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

FABRICIO MOREIRA FREITAS

ESTUDO DO GELO DE METANOL BOMBARDEADO POR AGENTES IONIZANTES EM AMBIENTES ASTROFÍSICOS SIMULADOS EM LABORATÓRIO

São José dos Campos, SP 2018

FABRICIO MOREIRA FREITAS

ESTUDO DO GELO DE METANOL BOMBARDEADO POR AGENTES IONIZANTES EM AMBIENTES ASTROFÍSICOS SIMULADOS EM LABORATÓRIO

Dissertação de mestrado 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 Mestre em Física e Astronomia.

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





TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Freitas, Fabricio Moreira

Estudo do gelo de metanol bombardeado por agentes ionizantes em ambientes astrofísicos simulados em laboratório / Fabricio Moreira Freitas; orientador, Sergio Pilling Guapyassu de Oliveira. - São José dos Campos, SP, 2018. 1 CD-ROM, 81 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - 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. 3. Astrofísica. 4. Elétrons Rápidos. 5. Gelos Astrofísicos. I. Oliveira, Sergio Pilling Guapyassu de, orient. II. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia. III. Título.

Eu, Fabricio Moreira Freitas, 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, 17 de Abril de 2018.

Autor(a) da Obra

Data da defesa: <u>28,02,18</u>





FABRICIO MOREIRA FREITAS

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, do Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba - Univap, pela seguinte banca examinadora:

PROF. DR. ARIAN OJEDA GONZÁLEZ	
PROF. DR. SERGIO PILLING GUAPYASSU DE OLIVEIRA	200
PROF.ª DR.ª DIANA PAULA DE PINHO ANDRADE - OV-UFRJ PAndrade.	
PROF.ª DR.ª CLAUDIA VILEGA RODRIGUES - INPE	

Prof. Dr. Leandro José Raniero Diretor do IP&D – Univap

São José dos Campos, 28 de Fevereiro de 2018.

Av. Shishima Hifumi, 2911 - 12244-000 São José dos Campos – SP www.univap.br

"Tudo posso naquele que me fortalece"

Filipenses 4, 13.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me permitir trilhar pelos caminhos do desenvolvimento acadêmico ao longo da vida. Aos meus pais (Margarida e Ubiratan) pela minha educação e formação fundamental. Aos meus irmãos (Ramandro e Maristela), minha esposa (Claudia Marielle) e a todos os familiares pela compreensão nas minhas ausências e pelo apoio incondicional nessa jornada. Também a amigos como o professor Rafael Lopes Prianti e outros que me ajudaram direta ou indiretamente ao longo desses dois anos, além do Rafael Dias Escobar e os demais músicos da Banda Vivacce (onde toco trompete) pela compreensão sobre minhas ausências em ensaios para dar atenção a essa formação.

Agradeço ao meu orientador, doutor Sérgio Pilling Guapyassú de Oliveira, pelos conselhos, sugestões e encaminhamentos que tornaram possível a conclusão do presente estudo. A todos os integrantes da banca de qualificação (doutor Arian Ojeda González, doutora Ângela Cristina Krabbe, doutora Claudia Vilega Rodrigues e doutor Will Robson Monteiro Rocha) pelas ricas contribuições que fizeram com que a dissertação fosse corrigida e desenvolvida. Ainda a colaboração dos meus colegas do LASA e em especial ao doutorando Victor de Souza Bonfim por suas contribuições sobre os softwares Origin e Omnic, além do apoio em artigos desenvolvidos neste período.

Por último, mas não menos importante, agradeço o apoio financeiro das agências FAPESP (2009-18304-0), FINEP, CAPES e CNPQ (473772 / 2013-2). Deixo, também, um agradecimento especial a FVE / Univap, onde me tornei funcionário, pelo apoio recebido nessa pós-graduação.

RESUMO

Este trabalho trata do gelo de metanol e seu comportamento quando bombardeado por dois agentes ionizantes distintos: raios-X moles e elétrons rápidos. Metanol (CH₃OH) é uma das mais abundantes moléculas orgânicas em vários locais do meio interplanetário e do meio interestelar. A análise da molécula é realizada através de espectros no infravermelho (IR) em gelos astrofísicos simulados em laboratório. A partir dos dados foi feita uma investigação experimental e teórica sobre a formação das moléculas de CO₂, CO, H₂O e CH₄ durante a fotólise / eletrólise de gelo de CH_3OH . Os experimentos foram realizados utilizando uma câmara portátil de alto vácuo do Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia (LASA/UNIVAP) acoplada à linha de luz de monocromador de grade esférica (SGM) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, Brasil e no próprio LASA em São José dos Campos. Os espectros em infravermelho da amostra irradiada com raios-X moles (6 a 2000 eV) apresentaram a formação de CO₂, CO, H₂O e CH₄, cujas seções de choque de formação experimental foram determinadas em 3,0 x 10^{-19} cm², em 4,1 x 10^{-19} cm², em 4,1 x 10^{-19} cm², em 9,7 x 10^{-19} cm² e em 1,7 x 10^{-18} cm² respectivamente. Já a seção de choque efetiva de destruição de CH₃OH foi de 1,6 x10⁻¹⁸ cm². O rendimento de fotodessorção (limite superior) induzido por raios-X na amostra foi também calculado, 0,50 moléculas fóton⁻¹. Os espectros em infravermelho da amostra irradiada com elétrons rápidos (1 keV) apresentaram a formação das mesmas moléculas filhas CO₂, CO, H₂O e CH₄, cujas seções de choque de formação experimental foram determinadas em 3,1 x 10^{-18} cm², em 2,6 x 10^{-18} cm², em 4,1 x 10^{-19} cm² e em 7,4 x 10^{-20} cm² respectivamente. Já a seção de choque efetiva de destruição de CH₃OH foi de 1,1 x 10⁻¹⁹ cm². O rendimento de eletrodessorção (limite superior) induzido por elétrons rápidos (1 keV) na amostra foi também calculado, 0,23 moléculas elétron⁻¹. Os espectros em infravermelho da amostra irradiada com elétrons rápidos (5 keV) apresentaram a formação das mesmas moléculas filhas dos dois casos anteriores, cujas seções de choque de formação experimental foram determinadas em 1,2 x 10^{-17} cm² para o CO₂, em 8,2 x 10^{-18} cm² para o CO, em 5,8 x 10^{-18} cm² para o H₂O e em 1,3 x 10^{-18} cm² para o CH₄. Já a seção de choque efetiva de destruição de CH₃OH foi de 3,4 x10⁻¹⁹ cm². O rendimento de eletrodessorção (limite superior) induzido por elétrons rápidos (5 keV) na amostra foi calculado, 0,20 moléculas elétron⁻¹.

Também, através deste trabalho, foi possível determinar a abundância percentual de cada espécie após o equilíbrio químico (EBR%) e a abundância percentual de cada espécie filha determinada após o equilíbrio químico do sistema ser atingido (EBRd%). Os valores de EBR% obtidos foram: para moléculas irradiadas com raios-X moles temos CH₃OH (19,3%), CO₂ (3,2 %), CO (11,2%), H₂O (57,1%) e CH₄ (9,2%); para moléculas irradiadas com elétrons rápidos (1 keV) temos CH₃OH (17,6%), CO₂ (3,4 %), CO (9,5%), H₂O (56,1%) e CH₄ (13,4%); para moléculas irradiadas com elétrons rápidos (5 keV) temos CH₃OH (30,8%), CO₂ (1,4 %), CO (10,3%), H₂O (55,9%) e CH₄ (1,6%). Essas informações foram responsáveis por comparações com o cenário astrofísico atual.

Palavras-chave: Astroquímica experimental; Astrofísica; Raios-X; Elétrons Rápidos; Gelos Astrofísicos; Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).

