluxo (Fótons $cm^{-2} s^{-1}$ )	Fluência final (Fótons $cm^{-2}$ )	* Fluência máxima de energia (eV $cm^{-2}$ )	Dose máxima (eV molec $^{-1}$ )	Profundidade de penetração ( $\mu m$ )
$1 \times 10^{14}$	$8,7 \times 10^{18}$	$8,7 \times 10^{21}$	$2,8 \pm 0,5 \times 10^3$	$\sim 3 \pm 0,6$

\* Considerando uma energia média dos fótons de 1000 eV (detalhes no texto).

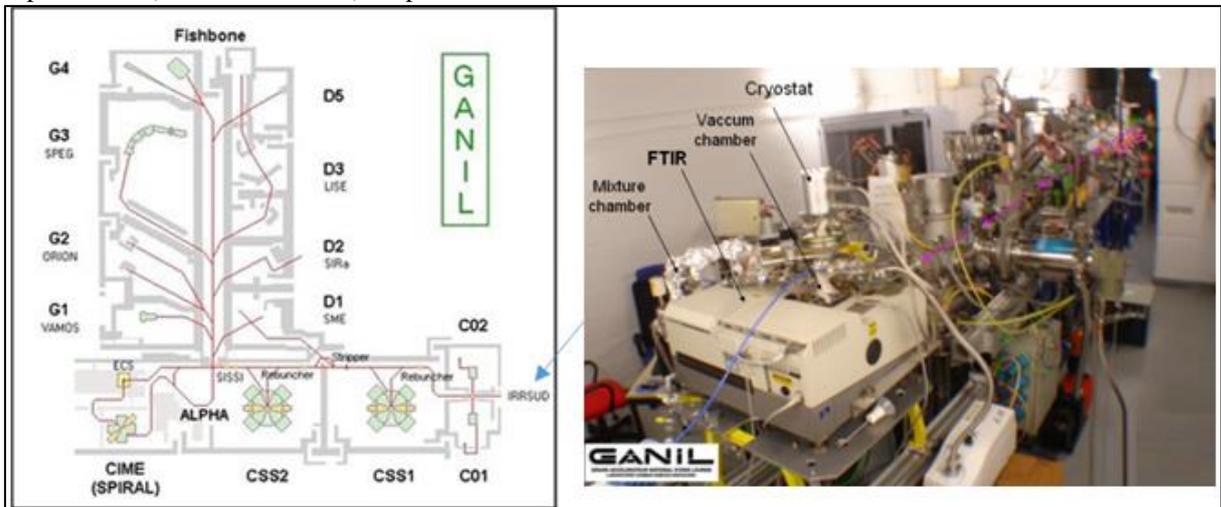
### 3.3 Íons rápidos no Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL)

Para simular os efeitos de raios cósmicos e partículas energéticas em corpos gelados do Sistema Solar exterior, as instalações experimentais do *Grand Accélérateur National d'Ions Lourds* (GANIL) foram utilizadas. Criado em 1975, com a primeira experiência ocorrendo em janeiro de 1983, o GANIL é o maior complexo de aceleradores da França e uma das maiores instalações de íons pesados da Europa, fornecendo feixes de íons pesados para diversas áreas, tais como Física Nuclear, Física Atômica, Astrofísica, Radiobiologia e irradiação de materiais.

A instalação do GANIL produz um amplo espectro de feixes de íons de alta intensidade e de massas, que varia de  $^{12}C$  ao  $^{232}U$ , acelerado até 96 MeV/A. O regime de aceleração encontra-se na utilização de três cíclotrons em linha: C01 ou C02, CSS1 e CSS2 (JACQUOT et al., 2005) como pode ser visto na Figura 22. Estes aceleradores e linhas de luz foram adaptados para transporte intenso de feixes de íons. Mais de 10 feixes de elementos do C ao Kr estão disponíveis, em um alcance superior a 1 kW e mais de 50 feixes de íons estáveis estão disponíveis a partir de fontes de íons desse complexo laboratório.

Nesta metodologia, a irradiação com os íons rápidos foi realizada com o uso da câmara de alto vácuo CASIMIR (sigla em inglês para *Chambre d'Analyse par Spectroscopie Infrarouge des Molécules IReadiées*), acoplada à linha experimental IRRSUD (do inglês, *Infrared radiation Sud*). O IRRSUD opera desde novembro de 2002 e dedica-se à irradiação de materiais e Radiobiologia, a energias de 1 MeV/A.

Figura 22 - a) Mapa do GANIL, mostrando os aceleradores e áreas experimentais. A seta na cor azul indica a linha experimental IRRSUD, que foi usada para os experimentos descritos aqui. b) fotografia do aparato experimental (câmara CASIMIR) acoplada na linha IRRSUD



Fonte: Jacquot et al. (2004), Gales (2010).

No GANIL, após a produção de um feixe de íons colimados, estes são levados a passarem por dispositivos cíclotrons e são acelerados a velocidades de aproximadamente 1/3 da velocidade da luz e guiados por campo magnéticos até atingir os gelos na câmara experimental, localizada na linha de baixas energias IRRSUD. Nesse laboratório, o principal instrumento utilizado para monitoramento das amostras e análise dos resultados foi também um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, marca Nicolet).

Para esta pesquisa, foram selecionados três experimentos no GANIL, com três diferentes amostras, e todas as amostras bombardeadas com um feixe de íons de oxigênio ( $^{16}\text{O}^{5+}$ ) com energia de 15,7 MeV, são elas:

- GANIL-EXP 1: Gelo de  $\text{CH}_4$  puro irradiado a 16 K;
- GANIL-EXP 2: Mistura de gelo  $\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2$  (98.2:1.5:0.2:0.1) irradiada a 16 K (gelo rico em  $\text{N}_2$ );
- GANIL-EXP 3: Mistura de gelo  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  (95:5) irradiada a 19 K.

No primeiro experimento (denominado por GANIL-EXP 1), o objetivo foi investigar os efeitos físico-químicos devido à interação de íons energéticos (vento solar, de partículas magnetosféricas e principalmente de raios cósmicos) incidindo em gelos de  $\text{CH}_4$  puro, presentes nas superfícies congeladas de corpos gelados do Sistema Solar exterior. No segundo experimento (GANIL-EXP 2), o objetivo foi investigar a interação de tais fontes de radiação em gelos ricos em  $\text{N}_2$  misturados com traços de outras espécies moleculares ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ ). No ultimo experimento (GANIL-EXP 3), contendo uma mistura de gelo com as duas espécies mais abundantes (nitrogênio e metano) presentes nos ambientes de Plutão, Tritão,

Titã, Éris e outros objetos gelados (como visto na seção 2), o objetivo foi comparar os resultados obtidos com aqueles de gelo de CH<sub>4</sub> puro irradiado e com o experimento de gelo rico em N<sub>2</sub> contendo traços de outras espécies, bem como fazer uma comparação com a amostra similar que foi irradiada com a banda larga de raios-X. Os parâmetros físico-químicos das amostras irradiadas são resumidos na Tabela 6.

As subseções a seguir descrevem o procedimento experimental para cada um desses experimentos realizados no GANIL.

### 3.3.1 Experimento com gelo de CH<sub>4</sub> puro (GANIL-EXP 1)

Nesse experimento, uma amostra de CH<sub>4</sub> puro foi depositada, perpendicularmente, na câmara experimental ( $2 \times 10^{-8}$  mbar) sobre um substrato limpo de ZnSe, previamente resfriado a 16 K por um criostato de ciclo fechado de hélio, para produzir um gelo amorfo. A transição de fase do metano (amorfo para cristalino), de acordo com Gerakines e Hudson (2015), ocorreria após cerca de 21 K. Portanto, em princípio, a amostra seria amorfa. No entanto, devido à grande espessura da amostra, pode ser que as camadas superiores tenham alguma fração de cristalinidade (devido à má condutividade térmica do gelo) no início do experimento. No entanto, mesmo se a amostra fosse parcialmente cristalina (em algum local), durante a irradiação ela se tornaria rapidamente amorfa devido a eventual ruptura da rede cristalina na presença do bombardeamento pelos íons (ver também PALUMBO, 2006; FAMÁ et al., 2010; PILLING et al., 2010; BODUCH et al., 2015; DARTOIS et al., 2015).

Durante a irradiação, o fluxo médio dos projéteis foi em torno de  $9 \times 10^9$  cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> e a fluência máxima de íons de  $1,1 \times 10^{14}$  íons cm<sup>-2</sup>. Os espectros de infravermelho por Transformada de Fourier foram coletados *in-situ*, antes e após diferentes fluências de irradiação. Cada espectro foi obtido de 5000-600 cm<sup>-1</sup> (2-16,7 μm), com uma resolução de 1 cm<sup>-1</sup>.

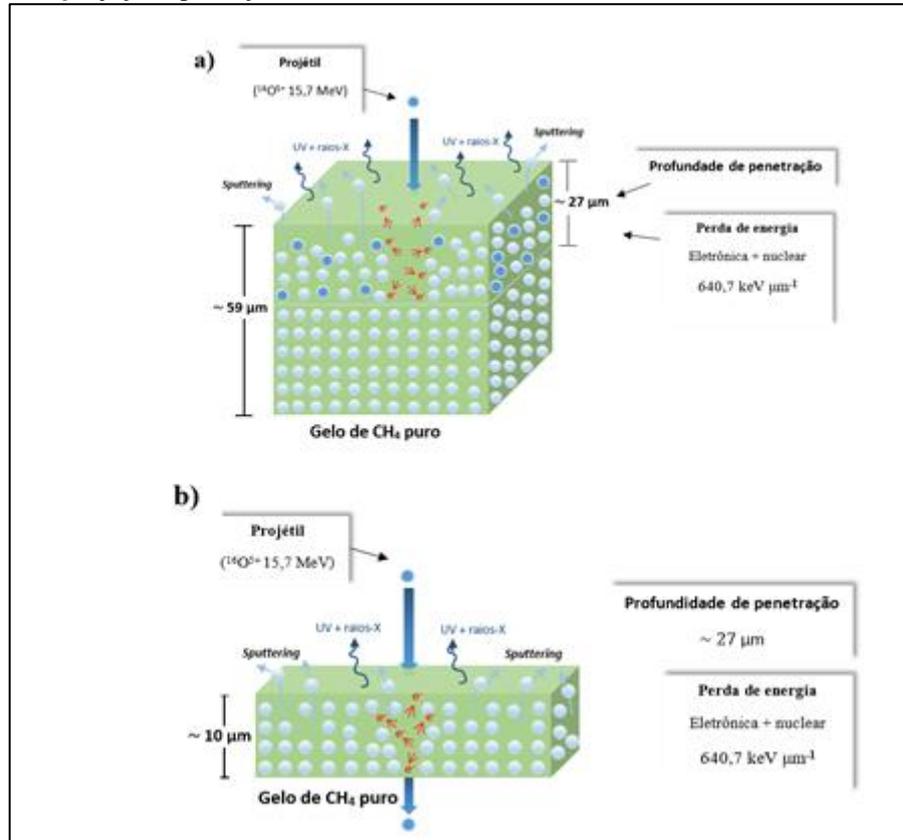
Para o cálculo da densidade de coluna do gelo de CH<sub>4</sub> puro neste experimento, a posição de banda escolhida foi a centrada a 2593 cm<sup>-1</sup> (modo de vibração 2ν<sub>4</sub>). A força de banda para esta característica do metano é cerca de  $1,9 \times 10^{-20}$  cm molecule<sup>-1</sup> (MEJÍA et al., 2013). Antes da irradiação, a densidade de coluna do gelo foi estimada em torno de  $9,7 \pm 1,9 \times 10^{19}$  moléculas cm<sup>-2</sup>. A espessura da amostra foi calculada considerando a massa molar do metano de 16,042 g mol<sup>-1</sup> e assumindo uma densidade média para o gelo de CH<sub>4</sub> de 0,44 g cm<sup>-3</sup>. Esta densidade média foi obtida a partir do valor de 0,403 g cm<sup>-3</sup> fornecido por Brunetto et

al. (2008) e pelo valor  $0,47 \text{ g cm}^{-3}$  (SATORRE et al., 2008). Estas densidades do gelo de metano encontradas na literatura são adequadas para uso como referência para gelo de  $\text{CH}_4$  amorfo.

A profundidade de penetração dos íons de oxigênio na amostra foi calculada pelo código SRIM (sigla em inglês para *Stopping and Ranges of Ions in Matter*). O código SRIM é uma coleção de pacotes de softwares que calculam muitas características do transporte de íons na matéria, tais como a perda de energia (eletrônica e nuclear) durante a penetração dos projéteis no alvo (ZIEGLER; BIRSACK; ZIEGLER, 2008). Por definição, o *stopping power* (“poder de frenagem”) de um material é igual à energia  $E$  depositada por unidade de comprimento ao longo do percurso  $x$  do projétil ( $S_e = -dE/dx$ ) (YARLAGADDA; ROBINSON; BRANDT, 1978).

O poder de penetração dos íons na amostra foi calculado em torno de  $27 \pm 5,4 \text{ } \mu\text{m}$ . Por outro lado, a espessura do gelo no início do experimento foi de  $59 \pm 12 \text{ } \mu\text{m}$ , e em torno de  $10 \pm 2 \text{ } \mu\text{m}$  no fim (que é menor do que o intervalo do projétil). Neste caso, o experimento tem um regime de perda de energia misto (bem evidente no início) com o *stopping power* eletrônico e nuclear acontecendo e os íons sendo implantados. No entanto, no fim do experimento, o regime eletrônico torna-se dominante, desde que a espessura do gelo é bem menor do que a profundidade de penetração dos íons, e a energia final do projétil é ainda alta nas camadas mais baixas da amostra. Isso implica que, na última parte do experimento, não temos implantação de oxigênio no gelo de  $\text{CH}_4$ , mas apenas no cristal de  $\text{ZnSe}$ . É importante considerar aqui que, como novas moléculas são produzidas, a espessura real da amostra no fim do experimento é uma soma de moléculas produzidas (filhas) e destruídas ( $\text{CH}_4$ ). Então, estamos considerando como espessura final da amostra aquela formada apenas com moléculas de  $\text{CH}_4$ . Isso é ilustrado na Figura 23, no início do experimento (Figura 23a), e no fim do experimento (Figura 23b).

Figura 23 - Ilustração do gelo de CH<sub>4</sub> irradiado com íons (15,7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup>) no início (a), e no final do experimento (b). Há um regime de perda de energia mista (eletrônica e nuclear) bem evidente no início. No final, o regime eletrônico torna-se dominante, uma vez que a espessura da amostra (considerando somente as moléculas de CH<sub>4</sub>) é bem menor do que a penetração dos íons. O efeito induzido no sólido por entrada de íons, tais como *sputtering* (ejeção), produção de elétrons secundários, etc., são indicados (detalhes no texto).



Fonte: Autor.

Dessa forma, alguns picos menores no espectro relacionados a moléculas de oxigênio, que poderiam ser atribuídas a moléculas produzidas pela reação do projétil de oxigênio, aqui são identificadas como contaminantes, devido ao gás residual na câmara de vácuo (por exemplo, H<sub>2</sub>O, CO, e CO<sub>2</sub>), que somam menos de 1% da abundância total. Apesar disso, não se descarta aqui a possibilidade de que pelo menos uma fração das novas espécies observadas contendo oxigênio (chamadas aqui de contaminantes), possam ter vindo através da implantação dos íons de oxigênio no gelo.

No início do experimento (altas camadas da amostra), a perda de energia eletrônica dos projéteis no gelo de CH<sub>4</sub> puro foi de  $640,1 \pm 128,0 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$ , ou  $423,1 \pm 84,6 \times 10^{-15} \text{ eV molecule}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , e a perda de energia nuclear correspondeu a  $0,66 \pm 0,13 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$ , ou  $0,43 \pm 0,08 \times 10^{-15} \text{ eV molecule}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . Como ilustrado nessa mesma figura (Figura 2.9b), as partículas energéticas quando interagem com o gelo podem liberar sua energia principalmente através da ionização e excitação de moléculas do alvo ao longo da trajetória do íon, criando elétrons secundários, fótons UV e raios-X. Neste processo,

íons, espécies atômicas e radicais também podem ser desorvidos da superfície. Devido à desexcitação atômica e nuclear, UV e raios-X moles podem ser também liberados a partir das altas camadas. Através da colisão nuclear (elástica) ou eletrônica (inelástica), a perda de energia é redistribuída entre as espécies presentes no alvo, causando deslocamentos de átomos de sua posição e a quebra de ligações moleculares, cuja recombinação pode levar à produção de novas espécies (BARATTA; LETO; PALUMBO, 2002; BODUCH et al., 2012).

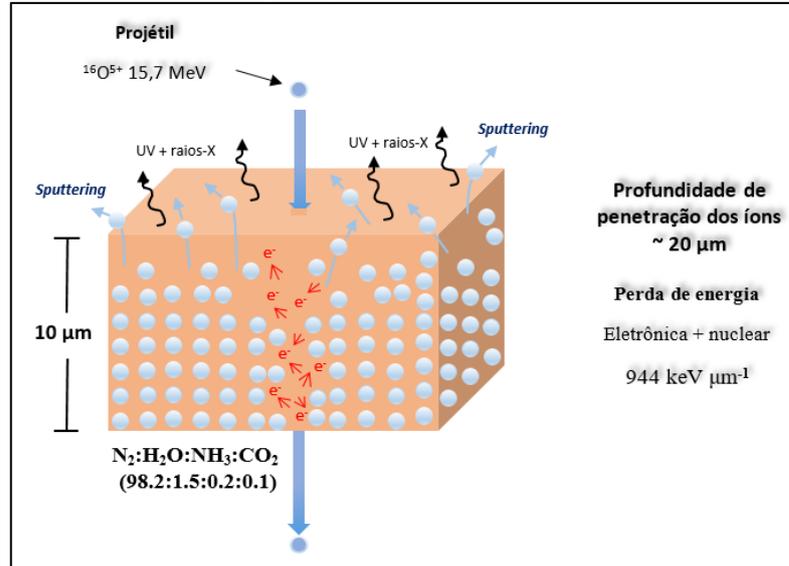
Nesta metodologia, a taxa de deposição foi estimada em  $\sim 0,03 \mu\text{m s}^{-1}$ , uma vez que o tempo de deposição foi de  $\sim 30$  min e a espessura de gelo de  $59 \mu\text{m}$ . Os parâmetros físico-químicos da amostra e do feixe de íons neste conjunto experimental são resumidos na Tabela 6, juntamente com outros experimentos realizados no GANIL.

### 3.3.2 Experimento com gelo rico em $\text{N}_2$ (GANIL-EXP 2)

Nesse conjunto experimental, uma mistura de  $\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2$  (razão de abundância 98.2:1.5:0.2:0.1) foi depositada dentro da câmara experimental (pressão de  $\sim 2 \times 10^{-8}$  mbar) no substrato de ZnSe, resfriado a 16 K, durante aproximadamente 15 minutos. Antes da irradiação, um espectro de infravermelho do gelo não irradiado foi coletado para comparação no fim.

Durante o experimento com os íons rápidos, o fluxo médio foi de  $8,0 \times 10^9$  íons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  e os espectros de infravermelho foram registrados em diferentes fluências de radiação. O valor calculado para a densidade de coluna da amostra rica em  $\text{N}_2$ , antes da irradiação, foi de  $2,1 \pm 0,4 \times 10^{19}$  moléculas  $\text{cm}^{-2}$ . A espessura da amostra foi estimada assumindo uma densidade média de cerca de  $\sim 1,0 \text{ g cm}^{-3}$  para o gelo de nitrogênio, obtida a partir do valor médio entre  $1,027 \text{ g cm}^{-3}$  (Scott 1976) e  $0,94 \text{ g cm}^{-3}$  (SATORRE et al., 2008). Assim, a espessura inicial e final da amostra foi cerca de  $10,0 \pm 2,0 \mu\text{m}$  e  $6,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$ , respectivamente, e a taxa de deposição estimada em torno de  $0,01 \mu\text{m s}^{-1}$ . A Figura 24 mostra uma ilustração esquemática do processamento da mistura de gelo rica em  $\text{N}_2$  pelos íons energéticos no início do experimento.

Figura 24 - Ilustração da mistura de gelo  $N_2:H_2O:NH_3:CO_2$  (98.2: 1.5: 0.2: 0.1) irradiada com íons energéticos (15,7 MeV  $^{16}O^{5+}$ ). De forma similar ao processamento do gelo de  $CH_4$  puro, os efeitos induzidos pela entrada de íons na amostra (sputtering, UV, raios-X, e produção de elétrons secundários, etc.) também são indicados.



Fonte: Autor.

A profundidade de penetração estimada para os íons rápidos neste experimento foi em torno de  $20,0 \pm 4,0 \mu m$ . Como isso é 2 vezes mais alto do que a espessura da amostra no início da irradiação, os íons atravessaram o gelo. Observe nessa figura que, diferentemente do experimento com o gelo de  $CH_4$  puro, a espessura inicial da amostra rica em nitrogênio foi bem menor do que a profundidade de penetração dos íons e, portanto, os íons atravessam o gelo já no início da irradiação.

Durante a penetração dos projéteis na amostra, a perda de energia eletrônica foi em torno de  $944 \pm 189 keV \mu m^{-1}$  ( $1662 \pm 332 \times 10^{-15} eV \text{ molécula}^{-1} cm^{-2}$ ) e a perda nuclear de  $0,95 \pm 0,19 keV \mu m^{-1}$  ( $0,43 \pm 0,07 \times 10^{-15} eV \text{ moléculas}^{-1} cm^{-2}$ ). Um resumo dos principais parâmetros físico-químicos da mistura de gelo rica em  $N_2$  é inserido na Tabela 6.

### 3.3.3 Experimento com o gelo misto $N_2:CH_4$ (95:5) a 19 K (GANIL-EXP 3)

Para este experimento, a amostra contendo  $N_2:CH_4$  na proporção 95:5 foi depositada na câmara de alto vácuo sobre um substrato de ZnSe polido e resfriado a 19 K por um criostato de ciclo fechado de hélio para produzir um gelo amorfo (ver discussão sobre gelo amorfo no experimento 1). Um espectro foi coletado antes do início da irradiação (gelo não irradiado) e, em seguida, novos espectros foram coletados. Durante os experimentos, a pressão na câmara foi em torno de  $4,0 \times 10^{-8} mbar$  e o fluxo médio dos íons de oxigênio foi ~

$7,0 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Os espectros de infravermelho, na faixa de  $4000 \text{ à } 600 \text{ cm}^{-1}$ , foram registrados a diferentes fluências, até  $6,0 \times 10^{13} \text{ íons cm}^{-2}$ .

A composição da mistura de nitrogênio e metano antes da irradiação (obtidas pela Equação 2.2), em moléculas  $\text{cm}^{-2}$ , foi determinada a partir das mesmas posições de bandas do  $\text{N}_2$  e do  $\text{CH}_4$  escolhidas no experimento com os fótons ionizantes, ou seja, a banda do nitrogênio a  $2328 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) e a banda do metano centrada a  $2821 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2 + \nu_4$ ). Com isso, a densidade de coluna inicial do  $\text{N}_2$  foi estimada em torno de  $2,7 \pm 0,5 \times 10^{19} \text{ moléculas cm}^{-2}$ , e a do  $\text{CH}_4$  foi cerca de  $1,4 \pm 0,3 \times 10^{18} \text{ moléculas cm}^{-2}$ .

A espessura da amostra no início do experimento (calculada pela Equação 2.3), foi cerca de  $13 \pm 2,6 \text{ } \mu\text{m}$ . Para esse cálculo, a densidade média ponderada utilizada foi de  $\sim 1,0 \text{ g cm}^{-3}$ , obtida considerando os valores  $1,027 \text{ g cm}^{-3}$  (Scott 1976) e  $0,94 \text{ g cm}^{-3}$  (SATORRE et al., 2008) para a densidade de gelo  $\text{N}_2$ , isto é, média  $\rho (\text{N}_2) = 0,98 \text{ g cm}^{-3}$ , e utilizando os valores de  $0,403 \text{ g cm}^{-3}$  (BRUNETTO et al., 2008) e  $0,47 \text{ g cm}^{-3}$  (SATORRE et al., 2008) para a densidade de gelo  $\text{CH}_4$ , média  $\rho (\text{CH}_4) = 0,44 \text{ g cm}^{-3}$ . Uma vez que os valores de densidade dos gelos de nitrogênio e metano disponíveis na literatura podem variar, a média ponderada adotada aqui (considerando a proporção de gelo), torna-se uma boa alternativa para minimizar erros.

A profundidade de penetração dos íons de oxigênio foi  $19,5 \pm 3,9 \text{ } \mu\text{m}$ . Considerando que a espessura da amostra no experimento é em torno de  $13 \pm 2,6 \text{ } \mu\text{m}$ , o projétil atravessou o gelo, processando toda a amostra. Aqui, a perda de energia eletrônica dos projéteis no gelo foi de  $928,0 \pm 185,7 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$ , ou  $1336,0 \pm 267,2 \times 10^{-15} \text{ eV molecule}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , três ordens de magnitude maior do que a perda de energia nuclear ( $0,98 \pm 0,19 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$ , ou  $1,40 \pm 0,28 \times 10^{-15} \text{ eV molecule}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ).

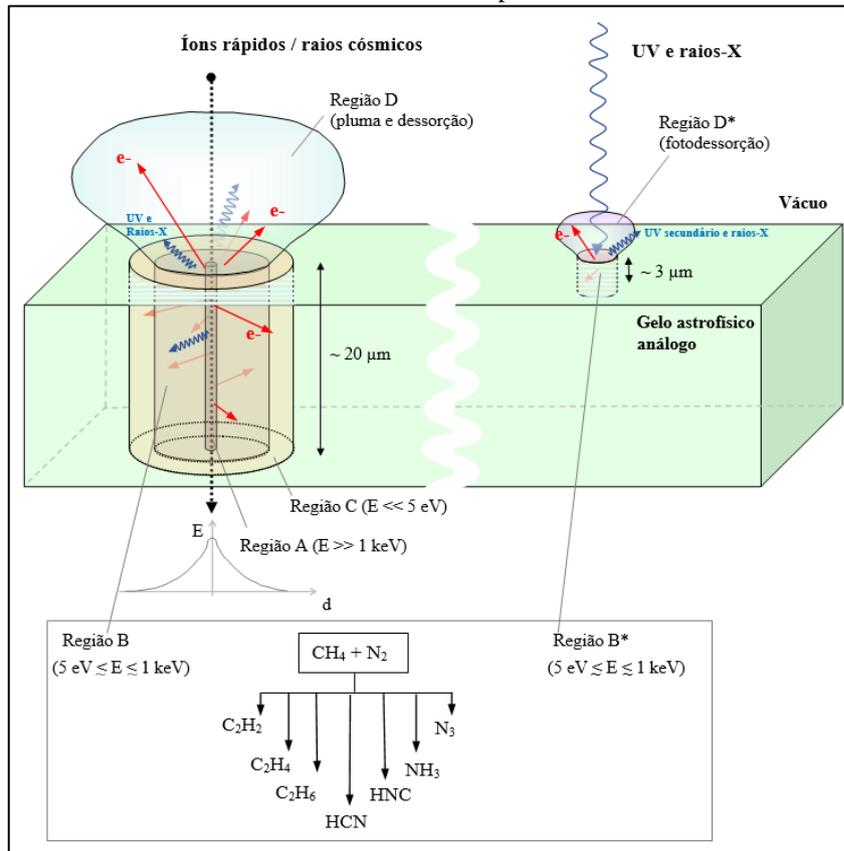
A taxa de deposição da amostra foi estimada em cerca de  $0,02 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$ , uma vez que o tempo de deposição foi de 11,5 minutos.

### **3.4 Comparação dos diferentes domínios do processamento físico-químico de gelos $\text{N}_2:\text{CH}_4$ (95:5) irradiado com íons energéticos e com fótons ionizantes**

A energia fornecida pela entrada de íons de oxigênio rápidos e a energia liberada durante a penetração de fótons ionizantes levam a diferentes domínios de processamento físico-químico dentro da amostra congelada, como ilustrado na Figura 25. Basicamente, eles produzem regiões de processos físico-químicos distintos no alvo devido à energia depositada.

Por exemplo, no caso do bombardeamento por íons, é possível identificar quatro regiões distintas. **Região A:** uma pequena região em forma de cilindro por onde passa o projétil, em que a energia liberada é extremamente alta ( $E \gg 1 \text{ keV}$ ), com íons pesados completamente ionizados, podendo ocorrer destruição de moléculas; **região B:** região de ionização/dissociação em volta da região A, em que a energia não é suficiente ( $1 \text{ keV} \geq E \geq 5 \text{ eV}$ ) para atomizar o alvo, mas induz rupturas de ligações (dissociação) e ejeção eletrônica no alvo (ionização). Elétrons primários e, subsequentemente, elétrons secundários são fontes de entrada de energia para reações químicas dentro dessa região. Após o bombardeamento com íons, as moléculas dentro desta região podem ser convertidas em radicais que podem reagir para produzir novas espécies, tais como  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HNC}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{CCCN}$ , entre outras;

Figura 25 - Diagrama esquemático das diferentes regiões físico-químicas em volta da trajetória de íons e fótons durante o processamento do  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  (95:5) por íons ( $15,7 \text{ MeV } ^{16}\text{O}^{5+}$ ) e fótons (principalmente raios-X moles até  $2 \text{ keV}$ ). Moléculas filhas selecionadas comum em ambos os experimentos são também ilustradas.



Fonte: Autor.

**Região C:** região de alterações morfológicas, estando mais longe da trajetória do íon e onde pouca energia está disponível ( $E \ll 5 \text{ eV}$ ). Nesta região, somente alterações morfológicas são induzidas na amostra astrofísica congelada, tais como mudança na estrutura

crystalina e ruptura de ligações intermoleculares; **região D**: uma região em forma de pluma fora da superfície que contém espécies atômicas e iônicas ejetadas, radicais e aglomerados removidos da amostra. Algumas reações em fase gasosa podem ocorrer dentro dessa região, dependendo do número, densidade e energia dos fragmentos (PORTUGAL, 2014).

Ainda na mesma figura, no caso do bombardeamento por UV e raios-X (parte da direita), duas regiões distintas em termos de processos físico-químicos podem ser identificadas no caso da interação com fótons. **Região B\***: região de fotoionização/fotodessorção, onde rupturas de ligações (dissociação) e ejeção de elétrons (fotoionização) ocorrem; **região D\***, uma região em forma de pluma fora da superfície que contém produtos de fotodessorção, por exemplo, espécies iônicas e atômicas ejetadas, radicais e moléculas ejetadas via mecanismos similares ao processo de *sputtering* da amostra (menos nítida do que no caso de bombardeamento por íons). Ao contrário do experimento de bombardeamento com íons, aglomerados moleculares não são esperados para desorver (termo em físico-química que significa remover) a partir da superfície.

A Tabela 6 resume as características das amostras e as propriedades do feixe de íons para os três experimentos realizados no Ganil.

Tabela 6 - Parâmetros das amostras e do feixe de íons empregado nos experimentos do GANIL.  $N_{\text{inicial}}$  e  $N_{\text{final}}$  significam densidade de coluna inicial e final, respectivamente, e T significa temperatura.

Parâmetros das amostras						
	Gelo	T (K)	$N_{\text{inicial}}$ (molec cm <sup>-2</sup> )	Espessura inicial (μm)	$N_{\text{final}}$ (molec cm <sup>-2</sup> )	Espessura final (μm)
GANIL-EXP 1	CH <sub>4</sub> puro	16	$9,7 \pm 1,9 \times 10^{19}$	59 ± 12	$1,6 \pm 0,3 \times 10^{19}$	10 ± 2
GANIL-EXP 2	N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O:NH <sub>3</sub> :CO <sub>2</sub> (98,2: 1,5: 0,2: 0,1)	16	$2,1 \pm 0,4 \times 10^{19}$	10,0 ± 2,0	$1,2 \pm 0,2 \times 10^{19}$	6,0 ± 0,2
GANIL-EXP 3	N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (95:5)	19	$2,8 \pm 0,6 \times 10^{19}$	13,0 ± 2,6	$1,2 \pm 0,2 \times 10^{19}$	5,1 ± 1,0
Parâmetros do feixe de íons						
	Fluxo médio (íons cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Fluência final (íons cm <sup>-2</sup> )	Fluência de energia máxima (eV cm <sup>-2</sup> )	Dose depositada (eV molec <sup>-1</sup> )	Penetração (μm)	
GANIL-EXP 1	$9 \times 10^9$	$1,1 \times 10^{14}$	$1,7 \times 10^{21}$	$1,02 \pm 0,20 \times 10^2$	27,0 ± 5,4	
GANIL-EXP 2	$8 \times 10^9$	$1,0 \times 10^{15}$	$1,6 \times 10^{20}$	$1,3 \pm 0,3 \times 10^1$	20 ± 4	
GANIL-EXP 3	$7 \times 10^9$	$6,0 \times 10^{13}$	$9,4 \times 10^{20}$	$7,8 \pm 1,6 \times 10^1$	19,5 ± 3,9	

Fonte: Autor.

## 4 IRRADIAÇÃO DO GELO DE CH<sub>4</sub> PURO E AMORFO COM ÍONS ENERGÉTICOS RÁPIDOS

*Nesta seção, serão apresentados os resultados do gelo de CH<sub>4</sub> puro irradiado com íons energéticos (15,7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup>) e as discussões sobre os efeitos provocados por esses agentes no gelo estudado, os quais têm implicações para ambientes do Sistema Solar exterior ricos em gelo de metano. Estes resultados foram publicados pela revista *Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP)*, que tem *Qualis/Capes* avaliado como A2. Referência: VASCONCELOS et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 19, p. 12845–12856, 2017.*

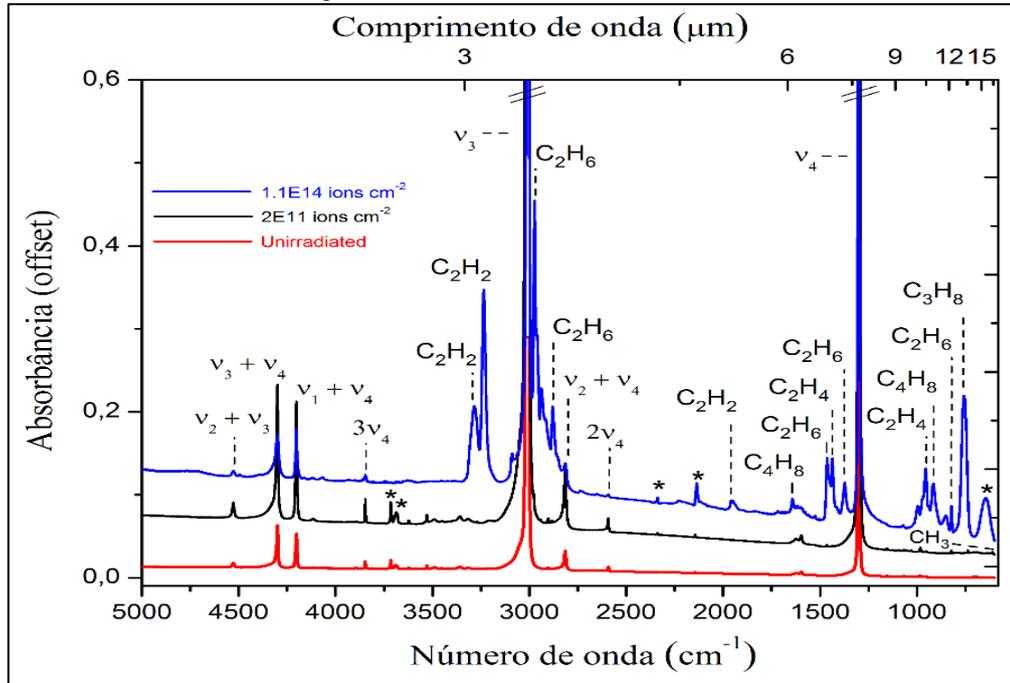
### 4.1 Evolução do espectro de infravermelho

A Figura 26 mostra o espectro IR do gelo de CH<sub>4</sub> puro e amorfo a 16 K, antes e depois do processamento com íons rápidos (15,7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup>). As espécies moleculares relacionadas com as principais características IR são indicadas. Assinaturas vibracionais são comparadas com os valores da literatura na Tabela 7. Duas bandas do CH<sub>4</sub>, o modo de vibração  $\nu_4$  a 1300 cm<sup>-1</sup>, e o modo  $\nu_3$  a 3009 cm<sup>-1</sup>, dominam o espectro. Novas características IR dominantes são devido a moléculas de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. Alguns picos menores são identificados como contaminantes, devido ao gás residual na câmara de vácuo (principalmente H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub>). Não houve formação de contaminantes contendo nitrogênio.

### 4.2 Identificação de bandas IR do CH<sub>4</sub>

Outras onze bandas do metano também foram identificadas, além das já mencionadas bandas centradas a 1300 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_4$ ) e 3009 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3$ ). O modo  $\nu_2$  é identificado a 1528 cm<sup>-1</sup>, enquanto o modo  $2\nu_4$  aparece a 2593 cm<sup>-1</sup> e em torno de 2651 cm<sup>-1</sup>. Cinco bandas de combinação vibracional também são identificadas,  $\nu_2 + \nu_4$  a 2815 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_2 + 2\nu_4$  por volta de 4115 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_1 + \nu_4$  a 4203 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_3 + \nu_4$  a 4300 cm<sup>-1</sup> e  $\nu_2 + \nu_3$  em torno de 4528 cm<sup>-1</sup>. O modo de vibração  $\nu_1$  é observado a 2902 cm<sup>-1</sup>, enquanto o modo  $3\nu_4$  é centrado a 3845 cm<sup>-1</sup> e 3890 cm<sup>-1</sup>.

Figura 26 - Espectros de infravermelho do gelo de CH<sub>4</sub> puro a 16 K, antes e após irradiação com íons energéticos (15,7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup>). A linha em vermelho é o espectro antes da irradiação, e linhas em preto e em azul são os espectros a mais baixa ( $2 \times 10^{11}$  íons cm<sup>-2</sup>) e mais alta ( $1,1 \times 10^{14}$  íons cm<sup>-2</sup>) fluências de radiação, respectivamente. Posições e identificação de novas características são também mostradas (ver Tabela 3.1). \* Indica bandas IR de contaminantes do gás residual (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO).



Fonte: Autor.

#### 4.3 Identificação de bandas IR associadas às novas espécies moleculares durante o bombardeamento com os íons rápidos (CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)

O espectro de infravermelho do gelo bombardeado pelos íons rápidos também apresentou novas espécies moleculares, tais como CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> e CH<sub>3</sub>, que são identificadas e comparadas com os valores da literatura na Tabela 7. Entre as várias bandas desses hidrocarbonetos identificadas, aquelas com maior abundância foram selecionadas para quantificações nesta pesquisa. Acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), e radical metil (CH<sub>3</sub>) foram selecionados via banda  $\nu_3$  a  $3237\text{ cm}^{-1}$ , banda  $\nu_7$  em torno de  $952\text{ cm}^{-1}$ , banda  $\nu_{11}$  a  $821\text{ cm}^{-1}$ , e banda  $\nu_2$  por volta de  $608\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Estas bandas IR selecionadas estão de acordo com as posições de pico registradas na literatura (BARROS et al., 2011; MEJÍA et al., 2013; MOORE E HUDSON, 2003, GERAKINES et al., 1996; BENNETT et al. 2006; KAISER E ROESSLER, 1998). A banda selecionada a  $913\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao buteno (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>). Por comparação, esta banda do C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> também foi identificada após irradiação de gelo de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> amorfo a 10 K por KIM et al. (2010).

Tabela 7 - Posições das bandas detectadas com as correspondentes assinaturas em comparação com valores da literatura.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Comprimento de onda ( $\mu\text{m}$ )	Assinatura	Referência para a atribuição da banda
608	16,44	$\text{CH}_3$ ( $\nu_2$ )	2, 7
736	13,58	$\text{C}_2\text{H}_2$ ( $\nu_5$ )	2, 7
753	13,28	$\text{C}_3\text{H}_8$ ( $\nu_5$ )	2, 4
792	12,62	$\text{C}_2\text{H}_2$ ( $\nu_5$ )	9
821	12,18	$\text{C}_2\text{H}_6$ ( $\nu_{12}$ )	2, 4, 7
847	11,80	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	7
913	10,95	$\text{C}_4\text{H}_8$	8, 10
952	10,50	$\text{C}_2\text{H}_4$ ( $\nu_7$ )	2, 7, 8
996	10,04	$\text{C}_4\text{H}_8$	8
1300	7,692	$\text{CH}_4$ ( $\nu_4$ )	7, 11
1375	7,27	$\text{C}_2\text{H}_6$ ( $\nu_6$ )	2, 6
1386	7,21	$\text{C}_2\text{H}_2$ ( $\nu_4 + \nu_5$ )	1, 7
1436	6,96	$\text{C}_2\text{H}_4$ ( $\nu_{12}$ )	2, 6
1463	6,83	$\text{C}_2\text{H}_6$ ( $\nu_{11}$ )	1, 3
1528	6,54	$\text{CH}_4$ ( $\nu_2$ )	6, 11
1642	6,09	$\text{C}_4\text{H}_8$	8
1949	5,13	$\text{C}_2\text{H}_2$ ( $\nu_2$ )	12
1958	5,10	$\text{C}_2\text{H}_2$ ( $\nu_2$ )	7
2017	4,95	?	7
2040	4,90	$\text{C}_3$ ( $\nu_3$ )	13
2190	4,56	?	
2360	4,23	?	
2593	3,85	$\text{CH}_4$ ( $2\nu_4$ )	6, 11
2651	3,77	$\text{CH}_4$ ( $2\nu_4$ )	7
2740	3,64	$\text{C}_2\text{H}_6$ ( $\nu_2 + \nu_6$ )	8
2815	3,55	$\text{CH}_4$ ( $\nu_2 + \nu_4$ )	6
2883	3,46	$\text{C}_2\text{H}_6$ ( $\nu_5$ )	1, 6
2902	3,44	$\text{CH}_4$ ( $\nu_1$ )	6, 11
2915	3,43	$\text{C}_2\text{H}_6$ ( $\nu_8 + \nu_{11}$ )	1, 6

Tabela 3.1 (continuação)

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Comprimento de onda ( $\mu\text{m}$ )	Assinatura	Referência para a atribuição da banda
2941	3,40	$\text{C}_2\text{H}_6$ ( $\nu_8 + \nu_{11}$ )	2, 3
2962	3,37	$\text{C}_3\text{H}_8$ ( $\nu_1$ )	1, 12
2975	3,36	$\text{C}_2\text{H}_6$ ( $\nu_{10}$ )	2, 4
3009	3,32	$\text{CH}_4$ ( $\nu_3$ )	5, 11
3093	3,23	$\text{C}_2\text{H}_4$ ( $\nu_9$ )	3, 6

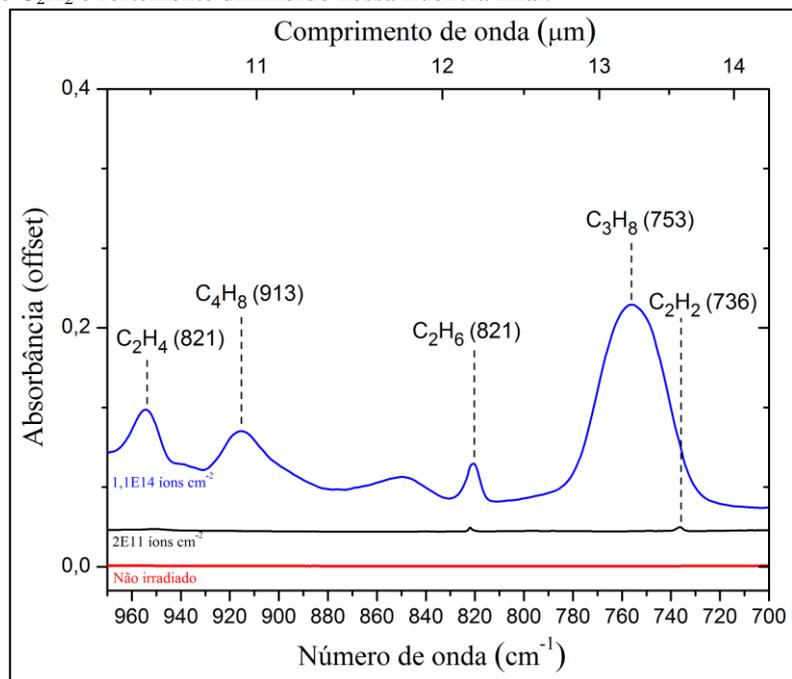
3237	3,08	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ( $\nu_3$ )	2, 9
3270	3,05	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ( $\nu_3$ )	2, 7
3311	3,02	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	9
3394	2,94	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ( $\nu_2 + 2\nu_5$ )	9
3420	2,92	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ( $\nu_2 + 2\nu_5$ )	9
3845	2,60	CH <sub>4</sub> ( $3\nu_4$ )	6, 7
3890	2,57	CH <sub>4</sub> ( $3\nu_4$ )	7
4070	2,45	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ( $\nu_1 + \nu_5$ )	9
4115	2,43	CH <sub>4</sub> ( $\nu_2 + 2\nu_4$ )	5, 6
4165	2,40	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	8, 14
4203	2,37	CH <sub>4</sub> ( $\nu_1 + \nu_4$ )	1, 6
4300	2,32	CH <sub>4</sub> ( $\nu_3 + \nu_4$ )	1, 5
4394	2,27	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	8
4436	2,25	?	
4496	2,22	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	14
4528	2,20	CH <sub>4</sub> ( $\nu_2 + \nu_3$ )	5, 6

Referência para atribuição da banda. [1] de Barros et al. (2011); [2] Mejía et al. (2013), [3] Moore e Hudson (2003), [4] Gerakines et al. (1996), [5] Brunetto et al. (2008), [6] Bennett et al. (2006), [7] Kaiser e Roessler (1998), [8] Kim et al. (2010), [9] Hudson, Ferrante e Moore (2014), [10] Gallinella e Cadioli (1997), [11] Bennett e Kaiser (2007), [12] Moore e Hudson (1998), [13] Seperuelo Duarte et al. (2010), [14] Hudson, Gerakines e Moore (2014).

A banda em torno de  $753\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, modo de vibração  $\nu_5$  (BARROS et al., 2011; MEJÍA et al., 2013; GERAKINES; SCHUTTE.; EHRENFREUND, 1996). Observe que, na literatura, muitas bandas de hidrocarbonetos são assinadas na região do espectro de infravermelho na faixa de  $720\text{ cm}^{-1}$  e  $790\text{ cm}^{-1}$ . Por exemplo, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> a  $731\text{ cm}^{-1}$  (COMEFORD; GOULD, 1960, KIM et al., 2010), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> a  $736\text{ cm}^{-1}$ ,  $746\text{ cm}^{-1}$ ,  $761\text{ cm}^{-1}$ ,  $769\text{ cm}^{-1}$ ,  $770\text{ cm}^{-1}$  e  $792\text{ cm}^{-1}$  (COMEFORD; GOULD, 1960, BENNETT et al., 2007; KIM et al., 2010; HUDSON; FERRANTE; MOORE, 2014). É possível que haja uma contribuição de algumas dessas bandas aparecendo em torno de  $750\text{ cm}^{-1}$ . No entanto, a maior contribuição para esta banda é comumente atribuída ao C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, como foi discutido previamente por Comeford e Gould (1960), Gerakines, Schutte e Ehrenfreund (1996) e Moore e Hudson (2003).

No regime de mais baixas fluências, o propano, o etileno e o buteno não são identificados, como pode ser verificado nos espectros da Figura 27, registrados na mais baixa fluência ( $2 \times 10^{11}$  íons  $\text{cm}^{-2}$ ) e na mais alta fluência ( $1,1 \times 10^{14}$  íons  $\text{cm}^{-2}$ ). No entanto, com o aumento da radiação, estas espécies são produzidas e, como observado na mesma figura, na mais alta fluência de íons ainda apresentam um pico bem definido. Por outro lado, a produção da molécula C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> é fortemente diminuída na mais alta fluência.

Figura 27- Ampliações de uma região ( $700\text{ cm}^{-1}$  a  $970\text{ cm}^{-1}$ ) do espectro de infravermelho do gelo de  $\text{CH}_4$  puro a 16 K, antes (linha vermelha) e após irradiação (linhas preta e azul) com assinaturas de alguns hidrocarbonetos selecionados nesta pesquisa. Propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) apresenta um pico bem definido na mais alta fluência ( $1,1 \times 10^{14}$  íons  $\text{cm}^{-2}$ ), enquanto  $\text{C}_2\text{H}_2$  é fortemente diminuído nessa fluência final.

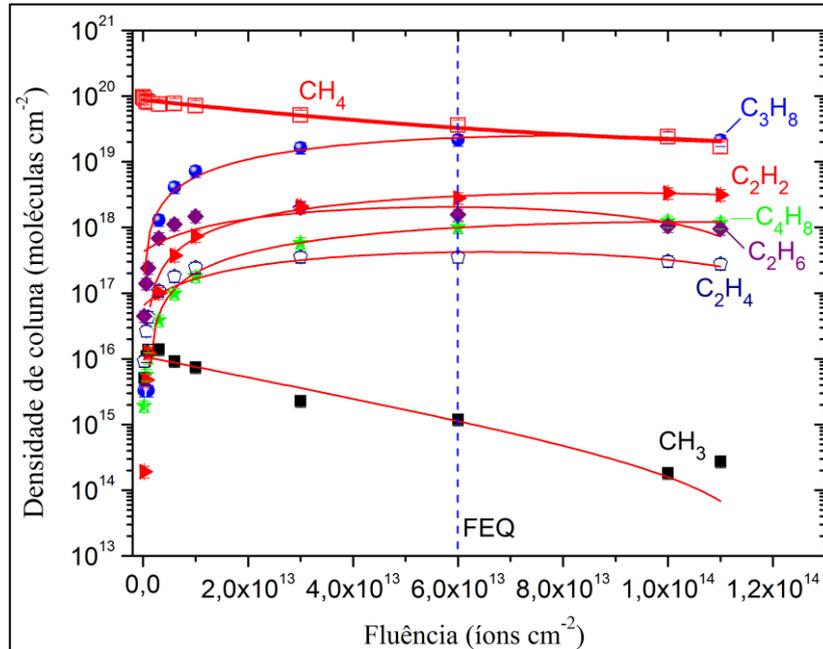


Fonte: Autor.

#### 4.4 Evolução da abundância molecular com a fluência de íons

A Figura 28 mostra a evolução das densidades de coluna em função da fluência de íons para o  $\text{CH}_4$  e suas espécies filhas. A densidade de coluna de cada espécie foi determinada pela Equação (2.2) (seção experimental). Para o metano, a evolução da abundância molecular é exibida para a banda  $2593\text{ cm}^{-1}$ . Incertezas de 20% são esperados devido a erros nas medições das áreas das bandas IR das espécies e pela aplicação de forças de banda da literatura. A variação na densidade de coluna molecular, em função da fluência, permite quantificar a destruição de moléculas pai e formação de moléculas filhas.

Figura 28 - Evolução da abundância molecular para o  $\text{CH}_4$  e suas espécies filhas em função da fluência após irradiação com íons energéticos ( $15,7 \text{ MeV } ^{16}\text{O}^{5+}$ ). Barras de erros são de 20% (detalhes no texto). Uma inclinação diferente para o radical  $\text{CH}_3$  está relacionado com a participação dessa espécie em caminhos de reações para produção de outros hidrocarbonetos, tais como  $\text{C}_2\text{H}_6$ . As linhas indicam os melhores ajustes usando a Equação 3.16 (linha grossa para o  $\text{CH}_4$ ) e Equação 3.17 (linhas mais finas para as espécies filhas). Seções de choque são apresentadas na Tabela 9. FEQ representa a fluência de equilíbrio químico (ver discussão na seção 4.5).



Fonte: Autor.

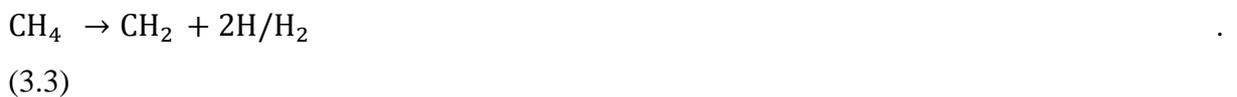
A densidade de coluna da banda do  $\text{CH}_4$  a  $2593 \text{ cm}^{-1}$  (modo de vibração  $2\nu_4$ ), considerada a banda mais adequada do metano para quantificação neste trabalho, teve sua densidade de coluna inicial e final em torno de  $9,7 \pm 1,9 \times 10^{19}$  e  $1,6 \pm 0,3 \times 10^{19}$  moléculas  $\text{cm}^{-2}$ , respectivamente, o que resulta em uma variação de  $8,03 \pm 1,60 \times 10^{19}$  moléculas destruídas por  $\text{cm}^2$ .

Para os hidrocarbonetos  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , e  $\text{C}_4\text{H}_8$ , em regime de baixas e altas fluências a inclinação da curva de densidade de coluna é similar, como pode ser visto na Figura 28. No entanto, o radical  $\text{CH}_3$  apresenta uma diferente evolução de densidade de coluna em função da fluência. Para baixas fluências (até  $10^{12}$  íons  $\text{cm}^{-2}$ ), o radical metil atinge um valor máximo, e então decresce, sugerindo que após mais radiação ele é destruído e novas espécies são formadas, tais como  $\text{C}_2\text{H}_6$  e  $\text{C}_3\text{H}_8$  (ver reações 3.4 e 3.10). A variação das densidades de coluna de todas as espécies selecionadas é mostrada na Tabela 8, bem como os valores de força da banda da literatura utilizados nos cálculos.

É de grande importância analisar como estas espécies poderiam ser formadas na simulação de corpos gelados contendo gelos de metano expostos à radiação. Nesse sentido,

esquemas de reações foram desenvolvidos para verificar os possíveis caminhos de reações para a produção das espécies durante a irradiação.

A irradiação de CH<sub>4</sub> inicia um conjunto rápido de reações, resultando na formação de átomos H, radical metilidina (CH), radical metileno (CH<sub>2</sub>) e radical metil (CH<sub>3</sub>):



Moléculas, tais como C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, podem ser produzidas pela dimerização (formação de uma molécula maior a partir de duas menores) de CH<sub>3</sub> liberado a partir da reação (3.1) (MOORE; HUDSON, 1998). A reação sugerida para a produção de etano a partir do radical metil é a seguinte:

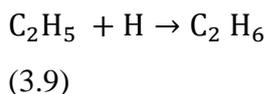
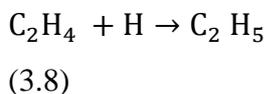
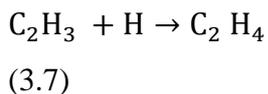


Para a produção de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, o caminho de reação sugerido é a partir de radicais CH liberados da irradiação do CH<sub>4</sub> na reação (3.2):



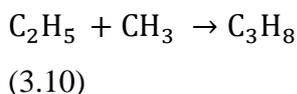
A molécula de etano também pode ser formada por outros caminhos de reações, bem como o C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Neste caso, átomos de H são liberados pela irradiação de CH<sub>4</sub> nas reações (3.1) e (3.2) e, assim, são sequencialmente adicionados a C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> para formar C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e, posteriormente, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, através das seguintes reações:



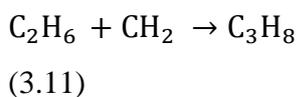


Desde que métodos IR não são sensíveis à baixa concentração de intermediários reativos,  $\text{C}_2\text{H}_5$  (etil) e  $\text{C}_2\text{H}_3$  (vinil) não foram facilmente detectados nos experimentos. Estas reações também foram descritas previamente por Moore e Hudson (1998).