STUDY OF METHANOL ICE BOMBARDED BY IONIZING AGENTS IN ASTROPHYSICAL ENVIRONMENTS SIMULATED IN LABORATORY

ABSTRACT

This work deals with methanol ice and its behaviour when bombarded by two distinct ionizing agents: soft X-rays and fast electrons. Methanol (CH₃OH) is one of the most abundant molecules in various locations of interstellar and interplanetary medium. The analysis of the molecule is performed through infrared (IR) spectra in astrophysical ices simulated on laboratory. From the data, an experimental and theoretical investigation was made about the formation of CO₂, CO, H₂O e CH₄ molecules during the photolysis / eletrolyses of CH₃OH ice. The experiments were conducted using a portable high vacuum chamber of the Astrochemistry lab and Astrobiology (LASA/UNIVAP) attached to the light of spherical grid monochromator (SGM) at the national laboratory of Synchrotron Light (LNLS) in Campinas, Brazil and at LASA itself in São José dos Campos. The infrared spectra of the irradiated sample with soft X-rays (6 to 2000 eV) showed the formation of CO₂, CO, H₂O e CH₄, whose cross section of experimental training were determined in 3.0×10^{-19} cm², 4.1 x 10^{-19} cm², 9.7 x 10^{-19} cm² and 1.7 x 10^{-18} cm² respectively. Already the effective shock destruction of CH₃OH was 1.6 x 10⁻¹⁸ cm². The X-ray induced (upper limit) photodessoration yield in the sample was also calculated, of 0.50 molecules photon⁻¹. The infrared spectra of the irradiated sample with fast electrons (1 keV) showed the formation of same daughter species CO₂, CO, H₂O e CH₄, whose cross section of experimental training were determined in 3.1×10^{-18} cm², 2.6 x 10^{-18} cm², 4.1 x 10^{-19} cm² and 7.4 x 10^{-20} cm² respectively. Already the effective shock destruction of CH₃OH was 1.1×10^{-19} cm². The electron (1 keV) induced (upper limit) electrodessoration yield in the sample was also calculated, of 0.23 molecules electron⁻¹. The infrared spectra of the irradiated sample with fast electrons (5 keV) showed the formation of same daughter species of the two previous cases, whose cross section of experimental training were determined in 1.2×10^{-17} cm² for CO₂, 8.2 x 10^{-18} cm² for CO, 5.8 x 10^{-18} cm² for H₂O and 1.3 x 10^{-18} cm² for CH₄. Already the effective shock destruction of CH₃OH was 3.4 x 10^{-19} cm². The electron (5 keV) induced (upper limit) electrodessoration yield in the sample was also calculated, of 0.20 molecules electron⁻¹.

Also, through this work, it was possible to determine the percentage equilibrium branching ratio (EBR%) of each species after the chemical balance of system and the percentage of equilibrium branching ratio for daughter species only (EBRd%) also reached after the chemical balance of system. The values of EBR% obtained were: for molecules irradiated with soft X-rays - CH₃OH (19.3%), CO₂ (3.2 %), CO (11.2%), H₂O (57.1%) e CH₄ (9.2%); for molecules irradiated with fast electrons (1 keV) - CH₃OH (17.6%), CO₂ (3.4 %), CO (9.5%), H₂O (56.1%) e CH₄ (13.4%) and for molecules irradiated with fast electrons (5 keV) - CH₃OH (30.8%), CO₂ (1.4 %), CO (10.3%), H₂O (55.9%) e CH₄ (1.6%). This information was responsible for comparisons with the current astrophysical scenario.

Keywords: Experimental astrochemistry; Astrophysics; Soft X-rays; Fast electrons; Astrophysical Ices; Infrared Spectroscopy (FTIR).

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico 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 HI – Hidrogênio atômico INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais IR – Infrared LASA - Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron MI – Meio Interestelar NASA - National Aeronautics and Space Administration SGM – Spherical Grating Monocramator UA – Unidade Astronômica UNIVAP - Universidade do Vale do Paraíba

LISTA DE FIGURA

Figura 1 - a) Pilares da Criação e b) Nebulosa de Orion, ambos fotografados pelo Hubble. As regiões indicadas pelas setas correspondem a locais onde que apresentam campos de radiação intensos próximos a estrelas jovens e quentes. Na figura "b" fica destacado o a17 Figura 2 - Imagens de protoestrelas na nuvem de Órion com discos de matéria (discos de Figura 3 - Processos físicos e químicos que ocorrem no disco protoplanetário. O disco possui uma região livre de poeira (verde), dominada por gás e outra combinada de poeira e gás, limitada pela temperatura de sublimação da poeira.....19 Figura 4 - Compilação do campo de radiação interestelar desde a faixa de rádio até os raios gama. (A) Radiação rádio integrada. (B) Radiação cósmica de fundo, com temperatura de 2,7 K. (C) Radiação infravermelha, incluindo contribuições Galácticas e Extragalácticas, com a maior componente devido a emissão térmica de gelos astrofísicos. (D) Radiação ultravioleta integrada, com corte em $\Box = 3,29$. 10^{15} Hz. (E) Radiação difusa de alta energia, incluindo Figura 5 - Processos de Evolução dos Gelos Astrofísicos em nuvens densas......21 Figura 6 - Representação gráfica de um gelo astrofísico típico no meio interestelar......22 Figura 7 - Exemplos de linhas rotacionais de moléculas (metanol e outras espécies) presentes na nebulosa Orion KL obtidas com o telescópio espacial Herschel / HIFI......24 Figura 8 - Primeira detecção de metanol no gás circunstelar de uma protoestrela medido com o radiotelescópio ALMA na extensão de 317 GHz......24 Figura 9 - Exemplo da presença da banda do metanol na fase sólida em 3.53 micrometros (seta) em objetos jovens embebidos nos complexos de nuvens moleculares Serpente e Camaleão (pontos pretos) e sua comparação com espectros de gelos de metanol puro e misturados feitos em laboratório (linhas verde e vermelha)......25 Figura 10 - -a) Exemplo da detecção do metanol (ver seta) entre outros gases liberados no rastro do cometa 67P / Churyumov-Gerasimenko medidos com a sonda espacial Rosetta. b) Ilustração do sobrevoo da sonda Rosetta detectando moléculas no espaço na vizinhança do Figura 11 - a) Mapa da emissão de metanol em rádio no coma do cometa classificado como C/2012 K1 (PanSTARRS). Cores indicam abundância (densidade de coluna) desta espécie química. b) e c) Diagramas rotacionais e linhas do metanol no cometa detectados com o Figura 12 - Gráfico de comparação composicional das moléculas (metanol indicado com seta) presentes nos cometas nas proximidades de Júpiter. Abundâncias relativas a molécula H₂O são indicadas para seis espécies captadas através de espectroscopia de infravermelho......27

Figura 13 - As abundâncias para muitas das espécies observadas por IR e rádio são mostradas em porcentagem em relação à água. Metanol e metano indicadas com setas vermelha e azul

Figura 16 - Espectro do metanol puro na fase gasosa. Figura em detalhe mostra a região do espectro contendo as bandas de estiramento O-H e C- H_3 do metanol para as condições: a) estado líquido; b) matriz de argônio a 45 K; c) fase gasosa e d) matriz de argônio a 10 K.

Figura 28 - Espectros do gelo de metanol virgem e irradiado (em diferentes fluências) com elétrons rápidos (1 keV) obtidos no LASA / UNIVAP. Espécies filhas destacadas em azul. .48

Figura 31 - Espectros do gelo de metanol virgem e irradiado (em diferentes fluências) com elétrons rápidos (5 keV) obtidos no LASA / UNIVAP. Espécies filhas destacadas em azul. .50

Figura 33 - Gráfico da evolução da densidade de coluna das espécies filhas do metanol irradiado com elétrons rápidos (5 keV) indicados em função da fluência de elétrons......51

Figura 37 - Gráfico da evolução numérica da abundância das espécies filhas do metanol irradiado com raios-X moles indicados através da diferença entre densidades de coluna em