Nesta pesquisa, sugere-se ainda que o radical metil poderia originar a molécula de propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) por uma reação envolvendo o  $\text{C}_2\text{H}_5$ , produzido na reação (3.8), conforme a reação:



O propano também pode ser produzido pela reação de  $\text{C}_2\text{H}_6$  com  $\text{CH}_2$  liberado pela irradiação de  $\text{CH}_4$ :



O hidrocarboneto  $\text{C}_3\text{H}_8$  foi o mais abundante produzido nesta pesquisa experimental, com uma variação de densidade de coluna de  $2,13 \pm 0,4 \times 10^{19}$  moléculas  $\text{cm}^2$ . A identificação foi feita pelo modo de vibração  $\nu_5$  a  $753 \text{ cm}^{-1}$ , adotando a força de banda da literatura de  $7,0 \times 10^{-19} \text{ cm moléculas}^{-1}$ . Esta força de banda foi calculada por Mejía et al. (2013) pela normalização em relação à banda  $2962 \text{ cm}^{-1}$  do propano sobre um regime de alta fluência, assumindo que o *A-value* ( $1,58 \times 10^{-17} \text{ cm molécula}^{-1}$ ) desta espécie a  $2962 \text{ cm}^{-1}$  (MOORE; HUDSON, 1998; BARROS et al., 2011) é o correto. Este procedimento foi o mesmo reportado por de Barros et al. (2011) para obter a força de banda de outras espécies moleculares.

A variação de densidade de coluna do propano é duas ordens de magnitude maior do que a registrada para o  $C_2H_6$  ( $9,49 \pm 1,90 \times 10^{17}$  moléculas  $cm^{-2}$ ). Este é um interessante resultado, já que etano é conhecido como o produto mais abundante produzido pela exposição de gelos contendo  $CH_4$  à radiação (por exemplo, MOORE; HUDSON, 2003). É provável que isto se deva à formação de  $C_3H_8$  a partir de espécies filhas, desde que a densidade de coluna dessa molécula cresce mais rápido a baixas fluências, enquanto a densidade de coluna do  $CH_3$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_4H_8$ , e  $C_2H_6$  aumenta linearmente com a fluência nas mais baixas doses de radiação, como pode ser visto na Figura 28. Isto é uma clara indicação que a formação de  $C_3H_8$  não é diretamente do  $CH_4$ , mas de espécies filhas, como também discutido por Mejía et al (2013).

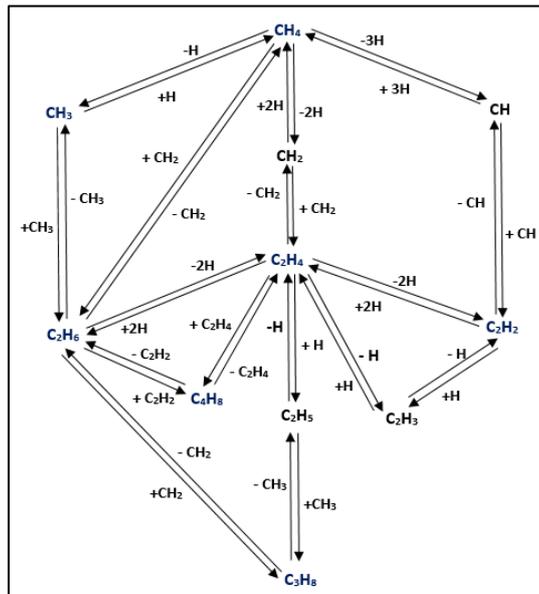
Dessa forma, a formação de  $C_3H_8$  é esperada a partir das reações (3.10) e (3.11). Desde que a abundância total de  $CH_3$  é  $2,76 \pm 0,55 \times 10^{14}$  moléculas  $cm^{-2}$ , com sua abundância consumida, via reação (3.10), certamente não deveria ser somente essa espécie a contribuir com a formação do propano. Etano ( $9,49 \pm 1,90 \times 10^{17}$  moléculas  $cm^{-2}$  no fim da irradiação), neste caso, contribui mais significativamente via reação (3.11) para a produção de  $C_3H_8$ . Adicionalmente, a abundância de  $C_2H_6$  decresce com o aumento da radiação, enquanto a abundância de propano aumenta (Figura 28). Isto pode indicar que esta espécie é convertida para hidrocarbonetos, neste caso  $C_3H_8$ . Portanto, espera-se nesta metodologia experimental que uma grande fração do etano foi reduzida para a formação de propano, o que poderia justificar uma diferença de duas ordens de magnitude entre essas duas espécies.

Duas reações, (3.13) e (3.14), são consideradas para a produção de  $C_4H_8$  durante a radiólise, a partir de moléculas  $C_2H_4$  fornecidas pela reação (3.12), ou pela adição entre etano e acetileno:



Todos os possíveis caminhos de reações sugeridos nesta discussão são resumidos na Figura 29. Observe que o modelo não considera as sucessivas fragmentações do  $\text{CH}_3$  levando a  $\text{CH}_2 + \text{H}$  e a  $\text{CH} + \text{H}$  radicais.

Figura 29 - Esquema de possíveis caminhos de reações para a produção das espécies no gelo de metano puro a 16 K, durante exposição à radiação. Espécies destacadas na cor azul são aquelas que foram detectadas nesta metodologia experimental.



Fonte: Autor.

#### 4.5 Rendimentos de formação e destruição máximos ( $Y_{mEC}$ )

Após uma fluência de aproximadamente  $6 \times 10^{13}$  íons  $\text{cm}^{-2}$  (marcada com uma linha tracejada na cor azul na Figura 28), o sistema parece atingir um equilíbrio químico, no qual a espécie pai produz as moléculas filhas, que também podem ser intermediárias na formação de novas espécies e da própria molécula pai. Nesta situação, a densidade de coluna das espécies atinge um patamar, como observado na mesma figura, e a fluência de equilíbrio (que determina o rendimento máximo) pode ser diferente para cada molécula.

Assim, os rendimentos de formação e de destruição máximos no equilíbrio químico,  $Y_{mEC}$ , em número de moléculas destruídas ou produzidas por íon, obtidos no presente trabalho são dados pela seguinte equação:

$$Y_{mEQ} = \frac{N_{EQ} - N_0}{F_{EQ}} \quad [\text{moléculas} \quad \text{impacto}^{-1}] \quad ,$$

(3.15)

em que  $F_{EQ}$  é a fluência no equilíbrio químico, no qual a destruição ou produção molecular atinge seu valor máximo,  $N_0$  é a densidade de coluna inicial, e  $N_{EQ}$  é a densidade de coluna no equilíbrio químico associada a  $F_{EQ}$ .

Dessa forma, o valor de  $Y_{mEQ}$  dá o valor máximo estimado para os rendimentos de formação ou de destruição das espécies dentro do equilíbrio químico. É evidente que há um rápido decréscimo nas densidades de coluna, que é o resultado do processo de *sputtering* durante o bombardeamento da amostra, bem como devido à participação das moléculas em caminhos de reações para formação de outras espécies, como discutido na seção 4.4. Estes máximos rendimentos, tomados como referência quando o sistema atinge o equilíbrio químico, são de grande importância nesta pesquisa para estimar abundância de moléculas no ambiente astrofísico (como discutiremos nas implicações astrofísicas deste estudo).

A Tabela 8 apresenta os valores de rendimento de destruição e de formação máximos no equilíbrio químico,  $Y_{mEQ}$ . Valores negativos representam a destruição da espécie pai. Valores na mais alta fluência,  $1,1 \times 10^{14}$  íons  $\text{cm}^{-2}$ , também são fornecidos para comparação com valores obtidos na fluência de equilíbrio.

Tabela 8 - Variação da densidade de coluna calculada para o  $\text{CH}_4$  e suas espécies filhas durante o bombardeamento com íons, forças de banda da literatura usadas para quantificação, bem como rendimentos de destruição (somente para o  $\text{CH}_4$ ) e de formação máximos.

Molécula	$N_f - N_i$ (moléculas $\text{cm}^{-2}$ )	Força de banda [Ref.] ( $\text{cm moléc}^{-1}$ )	$^a Y_{mEQ}$ (moléc impact $^{-1}$ )	$^b Y_{f}^{**}$ (moléc impact $^{-1}$ )
$\text{CH}_4$	$-8,03 \pm 1,60 \times 10^{19}$	$1,9 \times 10^{-19}$ [1]	$-7,30 \pm 2,55 \times 10^5$	$-7,30 \pm 2,55 \times 10^5$
$\text{C}_3\text{H}_8$	$2,13 \pm 0,42 \times 10^{19}$	$7,0 \times 10^{-19}$ [1]	$2,37 \pm 0,83 \times 10^5$	$1,93 \pm 0,67 \times 10^5$
$\text{C}_2\text{H}_2$	$3,15 \pm 0,63 \times 10^{18}$	$1,2 \times 10^{-17}$ [1]	$3,34 \pm 1,17 \times 10^4$	$2,86 \pm 1,00 \times 10^4$
$\text{C}_4\text{H}_8$	$1,17 \pm 0,23 \times 10^{18}$	$6,0 \times 10^{-18}$ [2]	$1,23 \pm 0,43 \times 10^4$	$1,06 \pm 0,37 \times 10^4$
$\text{C}_2\text{H}_6$	$9,49 \pm 1,90 \times 10^{17}$	$1,9 \times 10^{-18}$ [1]	$2,61 \pm 0,91 \times 10^4$	$8,62 \pm 3,01 \times 10^3$
$\text{C}_2\text{H}_4$	$2,79 \pm 0,56 \times 10^{17}$	$1,5 \times 10^{-17}$ [1]	$5,91 \pm 2,06 \times 10^3$	$2,53 \pm 0,88 \times 10^3$
$\text{CH}_3$	$2,76 \pm 0,55 \times 10^{14}$	$2,5 \times 10^{-17}$ [3]	$1,99 \pm 0,69 \times 10^1$	$2,50 \pm 0,87$

Nota. O erro nos rendimentos é de 35% (erro estimado), considerando o *sputtering* e a variação na densidade do gelo (entre 15% e 20%) durante a irradiação, e incertezas nas medições de densidades de coluna ( $\sim 20\%$ ) (detalhes no texto).

<sup>a</sup> Obtido no equilíbrio químico, considerando a fluência onde a destruição ou produção molecular atinge um valor máximo (detalhes no texto).

<sup>b</sup> Determinado na fluência final ( $1,1 \times 10^{14}$  íons  $\text{cm}^{-2}$ ) para comparação. Neste caso, a variação de densidade de coluna é  $N_f - N_i$ , em que  $N_i$  e  $N_f$  são as densidades de coluna na fluência inicial e final, respectivamente.

Referência para a força da banda: [1] Mejía et al. (2013), [2] Gallinella e Cadioli (1997), [3] de Barros et al. (2011).

Desde que o rendimento de destruição do  $\text{CH}_4$ , considerando a fluência final, é em torno de  $7,30 \pm 2,55 \times 10^5$  moléculas/impacto, e o rendimento de formação total das novas espécies é cerca de  $2,43 \pm 0,85 \times 10^5$  moléculas/impacto, a razão moléculas

produzida/destruídas é, aproximadamente, 0,33. Isso fornece uma porcentagem em relação ao número de moléculas produzidas por moléculas de metano destruídas. Isso não significa que 67% do metano foi perdido devido ao *sputtering*, já que essa razão não leva em conta o número de carbonos em cada espécie. Com o balanço de átomos, também conhecido como “*atom budget*” (termo em inglês para “orçamento de átomos”), obtém-se a quantidade de metano requerido para dar conta das densidades de coluna dos produtos no fim da irradiação. Este balanço, pode ser verificado multiplicando as densidades de coluna pelo número de átomos em cada espécie.

Dessa forma, no fim da irradiação, a soma do número de átomos de carbono (C) nos produtos é  $7,73 \pm 1,5 \times 10^{19}$  átomos de carbono por  $\text{cm}^2$ . Isso é consistente com o número desses átomos na espécie precursora,  $8,03 \pm 1,6 \times 10^{19}$  átomos de carbono  $\text{cm}^{-2}$ . Então, ~96% do total de átomos de carbono do  $\text{CH}_4$  foram usados na produção das espécies filhas (~ 80% de átomos de carbono para a produção de  $\text{C}_3\text{H}_8$ , ~ 7,8 % para  $\text{C}_2\text{H}_2$ , ~ 5,8% para  $\text{C}_4\text{H}_8$ , ~ 2,4 % para  $\text{C}_2\text{H}_6$ , e abaixo de 1% para a formação de  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{CH}_3$ ). O restante (~ 4%) do total de átomos de carbono do  $\text{CH}_4$  pode ser devido, principalmente, ao *sputtering* e à produção de moléculas que não foram detectadas no espectro IR (por exemplo,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2$ , hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), e outras). É importante deixar claro aqui que, desde que as reações (3.1), (3.2) e (3.3) podem ser reversíveis, hidrogênio atômico e radical metil poderiam recombinar-se para reformar o precursor metano. Então, o balanço de átomos não leva em conta as moléculas de metano produzidas.

Desde que o *sputtering* está constantemente ocorrendo, os valores de rendimentos mostrados na Tabela 8 estão superestimados por causa da porção de espécies que foram perdidas da amostra, e não contadas. Em outras palavras, em um cenário na ausência de *sputtering*, o rendimento das espécies deverá ser maior. Neste sentido, uma estimativa de erro de ~ 35% é dado nos valores de rendimento mostrados, considerando o *sputtering* e a variação na densidade do gelo (entre 15% e 20%) durante a irradiação, bem como considerando as incertezas devido as medidas de densidade de coluna por aplicação de valores de força da banda da literatura (~ 20%).

#### 4.6 Determinação das seções de choque efetiva de destruição (para os pais) e de formação (para os filhos)

Para determinar a seção de choque efetiva de destruição do CH<sub>4</sub>, utilizou-se a relação entre a variação na densidade de coluna em função da fluência ( $F$ ), como descrito por Pilling et al. (2010):

$$\frac{N(F)}{N_0} = \exp(-\sigma_d F) \quad , \quad (3.16)$$

em que  $N_0$  é a densidade de coluna no início do experimento, e  $\sigma_d$  representa a seção de choque efetiva de destruição da espécie pai (CH<sub>4</sub>), em unidades de cm<sup>2</sup> e  $F$  indica a fluência, em unidades de íons por cm<sup>2</sup>.

Por outro lado, a seção de choque efetiva de formação para as espécies filhas pode ser calculada pela relação fornecida por de Barros et al. (2011):

$$\frac{N_k(F)}{N_{i(0)}} = \sigma_{f,k} \left( F - \frac{\sigma_{d,i} + \sigma_{d,k}}{2} F^2 \right) \quad , \quad (3.17)$$

em que  $N_k(F)$  é a densidade de coluna das espécie filhas  $k$  em uma dada fluência;  $N_{i(0)}$  é a densidade de coluna do CH<sub>4</sub> (pai) na  $F = 0$ ;  $\sigma_{f,k}$  é a seção de choque efetiva de formação da molécula filha  $k$ ;  $\sigma_{d,i}$  é a seção de choque efetiva de destruição do CH<sub>4</sub> (obtida empregando a Equação (3.16)), e  $\sigma_{d,k}$  é a seção de choque efetiva de destruição de novas espécies.

Neste estudo, a terminologia “efetiva” foi utilizada para considerar o fato de que o valor médio das seções de choque, bem como o rendimento molecular, depende do ambiente químico na amostra congelada (moléculas circundantes). Portanto, tal parâmetro pode ter diferentes valores localmente. Adicionalmente, a composição da amostra muda durante o experimento, e um valor efetivo é uma maneira de lidar com essa questão. As seções de choque efetivas de formação e de destruição calculadas para as principais espécies no gelo puro de metano irradiado são indicadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores calculados para as seções de choque de destruição do CH<sub>4</sub> ( $\sigma_d$ ) e seção de choque de formação ( $\sigma_f$ ) para as principais espécies produzidas. Erros são estimados em 20% pelo ajuste nas densidades de coluna (que tem erro de 20%).

Espécie pai	$\sigma_d$ ( $10^{-14}$ cm <sup>2</sup> )
CH <sub>4</sub>	$2,32 \pm 0,46$
Espécies filhas	$\sigma_f$ ( $10^{-15}$ cm <sup>2</sup> )
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$6,3 \pm 1,2$
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$0,57 \pm 0,12$
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$0,77 \pm 0,15$
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	$0,24 \pm 0,04$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$0,11 \pm 0,02$
CH <sub>3</sub>	$0,003 \pm 0,0006$

Fonte: Autor.

Os resultados mostram que a seção de choque efetiva de destruição para o metano é da ordem de  $10^{-14}$  cm<sup>2</sup>, e em torno de  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup> (valor médio) para as seções de choque de formação de espécies filhas. O  $\sigma_d$  do metano neste experimento foi comparado com os valores da literatura empregando diferentes fontes de radiação, tais como íons rápidos, fótons e elétrons em gelos contendo CH<sub>4</sub>. Essa comparação é fornecida na seção 6.1 para os diferentes gelos irradiados neste estudo experimental.

## 5 RADIÓLISE DO GELO ASTROFÍSICO RICO EM N<sub>2</sub> UTILIZANDO ÍONS RÁPIDOS DE OXIGÊNIO

*Nesta seção, são apresentados os resultados e as discussões da irradiação do gelo misto N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub> (98.2: 1.5: 0.2: 0.1) a 16 K, utilizando íons de oxigênio (15,7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup>) para simular, aproximadamente, os efeitos das interações entre raios cósmicos de massa média e partículas energéticas em gelos ricos em N<sub>2</sub> presentes em corpos do Sistema Solar exterior. Desde que a mistura congelada apresenta espécies contendo oxigênio, moléculas portadoras de ligações N-O são produzidas após irradiação iônica. Assim, é razoável esperar que essas espécies produzidas estejam presentes no Sistema Solar exterior. Estes resultados foram submetidos para revista *Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP)*, de modo a complementar os resultados do CH<sub>4</sub> puro irradiado, publicados na mesma revista.*

### 5.1 Evolução do espectro de infravermelho

A Figura 30 apresenta o espectro IR do gelo misto rico em N<sub>2</sub> a 16 K, antes e após irradiação, usando íons rápidos. Várias bandas de absorção devido a vibrações moleculares são mostradas no espectro IR (5000 a 600 cm<sup>-1</sup>), que foi deslocado para melhor visualização. Estas posições de banda concordam com valores publicados na literatura, como é verificado na Tabela 10.

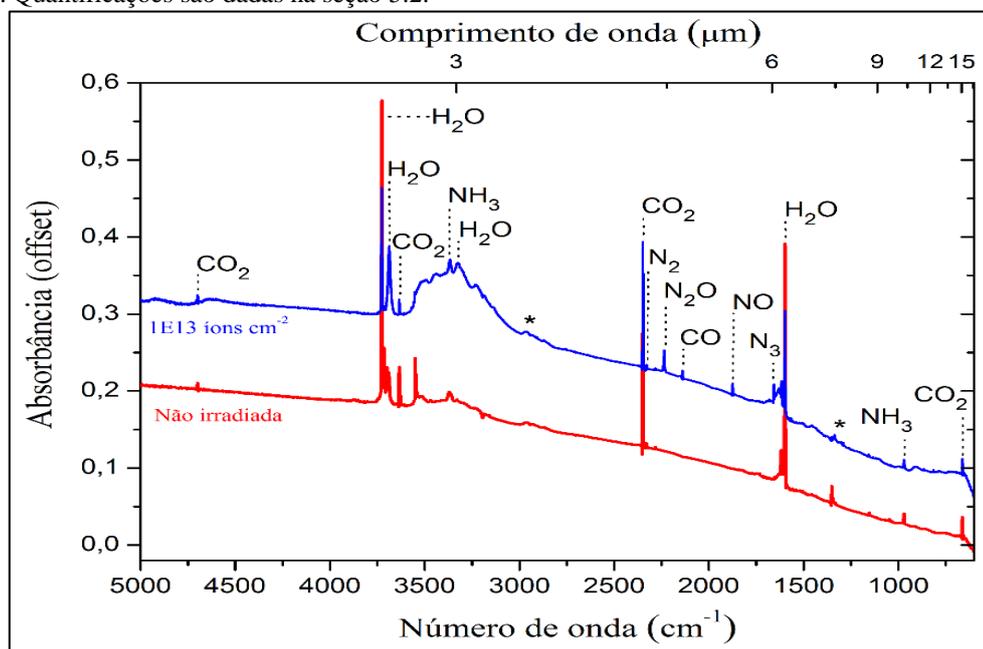
Absorções a 1597 cm<sup>-1</sup> e 3725 cm<sup>-1</sup> são típicas daquelas para gelos de H<sub>2</sub>O (MOORE; HUDSON, 2003; FULVIO et al., 2010). Gelo de H<sub>2</sub>O é também responsável pelas características mais fracas próximo a 3330 cm<sup>-1</sup> e 3690 cm<sup>-1</sup> (ZHENG; DAVID; KAISER, 2006; FULVIO et al., 2010). O pico de absorção forte e nítido a 2348 cm<sup>-1</sup> é devido ao modo de vibração  $\nu_3$  do CO<sub>2</sub> (GERAKINES; SCHUTTE; EHRENFREUND, 1996; D'HENDECOURT; ALLAMANDOLA, 1986). Outras bandas do dióxido de carbono também aparecem no espectro, em torno de 662 cm<sup>-1</sup>, 3634 cm<sup>-1</sup> e 4698 cm<sup>-1</sup> (GERAKINES; SCHUTTE; EHRENFREUND, 1996; D'HENDECOURT; ALLAMANDOLA, 1986; SEPERUELO DUARTE et al., 2010; SICILIA et al., 2012).

Os picos centrados a 970 cm<sup>-1</sup> e 3372 cm<sup>-1</sup> são os modos de vibração  $\nu_2$  e  $\nu_3$  da molécula NH<sub>3</sub>, respectivamente (MOORE; HUDSON, 2003; D'HENDECOURT; ALLAMANDOLA, 1986). Características relacionadas a contaminantes, a 1350 cm<sup>-1</sup>, possivelmente devido ao CH<sub>3</sub>COH (MOORE; HUDSON, 1998), e a 2960 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao CH<sub>3</sub>OH (PALUMBO; CASTORINA; STRAZZULLA, 1999), são também observadas.

Uma absorção fraca em torno de 2328 cm<sup>-1</sup> corresponde ao modo vibracional  $\nu_1$  da molécula de N<sub>2</sub> na fase sólida. Essa fraca absorção é porque o N<sub>2</sub>, apesar de bastante

abundante na amostra, não tem momento de dipolo permanente e, então, não tem fortes características permitidas no IR. Algo similar foi discutido por Bernstein e Sandford (1999), em que o espectro de infravermelho do gelo de  $N_2$  a 12 K também mostrou uma transição fraca a  $2328,2\text{ cm}^{-1}$ , que é aumentada, significativamente, pela presença de  $CO_2$  (MOORE; HUDSON, 2003).

Figura 30 - Espectro IR da mistura de gelo  $N_2:H_2O:NH_3:CO_2$  (98.2: 1.5: 0.2: 0.1) a 16 K, antes e após irradiação com íons rápidos ( $15,7\text{ MeV }^{16}O^{5+}$ ). A linha vermelha é o espectro antes da irradiação, a linha azul representa a fluência mais alta ( $1 \times 10^{13}$  íons  $cm^{-2}$ ). \* Representa picos de contaminantes, tais como  $CH_3COH$  ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) e  $CH_3OH$  ( $2960\text{ cm}^{-1}$ ). Todas as características assinadas para as espécies precursoras e moléculas filhas estão na Tabela 10. Quantificações são dadas na seção 5.2.



Fonte: Autor.

As bandas centradas em  $1875\text{ cm}^{-1}$  e  $2235\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao modo de vibração  $\nu_1$  do monóxido de nitrogênio (NO) e ao modo vibracional  $\nu_3$  do óxido nitroso ( $N_2O$ ), respectivamente, e estão em concordância com experimentos da literatura (SICILIA et al., 2012; FULVIO et al., 2009). Um pico observado a  $1657\text{ cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho é assinado para o radical azide ( $N_3$ ) (HUDSON; MOORE, 2002) e a característica em torno de  $2140\text{ cm}^{-1}$  é típica daquela assinada para o modo de vibração  $\nu_1$  do monóxido de carbono (CO) (GERAKINES; SCHUTTE; EHRENFREUND, 1996; D'HENDECOURT; ALLAMANDOLA, 1986).

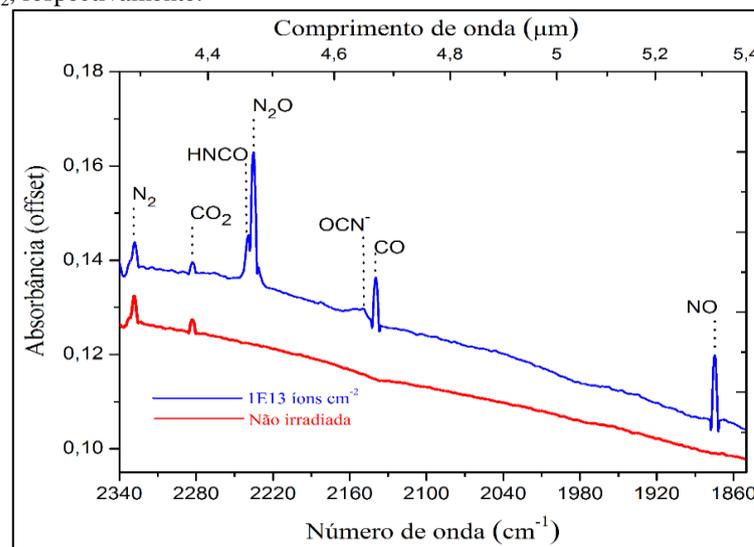
Uma tentativa de identificação do íon cianeto ( $OCN^-$ ) foi observada em torno de  $2150\text{ cm}^{-1}$ . A posição desta característica do  $OCN^-$  é próxima da registrada por Raunier et al. (2004) em um experimento com gelos de  $H_2O$  e  $NH_3$  e suas misturas a 10 K. Estes autores

observam que  $\text{OCN}^-$  é caracterizado por uma intensa banda de infravermelho a  $2151\text{ cm}^{-1}$  no gelo de  $\text{NH}_3$ , e  $2167\text{ cm}^{-1}$  em gelos mistos de  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ .

Ácido isociânico ( $\text{HNCO}$ ) foi observado através da sua característica de infravermelho a  $2240\text{ cm}^{-1}$  (modo de vibração  $\nu_2$ ), que está de acordo com o experimento de Raunier et al. (2004) com gelo puro de  $\text{H}_2\text{O}$ , e com gelo misto de  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ , ambos a 10 K, nos quais o ácido isociânico foi localizado a  $2242\text{ cm}^{-1}$  e  $2246\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

A Figura 31 apresenta uma região ampliada do espectro IR obtido durante o experimento de irradiação da mistura de gelo rica em  $\text{N}_2$ , onde algumas dessas bandas IR relacionadas a novos produtos são evidenciadas, tais como óxidos de nitrogênio (por exemplo  $\text{NO}$  e  $\text{N}_2\text{O}$ ), bem como  $\text{CO}$ ,  $\text{HNCO}$  e  $\text{OCN}^-$ .

Figura 31 - Região expandida do espectro IR da Figura 30 para identificação de bandas de algumas das novas espécies, produzidas pelo bombardeamento do gelo misto  $\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2$  (98.2: 1.5: 0.2: 0.1) a 16 K, usando íons rápidos ( $15,7\text{ MeV }^{16}\text{O}^{5+}$ ). Os picos centrados em  $2328\text{ cm}^{-1}$  e  $2280\text{ cm}^{-1}$  correspondem às espécies precursoras  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ , respectivamente.



Fonte: Autor.

Tabela 10 - Posição de banda, comprimento de onda e assinaturas para espécies precursoras e suas espécies filhas obtidos nesta metodologia experimental, em comparação com os valores da literatura

Espécies	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Comprimento de onda ( $\mu\text{m}$ )	Referência
<b>Espécies precursoras</b>			
$\text{N}_2$ ( $\nu_1$ )	2328	4,29	[1]
$\text{H}_2\text{O}$ ( $\nu_1$ )	1597	6,26	[2, 6]
$\text{H}_2\text{O}$ ( $\nu_2$ )	1630	6,13	[3]
$\text{H}_2\text{O}$ ( $\nu_3$ )	3330	3,00	[4]
OH-db	3690	2,71	[5]
OH-db	3698	2,70	[5]
OH-db	3725	2,68	[5]
$\text{NH}_3$ ( $\nu_2$ )	970	10,30	[6]
$\text{NH}_3$ ( $\nu_3$ )	3372	2,96	[3, 7]
$\text{NH}_3$ ( $\nu_4$ )	1619	6,17	[7]

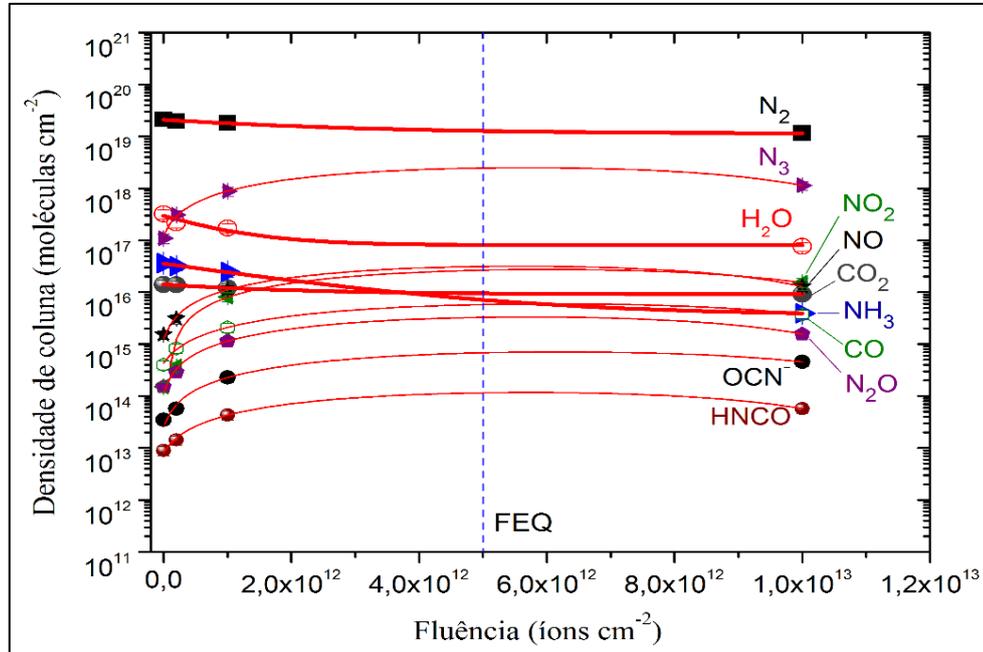
NH <sub>3</sub> (v <sub>2</sub> )	1150	8,69	[3]
NH <sub>3</sub> (v <sub>4</sub> )	1630	6,13	[3]
CO <sub>2</sub> (v <sub>2</sub> )	662	15,10	[7, 8]
<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> (v <sub>3</sub> )	2281	4,38	[7, 9]
CO <sub>2</sub> (v <sub>3</sub> )	2348	4,25	[7, 9]
?	3547	2,81	
CO <sub>2</sub> (2v <sub>2</sub> + v <sub>3</sub> )	3634	2,75	[7, 10]
CO <sub>2</sub> (v <sub>1</sub> + v <sub>3</sub> )	3714	2,69	[9, 10]
CO <sub>2</sub>	4698	2,12	[11]
Produtos			
N <sub>2</sub> O (v <sub>1</sub> )	1290	7,75	[11, 12]
NO <sub>2</sub> (v <sub>3</sub> )	1615	6,19	[12]
N <sub>3</sub> (v <sub>3</sub> )	1657	6,03	[13, 14]
NO (v <sub>1</sub> )	1875	5,33	[11]
CO (v <sub>1</sub> )	2140	4,67	[7, 8, 9]
OCN <sup>-</sup> (v <sub>3</sub> )	2151	4,64	[15, 16]
N <sub>2</sub> O (v <sub>3</sub> )	2235	4,47	[12]
HNCO (v <sub>2</sub> )	2240	4,46	[15, 17]

Referências. [1] Bernstein e Sandford (1999), [2] Bennet et al. (2007), [3] Moore et al. (2007), [4] Zheng et al. (2006), [5] Fulvio et al. (2010), [6] Moore e Hudson (2003), [7] D'Hendecourt e Allamandola (1986), [8] Gerakines et al. (1996), [9] Gerakines et al. (1995), [10] Seperuelo Duarte et al. (2009), [11] Sicilia et al. (2012), [12] Fulvio et al. (2009), [13] Hudson e Moore (2002), [14] Tian et al. (1988), [15] Raunier et al. (2004); [16] Pilling et al. (2009), [17] Gerakines et al. (2004).

## 5.2 Evolução da abundância molecular com a fluência de íons

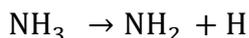
A densidade de coluna molecular das espécies identificadas neste experimento (calculadas pela Equação 2.2) foram determinadas por uso das forças de banda apresentadas na Tabela 11. A evolução da densidade de coluna das espécies precursoras em função da fluência de íons é mostrada na Figura 32. Erros de 20% são esperados devido às incertezas nos parâmetros utilizados nesta pesquisa (ver seção experimental). Para o N<sub>2</sub>, a mais abundante espécie pai da mistura de gelo irradiada, consideramos o pico centrado em 2328 cm<sup>-1</sup>, que tem força de banda estimada em  $1,4 \times 10^{-21}$  cm molécula<sup>-1</sup> (BERNSTEIN; SANDFORD, 1999). Como discutido por estes autores, N<sub>2</sub> (modo de vibração v<sub>1</sub>) em gelos contendo ~5% de CH<sub>4</sub>, CO ou NH<sub>3</sub> tem uma similar força de banda ao do gelo puro de N<sub>2</sub> (da ordem de 10<sup>-22</sup> cm molécula<sup>-1</sup>). No entanto, a presença de CO<sub>2</sub> produz alguns efeitos no gelo de nitrogênio. Por exemplo, mesmo a baixas concentrações, o CO<sub>2</sub> aumenta a força de banda do N<sub>2</sub> (v<sub>1</sub>). Assim, um cálculo correto da densidade de coluna do nitrogênio molecular deverá considerar esta situação, como utilizado nesta pesquisa. Dessa forma, a densidade de coluna inicial e final do N<sub>2</sub> foi estimada aqui em torno de  $2,1 \pm 0,42 \times 10^{19}$  moléculas cm<sup>-2</sup> e  $1,15 \pm 0,23 \times 10^{19}$  moléculas cm<sup>-2</sup>, respectivamente.

Figura 32 - Evolução das densidades de coluna das espécies precursoras, obtida a partir do espectro de infravermelho durante o bombardeamento do gelo misto  $\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2$  (98.2: 1.5: 0.2: 0.1) a 16 K irradiada com íons (15,7 MeV  $^{16}\text{O}^{5+}$ ). Incertezas são de 20%.  $\text{N}_3$  é a mais abundante espécie produzida. As linhas indicam os melhores ajustes usando a Equação (3.16) (linhas grossas para espécies pai) e Equação (3.17) (linhas finas para as espécies filhas). A sigla FEQ significam Fluência de Equilíbrio Químico, a partir da qual o sistema atinge o equilíbrio químico (ver discussão em seção 5.3).

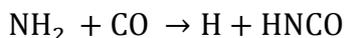


Fonte: Autor.

Neste experimento, a segunda espécie parental mais abundante é  $\text{H}_2\text{O}$ . Antes da irradiação, a densidade de coluna do gelo de água foi estimada em torno de  $3,21 \pm 0,64 \times 10^{17}$  moléculas  $\text{cm}^{-2}$ . Este valor foi calculado considerando a banda localizada a  $1597 \text{ cm}^{-1}$ , que tem força de banda de  $\sim 9,6 \times 10^{-18} \text{ cm molécula}^{-1}$  (BENNETT et al. 2007). No fim da irradiação, a densidade de coluna do  $\text{H}_2\text{O}$  torna-se  $\sim 25\%$  mais baixa, em torno de  $7,57 \pm 1,5 \times 10^{16}$  moléculas  $\text{cm}^{-2}$ . Enquanto as abundâncias de  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  parecem ter uma taxa de destruição similar em função da fluência,  $\text{NH}_3$  apresenta um comportamento diferente. Durante o bombardeamento, a abundância molecular da amônia decresce muito mais rápido com o aumento da dose de radiação, passando de  $3,62 \pm 0,72 \times 10^{16}$  moléculas  $\text{cm}^{-2}$  no início do experimento, chegando a  $3,91 \pm 0,78 \times 10^{15}$  moléculas  $\text{cm}^{-2}$  no fim (em torno de 11% do valor inicial). Isso se deve, possivelmente, porque a altas doses de radiação a amônia é mais facilmente dissociada em comparação com outras espécies pai, liberando radicais  $\text{NH}$  ou  $\text{NH}_2$  para reagir e formar novas espécies. Esta observação é consistente com outros estudos experimentais, que sugerem as seguintes reações (HUDSON; MOORE; GERAKINES, 2001; RAUNIER et al., 2004) para o consumo de amônia:



(4.1)

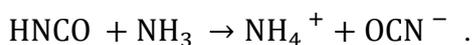


(4.2)



(4.3)

Posteriormente, HNCO pode reagir com  $\text{NH}_3$  presente, como a seguir:

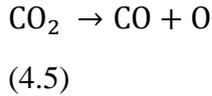


(4.4)

No caso em que essas reações são muito eficientes, espécies tais como NH e  $\text{NH}_2$  (não identificadas neste experimento) podem rapidamente ser convertidas dentro da matriz de gelo (como também discutido por GERAKINES; SCHUTTE; EHRENFREUND, 1996). Na Tabela 11 são inseridas as variações de densidade de coluna das espécies, juntamente com as forças de banda da literatura utilizadas nos cálculos.

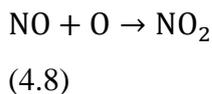
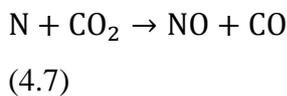
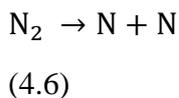
### 5.2.2 Densidades de coluna das novas espécies produzidas

A Figura 32 também mostra a evolução das densidades de coluna para as espécies filhas em função da fluência.  $\text{N}_3$  é a espécie mais abundante produzida, com uma densidade de coluna final de  $1,1 \pm 0,2 \times 10^{18}$  moléculas  $\text{cm}^{-2}$ , obtida considerando a característica IR a  $1657 \text{ cm}^{-1}$  e a força de banda de  $7,2 \times 10^{-20}$   $\text{cm molécula}^{-1}$  (HUDSON; MOORE, 2002; SANDFORD et al., 2001). A densidade de coluna do CO foi traçada através do modo vibracional  $\nu_1$ , utilizando a força de banda de  $1,1 \times 10^{-17}$   $\text{cm molécula}^{-1}$  (GERAKINES et al., 1995). A abundância do monóxido de carbono aumenta com a fluência, atingindo uma densidade de coluna final de  $\sim 3,8 \pm 0,7 \times 10^{15}$  moléculas  $\text{cm}^{-2}$ . O possível caminho de reação do CO é descrito pela simples reação ocorrendo durante o bombardeamento pelos íons:



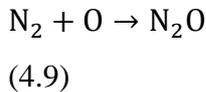
Monóxido de carbono poderia também ser formado pela Equação 4.6 abaixo, e é um importante intermediário para a formação de HNCO nas reações (4.2) e (4.3). A abundância do ácido isociânico, que atinge um máximo de  $5,7 \pm 1,1 \times 10^{13}$  moléculas  $\text{cm}^{-2}$ , foi obtido com a força de banda com valor de  $1,6 \times 10^{-16}$   $\text{cm molécula}^{-1}$  (GERAKINES; MOORE; HUDSON, 2004). Esta espécie foi a que apresentou a menor abundância, seguido do  $\text{OCN}^-$  (densidade de coluna final de  $4,6 \pm 0,9 \times 10^{14}$  moléculas  $\text{cm}^{-2}$ ).

Os três óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ), produzidos no gelo misto rico em  $\text{N}_2$ , tiveram também suas abundâncias medidas. A densidade de coluna de  $\text{NO}_2$  é  $1,5 \pm 0,3 \times 10^{16}$  moléculas  $\text{cm}^{-2}$ , sendo mais alta do que a abundância de  $\text{NO}$  ( $1,3 \pm 0,2 \times 10^{16}$  moléculas  $\text{cm}^{-2}$ ). É interessante perceber na Figura 32 que, no regime de baixa dose de radiação, a densidade de coluna do dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) aumenta rapidamente em comparação com outras espécies, e então dióxido de nitrogênio torna-se a espécie mais abundante no fim do experimento. Isso se deve, provavelmente, porque moléculas de  $\text{NO}$ , produzidas pela Equação (4.7), e átomos de oxigênio ( $\text{O}$ ), fornecidos pela dissociação de dióxido de carbono a partir da Equação (4.5), podem contribuir com grande eficiência para este incremento do  $\text{NO}_2$  no início do experimento. O conjunto de reações para formação de  $\text{NO}_2$  foi proposto como a seguir:



Em relação ao óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), é aquele com menor abundância entre os óxidos de nitrogênio produzidos nesta metodologia experimental. O coeficiente de absorção da banda dessa espécie, localizada a  $2235 \text{ cm}^{-1}$ , foi retirado de Fulvio et al. (2009),  $5,6 \times 10^{-17} \text{ cm}$

molécula<sup>-1</sup>, rendendo uma densidade de coluna final em torno de  $1,6 \pm 0,3 \times 10^{15}$  moléculas  $\text{cm}^{-2}$ . Na produção de óxido nitroso, um átomo de oxigênio poderia ser adicionado a uma molécula de nitrogênio neutra, como descrito na reação a seguir,



Esta reação poderia ser um caminho válido para a formação de  $\text{N}_2\text{O}$  em ambientes congelados no Sistema Solar exterior, tais como Plutão e Tritão, como também sugerido por Jamieson et al. (2005).

### 5.3 Rendimentos de destruição e formação no equilíbrio químico ( $Y_{mEQ}$ )

Os rendimentos de destruição e formação máximos (em número de moléculas destruídas ou produzidas por impacto) foram definidos pela Equação (3.15). Aqui, a fluência de equilíbrio químico (FEQ), a partir da qual o sistema atinge o equilíbrio químico, se deu em torno de uma fluência de  $5 \times 10^{12}$  íons  $\text{cm}^{-2}$  (linha tracejada na Figura 32). Neste caso, não houve decréscimo nas densidades de coluna das espécies, ao contrário do experimento do gelo de  $\text{CH}_4$  puro irradiado, onde a abundâncias de algumas espécies tiveram uma diminuição nas doses finais de radiação, como resultado do processo de *sputtering* (ver discussão na seção 4).

A Tabela 11 apresenta os valores de rendimentos de destruição e formação no equilíbrio químico. Estes rendimentos também foram usados para estimar a abundância de espécies de gelos ricos em  $\text{N}_2$  expostos à radiação em corpos gelados no Sistema Solar exterior (ver implicação astrofísica, ou seção 7). Esta mesma tabela, também mostra a abundância relativa percentual no equilíbrio químico (AEQ), que é a relativa abundância de uma dada espécie após o sistema atingir o equilíbrio químico, seguindo a expressão:

$$\text{AEQ} (\%) = \frac{N_{i,k(EQ)}}{\sum N_{i,k(EQ)}} \times 100 \quad ,$$

(4.10)

em que  $N_{(EQ)}$  é a densidade de coluna máxima de cada espécie pai ( $i$ ) ou filha ( $k$ ) após o sistema atingir o equilíbrio químico.

Tabela 11 - Rendimentos de destruição e formação máximos no equilíbrio químico ( $Y_{mEQ}$ ), variação de densidade de coluna durante o bombardeamento com íons, e abundância relativa percentual no equilíbrio químico (AEQ) para as espécies.  $N_0$  é a densidade de coluna inicial, e  $N_{mEQ}$  é a densidade de coluna máxima no equilíbrio químico.

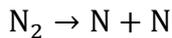
Posição (cm <sup>-1</sup> )	Espécie	* $N_{EQ} - N_0$ (Moléculas cm <sup>-2</sup> )	Força de banda [Ref.] (cm moléc <sup>-1</sup> )	$Y_{mEC}$ (moléc impact <sup>-1</sup> )	AEQ (%)
<u>Espécies precursoras</u>					
2328	N <sub>2</sub>	$-9,80 \pm 1,96 \times 10^{18}$	$1,4 \times 10^{-21}$ [1]	$-9,80 \pm 3,43 \times 10^5$	$96,76 \pm 19,35$
1597	H <sub>2</sub> O	$-2,46 \pm 0,49 \times 10^{17}$	$9,6 \times 10^{-18}$ [2]	$-2,46 \pm 0,86 \times 10^4$	$2,43 \pm 0,48$
1620	NH <sub>3</sub>	$-3,23 \pm 0,64 \times 10^{16}$	$4,7 \times 10^{-18}$ [3]	$-3,23 \pm 1,13 \times 10^3$	$0,33 \pm 0,06$
2348	CO <sub>2</sub>	$-4,90 \pm 0,98 \times 10^{16}$	$7,3 \times 10^{-17}$ [4]	$-4,90 \pm 1,71 \times 10^3$	$0,48 \pm 0,09$
<u>Espécies filhas</u>					
1657	N <sub>3</sub>	$1,13 \pm 0,22 \times 10^{18}$	$7,2 \times 10^{-20}$ [5]	$1,13 \pm 0,39 \times 10^5$	$97,10 \pm 19,42$
1875	NO	$1,27 \pm 0,25 \times 10^{16}$	$4,5 \times 10^{-18}$ [6]	$1,27 \pm 0,44 \times 10^3$	$1,10 \pm 0,22$
1615	NO <sub>2</sub>	$1,52 \pm 0,30 \times 10^{16}$	$6,2 \times 10^{-18}$ [7]	$1,52 \pm 0,53 \times 10^3$	$1,30 \pm 0,26$
2235	N <sub>2</sub> O	$1,56 \pm 0,31 \times 10^{15}$	$5,6 \times 10^{-17}$ [7]	$1,56 \pm 0,54 \times 10^2$	$0,13 \pm 0,02$
2140	CO	$3,76 \pm 0,75 \times 10^{15}$	$1,1 \times 10^{-17}$ [8]	$3,76 \pm 1,31 \times 10^2$	$0,32 \pm 0,06$
2240	HNCO	$5,75 \pm 1,15 \times 10^{13}$	$1,6 \times 10^{-16}$ [9]	$5,75 \pm 2,01$	$< 0,01 \pm 0,002$
2151	OCN <sup>-</sup>	$4,60 \pm 0,92 \times 10^{14}$	$4,0 \times 10^{-17}$ [10]	$4,60 \pm 1,61 \times 10^1$	$< 0,01 \pm 0,002$

Nota. O erro nos rendimentos é de 35% (erro estimado), considerando a variação na densidade do gelo (entre 15% e 20%) durante a irradiação, e incertezas nas medições de densidades de coluna (~ 20%) (detalhes no texto).

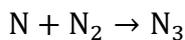
\* Valores considerando a fluência no equilíbrio químico ( $F_{EQ}$ ), onde a destruição ou produção molecular atinge um valor máximo (detalhes no texto).

Ref. [1] Bernstein e Sandford (1999), [2] Bennett et al. (2007), [3] Giuliano et al. (2014), [4] D'Hendecourt e Allamandola (1986), [5] Hudson e Moore (2002), [6] Sicilia et al. (2012), [7] Fulvio et al. (2009), [8] Gerakines et al. (1995), [9] Gerakines et al. (2004), [10] Pilling et al. (2009).

A abundância relativa percentual no equilíbrio químico (AEQ) para as espécies filhas mostrou um valor em torno de 97% para o N<sub>3</sub>, em torno de 1% para o NO e NO<sub>2</sub>, e abaixo de 1% para demais espécies. Observe, então, que a espécie N<sub>3</sub> representa quase a totalidade das espécies filhas produzidas. Isto é justificado porque, como o nitrogênio molecular é a espécie pai mais abundante, há muitas moléculas de N<sub>2</sub> que sofrem dissociação para produzir átomos de nitrogênio (N), alguns dos quais reagem com outras moléculas de N<sub>2</sub> para formar o radical N<sub>3</sub>, de acordo com a seguintes reações (HUDSON; MOORE, 2002):



(4.11)



(4.12)

No equilíbrio químico, o rendimento de destruição máximo do  $N_2$  é  $-9,80 \pm 3,43 \times 10^5$  moléculas impacto<sup>-1</sup>. Isso está na mesma ordem de magnitude do valor estimado no processamento do gelo de  $N_2:CH_4$  (95:5) empregando o mesmo tipo de projétil (ver Seção 6). O rendimento do  $N_3$ , a mais abundante espécie produzida, foi de  $\sim 1,13 \pm 0,39 \times 10^5$  moléculas por impacto de íons, enquanto no referido gelo de  $N_2:CH_4$  (95:5) irradiado o valor estimado foi uma ordem de magnitude mais baixo,  $1,3 \pm 0,4 \times 10^4$  moléculas por impacto. Este resultado revela que, se a abundância de uma segunda molécula for aumentada, a diminuição da abundância relativa de  $N_2$  provavelmente reduziria a eficiência das reações de átomos N, diminuindo o rendimento de  $N_3$ .

A Tabela 12 apresenta as seções de choque efetivas de destruição e formação, determinadas pelas Equações (3.16) e (3.17), que foram descritas na Seção 3. Para as espécies precursoras, os valores foram da ordem de  $10^{-13} \text{ cm}^2$ , enquanto para as espécies filhas o valor médio é da ordem de  $10^{-12} \text{ cm}^2$ . Os valores mostrados nesta tabela, para as espécies precursoras, são comparáveis aos valores publicados na literatura para gelos irradiados com outros tipos de projéteis. Para a seção de choque efetiva de destruição do  $H_2O$ , bem como para o  $CO_2$ , estão de acordo como aqueles fornecidos por Pilling et al. (2010) e por Barros et al. (2015), os quais estimaram as seções de choque efetiva de destruição para estas espécies com valores entre  $10^{-13} \text{ cm}^2$  e  $10^{-12} \text{ cm}^2$ .

Tabela 12 - Valores calculados para as seções de choque efetiva de destruição ( $\sigma_d$ ) e de formação ( $\sigma_f$ ) para espécies precursoras e para as principais espécies produzidas, respectivamente. O erro é estimado em torno de 20%.

Espécies precursoras	$\sigma_d (10^{-13} \text{ cm}^2)$
$N_2$	$3,8 \pm 0,7$
$H_2O$	$5,7 \pm 1,1$
$NH_3$	$4,1 \pm 0,8$
$CO_2$	$5,0 \pm 1,0$
Espécies filhas	$\sigma_f (10^{-12} \text{ cm}^2)$
$N_3$	$1,5 \pm 0,3$
NO	$1,7 \pm 0,3$
$NO_2$	$0,7 \pm 0,1$
$N_2O$	$1,3 \pm 0,2$
CO	$0,8 \pm 0,1$
HNCO	$1,2 \pm 0,2$

OCN<sup>-</sup> $0,6 \pm 0,1$ 

---

Fonte: Autor.

A molécula NH<sub>3</sub> tem seção de choque efetiva de destruição determinada neste trabalho de cerca de  $4,1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ , uma ordem de magnitude mais alto do que o valor estimado por Bordalo et al. (2013),  $6,1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ , em irradiação de gelos mistos NH<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O (1:1) com íons <sup>64</sup>Ni<sup>24+</sup> de 536 MeV, simulando bombardeamento por raios cósmicos de tais gelos em nuvens moleculares densas. A partir desse resultado, observa-se que a destruição de gelo de amônia é aumentada na presença de grandes concentrações de nitrogênio na mistura congelada, como é o caso do gelo estudado aqui.

Para o N<sub>2</sub> ( $3,8 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ ), os valores também são comparáveis aos fornecidos na literatura. Na próxima seção, é fornecida uma comparação para a seção de choque efetiva de destruição dessa espécie, obtida neste experimento, com aquelas obtidas em diferentes composições de gelos processados com outros tipos de projéteis, tais como íons, elétrons, fótons, etc (ver subseção 6.4.1).

## 6 PROCESSAMENTO ENERGÉTICO DO GELO MISTO $N_2:CH_4$ (95:5) EMPREGANDO RAIOS-X E ÍONS RÁPIDOS

*Nesta seção, apresentamos os resultados e as discussões para o gelo  $N_2:CH_4$  (95:5) processado por fótons ionizantes (energia de 6 a 2000 eV) e íons energéticos (15,7 MeV  $^{16}O^{5+}$ ). Como o nitrogênio e o metano formam os gelos mais abundantes em corpos gelados no Sistema Solar exterior, tais como Tritão, Titã, Plutão e outros vários objetos do Cinturão de Kuiper, é de grande interesse aqui comparar os efeitos físico químicos provocados por fótons ionizantes (simulando a radiação solar) e íons rápidos (simulando o vento solar, partículas magnetosféricas e raios cósmicos) em tais misturas de gelos presentes nesses objetos astronômicos, e comparar os resultados obtidos com processamento energético de gelos puros.*

*Estes resultados foram submetidos para a revista ApJ (The Astrophysical Journal) em 17/05/2017.*

### 6.1 Evolução do espectro de infravermelho

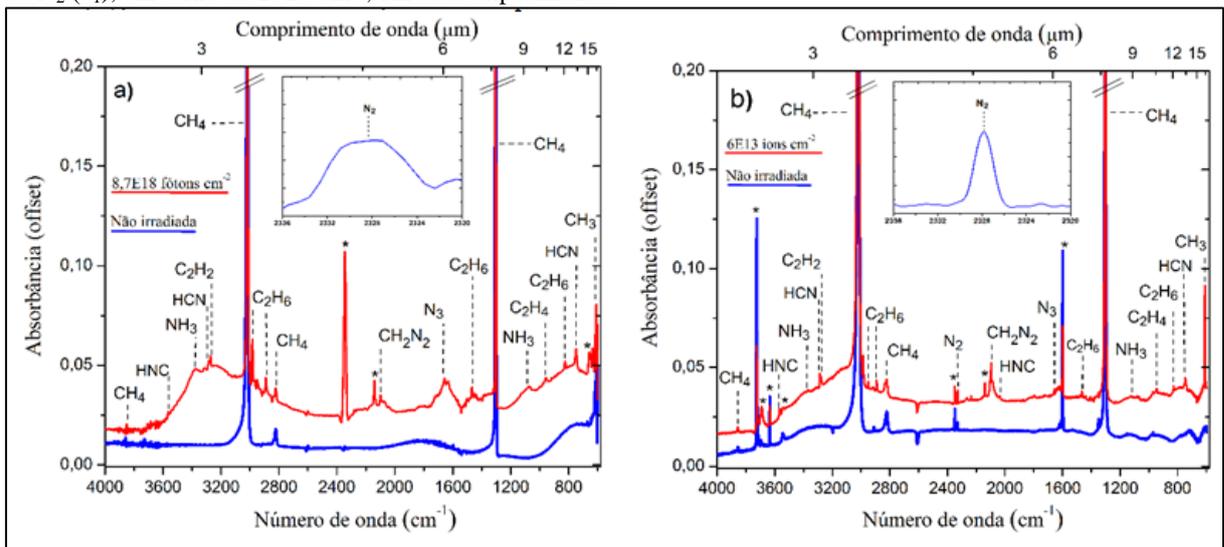
Como nos experimentos anteriores, durante a etapa de irradiação da amostra, houve mudanças químicas devido ao processamento do gelo. Os espectros de infravermelho das amostras apresentaram mudanças em função da fluência, o que indica a destruição de moléculas precursoras e o aparecimento de várias novas espécies, incluindo hidrocarbonetos e compostos nitrogenados. A lista de novas espécies formadas é compilada na Tabela 13, juntamente com as assinaturas vibracionais.

A Figura 33a mostra o espectro de infravermelho do gelo misto  $N_2:CH_4$  (95:5), a 12 K, registrado no experimento empregando fótons ionizantes, antes e após irradiação. A Figura 33b apresenta uma evolução química similar da amostra, a 19 K, antes e após irradiação com íons energéticos, nas fluências indicadas. Cada espectro foi deslocado para melhor visualização. Uma inserção nos painéis mostra uma pequena característica do  $N_2$  ( $\nu_1$ ) nos gelos. Curiosamente, a característica do  $N_2$  é mais ampla no gelo produzido no GANIL, o que pode estar relacionado com a abundância de  $N_2$ , bem como com a taxa de deposição, ou ainda com a espessura da amostra.

Em ambos os painéis, alguns picos menores são identificados como contaminantes, devido ao gás residual na câmara de vácuo (principalmente  $H_2O$  e  $CO_2$ ). Assim, também foram considerados como contaminantes as espécies filhas relacionadas a moléculas contendo átomos de oxigênio (por exemplo,  $CO$  a  $2139\text{ cm}^{-1}$ ,  $HCO$  a  $1861\text{ cm}^{-1}$ ,  $H_2CO$  a  $1499\text{ cm}^{-1}$  e outros). Observe que os projéteis de oxigênio têm energia suficiente para atravessar o gelo e

são parados e implantados somente no substrato de ZnSe. Portanto, eles não podem contribuir em reações com as moléculas precursoras e fazer parte de novos produtos.

Figura 33 - Espectro de absorvância de gelos similares obtidos em dois diferentes laboratórios. (a) Espectro de infravermelho do gelo  $N_2:CH_4$  (95:5) a 12 K irradiado com fótons ionizantes (energias de 6 até 2000 eV), antes e após irradiação, e (b) Espectro de infravermelho do gelo  $N_2:CH_4$  (95:5), a 19 K, irradiado com íons energéticos ( $15,7 \text{ MeV } ^{16}O^{5+}$ ). Uma ampliação do espectro IR foi inserida para melhor visualização da pequena característica do  $N_2$  ( $\nu_1$ ), em torno de  $2328 \text{ cm}^{-1}$ , em cada experimento.



Fonte: Autor.

Neste trabalho, alguns picos intensos no espectro de infravermelho em torno de  $1304 \text{ cm}^{-1}$  e  $3018 \text{ cm}^{-1}$ , bem como outros picos menores próximos a  $2820 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2593 \text{ cm}^{-1}$ , e  $3855 \text{ cm}^{-1}$  foram assinados para o  $CH_4$ . Estas posições de banda estão de acordo com aquelas assinadas nos trabalhos de Kaiser e Roessler (1998), Bennett et al. (2006), Moore e Hudson (2003), e outros experimentos da literatura. A espécie pai mais abundante,  $N_2$ , foi observada em torno de  $2328 \text{ cm}^{-1}$  (por exemplo, BERNSTEIN; SANDFORD, 1999).

Em ambos experimentos, o ácido isocianídrico (HNC) é identificado próximo a  $2037 \text{ cm}^{-1}$  e  $3565 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto cianeto de hidrogênio (HCN) é observado em torno de  $747 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3135 \text{ cm}^{-1}$  e  $3284 \text{ cm}^{-1}$ . Os picos a  $608$ ,  $1641$ , e  $3070 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao radical  $CH_3$ , buteno ( $C_4H_8$ ), e radical  $CH_2$ , respectivamente.

Um pico em torno de  $1657 \text{ cm}^{-1}$  em ambos os espectros de infravermelho é assinado para o radical  $N_3$  ( $\nu_3$ ). A posição desta absorção concorda muito bem com os experimentos da literatura empregando prótons para a irradiação de gelo puro de  $N_2$  e gelos mistos ricos em  $N_2$ . Hudson e Moore (2002), discutem que a molécula  $N_3$  é observada somente no caso de bombardeamento por íons, e é ausente no caso de radiólise por fótons UV. Esta diferença, em produtos químicos durante processamento de gelos ricos em  $N_2$ , poderia ser usada para identificar processos dominantes através de irradiação de gelos por íons no espaço. No

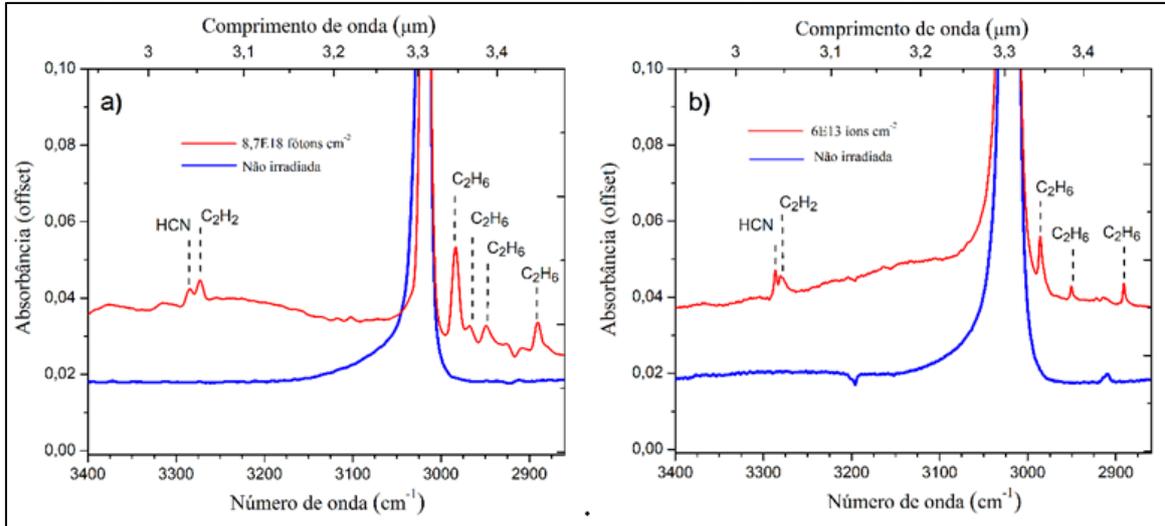
entanto, Vasconcelos et al. (2015) também observaram a produção do radical  $N_3$  durante o processamento de gelos ricos em  $N_2$ , empregando fótons ionizantes (banda larga de raios-X até 2000 eV) e raios cósmicos análogos (15,7 MeV  $^{16}O^{5+}$  íons). Tais medidas apontam que a produção de  $N_3$  não é uma exclusividade de gelos irradiados com íons, podendo ser induzida também por raios-X moles.

As bandas centradas em  $955\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_7$ ) e  $3100\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_9$ ) são absorções do etileno ( $C_2H_4$ ). Uma característica a  $2096\text{ cm}^{-1}$  foi assinada para o modo de vibração  $\nu_2$  do diazometano ( $CH_2N_2$ ). Por outro lado, a banda larga localizada a  $1105\text{ cm}^{-1}$  é assinada para a amônia ( $NH_3$ ) ( $\nu_2$ ). Outras três bandas da amônia também foram observadas em ambos os experimentos, em torno de  $971\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ),  $3373\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) e  $3390\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ).

O etano ( $C_2H_6$ ) tem bandas observadas a  $824$  ( $\nu_{12}$ ),  $1463$  ( $\nu_{11}$ ),  $2890$  ( $\nu_5$ ),  $2922$  e  $2950$  ( $\nu_8 + \nu_{11}$ ),  $2968$  ( $\nu_1$ ) e  $2985\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{10}$ ), concordando muito bem com os valores da literatura (BENNETT et al., 2006; KAISER; ROESSLER, 1998).

A característica espectral centrada em  $3273\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao  $C_2H_2$  ( $\nu_3$ ). Por outro lado, a banda localizada a  $3286\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao HCN, é próxima a esta banda do  $C_2H_2$ , onde é vista como um ombro do cianeto de hidrogênio nesta região (ver Figura 34). No entanto, HCN é a maior fonte da característica  $3286\text{ cm}^{-1}$  em gelos mistos  $N_2:CH_4$ , como discutido por Hudson e Moore (2003). Para resolver este problema de bandas na região de  $3270$  a  $3290\text{ cm}^{-1}$ , foi considerado o intervalo de integração. No experimento com fótons, para o  $C_2H_2$  o intervalo de integração foi definido de  $3277$  a  $3263\text{ cm}^{-1}$ , e para o HCN o intervalo considerado foi na região de  $3295$  a  $3278\text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado, no experimento com íons rápidos, o intervalo de integração para o acetileno foi na região de  $3282$  a  $3270\text{ cm}^{-1}$  e para o cianeto de hidrogênio o intervalo definido foi de  $3292$  a  $3283\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 34 - Comparação das características do HCN e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> a 3284 cm<sup>-1</sup> e a 3273 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, no espectro de infravermelho (região de 3400 a 2860 cm<sup>-1</sup>). (a) Experimento com os raios-X e (b) experimento com os íons rápidos (15,7 MeV <sup>16</sup>O<sup>+5</sup>). As linhas azul e vermelha são o espectro antes e após irradiação, nessa ordem.



Fonte: Autor.

Tabela 13 - Características de absorção observadas no espectro de infravermelho durante os experimentos

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Assinatura	GANIL	LNLS /LASA	Referência
608	CH <sub>3</sub> (ν <sub>2</sub> )	Irradiado	Irradiado	[1, 2, 3]
747	HCN (ν <sub>2</sub> )	Irradiado	Irradiado	[2, 4]
824	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ν <sub>12</sub> )	Irradiado	Irradiado	[5, 6]
955	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ν <sub>7</sub> )	Irradiado	Irradiado	[5, 6]
971	NH <sub>3</sub> (ν <sub>2</sub> )	Irradiado	Irradiado	[2]
1105	NH <sub>3</sub> (ν <sub>2</sub> )	Irradiado	Irradiado	[7]
1304	CH <sub>4</sub> (ν <sub>4</sub> )	Não irradiado	Não irradiado	[2, 5, 6]
1463	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ν <sub>11</sub> )	Irradiado	Irradiado	[5]
1657	N <sub>3</sub> (ν <sub>3</sub> )	Irradiado	Irradiado	[3, 8, 9]
2037	HNC (ν <sub>3</sub> )	Irradiado	Irradiado	[3, 4]
2098	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (ν <sub>2</sub> )	Irradiado	Irradiado	[2]
2328	N <sub>2</sub> (ν <sub>1</sub> )	Irradiado	Irradiado	[2, 10]
2593	CH <sub>4</sub> (2ν <sub>4</sub> )	Não irradiado	Não irradiado	[2, 5, 6]
2821	CH <sub>4</sub> (ν <sub>2</sub> + ν <sub>4</sub> )	Não irradiado	Não irradiado	[2,5,6]
2890	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ν <sub>5</sub> )	Irradiado	Irradiado	[5]
2922	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ν <sub>8</sub> + ν <sub>11</sub> )	Irradiado	Irradiado	[5]
2950	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ν <sub>8</sub> + ν <sub>11</sub> )	Irradiado	Irradiado	[11]
2968	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ν <sub>1</sub> )	Irradiado	-	[5]

Tabela 5.1 (continuação)

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Assinatura	GANIL	LNLS /LASA	Referencia
2985	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ν <sub>10</sub> )	Irradiado	Irradiado	[2,5]
3018	CH <sub>4</sub> (ν <sub>3</sub> )	Não irradiado	Não irradiado	[2,5,6]

3070	$^{13}\text{CH}_2$	Irradiado	Irradiado	[6]
3100	$\text{C}_2\text{H}_4$ ( $\nu_9$ )	-	Irradiado	[2,5]
3135	$\text{HCN}$ ( $\nu_3$ )	Irradiado	Irradiado	[2]
3273	$\text{C}_2\text{H}_2$ ( $\nu_3$ )	Irradiado	Irradiado	[1,2,3]
3286	$\text{HCN}$ ( $\nu_1$ )	Irradiado	Irradiado	[3,4]
3373	$\text{NH}_3$ ( $\nu_3$ )	-	Irradiado	[7]
3390	$\text{NH}_3$ ( $\nu_3$ )	Irradiado	Irradiado	[7]
3565	$\text{HNC}$ ( $\nu_1$ )	Irradiado	Irradiado	[3,4]
3855	$\text{CH}_4$ ( $3\nu_4$ )	Não irradiado	Não irradiado	[2,5,6]

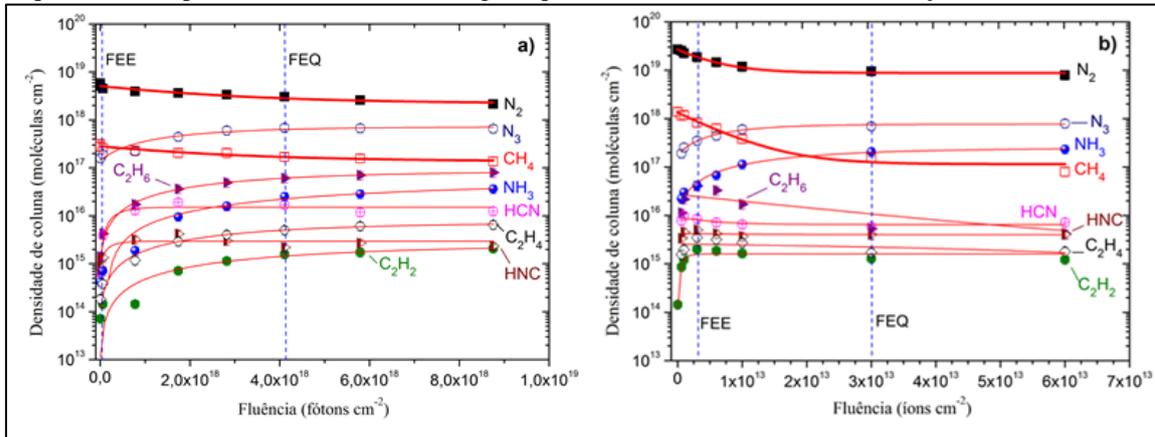
Referências. [1] Milligan e Jacox (1967a), [2] Moore e Hudson (2003), [3] Wu et al. (2013), [4] Milligan e Jacox (1967b), [5] Bennett et al. (2006), [6] Kaiser e Roessler (1998), [7] d'Hendecourt e Allamandola (1986), [8] Tian et al. (1988), [9] Hudson e Moore (2002), [10] Bernstein e Sandford (1999); [11] Kim et al. (2010).

## 6.2 Evolução das densidades de coluna com a fluência

A Figura 35 mostra a evolução das densidades de coluna em função da fluência para espécies precursoras  $\text{N}_2$  e  $\text{CH}_4$  e para as novas espécies produzidas, após irradiação com os fótons e com os íons. Para ambos os feixes, a dependência da densidade de coluna das espécies pai e filhas com a fluência foi ajustada com as Equações (3.16) e (3.17), respectivamente.

É importante notar que a inclinação de ambas espécies pai, no experimento com fótons, é mais baixa do que no experimento com íons. De fato, as modificações na amostra processada pelos fótons são menos perceptíveis comparada aos íons, porque, a altas fluências de radiação, os íons continuam a liberar sua energia ao longo do comprimento da amostra, que é mais modificada, enquanto os fótons são fortemente absorvidos. Para as espécies filhas, no regime de baixas doses de radiação, a inclinação é similar nos dois experimentos, indicando que as espécies são facilmente formadas após fotólise e radiólise da mistura de gelo.

Figura 35 - Evolução das densidades de coluna em função da fluência de (a) fótons ionizantes e (b) íons rápidos. As linhas indicam os melhores ajustes usando a Equação 3.16 (linhas mais largas para as espécies pai) e Equação (3.17) (linhas mais finas para espécies filhas). Incertezas são de 20%. FEQ é a Fluência de Equilíbrio Químico, enquanto FEE representa a Fluência de Energia Equivalente (ver discussões nas subseções 6.3 e 6.4).



Fonte: Autor.

### 6.3 Rendimentos de destruição e de formação máximos no equilíbrio químico ( $Y_{mEQ}$ )

Os rendimentos de destruição e de formação máximo no equilíbrio químico foram definidos na Seção 4. Aqui nesta metodologia utilizando misturas de nitrogênio e metano irradiada com fótons ionizantes e com íons energéticos rápidos, o sistema atinge o equilíbrio químico após as fluências  $4,1 \times 10^{18}$  fótons  $\text{cm}^{-2}$  e  $3 \times 10^{13}$  íons  $\text{cm}^{-2}$ , respectivamente (ver linhas tracejadas nas Figuras 35a e 35b). Observe que a evolução molecular tem um rápido decréscimo nas densidades de coluna em doses finais de radiação, que é o resultado do processo de *sputtering* e pela participação (mais eficiente) de algumas moléculas em caminhos de reação para formação de outras espécies, como discutido na seção 4. Os rendimentos máximos na região de equilíbrio químico foram calculados e os valores obtidos são resumidos na Tabela 14, que também mostra os valores calculados de AEQ (abundância relativa no equilíbrio químico), definida na seção 5.

Tabela 14 - Rendimentos de destruição e de formação no equilíbrio químico ( $Y_{mEQ}$ ), variação de densidade de coluna durante o experimento e abundância relativa no equilíbrio químico (AEQ) de espécies precursoras e filhas.  $N_0$  é a densidade de coluna inicial e  $N_{eq}$  é a densidade de coluna máxima no equilíbrio químico. Valores negativos na variação de densidade de coluna representam a destruição da espécie pai.

Posição (cm <sup>-1</sup> )	Espécie	<sup>a</sup> $N_{eq} - N_0$ (moléculas cm <sup>-2</sup> )	Força da banda [Ref.] (cm moléculas <sup>-1</sup> )	<sup>b</sup> $Y_{mEQ}$ (moléculas/impacto)	AEQ (%)
Fótons ionizantes (fótons com energia de 6 a 2000 eV)					
<u>Espécies precursoras</u>					
2328	N <sub>2</sub>	-3,70 ± 0,74 × 10 <sup>18</sup>	4,1 × 10 <sup>-22</sup> [1]	4,25 ± 1,48 × 10 <sup>-1</sup>	95,4 ± 19,0
2821	CH <sub>4</sub>	-1,78 ± 0,36 × 10 <sup>17</sup>	3,3 × 10 <sup>-19</sup> [2]	2,04 ± 0,71 × 10 <sup>-2</sup>	4,59 ± 0,92
<u>Novas espécies</u>					
1657	N <sub>3</sub>	6,90 ± 1,38 × 10 <sup>17</sup>	7,2 × 10 <sup>-20</sup> [3]	1,68 ± 0,59 × 10 <sup>-1</sup>	82,72 ± 16,54
1105	NH <sub>3</sub>	3,63 ± 0,73 × 10 <sup>16</sup>	1,1 × 10 <sup>-17</sup> [4]	4,17 ± 1,46 × 10 <sup>-3</sup>	4,35 ± 0,87
3286	HCN	1,70 ± 0,34 × 10 <sup>16</sup>	3,5 × 10 <sup>-18</sup> [5]	4,15 ± 1,45 × 10 <sup>-3</sup>	2,04 ± 0,41
3565	HNC	2,68 ± 0,54 × 10 <sup>15</sup>	1,3 × 10 <sup>-17</sup> [5]	4,62 ± 1,62 × 10 <sup>-4</sup>	0,32 ± 0,06
3273	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,08 ± 0,42 × 10 <sup>15</sup>	3,2 × 10 <sup>-17</sup> [6]	2,39 ± 0,84 × 10 <sup>-4</sup>	0,25 ± 0,05
955	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6,51 ± 1,30 × 10 <sup>15</sup>	1,5 × 10 <sup>-17</sup> [8]	7,48 ± 2,62 × 10 <sup>-4</sup>	0,78 ± 0,16
2985	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7,96 ± 1,59 × 10 <sup>16</sup>	6,5 × 10 <sup>-18</sup> [9]	9,14 ± 3,17 × 10 <sup>-3</sup>	9,54 ± 1,91
Íons energéticos (15,7 MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup> )					
<u>Espécies precursoras</u>					
2328	N <sub>2</sub>	- 1,91 ± 0,38 × 10 <sup>19</sup>	4,1 × 10 <sup>-22</sup> [1]	3,18 ± 1,11 × 10 <sup>5</sup>	93,63 ± 18,73
2821	CH <sub>4</sub>	- 1,30 ± 0,26 × 10 <sup>18</sup>	3,3 × 10 <sup>-19</sup> [2]	2,16 ± 0,76 × 10 <sup>4</sup>	6,37 ± 1,27
<u>Novas espécies</u>					
1657	N <sub>3</sub>	7,98 ± 1,59 × 10 <sup>17</sup>	7,2 × 10 <sup>-20</sup> [3]	1,33 ± 0,46 × 10 <sup>4</sup>	75,95 ± 15,19
1105	NH <sub>3</sub>	2,33 ± 0,47 × 10 <sup>17</sup>	1,1 × 10 <sup>-17</sup> [4]	3,88 ± 1,36 × 10 <sup>3</sup>	22,18 ± 4,44
3286	HCN	7,23 ± 1,45 × 10 <sup>15</sup>	3,5 × 10 <sup>-18</sup> [5]	1,20 ± 0,42 × 10 <sup>2</sup>	0,69 ± 0,14
3565	HNC	4,03 ± 0,81 × 10 <sup>15</sup>	1,3 × 10 <sup>-17</sup> [5]	6,71 ± 1,34 × 10 <sup>1</sup>	0,38 ± 0,08
3273	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,29 ± 0,26 × 10 <sup>15</sup>	3,2 × 10 <sup>-17</sup> [6]	4,30 ± 1,50 × 10 <sup>1</sup>	0,13 ± 0,02
955	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,81 ± 0,36 × 10 <sup>15</sup>	1,5 × 10 <sup>-17</sup> [7]	6,03 ± 2,11 × 10 <sup>1</sup>	0,17 ± 0,03
2985	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,31 ± 1,06 × 10 <sup>15</sup>	6,5 × 10 <sup>-18</sup> [8]	1,77 ± 0,62 × 10 <sup>2</sup>	0,50 ± 0,1

<sup>a</sup> Valores considerando a fluência no equilíbrio químico ( $F_{EQ}$ ), onde a destruição ou produção molecular atinge um valor máximo (detalhes no texto).

<sup>b</sup> O erro estimado nos rendimentos é de 35% (detalhes no texto).

Referências para as forças de banda: [1] Bernstein e Sandford (1999), [2] Brunnetto et al. (2008), [3] Hudson e Moore (2002), [4] d'Hendecourt e Allamandola (1986), [5] Wu et al. (2013), [6] Kaiser e Roessler (1998), [7] Mejía et al. (2013), [8] Gerakines et al. (1996).

A partir dos valores de abundância relativa no equilíbrio químico (AEQ), observa-se que o principal produto no processamento da amostra pelos fótons ionizantes é N<sub>3</sub> (~ 83%), enquanto o segundo mais abundante, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, tem abundância relativa em torno de 9,5%, seguido por NH<sub>3</sub> e HCN com ~ 4,3% e ~ 2 %, respectivamente, relativo ao total de espécies produzidas. Os outros produtos têm menos do que 1%. Para o experimento com íons rápidos, a molécula N<sub>3</sub> é também a mais abundante espécie produzida, seguida pela espécie NH<sub>3</sub>, as quais têm AEQ de ~76% e ~22%, respectivamente. Os outros produtos têm menos do que 1%.

O rendimento de destruição máximo ( $Y_{mEQ}$ ) do N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> no equilíbrio químico, a partir do processamento do gelo misto pelos fótons ionizantes, foi de ~ 4,25 × 10<sup>-1</sup> e 2,04 × 10<sup>-2</sup> moléculas /impacto, respectivamente. Isso é até seis ordens de magnitude mais baixo do

que os rendimentos dessas espécies expostas aos íons rápidos,  $3,18 \times 10^5$  moléculas/impacto para o nitrogênio e  $2,16 \times 10^4$  moléculas por impacto para o metano. Para a espécie filha mais abundante,  $N_3$ , o rendimento máximo para esta espécie é  $1,68 \times 10^{-1}$  e  $1,33 \times 10^4$  moléculas/impacto de fótons e íons, respectivamente. Tais parâmetros, permitem estimar os rendimentos de destruição e formação de gelos astrofísicos expostos aos fótons e aos raios cósmicos, e permitem comparar os maiores produtos, neste caso  $N_3$ , induzidos por tais fontes de radiação (ver também implicações astrofísicas para estes gelos irradiados).

#### 6.4 Seções de choque efetivas de destruição (para $N_2$ e $CH_4$ ) e de formação (para as espécies filhas)

As seções de choque efetivas de destruição e de formação foram determinadas empregando as Equações (3.16) e (3.17), respectivamente, aos dados experimentais que retratam a evolução das densidades de coluna de algumas bandas no espectro infravermelho em função da fluência de radiação. Os valores determinados estão listados na Tabela 15. Observe que as seções de choque efetivas de destruição das espécies precursoras no experimento com fótons são da ordem de  $10^{-19}$ , enquanto no experimento com íons energéticos os valores são 6 ordens de magnitude maior,  $10^{-13} \text{ cm}^2$ , indicando uma maior destruição no caso dos íons. Uma comparação com outros experimentos similares, obtida utilizando dados da literatura, é fornecida na subseção 6.4.1.

Tabela 15 - Valores determinados de seção de choque efetiva de destruição ( $\sigma_d$ ) para espécies precursoras, e valores de seção de choque efetiva de formação ( $\sigma_f$ ) para as principais espécies produzidas.

Posição ( $\text{cm}^{-1}$ )	Espécie	Fótons ionizantes (energia de 6 a 2000 eV)	Íons rápidos (15,7 MeV $^{16}\text{O}^{5+}$ )
		* $\sigma_{d,f}(10^{-19} \text{ cm}^2)$	* $\sigma_{d,f}(10^{-13} \text{ cm}^2)$
Precursoras			
2328	$N_2$	$3,8 \pm 0,8$	$1,9 \pm 0,4$
2821	$CH_4$	$3,7 \pm 0,7$	$1,5 \pm 0,3$
Filhas			
1657	$N_3$	$3,5 \pm 0,7$	$1,1 \pm 0,2$
3390	$NH_3$	$1,4 \pm$	$1,0 \pm 0,2$
3286	$HCN$	$0,3 \pm 0,2$	$0,16 \pm 0,03$

3565	HNC	$7,9 \pm 1,6$	$0,15 \pm 0,03$
3273	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$2,0 \pm 0,4$	$0,17 \pm 0,03$
955	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$2,8 \pm 0,5$	$0,18 \pm 0,04$
2985	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$2,9 \pm 0,6$	$0,19 \pm 0,04$

<sup>a</sup>  $\sigma_d$  somente para N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

Fonte: Autor.

#### 6.4.1 Comparação das seções de choque do N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> irradiados com diferentes fontes ionizantes

As seções de choque efetivas de destruição do N<sub>2</sub> e do CH<sub>4</sub>, determinadas neste experimento, foram comparadas com os valores obtidos pelo processamento do gelo de CH<sub>4</sub> puro e como a gelo misto rico em N<sub>2</sub>, que foram discutidos nas seções anteriores. Aqui, a seção de choque efetiva de destruição do N<sub>2</sub> na mistura com CH<sub>4</sub> irradiada com íons rápidos é em torno de  $1,9 \pm 0,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ . Observe que este valor está na mesma ordem de magnitude do  $\sigma_d$  dessa espécie estimado no experimento com o gelo rico em N<sub>2</sub> contendo H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>,  $3,8 \pm 0,7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ . Por outro lado, a seção de choque efetiva de destruição do CH<sub>4</sub> no gelo misto N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>,  $1,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ , é uma ordem de magnitude maior quando comparado ao experimento do gelo de CH<sub>4</sub> puro irradiado com o mesmo projétil,  $\sigma_{d, CH_4} = 2,3 \pm 0,46 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  (ver seção 4). Dessa forma, nota-se que o nitrogênio tem o efeito de reduzir a seção de choque do metano, quando misturado com essa espécie, o que é de grande interesse para interpretar a evolução de gelos astrofísicos expostos à radiação ionizante. Quando comparamos o  $\sigma_d$  do CH<sub>4</sub> e do N<sub>2</sub> irradiados com os fótons ionizantes na mistura N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>, os resultados mostram que os valores para estas espécies são seis ordens de magnitude menor do que tais parâmetros obtidos pelo processamento desses gelos com os íons rápidos.

As seções de choque efetivas de destruição do metano e do nitrogênio, nesta metodologia experimental, também foram comparadas com valores da literatura empregando diferentes fontes de radiação, tais como íons rápidos (DE BARROS et al., 2011; MEJÍA et al., 2013; ENNIS et al., 2011) fótons UV (COTTIN et al., 2003, CRUZ-DIAZ et al., 2014) e elétrons (BERGANTINI et al., 2014) em gelos contendo CH<sub>4</sub>, como descrito na Tabela 16.

Tabela 16 - Comparações da seção de choque efetiva de destruição do N<sub>2</sub> e do CH<sub>4</sub> expostos aos fótons ionizantes (banda larga de raios-X até 2 keV) e aos íons rápidos (15,7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup>), nesta pesquisa, com valores da literatura empregando diferentes fontes de radiação (íons, fótons UV, e elétrons) sobre diferentes gelos astrofísicos análogos.

Fonte ionizante	Gelo	T (K)	$\sigma_d, N_2$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_d, CH_4$ (cm <sup>2</sup> )	Referência
Fótons (banda larga de Raios-X até 2 keV)	N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (95:5)	12	$3,8 \times 10^{-19}$	$3,7 \times 10^{-19}$	[1]
Fótons UV (7,4 eV)	N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (10:1)	10	-	$1,8 \times 10^{-19}$	[2]
Fótons UVV (10,2 eV)	N <sub>2</sub> puro	8	$7,0 \times 10^{-21}$	-	[3]
Elétrons (1 keV)	H <sub>2</sub> O:CO <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> : NH <sub>3</sub> :CH <sub>3</sub> OH (10:1,3:0,4:0,3:0,2)	20	-	$2,3 \times 10^{-18}$	[4]
Íons <sup>16</sup> O <sup>5+</sup> (15,7 MeV)	N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (95:5)	19	$1,9 \times 10^{-13}$	$1,5 \times 10^{-13}$	[1]
Íons <sup>16</sup> O <sup>5+</sup> (15,7 MeV)	N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O:NH <sub>3</sub> :CO <sub>2</sub> (98,2: 1,5: 0,2: 0,1)	16	$3,8 \times 10^{-13}$	-	[1]
Íons <sup>16</sup> O <sup>5+</sup> (15,7 MeV)	CH <sub>4</sub> puro	16	-	$2,3 \times 10^{-14}$	[1]
Íons <sup>58</sup> Ni <sup>11+</sup> (40 MeV)	N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O (10:1)	15	$1,5 \times 10^{-12}$	-	[5]
Íons O <sup>+</sup> (5 keV)	CH <sub>4</sub> puro	10	-	$\sim 6,8 \times 10^{-16}$ <sup>a</sup>	[6]
Íons <sup>16</sup> O <sup>7+</sup> (220 MeV)	CH <sub>4</sub> puro	15	-	$1,4 \times 10^{-15}$	[7]
Íons <sup>56</sup> Fe <sup>22+</sup> (267 MeV)	CH <sub>4</sub> puro	15	-	$6,8 \times 10^{-14}$	[8]
Íons <sup>70</sup> Zn <sup>26+</sup> (606 MeV)	CH <sub>4</sub> puro	15	-	$7,2 \times 10^{-14}$	[8]

<sup>a</sup> Valor estimado.

Referência: [1] Este trabalho, [2] Cottin et al. (2003), [3] Cruz-Diaz et al. (2014), [4] Bergantini et al. (2014), [5] de Barros et al. (2015), [6] Ennis et al. (2011), [7] de Barros et al. (2011), [8] Mejía et al. (2013).

No caso do bombardeamento do gelo de metano puro por íons rápidos, o  $\sigma_d$  do CH<sub>4</sub> obtido aqui é uma ordem de magnitude mais alta do que o valor determinado previamente por Barros et al. (2011) e por Mejía et al. (2013), os quais irradiaram gelos puros de metano com feixe de íons de oxigênio de <sup>16</sup>O<sup>7+</sup> 220 MeV (*stopping power* igual a  $76,5 \times 10^{-15}$  eV molécula<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>). Como esperado, a seção de choque de formação e de destruição cresce com o aumento do *stopping power* eletrônico (a energia e o momento são principalmente transferidos para a amostra através da interação íon-elétron), já que este parâmetro calculado na presente pesquisa foi estimado em torno de  $423,1 \times 10^{-15}$  eV molecule cm<sup>-2</sup> (ver seção 3). No mesmo caminho, o  $\sigma_d$  do N<sub>2</sub> ( $1,9 \times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>) na mistura N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> irradiada com íons 15,7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup> (*stopping power* =  $1336 \times 10^{-15}$  eV molécula<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>) nesta pesquisa, é apenas uma ordem de magnitude menor do que o encontrado por Barros et al. (2015),  $1,5 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>, a partir da radiólise de gelos ricos em N<sub>2</sub> com íons de <sup>58</sup>Ni<sup>11+</sup> + 40 MeV (*stopping power* =  $3210 \times 10^{-15}$  eV molécula<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>), com implicações também para objetos gelados no Sistema Solar externo.

De fato, conforme discutido por Seperuelo Duarte et al. (2010) e Barros et al. (2011), a seção de choque de destruição por íons energéticos pode seguir uma lei de potência em função do *stopping power* eletrônico:

$$\sigma_d = a \times S_e^n \quad (5.1)$$

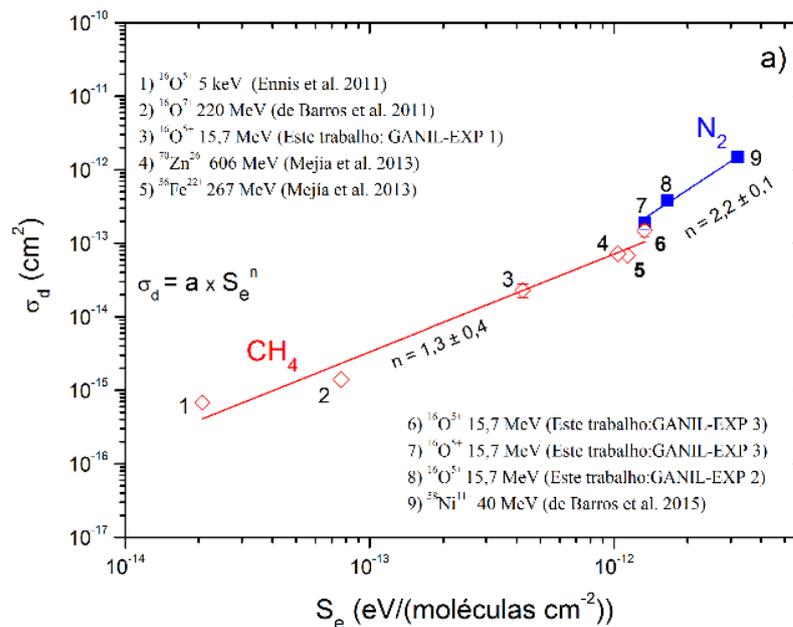
em que  $S_e$  é *stopping power* eletrônico,  $a$  e  $n$  são constantes encontradas pelos ajustes dos dados experimentais. A Figura 36a mostra a dependência da seção de choque para gelos puros de metano em função do *stopping power* eletrônico.

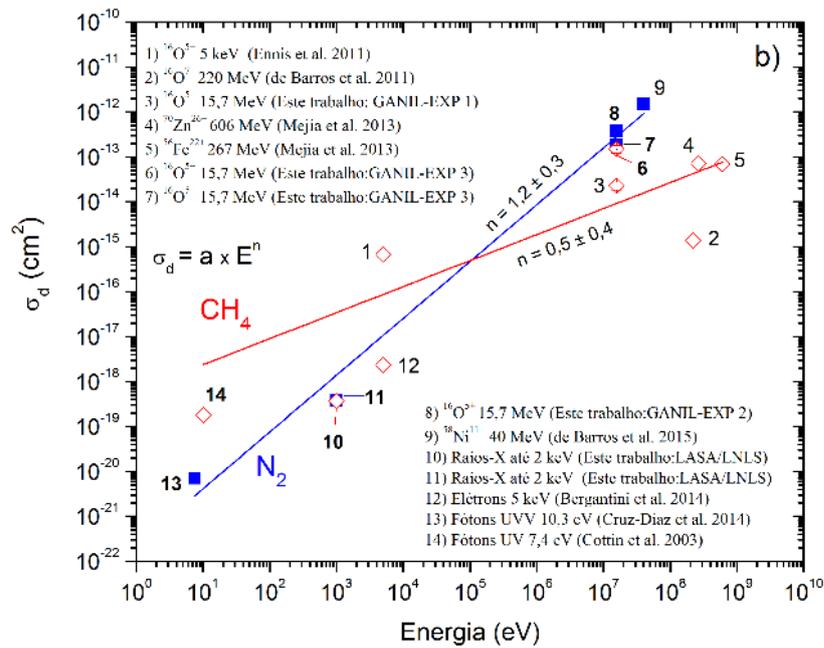
Adicionalmente, nesta metodologia experimental também é observada uma dependência das seções de choque dessas espécies com a energia do projétil (em eV), de acordo com a seguinte lei de potência:

$$\sigma_d = a \times E^n \quad (5.2)$$

em que  $E$  é a energia do projétil,  $a$  e  $n$  são constantes encontradas pelos ajustes dos dados experimentais (ver Figura 36b). A Tabela 17 exhibe os valores dos parâmetros  $a$  e  $n$  obtidos no presente trabalho, após uma compilação utilizando diferentes dados de seção de choque efetiva de destruição do  $N_2$  e  $CH_4$ , obtidas em diferentes trabalhos da literatura e em conjunto com os valores determinado nesta tese.

Figura 36 - a) Dependência da seção de choque dos gelos de nitrogênio e metano em função do *stopping power* eletrônico e b) Dependência da seção de choque dos gelos  $N_2$  e  $CH_4$  em função da energia do projétil. Barras de erro são estimadas em 20% (somente para os dados experimentais deste trabalho).





Fonte: Autor.

Tabela 17 - Parâmetros dos ajustes das seções de choque efetiva de destruição do N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em função do *stopping power* eletrônico ou em função da energia.

Espécies	$\sigma_d = a \times S_e^n$		$\sigma_d = a \times E^n$	
	$n$	$a$	$n$	$a$
N <sub>2</sub>	$2,2 \pm 0,1$	$(2,2 \pm 1,1) \times 10^{13}$	$1,2 \pm 0,3$	$(2,2 \pm 1,1) \times 10^{-22}$
CH <sub>4</sub>	$1,3 \pm 0,4$	$(6,8 \pm 3,4) \times 10^2$	$0,5 \pm 0,4$	$(6,3 \pm 3,1) \times 10^{-19}$

Fonte: Autor.

Ennis et al. (2011) utilizaram íons de oxigênio de 5 keV em irradiação de gelos puro de metano a 10 K com o objetivo de simular a exposição de gelos de hidrocarbonetos do Sistema Solar aos íons de oxigênio originados do vento solar e magnetosferas planetárias, fornecendo seção de choque de destruição do CH<sub>4</sub> estimada em cerca de  $6,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Isso é duas ordens de magnitude mais baixa do que os valores calculados na presente pesquisa, e até duas ordens de magnitude menor do que tal parâmetro encontrado por Mejía et al. (2013) em irradiação de gelos puros de metano com íons  $^{56}\text{Fe}^{22+}$  267 MeV e íons  $^{70}\text{Zn}^{26+}$  (606 MeV). Estes resultados para partículas entre 5 keV e 606 MeV observados na Figura 36, revelam que as modificações de uma superfície de CH<sub>4</sub> e/ou N<sub>2</sub> aumentam como a energia do projétil, como é esperado, e são de interesse astrofísico particular.

Em comparação com valores obtidos pelo processamento de gelos contendo N<sub>2</sub> e/ou CH<sub>4</sub> por fótons ou por elétrons, o  $\sigma_d$  do metano está de acordo com os experimentos semelhantes e relevantes para moléculas interestelares discutidos por Cottin et al. (2003) no

processamento de gelo misto  $N_2:CH_4$  (10:1) por fótons UV, no qual estes autores citam um valor de  $1,8 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$  para a seção de choque do metano, o que está em ótima concordância com o nosso valor determinado experimentalmente ( $\sim 10^{-19} \text{ cm}^2$ ). Adicionalmente, Cruz-Diaz et al. (2014), em irradiação de gelo de  $N_2$  por fótons UVV (10,2 eV), obtiveram  $7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  para o  $\sigma_d$  do nitrogênio, confirmando uma dependência da seção de choque em função da energia do agente ionizante. No mesmo caminho, para uma comparação com experimentos usando irradiação com elétrons, Bergantini et al. (2014) registrou um valor de cerca de  $2,3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  para o gelo de metano, a partir do bombardeamento de gelos contendo essa espécie a 20 K, usando elétrons (1 keV), com implicações para as regiões frias de Enceladus, uma lua de Saturno.

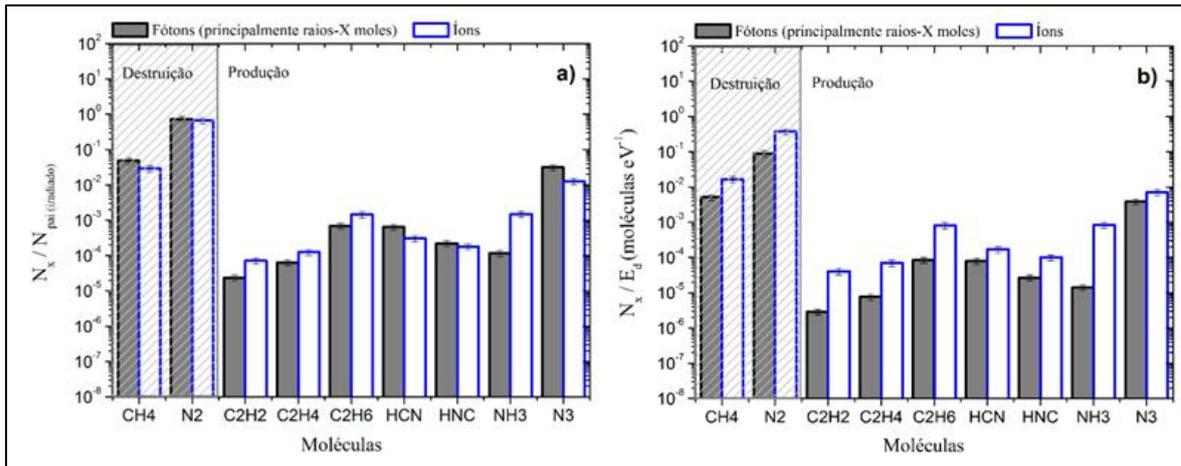
Observa-se a partir desses parâmetros, a importância de íons rápidos para a destruição de metano e nitrogênio em comparação com os fótons ionizantes. Por outro lado, como também observado nesta metodologia experimental, os fótons podem induzir uma química similar àquela induzida por íons energéticos. De acordo com Öberg et al. (2016), as composições de produtos em fotólise de gelo e experiências de radiólise são muitas vezes notavelmente semelhantes, o que sugere que a evolução química global dos gelos interestelares dependerá, principalmente, da quantidade de energia depositada no gelo, e não do tipo que é fornecida.

## 6.5 Comparando os dois experimentos a fluências de energia equivalentes (FEE)

Para identificar e quantificar as mudanças químicas no gelo misto irradiado  $CH_4:N_2$  (95:5) por diferentes tipos de radiação ionizante, o espectro de infravermelho registrado após aproximadamente a mesma fluência de energia para fótons e íons foi tomado como referência. O espectro selecionado em ambos experimentos foi obtido considerando a fluência de íons de  $3 \times 10^{12} \text{ íons cm}^{-2}$  e a fluência de fótons de  $6 \times 10^{15} \text{ fótons cm}^{-2}$ , que foram marcadas com uma linha azul na Figura 35 para cada experimento, onde foram definidas como Fluências de Energia Equivalente (FEE). Desde que os íons têm energia de 15,7 MeV e os fótons energia média de 1 keV (ver seção experimental), a estas fluências de íons ou fótons, obtêm-se uma energia equivalente de  $5 \times 10^{19} \text{ eV cm}^{-2}$  (valor aproximado), que é depositada na amostra de cada experimento. Dessa forma, a Figura 37 fornece valores normalizados para densidades de coluna de espécies precursoras e filhas, medidas em ambos experimentos, considerando a FEE. Na Figura 37(a), as densidades de coluna foram normalizadas pela densidade de coluna

inicial da espécie pai no gelo irradiado, enquanto na Figura 37(b) as densidades de coluna foram normalizadas pela energia depositada equivalente ( $E_d = \sim 5 \times 10^{19} \text{ eV cm}^{-2}$ ).

Figura 37 - Valor normalizado de densidade de coluna molecular, considerando fluências de energia equivalentes (FEE) para fótons ionizantes (energia média de  $\sim 1 \text{ keV}$ ) e para íons rápidos ( $15,7 \text{ MeV } ^{16}\text{O}^{5+}$ ). (a) densidade de coluna molecular das espécies normalizada pela densidade de coluna da amostra totalmente irradiada em ambos experimentos. (b) Densidade de coluna molecular normalizada pela energia depositada ( $\sim 5 \times 10^{19} \text{ eV cm}^{-2}$ ) dentro de cada amostra nas fluências consideradas. Barras de erros são estimados em 20%.



Fonte: Autor.

Observe que a razão entre as densidades de coluna das espécies (pais e filhas) e a densidade de coluna da amostra irradiada na Figura 37a é similar para cada experimento. No entanto, essa diferença muda quando a energia depositada ( $E_d$ ) é considerada (ver Figura 37b). Nota-se que, à energia depositada equivalente, a destruição e produção das espécies são fortemente aumentada pelos íons em comparação com os fótons, confirmando, como esperado, a alta eficiência de íons para destruição molecular e, conseqüentemente, para a formação de espécies.

Em ambos os experimentos, observe que a maior produção é para a espécie  $\text{N}_3$ , o que é justificado pela alta abundância de nitrogênio molecular na amostra (como discutido anteriormente na Seção 5). A espécie filha menos abundante produzida em ambos os experimentos foi  $\text{C}_2\text{H}_2$ , provavelmente por causa do caminho de reação complexo para moléculas precursoras de  $\text{CH}_4$ . Adicionalmente, as espécies filhas com nitrogênio na molécula tiveram, em média, uma maior abundância do que as moléculas que são filhas somente do metano (hidrocarbonetos).

## 7 IMPLICAÇÕES ASTROFÍSICAS

*Nesta seção, apresentamos algumas implicações astrofísicas identificadas/determinadas. A partir dos valores de seções de choque efetiva, fluência de radiação, juntamente com dados sobre o fluxo de íons, UV e raios X na órbita de Titã, Tritão, Plutão e outros KBOs, foram estimados valores para o tempo de meia-vida de espécies precursoras extrapoladas para as condições do campo de radiação de fótons (UV e raios-X moles até 2000 eV), partículas energéticas (vento solar, partículas magnetosféricas) e raios cósmicos. Adicionalmente, é apresentado um modelo que estima as abundâncias ao longo do tempo no espaço para algumas das espécies produzidas nesta metodologia experimental.*

### 7.1 Implicações astrofísicas para corpos gelados do Sistema Solar exterior

Este trabalho, que investiga as interações de fótons ionizantes e íons energéticos em gelos ricos em  $N_2$  e  $CH_4$  à baixa temperatura, tem direta implicação para corpos gelados no Sistema Solar exterior, tais como Titã, Tritão, Plutão e outros objetos do Cinturão de Kuiper, onde gelos de metano e nitrogênio (em componentes puros ou em misturas com outras espécies moleculares) são processados por radiação solar e interestelar, partículas energéticas, raios cósmicos, etc. A meia-vida para tais espécies precursoras foram estimadas, considerando sua interação com as fontes ionizantes utilizadas nesta metodologia (ver subseção 7.2).

As interações entre radiação ionizante e os gelos no SSE implica uma série de reações químicas e processos físicos que levam à formação de novos produtos, tais como  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ , HCN, NO,  $N_2O$ , e outras (CRUIKSHANK et al., 1993; BROWN; TRUJILLO; RABINOWITZ, 2005; YELLE et al. 1997; SAMUELSON et al., 1997, OWEN et al., 1993). Tais espécies moleculares foram produzidas nesta metodologia experimental, como foi discutido ao longo deste trabalho, e os rendimentos máximos para algumas dessas moléculas produzidas nos experimentos foram medidos e usados em um modelo para determinar suas densidades de coluna nos ambientes do Sistema Solar exterior (ver subseção 7.3). Tal investigação pode ajudar na interpretação de espécies moleculares observadas por sondas espaciais, tais como aquelas que visitaram a maior lua de Saturno, Titã (Pioneer 11, Voyager 1 and 2, Cassini-Huygens), e em particular, os dados de Plutão que a nave espacial New Horizons registrou para a Terra em 2015, em relação à distribuição de  $N_2$ ,  $CH_4$  e outros gelos na superfície desse objeto (GRUNDY et al., 2016).

## 7.2 Tempo de meia-vida dos gelos N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> extrapolado para corpos gelados no Sistema Solar exterior expostos aos fótons ionizantes, partículas energéticas e raios cósmicos

Empregando as seções de choque efetivas de destruição obtidas nos experimentos reportados nesta Tese e, considerando os fluxos de radiação chegando nos objetos gelados do Sistema Solar exterior, a meia-vida molecular típica ( $\tau_{1/2}$ ) das espécies precursoras expostas aos fótons solares, partículas energéticas e raios cósmicos foi determinada pela seguinte equação:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\phi \times \sigma_d} \quad [\text{s}] \quad , \quad (6.1)$$

em que  $\phi$  é o fluxo de partículas (íons ou fótons), em  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , e  $\sigma_d$  é a seção de choque efetiva de destruição, em  $\text{cm}^2$  (PILLING et al., 2010). Os fluxos de fótons ionizantes e íons energéticos incidindo nos objetos investigados neste estudo são mostrados na Tabela 18. Para os íons energéticos, é considerado um fluxo médio de íons de massa média ( $3 \leq Z \leq 11$ ) e com energia entre 0,1 e 10 MeV, estimados por Pilling et al. (2011), dentro do Sistema Solar, em função da distância do Sol. Os valores são fornecidos como uma soma de partículas energéticas solares (PESs) e raios cósmicos (RC). Por outro lado, o fluxo de fótons solares é adaptado de Bennett et al. (2013), considerando valores a partir de 1 UA e a dependência  $1/r^2$ , sendo  $r$  a distância entre o objeto astronômico e o Sol. Neste caso, os fluxos mostrados na referida tabela são uma soma de fótons UV e raios-X ( $\sim 10 - 2000 \text{ eV}$ ).

Um resumo dos valores de meia-vida das espécies precursoras (em anos) para diferentes corpos astronômicos em função dos fluxos de radiação supracitados é fornecido na Tabela 18. Os resultados sugerem que os gelos presentes em Titã, Tritão, Plutão e outros objetos do Cinturão de Kuiper podem ter a sua composição química alterada, drasticamente, pela forte entrada de agentes ionizantes, tais como fótons UV, raios-X moles e íons rápidos no curso de milhares de anos.

Tabela 18 - Tempo de meia-vida ( $\tau_{1/2}$ ) estimado para os gelos de  $N_2$  e  $CH_4$  irradiados neste estudo extrapolado para o campo de radiação ionizante dos corpos gelados do Sistema Solar exterior (SSE).

Experimento (Gelo/temperatura)	Agente ionizante do experimento	<sup>a,b</sup> Fluxo do agente ionizante nos corpos gelados do SSE	( $\tau_{1/2}$ ) $N_2$ (anos)	( $\tau_{1/2}$ ) $CH_4$ (anos)
GANIL-EXP 1 $CH_4$ puro a 16 K	Íons rápidos (15,7 MeV $^{16}O^{5+}$ )	Titã (~ 9,5 UA) ( $5,6 \times 10^{-1}$ íons $cm^{-2} s^{-1}$ )	-	$1,7 \times 10^6$
		Tritão (~ 30 UA) ( $6,5 \times 10^{-1}$ íons $cm^{-2} s^{-1}$ )	-	$1,4 \times 10^6$
		Plutão e outros KBOs (~ 40 UA) ( $7,2 \times 10^{-1}$ íons $cm^{-2} s^{-1}$ )	-	$1,3 \times 10^6$
GANIL-EXP 2 ( $N_2:H_2O:NH_3:CO_2$ ) (98,2:1,5:0,2:0,1) a 16 K	Íons rápidos (15,7 MeV $^{16}O^{5+}$ )	Titã ( $5,6 \times 10^{-1}$ íons $cm^{-2} s^{-1}$ )	$1,0 \times 10^5$	-
		Tritão ( $6,5 \times 10^{-1}$ íons $cm^{-2} s^{-1}$ )	$8,9 \times 10^4$	-
		Plutão e outros KBOs ( $7,2 \times 10^{-1}$ íons $cm^{-2} s^{-1}$ )	$8,0 \times 10^4$	-
GANIL-EXP 3 $N_2:CH_4$ (95:5) a 19 K	Íons rápidos (15,7 MeV $^{16}O^{5+}$ )	Titã ( $5,6 \times 10^{-1}$ íons $cm^{-2} s^{-1}$ )	$2,0 \times 10^5$	$2,6 \times 10^5$
		Tritão ( $6,5 \times 10^{-1}$ íons $cm^{-2} s^{-1}$ )	$1,8 \times 10^5$	$2,2 \times 10^5$
		Plutão e outros KBOs ( $7,2 \times 10^{-1}$ íons $cm^{-2} s^{-1}$ )	$1,6 \times 10^5$	$2,0 \times 10^5$
LASA/LNLS-EXP ( $N_2:CH_4$ ) (95:5) (12 K)	Fótons ionizantes (6 a 2 keV)	Titã ( $8,8 \times 10^6$ fótons $cm^{-2} s^{-1}$ )	$6,6 \times 10^3$	$6,8 \times 10^3$
		Tritão ( $8,9 \times 10^5$ fótons $cm^{-2} s^{-1}$ )	$6,5 \times 10^4$	$6,7 \times 10^4$
		Plutão e outros KBOs ( $4,9 \times 10^5$ fótons $cm^{-2} s^{-1}$ )	$1,1 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$

<sup>a</sup> Fluxo de fóton fornecido como uma soma de UV e raios-X moles (~ 10 - 2000 eV) (BENNETT et al., 2013).