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Propriedades físicas do meio interestelar. Estão indicados os componentes (coluna 1), a fração de volume (coluna 2), a escala de tamanho (coluna 3), as temperaturas (coluna 4), as densidades (coluna 5) e o estado do hidrogênio (coluna 6)
Tabela 2 - Abundâncias moleculares comparadas a molécula de H2O em Gelos Astrofísicos.
Tabela 3 - Principais modos vibracionais, números de onda, comprimentos de onda e forçasde banda em centímetros por molécula do metanol em fase sólida a 10 K
Tabela 4 - Fluxo Integrado de Fótons e Fluxo de Energia em diferentes intervalos de energiafotônica, com a faixa considerada para calcular a fluência em destaque
Tabela 5 - Parâmetros dos feixes de elétrons utilizados nos experimentos40
Tabela 6 - Parâmetros físico-químicos das amostras utilizados nos experimentos41
Tabela 7 - Espécies filhas, números de onda, comprimentos de onda e forças de banda em centímetros molécula ⁻¹ de cada modo vibracional das espécies filhas geradas após a seção de choque de formação para a temperatura de 12 K
Tabela 8 - Seções de choque efetivas de destruição do gelo de metanol puro a 12 K irradiado por elétrons rápidos ou raios-X moles. Estiramento C-O, referência para essa dissertação, indicado em negrito. 55
Tabela 9 - Seções de choque efetiva de formação de cada molécula no gelo de metanol puro a12 K irradiado por elétrons rápidos ou raios-X moles
Tabela 10 - Abundância percentual de cada espécie (EBR(%)) e de cada espécie filha (EBRd(%)) após a fluência de equilíbrio químico (F_E) do sistema para as condições experimentais estudadas
Tabela 11 - Fluxo dos agentes ionizantes nas condições experimentais e em alguns ambientes astrofísicos (meio interplanetário em torno de 10 UA; meio interstelar em torno de 40 UA de um objeto estelar jovem típico – TW Hydrae para fótons e no interior de nuvens difusas e densas)
Tabela 12 - Taxa de destruição do gelo de metanol puro à 12 K e escalas de tempo necessárias para os sistemas atingirem F_E indicadas para os experimentos realizados em laboratório, para o meio interplanetário e o meio interestelar
Tabela 13 - Fluxo dos agentes ionizantes para as condições experimentais e para valores correspondentes ao meio interestelar
Tabela 14 - Rendimento de dessorção terminal do gelo de metanol puro a temperatura de 12 Knos experimentos com os agentes ionizantes testados.72

LISTA DE SÍMBOLOS

Latinos

- A Área de banda de infravermelho
- B Força da banda
- d Espessura de gelos
- E-Energia
- F_E Fluência de equilíbrio químico
- F Fluência
- I Intensidade de radiação
- M Massa molar
- N Densidade de coluna molecular
- T-Temperatura
- T_E Escala de tempo de equilíbrio químico
- Y_E Rendimento máximo no equilíbrio químico

Gregos

- λ Comprimento de onda
- µm Micrômetros
- v Frequência
- ρ Densidade de gelo
- $\sigma-$ Seção de choque efetiva
- ϕ Fluxo de radiação

Químicos

Elementos químicos associados aos experimentos estudados:

- C Carbono
- H Hidrogênio
- O Oxigênio

Fórmulas moleculares relacionadas aos experimentos:

CH₃OH – Metanol CH₄ – Metano CO₂ – Dióxido de carbono CO – Monóxido de carbono H₂O – Água

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 O meio interestelar e circunstelar	16
1.2 Metanol no espaço	22
1.3 Objetivos propostos desta dissertação	28
2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	30
2.1 Espectroscopia no Infravermelho	30
2.2 Irradiação com fótons (raios-X moles até 2 keV)	34
2.3 Irradiação com elétrons (1000 eV e 5000 eV)	38
2.4 Parâmetros físico-químicos e softwares de trabalho	40
3 RESULTADOS	45
3.1 Gelo de metanol irradiado por raios-X moles (6 a 2000 eV) obtidos no	
LNLS/CNPEM	46
3.2 Gelo de metanol irradiado por elétrons rápidos (1 keV) no LASA / Univap	48
3.3 Gelo de metanol irradiado por elétrons rápidos (5 keV) no LASA / Univap	50
4 ANÁLISE DE DADOS	52
4.1 Seção de choque efetiva de destruição	52
4.2 Seção de choque efetiva de formação	56
4.3 Determinação da escala de tempo necessária para o sistema atingir ${f F}_{E}$	61
4.4 Rendimentos de formação e destruição máximos (Y _E)	65
4.5 Fotodessorção e eletrodessorção de CH3OH	67
4.6 Implicações Astrofísicas	72
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	74
REFERENCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

Nesta primeira seção estão apresentadas a introdução aos meios interestelar e circunstelar, as moléculas, o campo de radiação e os gelos espaciais. Na seção 1.2 encontra-se uma revisão sobre o metanol (molécula foco deste estudo). Na seção 1.3 são apresentados os objetivos desta dissertação.

1.1 O meio interestelar e circunstelar

O meio interestelar (MI) é constituído basicamente de gás e poeira distribuídos entre as estrelas e meio interplanetário na proporção de 20% a 30% da massa de sua própria galáxia (EHRENFREUND; CHARNLEY, 2000). A massa de gás tem proporção muitas vezes maior que a massa da poeira, de forma que a razão gás poeira estabelece que 99% do MI seja de gases de diversas formas enquanto a proporção de poeira seja de apenas 1%. Raios cósmicos, que são partículas altamente energéticas, estão contabilizados com os demais materiais.

O MI se recicla continuamente. Nuvens interestelares colidem entre si e acabam crescendo, outras colapsam e dão origem a estrelas. Essas estrelas, por sua vez, "morrem" e devolvem ao meio parte do gás nelas contido e que acaba sendo responsável pela geração de novas nuvens reiniciando o ciclo. Entretanto, a quantidade de gás presente no meio interestelar diminui constantemente no decorrer do tempo, devido à maior formação de estrelas de baixa massa, que aprisionam parte do gás, em relação as que possuem alta massa. A tabela 1 identifica algumas propriedades do MI.

O gás encontrado no MI é composto principalmente de hidrogênio, que pode ser encontrado em condições distintas. A mais recorrente é o hidrogênio atômico (HI) que se encontra espalhado por galáxias como a nossa em sua forma difusa ou concentrado em nuvens. Pode ser estudado no comprimento de onda de 21 cm (na faixa de rádio) emitida em uma transição hiperfina do átomo de hidrogênio como resultado da variação do spin do elétron. Como o elétron e o próton são cargas elétricas em rotação, criam campos magnéticos locais que interagem, de forma que o estado de menor energia ocorre com spins antiparalelos enquanto o estado de maior energia ocorre com spins paralelos. A diferença de energia destes dois níveis (hv = 6 x 10^{-6} eV) é responsável pela origem da linha de 21 cm indicada.

o estudo do marogemo	(0010110 0):				
Componentes	Fração de	Escala de	Temperatura	Densidade	Estado do Hidrogênio
	Volume	tamanho (pc)	(K)	$(\text{átomos} / \text{cm}^3)$	
Nuvens	<1%	80	10-20	$10^2 - 10^6$	Molecular
Moleculares					
Meio neutro	1-5%	100-300	50-100	20 - 50	Átomo neutro
congelado (CNM)					
Meio Neutro	10-20%	300-400	6000-10000	0,2 - 0,5	Átomo neutro
morno (WNM)					
Meio Ionizado	20-50%	1000	8000	0,2 - 0,5	Ionizado
morno (WIM)					
Regiões HII	<1%	70	8000	$10^2 - 10^4$	Ionizado
Gás coronal Meio	30-70%	1000-3000	$10^{6} - 10^{7}$	$10^{-4} - 10^{-2}$	Ionizado (metais
Ionizado e					podem ser altamente
Aquecido (HIM)					ionizados)

Tabela 1 - Propriedades físicas do meio interestelar. Estão indicados os componentes (coluna 1), a fração de volume (coluna 2), a escala de tamanho (coluna 3), as temperaturas (coluna 4), as densidades (coluna 5) e o estado do hidrogênio (coluna 6).

Fonte: Adaptado de Ferrière et al. (2001) e trabalhos ali citados.

Também pode ser encontrado como hidrogênio ionizado (Regiões HII) em nebulosas brilhantes (figura 1) chamadas nebulosas de emissão que existem nas proximidades de estrelas jovens massivas do tipo O e B. Essa ionização acontece devido a emissão de fótons ultravioletas (acima de 13,6 eV) por parte dessas estrelas que atingem os átomos de hidrogênio com energia suficiente para que seus elétrons se excitem.

Figura 1 - a) Pilares da Criação e b) Nebulosa de Orion, ambos fotografados pelo Hubble. As regiões indicadas pelas setas correspondem a locais onde que apresentam campos de radiação intensos próximos a estrelas jovens e quentes. Na figura "b" fica destacado o a



Fonte: Adaptado de NASA G. F. S. C.

Outra possibilidade é encontrá-lo na sua forma molecular (H₂) formando nuvens moleculares de tamanhos distintos. É interessante indicar que o hidrogênio molecular é

detectável devido ao monóxido de carbono (CO), que emite na faixa de rádio do espectro eletromagnético e pode ser usado para mapear a sua presença. A formação estelar acontece no interior dessas nuvens moleculares.