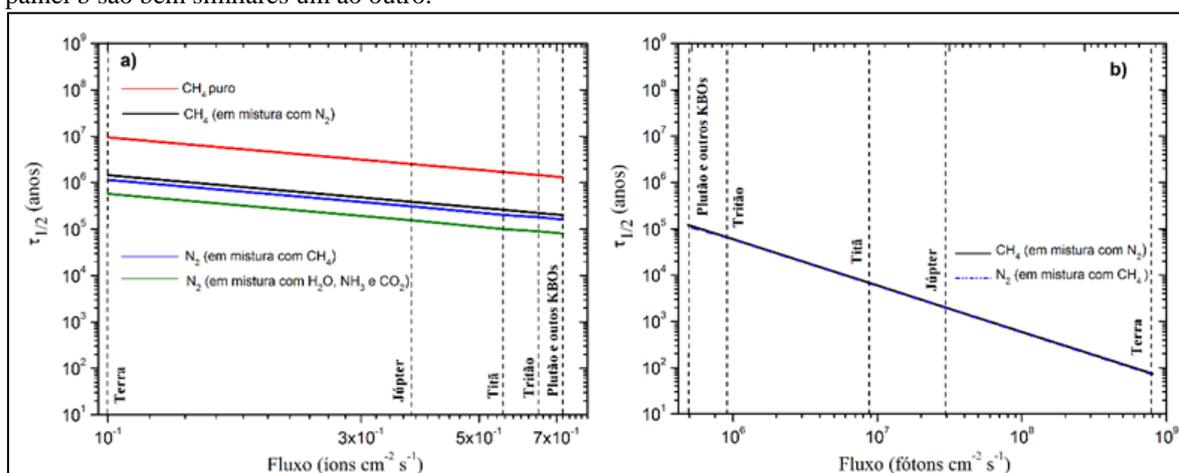
<sup>b</sup> Fluxos para raios cósmicos (RC) e partículas energéticas solares (PESs) de massa média ( $3 \leq Z \leq 11$ ) com energias de 0,1 - 10 MeV, estimados dentro do Sistema Solar. O fluxo de RC aumenta com o raio porque a maioria deles vêm do Meio Interestelar (PILLING et al., 2011).

Comparando os tempos de meia-vida dos gelos de nitrogênio e de metano expostos aos íons rápidos de massa média, observa-se que a taxa de destruição de ambas as espécies em misturas  $N_2:CH_4$  (para razão de abundância de ~ 95:5) é da ordem de  $10^5$  anos nos ambientes investigados (Titã, Tritão, Plutão e outros KBOs a 40 UA). Por outro lado, a meia-vida do gelo de  $N_2$  em misturas  $N_2:H_2O:NH_3:CO_2$  (razão de abundância 98,2:1,5:0,2:0,1) expostas a esse mesmo agente ionizante em tais ambientes é menor do que em misturas  $N_2:CH_4$  (95:5), variando de  $10^4$  a  $10^5$  anos. Isso porque, uma maior concentração de uma segunda molécula no gelo implica que aumenta a probabilidade da radiação incidente ser absorvida por outras moléculas, o que aumenta a tempo para que 50% da abundância de  $N_2$  seja destruída. Resultados como estes são de grande importância para a interpretação de dados espectroscópicos de corpos planetários no SSE, onde metano e nitrogênio podem ser encontrados.

A Figura 38 também mostra um resumo das taxas de destruição do metano (em anos) para diferentes corpos astronômicos em função do fluxo de íons (partículas energéticas

solares e raios cósmicos) e em função do fluxo de fótons ionizantes (UV e raios-X). Uma estimativa da meia-vida do nitrogênio e do metano nas órbitas de Terra e Júpiter é inserida como referência.

Figura 38 - Tempo de meia-vida estimado para os gelos de  $N_2$  e  $CH_4$  em diferentes corpos astronômicos dentro do Sistema Solar em (a) função do fluxo de íons de massa média (partículas energéticas e raios cósmicos galácticos) e (b) em função do fluxo de fótons (UV e raios-X). Os valores para órbitas de Terra e Júpiter são inseridos na figura apenas para comparação. Observe que a meia vida de ambos os gelos expostos aos fótons UV e raios-X é maior para os corpos gelados mais distantes do Sol. Veja também que os valores ambos os gelos no painel b são bem similares um ao outro.



Fonte: Autor.

Para gelos mistos de  $N_2:CH_4$ , nota-se que a meia-vida estimada para o  $N_2$  e para o  $CH_4$  expostos aos fótons ionizantes pode divergir em até duas ordens de magnitude, dependendo da localização dos gelos no espaço (dependendo da entrada do fluxo de fótons). Adicionalmente, a meia-vida do  $N_2$  e  $CH_4$  expostos aos fótons ionizantes é mais baixa comparada aos íons de massa média em regiões mais próximas do Sol. No entanto, com o aumento da distância, estes valores tornam-se comparáveis e, a partir de distâncias de 40 UA (Plutão e outros KBOs), espera-se que a ação PES e RC na destruição de ambas as espécies seja maior do que por fótons ionizantes. Tais diferenças são porque a meia-vida de moléculas é fortemente dependente do fluxo radiação ionizante, além da seção de choque de destruição que é dependente do comprimento de onda.

Estes resultados demonstram que fótons ionizantes (principalmente os emitidos em raios-X), ainda que com mais baixas energias comparados aos RC, podem desempenhar um grande papel nas transformações químicas em corpos gelados do SSE, tais como Titã e Tritão, enquanto em ambientes astronômicos em torno da órbita de Plutão ou mais distante, essas transformações são devidas, principalmente, aos raios cósmicos de massa média.

### 7.3 Produção de espécies químicas em gelos ricos em N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em corpos do Sistema Solar exterior

Este trabalho também fornece, como implicação astrofísica, um modelo que estima a densidade de coluna ( $N_k$ ) de espécies moleculares (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, HCN, NO e outras) em objetos gelados do Sistema Solar exterior, produzidos a partir da irradiação de gelos ricos em N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> durante longos períodos de tempo por fótons ionizantes, partículas energéticas e raios cósmicos de massa média. Tal estimativa de densidades de coluna pode ser feita a partir da seguinte equação:

$$N_k = F_{\text{espaço}} \times Y_{\text{mEQ}} \quad [\text{moléculas cm}^{-2}] \quad , \quad (6.2)$$

em que  $F_{\text{espaço}} = \phi \times t$  é a fluência de radiação no ambiente espacial, em unidades de fótons ou íons por cm<sup>2</sup>, isto é, a quantidade de fluxo de radiação  $\phi$  recebida por uma superfície gelada em um dado período de tempo  $t$ , e  $Y_{\text{mEQ}}$  (em moléculas por impacto) é o rendimento máximo considerando o equilíbrio químico nos experimento com íons ou fótons (ver discussão nas seções 4, 5 e 6).

As densidades de coluna produzidas em função da fluência de radiação, após 100 milhões de anos, por esses agentes ionizantes são inseridas na Tabela 19 para alguns ambientes astrofísicos. Incertezas de 35% são esperados devido imprecisões nas medidas dos rendimentos máximos (ver Seção 4). Observa-se que a produção de uma dada espécie em cada corpo gelado por fótons ionizantes é maior considerando essa mesma espécie produzida por raios cósmicos e partículas energéticas de massa média. Apesar dos experimentos deste trabalho mostrarem mais alta produção no bombardeamento por íons, quando os dados são extrapolados para o espaço, os resultados mostram que fótons ionizantes (principalmente raios-X moles) podem desempenhar um importante papel no aumento da complexidade química em regiões do SSE em comparação com as mudanças a partir de raios cósmicos de massa média.

Tabela 19 - Densidades de coluna de algumas moléculas de interesse produzidas após 100 milhões de anos de exposição dos gelos ricos em  $N_2$  e  $CH_4$  aos fótons ionizantes (UV e raios-X moles), raios cósmicos (RC) e partículas energéticas solares (PESs) de massa média em alguns ambientes do Sistema Solar exterior (SSE). Erros nos valores são de 35% (não mostrados para melhor disposição dos dados nesta tabela).

Fótons ionizantes (UV e raios-X moles)						
Corpo gelado	<sup>1</sup> Fluência durante 100 milhões de anos (fótons ou íons $cm^{-2}$ )	<sup>2</sup> Produção (moléculas $cm^{-2}$ )				
		<sup>a</sup> $N_3$	<sup>a</sup> HCN	<sup>a</sup> $C_2H_6$	<sup>b</sup> $C_3H_8$	<sup>c</sup> $N_2O$
Titã	$\sim 2,8 \times 10^{22}$	$4,70 \times 10^{21}$	$3,08 \times 10^{20}$	$2,56 \times 10^{20}$	-	-
Tritão	$\sim 2,9 \times 10^{21}$	$4,87 \times 10^{20}$	$3,19 \times 10^{19}$	$2,65 \times 10^{19}$	-	-
Plutão, Éris e Makemake)	$\sim 1,6 \times 10^{21}$	$2,69 \times 10^{20}$	$1,76 \times 10^{19}$	$1,46 \times 10^{19}$	-	-
Raios cósmicos e partículas energéticas de massa média						
Titã	$\sim 1,8 \times 10^{15}$	$2,39 \times 10^{19}$	$2,16 \times 10^{17}$	$3,06 \times 10^{18}$	$4,27 \times 10^{20}$	$2,81 \times 10^{17}$
Tritão	$\sim 2,1 \times 10^{15}$	$2,79 \times 10^{19}$	$2,52 \times 10^{17}$	$3,57 \times 10^{18}$	$4,98 \times 10^{20}$	$3,28 \times 10^{17}$
Plutão, Éris e Makemake	$\sim 2,3 \times 10^{15}$	$3,06 \times 10^{19}$	$2,76 \times 10^{17}$	$3,91 \times 10^{18}$	$5,45 \times 10^{20}$	$3,59 \times 10^{17}$

<sup>1</sup> Fluência calculada empregando os fluxos de partículas da Tabela 6.1.

<sup>2</sup> Valores de produção no espaço calculados a partir da Equação (6.2).

<sup>a</sup> Abundância estimada tomando como referência os parâmetros dos gelo misto  $N_2:CH_4$  (irradiados com íons e fótons ionizantes neste trabalho).

<sup>b</sup> Abundância calculada a partir dos parâmetros do gelo de  $CH_4$  puro (irradiado apenas com íons neste trabalho).

<sup>c</sup> A abundância dessa espécie é calculada utilizando os parâmetros do gelo  $N_2:H_2O:NH_3:CO_2$  (também irradiado apenas com íons neste trabalho).

As densidades de coluna apresentadas nesta tabela indicam que espécies, tais como  $N_3$ , HCN,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ , e  $N_2O$  são produtos de irradiação de gelos ricos em nitrogênio e metano e poderiam estar presentes com significante abundância em luas e superfícies planetárias no Sistema Solar exterior. De fato, HCN e  $C_2H_6$  (e outras moléculas) foram detectadas na lua Titã pela missão Cassini-Huygens (BENNETT et al., 2006; WAITE et al., 2007; COUSTENIS et al., 2003). Hidrocarbonetos, tais como o etano também são produtos abundantes sobre Plutão, Tritão (KRASNOPOLSKY; CRUIKSHANK, 1999) e Makemake (BROWN et al. 2007), para citar alguns exemplos.

Embora a presença de  $N_3$  e  $N_2O$  não tenha sido confirmada nesses ambientes, os resultados desta experiência sugerem a possibilidade de existirem lá. Por exemplo, espera-se que óxido nitroso ( $N_2O$ ) seja produzido em Tritão e/ou Plutão (JAMIESON et al., 2005), onde exista gelo de nitrogênio molecular, um componente com oxigênio, como água, monóxido de carbono ou dióxido de carbono e fonte de irradiação forte suficiente para liberar um átomo de oxigênio para iniciar uma reação. Futuras missões, contando com técnicas espectroscópicas de alta resolução e ampla cobertura em comprimentos de onda para mapear esses ambientes, poderão detectar essas e outras espécies.

Observa-se a partir dos dados da Tabela 19 que, após 100 milhões de anos, a abundância de HCN é estimada entre  $1 \times 10^{19}$  e  $3 \times 10^{20}$  moléculas por  $\text{cm}^2$  produzidas por fótons UV e raios-X em Titã, Tritão, Plutão Makemake e Éris, enquanto a estimativa da abundância dessa mesma espécie produzida por raios cósmicos e partículas energéticas de massa média é em torno de  $3 \times 10^{17}$  moléculas  $\text{cm}^{-2}$ . A produção de HCN é de grande interesse nesta tese, uma vez que esse produto está envolvido na síntese de biomoléculas (KIM; KAISER, 2012; MOORE; HUDSON, 2003), como aminoácidos, e assim sugeriria a possibilidade de uma evolução prebiótica nesses ambientes.

Adicionalmente, os dados desta pesquisa mostram que o número de moléculas de  $\text{C}_2\text{H}_6$  após 100 milhões de anos de exposição de misturas de nitrogênio e metano é estimado entre  $\sim 1 \times 10^{19}$  e  $3 \times 10^{20}$  moléculas/ $\text{cm}^2$  produzidas por fótons ionizantes, e da ordem de  $3 - 4 \times 10^{18}$  moléculas  $\text{cm}^2$  produzidas por RC e PESs nestes corpos gelados.

Na irradiação de gelo de  $\text{CH}_4$  puro por raios cósmicos e partículas energéticas de massa média nesses ambientes, as estimativas para a produção de  $\text{C}_3\text{H}_8$  é da ordem de  $4 - 6 \times 10^{20}$  moléculas por  $\text{cm}^2$ . Concluímos que  $\text{C}_3\text{H}_8$  pode ser encontrado em ambientes espaciais contendo  $\text{CH}_4$  irradiados com RC e PES com abundância superior a de muitos hidrocarbonetos, incluindo o  $\text{C}_2\text{H}_6$ , conhecido como um dos produtos mais abundantes na irradiação de gelos de nitrogênio e metano (por exemplo, MOORE; HUDSON, 2003).

Dessa forma, os dados experimentais obtidos nesta pesquisa podem ser aplicados para interpretar abundância de espécies moleculares no SSE e sua contribuição para a química desses ambientes.

## 8 CONCLUSÕES

Nesta Tese de doutorado, investigamos a interação de radiação ionizante (fótons e íons) com gelos ricos em  $N_2$  e  $CH_4$  à baixa temperatura (12 K a 19 K), com o objetivo de extrapolar os resultados encontrados para ambientes astrofísicos frios e identificar semelhanças e diferenças quando duas fontes ionizantes diferentes são empregadas. As amostras contendo gelos de nitrogênio e/ou metano foram irradiadas por fótons ionizantes (principalmente raios X moles,  $E < 2$  keV) e por íons rápidos (15,7 MeV  $^{16}O^{5+}$ ). Os experimentos simulam, aproximadamente, o efeito de fótons emitidos em raios-X e no UV, raios cósmicos e partículas energéticas (íons de massa média) nas superfícies de corpos gelados no Sistema Solar exterior, tais como Titã, Tritão, Plutão e outros KBOs. Os principais resultados e conclusões são resumidos a seguir:

i) Durante o processamento das amostras por radiação, os espectros de infravermelho apresentaram várias novas espécies moleculares, incluindo hidrocarbonetos, nitrilas e óxidos de nitrogênio. Entre os produtos identificados estão o  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ , HCN, HNC,  $NH_3$ ,  $N_3$ , NO,  $N_2O$ , entre outros. A espécie mais abundantemente produzida nos gelos ricos em  $N_2$  (no processamento por íons e fótons) foi o radical  $N_3$  ( $Y_{mEQ} = \sim 1 \times 10^5$  moléculas por impacto de íons) e no gelo de  $CH_4$  puro irradiado com íons rápidos a espécie mais abundante foi o  $C_3H_8$  ( $Y_{mEQ} = \sim 2 \times 10^5$  moléculas por impacto de íons). Esse resultado indicando uma mais alta abundância do  $C_3H_8$ , entre as espécies produzidas no gelo de metano puro, contraria resultados anteriores que mostraram que o  $C_2H_6$  é o produto mais abundante em gelos ricos em  $CH_4$  expostos à radiação (por exemplo MOORE; HUDSON, 2003).

ii) Os valores determinados para as seções de choque efetiva de destruição para o  $N_2$  e  $CH_4$  no gelo misto  $N_2:CH_4$  (95:5) a 19 K irradiado com íons foram estimados em cerca de  $1,9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$  e  $1,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ , respectivamente. Na mistura similar, a 12 K, irradiada com os fótons ionizantes (energias de 6 a 2000 eV), o  $\sigma_d$  do nitrogênio foi cerca de  $3,8 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$  e para o metano, em torno de  $3,7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ . Para o gelo misto  $N_2:H_2O:NH_3:CO_2$  (98,2: 1,5: 0,2: 0,1) a 16 K, irradiado com íons rápidos, a seção de choque do  $N_2$  foi  $3,8 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ . No gelo de metano puro, o  $\sigma_d$  do  $CH_4$  a 16 K, irradiado com os íons rápidos, foi  $3,2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ . Neste caso, uma comparação envolvendo os valores de  $\sigma_d$  dessas espécies determinados nesta Tese, com os valores fornecidos a partir da literatura, mostraram que a seção de choque dessas moléculas na presença de íons rápidos obedece uma lei de potência com o *stopping power* eletrônico do projétil, bem como com a energia do agente ionizante (para íons e fótons), como esperado, e são de grande interesse astrofísico para investigar as modificações de uma

superfície de CH<sub>4</sub> e/ou N<sub>2</sub> no ambiente espacial. Os valores de  $n$  encontrados na lei de potência com *stopping power* são  $2,2 \pm 0,1$  e  $1,3 \pm 0,4$  para o N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, respectivamente. Na lei de potência com a energia do projétil, os valores são  $1,2 \pm 0,3$  e  $0,5 \pm 0,4$  para o nitrogênio e metano, nessa ordem.

iii) Os rendimentos efetivos de destruição (em moléculas/impacto) do N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> nos diferentes gelos (puros ou em misturas) processados pelos íons rápidos é até seis ordens de magnitude superior ao valor determinado utilizando fótons ionizantes (banda larga de raios-X). No entanto, devido às diferenças entre os fluxos de ambas as radiações no espaço, a meia-vida de uma dada espécie precursora no cenário astrofísico estudado pode variar amplamente. Por exemplo, nas órbitas de Saturno e Netuno, a diferença no tempo de meia-vida atinge duas ordens de magnitude, e as alterações físico-químicas são dominadas por fótons (UV, raios-X moles, etc). No entanto, para distâncias maiores, por exemplo na órbita de Plutão ou mais distante, os íons rápidos dominam o processamento químico de superfícies congeladas.

iv) No presente estudo, observamos que as sínteses moleculares são fortemente intensificadas na presença de íons rápidos em comparação com fótons com a mesma fluência energética depositada. Embora os experimentos tenham mostrado um maior número de espécies produzidas por bombardeamento iônico, quando os dados são extrapolados para o ambiente astrofísico, os resultados revelam que a produção de espécies, tais como C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, HCN ou N<sub>3</sub> em regiões do sistema solar exterior pode ser comparável, ou maior, pela ação dos fótons ionizantes (principalmente raios-X até 2 keV) em relação à produção de tais moléculas pelos raios cósmicos de massa média. Por exemplo, após 100 milhões de anos, a abundância de HCN, uma espécie de interesse astrobiológico, foi estimada entre  $1 \times 10^{19}$  e  $3 \times 10^{20}$  moléculas por cm<sup>2</sup> produzidas por fótons UV e raios-X em Titã, Tritão, Plutão Makemake e Éris, enquanto a estimativa da abundância dessa mesma espécie produzida por raios cósmicos e partículas energéticas de massa média é de  $\sim 2 \times 10^{17}$  moléculas cm<sup>-2</sup>. Para o C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, após o mesmo período de tempo, a estimativa é de  $1 \times 10^{19}$  a  $3 \times 10^{20}$  moléculas cm<sup>-2</sup> produzidas por fótons ionizantes, e da ordem de  $3 \times 10^{18}$  moléculas cm<sup>-2</sup> produzidas por RC e PESs nesses objetos astronômicos.

Os resultados desta tese de doutorado sugerem que a modelagem da abundância de gelo astrofísico, estimada considerando longos períodos de tempo, pode ajudar a entender as modificações de superfícies ricas em nitrogênio e metano provocadas pela entrada de fótons ionizantes e de íons energéticos em ambientes espaciais, como nos objetos do Sistema Solar exterior. Adicionalmente, os resultados desta discussão também sugerem a formação de

moléculas precursores de espécies prébióticas, como aminoácidos na maioria dos ambientes astrofísicos ricos em nitrogênio e metano, tais como os investigados nesta pesquisa, contribuindo também no campo da Astrobiologia, que estuda a vida no Universo, sua origem, distribuição, evolução e futuro.

### 8.1 Sugestões para trabalhos posteriores

Uma continuação natural do presente trabalho seria investigar, experimentalmente, os efeitos de outras fontes de radiação, tais como elétrons (energia de keV) e íons de mais baixa energia (da ordem de keV) em gelos ricos em  $N_2$  e  $CH_4$ , bem como utilizar a técnica na qual a amostra é irradiada simultaneamente por vários agentes ionizantes (por exemplo, elétrons e fótons UV e/ou raios-X), como naturalmente ocorre no ambiente astrofísico, para verificar a sinergia existente quando se usa dois ou mais agentes ionizantes em conjunto. Isso traria um maior entendimento da complexidade do ambiente de irradiação para o qual as superfícies dos corpos gelados no Sistema Solar exterior estão expostos.

Além disso, pretendemos investigar a interação dos vários agentes ionizantes (elétrons, fótons UV, raios-X, íons rápidos, etc.) sobre gelos ricos em outras espécies ( $H_2O$ ,  $NH_3$ , etc) em outros objetos gelados, tais como Europa (lua de Júpiter) e Enceladus (lua de Saturno), que têm a superfície rica em gelo de  $H_2O$ , de forma a fornecer novos resultados sobre a abundância de gelos na direção dos objetos do Sistema Solar.

Adicionalmente, pretendemos investigar a implantação de íons ( $O^+$ ) nas superfícies congeladas do Sistema Solar exterior, onde os gelos são muito mais espessos do que a profundidade de penetração dos íons incidentes (BARATTA et al., 2008). Como um satélite orbita dentro da magnetosfera de seu planeta, íons de oxigênio, que estão acumulados em magnetosferas de planetas como Saturno, por exemplo, são acelerados a energias de até alguns keV (MELIN; SHEMANSKY; LIU, 2009), podendo colidir com as superfícies e serem implantados nos gelos, gerando novos produtos químicos contendo oxigênio. Tais novas moléculas podem atuar como potenciais reagentes na formação de espécies de importância astrobiológica, desde que o oxigênio é um importante ingrediente de aminoácidos e outros compostos químicos necessários para a evolução da vida (ENNIS et al., 2011; SITTLER et al., 2009). Isso seria, então, um grande aliado a fim de incrementar a compreensão sobre o cenário de formação e destruição de moléculas orgânicas, de interesse astroquímico/astrobiológico, no ambiente astrofísico.

## REFERÊNCIAS

- AGNOR, C. B.; HAMILTON, D. P. Neptune's capture of its moon Triton in a binary-planet gravitational encounter. **Nature**, v. 441, p. 192–194, 2006.
- ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Elements of Physical Chemistry**. New York: Oxford: W. H. Freeman, 2009.
- BARATTA, G. A. et al. Ion implantation in ices of interest for planetology. **Mem. S. A. It. Suppl.**, v. 12, p. 126, 2008.
- BARATTA, G. A.; LETO, G.; PALUMBO, M. E. A comparison of ion irradiation and UV photolysis of CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>OH. **Astron. Astrophys.**, v. 384, p. 343–349, 2002.
- BARROS, A. L. F. et al. Cosmic ray impact on astrophysical ices: laboratory studies on heavy ion irradiation of methane. **Astron. Astrophys.**, v. 531, p. A160, 2011.
- BARROS, A. L. F. et al. Radiolysis of nitrogen and water-ice mixture by fast ions: implications for Kuiper Belt Objects. **Astrophys. J.**, v. 810, p.156, 2015.
- BENNETT, C. J. et al. Laboratory studies on the irradiation of methane in interstellar, cometary, and Solar System ices. **Astrophys. J.**, v. 653, p. 792–811, 2006.
- BENNETT, C. J. et al. Mechanical studies on the irradiation of methanol in extraterrestrial ices. **Astrophys. J.**, v. 660, p. 1588–1608, 2007.
- BENNETT, C. J.; KAISER, R. I. The formation of acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH) in interstellar ice analogs. **Astrophys. J.**, v. 660, p. 1289–1295, 2007.
- BENNETT, C. J.; PIRIM, C.; ORLANDO, T. M. Space-weathering of Solar System bodies: A laboratory perspective. **Chem. Rev.**, v. 113, p. 9086–9150, 2013.
- BERGANTINI, A. et al. Processing of analogues of plume fallout in cold regions of Enceladus by energetic electrons. **Astron. Astrophys.**, v. 570, p. A120, 2014.
- BERNSTEIN, M. P.; SANDFORD, S. A. Variations in the strength of the infrared forbidden 2328.2 cm<sup>-1</sup> fundamental of solid N<sub>2</sub> in binary mixtures. **Spec. Acta Part. A**, v. 55. p. 2455–2466, 1999.
- BÉZARD, B. Composition and chemistry of Titan's stratosphere. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 367, p. 683–695, 2009.

BODUCH, P. et al. Chemistry induced by energetic ions in water ice mixed with molecular nitrogen and oxygen. **Astron. Astrophys.**, v. 544, p. A30, 2012.

BODUCH, P. et al. Radiation effects in astrophysical ices. **J. Phys. Conf. Ser.**, v. 629, p. 012008, 2015.

BOHN, R. B. et al. Infrared spectroscopy of Triton and Pluto ice analogs: the case for saturated hydrocarbons. **Icar.**, v. 111, p. 151–173, 1994.

BORDALO, V. et al. Chemical processing of pure ammonia and ammonia–water ices induced by heavy ions. **Astrophys. J.**, v. 774, p. 105, 2013.

BROWN, M. E. et al. Methane and ethane on the bright Kuiper Belt Object 2005 FY9. **Astron. J.**, v. 133, p. 284–289, 2007.

BROWN, M. E.; SCHALLER, E. L.; BLAKE, G. A. Irradiation products on dwarf planet Makemake. **Astron. J.**, v. 149, p. 105, 2015.

BROWN, M. E. et al. The compositions of Kuiper Belt Objects. **Annu. Rev. Earth Planet. Sci.**, v. 40, p. 467, 2012.

BROWN, M. E. **The shadowy hand of Eris**, 2010. Disponível em: <<http://www.mikebrownsplanets.com/2010/11/shadowy-hand-of-eris.html>>. Acesso em: 12 nov. 2016.

BROWN, M. E., TRUJILLO, C. A., RABINOWITZ, D. L. Discovery of a planetary-sized object in the scattered Kuiper Belt. **Astrophys. J.**, v. 635, p. 97–100, 2005.

BROWN, M. E. **What's in a name? (part 2)**, 2008. Disponível em: <<http://www.mikebrownsplanets.com/2008/07/whats-in-name-part-2.html>>. Acesso em: 15 nov. 2016.

BROWN, R. H. et al. Surface composition and photometric properties of Triton. In: \_\_\_\_\_. **Neptune and Triton**. Tucson: Univ. of Arizona Press, 1995. p. 991 – 1030.

BROWN, R. H.; LEBRETON J.-P.; WAITE, J. H. **Titan from Cassini-Huygens**. Berlim: Springer Science + Business Media B.V, 2009.

BRUNETTO, R. et al. Integrated near-infrared band strengths of solid CH<sub>4</sub> and its mixtures with N<sub>2</sub>. **Astrophys. J.**, v. 686, p.1480–1485, 2008.

BURGDORF, M. et al. A tentative identification of HCN ice on Triton. **Astrophys. J. Lett.**, v. 718, p. 53–57, 2010.

CABLE, M. L. et al. Titan Tholins: Simulating Titan organic chemistry in the Cassini-Huygens era. **Chem. Rev.**, v. 112, p. 1882–1909, 2012.

CANTOR, C. R.; SCHIMMEL, P. R. **Biophysical Chemistry**: Part I. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1980.

CASTRO, A. R. B.; FRAGUAS, G. B.; PACHECO, J. G. **LNLS Technical Communication 06/97-Commissioning of the SGM beamline**. Campinas: LNLS, 1997.

CECCHI-PESTELLINI, C.; AIELLO, S. Cosmic ray induced photons in dense interstellar clouds. **Mon. Not. R. Astron. Soc.**, v. 258, p.125–133, 1992.

COLLINS G. C. et al. **Tectonics of the outer planet satellites**. Leiden: Cambridge University Press., 2009. p. 264–350.

COMEFORD, J. J.; GOULD, J. H. Infrared spectra of solid hydrocarbons at very low temperatures. **J. Mol. Spectrosc.**, v. 5, p. 474–481, 1960.

CONRATH, B. F. et al. Infrared observations of the Neptunian system. **Sci.**, v. 246, p. 1454–1459, 1989.

COOPER, J. F. et al. Proton irradiation of centaur, Kuiper Belt, and Oort Cloud Objects at plasma to cosmic ray energy. **Earth Moon and Planets**, v. 92, p. 261–277, 2003.

COTTIN, H. et al. Photodestruction of relevant interstellar molecules in ice mixtures. **Astrophys. J.**, v. 590, p. 874–881, 2003.

COUSTENIS, A. et al. Titan`s atmosphere from ISO mid-infrared spectroscopy. **Icar**, v. 161, p. 383–403, 2003.

CRUIKSHANK, D. P. et al. Ices on the surface of Triton. **Sci.**, v. 261, p. 742–745, 1993.

CRUIKSHANK, D. P. et al. The surface compositions of Pluto and Charon. **Icar.**, v. 246, p. 82–92, 2015.

CRUIKSHANK, D. P.; SILVAGGIO, P. M. The surface and atmosphere of Pluto. **Icar.**, v. 41, p. 96–102, 1980.

CRUZ-DIAZ, G. A. et al. Vacuum-UV spectroscopy of interstellar ice analogs II. Absorption cross-sections of nonpolar ice molecules. **Astron. Astrophys.**, v. 562, p. A120, 2014.

DARTOIS, E. et al. Heavy ion irradiation of crystalline water ice. **Astron. Astrophys.**, v. 576, p. A125, 2015.

D'HENDECOURT, L. B.; ALLAMANDOLA, L. J. Time dependent chemistry in dense molecular cloud. III infrared band cross section of molecules in the solid state at 10 K. **Astron. Astrophys. Suppl. Ser.**, v. 64, p.453- 467, 1986.

EHRENFREUND, P. et al. Astrophysical and astrochemical insights into the origin of life. **Rep. Prog. Phys.**, v. 65, p. 1427–1487, 2002.

ELLIOT, J. L. et al. The thermal structure of Triton's middle atmosphere. **Icar.**, v. 143, p. 425–428, 2000.

ENNIS, C. et al. On the chemical processing of hydrocarbon surfaces by fast oxygen ions. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, p. 17870–17884, 2011.

FAMÁ, M. et al. Radiation-induced amorphization of crystalline ice. **Icar.**, v. 207, p. 314–319, 2010.

FORATO, L. A. et al. **A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações.** São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2010.

FRAY, N.; SCHMITT, B. Sublimation of ices of astrophysical interest: A bibliographic review. **Planet. Space Sci.** v. 57, p. 2053–2080, 2009.

FULCHIGNONI, M. et al. In situ measurements of the physical characteristics of Titan's environment. **Nature**, v. 438, p. 785–791, 2005.

FULVIO, D. et al. Near-infrared laboratory spectra of H<sub>2</sub>O trapped in N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO: hints for Trans-Neptunian Objects' observations. **Astron. Astrophys.**, v. 511, p. A62, 2010.

FULVIO, D. et al. Novel measurements of refractive index, density and mid-infrared integrated band strengths for solid O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mixtures. **Spect. Acta Part A**, v. 72, p.1007–1013, 2009.

GALES, S. GANIL-SPIRAL-SPIRAL2: A Heavy-ion accelerator facility: for the European and International community. **Scholarpedia**, v. 5, n. 7, 2010.

GALLINELLA, E.; CADIOLI, B. Infrared and Raman spectra, ab initio force field and vibrational assignment of the rotational isomers of 1-butene. **Vib. Spectrosc.**, v. 13, n. 2, p. 163–174, 1997.

GERAKINES, P. A. et al. The infrared band strength of H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub> in laboratory simulations of astrophysical ice mixture. **Astron. Astrophys.**, v. 296, p. 810–818, 1995.

GERAKINES, P. A; HUDSON, R. L. Infrared spectra and optical constants of elusive amorphous methane. **Astrophys. J. Lett.**, v. 805, p. L20, 2015.

GERAKINES, P. A.; MOORE, M.H.; HUDSON, R. L. Ultraviolet photolysis and proton irradiation of astrophysical ice analogs containing hydrogen cyanide. **Icar.**, v. 170, p. 202–213, 2004.

GERAKINES, P. A.; SCHUTTE, W. A.; EHRENFREUND, P. Ultraviolet processing of interstellar ice analogs. I. Pure ices. **Astron. Astrophys.**, v. 312, p. 289–305, 1996.

GIULIANO, B. M. et al. Interstellar ice analogs: band strengths of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, and NH<sub>3</sub> in the far-infrared region. **Astron. Astrophys.**, v. 565, p. A108, 2014.

GRUNDY, W. M. et al. Near-infrared spectral monitoring of Triton with IRTF/SpeX II: spatial distribution and evolution of ices. **Icar.**, v. 205, p. 594–604, 2010.

GRUNDY, W. M. et al. Surface compositions across Pluto and Charon. **Sci.**, v. 351, aad9189, 2016.

GULLIKSON, E. M.; HENKE, B. L. X-ray-induced secondary-electron emission from solid xenon. **Phys. Rev. B**, v. 39, p. 1, 1989.

HARTLE, R. E. et al. Preliminary interpretation of Titan plasma interaction as observed by the Cassini Plasma Spectrometer: Comparisons with Voyager 1. **Geophys. Res. Lett.**, v. 33, p. 08201, 2006.

HUDSON, R. D. **Infrared System Engineering**. New York: John Wiley and Sons Inc., 1969.

HUDSON, R. L., FERRANTE, R. F.; MOORE, M. H. Infrared spectra and optical constants of astronomical ices: I. Amorphous and crystalline acetylene. **Icar.**, v. 228, p. 276–287, 2014.

HUDSON, R. L.; GERAKINES, P. A.; MOORE, M. H. Infrared spectra and optical constants of astronomical ices: II. Ethane and ethylene. **Icar.**, v. 243, p. 148–157, 2014.

HUDSON, R. L.; MOORE, M. H.; GERAKINES, P. A. The Formation of Cyanate Ion (OCN<sup>-</sup>) in Interstellar Ice Analogs. **Astrophys. J.**, v. 550, p.1140–1150, 2001.

HUDSON, R. L.; MOORE, M. H. The N<sub>3</sub> radical as a discriminator between ion-irradiated and UV-photolyzed astronomical ices. **Astrophys. J.**, v. 568, p. 1095–1099, 2002.

IAU. Resolution B5: Definition of a Planet in the Solar System. Disponível em: <[https://www.iau.org/static/resolutions/Resolution\\_GA26-5-6.pdf](https://www.iau.org/static/resolutions/Resolution_GA26-5-6.pdf)>. Acesso em: 20 out. 2016.

JACOBSON, R. A. et al. The gravity field of the saturnian system from satellite observations and spacecraft tracking data. **Astron. J.**, v. 132, p. 2520–2526, 2006.

JACQUOT, B. et al. Ganil status report. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CYCLOTRONS AND THEIR APPLICATIONS, 17, Tokyo, 2004. **Proceedings...**, Tokyo, 2004, p. 1–5.

JAMIESON, C. S. et al. Investigating the mechanism for the formation of nitrous oxide [ $\text{N}_2\text{O}$  ( $X^1\Sigma^+$ )] in extraterrestrial ices. **Astrophys. J.**, v. 624, p. 436–447, 2005.

JOHNSON, R. E. **Energetic charged particle interaction with atmospheres and surfaces**. Berlin: Springer-Verlag, 1990.

JOHNSON, R. E. et al. Volatile loss and classification of Kuiper Belt Objects. **Astrophys. J.**, v. 809, p. 43, 2015.

JPL. **Cassini mission to Saturn**. 2014. Disponível em: <<https://saturn.jpl.nasa.gov/>>. Acesso em: 20 ago. de 2014.

KAISER, R. I.; ROESSLER, K. Theoretical and laboratory studies on the interaction of cosmic-ray particles with interstellar ices. iii. suprathreshold chemistry-induced formation of hydrocarbon molecules in solid methane ( $\text{CH}_4$ ), ethylene ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) and acetylene ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ). **Astrophys. J.**, v. 503, p. 959–975, 1998.

KIM, Y. S. et al. Laboratory studies on the irradiation of solid ethane analog ices and implications to titan's chemistry. **Astrophys. J.**, v. 711, p. 744–756, 2010.

KIM, Y. S.; KAISER, R. I. electron irradiation of Kuiper Belt surface ices: ternary  $\text{N}_2$ – $\text{CH}_4$ – $\text{CO}$  mixtures as a case study. **Astrophys. J.**, v. 758, 37, 2012.

KRASNOPOLSKY, V. A.; CRUIKSHANK, D. P. Photochemistry of Pluto's atmosphere and ionosphere near perihelion. **J. Geophys. Res.**, v. 104, p. 21979–1996, 1999.

KRASNOPOLSKY, V. A.; CRUIKSHANK, D. P. Photochemistry of Triton's atmosphere and ionosphere. **J. Geophys. Res.**, v. 100, p. 21271–21286, 1995.

KUNZ, C. **Synchrotron Radiation: Techniques and Applications**. Berlin: Springer Verlag, 1979.

LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SINCROTRON. **About this beamline**. 2015. Disponível em: <<http://lnls.cnpem.br/en/linhas-de-luz/tgm-en/overview/>>. Acesso em: 18 abr. 2015.

LABORATÓRIO DE ASTROQUÍMICA E ASTROBIOLOGIA DA UNIVAP. 2016. Disponível em: <<http://www1.univap.br/gaa/lasa/>>. Acesso em: 20 set. 2016.

LARA, L. M. et al. Vertical distribution of Titan's atmospheric neutral constituents. **J. Geophys. Res.**, v. 101, p. 23261–23283, 1996.

LELLOUCH, E. et al. The tenuous atmospheres of Pluto and Triton explored by CRILES on the VLT. **ESO Messenger**, v. 145, p. 20–23, 2011.

LIANG, M.-C.; YUNG, Y. L.; SHEMANSKY, D. E. Photolytically generated aerosols in the mesosphere and thermosphere of Titan. **Astrophys. J. Lett.**, v. 61, p. 199–202, 2007.

LICANDRO, J. et al. The methane ice rich surface of large TNO 2005 FY9: A Pluto-twin in the Trans-Neptunian belt? **Astron. Astrophys.**, v. 445, p. 35–38, 2006.

LORENZ, R. D. et al. Titan's inventory of organic surface materials. **Geophys. Res. Lett.**, v. 35, p. 2206, 2008.

LUNINE, J. I. Voyager at triton. **Sci.**, v. 250, p. 386, 1990.

MEJÍA, C. et al. Cosmic ray–ice interaction studied by radiolysis of 15 K methane ice with MeV O, Fe and Zn ions. **Mont. Not. R. Astron. Soc.**, v. 433, p. 2368–2379, 2013.

MELIN, H.; SHEMANSKY, D. E.; LIU, X. The distribution of atomic hydrogen and oxygen in the magnetosphere of Saturn. **Planet. Space Sci.**, v. 57, p.1743–1753, 2009.

MILLIGAN, D. E.; JACOX, M. E. Infrared and ultraviolet spectroscopic study of the products of the vacuum-ultraviolet photolysis of methane in Ar and N<sub>2</sub> matrices. The infrared spectrum of the free radical CH<sub>3</sub>. **J. Chem. Phys.**, v. 47, p. 5146–5156, 1967a.

MILLIGAN, D. E.; JACOX, M. E. Spectroscopic study of the vacuum ultraviolet photolysis of matrix-isolated HCN and halogen cyanides. Infrared spectra of the species CN and XNC. **J. Chem. Phys.**, v. 47, p. 278–285, 1967b.

MOORE, M. H. et al. Ammonia–water ice laboratory studies relevant to outer Solar System surfaces. **Icarus**, v. 190, p. 260–273, 2007.

MOORE, M. H.; HUDSON, R. L. Infrared study of ion-irradiated N<sub>2</sub>-dominated ices relevant to Triton and Pluto: formation of HCN and HNC. **Icarus**, v. 161, p. 486–500, 2003.

MOORE, M. H.; HUDSON, R. L. Infrared study of ion-irradiated water-ice mixtures with hydrocarbons relevant to comets. **Icarus**, v. 135, p. 518–527, 1998.

MÜLLER-WORDARG, I. et al. **Titan: Interior, Surface, Atmosphere, and Space Environment**. New York: Cambridge University Press, 2014.

MUÑOZ CARO, G. M. et al. Comparison of UV and high-energy ion irradiation of methanol: ammonia ice. **Astron. Astrophys.**, v. 566, p. A93, 2014.

NASA. Solar System exploration. 2016. Disponível em:  
<<https://solarsystem.nasa.gov/>>. Acesso em: 25 nov. 2016.

NEW HORIZONS. **Nasa's Mission to Pluto**. 2016. Disponível em:  
<<http://pluto.jhuapl.edu/>>. Acesso em: 30 de out. 2016.

NIEMANN, H. B. et al. The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. **Nature**, v. 438, p. 779–784, 2005.

ÖBERG, K. I. Photochemistry and Astrochemistry: Photochemical pathways to interstellar complex organic molecules. **Chem. Rev.**, v. 116, p. 9631–9663, 2016.

OWEN, T. C. et al. Surface ices and atmospheric composition of Pluto. **Science**, v. 261, p. 745–748, 1993.

OWEN, T. C. On the origin of Titan's atmosphere. **Plan. Space Sci.**, v. 48, p. 747–752, 2000.

PALUMBO, M. E.; CASTORINA, A. C.; STRAZZULLA, G. Ion irradiation effects on frozen methanol (CH<sub>3</sub>OH). **Astron. Astrophys.**, v. 342, p. 551–562, 1999.

PALUMBO, M. E. Formation of compact solid water after ion irradiation at 15 K. **Astron. Astrophys.**, v. 453, p. 903–909, 2006.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PILLING, S.; BERGANTINI, A. The effect of broadband soft X-rays in SO<sub>2</sub>-containing ices: implications on the photochemistry of ices toward Young Stellar Objects. **Astrophys. J.**, v. 811, p.151, 2015.

PILLING, S. et al. DNA nucleobase Synthesis at Titan Atmosphere Analog by Soft X-rays. **J. Phys. Chem. A.**, v. 113, p. 11161–11166, 2009.

PILLING, S. et al. Radiolysis of ammonia-containing ices by energetic, heavy, and highly charged ions inside dense astrophysical environments. **Astron. Astrophys.**, v. 509, p. A87, 2010.

PILLING, S. et al. Radiolysis of astrophysical ice analogs by energetic ions: the effect of projectile mass and ice temperature. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, p. 15755–15765, 2011.

PILLING, S. et al. Triggering photochemical processes in frozen extraterrestrial worlds by soft X-rays. **J. Phys. Conf. Ser.**, v. 635, p. 112104, 2015.

PORTUGAL, W. Radiolysis of amino acids by heavy and energetic cosmic ray analogues in simulated space environments: [UTF-8?]±-glycine zwitterion form. **Mont. Not. R. Astron. Soc.**, v. 441, p. 3209-3225, 2014.

QUIRICO, E.; SCHMITT, B. Near-infrared spectroscopy of simple hydrocarbons and carbon oxides diluted in solid N<sub>2</sub> and as pure ices: Implications for Triton and Pluto. **Icarus**, v.127, p. 354–378, 1997.

RAULIN, F. Astrobiology and Habitability of Titan. **Space Sci. Rev.**, v. 135, p. 37–48, 2008.

RAUNIER, S. et al. Experimental and theoretical study on the spontaneous formation of OCN<sup>-</sup> ion: reactivity between HNCO and NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O environment at low temperature. **Chem. Phys.**, v. 302, p. 259–264, 2004.

RODRIGUES, A. R. D.; CRAIEVICH, A. F.; GONÇALVES DA SILVA, C. E. T. Commissioning and operation of the first Brazilian Synchrotron Light Source. **J. Synchrotron Rad.**, v. 5, p. 1157–1161, 1998.

SAMUELSON, R. E. et al. CO<sub>2</sub> on Titan. **J. Geophys. Res.**, v. 88, p. 8709 – 8715, 1983.

SANDFORD, S. A. et al. The abundances of solid N<sub>2</sub> and gaseous CO<sub>2</sub> in interstellar dense molecular clouds. **Astrophys. J.**, v. 548, p. 836- 851, 2001.

SATORRE, M. Á. et al. Density of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> ices at different temperatures of deposition. **Planet. Space Sci.**, v. 56, p. 1748–1752, 2008.

SCOTT, T. A. Solid and liquid nitrogen. **Phys. Rep.**, v. 27, p. 87–157, 1976.

SEPERUELO DUARTE, E. et al. Heavy ion irradiation of condensed CO<sub>2</sub>: sputtering and molecule formation. **Astron. Astrophys.**, v. 502, p. 599–603, 2009.

SEPERUELO DUARTE, E. et al. Laboratory simulation of heavy-ion cosmic-ray interaction with condensed CO. **Astron. Astrophys.**, v. 512, p. A71, 2010.

SHAW, A. M. **Astrochemistry: From Astronomy to Astrobiology**. Chichester: Wiley, 2006.

SICILIA, D. et al. Nitrogen oxides and carbon chain oxides formed after ion irradiation of CO:N<sub>2</sub> ice mixtures. **Astron. Astrophys.**, v. 543, p. A155, 2012.

SITTLER et al. Heavy ion formation in Titan's ionosphere: Magnetospheric introduction of free oxygen and a source of Titan's aerosols? **Plan. Space Sci.**, v. 57, p. 1547–1557, 2009.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Guanabara Dois, 2002. p. 363-382.

SLIDEPLAYER. **CH<sub>4</sub>**. 2016. Disponível em:  
<[http://images.slideplayer.com/16/5151101/slides/slide\\_28.jpg](http://images.slideplayer.com/16/5151101/slides/slide_28.jpg)>. Acesso em: 20 set. 2016.

STERN, S. A. et al. The Pluto system: Initial results from its exploration by New Horizons. **Sci.**, v. 350, p. 292, 2015.

TIAN, R.; FACELLI, J. C.; MICHL, J. Vibrational and electronic spectra of matrix isolated nitrogen trimer radical and azide. **J. Phys. Chem.**, v. 92, p. 4073–4079, 1988.

TOBIE, G. et al. Surface, subsurface and atmosphere exchanges on the satellites of the outer Solar System. **Space Sci. Rev.**, v. 153, p. 375–410, 2010.

TYLER, G. L. et al. Radio science investigations of the Saturn system with Voyager 1: preliminary results. **Sci.**, v. 212, p. 201–206, 1981.

VASCONCELOS, F. A. et al. Production of N<sub>3</sub> from irradiation of the N<sub>2</sub>-rich ices using soft X-rays and cosmic rays analog. **J. Phys. Conf. Ser.**, v. 635, p. 022095, 2015.

VASCONCELOS, F. A. et al. Radiolysis of N<sub>2</sub>-rich astrophysical ice by swift Oxygen ions: Implication for space weathering of outer solar system bodies. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2017, submetido.

VOYAGER. **Spacecraft Overview**. 2016. Disponível em:  
<<http://voyager.jpl.nasa.gov/spacecraft/index.html>>. Acesso em: 2 dez. 2016.

WAITE, J. H. et al. The Cassini Ion and Neutral Mass Spectrometer (INMS) investigation. **Space Sci. Rev.**, v. 114, p. 113–231, 2004.

WAITE, J. H. et al. The process of tholin formation in Titan's upper atmosphere. **Sci.**, v. 316, p. 870–875, 2007.

WAITE, J. H. et al. The source of heavy organics and aerosols in Titan's atmosphere. In: ORGANIC MATTER IN SPACE, 2008. **Proceedings of the International Astronomical Union**, v. 251, 2008, p. 321–326.

WU, Y.-J. et al. Spectra and photolysis of pure nitrogen and methane dispersed in solid nitrogen with vacuum–ultraviolet light. **Astrophys. J.**, v. 746, p.175, 2012.

WU, Y. -J. et al. Ultraviolet and infrared spectra of electron-bombarded solid nitrogen and methane diluted in solid nitrogen. **Astrophys. J.**, v. 768, p. 83, 2013.

YARLAGADDA, B. S.; ROBINSON, J. E.; BRANDT, W. Effective-charge theory and the electronic stopping power of solids. **Phys. Rev. B**, v. 17, n. 9, p. 3473–3483, 1978.

YELLE, R. V. et al. Engineering models for Titan's atmosphere. In: Huygens: Science, Payload and Mission, **Proceedings...**, 1997, Noordwijk. p. 243–256.

YUNG, Y. L.; ALLEN, M.; PINTO, J. P. Photochemistry of the atmosphere of Titan: comparison between model and observations. **Astrophys. J. Supp. Ser.**, v. 55, p. 465–506, 1984.

YUNG, Y. L. An update of nitrile photochemistry on Titan. **Icarus**, v. 72, p. 468–472, 1987.

ZHENG, W.; DAVID, J.; KAISER, R. I. Formation of hydrogen, oxygen, and hydrogen peroxide in electron-irradiated crystalline water ice. **Astrophys. J.**, v. 639, p. 534–548, 2006.

ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; ZIEGLER, M. D. **Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM)**: SRIM Cod, 2008. Disponível em: <<http://www.srim.org>>. Acesso em: 20 out. 2016.

# APÊNDICE A: ION IRRADIATION OF PURE AND AMORPHOUS CH<sub>4</sub> ICE RELEVANT FOR ASTROPHYSICAL ENVIRONMENTS



PCCP

PAPER



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 12845

## Ion irradiation of pure and amorphous CH<sub>4</sub> ice relevant for astrophysical environments

F. A. Vasconcelos,<sup>1</sup> S. Pilling,<sup>2</sup> W. R. M. Rocha,<sup>3</sup> H. Rothard,<sup>4</sup> P. Boduch<sup>4</sup> and J. J. Ding<sup>4</sup>

This work presents a physicochemical study of frozen amorphous methane (at 16 K) under bombardment by medium-mass ions (15.7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup>) with implications for icy bodies in the outer Solar System exposed to the action of cosmic rays and energetic particles. The experiment was performed at the Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) located in Caen, France. The results demonstrate that irradiation of CH<sub>4</sub>-containing ices by swift medium mass ions with delivered energy covering both stopping power regimes until its implantation on ice (*i.e.* electronic and nuclear) leads to the production of many hydrocarbons, such as C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (the most abundant daughter species produced). Values for the effective dissociation cross section of CH<sub>4</sub> and the average value for the effective formation cross-sections of its daughter species were about 10<sup>-14</sup> cm<sup>2</sup> and 10<sup>-15</sup> cm<sup>2</sup>, respectively. The half-life of methane ice in the presence of swift medium mass ions extrapolated to some outer Solar System environments is estimated to be around 10<sup>6</sup> years. The measured sputtering yield of methane due to incoming swift ions was about 7.30 × 10<sup>5</sup> molecules per impact. Such parameters can be used as models to estimate the amount of CH<sub>4</sub> and other molecular species desorbed from the icy surfaces that are constantly being incorporated to the gaseous atmosphere in the vicinity of these outer Solar System bodies due to the presence of energetic particles and cosmic rays.

Received 9th February 2017,  
Accepted 21st April 2017

DOI: 10.1039/c7cp00883j

rsc.li/pccp

## 1 Introduction

Methane (CH<sub>4</sub>) is known to be one of the main species in many planetary surfaces and icy satellites of the outer Solar System, such as Titan, Triton, comets, Pluto, Makemake, and other Kuiper Belt Objects (KBOs).<sup>1–5</sup> Of great interest in the current days in experimental simulations were the data that New Horizons spacecraft sent back about Pluto in 2015, revealing among other pieces of information the chemical composition of its surface, where CH<sub>4</sub> ice appears abundant at high northern latitudes.<sup>6</sup>

A common feature among these frozen worlds in the outer Solar System is their exposure to particles (mostly H<sup>+</sup>, He<sup>+</sup>, and O<sup>+</sup>) from the solar wind, anomalous cosmic rays, and galactic cosmic rays.<sup>7</sup> The interaction of these sources of energy with ice surfaces produces a number of relevant physicochemical effects, such as triggering molecular destruction and the production of several new species. Examples of the species reported

include acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) on Pluto; propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), ethane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), and other hydrocarbons in Titan's atmosphere; acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), ethane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) and other species in comets.<sup>8–11</sup>

Presented here is a physicochemical study of frozen amorphous methane (16 K) under bombardment by medium-mass ions (15.7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup>). The projectile employed in the current experiment roughly simulates the effects of the interactions between medium-mass energetic solar particles and cosmic rays with CH<sub>4</sub> ice at icy bodies in the outer Solar System. Experiments with different types of ions (<sup>16</sup>O<sup>7+</sup>, <sup>13</sup>C<sup>2+</sup>, and <sup>58</sup>Ni<sup>13+</sup>), which simulate cosmic rays and energetic particles, were extensively studied.<sup>12–18</sup> In some of these papers, it was observed that the dependence of ion desorption yield on projectile stopping power was strong enough to compensate for the low abundance of heavy ion constituents of cosmic rays and, therefore, produce effects in solids comparable to those induced by protons and alpha particles. Thus, laboratory simulation of irradiation of methane by these ion projectiles may provide relevant information, such as the evolution of molecular species in astrophysical frozen environments.

The results of this study include the effective dissociation cross section and the half-life of methane, the effective formation cross section of new species produced by radiolysis, and its formation yields, which can be employed as astrophysical models

<sup>1</sup> Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia (LASA), Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento (IP&D), Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP),

São José dos Campos, SP, 12244-000, Brazil. E-mail: fred.vasco@hotmail.com

<sup>2</sup> Instituto Federal do Tocantins (IFTTO), CES, Araguatins, To, 77950-000, Brazil

<sup>3</sup> Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), DCTA, São José dos Campos, SP, Brazil

<sup>4</sup> Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique, Normandie Univ (ENSICAEN, UNICAEN, CEA, CNRS, CIMAP), 1400 Caen, France

that describe the interaction between energetic solar particles and cosmic rays with CH<sub>4</sub>-rich icy surfaces. This way, the model provided in this paper estimates the abundances over time (in 100 million years) in space showing that hydrocarbons, such as C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and other species may exhibit a great abundance due ion irradiation of methane ice in several environments of the outer Solar System.

The experimental procedures will be presented in Section 2. Section 3 presents the main results, and the discussion is in Section 4. The astrophysical implications are given in Section 5, and final remarks and conclusions are listed in Section 6.