Devido a propriedades das nuvens moleculares e ao campo de radiação, tratados a seguir, ocorre a formação da protoestrela (Figura 2). Ao redor de estrelas jovens, ao longo do processo de formação, surge um disco de matéria (meio circunstelar) através da conservação de momento angular do sistema, causado pelo colapso gravitacional inerente ao seu aglomerado de matéria central onde são encontrados agentes ionizantes como ultravioleta, raios cósmicos e raios-X. Adotando o potencial de formar planetas ao redor de uma estrela, é possível chamar o disco em questão de protoplanetário. Nos discos protoplanetários ocorrem diversos processos físicos e químicos, conforme indicado na Figura 3. Para facilitar a compreensão, a figura do disco é seccionada e analisada em dois aspectos: No painel "a" são representados grãos de poeira pequenos e grandes nos discos, bem como transporte turbulento de matéria na direção central. O termo snow line (linha de neve em tradução livre) representa um limite, definido pela temperatura de sublimação de um gelo de água no meio interestelar. No painel "b" são representados processos químicos e camadas de temperatura em função da radiação UV e raio-X que interage com o disco. Camadas mais externas (photon-dominated) são dominadas pela radiação UV. Regiões mais frias no interior do disco permitem a formação de gelos de diferentes espécies. (Adaptado de HENNING & SEMENOV, 2013)



Figura 2 - Imagens de protoestrelas na nuvem de Órion com discos de matéria (discos de acreção).

Fonte: Adaptado de NASA, 1995.

Figura 3 - Processos físicos e químicos que ocorrem no disco protoplanetário. O disco possui uma região livre de poeira (verde), dominada por gás e outra combinada de poeira e gás, limitada pela temperatura de sublimação da poeira.



Fonte: Adaptado de Henning e Semenov (2013).

A distribuição da radiação no MI varia consideravelmente em função do comprimento de onda observado, causando as enormes diferenças em processos físicos devido ao campo de radiação. É possível perceber a presença de diversos agentes ionizantes como fótons na faixa de rádio, radiação cósmica de fundo, radiação infravermelha devido a contribuições galácticas e extragalácticas, radiação estelar ultravioleta, além de radiação difusa de alta energia com raios-X e raios-gama de origens galácticas e extragalácticas (Figura 4).

Figura 4 - Compilação do campo de radiação interestelar desde a faixa de rádio até os raios gama. (A) Radiação rádio integrada. (B) Radiação cósmica de fundo, com temperatura de 2,7 K. (C) Radiação infravermelha, incluindo contribuições Galácticas e Extragalácticas, com a maior componente devido a emissão térmica de gelos astrofísicos. (D) Radiação ultravioleta integrada, com corte em $\Box = 3,29 \cdot 10^{15}$ Hz. (E) Radiação difusa de alta energia, incluindo raios-X e raios- \Box de origem galáctica e extragaláctica.



Fonte: Maciel (2013).

Além dos meios interestelar (MI) e circunstelar existe, também, o meio interplanetário ou matéria interplanetária que é o material composto de gelos astrofísicos, plasma aquecido (com elétrons, prótons e outros íons) raios cósmicos e campo magnético, contido no interior de sistemas estelares como o Sistema Solar e, no qual os corpos maiores, como planetas, asteroides e satélites se movimentam. As temperaturas encontradas nesses ambientes são relativamente superiores (~ 90 - 120 K) do que os gelos astrofísicos (poeira) que se formam no MI (~ 10 - 20 K). Contudo, quanto mais afastada a região de estudo estiver de sua estrela, mais se torna possível encontrar regiões com temperaturas menores (~ 50 K), como aquelas medidas na superfície de objetos do sistema solar exterior (como Plutão, Éris, etc.).

Estrelas emitem diversos agentes ionizantes durante as reações termonucleares. Emitem, entre outros agentes, as ondas de raios-X quando possuem matéria consideravelmente quente (na faixa entre um milhão e centenas de milhões de kelvins). Além do Sol (que foi identificado como um emissor de raios-X desde 1942), Scorpius X-1 foi a primeira estrela onde essa radiação foi percebida, no ano de 1962, devido ao grupo de pesquisa liderado pelo astrofísico ítalo-americano Ricardo Giacconi. Atualmente sabe-se que estrelas compactas como estrelas de nêutrons são excelentes emissoras de raios-X, bem como a matéria existente entre galáxias e aglomerados de galáxias, que é superdiluída e recebe energia proveniente das estrelas ao seu redor.

Elétrons rápidos, também, podem ser emitidos a partir das estrelas (independentemente de suas respectivas localizações no diagrama de Hertzsprung-Russell) uma vez que são liberados pelos átomos que se encontram em seu interior, devido ao processo de fusão nuclear. É possível perceber, através de análise do comportamento da fase sólida do MI quando sujeita aos dois bombardeamentos (raios-X e elétrons rápidos), que existe alguma correlação entre eles, ou seja, que os raios-X moles liberam elétrons após o impacto com o gelo astrofísico e elétrons rápidos emitem raios-X durante o mesmo processo.

No caso dos raios-X, que são ondas eletromagnéticas, podemos afirmar que seus choques contra um material são capazes de excitar as subpartículas (elétrons) dos átomos que compõem esse material. Quando a frequência da onda atinge um mínimo necessário, o elétron é excitado para o nível atômico superior. Caso esse elétron se encontre no último nível atômico acaba se desprendendo do átomo (efeito fotoelétrico), passando a se comportar como elétron livre. É evidente que só haverá esse desprendimento quando, e se, uma energia correspondente a uma frequência maior ou igual à da função trabalho de Einstein for utilizada. Nesse caso a energia é convertida em energia cinética do elétron.

O bombardeio de elétrons com alta velocidade, entre aproximadamente $1,9 \times 10^7$ m/s e $4,2 \times 10^7$ m/s, e energia cinética elevada, entre 1 keV e 5 keV, em uma amostra qualquer de material também pode oferecer energia suficiente para a liberação de raios-X moles em eventuais decaimentos de elétrons que recebem esse impacto. Essa característica, que é amplamente utilizada no campo da microscopia eletrônica, foi tomada como referência nessa dissertação.

As moléculas presentes no gás e na poeira presentes no MI se relacionam e se modificam através de processos de química de superfície, principalmente devido a interações com diversas formas de energia em suas diversas faixas de radiação. A Figura 5 apresenta os fluxos de mudança de estado físico de elementos no meio, começando de gás condensado e, devido a diminuição de temperatura e /ou variação de pressão, para gelo. Nesse ponto devido a diferentes processos (térmicos ou energéticos) o material sublima ou dessorve (de forma seletiva) e retorna ao estado gasoso, completando o ciclo.





Fonte: Adaptado de Ehrenfreund e Charnley (2000).

Os materiais que representam a fase sólida do MI (poeira), formados preferencialmente de pequenas partículas de elementos refletores, são chamados de gelos astrofísicos (Figura 6). A ordem de tamanho dos gelos astrofísicos no espaço é de centenas de nanômetros. Devido a temperatura encontrada em posições do MI mais distantes da estrela (~ 50 K), sua observação ocorre comumente na faixa de infravermelho distante, utilizando

satélites e observatórios que operam em grandes altitudes como o Telescópio Espacial Spitzer. A espectrometria de radiação infravermelha é relevante para a físico-química molecular devido ao grande número de espécies que apresentam variação de energia entre estados vibracionais nessa faixa de frequências, absorvendo ou emitindo esse tipo de radiação. Atualmente, interpretações de espectros no infravermelho de diferentes regiões de nossa galáxia são usadas para tentar compreender as mais de 120 espécies moleculares identificadas (EHRENFREUND; CHARNLEY, 2000).



Figura 6 - Representação gráfica de um gelo astrofísico típico no meio interestelar

Fonte: Adaptado de Oliveira e Saraiva, (2013).