## 2 Experimental

The experiment simulating bombardment of cosmic rays in pure CH<sub>4</sub> ice was performed with the CASIMIR (Chambre d'Analyse par Spectroscopie Infrarouge des Molécules Irradiées) high-vacuum chamber coupled to the IRRSUD (IR Radiation SUD) beamline at the Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) located in Caen, France. In this set of measurements, methane was perpendicularly deposited over a clean ZnSe substrate, previously cooled to 16 K by a helium closed cycle cryostat to produce an amorphous ice. The phase transition of methane (amorphous to crystalline) according to Gerakines & Hudson<sup>19</sup> would occur after about 21 K. Therefore, in principle, the sample would be amorphous. However due to the large thickness of the sample it may be that the upper layers have some fraction of crystallinity (due to poor thermal conductivity of the ice) at the start of the experiment. However, even if the sample was partially crystalline (at some location), during the ion bombardment it would rapidly become amorphous due to the delivered energy of incoming ions (see Boduch *et al.*,<sup>15</sup> Palumbo,<sup>20</sup> Fama *et al.*,<sup>21</sup> Pilling *et al.*,<sup>22</sup> Dartois *et al.*,<sup>23</sup> and references therein). During the experiments, chamber pressure was roughly 10<sup>-8</sup> mbar. After sample deposition, an infrared (IR) spectrum of the pristine ice was collected, and the irradiation of the ice with energetic ions (15.7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup>) began. During the experiment, the projectile average ion flux was 9 × 10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, and max fluence of 1.1 × 10<sup>14</sup> ions cm<sup>-2</sup>.

*In situ* Fourier-transformed infrared (FTIR) spectra of the sample were recorded at the different ion fluences using a Nicolet FTIR spectrometer (Magna 550) from 5000 to 600 cm<sup>-1</sup> with 1 cm<sup>-1</sup> resolution. More details regarding the experimental apparatus can be found elsewhere.<sup>17,22,24,25</sup>

Sample thickness was estimated with the technique described by Pilling *et al.*<sup>25</sup> considering the molar mass of 16.042 g mol<sup>-1</sup>, and density of solid methane. For the value of the density of CH<sub>4</sub> ice, we have chosen to use an average, *i.e.* ρ(CH<sub>4</sub>) = 0.44 g cm<sup>-3</sup> (0.403 g cm<sup>-3</sup> (Brunetto *et al.*<sup>26</sup>), and 0.47 g cm<sup>-3</sup> (Satorre *et al.*<sup>27</sup>)). These values available in the literature is suitable for use as reference for the density of amorphous CH<sub>4</sub> ice, as is the ice of the present study. Note that Satorre *et al.*<sup>27</sup> do not observe any variations of the density for temperature deposition between 10 and 35 K. The initial column density before irradiation (N<sub>0</sub> = 9.7 ± 1.9 × 10<sup>19</sup> molecules cm<sup>-2</sup>) was determined by

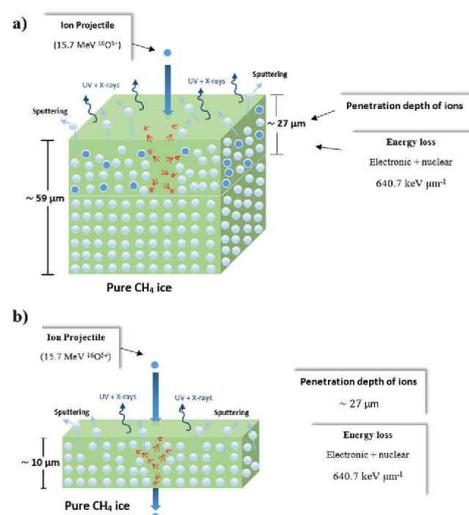


Fig. 1 Schematic view of the CH<sub>4</sub> ice irradiated by ions (15.7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup>) in the beginning of the experiment (a), and at the end of the experiment (b). The experiment has a mixed energy loss regime (electronic and nuclear stopping) well evident at the beginning. In the end, the electronic regime becomes dominant, since the thickness of the samples is much lower than ion penetration. The effect induced in the solid by incoming ions (sputtering, secondary electrons production), and energy loss during penetration in the sample are indicated (details in text).

eqn (1) by measuring the area of the CH<sub>4</sub> band at 2593 cm<sup>-1</sup> (2ν<sub>4</sub> vibration mode), and using a band strength of 1.9 × 10<sup>-20</sup> cm molecule<sup>-1</sup>.<sup>13</sup>

The penetration depth of 15.7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup> ions in the sample, calculated employing the SRIM code,<sup>28</sup> was about 27 ± 5.4 μm. On the other hand, sample thickness was 59 μm in the beginning of the experiment and around 10 μm at the end (which is smaller than the projected range 27 μm), as shown in the schematic illustration of Fig. 1, in the beginning of the experiment (Fig. 1a), and at the end of the experiment (Fig. 1b). In this case the experiment has a mixed energy loss regime (well evident at the beginning) with the electronic and nuclear stopping powers happening and the ions being implanted. However, in the end the electronic regime becomes dominant, since sample thickness is well lower than ion penetration and the final ion energy is still high in the lower layers of the samples (therefore the electronic regime still dominates). It implies that for the last part of the experiment, we do not have oxygen implantation anymore in the CH<sub>4</sub> ice, but in the ZnSe window. Thus, some minor peaks related to oxygen molecules, which could be attributed as products by the reaction of oxygen projectile, are identified here as contaminants due to the residual gas in the vacuum chamber (*e.g.* H<sub>2</sub>O, CO, and CO<sub>2</sub>), less than 1%. Despite this, it is not possible to completely rule out the possibility that at least a fraction of the new species observed containing oxygen (which we are calling contaminants) can be produced by implantation. Additionally, in this experimental

methodology, we did not identify hydrocarbon residues in the window after the ice irradiation and its fast heating to room temperature.

An important consideration here is that in the beginning (upper layer of the sample), the electronic energy loss of the projectiles in the pure CH<sub>4</sub> ice was  $dE/dx = 640.1 \pm 128.0 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$  or  $423.1 \pm 84.6 \times 10^{15} \text{ eV molecule}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , which is three orders of magnitude larger than the nuclear ( $dE/dx = 0.66 \pm 0.13 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$  or  $0.43 \pm 0.08 \times 10^{15} \text{ eV molecule}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ). By definition, the stopping power  $Se = -dE/dx$  of a material is equal to the energy  $E$  deposited per unit path length  $\times$  by the projectile.

As illustrated in this schematic figure, the energetic particles when interacting with ice can release their energy mainly by ionizations and excitations of molecules of target along the ion track, creating secondary electrons, UV photons, and X-rays.<sup>14,17</sup> In this processes, ions, atomic species, and radicals can also desorb from the surface. Due to atomic and molecular deexcitation, UV and soft X-rays may also be released from the upper layers. By nuclear (elastic) or electronic (inelastic) collisions, the lost energy is redistributed among the species present in the target and causes displacements of atoms from their lattice position and breaking of molecular bonds whose recombination may lead to the production of new species.<sup>14,29</sup>

In this work, the deposition rate was estimated in  $\sim 0.03 \mu\text{m s}^{-1}$ , since that the time of deposition was of  $\sim 30 \text{ min}$  and the thickness of ice is  $\sim 59 \mu\text{m}$ . Table 1 lists sample parameters and ion beam properties.  $N_{\text{initial}}$  and  $N_{\text{final}}$  indicates the initial and final column densities, respectively. Ion fluence (ions  $\text{cm}^{-2}$ ) is the product of the ion flux by irradiation time, and energy fluence ( $\text{eV cm}^{-2}$ ) is obtained by multiplying the ion fluence by the projectile energy. The ion max dose experienced by the ice layer, in  $\text{eV molecule}^{-1}$ , was calculated dividing the max energy fluence by the ice column density at the end of the experiment. Errors are estimated around 20%, and reflect the uncertainties in the parameters used in this methodology.

### 3 Results

Fig. 2 shows the mid-IR spectrum of pure and amorphous CH<sub>4</sub> ice at 16 K before and after processing with swift oxygen ions (15.7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup>). The molecular species related to the main IR features are indicated. The vibrational assignments are

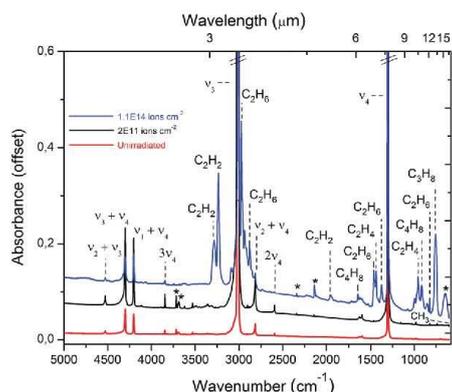


Fig. 2 Infrared spectra of CH<sub>4</sub> ice at 16 K before and after irradiation by energetic ions (15.7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup>). The red line is the spectrum before radiation, and black and blue lines are the infrared spectra at the lowest ( $2 \times 10^{11} \text{ ions cm}^{-2}$ ) and highest ( $1.1 \times 10^{14} \text{ ions cm}^{-2}$ ) radiation fluences, respectively. Positions and identifications of new features are also shown (see also Table 2). \* Indicates IR bands of residual gas contaminants (e.g. H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO).

compared with literature values in Table 2. Two bands of CH<sub>4</sub>, the fundamental deformation mode  $\nu_4$  at  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , and the second fundamental stretching peak  $\nu_3$  at  $3009 \text{ cm}^{-1}$ , dominate the spectrum. Dominant new IR features are due to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> molecules. Some minor peaks are identified as contaminants due to the residual gas in the vacuum chamber (mainly H<sub>2</sub>O, CO, and CO<sub>2</sub>). It is noted here that there was no formation of contaminants containing nitrogen. The results here presented are in good agreement with the result from de Barros *et al.*,<sup>12</sup> Mejía *et al.*,<sup>13</sup> Moore and Hudson,<sup>30</sup> and other works from the literature.<sup>26,31–33</sup>

#### 3.1 Identification of CH<sub>4</sub> IR bands

Other eleven bands of CH<sub>4</sub> were also identified, besides the already mentioned bands centred at  $1300 \text{ cm}^{-1}$  and at  $3009 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4$  and  $\nu_3$  vibration mode, respectively. The  $\nu_2$  mode can be seen at  $1528 \text{ cm}^{-1}$ , and the  $2\nu_4$  mode at  $2593 \text{ cm}^{-1}$  and  $2651 \text{ cm}^{-1}$ . The vibration combination bands ( $\nu_2 + \nu_4$ ) appear at  $2815 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 + 2\nu_4$  at  $4115 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_1 + \nu_4$  at  $4203 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 + \nu_4$  at  $4300 \text{ cm}^{-1}$ ,

Table 1 Parameters of sample and ion beam employed in the experiment

Sample						
Sample	Temperature (K)	$N_{\text{initial,CH}_4}$ (molecules $\text{cm}^{-2}$ )	Initial thickness ( $\mu\text{m}$ )	$N_{\text{final,CH}_4}$ (molecules $\text{cm}^{-2}$ )	Final thickness ( $\mu\text{m}$ )	
Pure CH <sub>4</sub> ice	16	$9.7 \pm 1.9 \times 10^{19}$	$\sim 59 \pm 12$	$1.6 \pm 0.3 \times 10^{19}$	$\sim 10 \pm 2$	
Ion beam						
Ion energy (MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup> )	Average flux (ions $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )	Max fluence (ions $\text{cm}^{-2}$ )	Max energy fluence (eV $\text{cm}^{-2}$ )	Max dose (eV molecule <sup>-1</sup> )	Penetration depth <sup>a</sup> ( $\mu\text{m}$ )	Stopping power <sup>a</sup> ( $10^{-15} \text{ eV molecule}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )
15.7	$9 \times 10^9$	$1.1 \times 10^{14}$	$1.72 \times 10^{21}$	$1.02 \pm 0.20 \times 10^2$	$27 \pm 5.4$	$423.1 \pm 84.6$

<sup>a</sup> Calculated employing the SRIM code (Ziegler, Biersack and Ziegler<sup>38</sup>) (details in the text).

Table 2 Position of the detected bands with the correspondent assignments in comparison with values from literature

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Assignment	Species	Ref.
608 (w)	( $\nu_2$ )	CH <sub>3</sub>	13, 33
736 (w)	( $\nu_5$ )	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	13, 33
753 (s)	( $\nu_5$ )	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	13 and 31
792 (w)	( $\nu_5$ )	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	36
821 (n)	( $\nu_{12}$ )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	13, 31 and 33
847 (w)	—	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —	33
913 (b)	—	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	34 and 38
952 (b)	( $\nu_7$ )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	13, 33 and 34
996 (w)	—	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	34
1300 (s)	( $\nu_4$ )	CH <sub>4</sub>	33 and 39
1375 (b)	( $\nu_6$ )	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	13 and 32
1386 (w)	( $\nu_4 + \nu_5$ )	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	12 and 33
1436 (n)	( $\nu_{12}$ )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	13 and 32
1463 (n)	( $\nu_{11}$ )	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	12 and 30
1528 (w)	( $\nu_5$ )	CH <sub>4</sub>	32 and 39
1642 (w)	—	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	34
1949 (w)	( $\nu_2$ )	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	37
1958 (w)	( $\nu_2$ )	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	33
2017 (w)	?	—	33
2040 (w)	( $\nu_3$ )	C <sub>3</sub>	40
2190 (w)	—	?	?
2360 (w)	—	?	?
2593 (w)	( $2\nu_4$ )	CH <sub>4</sub>	32 and 39
2651 (w)	( $2\nu_4$ )	CH <sub>4</sub>	33
2740 (w)	( $\nu_2 + \nu_6$ )	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	34
2815 (b)	( $\nu_2 + \nu_4$ )	CH <sub>4</sub>	32
2883 (w)	( $\nu_5$ )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12 and 32
2902 (w)	( $\nu_4$ )	CH <sub>4</sub>	32 and 39
2915 (w)	( $\nu_8 + \nu_{11}$ )	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	12 and 32
2941 (w)	( $\nu_8 + \nu_{11}$ )	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	13 and 30
2962 (w)	( $\nu_4$ )	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	12 and 37
2975 (n)	( $\nu_{10}$ )	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	13 and 31
3009 (s)	( $\nu_2$ )	CH <sub>4</sub>	26 and 39
3093 (w)	( $\nu_6$ )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	30 and 32
3237 (b)	( $\nu_3$ )	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	13 and 36
3270 (b)	( $\nu_3$ )	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	13 and 33
3311 (w)	—	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	36
3394 (w)	( $\nu_2 + 2\nu_5$ )	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	36
3420 (w)	( $\nu_2 + 2\nu_5$ )	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	36
3845 (n)	( $3\nu_4$ )	CH <sub>4</sub>	32 and 33
3890 (w)	( $3\nu_4$ )	CH <sub>4</sub>	33
4070 (w)	( $\nu_1 + \nu_5$ )	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	36
4115 (w)	( $\nu_2 + 2\nu_4$ )	CH <sub>4</sub>	26 and 32
4165 (w)	—	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	34 and 41
4203 (s)	( $\nu_1 + \nu_4$ )	CH <sub>4</sub>	12 and 32
4300 (s)	( $\nu_3 + \nu_4$ )	CH <sub>4</sub>	12 and 26
4394 (w)	—	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	34
4436 (w)	—	?	?
4496 (w)	—	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	41
4528 (w)	( $\nu_2 + \nu_3$ )	CH <sub>4</sub>	26 and 32

s – strong, w – weak, n – narrow, b – broad.

and  $\nu_2 + \nu_3$  mode at 4528 cm<sup>-1</sup>. The  $\nu_4$  mode is seen at 2902 cm<sup>-1</sup>, and  $3\nu_4$  mode at 3845 cm<sup>-1</sup> and 3890 cm<sup>-1</sup>.

### 3.2 Identification of IR bands associated with new molecular species during ion bombardment (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, and C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)

The infrared spectra of bombarded ices also presented new molecular species such as C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> and CH<sub>3</sub>, which are identified and compared with literature values in Table 2. Among the various bands of these hydrocarbons given in Fig. 2, those with a greater abundance were selected for the

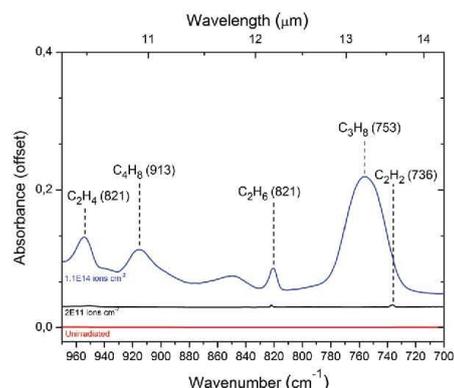


Fig. 3 Enlargement of a section of the infrared spectra of the CH<sub>4</sub> ice at 16 K before (red line) and after irradiation (black and blue lines) with signatures of some hydrocarbons selected in this work. Propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) presents a peak nicely defined at the highest fluence (1.1 × 10<sup>14</sup> ions cm<sup>-2</sup>), while C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> is greatly suppressed at the final fluence.

quantifications in this work (see Section 4). Acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), ethane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), and methyl (CH<sub>3</sub>) radicals were selected *via* the  $\nu_3$  band at 3237 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_7$  band around 952 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{11}$  band at 821 cm<sup>-1</sup>, and  $\nu_2$  band at about 608 cm<sup>-1</sup>, respectively. These selected bands compare nicely with previously reported peak positions from literature.<sup>12,13,30–33</sup> The band selected at 913 cm<sup>-1</sup> is attributed to butene C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. This peak position of butene was also identified after irradiation of amorphous C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ice at 10 K by Kim *et al.*<sup>34</sup>

The band at 753 cm<sup>-1</sup> is assigned to C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> vibration mode ( $\nu_5$ ).<sup>12,13,31</sup> Note that in the literature many bands of hydrocarbons are assigned in the region of infrared spectra between 720 and 790 cm<sup>-1</sup>. For example, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> at 731 cm<sup>-1</sup>,<sup>34,35</sup> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> at 736 cm<sup>-1</sup>, 746 cm<sup>-1</sup>, 761 cm<sup>-1</sup>, 769 cm<sup>-1</sup>, 770 cm<sup>-1</sup> and 792 cm<sup>-1</sup>.<sup>32,34–36</sup> There may be a slight contribution of some these bands appearing about of 750 cm<sup>-1</sup>. However, the major contributor to this band is likely to be from C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, as assigned previously by Comeford & Gould,<sup>35</sup> Gerakines *et al.*<sup>31</sup> and Moore & Hudson.<sup>30</sup> At the lowest fluence, propane, ethylene, and butene are not identified, as shown in Fig. 3, the enlargement of a region of the infrared spectra, at the lowest fluence (2 × 10<sup>11</sup> ions cm<sup>-2</sup>) and at the highest fluence (1.1 × 10<sup>14</sup> ions cm<sup>-2</sup>). However, with an increase in radiation, these species are produced, and as observed the same figure, at a higher fluence they still present a nicely defined peak. On the other hand, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> molecule formation is greatly suppressed at the final fluence.

## 4 Discussion

### 4.1 Evolution of molecular abundances with fluence

The molecular column density of the species was determined from the relation between the integrated absorbance of each

Table 3 Variation of the column densities calculated for parent and daughter species during ion bombardment, band strengths from literature used for quantification, destruction (only for CH<sub>4</sub>) and formation yields

Band position (cm <sup>-1</sup> )	Molecule	$N_f - N_i$ (molecule cm <sup>-2</sup> )	$B$ , Band strength [ref.] (cm molec <sup>-1</sup> )	$F_{eq}$	$Y_{max}^a$ (molecule impact <sup>-1</sup> )	$Y_f^b$ (molecule impact <sup>-1</sup> )
2593	CH <sub>4</sub>	$-8.03 \pm 1.60 \times 10^{19}$	$1.9 \times 10^{-19}$ [13]	$1.1 \times 10^{14}$	$-7.30 \pm 2.55 \times 10^5$	$-7.30 \pm 2.55 \times 10^5$
753	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$2.13 \pm 0.42 \times 10^{19}$	$7.0 \times 10^{-19}$ [13]	$1 \times 10^{14}$	$2.37 \pm 0.83 \times 10^5$	$1.93 \pm 0.67 \times 10^5$
3237	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$3.15 \pm 0.63 \times 10^{18}$	$1.2 \times 10^{-17}$ [13]	$1 \times 10^{14}$	$3.34 \pm 1.17 \times 10^4$	$2.86 \pm 1.00 \times 10^4$
913	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	$1.17 \pm 0.23 \times 10^{18}$	$6.0 \times 10^{-18}$ [38]	$1 \times 10^{14}$	$1.23 \pm 0.43 \times 10^4$	$1.06 \pm 0.37 \times 10^4$
821	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$9.49 \pm 1.90 \times 10^{17}$	$1.9 \times 10^{-18}$ [13]	$3 \times 10^{13}$	$6.69 \pm 2.34 \times 10^4$	$8.62 \pm 3.01 \times 10^3$
952	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$2.79 \pm 0.56 \times 10^{17}$	$1.5 \times 10^{-17}$ [13]	$3 \times 10^{13}$	$1.18 \pm 0.41 \times 10^4$	$2.53 \pm 0.88 \times 10^3$
608	CH <sub>3</sub>	$2.76 \pm 0.55 \times 10^{14}$	$2.5 \times 10^{-17}$ [12]	$3 \times 10^{12}$	$4.65 \pm 1.63 \times 10^3$	$2.50 \pm 0.87$

Notes: error in the yield values is of 35% (estimated error), considering the sputtering and the variation in the density of ice (between 15% and 20%) during irradiation, and the uncertainties due to the measurement of column densities by applying literature  $A$ -values ( $\sim 20\%$ ) (details in text). <sup>a</sup> Obtained at equilibrium fluence, in which the molecular production reaches a maximum value (minimum for CH<sub>4</sub>), and  $N_f$  is given in the equilibrium fluence. <sup>b</sup> Determined at final fluence (of  $1.1 \times 10^{14}$  ions cm<sup>-2</sup>) for comparison. In this case, final column density ( $N_f$ ) is given in this maximum fluence.

vibrational mode and the band strength from the following equation:

$$N = \frac{1}{B} \int \tau_\nu d\nu = \frac{2.3}{B} \int \text{Abs}_\nu d\nu = \frac{2.3}{B} A [\text{Molecules cm}^{-2}] \quad (1)$$

where  $\tau_\nu = \ln(I_0/I)$  is the optical depth,  $\text{Abs}_\nu = -\log(I_0/I)$  is the absorbance measured by the FTIR spectrometer,  $A$  is the integrated absorbance over a given infrared band, and  $B$  is the infrared absorption coefficient (band strength, in cm molecules<sup>-1</sup>) of a given infrared band (specific vibration mode).  $I_0$  and  $I$  are the intensity of the infrared light of the FTIR before and after crossing the sample inside the experimental chamber (details of this equation can also be seen in Pilling *et al.*<sup>22</sup>).

The variation of column densities is shown in Table 3, as well as values of band strengths from literature, and the central position of the main bands of the ice. Uncertainties of 20% are expected due to the uncertainty in the measurement of the column densities in the ice because variation of both local baseline and integration limits and by applying literature  $A$ -values as well. The variation in column density over fluence allows us to quantify the destruction of the parent molecule and the formation of daughter molecules.

Fig. 4 shows column density evolution as a function of fluence for CH<sub>4</sub> and its daughter species (hydrocarbons). Evolution as a function of fluence for different bands of the CH<sub>4</sub> parent species are shown. The  $\nu_4$  and  $\nu_3$  bands appear saturated, and thus were excluded from this comparison. The column density of the band at 2593 cm<sup>-1</sup> ( $2\nu_4$  vibration mode), considered to be adequate for analysis and quantifications in this work, had its initial and final values of about  $9.7 \pm 1.9 \times 10^{19}$  and  $1.6 \pm 0.3 \times 10^{19}$  molecules cm<sup>-2</sup>, respectively, which provides a variation of  $8.03 \pm 1.60 \times 10^{19}$  destroyed molecules per cm<sup>2</sup>.

For hydrocarbons C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, and C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, at low and high fluences the trend of column density is similar, as shown in Fig. 4b. However, CH<sub>3</sub> radical presents a different evolution of column density as a function of fluence. At the lowest fluence (up to  $10^{12}$  ions cm<sup>-2</sup>) the methyl radical reaches a maximum value and then decreases, suggesting that after further irradiation it is destroyed and new species are formed, such as C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> formation.

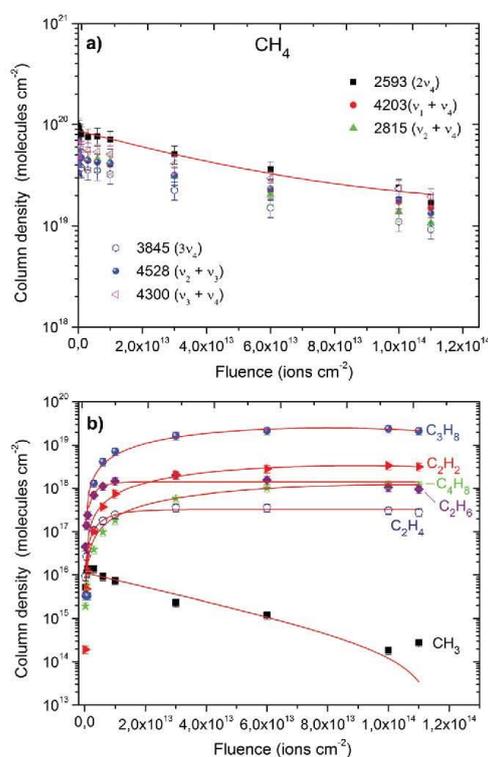


Fig. 4 Evolution of the molecular abundance as a function of ion fluence during the experiments. (a) Column density of CH<sub>4</sub> (2593 cm<sup>-1</sup> band) as a function of fluence after ion irradiation with 15.7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup> ions. (b) Molecular column densities of the hydrocarbons produced during bombardment of frozen methane as a function of beam fluence. A different trend of the methyl radical is related to its participation in reaction pathways of other hydrocarbons such as C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. See details in the text. Solid lines are the fits given by eqn (17) and (18), and the extracted cross sections are presented in Table 4. The error bars are about 20 per cent.

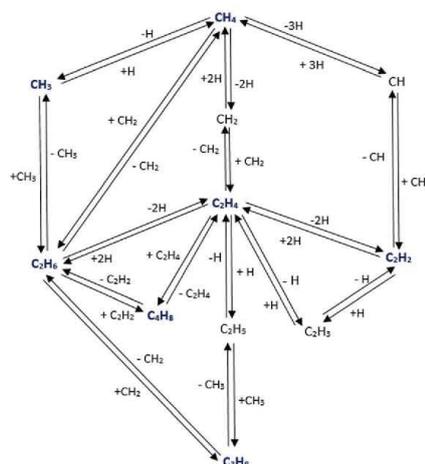
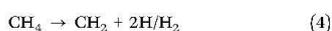
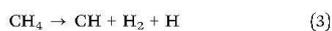


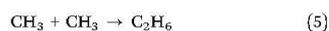
Fig. 5 Schemes of the possible reaction pathways for the production of the species during radiation exposure of the methane ice at 16 K. Species in blue are those that were detected in this experimental methodology.

It is important to analyze how these species could have been formed in the simulation of icy bodies with methane ices under ionizing radiation. For this purpose, reaction schemes (as shown in Fig. 5) were developed to check possible reaction pathways of the species produced during radiation exposure.

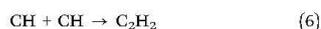
Ion irradiation of  $\text{CH}_4$  initiates a set of rapid reactions with the result being the formation of H atoms, methylidyne radical (CH), methylene radical ( $\text{CH}_2$ ), and methyl radical:



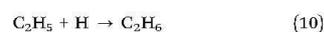
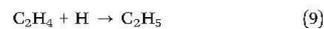
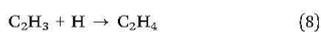
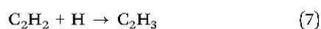
Molecules, such as  $\text{C}_2\text{H}_6$ , can be produced by the dimerization of  $\text{CH}_3$  released from the reaction (2).<sup>37</sup> The suggested reaction for  $\text{C}_2\text{H}_6$  production from the methyl radical is:



For  $\text{C}_2\text{H}_2$  the suggested reaction pathway is from the from the CH radical that arises from ion irradiation of  $\text{CH}_4$  in reaction (3):



Ethane can also be formed by other reaction pathways, as well as ethylene  $\text{C}_2\text{H}_4$ . From the H atoms that arise from ion irradiation of  $\text{CH}_4$  in reactions (2) and (3), and are then sequentially added to  $\text{C}_2\text{H}_2$  to form  $\text{C}_2\text{H}_4$  and then  $\text{C}_2\text{H}_6$  by the following reactions:

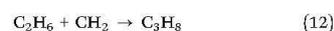


Since IR methods are not particularly sensitive to low concentrations of reactive intermediates,  $\text{C}_2\text{H}_5$  (ethyl) and  $\text{C}_2\text{H}_3$  (vinyl) were not easily detected in our experiments. These reactions have been described previously.<sup>37</sup>

We suggest the methyl radical could originate  $\text{C}_3\text{H}_8$  by an intermediate  $\text{C}_2\text{H}_5$  radical formed in reaction (9). In this case, H atoms are sequentially added to  $\text{CH}_3$  to form propane:



Propane also can be produced by the reaction of  $\text{C}_2\text{H}_6$  with methylene radical that arise from ion irradiation of  $\text{CH}_4$ :

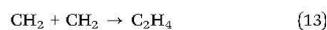


Propane was the most abundant hydrocarbon produced in the present experiment with a variation of column density of  $2.13 \pm 0.4 \times 10^{19}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$ . The identification was done by its  $\nu_5$  vibration at  $753 \text{ cm}^{-1}$ , adopting the band strength equal to  $7.0 \times 10^{19} \text{ cm molecule}^{-1}$ . This band strength was calculated by Mejia *et al.*<sup>13</sup> by normalization to the band  $2962 \text{ cm}^{-1}$  of propane over a high fluence region, assuming that the band strength ( $1.58 \times 10^{17} \text{ cm molecule}^{-1}$ ) of these specie at  $2962 \text{ cm}^{-1}$  (Moore *et al.*<sup>37</sup> and de Barros *et al.*<sup>12</sup>) is the correct one. This was same procedure as that reported by de Barros *et al.*<sup>12</sup> for obtain band strength for other species. Propane column density variation is two orders of magnitude greater than the registered for  $\text{C}_2\text{H}_6$  ( $9.49 \pm 1.90 \times 10^{17}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$ ). This is an interesting result since ethane is known as the most abundant product from the exposure of  $\text{CH}_4$ -containing ices to radiation.<sup>30</sup> It is likely that this is due the formation of  $\text{C}_3\text{H}_8$  from daughter species, since the column density of these molecules increases faster at low fluences, while column densities of  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ , and  $\text{C}_2\text{H}_6$  increase linearly with the fluence in the lowest radiation dose, as can be seen in Fig. 4b. This is a clear indication that the formation of  $\text{C}_3\text{H}_8$  is not directly from  $\text{CH}_4$ , but from daughter species, as also discussed by Mejia *et al.*<sup>13</sup>

In this way, the formation of propane is expected to come from the reactions (11) and (12). Since the total abundance of  $\text{CH}_3$  is  $2.76 \pm 0.55 \times 10^{14}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$ , with its abundance consumed, *via* reaction (11) surely it would not be the only specie to contribute.  $\text{C}_2\text{H}_6$  (with  $9.49 \pm 1.90 \times 10^{17}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$  at the end of the radiation) in this case contributes significantly *via* reaction (12) for the propane production.

Additionally, the ethane abundance appears to decrease as radiation increases, whereas propane abundance increases (see Fig. 4). This may indicate that the species is further converted to hydrocarbon species, in this case  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Therefore, it is expected in this experimental methodology that a large fraction of ethane has been reduced to propane formation, which could to justify a difference of two order of magnitude between these species.

Two reactions (14) and (15) are considered for butane formation during radiolysis, from the  $C_2H_4$  molecules provided by reaction (13) or by the addition of ethane and acetylene:



All the possible suggested reaction pathways of this discussion are summarized in Fig. 5. Note that the model does not consider the successive fragmentations of  $CH_3$  leading to  $CH_2 + H$  and to  $CH + H$  radicals.

#### 4.2 Formation and destruction yield ( $Y$ )

Maximum destruction and formation yields ( $Y_{\max}$ ), in number of molecules destroyed or produced per ion, obtained in the present work is given by:

$$Y_{\max} = \frac{N_f - N_i}{F_{\text{eq}}} \quad [\text{Molecules cm}^{-2}] \quad (16)$$

where  $F_{\text{eq}}$  is the fluence in which the molecular production reaches a chemical equilibrium or its maximum value (minimum for  $CH_4$ ),  $N_i$  is the initial column density, and  $N_f$  is the column density in the equilibrium fluence. In fact, after a fluence of approximately  $2 \times 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  the system seems to reach a chemical equilibrium, in which the parent species produces the daughter molecules, which can also be intermediate in the formation of the new species and of the own parent molecule. In this situation, the column densities of the species reach a plateau (see Fig. 4), and the equilibrium fluence (which determines the maximum yield) is different for each molecule.

Table 3 presents the values of maximum destruction and formation yields ( $Y_{\max}$ ). Negative values represent the destruction of the parent species. Values at the final fluence ( $1.1 \times 10^{14}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ ), denominated  $Y_f$ , are also given for comparison with values obtained in the equilibrium fluence.

Since the destruction yield of  $CH_4$  at final fluence is  $7.30 \pm 2.55 \times 10^5$  molecule impact $^{-1}$  and the total formation yield of new species is  $2.43 \pm 0.85 \times 10^5$  molecule impact $^{-1}$ , the produced-destroyed molecules ratio is approximately 0.33. It given a percentage in relation to number of molecule produced per methane molecules destroyed. This does not mean that 67 percent of methane was lost due to sputtering, since that ratio does not take into account the number of carbons in each species. With the balance of atoms ("atom budget"), obtains the amount of methane required to account for the observed column densities of the products at the end of the irradiation. This balance may be verified by multiplying the column densities by the number of atoms in each specie. At the end of irradiation, the sum of the number of carbon atoms in the products is  $7.73 \pm 1.5 \times 10^{19}$  carbon atoms  $\text{cm}^{-2}$ . It is consistent with the number of these atoms in the precursor species,  $8.03 \pm 1.6 \times 10^{19}$  carbon atoms  $\text{cm}^{-2}$ . This means that  $\sim 96\%$  of the total of carbons atoms of  $CH_4$  were used in the production of daughter species ( $\sim 80\%$  of carbon atoms for  $C_3H_8$  production,  $\sim 7.8\%$  for  $C_2H_2$ ,  $\sim 5.8\%$  for  $C_4H_8$ ,  $\sim 2.4\%$  for

$C_2H_6$ , and below 1% for  $C_2H_4$  and  $CH_3$  formation). The remainder ( $\sim 4\%$ ) of the total of carbons atoms of  $CH_4$  can be mainly due to sputtering and the production of molecules that were not detected in the IR spectrum (e.g.  $C_2H_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_2$ , polycyclic aromatic hydrocarbons-PAHs, and others). It is important to make it clear here that, since the reactions (2), (3) and (4) can be reversible, atomic hydrogen and methyl radical recombine to reform the methane precursor. Thus, the balance of atoms does not take into account the molecules of methane produced.

Since sputtering is constantly occurring, the yield values in Table 3 are underestimated because a portion of the species has been lost from the sample, and not counted. In other words, in a scenario in the absence of sputtering, the yield of the species would be larger. In this way, an estimated error of  $\sim 35\%$  is given in the yield values shown, considering the sputtering and the variation in the density of ice (between 15% and 20%) during irradiation, and the uncertainties due to the measurement of column densities and by applying literature  $A$ -values ( $\sim 20\%$ ).

#### 4.3 Cross section determination

For determining the effective destruction cross section of  $CH_4$  parental specie, we used the relation between the variation in the column density over fluence ( $F$ ), as described by Pilling *et al.*<sup>22</sup>

$$\frac{N(F)}{N_0} = \exp(-\sigma_d F) \quad (17)$$

where  $N_0$  is the column density at the beginning of the experiment, and  $\sigma_d$  represents the effective destruction cross section of  $CH_4$ , in units of  $\text{cm}^2$ .  $F$  indicates the fluence in units of ions  $\text{cm}^{-2}$ .

On the other hand, the effective formation cross sections for daughter molecules can be calculated by the relation from de Barros *et al.*<sup>12</sup>

$$\frac{N_k(F)}{N_{CH_4(0)}} = \sigma_{f,k} \left( F - \frac{\sigma_{d,CH_4} + \sigma_{d,k} F^2}{2} \right) \quad (18)$$

where  $N_k(F)$  is the column density of the  $k$  daughter molecule in a given fluence;  $N_{CH_4,0}$  is the  $CH_4$  (parent) column density at  $F = 0$ ;  $\sigma_{f,k}$  is the effective formation cross section of the  $k$  daughter molecule;  $\sigma_{d,CH_4}$  is the effective destruction cross section of  $CH_4$  (obtained by employing eqn (17)), and  $\sigma_{d,k}$  is the effective destruction cross section for the daughter molecule.

The effective destruction and formation cross sections calculated for the main bands of the irradiated pure  $CH_4$  ice are indicated in Table 4. The results show that the effective dissociation cross sections for methane is about  $10^{14} \text{ cm}^2$ , and the average value of the formation cross sections for its daughter species (hydrocarbons) is about  $10^{15} \text{ cm}^2$ .

The values of the effective cross sections of methane and its daughter species in this experiment were compared with literature values employing different radiation sources, such as energetic ions<sup>12,13,18</sup> UV photons,<sup>31</sup> and electrons<sup>42</sup> on  $CH_4$ -containing ices, as shown Table 5.

The effective destruction cross section of methane calculated here is one order of magnitude higher than the value determined

Table 4 Calculated values of the effective destruction cross section ( $\sigma_d$ ) of the parental species CH<sub>4</sub>, as well as the values of the formation cross section ( $\sigma_f$ ) for the main species produced

Molecule	$\sigma_f$ ( $10^{-15}$ cm <sup>2</sup> )	$\sigma_d$ ( $10^{-14}$ cm <sup>2</sup> )
CH <sub>4</sub>	—	2.32 ± 0.46
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6.3 ± 1.2	1.08 ± 0.22
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.57 ± 0.12	0.6 ± 0.12
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.77 ± 0.15	1.2 ± 0.24
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.24 ± 0.04	1.32 ± 0.24
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.11 ± 0.02	0.78 ± 0.16
CH <sub>3</sub>	0.003 ± 0.0006	31.28 ± 6.25

previously by de Barros *et al.*<sup>12</sup> and Mejía *et al.*<sup>13</sup> which bombarded pure CH<sub>4</sub> ice with oxygen beam of 220 MeV <sup>16</sup>O<sup>7+</sup> ions (stopping power = 76.5 × 10<sup>15</sup> eV molecule<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup>). As expected, the formation and destruction cross sections grow

with increasing stopping power, since the calculated stopping power in this work is 423.1 × 10<sup>15</sup> eV molecule<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> (see Section 2). Furthermore, the highest effective destruction and formation cross section values in this work can also be explained because there is here a mixed energy regime (electronic and nuclear), while in these literature papers the electronic regime dominates. For the values of the effective formation cross sections of hydrocarbons (about 10<sup>15</sup> cm<sup>2</sup>), they are close to the determined by these same authors (values between 10<sup>15</sup> cm<sup>2</sup>).

Furthermore, Ennis *et al.*<sup>18</sup> have used 5 keV oxygen ions in irradiate methane ices at 10 K to simulate the exposure of Solar System hydrocarbon ices and aerospace polymers to oxygen ions sourced from the solar wind and planetary magnetospheres, providing destruction cross section of CH<sub>4</sub> estimated about 6.8 × 10<sup>16</sup> cm<sup>2</sup>. It is two order of magnitude lower than the value calculated in this work. These results, for particles fall

Table 5 Comparison of the effective destruction cross section of CH<sub>4</sub> and formation cross sections of hydrocarbons obtained in this work with literature values employing different radiation sources (ions, UV photons, and electrons) on different astrophysical CH<sub>4</sub>-containing ices

Projectile	Sample	( $\sigma_d$ ) CH <sub>4</sub>	Ref.
15.7 MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	2.32 ± 0.46 × 10 <sup>-14</sup>	This work
5 keV O <sup>+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	~6.8 × 10 <sup>-16a</sup>	18
15.7 MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup>	N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (19:1) ice mixture	1.9 × 10 <sup>-11</sup>	43
220 MeV <sup>16</sup> O <sup>7+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	3.8 × 10 <sup>-15</sup>	12
220 MeV <sup>16</sup> O <sup>7+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	4.0 × 10 <sup>-15</sup>	13
1 keV electrons	H <sub>2</sub> O : CO <sub>2</sub> : CH <sub>4</sub> : NH <sub>3</sub> : CH <sub>3</sub> OH (10 : 1.3 : 0.4 : 0.3 : 0.2) ice mixture	2.3 × 10 <sup>-18</sup>	42
UV photons	Pure CH <sub>4</sub> ice	7.2 × 10 <sup>-19</sup>	31
Projectile	Sample	( $\sigma_f$ ) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ref.
15.7 MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	6.3 ± 1.2 × 10 <sup>-15</sup>	This work
220 MeV <sup>16</sup> O <sup>7+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	4.7 × 10 <sup>-15</sup>	13
220 MeV <sup>16</sup> O <sup>7+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	6.0 × 10 <sup>-17</sup>	12
Projectile	Sample	( $\sigma_f$ ) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ref.
15.7 MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	5.7 ± 1.1 × 10 <sup>-16</sup>	This work
5 keV O <sup>+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	~10 <sup>-16a</sup>	18
220 MeV <sup>16</sup> O <sup>7+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	1.2 × 10 <sup>-15</sup>	12
220 MeV <sup>16</sup> O <sup>7+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	8.8 × 10 <sup>-16</sup>	13
15.7 MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup>	N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (19:1) ice mixture	9.1 × 10 <sup>-11</sup>	43
UV photons	Pure CH <sub>4</sub> ice	3.2 × 10 <sup>-19</sup>	31
Projectile	Sample	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ( $\sigma_f$ )	Ref.
15.7 MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	7.7 ± 1.5 × 10 <sup>-16</sup>	This work
220 MeV <sup>16</sup> O <sup>7+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	1.2 × 10 <sup>-16</sup>	12
220 MeV <sup>16</sup> O <sup>7+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	1.8 × 10 <sup>-16</sup>	13
15.7 MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup>	N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (19:1) ice mixture	3.4 × 10 <sup>-11</sup>	43
Projectile	Sample	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ( $\sigma_f$ )	Ref.
15.7 MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	2.4 ± 0.4 × 10 <sup>-16</sup>	This work
Projectile	Sample	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ( $\sigma_f$ )	Ref.
15.7 MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	1.1 ± 0.2 × 10 <sup>-16</sup>	This work
220 MeV <sup>16</sup> O <sup>7+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	1.5 × 10 <sup>-16</sup>	12
220 MeV <sup>16</sup> O <sup>7+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	1.0 × 10 <sup>-16</sup>	13
15.7 MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup>	N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (19:1) ice mixture	3.3 × 10 <sup>-11</sup>	43
Projectile	Sample	CH <sub>3</sub> ( $\sigma_f$ )	Ref.
15.7 MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	3.0 ± 0.6 × 10 <sup>-18</sup>	This work
220 MeV <sup>16</sup> O <sup>7+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	2.5 × 10 <sup>-16</sup>	12
220 MeV <sup>16</sup> O <sup>7+</sup>	Pure CH <sub>4</sub> ice	1.9 × 10 <sup>-16</sup>	13

<sup>a</sup> Value estimated.

between 5 keV and 220 MeV, reveal that the chemical modifications of a  $\text{CH}_4$  surface increase with the energy of projectile, as expected, and are of particular astrophysical interest.

In comparison with the values obtained by the processing of  $\text{CH}_4$ -containing ices by UV photons or by electrons, Gerakines *et al.*<sup>31</sup> registered the effective destruction cross section of methane as  $7.2 \times 10^{19} \text{ cm}^2$  from UV photolysis of a pure  $\text{CH}_4$  ice at 10 K, while Bergantini *et al.*,<sup>42</sup> by electron irradiation of  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{OH}$  ice at 20 K, registered a value of about  $2.3 \times 10^{18} \text{ cm}^2$  which are between 4 to 5 orders of magnitude lower than the values obtained in the experiment discussed here. This shows the efficiency of energetic ions for the destruction of methane ice compared to UV photons or energetic electrons.

## 5 Astrophysical implications

The current work, which investigates the interaction of swift ions on  $\text{CH}_4$  ice at low temperature, has direct implications for icy bodies in the outer Solar System, such as Titan, Triton, Pluto, as well as in comets, where methane is processed by cosmic rays and energetic particles. It implies a series of chemical reactions and physical processes that lead to the formation of new species, including many hydrocarbons (e.g.  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ).<sup>1–5</sup> These species were produced in this experimental methodology. The maximum yields of these molecular species produced in the experiment were measured and used in a model to determine their column densities in environments of the outer Solar System (see Section 5.2 below). Such investigation can help interpreting the molecular species observed by space probes, such as those that visited Titan, Saturn's moon (Pioneer 11, Voyager 1 and 2, Cassini–Huygens),<sup>44,45</sup> and in particular, the data that New Horizons spacecraft recently sent back about Pluto in relation to the distributions of  $\text{CH}_4$  and other ices on the surface.<sup>6</sup>

### 5.1 $\text{CH}_4$ half-life extrapolated to icy bodies in the outer Solar System exposed to energetic particles, and cosmic rays

From the data obtained by our experiment, and with the aim of estimating the survival methane ice in icy bodies in the outer Solar System under the action of energetic ions, the typical molecular half-life ( $\tau_{1/2}$ ) of  $\text{CH}_4$  ice exposed to energetic particles, and cosmic rays was given by the following equation (Pilling *et al.*<sup>22</sup>):

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\phi \cdot \sigma_d} [\text{s}] \quad (19)$$

where  $\phi$  is the flux of energetic ions in  $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , and  $\sigma_d$  is the dissociation cross-section, in  $\text{cm}^2$ , presented in Section 4.

Fig. 6 shows a summary of the destruction rates of methane (in years) for different astronomical bodies as a function of ion flux (Solar energetic particles and cosmic rays). An estimate of methane half-life in Earth and Jupiter orbits is inserted as reference. Error are estimated about of 20%.

For the destruction rate of methane by cosmic rays and energetic particles, it considers an average flux of medium-mass ions (energies between 0.1–10 MeV) inside the Solar System as a

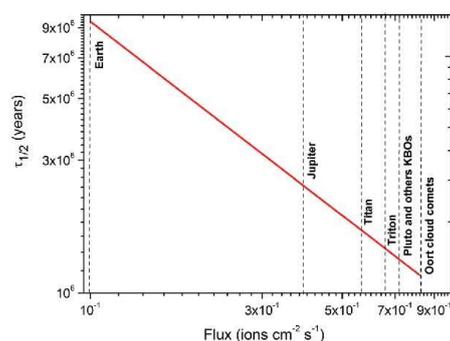


Fig. 6 Half-life (in years) of frozen methane at different astronomical bodies inside the solar system, as a function of the medium mass ( $3 < Z < 11$ ) ion flux (Solar energetic particles and galactic cosmic rays) taken from Pilling *et al.* (2011). Values for Earth and Jupiter orbits are inserted in the figure only for comparison.

function of distance to the Sun.<sup>25</sup> The fluxes used in the calculation of these half-lives are a sum of fluxes from the solar energetic particles and Cosmic rays.

For the destruction rate of methane in Titan ( $1.69 \times 10^6$  years) and Triton ( $1.45 \times 10^6$  years) we use an ion flux of  $5.6 \times 10^{-1}$  and  $6.5 \times 10^{-1} \text{ ions cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  in Saturn and Neptune orbits, respectively. For Pluto and other KBOs, for an average distance of  $\sim 40 \text{ AU}$ , their half-life values, adopting an ion flux of  $7.2 \times 10^{-1} \text{ ions cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , was about  $1.31 \times 10^6$  years. For Oort cloud comets, with ion fluxes of  $8.2 \times 10^{-1}$  (contribution only of cosmic rays), methane half-life is  $1.15 \times 10^6$  years.

These values suggest that the methane ice at icy bodies in the outer Solar System may have its chemical composition drastically changed by the incoming strong ionizing agents such as solar energetic particles and cosmic rays in the course of a million years.

### 5.2 Production of hydrocarbons in $\text{CH}_4$ -containing ices of outer Solar System bodies

Here we estimated how many hydrocarbons ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , and others) are produced in a given timescale ( $10^8$  years) on icy bodies in the outer Solar System, due to the irradiation of methane by cosmic rays and energetic particles.

From the estimated fluxes of energetic particles, and cosmic rays (Section 5.1), it is expected that after 100 million years  $1.8 \times 10^{15}$  particles per  $\text{cm}^2$  have penetrated the environment of Titan, and  $2.1 \times 10^{15}$  particles per  $\text{cm}^2$  have arrived at the moon Triton. For bodies at  $\sim 40 \text{ AU}$  (Pluto, Eris and Makemake), about  $2.3 \times 10^{15}$  particles per  $\text{cm}^2$  impinge on the surfaces of these KBOs. For Oort cloud comets,  $2.6 \times 10^{15}$  particles per  $\text{cm}^2$  are expected. With these fluences, the column density ( $N$ ) of some species on these astronomical bodies can be determined, for a given period, following the equation:

$$N = F_r \times Y_{\text{max}} [\text{Molecules cm}^{-2}] \quad (20)$$

where  $F_r$  is fluence (in ions per  $\text{cm}^2$ ) of radiation that penetrate the icy body in a period of time, and  $Y_{\text{max}}$  (in molecules per impact)

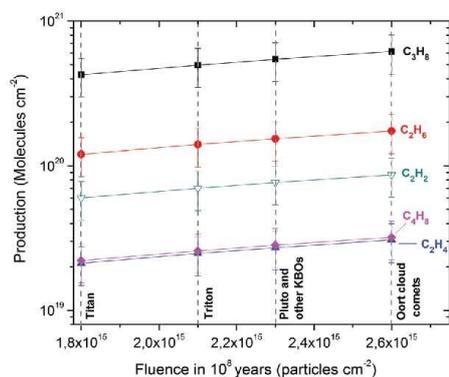


Fig. 7 Estimated column densities (error of  $\sim 35\%$ ) as a function of fluence after 100 million years of exposure of  $\text{CH}_4$  ice to the contribution of energetic particles and cosmic rays for some astrophysical environments. The values are obtained by eqn (20) (see details in text).

is the maximum yield obtained from the experiments with ions (see Table 3).

The estimated column densities as a function of fluence after 100 million years are shown in Fig. 7 for some astrophysical environments. Error of 35% are expected due to the uncertainty in the measurement of the maximum yield (see Table 3).

These estimated column densities summarized in this figure, which are computed to simulate about  $10^8$  years of radiation exposure of  $\text{CH}_4$  ice, indicate that acetylene, ethylene, butene, ethane, and propane species are radiation products of  $\text{CH}_4$  and so such molecules could be present with a significant abundance in icy moons and planetary surfaces in the outer Solar System.

In fact, propane, ethane, ethylene, acetylene and others species were detected on Titan Moon by the Cassini-Huygens mission,<sup>32,45,46</sup> as well as ethylene<sup>47</sup> and acetylene on the frozen surfaces of Pluto, where frozen  $\text{C}_2\text{H}_2$  may participate in the chemistry driven by cosmic radiation. Ethane  $\text{C}_2\text{H}_6$  and ethylene  $\text{C}_2\text{H}_4$  are as abundant precipitating products on Pluto and Triton.<sup>10</sup> Aside from Pluto, spectral features of  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_6$  ices are consistent with observations of Makemake.<sup>48</sup> Abundant  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,<sup>49</sup> along with  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,<sup>50</sup> were detected in Oort cloud comets.

Additionally, the instruments on board the Rosetta spacecraft identified from the *in situ* analysis many organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko,<sup>51</sup> including hydrocarbons produced in this experimental methodology. Roy *et al.*<sup>52</sup> used data from Rosetta to determine relative abundances of major and minor volatile species in this same comet. For example, these authors estimated the  $\text{C}_2\text{H}_6$  and  $\text{C}_2\text{H}_2$  abundances about of 0.32 and 0.045 relative to the  $\text{H}_2\text{O}$  ice, respectively. By comparison, the  $\text{CH}_4$  has estimated abundance about of 0.5 relative to  $\text{H}_2\text{O}$  in this comet.<sup>51</sup>

From the Fig. 7, It follows that ion irradiation of methane yielded a number in the order of  $4\text{--}6 \times 10^{20}$  propane molecules  $\text{cm}^{-2}$  compared to the number of ethane molecules  $\text{cm}^{-2}$  yield ( $1\text{--}2 \times 10^{20}$ ) over  $10^8$  years of exposure in the icy bodies investigated here. In terms of monolayers, it is between

$4\text{--}6 \times 10^5$  monolayers of propane produced ( $\sim 250\text{--}400$   $\mu\text{m}$ ). For ethane, between  $1\text{--}2 \times 10^5$  monolayers of ethane produced ( $\sim 65\text{--}130$   $\mu\text{m}$ ).

We concluded that the  $\text{C}_3\text{H}_8$  molecule can be found in  $\text{CH}_4$ -containing space environments irradiated by medium mass ions with an abundance higher than many other hydrocarbons (e.g.  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , and others) and future space missions may be able to reveal this and further information.

This way, these experimental data can be applied to interpret the abundance of hydrocarbons in icy objects in the outer Solar System and their contribution to the chemical inventory of these environments. However, this estimate is dependent on many variables (such as structure and depth of ice, temperature, energy deposition, and other factors). Therefore, these estimated column densities should be interpreted with caution.

## 6 Conclusion

In this work, a laboratory simulation of ion irradiation of pure methane ice, an important component of icy bodies in the outer Solar System, such as Titan, Triton, Pluto, and other KBOs, was performed employing energetic ions ( $15.7$  MeV  $^{16}\text{O}^{5+}$ ). We confirmed the formation of various species, such as  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , and  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Such species can exist in significant amounts on the surfaces of satellites and icy bodies in the outer Solar System. The most abundant daughter species produced was Propane  $\text{C}_3\text{H}_8$ , contradicting the result that showed that ethane  $\text{C}_2\text{H}_6$  is the most abundant product of the exposure of  $\text{CH}_4$ -containing ices to radiation.<sup>24</sup>

The values determined for the effective dissociation cross section of  $\text{CH}_4$  and the average value for the effective formation cross sections of its daughter species (hydrocarbons) were about  $10^{-14}$   $\text{cm}^2$  and  $10^{-15}$   $\text{cm}^2$ , respectively.

The half-life of pure methane ice in the presence of swift medium mass ions ( $3 < Z < 11$ ) extrapolated to the outer Solar System environments (Titan, Triton, Pluto and Kuiper Belt Objects at  $\sim 40$  AU) was estimated to be around  $10^6$  years. The measured sputtering yield of methane and its daughter species due to incoming swift ions was about  $7.3 \times 10^5$  molecules per impact. The maximum yields of the daughter species (between  $10^3$  and  $10^5$  molecules per impact) were used to estimate the amount of molecular species desorbed from the icy surfaces that are constantly being incorporated to the gaseous atmosphere in the vicinity of these outer Solar System bodies due to the presence of cosmic rays and energetic particles.