1.2 Metanol no espaço

O metanol (CH₃OH) que também pode ser denominado álcool metílico ou hidroximetano tem ponto de fusão em 175,5 K e ponto de ebulição em 337,8 K. Essa molécula gera interesse astroquímico devido a sua considerável abundância em ambientes protoestelares (MARET et al., 2006), em nuvens interestelares (FRIBERG et al., 1988) além de cometas (BOCKELEÉ-MORVAN et al., 1993). Em relação aos gelos interestelares, observa-se a presença de gelo de metanol em uma taxa que varia de 1% até próximo de 30% (GRIM et al., 1991; GIBB et al., 2004; ÖBERG et al., 2011). Sua primeira detecção ocorreu com o radiotelescópio NRAO na faixa de frequência de 834 MHz na direção do centro da Galáxia, mais precisamente em *Sagittarius B2* (BALL; GOTTLIEB; LILLEY, 1970).

Segundo Ehrenfreund e Charnley (2000) é possível obter a abundância de moléculas diversas, inclusive o metanol, em gelos estudados em 3 objetos estelares representantes de

ambientes distintos: Protoestrelas de alta massa, protoestrelas de baixa massa e uma estrela de campo (Tabela 2).

Além disso, o metanol é tido como precursor não somente de espécies simples como o metanoato de metilo (HCOOCH₃) e o éter dimetílico (CH₃OCH₃), mas também de muitas espécies pré-bióticas como açúcares e aminoácidos (ALLAMANDOLA; HUDGINS, 2000; HOLLIS; LOVAS; JEWELL, 2000; ANDRADE et al., 2009).

Tabela 2 - Abundâncias moleculares comparadas a molécula de H2O em Gelos Astrofísicos.				
	NGC7538:IRS9	Elias 29	Elias 16	
Espécies de Gelo	Protoestrela de alta massa	Protoestrela de baixa massa	Estrela de campo	
H ₂ O	100	100	100	
СО	2 (polar)	0,8	7 (polar)	
	14 (apolar)	4,8	27 (apolar)	
CO_2	20	22	15	
CH_4	2	< 1,6	-	
CH ₃ OH	5	< 4	< 3,4	
H ₂ CO	2	-	-	
OCS	0,05	< 0,08	-	
NH ₃	13	< 9,2	< 6	
C_2H_6	< 0,4	-	-	
НСООН	3	-	-	
O ₂	< 20	-	-	
OCN	1	< 0.24	< 0.4	

Fonte: Adaptado de Ehrenfreund & Charnley, (2000).

Existem vários exemplos de detecção do metanol na fase gasosa (WANG et al., 2011). Para exemplificar essa afirmação está indicada a detecção das linhas de metanol do observatório espacial Herschel / HIFI e centradas entre 524 GHz e 1061 GHz (Figura 7). Essa detecção foi realizada no espectro de Orion KL localizada na nuvem molecular de Orion (próxima a uma região de formação estelar) a 450 parsecs da Terra. A primeira detecção de metanol no gás circunstelar de uma protoestrela (Figura 8) medido com o Atacama Large Millimiter Array (ALMA) também está indicado.



Figura 7 - Exemplos de linhas rotacionais de moléculas (metanol e outras espécies) presentes na nebulosa Orion KL obtidas com o telescópio espacial Herschel / HIFI.

Fonte: Wang et. al (2011).

Figura 8 - Primeira detecção de metanol no gás circunstelar de uma protoestrela medido com o radiotelescópio ALMA na extensão de 317 GHz.



Fonte: Walsh et. al (2016).

A formação do metanol interestelar pode ocorrer tanto na fase gasosa quanto na superfície dos grãos. Entretanto, as reações na fase gasosa são insuficientes para justificar as abundâncias relativas de metanol detectadas e, por isso, reações que envolvam grãos tornamse necessárias (MILLAR et al., 1991). Como exemplo da detecção do metanol na fase sólida, estão indicados os gráficos relativos à detecção da molécula nos objetos estelares jovens de massa intermediária como Reipurth 50 (Figura 9) localizados nos complexos de nuvens moleculares Serpente e Camaleão (PONTOPPIDAN et al., 2003).

Figura 9 - Exemplo da presença da banda do metanol na fase sólida em 3.53 micrometros (seta) em objetos jovens embebidos nos complexos de nuvens moleculares Serpente e Camaleão (pontos pretos) e sua comparação com espectros de gelos de metanol puro e misturados feitos em laboratório (linhas verde e vermelha).



Fonte: Pontoppidan et al. (2003).

Com relação aos locais onde o metanol pode ser encontrado, existe uma lista considerável, da qual se pode citar: Poeira interestelar em protoestrelas de alta e baixa massa, como W33A e RAFGL 7009, com abundâncias relativas à água de 15% e 30% respectivamente (DARTOIS et al., 1999); em cometas detectados no Sistema Solar como o 1P/Halley (GEISS et al., 1991) e Hale-Boop (CROVISIER, 1998) e em objetos transnetunianos (BRUNETTO et al., 2006). Como exemplos de detecção do metanol em cometas está indicada a realizada com a sonda Rosetta no cometa 67P/ Churyumov–Gerasimenko (Figura 10) e a captação da emissão da molécula em rádio na coma do cometa C/2012 K1 (PanSTARRS) realizada com o radiotelescópio ALMA (Figura 11).

Figura 10 - -a) Exemplo da detecção do metanol (ver seta) entre outros gases liberados no rastro do cometa 67P / Churyumov-Gerasimenko medidos com a sonda espacial Rosetta. b) Ilustração do sobrevoo da sonda Rosetta detectando moléculas no espaço na vizinhança do cometa.



Fonte: (a) Adaptado de Bieler et al. (2015). (b) Autor.

Figura 11 - a) Mapa da emissão de metanol em rádio no coma do cometa classificado como C/2012 K1 (PanSTARRS). Cores indicam abundância (densidade de coluna) desta espécie química. b) e c) Diagramas rotacionais e linhas do metanol no cometa detectados com o radiotelescópio ALMA.



Fonte: Cordiner et al. (2017).

Ainda no tocante à detecção de moléculas em cometas, segue um gráfico de comparação composicional da família de cometas que orbitam as proximidades de Júpiter, escolhido devido a se encontrar em região do MI com temperaturas mais próximas do que foi experimentalmente testado, (Figura 12) com os tipos de moléculas neles detectadas com

ênfase para o metanol. Ainda temos a apresentação da abundância do metanol e de uma de suas espécies filhas, caracterizadas nessa dissertação, entre outras moléculas detectadas em infravermelho e radiofrequência em cerca de 10 cometas com ênfase para o cometa Hale-Bopp nas marcações com "X" (Figura 13).

Figura 12 - Gráfico de comparação composicional das moléculas (metanol indicado com seta) presentes nos cometas nas proximidades de Júpiter. Abundâncias relativas a molécula H₂O são indicadas para seis espécies captadas através de espectroscopia de infravermelho.



Fonte: Adaptado de Dello Russo et al. (2011).

Foi proposto que a formação do CH_3OH no MI ocorra por sucessiva hidrogenação de moléculas de monóxido de carbono (CO) presentes nos mantos de gelo que encerram os grãos de poeira interestelar (WATANABE et al., 2004; WIRSTRÖM et al., 2011). Experimentos em laboratório simulando esses processos demonstraram a formação de formaldeído (CH₂O) e metanol em quantidades consistentes com as abundâncias observadas no meio interestelar (WATANABE et al., 2004).

Estudos da dessorção (por elétrons com energia de 100 eV) da mistura $CH_4:H_2O$ a 10 K concluíram ainda que o metanol é uma das moléculas mais abundantemente formadas no processamento deste gelo, e que existem dois principais caminhos de reação, de igual relevância: a reação de recombinação a seguir $CH_3 + OH \rightarrow CH_3OH$, e a reação de inserção: $CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3OH$ (HIRAOKA; MOCHIZUKI; WADA, 2006).

Figura 13 - As abundâncias para muitas das espécies observadas por IR e rádio são mostradas em porcentagem em relação à água. Metanol e metano indicadas com setas vermelha e azul respectivamente. A barra mostra a faixa de valores observada para cada espécie. O "x" marca o valor determinado para o cometa C / 1995 O1 (Hale-Bopp). CO,CH₃OH, H₂CO, HCN, H₂S e CS₂ foram observados em pelo menos 10 cometas; todas as outras espécies foram observadas em apenas alguns. As espécies com um único valor (um X sobre um ponto) foram apenas observados no cometa Hale-Bopp.



Fonte: Adaptado de Cochran et al. (2015) e trabalhos ali citados.