This work reinforces the idea that such physicochemical processes may play an important role in the formation of molecules (including pre-biotic species precursors) in most astrophysical environments, such as those in regions of the outer Solar System.

## Acknowledgements

The authors acknowledge the agencies FVE/UNIVAP, CNPq, FAPESP (projects JP 2009/18304-0, DR 2013/07657-5, PD 2015/10492-3),

CAPES-Cofecub (569/2007) and INCT-A. The authors also acknowledge the staff of CIMAP and GANIL for their invaluable support.

## References

- D. P. Cruikshank, T. L. Roush, T. C. Owen, T. R. Geballe, C. de Bergh, B. Schmitt, R. H. Brown and M. J. Bartholomew, *Science*, 1993, **261**, 742.
- M. E. Brown, C. A. Trujillo and D. L. Rabinowitz, *Astrophys. J.*, 2005, **635**, L97.
- R. V. Yelle, D. F. Strobell, E. Lellouch and D. Gautier, *Huygens Science, Payload, and Mission*, ESA Publication SP-1177, European Space Agency, Noordwijk, The Netherlands, 1997.
- R. E. Samuelson, N. R. Nath and A. Borysow, *Planet. Space Sci.*, 1997, **45**, 959.
- T. C. Owen, T. L. Roush, D. P. Cruikshank, J. L. Elliot, L. A. Young, C. de Bergh, B. Schmitt, T. R. Geballe, R. H. Brown and M. J. Bartholomew, *Science*, 1993, **261**, 745.
- W. M. Grundy, R. P. Binzel, B. J. Buratti, J. C. Cook, D. P. Cruikshank, C. M. Dalle Ore, A. M. Earle, K. Ennico, C. J. A. Howett, A. W. Lunsford, C. B. Olkin, A. H. Parker, S. Philippe, S. Protopapa, E. Quirico, D. C. Reuter, B. Schmitt, K. N. Singer, A. J. Verbiscer, R. A. Beyer, M. W. Buie, A. F. Cheng, D. E. Jennings, I. R. Linscott, J. Wm. Parker, P. M. Schenk, J. R. Spencer, J. A. Stansberry, S. A. Stern, H. B. Throop, C. C. C. Tsang, H. A. Weaver, G. E. Weigle II and L. A. Young, *Science*, 2016, **351**, aad9189.
- M. H. Moore, R. F. Ferrante, R. L. Hudson and J. N. Stone, *Icarus*, 2007, **190**, 260.
- A. Coustenis, B. Bézard and D. Gautier, *Icarus*, 1989, **80**, 54.
- J. H. Waite, W. S. Lewis, W. T. Kasprzak, V. G. Anicich, B. P. Block, T. E. Cravens, G. G. F. Fletcher, W.-H. IP, J. G. Luhmann, R. L. McNutt, H. B. Niemann, J. K. Parejko, J. E. Richards, R. L. Thorpe, E. M. Walter and R. V. Yelle, *Space Sci. Rev.*, 2004, **114**, 113.
- V. A. Krasnopolsky and D. P. Cruikshank, *J. Geophys. Res.*, 1999, **104**, 21979.
- P. Ehrenfreund, W. Irvine, L. Becker, J. Blank, J. R. Brucato, L. Colangeli, S. Derenne, D. Despois, A. Dutrey, H. Fraaije, A. Lazcano, T. Owen and F. Robert, *Rep. Prog. Phys.*, 2002, **65**, 1427.
- A. L. F. de Barros, V. Bordalo, E. Seperuelo Duarte, E. F. da Silveira, A. Domaracka, H. Rothard and P. Boduch, *Astron. Astrophys.*, 2011, **531**, A160.
- C. F. Mejía, A. L. F. de Barros, V. Bordalo, E. F. da Silveira, P. Boduch, A. Domaracka and H. Rothard, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2013, **433**, 2368.
- P. Boduch, A. Domaracka, D. Fulvio, T. Langlinay, X. Y. Lv, M. E. Palumbo, H. Rothard and G. Strazzulla, *Astron. Astrophys.*, 2012, **544**, A30.
- P. Boduch, E. Dartois, A. L. F. de Barros, E. F. da Silveira, A. Domaracka, X. Y. Lv, M. E. Palumbo, S. Pilling, H. Rothard, E. Seperuelo Duarte and G. Strazzulla, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2015, **629**, 012008.
- X. Y. Lv, A. L. F. de Barros, P. Boduch, V. Bordalo, E. F. da Silveira, A. Domaracka, D. Fulvio, C. A. Hunniford, T. Langlinay, N. J. Mason, R. W. McCullough, M. E. Palumbo, S. Pilling, H. Rothard and G. Strazzulla, *Astron. Astrophys.*, 2012, **546**, A81.
- S. Pilling, E. Seperuelo Duarte, A. Domaracka, H. Rothard, P. Boduch and E. F. da Silveira, *Astron. Astrophys.*, 2010, **523**, A77.
- C. Ennis, H. Yuan, S. J. Sibener and R. I. Kaiser, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 17870.
- P. A. Gerakines and R. L. Hudson, *Astrophys. J., Lett.*, 2015, **805**, L20.
- M. E. Palumbo, *Astron. Astrophys.*, 2006, **453**, 903.
- M. Famá, M. J. Loeffler, U. Raut and R. A. Baragiola, *Icarus*, 2010, **207**, 314.
- S. Pilling, E. Seperuelo Duarte, E. F. da Silveira, E. Balanzat, H. Rothard, A. Domaracka and P. Boduch, *Astron. Astrophys.*, 2010, **509**, A87.
- E. Dartois, B. Augé, P. Boduch, R. Brunetto, M. Chabot, A. Domaracka, J. J. Ding, O. Kamalou, X. Y. Lv, H. Rothard, E. F. Da Silveira and J. C. Thomas, *Astron. Astrophys.*, 2015, **576**, A125.
- E. Seperuelo Duarte, P. Boduch, H. Rothard, T. Been, E. Dartois, L. S. Farenzena and E. F. da Silveira, *Astron. Astrophys.*, 2009, **502**, 599.
- S. Pilling, E. Seperuelo Duarte, A. Domaracka, H. Rothard, P. Boduch and E. F. da Silveira, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 15755.
- R. Brunetto, G. Caniglia, G. A. Baratta and M. E. Palumbo, *Astrophys. J.*, 2008, **686**, 1480.
- M. Á Satorre, M. Domingo, C. Millán, R. Luna, R. Vilaplana and C. Santonja, *Planet. Space Sci.*, 2008, **56**, 1748.
- J. F. Ziegler, J. P. Biersack and M. D. Ziegler, *Stopping and Range of Ions in Matter – SRIM*, Chester, Maryland, 2008.
- G. A. Baratta, G. Leto and M. E. Palumbo, *Astron. Astrophys.*, 2002, **384**, 343.
- M. Moore and R. L. Hudson, *Icarus*, 2003, **161**, 486.
- P. A. Gerakines, W. A. Schutte and P. Ehrenfreund, *Astron. Astrophys.*, 1996, **312**, 289.
- C. J. Bennett, C. S. Jamieson, Y. Osamura and R. I. Kaiser, *Astrophys. J.*, 2006, **653**, 792.
- R. I. Kaiser and K. Roessler, *Astrophys. J.*, 1998, **503**, 959.
- Y. S. Kim, C. J. Bennett, L.-H. Chen, K. O' Brien and R. I. Kaiser, *Astrophys. J.*, 2010, **711**, 744.
- J. J. Comeford and J. H. Gould, *J. Mol. Spectrosc.*, 1960, **5**, 474.
- R. L. Hudson, R. F. Ferrante and M. H. Moore, *Icarus*, 2014, **228**, 276.
- M. H. Moore and R. L. Hudson, *Icarus*, 1998, **135**, 518.
- E. Gallinella and B. Cadioli, *Vib. Spectrosc.*, 1997, **13**, 163.
- C. J. Bennett and R. I. Kaiser, *Astrophys. J.*, 2007, **660**, 1289.
- E. Seperuelo Duarte, A. Domaracka, P. Boduch, H. Rothard, E. Dartois and E. F. da Silveira, *Astron. Astrophys.*, 2010, **512**, A71.
- R. L. Hudson, P. A. Gerakines and M. H. Moore, *Icarus*, 2014, **243**, 148.

- 42 A. Bergantini, S. Pilling, B. G. Nair, N. J. Mason and H. J. Fraser, *Astron. Astrophys.*, 2014, **570**, A120.
- 43 F. A. Vasconcelos, unpublished work.
- 44 M. L. Cable, S. M. H. Hörst, R. Hodyss, P. M. Beauchamp, M. A. Smith and P. A. Willis, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1882.
- 45 J. H. Waite Jr., D. T. Young, T. E. Cravens, A. J. Coates, F. J. Crary, B. Magee and J. Westlake, *Science*, 2007, **316**, 870.
- 46 A. Coustenis, A. Salama, B. Schulz, S. Ott, E. Lellouch, Th. Encrenaz, D. Gautier and H. Feuchtgruber, *Icarus*, 2003, **161**, 383.
- 47 T. Sasaki, A. Kanno, M. Ishiguro, D. Kinoshita and R. Nakamura, *Astrophys. J.*, 2005, **618**, L57.
- 48 M. E. Brown, K. M. Barkume, G. A. Blake, E. L. Schaller, D. L. Rabinowitz, H. G. Roe and C. A. Trujillo, *Astrophys. J.*, 2007, **133**, 284.
- 49 M. J. Mumma, M. A. DiSanti, N. Dello Russo, M. Fomenkova, K. MageeSauer, C. D. Kaminski and D. X. Xie, *Science*, 1996, **272**, 1310.
- 50 T. Y. Brooke, A. T. Tokunaga, H. A. Weaver, J. Crovisier, D. BockeléeMorvan and D. Crisp, *Nature*, 1996, **383**, 606.
- 51 F. Goesmann, H. Rosenbauer, J. H. Bredehöft, M. Cabane, P. Ehrenfreund, T. Gautier, C. Giri, H. Krüger, L. Le Roy, A. J. MacDermott, S. McKenna-Lawlor, U. J. Meierhenrich, G. M. Muñoz Caro, F. Raulin, R. Roll, A. Steele, H. Steining, R. Sternberg, C. Szopa, W. Thiemann and S. Ulamec, *Science*, 2015, **349**, aab089.
- 52 L. Le Roy, K. Altwegg, H. Balsiger, J.-J. Berthelier, A. Bieler, C. Briois, U. Calmonte, M. R. Combi, J. De Keyser, F. Dhooghe, B. Fiethe, S. A. Fuselier, S. Gasc, T. I. Gombosi, M. Hässig, A. Jäckel, M. Rubin and C.-Y. Tzou, *Astron. Astrophys.*, 2015, **583**, A1.

## APÊNDICE B: ENERGETIC PROCESSING OF N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> ICES EMPLOYING X-RAYS AND SWIFT IONS: IMPLICATIONS FOR ICY BODIES IN THE OUTER SOLAR SYSTEM

### ENERGETIC PROCESSING OF N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> ICES EMPLOYING X-RAYS AND SWIFT IONS: IMPLICATIONS FOR ICY BODIES IN THE OUTER SOLAR SYSTEM

Fredson de A. Vasconcelos<sup>1,2</sup>, Sergio Pilling<sup>1,3</sup>, Will R. M. Rocha<sup>1</sup>, Hermann Rothard<sup>4</sup>, Philippe Boduch<sup>4</sup>, Jing J. Ding<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Universidade do Vale do Paraíba-UNIVAP, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento-IP&D, Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia – LASA, São José dos Campos, SP, Brazil.

<sup>2</sup>Instituto Federal do Tocantins-IFTO, CES, Araguatins, TO, Brazil.

<sup>3</sup>Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA-DCTA, São José dos Campos, SP, Brazil.

<sup>4</sup>Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique, CIMAP-CIRIL-GANIL, Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CEA, CNRS, 14000 Caen, France.

#### ABSTRACT

We experimentally address in this paper the physicochemical effects induced by ionizing photons (energies from 6 to 2000 eV) and swift heavy ions (15.7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup>) in the icy mixture containing N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (19:1) at 12 K and at 19 K, respectively. The experiments simulate the effect of solar photons and X-rays, cosmic rays, and solar energetic particles (medium-mass ions) in the surface of icy bodies in the outer Solar System such as Triton, Titan, Pluto and several other KBOs. The ice samples were analysed by infrared spectroscopy (FTIR) at different fluences. From the energetic processing, the production of new molecules was observed. Among them, HCN, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>3</sub> have the highest production yield. Molecular half-lives of species of interest were calculated and extrapolated to the astrophysical environment. The effective destruction yield (in molecules/impact) of the parental species processed by the swift ions is up to six orders of magnitude higher than the value determined employing X-rays. However, due to the differences between the fluxes of both ionizing radiation types in space, the half-lives of nitrogen and methane in the addressed astrophysical scenarios may have a huge variation. Photons dominate the chemical transformations at shorter distances from the sun. Our results are a step toward a compilation of photochemical and radiolysis data that should allow the modelling of the abundance of astrophysical ices over long periods of time.

**Keywords:** Astrochemistry- methods: laboratory: solid state- planets and satellites: surfaces

#### 1. INTRODUCTION

Nitrogen and methane ices have been observed in several icy bodies in the outer Solar System. The New Horizons spacecraft mapped the surface of Pluto and showed that N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> ices dominate its surface composition, along with other species (Grundy et al. 2016). Triton, Neptune's satellite, contains N<sub>2</sub> at the surface with small amounts of CH<sub>4</sub> mixed with others species, such as carbon monoxide, carbon dioxide, and water ice (Cruikshank et al. 1993; Owen et al. 1993). The surface composition of other Kuiper Belt Objects (KBOs), such as Eris and Makemake, also present nitrogen and/or methane ices. Eris has a surface composition that is strikingly similar to that of Pluto i.e. dominated by solid nitrogen and smaller amounts of solid methane attributed to a pure component and one diluted in the nitrogen, while Makemake has a methane-rich surface (Licandro et al. 2006; Cruikshank et al. 2015). This icy mixture (N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) is also expected to be present in aerosols in the upper atmosphere of Saturn's moon Titan (Samuelson et al. 1997; Niemann et al. 2005). In such frozen surfaces and/or atmosphere the molecular species are constantly exposed to energetic photons and charged particles, which induce changes in their molecular composition, triggering molecular destruction, and chemical reactions to produce radicals, ions and new species (Grundy et al. 2016; Niemann et al. 2005; Cruikshank et al. 1993; Owen et al. 1993).

In this paper, we show results from experiments with  $N_2/CH_4$  ice mixtures (abundance ratio 95:5) at low temperatures (12 K and 19 K) in an attempt to simulate the processing of ices in outer solar system bodies. The experiments were performed in two distinct laboratories with a similar methodology by employing, separately, broadband ionizing photons (mainly soft X-rays) and swift energetic ions. The ionizing photons mimic the effect of solar and stellar radiation, whereas the swift ions mimic the effect of medium-mass ions ( $3 < Z < 11$ ) of Solar Energetic Particles (SEPs) and of the cosmic rays inventory. It is worth observing that both kinds of ionizing agents may drive a rich chemistry in the ices due to primary ionization and the production of secondary electrons inside the samples (e.g. Palumbo & Strazzulla 1993; Pilling & Bergantini 2015; Pilling et al. 2010a; Boduch et al. 2012, Muñoz Caro et al. 2014).

Many laboratory experiments have used ions heavier than hydrogen and helium (such as oxygen) to simulate the exposure of astrophysical ices to space radiation (e.g. magnetospheric particles, solar wind, or cosmic rays). Such experiments have suggested that these projectiles are highly efficient at inducing a chemical reaction in the ices (e.g. Ennis et al. 2011; de Barros et al. 2011; Mejía et al. 2013). Specifically, the interaction of ionizing radiation with a  $N_2/CH_4$  ice mixture has been reported by several laboratories (e.g. Moore & Hudson 2003; Brunetto et al. 2008; Bohn et al. 1994; Wu et al. 2012), and this simple ice mixture was chosen because several organic products were identified in photon and swift ion irradiation experiments. In the same way, a comparison of the effects induced by swift ions and ionizing photons on solids of astrophysical interest has been separately studied in other laboratory experiments, as in Muñoz Caro et al. (2014) and Baratta et al. (2002), using other ice mixtures but with a similar methodology as in the present work. However, these previous studies demonstrated that an understanding of the radiation-induced processing of these ice mixtures is far from being complete.

The present study shows that there are similar effects induced by both ions and photons on the icy surface. This experimental methodology allows the simulation of the irradiation of ice by energetic particles, and allows the comparison of the results with the photon irradiation experiment that uses the same ice mixture and a similar deposited energy dose. Thus, this work provides insights into the ion and photon chemistry present in the surface of outer Solar System bodies, through measurements of the effective cross sections of destruction and net production of new species, as well as the quantification of the destruction rate of parent methane and nitrogen species.

The experimental procedures will be presented in Section 2. Section 3 presents the main results, and the discussion is in Section 4. Similarities and differences between these two ionization scenarios are discussed in this text. The astrophysical implications are given in section 5, and final remarks and conclusions are listed in Section 6.

## 2. EXPERIMENTAL METHODS

The experiments with  $N_2:CH_4$  ice mixtures (abundance ratio 95:5) at 12 K and 19 K were performed at two different laboratories, with similar instrumentation for preparation and analysis of the samples; Irradiations were performed with soft X-rays at the Brazilian Synchrotron Light Source (LNLS/CNPEM) in Campinas-Brazil, and with swift oxygen ion beams at the "Grand Accélérateur National d'Ions Lourds" (GANIL) in Caen-France.

### 2.1 Soft X-rays at the Brazilian Synchrotron Light Source (LNLS/CNPEM)

In this set of experiments we used a portable ultra-high vacuum chamber (named STARK chamber) from the Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia (LASA/UNIVAP) coupled to the

spherical grating monochromator (SGM) beamline of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) located in Campinas, Brazil. The beamline was operated in the off-focus mode and white-beam mode, producing a wide spectral range of ionizing photons from 6 eV to 2 keV (mainly soft X-rays with a low fraction of UV). The beamline has been described in detail elsewhere (Pilling & Bergantini 2015; Castro et al. 1997; Rodrigues et al. 1998).

Briefly, the sample  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  (95:5) was made by a slow deposition of the gaseous mixture on a polished ZnSe substrate, which was cooled to 12 K by a helium closed-cycle cryostat (ARS Inc., model CS204AB-450) to produce an amorphous ice inside the high-vacuum chamber. In this chamber, the gas mixture (purity superior to 99%) was deposited through a capillary stainless steel tube held a few millimetres from the target for around 5 minutes. The gas composition inside the chamber (pressure below  $3 \times 10^{-8}$  mbar) was monitored by a quadrupole mass analyser (MKS Inc., model e-Vision 2).

The frozen sample was irradiated at different fluences up to  $8.7 \times 10^{18}$  photons  $\text{cm}^{-2}$ . *In-situ* chemical analyses of the samples were performed by a Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer (Agilent Inc., model Cary 630) coupled to the vacuum chamber. The covered spectral range was from 4000 to 600  $\text{cm}^{-1}$  (2.5 – 16.6  $\mu\text{m}$ ), and the resolution of each acquired spectrum was 2  $\text{cm}^{-1}$ . Both the synchrotron beam and the IR beam from the spectrometer intercepted the sample perpendicularly. The infrared transmission spectra were obtained by rotating the substrate/sample 90 degrees after each radiation dose, as well as at selected temperatures during the heating stages. Infrared spectra of non-irradiated samples were taken at the beginning of the experiments for a comparison at the end.

The integrated photon flux of the SGM beamline in the broadband range (6-2000 eV) was  $1.4 \cdot 10^{14}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  and the photon flux in the 6-100 eV range was approximately  $4 \cdot 10^{13}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Then, the soft X-ray part of the SGM beamline corresponds to 72% of the total photon flux, and in terms of energy this corresponds to approximately 95 % of the energy flux. More details can be found in Pilling & Bergantini (2015).

## 2.2 Swift ions at the Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL)

The swift ion irradiations were performed inside the high-vacuum chamber CASIMIR (Chambre d'Analyse par Spectroscopie Infrarouge des Molécules IRradiées) mounted at the IRRSUD (IR Radiation SUD) beamline at the Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) located in Caen, France. In this set of measurements, the gaseous mixture was deposited perpendicularly through a gas inlet facing a clean ZnSe substrate at 19 K to produce an amorphous ice. It is important to consider that, even if the sample would have been partially crystalline (at some location), during ion bombardment it should rapidly become amorphous due to amorphization (crystalline lattice breakdown) due to the energy deposited by the projectile ions (see Palumbo 2006; Fama et al. 2010; Pilling et al. 2010a; Boduch et al. 2015; Dartois et al. 2015, and references therein).

The gas sample (purity superior to 99%) was irradiated by energetic ions (15.7 MeV  $^{16}\text{O}^{5+}$ ). During the experiments, the chamber pressure was roughly  $4 \times 10^{-8}$  mbar, and the average projectile ion flux was  $7 \times 10^9$   $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

*In-situ* Fourier-transformed InfraRed (FTIR) spectra of the sample were recorded at different fluences, up to  $6 \times 10^{13}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ , using a Nicolet FTIR spectrometer (Magna 550) from 4000 to 600  $\text{cm}^{-1}$  (2.5 – 16.6  $\mu\text{m}$ ) with a 1  $\text{cm}^{-1}$  resolution. More details regarding the experimental apparatus can be found elsewhere (Pilling et al. 2010a, 2010b; Seperuelo Duarte et al. 2009).

### 2.3 Physicochemical parameters of the ices

The molecular column density of the ices was determined from the following equation (e.g. Pilling et al. 2010a):

$$N = \frac{1}{B} \int \tau_\nu d\nu = \frac{2.3}{B} \int Abs_\nu d\nu = \frac{2.3}{B} A \quad [\text{Molecules cm}^{-2}] \quad (1)$$

where  $Abs_\nu = -\log(I_0/I)$  is the absorbance measured by the FTIR spectrometer,  $A$  is the integrated absorbance (band area, in  $\text{cm}^{-1}$ ) of a given infrared band, and  $B$  is the band strength, in  $\text{cm molecule}^{-1}$  of a given infrared band (specific vibration mode).  $I_0$  and  $I$  are the intensity of the infrared light of the FTIR before and after crossing the sample inside the experimental chamber.

The sample composition before irradiation, in  $\text{molecules cm}^{-2}$ , was determined by measuring the area of the  $\text{N}_2$  band at  $2328 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$  vibration mode),  $4.1 \times 10^{22} \text{ cm molecule}^{-1}$  (Bernstein & Sandford 1999), and of the  $\text{CH}_4$  band at  $2821 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2 + \nu_4$  vibration mode),  $3.38 \times 10^{19} \text{ cm molecule}^{-1}$  (Brunnetto et al. 2008).

For the experiment with photons, the initial column density of  $\text{N}_2$  is  $\sim 5.8 \pm 1.2 \times 10^{18} \text{ molecules cm}^{-2}$ , and for  $\text{CH}_4$  it is  $3.1 \pm 0.6 \times 10^{17} \text{ molecules cm}^{-2}$ . For the ion experiment, nitrogen had an initial column density calculated of about  $2.7 \pm 0.5 \times 10^{19} \text{ molecules cm}^{-2}$ , and methane with about  $1.4 \pm 0.3 \times 10^{18} \text{ molecules cm}^{-2}$ . Uncertainties of 20% are expected in the measurement of the column densities in the ice because variation of both local baseline and integration limits and by applying literature A-values as well.

**Table 1**  
Parameters of the samples and of the ionizing beam in the experiment.  $N_{\text{initial}}$  and  $N_{\text{final}}$  are the initial and final column densities of  $\text{N}_2$  and  $\text{CH}_4$ .

Sample parameters						
Experiment	Sample	Temperature (K)	$N_{\text{initial}}$ ( $\text{N}_2 + \text{CH}_4$ ) ( $\text{molecules cm}^{-2}$ )	Initial thickness ( $\mu\text{m}$ )	$N_{\text{final}}$ ( $\text{N}_2 + \text{CH}_4$ ) ( $\text{molecules cm}^{-2}$ )	Final thickness ( $\mu\text{m}$ )
Ionizing photons (6 eV to 2 keV)	$\text{N}_2:\text{CH}_4$ (19:1)	12	$6.1 \pm 1.2 \times 10^{18}$	$2.8 \pm 0.5$	$3.1 \pm 0.6 \times 10^{18}$	$1.5 \pm 0.3$
Ion experiment (15.7 MeV $^{16}\text{O}^{5+}$ )	$\text{N}_2:\text{CH}_4$ (19:1)	19	$2.8 \pm 0.6 \times 10^{19}$	$13 \pm 2.6$	$1.2 \pm 0.2 \times 10^{19}$	$5.1 \pm 1.0$

Ionizing beam parameters					
Experiment	Flux (Projectile $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )	Final fluence (Projectile $\text{cm}^{-2}$ )	<sup>a</sup> Max energy fluence ( $\text{eV cm}^{-2}$ )	Max dose ( $\text{eV molec}^{-1}$ )	Penetration depth ( $\mu\text{m}$ )
Ionizing photons (6 eV to 2 keV)	$1.4 \times 10^{14}$	$8.7 \times 10^{18}$	$8.7 \times 10^{21}$	$2.8 \pm 0.5 \times 10^3$	$\sim 3 \pm 0.6$
Ion experiment (15.7 MeV $^{16}\text{O}^{5+}$ )	$7 \times 10^9$	$6 \times 10^{13}$	$9.4 \times 10^{20}$	$7.8 \pm 1.6 \times 10^1$	$19.5 \pm 3.9$

<sup>a</sup> Considering the average energy of photons of about 1000 eV (details in text).

The sample thickness was estimated from the techniques described by Pilling et al. (2011). The weighted average density assumed is  $\sim 1.0 \text{ g cm}^{-3}$  for the  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  (19:1) ice mixture, obtained by considering the values  $1.027 \text{ g cm}^{-3}$  (Scott 1976) and  $0.94 \text{ g cm}^{-3}$  (Satorre et al. 2008) for the density of

$N_2$  ice, i.e. average  $\rho(N_2) = 0.98 \text{ g cm}^{-3}$ , and the values  $0.403 \text{ g cm}^{-3}$  (Brunetto et al. 2008) and  $0.47 \text{ g cm}^{-3}$  (Satorre et al. 2008) for the density of  $CH_4$  ice, i.e. average  $\rho(CH_4) = 0.44 \text{ g cm}^{-3}$ . Note that Satorre et al. (2008) do not observe any variations of the density for deposition temperatures between 10 and 35 K. Since the density values of the nitrogen and methane ices available in the literature may vary, a weighted average (considering the ice ratio) of such densities as a reference is a good alternative to minimize errors.

The estimation of average penetration depth of the ionizing photons was derived from the relation  $L = 1/\mu\rho$ , where  $\mu$  is the mass absorption coefficient (determined mainly by atomic absorption cross sections) and  $\rho$  is the density of the material (e.g. Gullikson & Henke 1989). Assuming an average photon energy of  $\sim 1 \text{ keV}$ , this provides a penetration depth of up to  $3.0 \pm 0.6 \text{ }\mu\text{m}$ , considering the soft X-ray mass absorption coefficients for nitrogen of  $\sim 3.31 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  taken from NIST database (<http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/>) and an average sample density of  $1.0 \text{ g cm}^{-3}$ . For ion bombardment, the maximum penetration depth in the sample is  $19.5 \pm 3.9 \text{ }\mu\text{m}$ , calculated with the widely used SRIM-Stopping and Ranges of Ions in Matter Code. The SRIM code is a collection of software packages that calculate many features of the transport of ions in the matter (Ziegler et al. 2008). The calculated electronic energy loss of the ion projectile is  $930 \pm 190 \text{ keV }\mu\text{m}^{-1}$  or  $1340 \pm 270 \times 10^{-15} \text{ eV molecule}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , which is three orders of magnitude larger than the nuclear energy loss ( $0.98 \pm 0.19 \text{ keV }\mu\text{m}^{-1}$  or  $1.40 \pm 0.28 \times 10^{-15} \text{ eV molecule}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ). Considering the initial thickness of the samples in the experiments with ionizing photons and energetic ions of about  $2.8 \pm 0.5 \text{ }\mu\text{m}$  and  $13 \pm 2.6 \text{ }\mu\text{m}$ , respectively, we can safely say that the projectiles pass through the ice.

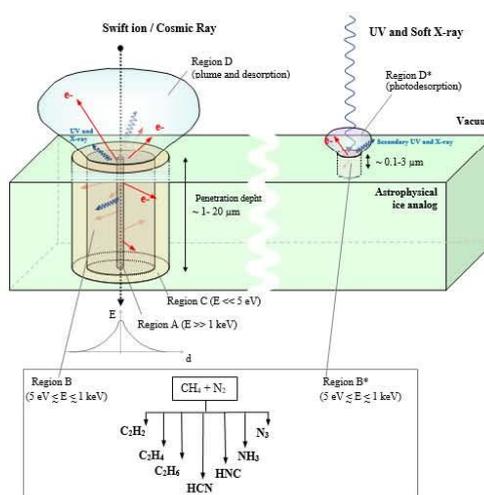
The deposition rate in the LASA/LNLS experiment was estimated to be about  $0.01 \text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ , since the time of deposition was  $\sim 5 \text{ min}$ , and in the GANIL experiment, with a time of deposition of about 11.5 min, the deposition rate was estimated as approximately  $0.02 \text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ . Table 1 lists some physicochemical parameters of the studied ice mixtures, as well as some parameters of the employed ionizing beams. The fluence (ions or photons  $\text{cm}^{-2}$ ) is the product of the flux and the irradiation time, and the energy fluence ( $\text{eV cm}^{-2}$ ) is obtained by multiplying the fluence by the energy of the projectile. The maximum ion or photon dose deposited in the ice layer, in  $\text{eV molecule}^{-1}$ , is calculated dividing the maximum energy fluence by the ice column density at the end of the experiments.

#### 2.4 Domains of physicochemical processing with different types of radiation

The energy provided by the incoming swift oxygen ions and the energy delivered by the incoming soft photons induce different physicochemical processing inside the ice as illustrated in Figure 1. Their main difference comes from the radial energy gradient centered at the ion track compared to photons. For example, in the case of ion bombardment, we can identify four distinct regions: **Region A** (track core region) - A small cylindrical region, along the ion track in which the energy delivered is extremely high ( $E \gg 1 \text{ keV}$ ); with heavy ions complete ionization and thus destruction of molecules made of low  $Z$  atoms can occur (this is obviously the case here); **Region B** (ionization/dissociation region) surrounding region A, in which the energy is not enough ( $1 \text{ keV} \geq E \geq 5 \text{ keV}$ ) to atomize the target but induces bond ruptures (dissociation) and target electron ejection (ionization). Primary electrons and subsequent secondary electrons are a source of energy input for chemical reactions inside this region. After ion bombardment, the molecules within this region can be converted to radicals that may react to produce new species such as ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $HCN$ ,  $HNC$ ,  $NH_3$ ,  $N_3$ , and others); **Region C** (region of morphological changes) - A region far from the ion track, in which not very much energy is available ( $E \ll 5 \text{ keV}$ ), where only morphological changes are induced in the astrophysical-like frozen sample, such as change in the crystalline structure; **Region D**, a plume-like shaped region outside the surface that contains ejected lost electron, ions, neutral atoms, and molecular clusters sputtered from the sample. Due

to atomic and molecular deexcitation, UV and soft X-rays may also be released in this region. Some reactions in the gas phase may occur inside this region, depending on the density number and energy available.

For X-rays, the volume of processed ice by incoming photon is smaller and, as illustrated in Figure 1, two distinct regions in terms of physicochemical processes can be identified. They are: **Region B\*** (photoionization/photodesorption) where bond ruptures (dissociation) and electron ejection (photoionization) happen. Inside this region, the incoming photons (broadband soft X-rays 6-2000 eV) induce ejection of electrons, which trigger several chemical reaction routes; **Region D\***, a plume-like shaped region outside the surface which contains photodesorption products, for example, photoelectrons, ejected ionic and atomic species, and molecules sputtered from the sample (less pronounced than in the case of ion bombardment). Contrary to ion bombardment experiments, no molecular clusters are expected to desorb from the surface. Some daughter molecules identified in this study ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ , HCN, HNC,  $NH_3$ , and  $N_3$ ) are also shown in Figure 1 as a common product in both experiments.



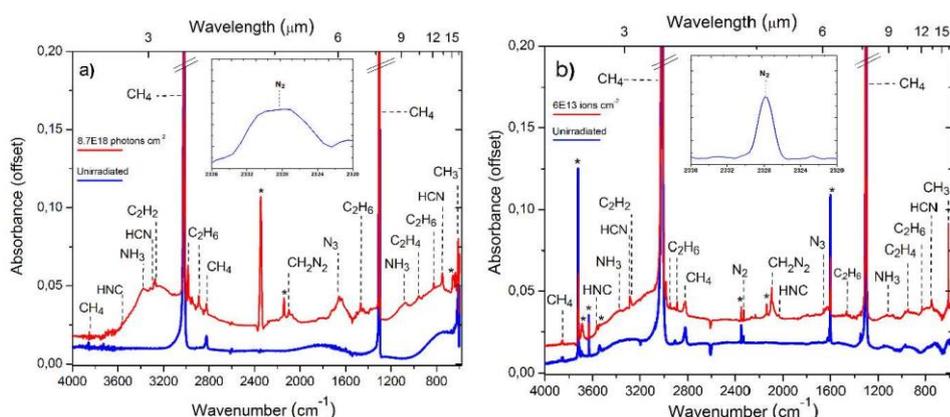
**Figure 1.** Schematic diagram of the different physicochemical regions surrounding the ion and photon track during processing of the  $N_2:CH_4$  (19:1) ice by ions ( $15.7 \text{ MeV } ^{16}O^{5+}$ ) and ionizing photons (energies of 6 up to 2000 eV). Selected daughter molecules common in both experiments are also illustrated.

### 3. RESULTS

During the experiments, the recorded infrared spectra of the samples presented several changes as a function of fluence, which indicate the destruction of parent molecules and appearance of several new molecules, including hydrocarbons, HCN, and CN compounds. A list of newly formed species is compiled along with the vibrational assignments in Table 2.

Figure 2a shows the infrared spectra of the  $N_2:CH_4$  (19:1) ice at 12 K recorded in the experiment with ionizing photons, before and after irradiation. Figure 2b presents a similar chemical evolution monitored by FTIR of the sample at 19 K before and after the irradiation with energetic ions at the

indicated fluences. Each spectrum was shifted for clarity. Inset panels show the small feature of  $N_2$  ( $\nu_1$ ) in the ices. Curiously the  $N_2$  feature is broader in the ice produced at GANIL, which might be related to the different  $N_2$  abundance as well as deposition rate or sample thickness. In both panels, some minor peaks are identified as contaminants due to the residual gas in the vacuum chamber (mainly  $H_2O$  and  $CO_2$ ). Because of that, we also consider the daughter species related to molecules containing oxygen atoms (e.g.  $CO$  at  $2139\text{ cm}^{-1}$ ,  $HCO$  at  $1861\text{ cm}^{-1}$ ,  $H_2CO$  at  $1499\text{ cm}^{-1}$ , and others) as contaminants. Note that the oxygen projectiles have enough energy to cross the ice, and are stopped and implanted in the ZnSe substrate only. Therefore, they cannot contribute to reactions with the parent molecules and be part of new products.



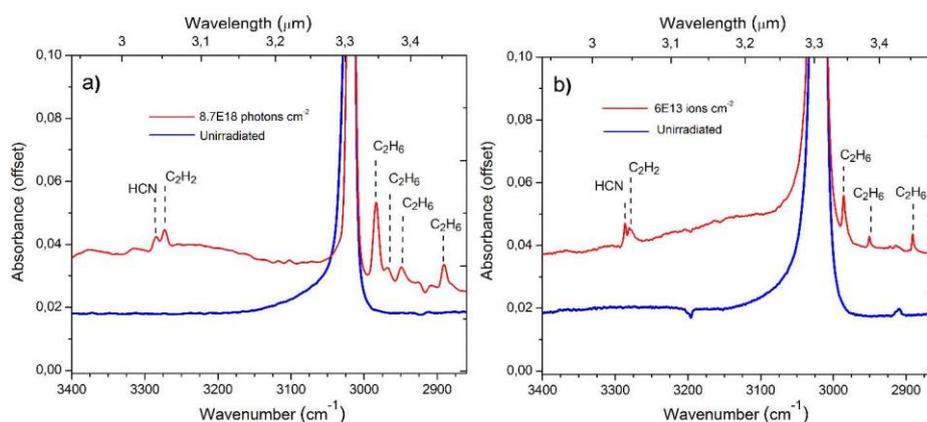
**Figure 2.** Absorbance spectra of the similar ices obtained in two different laboratories. (a) Infrared spectra of  $N_2:CH_4$  (19:1) ice at 12 K irradiated by ionizing photons (energies of 6 up to 2000 eV), before and after different irradiation fluences, and (b) Infrared spectra of  $N_2:CH_4$  (19:1) ice at 19 K irradiated by energetic ions (15.7 MeV  $^{16}O^{5+}$ ). The IR feature of  $N_2$  ( $\nu_1$ ) is presented in the insets.

In this work, some strong peaks in the infrared spectra at  $1304\text{ cm}^{-1}$  and  $3018\text{ cm}^{-1}$ , as well as other minor peaks close to  $2821\text{ cm}^{-1}$ ,  $2593\text{ cm}^{-1}$ , and  $3855\text{ cm}^{-1}$  were assigned to  $CH_4$ . This band positions nicely agree with the works of Kaiser & Roessler (1998), Bennett et al. (2006), Moore & Hudson (2003), and other previous experiments. A small peak was observable before irradiation at  $2328\text{ cm}^{-1}$  (see the zoom in Figure (2a) and (2b)) corresponding to  $N_2$  ( $\nu_1$ ). This small peak is observed because the  $N_2$  molecule, although quite abundant in the sample, has no permanent dipole moment and so has no stronger IR-allowed features. Something similar was discussed by Moore & Hudson (2003) where the mid-IR spectrum of solid  $N_2$  at 12 K also showed a weak forbidden transition at  $2328.2\text{ cm}^{-1}$ , which is significantly enhanced by the presence of  $CO_2$  (Bernstein & Sandford 1999).

In both experiments, hydrogen isocyanide (HNC) is identified at about  $2037\text{ cm}^{-1}$  and  $3565\text{ cm}^{-1}$ , while hydrogen cyanide (HCN) is seen close to  $747\text{ cm}^{-1}$ ,  $3135\text{ cm}^{-1}$ , and  $3284\text{ cm}^{-1}$ . An absorption at  $2096\text{ cm}^{-1}$  was assigned to the  $\nu_2$  mode of diazomethane ( $CH_2N_2$ ). The peaks at about  $608$ ,  $1641$ , and  $3070\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the  $CH_3$  radical, butene ( $C_4H_8$ ), and  $CH_2$  radical, respectively. The azide radical ( $N_3$ ) has a feature observed around  $1657\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ), while the bands centered at  $955\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_7$ ) and  $3100\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_9$ ) are due to absorptions of ethylene ( $C_2H_4$ ). The broad band located at  $1105\text{ cm}^{-1}$  is assigned to ammonium ( $NH_3$ ) ( $\nu_2$  - umbrella mode). The other three bands of ammonium close to  $971\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ),  $3373\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ), and  $3390\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) were also observed in both radiation experiments. The ethane ( $C_2H_6$ )

modes were detected at 824 ( $\nu_{12}$ ), 1463 ( $\nu_{11}$ ), 2890 ( $\nu_5$ ), 2922 and 2950 ( $\nu_8 + \nu_{11}$ ), 2968 ( $\nu_1$ ), and 2985  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{10}$ ) in full agreement with literature values (Bennett et al. 2006; Kaiser & Roessler 1998).

The feature at 3273  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to acetylene ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) ( $\nu_3$ ). On the other hand, the band at 3286  $\text{cm}^{-1}$ , which is attributed to HCN, is near the band of  $\text{C}_2\text{H}_2$ , which was seen as a shoulder of the hydrogen cyanide in this region (see Figure 3). However, HCN is the major source of the 3286  $\text{cm}^{-1}$  feature in irradiated  $\text{N}_2 + \text{CH}_4$ , as also discussed by Hudson & Moore (2003). To solve the problem of bands in the region of 3270 to 3290  $\text{cm}^{-1}$ , we considered the integration range. In the photon experiment, for  $\text{C}_2\text{H}_2$  the integration range is 3277-3263  $\text{cm}^{-1}$ , and for HCN the integration range is 3295-3278  $\text{cm}^{-1}$ . In the ion experiment, the integration range for the acetylene is 3282-3270  $\text{cm}^{-1}$  and for the hydrogen cyanide is 3292-3283  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 3.** Comparison of the IR features of HCN and  $\text{C}_2\text{H}_2$  at 3284  $\text{cm}^{-1}$  and 3273  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, from the IR spectra (expanded view from 3400 to 2860  $\text{cm}^{-1}$ ) of  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  (19:1) ice, before (blue line) and after (red line) irradiation in (a) experiments with photons and (b) experiment with energetic ions. Some bands corresponding to  $\text{C}_2\text{H}_6$  also are indicated.

**Table 2**  
Absorption features observed in the infrared spectra during the experiments.

Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment	GANIL	LNLS /LASA	Reference
608 (n)	$\text{CH}_3$ ( $\nu_2$ )	Irradiated	Irradiated	Milligan & Jacox (1967a), Moore & Hudson (2003), Wu et al. (2013).
747 (w)	HCN ( $\nu_2$ )	Irradiated	Irradiated	Milligan & Jacox (1967b), Moore & Hudson (2003).
824 (w)	$\text{C}_2\text{H}_6$ ( $\nu_{12}$ )	Irradiated	Irradiated	Bennett et al. (2006), Kaiser & Roessler (1998).
955 (w)	$\text{C}_2\text{H}_4$ ( $\nu_7$ )	Irradiated	Irradiated	Bennett et al. (2006), Kaiser & Roessler (1998).
971 (w)	$\text{NH}_3$ ( $\nu_2$ )	Irradiated	Irradiated	Moore & Hudson (2003)
1105 (b)	$\text{NH}_3$ ( $\nu_2$ )	Irradiated	Irradiated	d'Hendecourt & Allamandola, (1986).
1304 (s)	$\text{CH}_4$ ( $\nu_4$ )	Unirradiated	Unirradiated	Kaiser & Roessler (1998), Bennett et al. (2006), Moore & Hudson (2003),
1463 (w)	$\text{C}_2\text{H}_6$ ( $\nu_{11}$ )	Irradiated	Irradiated	Bennett et al. (2006)

1657 (w, n)	N <sub>3</sub> ( $\nu_3$ )	Irradiated	Irradiated	Tian et al. (1988), Hudson & Moore (2002), Wu et al. (2013).
2037 (w)	HNC ( $\nu_3$ )	Irradiated	Irradiated	Milligan & Jacox (1967b), Wu et al. (2013).
2098 (b)	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ( $\nu_2$ )	Irradiated	Irradiated	Moore & Hudson (2003)
2328 (w)	N <sub>2</sub> ( $\nu_1$ )	Irradiated	Irradiated	Bernstein & Sandford (1999); Moore & Hudson (2003), Kaiser & Roessler (1998), Bennett et al. (2006), Moore & Hudson (2003),
2593 (w)	CH <sub>4</sub> (2 $\nu_4$ )	Unirradiated	Unirradiated	Kaiser & Roessler (1998), Bennett et al. (2006), Moore & Hudson (2003),
2821 (b)	CH <sub>4</sub> ( $\nu_2 + \nu_4$ )	Unirradiated	Unirradiated	Kaiser & Roessler (1998), Bennett et al. (2006), Moore & Hudson (2003),
2890 (w)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ( $\nu_3$ )	Irradiated	Irradiated	Bennett et al. (2006)
2922 (w)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ( $\nu_8 + \nu_{11}$ )	Irradiated	Irradiated	Bennett et al. (2006)
2950 (w, n)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ( $\nu_8 + \nu_{11}$ )	Irradiated	Irradiated	Kim et al. (2010),
2968 (w)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ( $\nu_1$ )	Irradiated	-	Bennett et al. (2006)
2985 (w)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ( $\nu_{10}$ )	Irradiated	Irradiated	Bennett et al. (2006), Moore & Hudson (2003)
3018 (s)	CH <sub>4</sub> ( $\nu_3$ )	Unirradiated	Unirradiated	Kaiser & Roessler (1998), Bennett et al. (2006), Moore & Hudson (2003)
3070 (w)	<sup>13</sup> CH <sub>2</sub>	Irradiated	Irradiated	Kaiser & Roessler (1998)
3100 (w)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ( $\nu_9$ )	-	Irradiated	Bennett et al. (2006), Moore & Hudson (2003)
3135 (w)	HCN ( $\nu_3$ )	Irradiated	Irradiated	Moore & Hudson (2003)
3273 (w)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ( $\nu_3$ )	Irradiated	Irradiated	Milligan & Jacox (1967a), Moore & Hudson (2003), Wu et al. (2013).
3286 (w)	HCN ( $\nu_1$ )	Irradiated	Irradiated	Milligan & Jacox (1967b), Wu et al. (2013).
3373 (b)	NH <sub>3</sub> ( $\nu_3$ )	-	Irradiated	d'Hendecourt & Allamandola, (1986)
3390 (b)	NH <sub>3</sub> ( $\nu_3$ )	Irradiated	Irradiated	d'Hendecourt & Allamandola, (1986).
3565 (w)	HNC ( $\nu_1$ )	Irradiated	Irradiated	Milligan & Jacox (1967b), Wu et al. (2013).
3855 (w)	CH <sub>4</sub> (3 $\nu_4$ )	Unirradiated	Unirradiated	Kaiser & Roessler (1998), Bennett et al. (2006), Moore & Hudson (2003)

Notes. Symbols b, n, w, s denote broad, narrow, weak, and strong, respectively. T denotes tentative assignments.

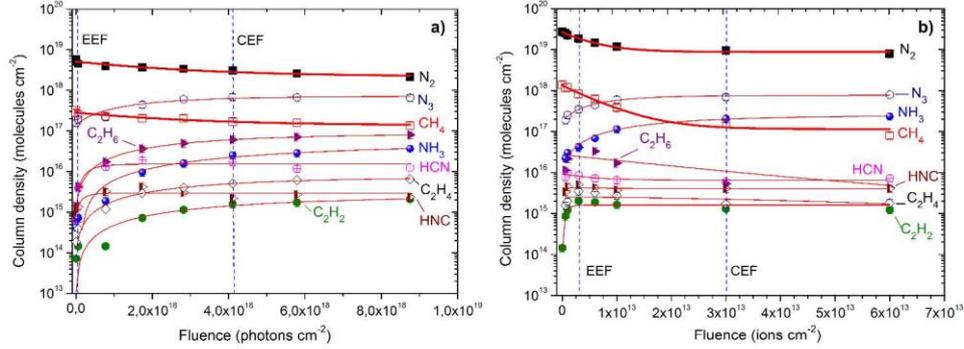
## 4. DISCUSSION

### 4.1 X-ray and ion processing of N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> ice

Figure 4 shows the column density evolution as a function of the fluence for the parent species N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> after photolysis (6 to 2 keV photons) at 12 K and ion irradiation (15.7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup> ions) at 19 K. The variation in the column density with the fluence allows us to quantify the destruction of the parent molecule and the formation of daughter molecules. For both beams, the dependence of the column density of nitrogen and methane with the fluence was fitted with equation (2).

It is important to note that the slope of both parent species in the photon experiment is lower than in the experiment with swift ions. In fact, the modifications in the sample processed by the photons are less perceptible in relation to the ions because at higher radiation fluences the ions continue to release

energy throughout the sample length which is further modified, while photons are strongly absorbed. For the daughter species, at the lowest doses the trend of the column density is the same in the two experiments, indicating that the species are easily formed both after ion irradiation and photolysis of nitrogen and methane. The dependence of the column densities related to the daughter species on fluence was fitted by using equation (3).



**Figure 4.** Column density evolution as a function of the fluence of (a) ionizing photons and (b) energetic ions. The lines indicate the best fit using equation (2) (thick lines for parent species), and equation (3) (thinner lines for daughter species). Uncertainties are about 20% (see details in the text). EEF represents Equivalent Energy Fluence ( $\text{eV cm}^{-2}$ ) and CEF is the Chemical Equilibrium Fluence (see discussion in sections 4.2 and 4.3).

To determine the effective destruction cross section of the parental species, we used the relation between the variation in column density with fluence ( $F$ ), as described by Pilling et al. (2010a)

$$\frac{N(F)}{N_0} = \exp(-\sigma_d F) \quad (2)$$

where  $N(F)$  and  $N_0$  are the column densities at a given fluence, and at the beginning of the experiment, respectively.  $F$  is the fluence in units of  $\text{cm}^{-2}$  and  $\sigma_d$  is the effective destruction cross section in units of  $\text{cm}^2$ .

For the species that are formed during photolysis/radiolysis, the effective formation cross sections were calculated with the following equation (from de Barros et al. 2011):

$$\frac{N_k(F)}{N_{(0)}} = \sigma_{fk} \left( F - \frac{\sigma_{d,i} + \sigma_{d,k}}{2} F^2 \right) \quad (3)$$

where  $N_0$  is the column density of parent species at the beginning of the experiment,  $N_k(F)$  is the column density of the daughter molecule  $k$  at a given fluence,  $F$  indicates the fluence in units of  $\text{ions cm}^{-2}$ ,  $\sigma_{di}$  represents the effective destruction cross section of  $\text{N}_2$  or  $\text{CH}_4$ , and  $\sigma_{fk}$  and  $\sigma_{dk}$  are the effective formation and destruction cross sections for the daughter molecules, in units of  $\text{cm}^2$ .

In this study the term "effective" was used to consider the fact that the average values of the cross sections, as well as the molecular yields, depend on the chemical environments in the icy sample (surrounding molecules). Therefore, such parameters may have different values locally. In addition, the

sample composition also changes during the experiments and an effective value is a way to handle this issue.

Values of the effective formation and destruction cross-sections of precursor molecules and their daughter species were extracted and reported in Table 3.

**Table 3**  
Calculated values of the effective destruction cross section ( $\sigma_d$ ) of parental species, as well the values of the formation cross section ( $\sigma_f$ ) for the main produced species.

	Position (cm <sup>-1</sup> )	Ionizing photons (energies 6 up to 2000 eV photons)	Energetic ions (15.7 MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup> )
Molecule		<sup>a</sup> $\sigma_{d,f}(10^{-19} \text{ cm}^2)$	<sup>a</sup> $\sigma_{d,f}(10^{-13} \text{ cm}^2)$
Precursor species			
N <sub>2</sub>	2328	3.8 ± 0.8	1.9 ± 0.4
CH <sub>4</sub>	2821	3.7 ± 0.7	1.5 ± 0.3
Daughter species			
N <sub>3</sub>	1657	3.5 ± 0.7	1.1 ± 0.2
NH <sub>3</sub>	3390	1.4 ± 0.3	1.0 ± 0.2
HCN	3286	0.32 ± 0.06	0.16 ± 0.03
HNC	3565	7.9 ± 1.6	0.15 ± 0.03
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3273	2.0 ± 0.4	0.17 ± 0.03
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	955	2.8 ± 0.5	0.18 ± 0.04
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2985	2.9 ± 0.6	0.19 ± 0.04

<sup>a</sup>  $\sigma_d$  only for N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>.

Table 4 shows a comparison of effective destruction cross sections of N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> with previous experiments reported in the literature. The values found for the destruction cross sections by energetic ions of these species are also comparable with published values for ices at low temperatures. The  $\sigma_d$  for N<sub>2</sub> in this work ( $1.9 \pm 0.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ ) is only one order of magnitude lower than that found by de Barros et al. (2015),  $1.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ , from the radiolysis of N<sub>2</sub>-rich ices using 40 MeV <sup>58</sup>Ni<sup>11+</sup> ions (*stopping power* =  $3210 \times 10^{-15} \text{ eV molec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ). On the other hand, the value for CH<sub>4</sub> ion irradiated here ( $1.5 \pm 0.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ ) is one order of magnitude higher than the reported by Vasconcelos et al. (2017a),  $2.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ , and three orders of magnitude higher than the registered by Ennis et al. (2011), both in ion irradiation (O<sup>+</sup>) of pure CH<sub>4</sub> ice (*Se* =  $423.1 \times 10^{-15} \text{ eV molec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , and  $20.1 \times 10^{-15} \text{ eV molec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , respectively). As expected, the formation and destruction cross sections grow with increasing of stopping power, since the calculated *Se* in this work is  $1340 \times 10^{-15} \text{ eV molecule cm}^{-2}$  (see section 2).

**Table 4**  
Comparison of effective destruction cross sections of N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> with previous experiments from literature.

Ionizing source	Ice	T (K)	$\sigma_d$ , N <sub>2</sub> (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_d$ , CH <sub>4</sub> (cm <sup>2</sup> )	Reference
X-rays photons	N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (19:1)	12	$3.8 \times 10^{-19}$	$3.7 \times 10^{-19}$	This work
UV photons	N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (10:1)	-	-	$1.8 \times 10^{-19}$	Cottin et al. (2003)
VUV photons	Pure N <sub>2</sub>	8	$7.0 \times 10^{-21}$	-	Cruz-Diaz et al. (2014)
1 keV electrons	H <sub>2</sub> O:CO <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> :NH <sub>3</sub> :CH <sub>3</sub> O H (10:1.3:0.4:0.3:0.2)	20	-	$2.3 \times 10^{-18}$	Bergantini et al. (2014)
15.7 MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup>	N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (19:1) ice mixture	19	$1.9 \times 10^{-13}$	$1.5 \times 10^{-13}$	This work
40 MeV <sup>38</sup> Ni <sup>11+</sup>	N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O (10:1) ice mixture	15	$1.5 \times 10^{-12}$	-	de Barros et al. (2015)
15.7 MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup>	N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O:NH <sub>3</sub> :CO <sub>2</sub> (98.2: 1.5: 0.2: 0.1)	16	$3.8 \times 10^{-13}$	-	Vasconcelos et al. (2017b)
220 MeV <sup>16</sup> O <sup>7+</sup>	Pure CH <sub>4</sub>	15	-	$1.4 \times 10^{-15}$	de Barros et al. (2011)
15.7 MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup>	Pure CH <sub>4</sub>	16	-	$2.3 \times 10^{-14}$	Vasconcelos et al. (2017a)
267 MeV <sup>56</sup> Fe <sup>22+</sup>	Pure CH <sub>4</sub>	15	-	$6.8 \times 10^{-14}$	Mejia et al. (2013)
606 MeV <sup>70</sup> Zn <sup>26+</sup>	Pure CH <sub>4</sub>	15	-	$7.2 \times 10^{-14}$	Mejia et al. (2013)
5 keV O <sup>+</sup>	Pure CH <sub>4</sub>	10	-	$\sim 6.8 \times 10^{-16}$ <sup>a</sup>	Ennis et al. (2011)

In fact, as discussed previously by Seperuelo Duarte et al. (2010) and Barros et al. (2011), the destruction cross section of a frozen molecule under bombardment by heavy ions can be modelled by the power law:

$$\sigma_d = a \times S_e^n \quad (4)$$

where  $\sigma_d$  is the molecular dissociation cross-section in cm<sup>2</sup>,  $S_e$  is the electronic stopping power and  $a$  and  $n$  are constants determined empirically.