1.3 Objetivos propostos desta dissertação

- Estudar a degradação (destruição) de gelos de metanol puro na temperatura de 12 K na presença de raios-X (integrado de 6 a 2000 eV) e elétrons rápidos (1000 eV e 5000 eV);
- ii. Identificar quais partes da molécula de metanol (em gelo) são mais frágeis durante a exposição à radiação (raios-X e elétrons rápidos);
- iii. Calcular as seções de choque efetivas de destruição do metanol e estimar o tempo de meia vida em alguns ambientes astrofísicos frios como o meio interplanetário distante ou o meio interestelar;
- iv. Identificar o equilíbrio químico na amostra durante a irradiação e quantificar as abundâncias das espécies nesse estágio.

- v. Calcular a taxa de dessorção de metanol na presença de raios-X (fotodessorção) e elétrons rápidos (eletrodessorção);
- vi. Identificar e quantificar (percentualmente e através de seções de choque de formação) a produção de novas espécies químicas no gelo de metanol durante o processamento por raios-X e por elétrons;
- vii. Comparar o presente trabalho com dados da literatura na fase sólida e gasosa.

2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

No decorrer dos últimos 30 anos muitos cientistas, como o pioneiro Allamandola, Sanford e Valero (1988) ou mais recentes como Pilling (2006), se dedicaram a estudar o efeito do impacto de radiações ionizantes detectadas em ambientes astrofísicos diversos como nuvens moleculares, objetos estelares jovens (protoestrelas), atmosferas de satélites além de superfícies de asteroides, cometas e satélites. Trabalhos como esses nos auxiliam a compreender a evolução química de elementos quando expostos a radiações presentes no MI.

O presente trabalho foi elaborado de forma a estudar a superfície das amostras de gelo de metanol irradiadas de formas distintas. Por questão de organização efetuou-se a seguinte subdivisão: a subseção 2.1 trata da espectroscopia no infravermelho, a subseção 2.2 se refere a irradiação com fótons realizada no Laboratório Síncrotron (LNLS/CNPEM) localizado em Campinas – São Paulo e a subseção 2.3 se refere a irradiação com elétrons realizada no Laboratório LASA da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) em São José dos Campos – São Paulo.

Veremos a seguir mais detalhes sobre a técnica empregada e os diferentes laboratórios utilizados.

2.1 Espectroscopia no Infravermelho

A história da espectroscopia no infravermelho começa no século XVII com Sir Isaac Newton. Apesar do cientista ter se tornado famoso por seu livro "Princípios Matemáticos da Filosofia Natural" onde trata dos princípios fundamentais da dinâmica, a óptica figurou entre seus interesses ao longo de toda a carreira. Em um experimento envolvendo o fenômeno da dispersão da luz branca com um prisma, Newton estabeleceu regras matemática para explicar como o feixe de luz solar se decompõe nas diversas faixas de frequência que compõem essa cor.

Tomando o trabalho de Newton como referência, Frederick William Herschel expandiu o conceito percebendo que a decomposição também acontece abaixo da faixa do visível, ou seja, no infravermelho. Para verificar sua hipótese utilizou um termômetro de bulbo preto na região não iluminada abaixo da cor vermelha e notou que a temperatura no local se tornava maior do que a temperatura ambiente. Em março de 1800, Herschel fez uma nova descoberta quando colocou uma amostra na trajetória da luz na faixa de infravermelho.

Ao modificar a parte do espectro que passa através dessa amostra, foi possível perceber que houve reduções repentinas na temperatura lida pelo termômetro. Isso foi suficiente para levar a conclusão de que nesses pontos a amostra absorve luz. Esse princípio foi utilizado nos espectrômetros de infravermelho.

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

O espectrômetro FTIR analisa os comprimentos de onda por um interferômetro de Michelson. O interferograma é gerado pelo deslocamento de um espelho móvel e o espectro é obtido pela média de transformada de Fourier de vários interferogramas. Quanto maior a quantidade de interferogramas, maior é a razão sinal-ruído. Os espectros de infravermelho deste trabalho foram obtidos com resolução de 1 cm⁻¹ e intervalo espectral de 4000 cm⁻¹ a 900 cm⁻¹.

Como o metanol é a molécula estudada nesta dissertação, foi feita uma análise do comportamento dessa amostra pura em sua fase sólida (Figura 2.1). A identificação dos modos vibracionais da molécula, bem como as características do metanol indicadas na literatura se encontram representadas na Tabela 3. A partir da equação deduzida a partir da Lei de Lambert-Beer (Equação 2.1), dos dados tabelados e das áreas obtidas nas espectroscopias do gelo podemos determinar a densidade de coluna que será representada através de gráficos indicados na próxima seção.

centimetros	por molecula do metanor em fase sonda a r	0 11.		
	Modos Vibracionais	v (cm⁻¹)	λ (μ m)	B (cm/molécula)
ν ₁	Estiramento O-H	3347	2,99	1,3×10 ⁻¹⁶
ν ₉	Estiramento Antissimétrico C-H ₃	2945	3,40	2,1×10 ⁻¹⁷
ν ₃	Estiramento Simétrico C-H ₃	2833	3,53	5,3×10 ⁻¹⁸
$v_4 e v_{10}$	Deformações Angulares C-H ₃ e O-H	1460 e 1430	6,85 e 6,89	1,2×10 ⁻¹⁷
ν ₈	Estiramento C-O	1030	9,71	1,8×10 ⁻¹⁷

Tabela 3 - Principais modos vibracionais, números de onda, comprimentos de onda e forças de banda em centímetros por molécula do metanol em fase sólida a 10 K.

Fonte: Adaptado de Hudgins et. al (1993), e trabalhos ali citados.

$$N = \frac{1}{B} \int \tau_{\nu} d\nu = \frac{\ln(10)}{B} \int Abs_{\nu} d\nu = \frac{2.3}{B} A \quad \text{[moléculas cm}^{-2]}$$
(2.1)

onde *N* é a densidade de coluna indicada em moléculas / cm², *B* é a força da banda (*band strength*) indicada em centímetros / molécula, τ_v é a profundidade óptica medida ($\tau_v = \ln (I_0 / I)$), e Abs_v = ln (I_0 / I) / ln (10) ou, ainda, Abs_v = τ_v / ln (10). A integral da Eq. (2.1) é o equivalente a área (A) sob a curva de uma banda do espectro infravermelho no intervalo *vf* - *vi*, medida em absorbância cm⁻¹. A absorbância (Abs_v) é a capacidade intrínseca dos materiais em absorver radiações em frequências específicas. Para determiná-la basta calcular logaritmo neperiano da razão entre o fluxo radiante incidente (I_0) e o fluxo radiante transmitido pelo material (I) dividido pelo logaritmo neperiano de (10).

Figura 14 - Exemplo de espectro infravermelho de gelo de metanol amorfo a 12 K ($4000 - 900 \text{ cm}^{-1}$) com a indicação dos principais modos vibracionais (ver Tabela 3).



Fonte: Autor

Nas figuras a seguir apresentamos diferentes espectros no infravermelho da molécula de metanol nas fases líquida (Figura 15) e gasosa (Figura 16) para fins de comparação com o espectro apresentado anteriormente. É possível notar que as características espectrais associadas aos modos vibracionais da molécula são muito similares quando comparamos a fase sólida com a fase líquida, tendo os estiramentos e deformações angulares bastante visíveis nos mesmos números de onda. Na fase gasosa, entretanto, apenas os estiramentos simétrico (região de 2833 cm⁻¹) e antissimétrico (região de 2945 cm⁻¹) de C – H além do estiramento C – O (região de 1030 cm⁻¹) permanecem notáveis e a banda do O - H (próximo a 3500 cm⁻¹) é pouco evidente. Em uma comparação direta entre as Figuras 14, 15 e 16 é possível perceber, também, que a posição das bandas nos espectros infravermelhos da molécula, assim como seu formato, pode mudar consideravelmente dependendo da fase estudada.

Figura 15 - Espectro do metanol puro na fase líquida. Principais modos normais de vibração molecular indicados na figura.



Fonte: Adaptado de Glaser (2000).

Figura 16 - Espectro do metanol puro na fase gasosa. Figura em detalhe mostra a região do espectro contendo as bandas de estiramento O-H e C- H_3 do metanol para as condições: a) estado líquido; b) matriz de argônio a 45 K; c) fase gasosa e d) matriz de argônio a 10 K.



Fonte: Adaptado de Doroshenko et. al (2010).

No detalhe da Figura 16 observamos as características das bandas do estiramento O-H e C-H₃ do metanol em diferentes tipos de abordagens. É possível notar que os modos vibracionais da molécula são mais significativos na fase gasosa (c), em detrimento da fase liquida (a). Na matriz de argônio (utilizada nesses gráficos por simular uma mistura presente na atmosfera) com diferentes temperaturas (b) e (d) é possível notar que, quanto mais baixa for a temperatura, mais bandas da fase solida são apresentadas.

2.2 Irradiação com fótons (raios-X moles até 2 keV)

Foi realizado um experimento no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/CNPEM) focado em simular os efeitos causados por raios-X moles (de 6 a 2000 eV), sobre um gelo de metanol, em temperatura constante de 12 K. Além deste agente ionizante (raios-X), a amostra foi exposta a uma pequena dose de radiação UV emitida, com baixa energia, em concomitância. É possível ver detalhes do dispositivo experimental original em Pilling e Bergantini (2015). Para realização dos experimentos, a câmara de alto-vácuo do LASA foi transportada de São José dos Campos até Campinas, em conjunto com diversos outros instrumentos, e então acoplada à linha SGM de emissão de luz síncrotron.

O LNLS foi a primeira fonte de luz síncrotron do hemisfério sul, e permanece como sendo a única da América Latina (SAMOGIN, 1991). Essa radiação é do tipo não térmica, emitida por partículas relativísticas (elétrons ou pósitrons), 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 ocorre em ambientes astrofísicos quando, por exemplo, elétrons do vento estelar interagem com campos magnéticos dos meios interplanetário e/ou interestelar (MACIEL, 2002).

No LNLS, o processo de emissão de radiação síncrotron começa com a aceleração inicial de elétrons em um acelerador linear, antes de serem transferidos para o anel de armazenamento. Esse local é mantido em ultra alto vácuo (10^{-12} mbar) , para que haja a menor interação possível entre os elétrons acelerados e qualquer matéria. A emissão de radiação ocorre na tangente do sentido de movimentação quando a trajetória das partículas é defletida por meio de campos magnéticos, aplicados em diferentes seções do anel de armazenamento. A radiação síncrotron tem como características o alto grau de polarização, modo pulsado, elevado brilho da fonte, alto grau de colimação da radiação e feixe de alta estabilidade, sendo capaz de produzir fótons com comprimentos de onda aproximadamente entre 1 μ m e 10 pm, ou seja, desde o infravermelho até os raios-X duros (MAGARITONDO, 1988).

A linha utilizada no experimento desta dissertação é denominada "SGM", que são as iniciais da expressão em inglês "Spherical Grating Monocramator", ou "monocromador de grade esférica". Monocromadores (instrumentos ópticos, destinados a selecionar faixas de interesse do espectro de emissão de luz) do modelo de grade foram inventados por volta de 1785, por David Rittenhouse e Josef Fraunhofer. Esse monocromador de grade possui um substrato com uma superfície que contém diversas ranhuras em distâncias definidas onde se encontra um material reflexivo. Quando os raios de luz com comprimentos de onda distintos atingem a grade, ocorre reflexão em ângulos diversos selecionando, em outras faixas, a faixa de trabalho do espectro eletromagnético desejada. Para o trabalho que corresponde ao experimento 1, a linha de luz SGM foi programada para emitir luz de largo espectro, chamada de "luz branca", em ampla faixa espectral de fótons ionizantes (principalmente no intervalo entre 6 eV e 2000 eV), cobrindo toda a superfície da amostra com o fluxo e a energia correspondentes aos raios-X moles, conforme indicado na Tabela 4.
Fluxo Integrado de Fótons e Fluxo de Energia em diferentes faixas de energia consideradas neste trabalho							
	Fluxo Integrado de Fótons (cm ⁻² s ⁻¹)						
Faixa de Energia Fotônica (eV)	Lab Modelo 1 YSO em 1 UA Modelo 2 TW Hydra em 40 UA Sol em 1 UA Sol em 5,2 UA						
6-100	3,6 x 10 ¹³	~5,7 x 10 ¹⁵	$2,0 \ge 10^{11}$	1,9 x 10 ¹³	~4,6 x 10 ¹¹		
100-2000	9,7 x 10 ¹³	$7,1 \ge 10^{13}$	7,3 x 10 ¹¹	8 x 10 ⁸	3 x 10 ⁷		
6-2000	1,3 x 10 ¹⁴	5,8 x 10 ¹⁵	9,3 x 10 ¹¹	1,9 x 10 ¹³	4,6 x 10 ¹¹		
Fluxo Integrado de Energia ($eV cm^{-2} s^{-1}$)							
Faixa de Energia Fotônica (eV)	Lab	Modelo 1 YSO em 1 UA	Modelo 2 TW Hydra em 40 UA	Sol em 1 UA	Sol em 5,2 UA		
6-100	0,1 x 10 ¹⁶	5,4 x 10 ¹⁶	~9,9 x 10 ¹²	~6,2 x 10 ¹³	~4,3 x 10 ¹²		
100 - 2000	3,6 x 10 ¹⁶	8 x 10 ¹⁵	$3,4 \ge 10^{14}$	2,5 x 10 ¹¹	1,5 x 10 ¹⁰		
6 - 2000	3,7 x 10 ¹⁶	6,2 x 10 ¹⁶	$3,5 \ge 10^{14}$	6,3 x 10 ¹³	4,4 x 10 ¹²		

Tabela 4 - Fluxo Integrado de Fótons e Fluxo de Energia em diferentes intervalos de energia fotônica, com a faixa considerada para calcular a fluência em destaque.

Fonte: Adaptado de Pilling e Bergantini (2015).

O experimento 1 da presente dissertação foi realizado como parte de uma sessão de experimentos que durou aproximadamente 20 dias no primeiro semestre de 2013, na qual foram realizados 18 experimentos no LNLS, simulando diversos ambientes astrofísicos como satélites que orbitam planetas do sistema solar além de objetos estelares jovens (YSOs). A Figura 17 mostra uma representação do local do anel do LNLS onde os experimentos foram executados. A câmara experimental do LASA foi projetada, desenvolvida e montada na Universidade do Vale do Paraíba (Univap) pelo Prof. Dr. Sergio Pilling, com auxílio de seus estudantes (Will Robson Monteiro Rocha e Alexandre Bergantini), do curso de pós-graduação em Física e Astronomia. A Figura 18 mostra um desenho esquemático do projeto da câmara do LASA, que foi acoplada à linha de luz SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, para realização do experimento que faz parte da presente dissertação.

Figura 17 - a) Imagem do hall central do LNLS onde foram efetuados os experimentos com seta verde indicando o local das experiências. b) Representação esquemática das linhas de luz experimentais disponíveis no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. A linha experimental SGM utilizada neste trabalho foi indicada pela seta verde.



Fonte: Adaptado de Pilling (2006).



Figura 18 - Desenho esquemático da câmara experimental do LASA, chamada de Câmara Stark, que foi acoplada à linha de luz SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em meados de Junho de 2013.

Fonte: Adaptado de Pilling e Bergantini (2015).

Para realização do experimento utilizando o gelo de metanol puro sob efeito de raios-X moles, a câmara foi previamente evacuada à pressão de base de aproximadamente 5×10^{-8} mbar utilizando uma bomba de vácuo turbo-molecular acoplada à uma bomba de vácuo rotativa que se encontrava em temperatura ambiente. Após atingir a pressão de trabalho, um criostato de ciclo fechado de hélio (ARS Inc. modelo CS204AB-450) resfriou um porta amostras rotativo que se encontrava a temperatura de (12 ± 0,3) K e continha um cristal de Seleneto de Zinco (ZnSe), onde o material na fase gasosa foi depositado.

Uma ampola com metanol no estado líquido foi inserida na entrada do equipamento conforme indicado na Figura 18 e, após a abertura da válvula de admissão, se transferiu para a pré-câmara (em fase gasosa) devido a diferença de pressão no local (pré-câmara mantida em vácuo, à temperatura ambiente). Posteriormente o CH₃OH foi sendo lentamente depositado no porta amostras através de um tubo milimétrico, mantido à cerca de 0,5 cm do cristal no

decorrer de aproximadamente 5 minutos. A pressão na câmara, durante a deposição do metanol no cristal de ZnSe, foi mantida em ~ 1×10^{-7} mbar.