Additionally, a dependence of the destruction cross sections of these species with the projectile energy  $E$  (in eV) is also observed, according to a similar power law:

$$\sigma_d = a \times E^n \quad (5)$$

where  $\sigma_d$  is the molecular dissociation cross-section in cm<sup>2</sup>,  $E$  is the electronic stopping power and  $a$  and  $n$  are constants. Figure 5a and 5b shows the dependence of the destruction cross section for methane and nitrogen ices as a function of the electronic stopping power, and as a function of energy, respectively. Error bars are of 20%. Table 5 shows fitting parameters obtained in both equations.

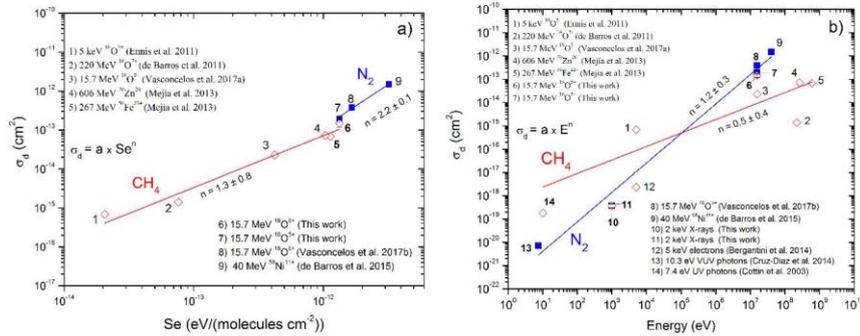


Figure 5. a) Dependence of destruction cross section of nitrogen and methane ices on the electronic stopping power. b) Dependence of destruction cross section of N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> as a function of projectile energy. The lines correspond to the functions inserted in the panels.

Table 5. Fitting parameters from the equations of the destruction cross section of N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> ices as a function of electronic stopping power or as a function of energy.

Species	$\sigma_d = a \times S_e^n$		$\sigma_d = a \times E^n$	
	n	a	n	a
N <sub>2</sub>	2.2 ± 0.1	(2.2 ± 1.1) × 10 <sup>13</sup>	1.2 ± 0.3	(2.2 ± 1.1) × 10 <sup>-22</sup>
CH <sub>4</sub>	1.3 ± 0.4	(6.8 ± 3.4) × 10 <sup>2</sup>	0.5 ± 0.4	(6.3 ± 3.1) × 10 <sup>-19</sup>

The values estimated for the effective destruction cross section for N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> irradiated by ionizing photons in this work are also comparable with similar experiments relevant for interstellar molecules. For example, Cottin et al. (2003) from the UV processing of N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (10:1) ices, quote a value of  $1.8 \times 10^{-19}$  cm<sup>2</sup> for the destruction cross section of methane, which is in full agreement with our experimentally determined value ( $\sim 10^{-19}$  cm<sup>2</sup>).

For the N<sub>2</sub> ice, Cruz-Diaz et al. (2014), in irradiation of nitrogen ice by VUV photons (10.2 eV) calculates  $7 \times 10^{-21}$  cm<sup>2</sup> for the destruction cross section of nitrogen. For the comparison with experiments using electron irradiation, Bergantini et al. (2014) reported a value of about  $2.3 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> for the methane by electron bombardment of CH<sub>4</sub>-containing ices at 20 K, with implications for the cold regions of Enceladus, a moon of Saturn. This parameters for the N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> ices, indicate, thus, a dependence of the destruction cross section on the energy of the ionizing agent, as showed in Figure 5b.

This result shows the efficiency of energetic ions for the destruction of nitrogen and methane ices compared with UV photons, X-rays or energetic electrons. However, such radiation sources can induce an ice chemistry similar to that of ions. According to Oberg et al. (2016), product compositions in ice photolysis and radiolysis experiments are often remarkably similar, which suggests that the overall chemical evolution of interstellar ices will mainly depend on the amount of energy deposited into the ice and not on in what way it is delivered.

#### 4.2 Destruction and formation yields at the chemical equilibrium fluence ( $Y_{CEF}$ )

Molecular production seems to reach a chemical equilibrium at fluences of about  $4.1 \times 10^{18}$  photons cm<sup>-2</sup> and the fluence of  $3 \times 10^{13}$  ions cm<sup>-2</sup> (see dashed lines in Figure 4(a) and 4(b)). In this

equilibrium, the parent species produce the daughter molecules, which can also be intermediated in the formation of the new species and of the own parent molecule. In this situation, the column densities of the species reach a plateau (as discusses also by Vasconcelos et al. 2017a), and the chemistry equilibrium fluence (CEF) happens at distinct fluence of particles (photons or ions). In this case, we define the effective destruction and formation yields ( $Y_{CEF}$ ), i.e. the number of molecules destroyed or produced per ion or photon, considering the chemical equilibrium. This quantity can be obtained from

$$Y_{CE} = \frac{N_{CE} - N_0}{F_{CE}} \quad [\text{Molecules cm}^{-2}] \quad (6)$$

where  $F_{CE}$  is the fluence in the chemical equilibrium where the molecular destruction or production reaches a maximum value,  $N_0$  is the initial column density, and  $N_{CE}$  is the column density at the chemical equilibrium (Vasconcelos et al. 2017a).

**Table 6**

Destruction and formation yields at the chemical equilibrium fluence ( $Y_{CE}$ ), variation of column densities during photon and ion bombardment, and equilibrium branching ratio (EBR) of a given daughter species (k).  $N_0$  is the initial column density, and  $N_{ef}$  is the column density at the equilibrium fluence.

Position (cm <sup>-1</sup> )	Molecule	* $N_{CE} - N_0$ (Molecules cm <sup>-2</sup> )	Band strength (cm molec <sup>-1</sup> ) [Ref.]	* $Y_{CE}$	EBR (%)
Ionizing photons (mainly X-rays up to 2000 eV photons)					
Precursor species					
2328	N <sub>2</sub>	-3.70 ± 0.74 × 10 <sup>18</sup>	4.1 × 10 <sup>-22</sup> [1]	4.25 ± 1.48 × 10 <sup>-1</sup>	95.41 ± 19.08
2821	CH <sub>4</sub>	-1.78 ± 0.36 × 10 <sup>17</sup>	3.3 × 10 <sup>-19</sup> [2]	2.04 ± 0.71 × 10 <sup>-2</sup>	4.59 ± 0.92
New species					
1657	N <sub>3</sub>	6.90 ± 1.4 × 10 <sup>17</sup>	7.2 × 10 <sup>-20</sup> [3]	1.68 ± 0.59 × 10 <sup>-1</sup>	82.72 ± 16.54
1105	NH <sub>3</sub>	3.63 ± 0.73 × 10 <sup>16</sup>	1.1 × 10 <sup>-17</sup> [4]	4.17 ± 1.46 × 10 <sup>-3</sup>	4.35 ± 0.87
3286	HCN	1.70 ± 0.34 × 10 <sup>16</sup>	3.5 × 10 <sup>-18</sup> [5]	4.15 ± 1.45 × 10 <sup>-3</sup>	2.04 ± 0.41
3565	HNC	2.68 ± 0.54 × 10 <sup>15</sup>	1.3 × 10 <sup>-17</sup> [5]	4.62 ± 1.62 × 10 <sup>-4</sup>	0.32 ± 0.06
3273	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.08 ± 0.42 × 10 <sup>15</sup>	3.2 × 10 <sup>-17</sup> [6]	2.39 ± 0.84 × 10 <sup>-4</sup>	0.25 ± 0.05
955	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.51 ± 1.30 × 10 <sup>15</sup>	1.5 × 10 <sup>-17</sup> [8]	7.48 ± 2.62 × 10 <sup>-4</sup>	0.78 ± 0.16
2985	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7.96 ± 1.59 × 10 <sup>16</sup>	6.5 × 10 <sup>-18</sup> [9]	9.14 ± 3.17 × 10 <sup>-3</sup>	9.54 ± 1.91
Energetic ions (15.7 MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup> )					
Precursor species					
2328	N <sub>2</sub>	-1.91 ± 0.38 × 10 <sup>19</sup>	4.1 × 10 <sup>-22</sup> [1]	3.18 ± 1.11 × 10 <sup>5</sup>	93.63 ± 18.73
2821	CH <sub>4</sub>	-1.30 ± 0.26 × 10 <sup>18</sup>	3.3 × 10 <sup>-19</sup> [2]	2.16 ± 0.76 × 10 <sup>4</sup>	6.37 ± 1.27
New species					
1657	N <sub>3</sub>	7.98 ± 1.59 × 10 <sup>17</sup>	7.2 × 10 <sup>-20</sup> [3]	1.33 ± 0.46 × 10 <sup>4</sup>	75.95 ± 15.19
1105	NH <sub>3</sub>	2.33 ± 0.47 × 10 <sup>17</sup>	1.1 × 10 <sup>-17</sup> [4]	3.88 ± 1.36 × 10 <sup>3</sup>	22.18 ± 4.44
3286	HCN	7.23 ± 1.45 × 10 <sup>15</sup>	3.5 × 10 <sup>-18</sup> [5]	1.20 ± 0.42 × 10 <sup>2</sup>	0.69 ± 0.14
3565	HNC	4.03 ± 0.81 × 10 <sup>15</sup>	1.3 × 10 <sup>-17</sup> [5]	6.71 ± 1.34 × 10 <sup>1</sup>	0.38 ± 0.08
3273	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.29 ± 0.26 × 10 <sup>15</sup>	3.2 × 10 <sup>-17</sup> [6]	4.30 ± 1.50 × 10 <sup>1</sup>	0.13 ± 0.02
955	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.81 ± 0.36 × 10 <sup>15</sup>	1.5 × 10 <sup>-17</sup> [7]	6.03 ± 2.11 × 10 <sup>1</sup>	0.17 ± 0.03
2985	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.31 ± 1.06 × 10 <sup>15</sup>	6.5 × 10 <sup>-18</sup> [8]	1.77 ± 0.62 × 10 <sup>2</sup>	0.50 ± 0.1

\* Values considering the fluence in the chemical equilibrium, where the molecular destruction or production reaches a maximum value (details in the text). \*\* Error in the yield values is of 35%, considering the sputtering and the variation in the density of ice (between 15% and 20%) during irradiation, and the uncertainties due to the measurement of column densities (~20%) (Details in text). \*\*\* Calculated only for the observed daughter species after equilibrium chemistry in the sample during radiolysis. Ref. [1] Bernstein & Sandford (1999), [2] Brunnetto et al. (2008), [3] Hudson & Moore (2002), [4] d'Hendecourt & Allamandola (1986), [5] Wu et al. (2013), [6] Kaiser & Roessler (1998), [7] Mejia et al. (2013), [8] Gerakines et al. (1996).

Thus, the  $Y_{CEF}$  provide a maximum value of formation or destruction yield for the species. It is evident that there is a slight decrease in column densities (faster for the swift ions), which is the result of the sputtering processes during sample bombardment. However, such photon and ion induced yields are taken as reference when the system reaches the equilibrium, and are of great importance in this work for estimating the abundance of molecular species in space (see section 5 for astrophysical implications). Table 6 presents the values of destruction and formation yields at the equilibrium fluence. Negative values represent the destruction of the parent species. Also included in this table is the equilibrium branching ratio (EBR), which is the relative abundance of a daughter species after the system reaches chemical equilibrium, here defined by the expression:

$$\text{EBR (\%)} = \frac{N_{k(\text{CE})}}{\sum N_{k(\text{CE})}} \times 100 \quad (7)$$

where  $N_{k(\text{CE})}$  is the column density of each new species after the system reaches the chemical equilibrium.

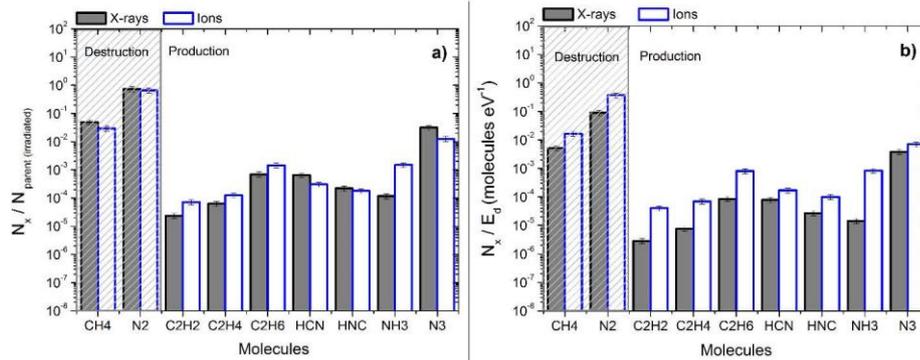
From the values of the equilibrium branching ratio (EBR), it follows that the main product in the processing of the sample by the photons is  $\text{N}_3$  ( $\sim 83\%$ ), while the second most abundant ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) has an EBR of about 9.5%, followed by  $\text{NH}_3$  and  $\text{HCN}$  with only  $\sim 4\%$  and  $2\%$ , respectively, relative to the total abundance of the daughter species produced. Other products add less than 1%. For the experiment with swift ions,  $\text{N}_3$  and  $\text{NH}_3$  are the two species most abundantly produced with an EBR of  $\sim 76\%$  and  $\sim 22\%$ , respectively.

The destruction yield of  $\text{N}_2$  and  $\text{CH}_4$  in the chemical equilibrium in the processing of ice by ionizing photons is  $\sim 4.2 \times 10^{-1}$  and  $\sim 2 \times 10^{-2}$  molecules/impact, respectively. It is up to six orders of magnitude lower than the yields of nitrogen and methane irradiated with swift ions,  $6.3 \times 10^5$  and  $4.3 \times 10^4$  molecules/impact, respectively. For the  $\text{N}_3$  molecule (the most abundantly produced in the two experiments), production yields were  $1.6 \times 10^{-1}$  and  $2.3 \times 10^4$  molecules/impact of photons and swift ions, respectively. This allows us to estimate the destruction and formation yields of astrophysical ices exposed to photons and to the cosmic rays, and allows us to compare the major products induced by such radiation sources.

#### 4.3 Comparing the two experiments at equivalent energy fluence (EEF)

To identify and quantify the chemical changes in the irradiated  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  (19:1) ices by different kinds of ionizing radiation, the infrared spectrum recorded after approximately the same energy fluence for photons and swift ions was compared. The selected spectra in both experiments were obtained considering the ion fluence of  $3 \times 10^{12}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  and the photon fluence of  $6 \times 10^{15}$  photons  $\text{cm}^{-2}$ , which are marked in blue lines in Figure 4(a) and 4(b) in section 4.1. At these fluences of ions or photons, an equivalent energy fluence (EEF) corresponding to a value of about  $5 \times 10^{19}$  eV  $\text{cm}^{-2}$  is obtained.

Figure 6 shows the normalized values for column densities of parent and daughter species measured in both experiments at equivalent energy fluence (EEF). In Figure 6(a), the molecular column densities were normalized by the initial column density of the parental species in the irradiated ice, while in Figure 6(b) column densities were normalized by the equivalent deposited energy ( $E_d$ ), in eV  $\text{cm}^{-2}$ .



**Figure 6.** Normalized value of the molecular column density at equivalent energy fluence (EEF) for X-rays (average energy  $\sim 1$  keV) and for swift ions ( $15.7$  MeV  $^{16}\text{O}^{5+}$ ). (a) Molecular column density of the species normalized by the column density of the fully irradiated sample for both experiments. (b) Molecular column density normalized by the energy delivered ( $\sim 5 \times 10^{19}$  eV  $\text{cm}^{-2}$ ) inside each sample. The error bars are about 20 per cent. See details in the text.

Note that the ratio between the column density of each species (parent and daughters) and the column density of the irradiated sample in the figure from the left is similar for each experiment. This changes when the true energy ( $E_d$ ) delivery is considered (see Figure 6(b)). At equivalent energy delivery, we observe that the destruction and production of species are largely enhanced when swift ions are compared with photons, confirming, as expected, the highest efficiency of ions for molecular destruction and consequently for the subsequent formation of new molecular species.

In both experiments the most abundantly produced species was N<sub>3</sub>. This is a reasonable finding, since molecular nitrogen (N<sub>2</sub>) is the most abundant molecular species in the sample. On average, the daughter species containing nitrogen had a greater production yield than the species that are daughters of methane only. The less abundantly produced species identified among the daughter species in both experiments was acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), probably because of its complex reaction pathway for CH<sub>4</sub> parent molecules.

## 5. ASTROPHYSICAL IMPLICATIONS

Let us now apply the current results to the astrophysical environments in order to help us understanding the photolysis and radiolysis occurring at icy bodies in the outer Solar System, such as Pluto (which has a surface covered by different amounts of N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> depending on the location), Triton, and Titan (with N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> rich aerosols in the upper atmosphere). The processing of ices containing N<sub>2</sub> and/or CH<sub>4</sub> induced by photons and energetic particles is worth for astrophysics scenarios, because in space the frozen surface of such objects is simultaneously and continuously being processed by several ionizing agents.

In order to apply a simple model for the survival of molecules in some bodies in the Solar System, we are adopting models from the radiation field related to experiments of the present study. The fluxes of both photons and energetic ions impinging on the investigated objects of this study are shown in Table 7. For energetic ions, the average flux of medium-mass ions ( $3 \leq Z \leq 11$ ) with energies between 0.1 and 10 MeV, estimated by Pilling et al. (2011), inside the Solar System as a function of distance to the Sun

are taken into account. Values are given as a sum of solar energetic particles (SEPs) and cosmic rays (CR). The Solar photon flux is adapted from Bennett et al. (2013), considering solar minimum conditions at 1 AU registered by these authors, and the  $1/r^2$  dependence. In this case, the values are given as a sum of soft X-ray and UV photons ( $\sim 10$  to 2000 eV).

**Table 7**

Radiation field ( $\phi$ ) related to experiments of the present study on some icy bodies in the outer Solar System.		
Icy Bodies	Soft X-ray and UV photons flux ( $\sim 10$ -2000 eV) <sup>a</sup> ( $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )	Medium-mass SEPs and CR flux (0.1-10 MeV) <sup>b</sup> ( $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )
Titan N <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> rich aerosols (at 9.5 AU)	$8.8 \times 10^6$	$5.6 \times 10^{-1}$
Triton (30 AU)	$8.9 \times 10^5$	$6.5 \times 10^{-1}$
Pluto and other KOBs (at $\sim 40$ AU)	$4.9 \times 10^5$	$7.2 \times 10^{-1}$

<sup>a</sup> Fluxes considering the  $1/r^2$  dependence (Bennett et al. 2013 and reference therein).

<sup>b</sup> Estimated fluxes inside the solar system for medium-mass ions ( $3 \leq Z \leq 11$ ). The flux of cosmic rays increase with radius because most of them are coming from the interstellar medium (Pilling et al. 2011 and references therein).

From the effective destruction cross sections of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> determined in the present work, and from the estimated photon and ion fluxes, we can now calculate the half-life ( $\tau$ ) for these molecules exposed to the X-rays and solar photons, solar energetic particles, and cosmic rays as (Pilling et al. 2010a):

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\phi \times \sigma_d} \quad [\text{s}] \quad (8)$$

where  $\phi$  is the flux of energetic ions or photons in  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , and  $\sigma_d$  is the dissociation cross-section, in  $\text{cm}^2$ .

Table 8 presents the estimated half-life for N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> obtained in this work. Error of about 20% estimated due uncertainties in the value of the effective destruction cross sections. We observe that the calculated values considering X-rays may differ up to two orders of magnitude depending on the location of ices in space (depending on the incoming photon flux). In addition, the half-life of nitrogen and methane exposed to ionizing photons is lower compared to the medium-mass ions for regions closer to the Sun. However, as the distances increase from the Sun, these values become comparable, and from distance of  $\sim 40$  AU on (Pluto, and other KBOs), the action of medium-mass SEPs and CR in the destruction of both species is slightly larger than that of ionizing photons. Such differences occur because the half-life of molecules is strongly dependent on the flux of ionizing radiation, besides the destruction cross section that is wavelength-dependent.

**Table 8**  
Estimated half-life  $\tau_{1/2}$  of parental species in ices ( $\text{N}_2:\text{CH}_4$  (19:1)) studied in this work extrapolated to the ionizing radiation similar to icy bodies in the outer Solar System.

Estimated half-life $\tau_{1/2}$ (years) considering specific ionizing agent delivery				
Environments	Ionizing photons (mainly soft X-rays up to 2 keV)		Medium-mass SEPs and CR (0.1-10 MeV)	
	$\text{N}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{N}_2$	$\text{CH}_4$
Titan (at 9.5 AU)	$6.6 \pm 1.3 \times 10^3$	$6.8 \pm 1.4 \times 10^3$	$2.0 \pm 0.4 \times 10^5$	$2.6 \pm 0.5 \times 10^5$
Triton (at 30 AU)	$6.5 \pm 1.3 \times 10^4$	$6.7 \pm 1.3 \times 10^4$	$1.8 \pm 0.3 \times 10^5$	$2.2 \pm 0.4 \times 10^5$
KBOs; Pluto, Eris, Makemake (at $\sim 40$ AU)	$1.1 \pm 0.2 \times 10^5$	$1.2 \pm 0.2 \times 10^5$	$1.6 \pm 0.3 \times 10^5$	$2.0 \pm 0.4 \times 10^5$

The results demonstrate that ionizing photons (mainly soft X-rays), even with lower energies compared to CR, may play a large role in the chemical transformations in icy bodies such as Triton, Enceladus or Titan, while in astronomical environments such as Pluto orbit or farther away from the Sun, such transformations are due mainly to the medium-mass cosmic rays. These values of half-life also suggest that methane and nitrogen in the environment of icy bodies may have their chemical composition drastically changed by the incoming strong ionizing agents such as solar UV and soft X-ray radiation, and medium-mass ions in the course of a thousand years.

Equation (9) can be used to determine column density of new species produced on icy bodies, for a given period of time:

$$N_k = F_{\text{space}} \times Y_{CE} \quad [\text{molecules cm}^{-2}] \quad (9)$$

where  $F_{\text{space}} = \phi \times t$  is the radiation fluence in spatial environment (in units of photons or ions per  $\text{cm}^2$ ), i.e., the amount of radiation flux  $\phi$  received by a frozen surface in a period of time  $t$ , and  $Y_{CE}$  (in molecules per impact) is the yield considering the chemical equilibrium fluence in the experiments with ions or photons (see Table 6 and discussion).

Table 9 presents the estimated column densities of four selected species ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ , and  $\text{N}_3$ ) produced from the interaction of ionizing photons (mainly X-rays up to 2 keV), and solar energetic particles (SEPs) and cosmic rays (CR) with  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  mixtures inside some icy bodies in the outer Solar System, during a time of  $10^8$  years (using data from Table 7). Errors are estimated to be about 35%, and reflect the uncertainties in the yield values (see Table 6).

**Table 9**

Production of four selected species ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ , and  $\text{N}_3$ ) produced from the interaction of ionizing photons (mainly X-rays up to 2 keV), and solar energetic particles (SEPs) and cosmic rays (CR) with  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  mixtures inside some icy bodies in the outer Solar System, during a time of  $10^8$  years.

Icy bodies	<sup>1</sup> Fluence in $10^8$ years (Photons or ions $\text{cm}^{-2}$ )	<sup>2</sup> Formation (molecules $\text{cm}^{-2}$ )			
		$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{NH}_3$	$\text{HCN}$	$\text{N}_3$
Titan	$\sim 2.8 \pm \times 10^{22}$	$2.5 \pm 0.8 \times 10^{20}$	$1.1 \pm 0.3 \times 10^{20}$	$1.1 \pm 0.3 \times 10^{20}$	$5.0 \pm 1.7 \times 10^{21}$
Triton	$\sim 2.9 \pm \times 10^{21}$	$2.6 \pm 0.9 \times 10^{19}$	$1.2 \pm 0.4 \times 10^{19}$	$1.2 \pm 0.4 \times 10^{19}$	$5.2 \pm 1.8 \times 10^{20}$
KBOs; Pluto, Charon, Eris, Makemake	$\sim 1.6 \pm \times 10^{21}$	$1.5 \pm 0.5 \times 10^{19}$	$6.7 \pm 2.3 \times 10^{18}$	$6.6 \pm 2.3 \times 10^{18}$	$2.9 \pm 1.0 \times 10^{20}$
Medium-mass SEPs and CR (0.1-10 MeV)					
Titan aerosols	$\sim 1.8 \pm 0.6 \times 10^{15}$	$3.2 \pm 1.1 \times 10^{17}$	$7.0 \pm 2.4 \times 10^{18}$	$2.2 \pm 0.7 \times 10^{17}$	$2.4 \pm 0.8 \times 10^{19}$
Triton	$\sim 2.1 \pm 0.7 \times 10^{15}$	$3.7 \pm 1.3 \times 10^{17}$	$8.1 \pm 2.8 \times 10^{18}$	$2.5 \pm 0.8 \times 10^{17}$	$2.8 \pm 0.9 \times 10^{19}$
KBOs; Pluto, Charon, Eris, Makemake	$\sim 2.3 \pm 0.8 \times 10^{15}$	$4.1 \pm 1.4 \times 10^{17}$	$8.9 \pm 3.1 \times 10^{18}$	$2.8 \pm 0.9 \times 10^{17}$	$3.0 \pm 1.0 \times 10^{19}$

<sup>1</sup>Fluence calculated employing the fluxes in Table 7.

<sup>2</sup>Value of production at space calculated from equation 9. Error estimated of about 35% (details in text).

It is observed that the production of a given specie with ionizing photons in each icy body is higher than the same species produced by medium-mass solar particle energetic and cosmic rays. Although the experiments showed a higher number of species produced by ion bombardment, when the data are extrapolated to the space the results show that ionizing photons (mainly X-rays up to 2 keV) can play an important role in the increase of the chemical complexity in regions of the outer solar system in comparison with the changes from the medium-mass cosmic rays.

Although the presence of  $\text{N}_3$  molecule was not confirmed in these environments, the result of this experiment suggests the possibility of their existence therein. Azide radical should be expected to be produced in bodies in the outer Solar System wherever there exists molecular nitrogen ice, and an irradiation source strong enough to liberate nitrogen atoms to initiate a reaction. Future missions with techniques in the high resolution spectroscopy, and wide coverage in wavelength, to map these environments will be able to detect, probably, these and other species.

## 6. CONCLUSIONS

We investigated the interaction of ionizing radiation with  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  (19:1) ices at a low temperature in an attempt to extrapolate the results to astrophysical environments and identify similarities and differences between two different kinds of ionizing radiation sources. The ice samples were irradiated by energetic photons (mainly soft X-rays up to 2000 eV) and by swift ions (15.7 MeV  $^{16}\text{O}^{5+}$ ). The experiments simulate the effect of X-rays and solar UV photons, cosmic rays and solar energetic particles (medium-mass ions), on the surfaces of icy bodies in the outer Solar System such as Pluto and other KBOs, Titan, and Triton.

Our main results and conclusions are summarized below:

i) During the processing by radiation, the infrared spectra of the samples presented several new organic molecules, including hydrocarbons and nitriles. Among the identified daughter species were  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ , HCN, HNC,  $NH_3$ , and  $N_3$ . The most abundantly produced species in both experiments was  $N_3$ .

ii) The dissociation cross-sections obtained for  $CH_4$  and  $N_2$  at 19 K irradiated by ions were around  $1.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$  and  $1.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ , respectively. With photons at 12 K the destruction cross section of methane was around  $3.7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$  and for nitrogen, about  $3.8 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ .

iv) The effective destruction yield (in molecules/impact) of  $N_2$  and  $CH_4$  processed by swift ions is up to six orders of magnitude higher than that determined employing X-rays. However, due to the differences between the fluxes of both ionizing radiations in space, the half-lives of parental molecules in the studied astrophysical scenarios may vary largely. For example, at Saturn or Neptune orbits the differences reach two orders of magnitude and the physicochemical changes are dominated by soft X-rays. For larger distances, for example at Pluto orbit or farther away from the Sun, swift ions dominate the chemical processing of frozen surfaces.

v) Additionally, we observed that molecular synthesis is strongly enhanced for swift ions in comparison with photons of the same deposited energy fluence. Although the experiments showed a higher yield of species produced by ion bombardment, when the data are extrapolated to space in view of the intensity of the respective radiation fields, the results reveal that the production of species such as  $C_2H_6$ ,  $NH_3$ , HCN or  $N_3$  in regions of the outer solar system is higher by action of ionizing photons (mainly X-rays up to 2 keV) in comparison with medium-mass cosmic rays.

The results suggest that the modelling of the abundance of astrophysical ices over long periods of time may provide insights into the ion and photon chemistry present in the surface of space environments, such as in objects of the outer Solar System.

#### ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge the Brazilian agencies FAPESP, CAPES-Cofecub (569/2007), INCT-A, and CNPq for the financial support. We also thank LNLS and the staff at GANIL, as well as Alene Alder-Rangel for revising the manuscript. A part of the experiment was performed at GANIL. We thank the staff of CIMAP and GANIL for their invaluable support. This work was funded by FAPESP (projects JP 2009/18304-0, DR 2013/07657-5, PD 2015/10492-3).

#### REFERENCES

- Baratta, G. A., Leto, G., & Palumbo, M. E. 2002, *A&A*, 384, 343  
 Bennett, C. J., Jamieson, C. S., Osamura, Y., et al. 2006, *ApJ*, 653, 792  
 Bennett, C. J., Pirim, C., & Orlando, T. M. 2013. *Chem. Rev.*, 113, 9086  
 Bergantini, A., Pilling, S., Nair, B. G., et al. 2014, *A&A*, 570, A120  
 Bernstein, M. P., & Sandford, S. A. 1999, *Spectrochim. Acta A*, 55, 2455.  
 Boduch, P., Domaracka, A., Fulvio, D., et al. 2012, *A&A*, 544, A30  
 Boduch, P., Dartois, E., de Barros, A. L. F., et al. 2015, *J. Phys. Conf. Ser.*, 629, 012008  
 Bohn, R. B., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., Cruikshank, D. P. 1994, *Icar*, 111, 151  
 Brunetto, R., Caniglia, G., Baratta, G. A. et al. 2008, *ApJ*, 686, 1480  
 Castro, A. R. B., Fraguas, G. B., Pacheco, J. G., et al. 1997, Commissioning of the SGM beamline, LNLS Tech Memorandum CT 06/97 (Memorando Tecnico), LNLS, Campinas, Brazil

- Cottin, H., Moore, M. H., & Benilan, Y. 2003, *ApJ*, 590, 874
- Cruikshank, D. P., Roush, T. L., Owen, T. C., et al. 1993, *Sci*, 261, 742
- Cruikshank, D. P., Grundy, W. M., DeMeo, F. E., et al. 2015, *Icar*, 246, 82
- Cruz-Diaz, G. A., Muñoz Caro, G. M., Chen, Y.-J. 2014, *A&A* 562, A120
- Dartois, E., Augé, B., Boduch, P., et al. 2015, *Astron. Astrophys.*, 576, A125
- de Barros, A. L. F., Bordalo, V., Seperuelo, E., et al. 2011, *A&A*, 531, A160
- de Barros, A. L. F., da Silveira, E. F., & Bergantini, A. 2015, *ApJ*, 810, 156
- d’Hendecourt, L. B., Allamandola, L. J. 1986, *A&AS*, 64, 453
- Ennis, C., Yuan, H., Sibener, S. J., et al. 2011, *PCCP*, 13, 17870
- Famá, M., Loeffler, M. J., Raut, U. & Baragiola, R. A. 2010, *Icarus*, 207, 314.
- Grundy, W. M., Binzel, R. P., Buratti, B. J., et al. 2016, *Sci*, 351, aad9189
- Gullikson, E. M., & Henke, B. L. 1989, *PhRvB*, 39, 1
- Hudson, R. L., Moore, M. H. 2002, *ApJ*, 568, 1095
- Kaiser, R. I., & Roessler, K. 1998, *ApJ*, 503, 959
- Kim, Y. S., Bennett, C. J., Chen, Li- H., et al. 2010, *ApJ*, 711, 744
- Licandro, J., Pinilla-Alonso, N., Pedani, M., et al. 2006, *A&A*, 445, L35
- Mejía, C. F., de Barros, A. L. F., Bordalo, V., et al. 2013, *MNRAS*, 433, 2368
- Milligan, D. E., & Jacox, M. E. 1967a, *J. Chem. Phys.*, 47, 5146
- Milligan, D. E., Jacox, M. E. 1967b, *J. Chem. Phys.*, 47, 278
- Hudson, R. L., Moore, M. H. 2002, *ApJ*, 568, 1095
- Moore, M., & Hudson, R. L. 2003, *Icar*, 161, 486
- Muñoz Caro, G. M., Dartois, E., Boduch, P., et al. 2014, *A&A*, 566, A93
- Niemann, H. B., Atreya, S. K., Bauer, S. J., et al. 2005, *Natur*, 438, 779
- Öberg, K. I. 2016, *Chem. Rev.*, 116, 9631
- Owen, T. C., Roush, T. L., Cruikshank, D. P., et al. 1993, *Sci*, 261, 745
- Palumbo, M. E., & Strazzulla, G. 1993, *A&A*, 269, 568
- Palumbo, M. E. 2006, *Astron. Astrophys.*, 453, 903
- Pilling, S., Seperuelo Duarte, E., da Silveira, E. F., et al. 2010a, *A&A*, 509, A87
- Pilling, S., Seperuelo Duarte, E., Domaracka, A., et al. 2010b, *A&A*, 523, A77
- Pilling, S., Seperuelo Duarte, E., Domaracka, A., et al. 2011, *PCCP*, 13, 15755
- Pilling, S., & Bergantini, A. 2015, *ApJ*, 811, 151
- Rodrigues, A. R. D., Craievich, A. F., & Gonçálves da Silva, C. E. T. 1998, *J. Synchrotron Rad.*, 5, 1157
- Samuelson, R. E., Nath, N. R. & Borysow, A. 1997, *Planet. Space. Sci.*, 45, 959
- Satorre, M. Á., Domingo, M., Millán, C., et al. 2008, *Planet. Space Sci*, 56, 1748
- Scott, T. A. 1976. *Phys. Rep.*, 27, 87
- Seperuelo Duarte, E., Boduch, P., Rothard, H., et al. 2009, *A&A*, 502, 599
- Seperuelo Duarte, E., Domaracka, A., Boduch, P., et al. 2010, *Astron. Astrophys.*, 512, A71
- Tian, R., Facelli, J. C., & Michl, J. 1988, *J. Phys. Chem.*, 92, 4073
- Vasconcelos, F. A., Pilling, S., Rocha, W. R. M., et al. 2017a, *PCCP*, DOI: 10.1039/C7CP00883J
- Vasconcelos, F. A., Pilling, S., Rocha, W. R. M., et al. 2017b, *PCCP*, submitted
- Wu, Y.-J., Wu, C. Y. R., Chou, S. -L., et al. 2012, *ApJ*, 746, 175
- Wu, Y.-J., Chen, H.-F., Chuang, S.-J., et al. 2013, *ApJ*, 768, 83
- Ziegler, J. F., Biersack, J. P., & Ziegler, M. D. 2008, *Stopping and Range of Ions in Matter – SRIM*, Chester, Maryland, 2008

# APÊNDICE C: RADIOLYSIS OF N<sub>2</sub>-RICH ASTROPHYSICAL ICE BY SWIFT OXYGEN IONS: IMPLICATION FOR SPACE WEATHERING OF OUTER SOLAR SYSTEM BODIES

Please do not adjust margins



Journal Name

ARTICLE

## Radiolysis of N<sub>2</sub>-rich astrophysical ice by swift Oxygen ions: Implication for space weathering of outer solar system bodies

F. A. Vasconcelos,<sup>a,b</sup> S. Pilling,<sup>a,c</sup> W. R. M. Rocha,<sup>a</sup> H. Rothard,<sup>d</sup> P. Boduch<sup>d</sup> and J. J. Ding<sup>d</sup>Received 00th January 20xx,  
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

In order to investigate the role of medium mass cosmic rays and energetic solar particles in the processing of N<sub>2</sub>-rich ice on frozen moons and cold objects in the outer Solar System, the bombardment of an ice mixture N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub> (98.2: 1.5: 0.2: 0.1) at 16 K employing 15.7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup> was performed. The changes in the ice chemistry were monitored and quantified by Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). The results indicate the formation of azide radical (N<sub>3</sub>), nitrogen oxides, such as NO, NO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O, as well as the production of CO, HNCO, and OCN. The effective formation and destruction cross sections are roughly in the order of 10<sup>-12</sup> cm<sup>2</sup> and 10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup>, respectively. From laboratory molecular analyses, we estimated the destruction yields for parent species and formation yield for daughter species. For N<sub>2</sub> this value was 9.8 × 10<sup>5</sup> molecules per impact of ions, and for the most abundant new species (N<sub>3</sub>), it was 1.1 × 10<sup>5</sup> molecules per impact of ions. From these yields, an estimation on how many species are destroyed or formed in a given timescale (10<sup>8</sup> years) in icy bodies in the outer Solar System was calculated. This work reinforces the idea that such physicochemical processes triggered by cosmic rays, solar wind and magnetospheric particles (medium-mass ions) in nitrogen-rich ices may play an important role in the formation of molecules (including pre-biotic species precursors such as amino acids and other "CHON" molecules) in very cold astrophysical environments, such as those in the outer region of Solar System (e.g. Titan, Triton, Pluto, and other KBOs).

### 1 Introduction

Molecular nitrogen (N<sub>2</sub>), ammonia (NH<sub>3</sub>), water (H<sub>2</sub>O), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), among others are common species in the frozen surfaces and/or atmosphere of icy bodies in the outer Solar System (Planets, satellites, and comets), where temperatures are low enough for them to be solid. Pluto has a spectacularly complex system dominated by volatile ices distributed on the surface such as N<sub>2</sub>, CO, as well as other components, including H<sub>2</sub>O, which were revealed by spectral imaging at high resolution by New horizons spacecraft in 2015 (Grundy et al. 2016)<sup>1</sup>. Charon's surface, satellite of Pluto, is characterized by spectral bands of H<sub>2</sub>O ice, and features attributed to hydrates of NH<sub>3</sub> (Brown & Calvin 2000<sup>1</sup>; Cruikshank et al. 2015<sup>2</sup>), and it is suggested that N<sub>2</sub> could potentially be present in the surface and atmosphere (Stern et al. 2016).<sup>3</sup> N<sub>2</sub>-containing ices are also present on the surface of moon Triton, and in the surface of the dwarf planets Eris and Makemake (Cruikshank et al. 1993<sup>4</sup>, Owen et al. 1993<sup>5</sup>, Licandro et al. 2006<sup>6</sup>; Cruikshank et al. 2015<sup>2</sup>). Titan, the largest moon of Saturn, has a dense

atmosphere composed mainly of N<sub>2</sub>, with CH<sub>4</sub> in minor abundance, as well as carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), H<sub>2</sub>O vapour, hydrocarbons and nitriles (Samuelson et al. 1997<sup>7</sup>; Niemann et al. 2005<sup>8</sup>).

These icy worlds in the outer Solar System are constantly exposed to cosmic rays and energetic solar particles, as well as UV and soft X-rays and swift electrons (Niemann et al. 2005<sup>8</sup>; Cruikshank et al. 1993<sup>4</sup>; 2015<sup>2</sup>; Grundy et al. 2016<sup>1</sup>; Stern et al. 2016).<sup>3</sup> The incoming ionizing field can initiate several chemical and physical processes, such as sputtering, radiolysis, and the formation of radicals, which can react to lead to the synthesis of many species.

In the present work, we experimentally investigate the chemical changes during the irradiation of an ice mixture of N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub> (98.2: 1.5: 0.2: 0.1) at 16 K by 15.7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup> ions, to roughly simulate the effects of the interactions between medium mass energetic solar particles and cosmic rays on N<sub>2</sub>-rich astrophysical ices in the outer Solar System. Experiments with different types of ions (<sup>16</sup>O<sup>7+</sup>, <sup>13</sup>C<sup>2+</sup>, and <sup>58</sup>Ni<sup>13+</sup>) were extensively studied in the literature to simulate these interactions between cosmic rays, magnetospheric particles, and solar wind on astrophysical ices (Pilling et al. 2010b<sup>9</sup>; de Barros et al. 2011<sup>10</sup>; Ennis et al. 2011<sup>11</sup>). Here, we demonstrate that such irradiated ice mixtures produce new species, such as HNCO, OCN<sup>-</sup>, CO, N<sub>3</sub> (azide radical), and the nitrogen oxides NO, NO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O. Laboratory experiments have also shown that N-O bearing molecules are easily formed after ion irradiation of C- and N- bearing frozen gas mixtures in the solid form (Fulvio et

<sup>a</sup> Universidade do Vale do Paraíba-UNIVAP, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento-IP&D, Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia – LASA, São José dos Campos, SP, Brazil.

<sup>b</sup> Instituto Federal do Tocantins-IFTO, CES, Araguatins, TO, Brazil.

<sup>c</sup> Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA-DCTA, São José dos Campos, SP, Brazil.

<sup>d</sup> Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique, Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CEA, CNRS, CIMAP, 14000 Caen, France.

Please do not adjust margins

al. 2009,<sup>12</sup> Sicilia et al. 2012,<sup>13</sup> Boduch et al. 2012).<sup>14</sup> Thus, following these authors it is reasonable to expect that these produced species are present on icy bodies in the Solar System.

The processing of N<sub>2</sub>-rich astrophysical ices by ionizing particles is important for a detailed understanding of the chemical evolution of icy bodies in the Solar System. In this way, the dependences of the column density of the precursors and newly formed molecular species on ion beam fluence in this work are analysed, as well as the effective destruction cross-sections of parent species and effective formation cross-sections of the daughter species, formation and destruction yields, and precursor species half-life. The purpose is, thus, an attempt to verify the physicochemical transformation in the surface ice of objects in the outer solar system by ion–solid interactions.

The results are compared and complement previous investigation employing swift oxygen ion in simulated astrophysical ices of Vasconcelos et al. (2017a),<sup>15</sup> which estimated the abundance of hydrocarbons (e.g. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, and others) in icy bodies in the outer Solar System. Here, the abundance after long period is estimated for others species such as HNC, OCN, NO, and N<sub>2</sub>O from the ion irradiation of N<sub>2</sub>-rich ices in such environments.

The experimental procedures are presented in Section 2. Section 3 presents the main results including effective cross section determination. The discussion is given in Section 4 and the astrophysical implications are given in Section 5, including half-life estimation and molecular yield in astrophysical environments. Final remarks and conclusions are listed in Section 6.

## 2 Experimental

The experiment simulating bombardment of cosmic rays and energetic particles on the ice mixture N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub> (98.2: 1.5: 0.2: 0.1) was performed by using the high-vacuum chamber CASIMIR (Chambre d'Analyse par Spectroscopie Infrarouge des Molécules IRradiées) mounted at the IRRSUD (IR Radiation SUD) beamline at the Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) located in Caen. In this set of measurements, the N<sub>2</sub>-rich ice mixture was deposited perpendicularly over a clean ZnSe substrate, previously cooled to 16 K by a helium closed cycle cryostat to produce amorphous ices. It is important to consider that, even if the sample would have been partially crystalline (at some location), during ion bombardment it should rapidly become amorphous due to amorphization (crystalline lattice breakdown) due to the energy deposited by the projectile ions (see Palumbo 2006,<sup>16</sup> Fama et al. 2010,<sup>17</sup> Pilling et al. 2010a;<sup>18</sup> Boduch et al. 2015;<sup>19</sup> Dartois et al. 2015,<sup>20</sup> and references therein).

During the experiments, chamber pressure was roughly  $2 \times 10^{-8}$  mbar. After sample deposition, an infrared (IR) spectrum of the pristine ice was collected, and the irradiation of the ice mixture with energetic ions (15.7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup>) began. During the entire experiment, projectile ion flux was  $8 \times 10^9$  cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. In-situ Fourier-transformed infrared (FTIR) spectra of the sample were recorded at different ion fluences, up to  $1 \times 10^{13}$  ions cm<sup>-2</sup>, using a Nicolet FTIR spectrometer (Magna 550) from 5000 to 600 cm<sup>-1</sup> with 1 cm<sup>-1</sup> of resolution. More details regarding the experimental apparatus can

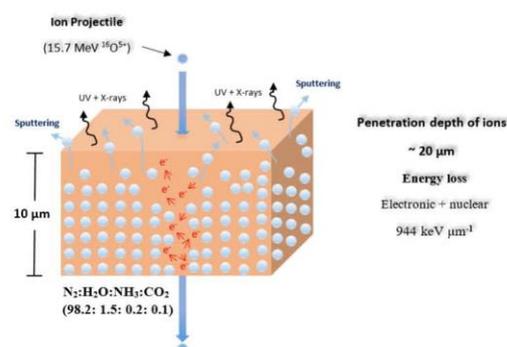


Fig. 1. Schematic view of the N<sub>2</sub>-rich ice mixture irradiated with ions (15.7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup>). The effect induced in the solid by incoming ions (sputtering, UV, X-rays, and secondary electrons production), and energy loss during penetration in the sample are indicated (details see also Vasconcelos et al. 2017a).

be found in Seperuelo Duarte et al. (2009)<sup>21</sup> and Pilling et al. (2010a; <sup>18</sup>2010b; <sup>9</sup>2011).<sup>22</sup>

Sample thickness was estimated employing the technique described by Pilling et al. (2011),<sup>22</sup> assuming an average density of about  $\sim 1.0$  g cm<sup>-3</sup> to the nitrogen ice, obtained from the average value between  $1.027$  g cm<sup>-3</sup> (Scott 1976)<sup>23</sup> and  $0.94$  g cm<sup>-3</sup> (Satorre et al. 2008).<sup>24</sup> Thus, the initial and final thicknesses of the sample were about  $\sim 10 \pm 2$   $\mu$ m and  $\sim 6 \pm 0.2$   $\mu$ m, respectively. In relation to sample column density before irradiation, the value found was  $2.1 \pm 0.42 \times 10^{19}$  molecules cm<sup>-2</sup> (determined by equation 1 in section 4). The penetration depth of 15.7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup> ions in the sample, calculated employing the SRIM code (Ziegler et al., 2008),<sup>25</sup> was about of  $20 \pm 4$   $\mu$ m, which is two times higher than sample thickness in the beginning of the irradiation. In the beginning of the bombardment, the incoming ions pass entirely through the icy sample, and the whole ice sample is processed. For the upper layers of the sample, the electronic energy loss of the projectiles in the ice was  $dE/dX = 944 \pm 189$  keV  $\mu$ m<sup>-1</sup> or  $1662 \pm 332 \times 10^{-15} \times 10^{15}$  eV molecule<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, which is three orders of magnitude larger than the nuclear energy loss ( $dE/dX = 0.95 \pm 0.19$  keV  $\mu$ m<sup>-1</sup> or  $0.43 \pm 0.07 \times 10^{-15}$  eV molecule<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>). By definition, the stopping power  $Se = -dE/dx$  of a material is equal to the energy  $E$  deposited per unit path length  $x$  by the projectile.

Fig. 1 shows a schematic illustration of the processing of N<sub>2</sub>-rich ice mixture by the swift oxygen ions at the beginning of the experiment. The physicochemical effects induced in the solid matrix due to the incoming of ions, such as sputtering, secondary electrons production, and energy loss during penetration in the sample are indicated.

The deposition rate in the experiment was estimated to be about  $0.01$   $\mu$ m s<sup>-1</sup>, since the time of deposition was  $\sim 12$  min. Table 1 lists the sample properties and the ion beam properties employed in this work.  $N_{\text{initial}}$  and  $N_{\text{final}}$  indicates the initial and final column densities, respectively. The energy fluence (eV cm<sup>-2</sup>) is obtained by multiplying the maximum fluence by the energy of the projectile. The maximum ion dose deposited in the ice layer, in eV molecule<sup>-1</sup>, is calculated

Please do not adjust margins

Journal Name

ARTICLE

**Table 1** Parameters of sample and ion beam employed in the experiment.

Sample parameters						
Sample	Temperature (K)	<sup>a</sup> N <sub>initial</sub> (molecules cm <sup>-2</sup> )	Initial thickness (μm)	<sup>a</sup> N <sub>final</sub> (molecules cm <sup>-2</sup> )	<sup>a</sup> Final thickness (μm)	
N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O:NH <sub>3</sub> :CO <sub>2</sub> (98.2:1.5:0.2:0.1)	16	2.1 ± 0.42 × 10 <sup>19</sup>	~ 10 ± 2	1.2 ± 0.2 × 10 <sup>19</sup>	~ 6 ± 0.2	
Ionizing beam parameters						
Ion Energy (MeV <sup>16</sup> O <sup>5+</sup> )	Average flux (ions cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Final Fluence (ions cm <sup>-2</sup> )	Max energy fluence (eV cm <sup>-2</sup> )	Max dose* (eV molecule <sup>-1</sup> )	Penetration depth (μm)	Stopping power (10 <sup>-15</sup> eV molecule <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )
15.7	8 × 10 <sup>9</sup>	1 × 10 <sup>13</sup>	1.6 × 10 <sup>20</sup>	1.3 ± 0.3 × 10 <sup>1</sup>	20 ± 4	410 ± 82

<sup>a</sup> Calculated employing the SRIM code (Ziegler, Biersack and Ziegler<sup>26</sup>) (Details in the text).

dividing the maximum energy fluence by the ice column density at the end of the experiments.

### 3 Results

#### 3.1 Parent species assignments

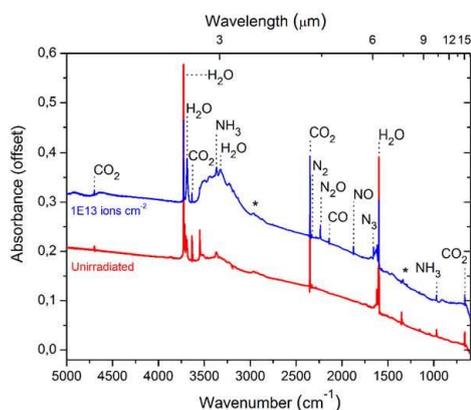
Fig. 2 presents the IR spectra of the studied N<sub>2</sub>-rich icy mixture at 16 K before (red line) and after (blue line) different irradiation fluences in the ion bombardment. Several absorption bands due to molecular vibrations are displayed in the full (5000 to 600 cm<sup>-1</sup>) IR spectrum, which was offset for a clearer visualization. The broad absorption at 1597 cm<sup>-1</sup> and 3725 cm<sup>-1</sup> are typical of those for H<sub>2</sub>O ices (Hudson & Moore 2003; <sup>26</sup> Bennett et al. 2007; <sup>27</sup> Fulvio et al. 2010). <sup>28</sup> Solid H<sub>2</sub>O is also responsible for the weaker features near 3330 cm<sup>-1</sup> and 3690 cm<sup>-1</sup> (Zheng et al. 2006; <sup>29</sup> Fulvio et al. 2010). <sup>29</sup> The strong and sharp peak at 2348 cm<sup>-1</sup> is due to the ν<sub>3</sub> vibration mode of CO<sub>2</sub> (Gerakines et al. 1996; <sup>30</sup> D'Hendecourt & Allamandola 1986). <sup>31</sup> Other carbon dioxide bands also appear in the spectra of the same figure at 662 cm<sup>-1</sup>, 3634 cm<sup>-1</sup>, and 4698 cm<sup>-1</sup> (Gerakines et al. 1996; <sup>30</sup> D'Hendecourt and

(1350 cm<sup>-1</sup>) and CH<sub>3</sub>OH (2960 cm<sup>-1</sup>). Positions and identifications of parent species and new features are registered in Table 2.

**Table 2** Band positions, wavelengths, and assignments of the parent and daughter molecules in this experiment in comparison with the obtained from literature.

Species	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> ) *	Wavelength (μm)	Reference
<b>Precursor species</b>			
N <sub>2</sub> (ν <sub>1</sub> )	2328 (w)	4.29	[1]
H <sub>2</sub> O (ν <sub>1</sub> )	1597 (s)	6.26	[2]
H <sub>2</sub> O (ν <sub>2</sub> )	1630 (w)	6.13	[3]
H <sub>2</sub> O (ν <sub>3</sub> )	3330 (w)	3.00	[4]
OH-db	3690 (n)	2.71	[5]
OH-db	3698 (n)	2.70	[5]
OH-db	3725 (s)	2.68	[5]
NH <sub>3</sub> (ν <sub>2</sub> )	970 (w)	10.30	[6]
NH <sub>3</sub> (ν <sub>3</sub> )	3372 (b)	2.96	[3, 7]
NH <sub>3</sub> (ν <sub>4</sub> )	1619 (w)	6.17	[7]
NH <sub>3</sub> (ν <sub>2</sub> )	1150 (w)	8.69	[3]
NH <sub>3</sub> (ν <sub>4</sub> )	1630 (w)	6.13	[3]
CO <sub>2</sub> (ν <sub>2</sub> )	662 (n)	15.10	[7, 8]
<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> (ν <sub>3</sub> )	2281 (w)	4.38	[7, 9]
CO <sub>2</sub> (ν <sub>3</sub> )	2348 (s)	4.25	[7, 9]
?	3547 (n)	2.81	
CO <sub>2</sub> (2ν <sub>2</sub> + ν <sub>3</sub> )	3634 (n)	2.75	[7, 10]
CO <sub>2</sub> (ν <sub>1</sub> + ν <sub>3</sub> )	3714 (n)	2.69	[9, 10]
CO <sub>2</sub>	4698 (w)	2.12	[11]
<b>Products</b>			
N <sub>2</sub> O (ν <sub>1</sub> )	1290	7.75	[5, 12]
NO <sub>2</sub> (ν <sub>3</sub> )	1615	6.19	[12]
N <sub>2</sub> (ν <sub>2</sub> )	1657	6.03	[13, 14]
NO (ν <sub>1</sub> )	1875	5.33	[11, 15]
CO (ν <sub>1</sub> )	2140	4.67	[7, 8]
OCN (ν <sub>3</sub> )	2151	4.64	[15, 16]
N <sub>2</sub> O (ν <sub>2</sub> )	2235	4.47	[12]
HNCO (ν <sub>2</sub> )	2240	4.46	[15, 17]

\* s – strong, w – weak, n – narrow, b – broad.



**Fig. 2.** Infrared spectra of the N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub> (98.2:1.5:0.2:0.1) ice mixture at 16 K before and after irradiation by energetic ions (15.7 MeV <sup>16</sup>O<sup>5+</sup>). The red line is the spectrum before radiation, and the blue line is the highest (1 × 10<sup>13</sup> ions cm<sup>-2</sup>) radiation fluence. \* Small contamination peaks due to CH<sub>3</sub>COH

References. [1] Bernstein & Sandford (1999), <sup>33</sup> [2] Bennet et al. (2007), [3] Moore et al. (2007), [4] Zheng et al. (2006), [5] Fulvio et al. (2010), [6] Moore & Hudson (2003), [7] D'Hendecourt & Allamandola (1986), [8] Gerakines et al. (1996), [9] Gerakines et al. (1995), [10] Seperuelo Duarte et al. (2009), [11] Sicilia et al. (2012), [12] Fulvio et al. (2009), [13] Hudson & Moore (2002), [14] Tian et al. (1988), [15] Raunier et al. (2004); [16] Pilling et al. (2009), [17] Gerakines et al. (2004).

Allamandola 1986; <sup>31</sup> Seperuelo Duarte et al. 2009; <sup>21</sup> Sicilia et al. 2012). <sup>13</sup>

Please do not adjust margins

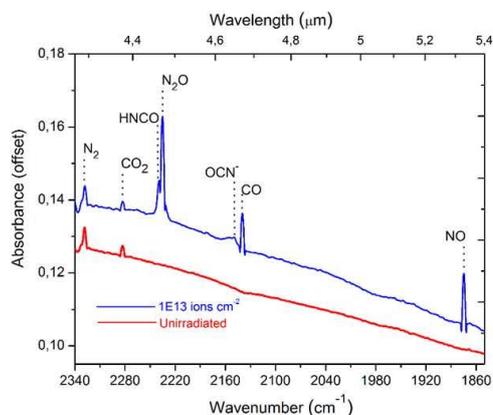
The peaks centred at 970  $\text{cm}^{-1}$  and 3372  $\text{cm}^{-1}$  represent the  $\nu_2$  and  $\nu_3$  vibration modes of the  $\text{NH}_3$  molecule, respectively (Moore & Hudson, 2003;<sup>26</sup> D'Hendecourt & Allamandola 1986).<sup>31</sup> Small contamination peaks at 1350  $\text{cm}^{-1}$ , possibly due to  $\text{CH}_3\text{COH}$  (Moore & Hudson 1998),<sup>26</sup> and another at 2960  $\text{cm}^{-1}$  attributed to the  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Palumbo et al. 1999),<sup>32</sup> are also observed.

A small peak observed at 2328  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to the  $\nu_1$  vibration mode of the  $\text{N}_2$  molecule in the ice phase. This small peak is because the  $\text{N}_2$  molecule, although quite abundant in the sample, has no permanent dipole moment, and so has no stronger IR-allowed features. Something similar was discussed by Bernstein & Sandford (1999)<sup>33</sup> where the mid-IR spectrum of solid  $\text{N}_2$  at 12 K also showed a weak forbidden transition at 2328.2  $\text{cm}^{-1}$ , which is significantly enhanced by the presence of  $\text{CO}_2$  (Moore & Hudson 2003).<sup>26</sup> All other features assigned for the parent species are in Table 2. Quantifications are given in section 4.

### 3.2 Assignments of new products

Fig. 3 presents a spectral region of particular interest during the irradiation experiment of the  $\text{N}_2$ -rich ice mixture with the presence of many IR bands related to new products, among which our experiments indicate the formation of nitrogen oxides, such as NO and  $\text{N}_2\text{O}$ , as well as the production of CO and of the azide radical ( $\text{N}_3$ ).

The peaks centred at 1875  $\text{cm}^{-1}$  and 2235  $\text{cm}^{-1}$  correspond to the  $\nu_1$  vibration mode of nitrogen monoxide (NO) and dinitrogen oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ), respectively, and are in concordance with previous experiments (Sicilia et al. 2012;<sup>13</sup> Fulvio et al. 2009).<sup>34</sup> The small feature at 2140  $\text{cm}^{-1}$  is typical of those assigned to the  $\nu_1$  vibration mode of carbon monoxide (CO) (Gerakines et al. 1996;<sup>30</sup> D'Hendecourt & Allamandola 1986).<sup>31</sup>



**Fig. 3.** Expanded view of Figure 2 for the identification of some bands of new species produced by the bombardment of the  $\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2$  (98.2: 1.5: 0.2: 0.1) ice at 16 K by energetic ions (15.7 MeV  $^{16}\text{O}^{5+}$ ). The peak at 2328  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to parent species  $\text{N}_2$ .

An attempt of identification of cyanate ion ( $\text{OCN}^-$ ) was observed at 2150  $\text{cm}^{-1}$ . The location of this feature of  $\text{OCN}^-$  is close to the

registered by Raunier et al. (2004)<sup>35</sup> in an experiment with  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3$  ices and their mixtures at 10 K. The authors observed that  $\text{OCN}^-$  is vibrationally characterized by an intense infrared band at 2151  $\text{cm}^{-1}$  for the  $\text{NH}_3$  ice, and 2167  $\text{cm}^{-1}$  for the  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  mixtures.

Isocyanic acid ( $\text{HNCO}$ ) was observed by its infrared feature at 2240  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2$  vibration mode) and is also in good agreement with the experiment of Raunier et al. (2004)<sup>35</sup> in pure  $\text{H}_2\text{O}$  ice and in a  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  ice mixture, both at 10 K, where isocyanic acid is located at 2242  $\text{cm}^{-1}$  and 2246  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. All assignments related to the new product in this work are inserted in Table 2 and the quantification is in section 4.

A peak at 1657  $\text{cm}^{-1}$  (see Figure 2) is assigned to the azide radical ( $\text{N}_3$ ). The location of this absorption nicely concurs with previous experiments from literature employing proton irradiation of solid  $\text{N}_2$  and  $\text{N}_2$ -rich ices. Hudson & Moore (2002)<sup>36</sup> discussed that the  $\text{N}_3$  radical is observed only in the case of proton bombardment and is absent in the case of radiolysis by far-UV photons. This difference in chemical products during  $\text{N}_2$ -rich ice processing could be used to identify ion-irradiated dominant processes in ices in space. However, Vasconcelos et al. (2015)<sup>37</sup> have also observed the production of the  $\text{N}_3$  radical during the processing of  $\text{N}_2$ -rich ices by employing strong ionizing photons (broadband soft X-rays up to 2000 eV) and analog cosmic rays (15.7 MeV  $^{16}\text{O}^{5+}$  ions). Such measurements point out that  $\text{N}_3$  production is not an exclusivity of ion-irradiated ices, and can also be induced by soft X-rays.

## 4 Discussion

### 4.1 Evolution of molecular abundances with fluence

The molecular column density of the species was determined from the relation between the integrated absorbance of each vibrational mode and the band strength from the following equation:

$$N = \frac{1}{B} \int \tau_\nu d\nu = \frac{2.3}{B} \int Abs_\nu d\nu = \frac{2.3}{B} A \quad [\text{Molecules cm}^{-2}] \quad (1)$$

where  $\tau_\nu = \ln(I_0/I)$  is the optical depth,  $Abs_\nu = -\log(I_0/I)$  is the absorbance measured by the FTIR spectrometer,  $A$  is the integrated absorbance over a given infrared band, and  $B$  is the infrared absorption coefficient (band strength, in  $\text{cm molec}^{-1}$ ) of a given infrared band (specific vibration mode).  $I_0$  and  $I$  are the intensity of the infrared light of the FTIR before and after crossing the sample inside the experimental chamber (details of this equation can also be seen in Pilling et al. 2010a).

### 4.1.2 Column density of precursor species

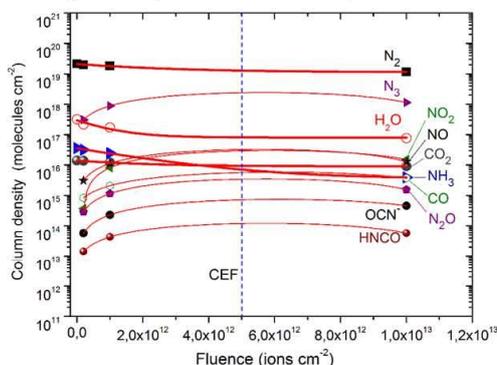
The evolution of the column densities of the parent species as a function of the ion fluences is presented in Fig. 4. Uncertainties of 20% are expected due to the uncertainty in the measurement of column densities in the ice because of the variation in both local baseline and integration limits. For  $\text{N}_2$ , the most abundant parent species of the irradiated ice mixture, we used the peak centered at 2328  $\text{cm}^{-1}$  with the band strength of  $1.4 \times 10^{-23}$   $\text{cm molec}^{-1}$  taken from Bernstein & Sandford (1999). As discussed by these authors,  $\text{N}_2$  ( $\nu_1$  feature) in ice containing ~5%  $\text{CH}_4$ , CO, or  $\text{NH}_3$  has a similar band

Please do not adjust margins

Journal Name

ARTICLE

strength to that of pure  $N_2$  (order of  $10^{-22}$  cm molecule $^{-1}$ ). However, the presence of  $CO_2$  produces some effects on the  $N_2$  ice. For example, even at low concentrations, the  $CO_2$  measurably enhances the strength of the  $N_2$  fundamental band. Thus, a correct calculation



**Fig. 4.** Evolution of the molecular column densities of the precursor species derived from the infrared spectra during the bombardment of the  $N_2:H_2O:NH_3:CO_2$  (98.2: 1.5: 0.2: 0.1) ice mixture at 16 K with oxygen ions (15.7 MeV  $^{16}O^{2+}$ ).  $N_3$  and  $HNCO$  are the most and less abundant species, respectively. The lines indicate the best fits using equation (15) (thick lines for parent species), and equation (16) (thinner lines for daughter species). Uncertainties are about 20%. CEF denotes Chemical Equilibrium Fluence from which initiates the chemical equilibrium (see discussion in section 4.2).

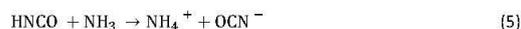
of the  $N_2$  column density should consider this situation. In this case, its initial and final values were  $N_i = 2.13 \times 10^{19}$  and  $N_f = 1.15 \times 10^{19}$  molecules  $cm^{-2}$ , respectively.

In the current experiment, the second most abundant parent species was  $H_2O$ . Before radiation, water column density was about  $3.21 \times 10^{17}$  molecules  $cm^{-2}$ . This value was calculated considering the band centred at  $1597$   $cm^{-1}$  which has band strength of  $9.6 \times 10^{-18}$  cm molecule $^{-1}$  (Bennett et al. 2007). At the end of the irradiation, water column density became 25% lower, around  $7.57 \times 10^{16}$  molecules  $cm^{-2}$ .

While  $N_2$  and  $H_2O$  abundances seem to have a similar destruction rate as a function of fluence,  $NH_3$  presents a different behavior. During ion bombardment, the molecular abundance of ammonia decreases very fast as fluence increases, passing from  $3.62 \times 10^{16}$  molecules  $cm^{-2}$  in the beginning of the experiment to  $3.91 \times 10^{15}$  molecules  $cm^{-2}$  at the end [about 11% of the initial value]. This is suggested because at higher radiation doses ammonia is more easily broken in comparison with other parent species, releasing  $NH$  or  $NH_2$  radicals to react and form new species. This observation is in agreement with other experimental studies, which suggest the following reactions (Hudson et al. 2001; Raunier et al. 2004) ammonia consumption:



After,  $HNCO$  can react with the  $NH_3$  present, as follows



If these reactions are very efficient, species such as  $NH$  and  $NH_2$  (not identified in this experiment) may quickly be converted to other species inside the ice matrix (as also suggested by Gerakines et al. 1996). In Table 3, column density variation of a given species is reported together with the band strengths utilized.

#### 4.1.3 Column densities of new species ( $N_3$ , $CO$ , $HNCO$ , $OCN^-$ , $NO$ , $NO_2$ , $N_2O$ )

Fig. 4 also shows the evolution of the column densities of the daughter species as a function of ion fluence. The azide radical ( $N_3$ ) is the most abundant species produced with a final column density of  $1.1 \times 10^{18}$  molecules  $cm^{-2}$  obtained from the most intense IR feature at  $1657$   $cm^{-1}$  and the band strength of  $7.2 \times 10^{-20}$  cm molecule $^{-1}$  (Hudson and Moore, 2002; Sandford et al., 2001).

$CO$  column density was traced through the  $\nu_1$  vibration mode using the band strength of  $1.1 \times 10^{-17}$  cm molecule $^{-1}$  (Gerakines et al. 1995; Jiang et al. 1975) which increases with fluence, reaching a final column density of  $N_f = 3.8 \times 10^{15}$  molecules  $cm^{-2}$ . The possible  $CO$  formation pathway is described by the simple reaction occurring during ion bombardment:



Carbon monoxide could also be formed by equation 8 below, and is an important intermediate for the isocyanic acid ( $HNCO$ ) formation in reactions (3) and (4) above.  $HNCO$  abundance, which reaches a maximum of  $5.7 \times 10^{13}$  molecules  $cm^{-2}$ , was obtained with the band strength value equal to  $1.6 \times 10^{-16}$  cm molecule $^{-1}$  from Gerakines et al. (2004). This species was the one that presented the lowest abundance, followed by cyanate ion ( $OCN^-$ ) with a final column density of  $4.6 \times 10^{14}$  molecules  $cm^{-2}$  calculated using band strength equal to  $4.0 \times 10^{-17}$  cm molecule $^{-1}$  taken from Pilling et al. (2009).

The three nitrogen oxides ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ) formed in the  $N_2$ -rich ice mixture had also their abundances measured. The final column density of nitrogen dioxide ( $NO_2$ ) is  $1.5 \times 10^{16}$  molecules  $cm^{-2}$ , being slightly higher than the abundance of  $NO$  [ $1.3 \times 10^{16}$  molecules  $cm^{-2}$ ]. However, it is interesting to see in the same figure that at lower radiation doses, nitrogen dioxide ( $NO_2$ ) column density rapidly increases in comparison with the other species, and then nitrogen oxide becomes the most abundant at the final fluence. This could be suggested because  $NO$  molecules produced by equation (8) and oxygen atoms ( $O$ ) supplied by the dissociation of carbon dioxide from reaction (6) may be contributing with great efficiency to this slight increase in  $NO_2$  in the beginning of the experiment. The following set of reactions for  $NO_2$  formation were proposed:



Please do not adjust margins

methodology. The absorption coefficient of the 2235 cm<sup>-1</sup> band was taken from Fulvio et al. (2009) as 5.6 × 10<sup>-17</sup> cm molecule<sup>-1</sup> yielding a

Regarding nitrous oxide (N<sub>2</sub>O), it is the one with the lowest abundance among the nitrogen oxides produced in this experimental

**Table 3.** Maximum destruction and formation yields at the chemical equilibrium ( $Y_{CE}$ ), variation of the column densities during ion bombardment, and equilibrium branching ratio (EBR) for parent (i) or daughter species (k).  $N_0$  is the initial column density, and  $N_{CE}$  is the maximum column density at the chemical equilibrium.

Molecule	* $N_{CE} - N_0$ (molecule cm <sup>-2</sup> )	Band strength [Ref.] (cm molec <sup>-1</sup> )	$F_{CE}$ (ions cm <sup>-2</sup> )	$Y_{CE}$ (molec impact <sup>-1</sup> )	EBR (%)
Precursor species					
N <sub>2</sub>	-9.80 ± 1.96 × 10 <sup>18</sup>	1.4 × 10 <sup>-21</sup> [1]	1 × 10 <sup>13</sup>	-9.80 ± 3.43 × 10 <sup>5</sup>	96.76 ± 19.35
H <sub>2</sub> O	-2.46 ± 0.49 × 10 <sup>17</sup>	9.6 × 10 <sup>-18</sup> [2]	1 × 10 <sup>13</sup>	-2.46 ± 0.86 × 10 <sup>4</sup>	2.43 ± 0.48
NH <sub>3</sub>	-3.23 ± 0.64 × 10 <sup>16</sup>	4.7 × 10 <sup>-18</sup> [3]	1 × 10 <sup>13</sup>	-3.23 ± 1.13 × 10 <sup>3</sup>	0.33 ± 0.06
CO <sub>2</sub>	-4.90 ± 0.98 × 10 <sup>16</sup>	7.3 × 10 <sup>-17</sup> [4]	1 × 10 <sup>13</sup>	-4.90 ± 1.71 × 10 <sup>3</sup>	0.48 ± 0.09
Daughter species					
N <sub>3</sub>	1.13 ± 0.22 × 10 <sup>18</sup>	7.2 × 10 <sup>-20</sup> [5]	1 × 10 <sup>13</sup>	1.13 ± 0.39 × 10 <sup>5</sup>	97.10 ± 19.42
NO	1.27 ± 0.25 × 10 <sup>16</sup>	4.5 × 10 <sup>-18</sup> [6]	1 × 10 <sup>13</sup>	1.27 ± 0.44 × 10 <sup>3</sup>	1.10 ± 0.22
NO <sub>2</sub>	1.52 ± 0.30 × 10 <sup>16</sup>	6.2 × 10 <sup>-18</sup> [7]	1 × 10 <sup>13</sup>	1.52 ± 0.53 × 10 <sup>3</sup>	1.30 ± 0.26
N <sub>2</sub> O	1.56 ± 0.31 × 10 <sup>15</sup>	5.6 × 10 <sup>-17</sup> [7]	1 × 10 <sup>13</sup>	1.56 ± 0.54 × 10 <sup>2</sup>	0.13 ± 0.02
CO	3.76 ± 0.75 × 10 <sup>15</sup>	1.1 × 10 <sup>-17</sup> [8]	1 × 10 <sup>13</sup>	3.76 ± 1.31 × 10 <sup>2</sup>	0.32 ± 0.06
HNCO	5.75 ± 1.15 × 10 <sup>13</sup>	1.6 × 10 <sup>-16</sup> [9]	1 × 10 <sup>13</sup>	5.75 ± 2.01	< 0.01 ± 0.002
OCN <sup>-</sup>	4.60 ± 0.92 × 10 <sup>14</sup>	4.0 × 10 <sup>-17</sup> [10]	1 × 10 <sup>13</sup>	4.60 ± 1.61 × 10 <sup>1</sup>	< 0.01 ± 0.002

\* Values considering the fluence in the chemical equilibrium ( $F_{CE}$ ), where the molecular destruction or production reaches a maximum value. In this case,  $F_{CE}$  is equal to final fluence (details in the text). Error in the yield values is of 35%, considering the sputtering and the variation in the density of ice (between 15% and 20%) during irradiation, and the uncertainties due to the measurement of column densities (~ 20%) (Details in text).

final column density of about 1.6 × 10<sup>15</sup> molecules cm<sup>-2</sup>. In the production of nitrous oxide an oxygen atom could be added to a neutral nitrogen molecule in a reaction to form N<sub>2</sub>O



and could be a valid pathway for the formation of nitrous oxide on ices in frozen environments in the Solar System, such as Pluto and Triton, as suggested by Jamieson et al. (2005).

#### 4.2 Destruction and formation yields at the chemical equilibrium fluence ( $Y_{CE}$ )

Molecular production seems to reach a chemical equilibrium at fluences of about 5 × 10<sup>12</sup> ions cm<sup>-2</sup> (see dashed lines in Figure 4). In this equilibrium, the parent species produce the daughter molecules, which can also be intermediated in the formation of the new species and of the own parent molecule. In this situation, the column densities of the species reach a plateau (as discusses also by Vasconcelos et al. 2017a). In this case, we define the effective destruction and formation yields ( $Y_{CE}$ ), i.e. the number of molecules destroyed or produced per ion, considering the chemical equilibrium. This quantity can be obtained from:

$$Y_{CE} = \frac{N_{CE} - N_0}{F_{CE}} \quad [\text{molecules cm}^{-2}] \quad (11)$$

where  $F_{CE}$  is the fluence from which on the molecular production or destruction reaches a chemical equilibrium,  $N_0$  is the initial column density, and  $N_{CE}$  is the column density at the chemical equilibrium fluence.

It is evident that could have a slight decrease in column densities the some species, which is the result of the sputtering process during the sample bombardment, as well as due to the participation of the molecules in reaction pathways for the formation of other species (as

discusses also by Vasconcelos et al. 2017a). These maximum yields, taken as reference when the system reaches the chemical equilibrium, are of great importance in this work to estimate abundance of molecules in space (as we will discuss in the astrophysical implications of this study).

Table 3 presents the values of destruction and formation yields at the equilibrium fluence. Negative values represent parent species destruction. In this table, the equilibrium branching ratio (EBR) is also presented, which is the relative abundance of a given species after the system reaches chemical equilibrium, following the expression:

$$\text{EBR} (\%) = \frac{N_{CE}}{\sum N_{CE}} \times 100 \quad (12)$$

where  $N_{CE}$  is the column density of a given species (parent or daughter) after the system reaches chemical equilibrium.

The equilibrium branching ratio (EBR) for daughter species showed an estimated abundance of about 97% of the azide radical (N<sub>3</sub>), about 1% for NO and NO<sub>2</sub>, and below 1% for the other species. Note, thus, that the N<sub>3</sub> species represents almost the total of the daughter species produced. This is justified because, as molecular nitrogen (N<sub>2</sub>) is the most abundant molecule in the sample, there are many N<sub>2</sub> molecules that undergo dissociation to produce N atoms, some of which react with nearby N<sub>2</sub> molecules to form N<sub>3</sub> radicals (Hudson & Moore 2002):



Please do not adjust margins

Journal Name

ARTICLE



In the chemical equilibrium, the destruction yield of the most abundant parent species in the sample,  $\text{N}_2$ , is  $-9.80 \times 10^5$  molecules impact<sup>-1</sup>. It is in the same order of magnitude of value found by Vasconcelos et al. (2017b) in the energetic processing of  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  (95:5) ices employing swift ions. The yield of  $\text{N}_3$ , the most abundant daughter species produced, was  $1.13 \times 10^5$  molecules per impact of ions, while in Vasconcelos et al. (2017b) the value was calculated as one order of magnitude lower using energetic ions,  $1.3 \times 10^4$  molecules per impact. It reveals that if the abundance of a second molecule were enlarged, the decrease in  $\text{N}_2$  relative abundance would probably reduce the efficiency of N atom reactions, lowering  $\text{N}_3$  yield, as is the case in the experiment of those authors.

#### 4.2 Molecular effective cross sections in solid phase

To determine the effective destruction cross section of the parental species, we used the relation between the variation in column density with the fluence ( $F$ ), as described by Pilling et al. (2010):

$$\frac{N(F)}{N_0} = \exp(-\sigma_d F) \quad (15)$$

where  $N(F)$  and  $N_0$  are the column density at a given fluence and at the beginning of the experiment, respectively.  $F$  is the fluence, in units of  $\text{cm}^{-2}$ , and  $\sigma_d$  is the effective destruction cross section, in units of  $\text{cm}^2$ .

For the species produced during radiolysis, the effective formation cross sections were calculated with the following equation of de Barros et al. (2011):

$$\frac{N_k(F)}{N_{(0)}} = \sigma_{f,k} \left( F - \frac{\sigma_{d,i} + \sigma_{d,k}}{2} F^2 \right) \quad (16)$$

where  $N_0$  is the column density of parent species in the beginning of the experiment,  $N_k(F)$  is the column density of the daughter molecule  $k$  at a given fluence,  $F$  indicates the fluence in units of ions  $\text{cm}^{-2}$ ,  $\sigma_{d,i}$  represents the effective destruction cross section of  $\text{N}_2$  or  $\text{CH}_4$ , and  $\sigma_{f,k}$  and  $\sigma_{d,k}$  are the effective formation and destruction cross sections for the daughter molecules, in units of  $\text{cm}^2$ .

In this study, the terminology *effective* was used to consider the fact that the average values of the cross section as well as the molecular yields depend on the chemical environments in the icy sample (surrounding molecules). Therefore, such parameters may have different values locally. In addition, the sample composition also changes in the course of the experiments and an effective value is a way to handle this issue.

Values of the effective formation and destruction cross sections of precursor molecules and their daughter species have been extracted, and reported in Table 4.

The value found for the effective destruction cross section of the parent species  $\text{N}_2$  with the energetic ions are comparable with

**Table 4.** Values calculated for the effective destruction cross section ( $\sigma_d$ ) of parental species, as well the values of the formation cross section ( $\sigma_f$ ) for the main produced species.

Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Energetic ions (15.7 MeV $^{16}\text{O}^{5+}$ )
<b>Precursor species</b>	
$\text{N}_2$	$\sigma_d (10^{-13} \text{cm}^2)$ $3.8 \pm 0.7$
$\text{H}_2\text{O}$	$5.7 \pm 1.1$
$\text{NH}_3$	$4.1 \pm 0.8$
$\text{CO}_2$	$5.0 \pm 1.0$
<b>Daughter species</b>	
$\text{N}_3$	$\sigma_f (10^{-12} \text{cm}^2)$ $1.5 \pm 0.3$
$\text{NO}$	$1.7 \pm 0.3$
$\text{NO}_2$	$0.7 \pm 0.1$
$\text{N}_2\text{O}$	$1.3 \pm 0.2$
$\text{CO}$	$0.8 \pm 0.1$
$\text{HNCO}$	$1.2 \pm 0.2$
$\text{OCN}$	$0.6 \pm 0.1$

literature values for ices at low temperatures irradiated with different projectiles (see Table 5). The  $\sigma_d$  for  $\text{N}_2$  in this work ( $3.8 \pm 0.7 \times 10^{-13} \text{cm}^2$ ) is in the same order of magnitude of value found by de Vasconcelos et al. (2017b),  $1.9 \times 10^{-13} \text{cm}^2$ , from the of processing of  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  (19:1) ices by 15,7 MeV  $^{16}\text{O}^{5+}$  (*stopping power* =  $1340 \times 10^{-15} \text{eV molec}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ), and only one order of magnitude lower than that found by de Barros et al. (2015),  $1.5 \times 10^{-12} \text{cm}^2$ , from the radiolysis of  $\text{N}_2$ -rich ices using 40 MeV  $^{58}\text{Ni}^{11+}$  ions (*stopping power* =  $3210 \times 10^{-15} \text{eV molec}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ). As expected, the formation and destruction cross sections grow with increasing of stopping power, since the calculated  $Se$  in this work is  $1662 \pm 332 \times 10^{-15} \text{eV molecule cm}^{-2}$  (see section 2).

In fact, as discussed previously by Seperuelo Duarte et al. (2010) and Barros et al. (2011), the destruction cross section of a frozen molecule under bombardment by heavy ions can be modelled by the power law:

$$\sigma_d = a \times Se^n \quad (17)$$

where  $\sigma_d$  is the molecular dissociation cross-section in  $\text{cm}^2$ ,  $Se$  is the electronic stopping power and  $a$  and  $n$  are constants determined empirically.

Figure 5a shows the dependence of the destruction cross section for methane and nitrogen ices as a function of the electronic stopping power. Additionally, a dependence of the destruction cross sections of these species with the projectile energy  $E$  (in eV) is also observed, according to a similar power law (Vasconcelos et al. 2017b), as is showed in Figure 5b.

Please do not adjust margins

Please do not adjust margins

Journal Name

ARTICLE

$$N_k = F_{\text{space}} \times Y_{\text{CE}} \quad [\text{molecules cm}^{-2}] \quad (18)$$

where  $F_{\text{space}} = \phi \times t$  is the radiation fluence in the spatial environment (in units of ions per  $\text{cm}^2$ ), i.e., the amount of radiation flux  $\phi$  received by a frozen surface in a period of time  $t$ , and  $Y_{\text{CE}}$  (in molecules per impact) is the yield considering the chemical equilibrium in the experiments with ions (see Table 3 and discussion). The fluxes were taken from Pilling et al. (2011), considering medium-mass ions ( $3 \leq Z \leq 11$ ) with energies between 0.1 and 10 MeV inside the Solar System as a function of distance to the Sun. The fluxes used here are a sum of the solar energetic particles and cosmic rays given by the referred authors. In Titan and Triton, the contribution is  $5.6 \times 10^{-1}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ . **Table 7.** Production of some selected species (NO,  $\text{N}_2\text{O}$ , OCN, and HNCO) from the interaction of solar energetic particles (SEPs) and cosmic rays (RC) with  $\text{N}_2$ -rich ices inside some icy bodies in the outer Solar System, during a time of  $10^8$  years.

Icy bodies	<sup>1</sup> Fluence ( $10^{15}$ ions $\text{cm}^{-2}$ )	<sup>2</sup> Formation (molecules $\text{cm}^{-2}$ )			
		NO	OCN	$\text{N}_2\text{O}$	HNCO
Titan	1.8	$2.29 \pm 0.8 \times 10^{18}$	$8.28 \pm 2.89 \times 10^{16}$	$2.81 \pm 0.98 \times 10^{17}$	$1.03 \pm 0.36 \times 10^{16}$
Triton	2.1	$2.67 \pm 0.93 \times 10^{18}$	$9.66 \pm 3.38 \times 10^{16}$	$3.28 \pm 1.15 \times 10^{17}$	$1.21 \pm 0.42 \times 10^{16}$
Pluto and other KBOs	2.3	$2.92 \pm 1.02 \times 10^{18}$	$1.06 \pm 0.37 \times 10^{17}$	$3.59 \pm 1.26 \times 10^{17}$	$1.32 \pm 0.46 \times 10^{16}$

<sup>1</sup> Fluence calculated from the fluxes in each environment (details in the text).

<sup>2</sup> Value produced calculated from equation 18.

are estimated to be about 35%, and reflect the uncertainties in the yield values.

The results presented in this table reveal that HNCO, OCN, NO,  $\text{N}_2\text{O}$  in these icy bodies may have their abundance after 100 million years estimated between  $\sim 1 \times 10^{16}$  and  $\sim 3 \times 10^{18}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$ . In terms of monolayers, it is between 10 and  $3 \times 10^3$  monolayers of produced matter ( $\sim 0.07 - 2 \mu\text{m}$ ). Although the presence of these molecules was not confirmed in these environments, the result of this experiment suggests the possibility of their existence therein. Previous experiments (Moore & Hudson 2003) conclude that species such as OCN are likely to exist on the surfaces of Triton and Pluto. As also discussed by Jamieson et al. (2005), nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) should be expected to be produced in external bodies in the Solar System wherever there exists molecular nitrogen ice, an oxygen-bearing component such as water, carbon monoxide, or carbon dioxide, and an irradiation source strong enough to liberate an oxygen atom to initiate non-equilibrium chemistry.

From the data of laboratory experiments, the survival of nitrogen, water, ammonium, and carbon dioxide in frozen environments in the outer Solar System bodies under the action of medium mass cosmic rays and energetic solar particles was estimated. This can be obtained from the calculation of its typical molecular half-lives ( $\tau_{1/2}$ ) given by the expression:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\phi \times \sigma_d} \quad [\text{s}] \quad (19)$$

where  $\phi$  is the flux of energetic ions in  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , and  $\sigma_d$  is the dissociation cross section in  $\text{cm}^2$  presented in section 4 (Table 4).

$\text{s}^{-1}$  and  $6.5 \times 10^{-1}$  ions  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , considering values at Saturn and Neptune orbits, respectively. For Pluto and other KBOs, at an average distance of  $\sim 40$  AU, this contribution is  $7.2 \times 10^{-1}$  ions  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

From the estimated fluxes of medium mass cosmic rays and energetic solar particles, it is expected that after 100 million years,  $1.8 \times 10^{15}$  particles/ $\text{cm}^2$  penetrate the environment of Titan, and  $2.1 \times 10^{15}$  particles/ $\text{cm}^2$  arrive at moon Triton. For bodies at  $\sim 40$  AU (e.g. Pluto, Eris and Makemake), about  $2.3 \times 10^{15}$  particles/ $\text{cm}^2$  impinge on the surfaces of these KBOs. Table 7 provides the quantity of molecules produced per  $\text{cm}^2$  from the interaction of solar energetic particles (SEPs) and cosmic rays (CR) with  $\text{N}_2$ -rich ices inside some icy bodies in the outer Solar System, during a time of  $10^8$  years. Errors

are estimated to be about 35%, and reflect the uncertainties in the yield values.

Details of this equation can be found in Pilling et al. (2010a). Table 8 shows the half-lives (in years) for different astronomical bodies as a function of the ion flux (Solar energetic particles and Cosmic rays). Error of about 20% estimated due uncertainties in the value of the effective destruction cross sections.

The half-life of  $\text{N}_2$  ice mixed with water, ammonium, and carbon dioxide ices under the action of medium mass cosmic rays and energetic solar particles are, in average, estimated about  $10^4$  years for Pluto and other KBOs, Triton, and Titan. These values for the nitrogen ice are one order of magnitude lower than that found by Vasconcelos et al. (2017b) in the energetic processing of  $\text{N}_2:\text{CH}_4$  (19:1) ices employing the same radiation sources. This indicates that the sample constituents of this experiment ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) have a lower effect in the reaction pathways compared to the  $\text{N}_2$  ice containing methane, competing less in the production of daughter species, which accelerates nitrogen destruction. These results are of great interest for observations of ion-irradiated ices (pure or mixed) on frozen surfaces or icy moons in the SS.

## 6. Conclusions

In this work, a laboratory simulation of the ion irradiation of an ice mixture of  $\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2$  (98.2: 1.5: 0.2: 0.1) at 16 K was studied. The oxygen projectiles (15.7 MeV  $^{16}\text{O}^{+5}$ ) used in this work are important components of space radiation (e.g. GCR, solar wind, and magnetospheric particles), and  $\text{N}_2$ -rich ices are common in the astrophysical environment (e.g. frozen moons and icy objects of the outer Solar System). The experimental main conclusions are listed below:

Please do not adjust margins

The experiments indicated the formation of azide radical ( $N_3$ ), nitrogen oxides, such as NO,  $NO_2$ , and  $N_2O$ , as well as the production of CO, HNCO, OCN. Such species can exist in significant quantities on the surfaces and/or atmosphere of satellites and icy bodies on such environments of the SS. The most abundant daughter species produced was the azide radical ( $N_3$ ).

The values determined for the effective dissociation cross section of parent species ( $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ , and  $CO_2$ ), and the average value for the effective formation cross sections of their daughter species were about  $10^{-13} \text{ cm}^2$  and  $10^{-12} \text{ cm}^2$ , respectively.

The half-life of nitrogen, water, ammonium, and carbon dioxide ices in the presence of medium mass cosmic rays and energetic solar

particles extrapolated to Titan, Triton, Pluto and other KBOs was, in average, estimated around  $10^4$  years.

The measured destruction yield of nitrogen ice in the chemical equilibrium was about  $9.8 \times 10^5$  molecules/impact. For  $N_3$ , the most abundant daughter species produced, formation yield in such chemical equilibrium was  $1.1 \times 10^5$  molecules/impact. This parameter can be used to estimate the amount of molecular species desorbed from the icy surfaces that are constantly being incorporated to the gaseous atmosphere in the vicinity of these astronomical bodies due to the presence of galactic cosmic rays and energetic particles.

The results reveal that species such as HNCO, OCN, NO, and  $N_2O$  in cold astronomical objects may have their abundance after  $10^4$

**Table 8.** Estimated half-life  $t_{1/2}$  of  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ , and  $CO_2$  ices studied in this work extrapolated to the ionizing radiation field similar to icy bodies in the outer Solar System.

Environments	$N_2$	$H_2O$	$^a NH_3$	$^b CO_2$
Titan	$1.0 \pm 0.2 \times 10^5$	$6.9 \pm 1.3 \times 10^4$	$9.6 \pm 1.9 \times 10^4$	$7.8 \pm 1.5 \times 10^4$
Triton	$8.9 \pm 1.7 \times 10^4$	$5.9 \pm 1.1 \times 10^4$	$8.2 \pm 1.6 \times 10^4$	$6.8 \pm 1.3 \times 10^4$
Pluto and other KBOs at $\sim 40$ UA	$8.0 \pm 1.6 \times 10^4$	$5.4 \pm 1.0 \times 10^4$	$7.4 \pm 1.4 \times 10^4$	$6.1 \pm 1.2 \times 10^4$

<sup>a</sup>  $NH_3$  species was not confirmed in Triton and Pluto.

<sup>b</sup>  $CO_2$  species was not confirmed in Pluto.

million years estimated between  $\sim 1 \times 10^{16}$  and  $\sim 3 \times 10^{18}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$ , complementing the results of Vasconcelos et al. (2017), which estimated the abundance of hydrocarbons (e.g.  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ , and others) in Titan, Triton, Pluto and other KBOs from the ion irradiation of pure and amorphous  $CH_4$  ice.

This work reinforces the idea that such physicochemical processes triggered by medium mass cosmic rays, solar wind and magnetospheric particles in nitrogen-rich ices may play an important role in the formation of molecules (including pre-biotic species precursors such as amino acids and other "CHON" molecules) in very cold astrophysical environments, such as those in the outer region of Solar System.

### Acknowledgments

The authors acknowledge the agencies FVE/UNIVAP, CNPq, FAPESP (projects JP 2009/18304-0, DR 2013/07657-5), CAPES-Cofecub (569/2007) and INCT-A. The authors also acknowledge the staff of CIMAP and GANIL for their invaluable support.

### References

- D. P. Cruikshank, T. L. Roush, T. C. Owen, T. R. Geballe, C. de Bergh, B. Schmitt, R. H. Brown and M. J. Bartholomew, *Science*, 1993, **261**, 742.
- M. E. Brown, C. A. Trujillo and D. L. Rabinowitz, *Astrophys. J.*, 2005, **635**, L97.
- R. V. Yelle, D. F. Strobell, E. Lellouch and D. Gautier, in *Huygens: Science, Payload, and Mission*, ESA Publication SP-1177, European Space Agency, Noordwijk, The Netherlands, 1997.
- R. E. Samuelson, N. R. Nath and A. Borysow, *Planet. Space. Sci.*, 1997, **45**, 959.
- T. C. Owen, T. L. Roush, D. P. Cruikshank, J. L. Elliot, L. A. Young, C. de Bergh, B. Schmitt, T. R. Geballe, R. H. Brown and M. J. Bartholomew, *Science*, 1993, **261**, 745.

- W. M. Grundy, R. P. Binzel, B. J. Buratti, J. C. Cook, D. P. Cruikshank, C. M. Dalle Ore, A. M. Earle, K. Ennico, C. J. A. Howett, A. W. Lunsford, C. B. Olkin, A. H. Parker, S. Philippe, S. Protospapa, E. Quirico, D. C. Reuter, B. Schmitt, K. N. Singer, A. J. Verbiscer, R. A. Beyer, M. W. Buie, A. F. Cheng, D. E. Jennings, I. R. Linscott, J. Wm. Parker, P. M. Schenk, J. R. Spencer, J. A. Stansberry, S. A. Stern, H. B. Throop, C. C. C. Tsang, H. A. Weaver, G. E. Weigle II and L. A. Young, *Science*, 2016, **351**, aad9189.

- M. H. Moore, R. F. Ferrante, R. L. Hudson and J. N. Stone, *Icarus*, 2007, **190**, 260.

- A. Coustenis, B. Bézard and D. Gautier, *Icarus*, 1989, **80**, 54.

- J. H. Waite, W. S. Lewis, W. T. Kasprzak, V. G. Anicich, B. P. Block, T. E. Cravens, G. G. F. Fletcher, W.-H. Ip, J. G. Luhmann, R. L. McNutt, H. B. Niemann, J. K. Parejko, J. E. Richards, R. L. Thorpe, E. M. Walter and R. V. Yelle, *Space Science Reviews*, 2004, **114**, 113.

- V. A. Krasnopolsky and D. P. Cruikshank, *J. Geophys. Res.*, 1999, **104**, 21979.

- P. Ehrenfreund, W. Irvine, L. Becker, J. Blank, J. R. Brucato, L. Colangeli, S. Derenne, D. Despois, A. Dutrey, H. Fraaije, A. Lazcano, T. Owen and F. Robert, *Rep. Prog. Phys.*, 2002, **65**, 1427.

- A. L. F. de Barros, V. Bordalo, E. Seperuelo Duarte, E. F. da Silveira, A. Domaracka, H. Rothard and P. Boduch, *Astron. Astrophys.*, 2011, **531**, A160.

- C. F. Mejía, A. L. F. de Barros, V. Bordalo, E. F. da Silveira, P. Boduch, A. Domaracka and H. Rothard, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2013, **433**, 2368.

- P. Boduch, A. Domaracka, D. Fulvio, T. Langlinay, X. Y. Lv, M. E. Palumbo, H. Rothard and G. Strazzulla, *Astron. Astrophys.*, 2012, **544**, A30.

- P. Boduch, E. Dartois, A. L. F. de Barros, E. F. da Silveira, A. Domaracka, X. Y. Lv, M. E. Palumbo, S. Pilling, H. Rothard, E. Seperuelo Duarte and G. Strazzulla, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2015, **629**, 012008.

- X. Y. Lv, A. L. F. de Barros, P. Boduch, V. Bordalo, E. F. da Silveira, A. Domaracka, D. Fulvio, C. A. Hunniford, T. Langlinay, N. J. Mason, R.

Please do not adjust margins

Journal Name

ARTICLE

- W. McCullough, M. E. Palumbo, S. Pilling, H. Rothard and G. Strazzulla, *Astron. Astrophys.*, 2012, **546**, A81.
- 17 S. Pilling, E. Seperuelo Duarte, A. Domaracka, H. Rothard, P. Boduch and E. F. da Silveira, *Astron. Astrophys.*, 2010b, **523**, A77.
- 18 C. Ennis, H. Yuan, S. J. Sibener and R. I. Kaiser, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 17870.
- 19 P. A. Gerakines and R. L. Hudson, *Astrophys. J. Lett.*, 2015, **805**, L20.
- 20 M. E. Palumbo, *Astron. Astrophys.*, 2006, **453**, 903.
- 21 M. Famá, M. J. Loeffler, U. Raut and R. A. Baragiola, *Icarus*, 2010, **207**, 314.
- 22 S. Pilling, E. Seperuelo Duarte, E. F. da Silveira, E. Balanzat, H. Rothard, A. Domaracka and P. Boduch, *Astron. Astrophys.*, 2010a, **509**, A87.
- 23 E. Dartois, B. Augé, P. Boduch, R. Brunetto, M. Chabot, A. Domaracka, J. J. Ding, O. Kamalou, X. Y. Lv, H. Rothard, E. F. Da Silveira and J. C. Thomas, *Astron. Astrophys.*, 2015, **576**, A125
- 24 E. Seperuelo Duarte, P. Boduch, H. Rothard, T. Been, E. Dartois, L. S. Farenzena and E. F. da Silveira, *Astron. Astrophys.*, 2009, **502**, 599.
- 25 S. Pilling, E. Seperuelo Duarte, A. Domaracka, H. Rothard, P. Boduch and E. F. da Silveira, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 15755.
- 26 R. Brunetto, G. Caniglia, G. A. Baratta and M. E. Palumbo, *Astrophys. J.*, 2008, **686**, 1480.
- 27 M. Á Satorre, M. Domingo, C. Millán, R. Luna, R. Vilaplana and C. Santonja, *Planet. Space Sci.*, 2008, **56**, 1748.
- 28 J. F. Ziegler, J. P. Biersack and M. D. Ziegler, Stopping and Range of Ions in Matter – SRIM, Chester, Maryland, 2008.
- 29 G. A. Baratta, G. Leto and M. E. Palumbo, *Astron. Astrophys.*, 2002, **384**, 343.
- 30 M. Moore and R. L. Hudson, *Icarus*, 2003, **161**, 486.
- 31 P. A. Gerakines, W. A. Schutte and P. Ehrenfreund, *Astron. Astrophys.*, 1996, **312**, 289.
- 32 C. J. Bennett, C. S. Jamieson, Y. Osamura and R. I. Kaiser, *Astrophys. J.*, 2006, **653**, 792.
- 33 R. I. Kaiser and K. Roessler, *Astrophys. J.*, 1998, **503**, 959.
- 34 Y. S. Kim, C. J. Bennett, Li-Hsieh Chen, K. O' Brien and R. I. Kaiser, *Astrophys. J.*, 2010, **711**, 744.
- 35 Comeford J. J. and Gould J. H., *J. Mol. Spectrosc.*, 1960, **5**, 474.
- 36 R. L. Hudson, R. F. Ferrante and M. H. Moore, *Icarus*, 2014a, **228**, 276.
- 37 M. H. Moore and R. L. Hudson, *Icarus*, 1998, **135**, 518.
- 38 E. Gallinella and B. Cadioli, *Vib. Spectrosc.*, 1997, **13**, 163.
- 39 C. J. Bennett and R. I. Kaiser, *Astrophys. J.*, 2007, **660**, 1289.
- 40 E. Seperuelo Duarte, A. Domaracka, P. Boduch, H. Rothard, E. Dartois and E. F. da Silveira, *Astron. Astrophys.*, 2010, **512**, A71.
- 41 R. L. Hudson, P. A. Gerakines and M. H. Moore, *Icarus*, 2014b, **243**, 148.
- 42 A. Bergantini, S. Pilling, B. G. Nair, N. J. Mason and H. J. Fraser, *Astron. Astrophys.*, 2014, **570**, A120.
- 43 F. A. Vasconcelos, unpublished work.
- 44 M. L. Cable, S. M. H. Hörst, R. Hodyss, P. M. Beauchamp, M. A. Smith, P. A. Willis, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1882.
- 45 J. H. Waite Jr., D. T. Young, T. E. Cravens, A. J. Coates, F. J. Crary, B. Magee and J. Westlake, *Science*, 2007, **316**, 870.
- 46 A. Coustenis, A. Salama, B. Schulz, S. Ott, E. Lellouch, Th. Encrenaz, D. Gautier and H. Feuchtgruber, *Icarus*, 2003, **161**, 383.
- 47 T. Sasaki, A. Kanno, M. Ishiguro, D. Kinoshita and R. Nakamura, *Astrophys. J.*, 2005, **618**, L57.
- 48 M. E. Brown, K. M. Barkume, G. A. Blake, E. L. Schaller, D. L. Rabinowitz, H. G. Roe and C. A. Trujillo, *Astrophys. J.*, 2007, **133**, 284.
- 49 M. J. Mumma, M. A. DiSanti, N. Dello Russo, M. Fomenkova, K. MageeSauer, C. D. Kaminski, and D. X. Xie, *Science*, 1996, **272**, 1310.
- 50 T. Y. Brooke, A. T. Tokunaga, H. A. Weaver, J. Crovisier, D. Bockelée-Morvan and D. Crisp, *Nature*, 1996, **383**, 606.
- 51 F. Goesmann, H. Rosenbauer, J. H. Bredehöft, M. Cabane, P. Ehrenfreund, T. Gautier, C. Giri, H. Krüger, L. Le Roy, A. J. MacDermott, S. McKenna-Lawlor, U. J. Meierhenrich, G. M. Muñoz Caro, F. Raulin, R. Roll, A. Steele, H. Steininger, R. Sternberg, C. Szopa, W. Thiemann and S. Ulamec, *Science*, 2015, **349**, aab089.
- 52 L. Le Roy, K. Altwegg, H. Balsiger, J. –J. Berthelier, A. Bieler, C. Briois, U. Calmonte, M. R. Combi, J. De Keyser, F. Dhooche, B. Fiethe, S. A. Fuselier, S. Gasc, T. I. Gombosi, M. Hässig, A. Jäckel, M. Rubin and C. –Y. Tzou, *Astron. Astrophys.*, 2015, **583**, A1.

Please do not adjust margins

**APÊNDICE D: PRODUCTION OF N<sub>3</sub> FROM IRRADIATION OF THE N<sub>2</sub>-RICH ICES USING  
SOFT X-RAYS AND COSMIC RAYS ANALOG**



**Production of N<sub>3</sub> from irradiation of the N<sub>2</sub>-rich ices using soft X-rays and cosmic rays analog**

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 177.183.8.219

This content was downloaded on 28/09/2015 at 17:23

Please note that [terms and conditions apply](#).

**Production of N<sub>3</sub> from irradiation of the N<sub>2</sub>-rich ices using soft X-rays and cosmic rays analog**Fredson de Araujo Vasconcelos \*<sup>1</sup>, Sergio Pilling \*<sup>2</sup>

\* Research and development institute (IP&amp;D), Universidade do Vale do Paraíba - UNIVAP, Sao Jose dos Campos-SP/Brazil

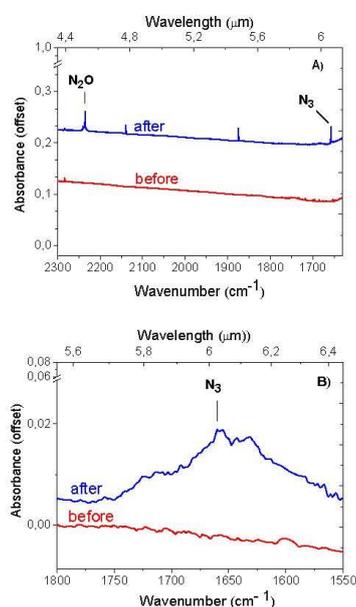
**Synopsis** N<sub>2</sub>-rich ices may exist in various environments in the solar system and interstellar medium. These ices are exposed to ultraviolet photons and cosmic rays, which may cause changes in the molecular structure, thus leading to formation of new species. In this study we investigated experimentally the production of N<sub>3</sub> from the irradiation of N<sub>2</sub>-rich ices, using soft X-rays and cosmic rays analog. The results of the experiments using these sources of radiation showed that the azide radical, N<sub>3</sub>, was observed in ices that have been bombarded by ions and in those that have been photolyzed (range of vacuum ultraviolet and soft X-rays).

Astrophysical ices are constantly processed by ionizing agents that may be in the form of radiation or particles (ions, x-rays and gamma, photons, electrons, neutrons). Significant amounts of molecular nitrogen (N<sub>2</sub>) are found in the constitution of some of these ices. The ionizing agents deposit high doses of energy on the ice, inducing changes in their structures and a series of chemical reactions that can be verified in the laboratory. The result is the appearance of various molecular species.

In this study we investigated experimentally the production of N<sub>3</sub> from the irradiation of N<sub>2</sub>-rich ices, using soft X-rays and cosmic rays analog.

The experiments with ions were performed in the Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) located at Caen, France. For photons (range of vacuum ultraviolet and soft X-rays), the experiments have been performed using a high vacuum portable chamber from the Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia (LASA/UNIVAP) coupled to the the Brazilian Synchrotron Light Source (LNS) located at Campinas, Brazil.

The results indicate that during the sample processing by radiation, the infrared spectra have presented several daughter species, including the N<sub>3</sub> (1657 cm<sup>-1</sup>). This band of N<sub>3</sub> also was identified elsewhere [1], which showed that the irradiation of solid N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>-rich ices with 0.8 MeV protons produces the N<sub>3</sub>(azide) radical. In the experiment employing ions the species N<sub>2</sub>O was also observed (2235 cm<sup>-1</sup>) due to the implantation of Oxygen atoms in the frozen sample. The destruction cross section of the parental species was determined, as well as, the formation cross section of N<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O. Details of this works is given elsewhere [2].



**Figure 1.** A) Infrared spectra of the N<sub>2</sub>-rich ices at 16 K before (*lower*) and after (*upper*) irradiation using ions. The vibration 2235 cm<sup>-1</sup> corresponds to the N<sub>2</sub>O. B) Infrared spectra of the N<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> ice at 12 K before (*lower*) and after (*upper*) irradiation using photons (vacuum ultraviolet and soft X-rays). Other peaks in the infrared spectros are associated with other molecules.

**References**

- [1] R.L. Hudson & M.H. Moore 2002 *Astrophys. J.* 568, 1095–1099.  
[2] F. A. Vasconcelos et al 2015 *A&A* (in preparation).

<sup>1</sup>E-mail: fred.vasco@hotmail.com <sup>2</sup>E-mail: sergiopilling@yahoo.com.br

**APÊNDICE E: TRIGGERING PHOTOCHEMICAL PROCESSES IN FROZEN  
EXTRATERRESTRIAL WORLDS BY SOFT X-RAYS**

**IOP**science

[iopscience.iop.org](http://iopscience.iop.org)

[Home](#) [Search](#) [Collections](#) [Journals](#) [About](#) [Contact us](#) [My IOPscience](#)

**Triggering photochemical processes in frozen extraterrestrial worlds by soft X-rays**

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 177.183.0.10

This content was downloaded on 25/05/2017 at 13:19

Please note that [terms and conditions apply](#).

## Triggering photochemical processes in frozen extraterrestrial worlds by soft X-rays

Sergio Pilling<sup>\*1</sup>, Alexandre Bergantini<sup>\*</sup>, Fredson A. Vasconcelos<sup>\*</sup>, Will R. M. Rocha<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia (LASA), Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento (IP&D), Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), São Jose dos Campos, Brazil

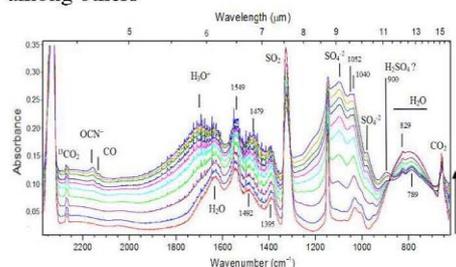
**Synopsis** We presents and experimental investigation on the effects produced by broad band soft X-rays (combined with a small fraction of vacuum ultra violet photons and possibly secondary electrons) on the surface of three moons of giant planets: Europa, Titan and Enceladus. Such environments are constantly exposed to space ionizing agents (UV and soft X-rays photons, electrons and ions) allowing photodissociation processes, surface photochemistry and prebiotic chemistry. The processing of such spatial ices have promoted an enhancement in the chemical complexity, similar what may have happened in the early earth triggering the arising of life.

In this work, we investigate the effects produced mainly by broad band soft X-rays (and X-ray-induced secondary electrons) in ice mixtures that simulates the surface of three moons of giant planets: Europa, Titan and Enceladus. Such environments are constantly exposed to space ionizing agents (UV and soft X-rays photons, electrons and ions) allowing photodissociation processes, surface photochemistry and prebiotic chemistry.

The experiments have been performed using a high vacuum portable chamber from the Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia (LASA/UNIVAP) coupled to the SGM beamline in the Brazilian Synchrotron Light Source (LNLS) at Campinas, Brazil. The beamline was operated in off-focus and white beam mode, which produces a wide band spectral range of photons, mainly from 6 eV up to 2000 eV, with the total average flux at the sample of about  $1E14$  photons  $cm^{-2} s^{-1}$ .

Briefly, the samples were produced by the adsorption of a gaseous mixture at 12 K and following by slowly heating to the temperatures in which the irradiation occur, simulating this way the frozen surface of an specific moon of a given giant planet: a)  $H_2O:CO_2:NH_3:SO_2$  (10:1:1:1) at 90 K for Europa, moon of Jupiter; b)  $N_2:CH_4$  (19:1) at 12 K for Titan, moon of Saturn, and c)  $(H_2O:CO_2:CH_4:NH_3)$  (10:1:1:1) at 80 K for Enceladus, another moon of Saturn. For experiment b, we simulate the effect of incoming radiation in the aerosols in the upper atmosphere of Titan. *In-situ* sample analyses were performed by Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer. Complete experimental description is given elsewhere [1].

The spectral analysis of the processed samples shows several new bands associated with the formation of organic molecules, including nitriles, hydrocarbons, acids and other organic compounds. The dissociation cross sections of parental species were in the order of  $10^{-18}$ - $10^{-19}$   $cm^2$ . Half-lives of the parental species extrapolated to the astrophysical scenario was determined. In case of Europa's experiment, we observe the presence of  $H_2O_2$ ,  $H_3O^+$ ,  $SO_3$ ,  $CO$ , and  $OCN$  among the new species produced. For the experiment simulation aerosols in Titan, we identify the formation of  $HCN$ ,  $HNC$ ,  $CCCN$ ,  $NH_3$  and  $C_2H_2$ . Such molecules possibly will be deposited into the ground and increase the chemical complexity of the surface with time. The irradiation of Enceladus like surface shows as daughter species,  $OCN$ ,  $H_2CO$  and  $CO$  among others



**Figure 1.** Evolution of IR spectrum of the simulated Europa's surface at 90 K during the irradiation. Bottommost curve is the unirradiated spectrum. Adapted from [1].

### References

- [1] Pilling S. & Bergantini A., 2015, *MNRAS*, *Submitted*.

<sup>1</sup>E-mail: [sergiopilling@pq.cnpq.br](mailto:sergiopilling@pq.cnpq.br)