É fato conhecido que, quanto mais baixa a temperatura, maior é a capacidade de moléculas colarem no porta amostras (coeficiente de "*sticking power*"), motivo pelo qual o gás foi depositado na menor temperatura possível na câmara do LASA (12 K). No experimento envolvendo o gelo de metanol, o material foi bombardeado com os raios-X moles durante o intervalo de 250 minutos onde processos como destruição da molécula e formação de espécies filhas foram analisados.

2.3 Irradiação com elétrons (1000 eV e 5000 eV)

Para realização dos experimentos com o gelo de metanol irradiado com feixe de elétrons rápidos, a câmara foi preparada da mesma forma em que os experimentos realizados com raios-X moles aconteceram, ou seja, foi evacuada à pressão de base de aproximadamente $5x10^{-8}$ mbar utilizando uma bomba de vácuo turbo-molecular, acoplada à uma bomba de vácuo rotativa que se encontrava em temperatura ambiente. Após atingir a pressão de trabalho, um criostato de ciclo fechado de hélio (ARS Inc.) resfria um porta amostras onde a molécula de CH₃OH é depositada a (12 ± 0,3) K.

A figura 19 apresenta uma fotografia do Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia (LASA) da Universidade do Vale do Paraíba com a câmara experimental Stark construída com recursos FAPESP (JP 2009/18304-0. Coord. Sergio Pilling). O canhão de elétrons utilizado para irradiar a amostra (Figura 19) foi adquirido da empresa Kimball Physics Inc. (modelo EGPS-2017B) com recursos do CNPq (Universal #473772/2013-2. Coord. Sergio Pilling). A partir deste equipamento é possível configurar a energia e a corrente de emissão para determinado deslocamento das partículas. Antes do início de sua utilização é necessário alinhar a posição de impacto do canhão de elétrons para obter resultados satisfatórios durante a fase experimental. Esse procedimento foi realizado utilizando uma marcação feita com uma mistura de pigmento com fósforo e um solvente, conforme indicado na Figura 20. Para a leitura da corrente na amostra foi utilizado um amperímetro no copo de Faraday para captar o sinal.

Figura 19 - a) Fotografia do Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia da Universidade do Vale do Paraíba com a Câmara Stark e o canhão de elétrons. b) Canhão de elétrons conectado a câmara Stark (seta). c) Interface eletrônica do canhão de elétrons (seta) e amperímetro para leitura da corrente de impacto na amostra.



Fonte: Arquivo do LASA/UNIVAP.

Figura 20 - Fotografias que indicam o processo de alinhamento do canhão de elétrons do LASA. Foi inserida uma mistura de pigmento de fosforo dissolvido na lâmina (porta amostras) e utilizada uma câmera filmadora para visualizar e alinhar o feixe até ele atingir o ponto central como indicado na seta.



Fonte: Arquivo do LASA/UNIVAP.

A diferença entre os experimentos (realizados em junho de 2015, sob a supervisão do Dr. Sérgio Pilling e seus estudantes) existe devido ao fato de, após a devida preparação, a irradiação do gelo de metanol puro ocorrer com energias distintas. Na primeira experiência elétrons rápidos com 1 keV bombardearam a amostra durante 240 minutos enquanto que, durante a segunda, elétrons rápidos com 5 keV bombardearam a amostra por 260 minutos (tempos de exposição definidos pelos realizadores da fase experimental). A Tabela 5 apresenta as características de cada irradiação consideradas no impacto com a área de 28,3 mm² da amostra.

Tabela 5 - Parâmetros dos feixes de elétrons utilizados nos experimentos.					
Energia (eV)	Corrente Elétrica* (10⁻ ⁶ A)	Fluxo (elétrons cm ⁻² s ⁻¹)	Tempo de exposição (min)		
1000	47,9	1,1×10 ¹⁵	240		
5000	65,3	1,4×10 ¹⁵	260		

* medida no copo de Faraday imediatamente antes de atingir a amostra.

2.4 Parâmetros físico-químicos e softwares de trabalho

A Tabela 6 apresenta os parâmetros físico-químicos das amostras utilizadas neste trabalho. Para determinar a espessura (d) das amostras foi utilizada a equação:

$$d = \frac{N \times M \times 10^4}{6,02 \times 10^{23} \times \rho} \quad [\mu m], \tag{2.2}$$

onde *N* é a densidade de coluna da amostra em moléculas cm⁻², *M* é a massa molar representada em g mol⁻¹ e ρ é a densidade do material com a unidade de g cm⁻³. Detalhes adicionais do desenvolvimento e significado dessa fórmula podem ser encontrados em Pilling et al. (2011). Para determinar a espessura estimada final da amostra (d_f) foi utilizada a aproximação, indicada na Figura 21, de que cada espécie filha forma um pequeno volume que é acrescido ao volume total da espécie pai presente ao longo do processo de irradiação. A espessura inicial da amostra (d_o) e a profundidade de penetração do agente ionizante (PP) também foram representados.

Figura 21 - Representação do comportamento da região iluminada da amostra ao longo do processo de irradiação. A região tracejada corresponde ao material dessorvido no processo e, na condição b, a região iluminada corresponde a soma do volume de espécies filhas mais a espécie pai na região.



Fonte: Autor.

Parâmetros Físico-químicos utilizados	Raios-X moles (6 a 2000 eV)	Elétrons rápidos (1 keV)	Elétrons rápidos (5 keV)
Temperatura [K]	12	12	12
N _{inicial} do pai* [10 ¹⁸ moléculas cm ⁻²]	2,0	5,2	4,0
Espessura inicial (d₀) [μm]	1,1	2,7	2,3
N _{final} (pai + filhas) [10 ¹⁸ moléculas cm ⁻²]	2,2	2,6	3,1
Espessura estimada final (d _f) [μm]	0,8	1,3	1,5
ΔN pai* [10 ¹⁸ moléculas cm ⁻²]	-1,5	-2,8	-2,1
Profundidade de penetração do agente (PP)	~1 ^a	~0,06 ^b	~0,3 ^c
N _{inicial} do pai* iluminado [10 ¹⁷ moléculas cm ⁻²]	18,8	1,1	5,6
N _{final} do pai* iluminado [10 ¹⁷ moléculas cm ⁻²]	8,9	~0	0,1
Fração percentual iluminada da amostra [%]	93,1	2,2	13,1
Espessura final da amostra não iluminada [µm]	~0 ^d	1,3	1,2

Tabela 6 - Parâmetros físico-químicos das amostras utilizados nos experimentos.

Nota. Densidade da amostra foi considerada constante e igual a 1 g/cm³. Adaptado de Moore et al. (1996)

* Obtido pela banda do CO do metanol (mais detalhes na seção 4).

^a Bonfim et al. (2017).

^b Bergantini et al. (2014).

^c Maity et al. (2014).

^d amostra totalmente iluminada no final do experimento.

Para determinar os demais parâmetros físico-químicos indicados na tabela foram utilizadas as equações 2.3, 2.4 e 2.5:

$$\mathbf{N}_{\text{inicial}}^{\text{paiiluminado}} = \frac{N_{\text{inicial}} \times PP}{d_0} \qquad [\text{moléculas} \quad \text{cm}^{-2}],$$

(2.3)

$$N_{\text{final}}^{\text{paiiluminado}} = \frac{(N_{\text{inicial}}^{\text{paiiluminado}} \times M_{CH_3OH}) - \sum_{j}^{n} \Delta N_j \times M_j}{M_{CH_3OH}}$$
[Moléculas cm⁻²],

(2.4)

$$\operatorname{Fra}_{\operatorname{amostra}}^{\operatorname{iluminada}} = \frac{PP \times 100}{d_0}$$
[%],

(2.5)

onde $N_{inicial}^{paiiluminado}$ é a densidade de coluna inicial da parte iluminada da amostra em moléculas cm⁻², $N_{inicial}$ é a densidade de coluna inicial total da amostra em moléculas cm⁻², PP é a profundidade de penetração do agente ionizante em μm , d_0 é a espessura inicial da amostra em μm , $N_{final}^{paiiluminado}$ é a densidade de coluna final da parte iluminada da amostra em moléculas cm⁻², M_{CH3OH} é a massa molar do metanol representada em g mol⁻¹, $\Sigma \Delta Nj \times M_j$ é o somatório do produto de cada densidade de coluna das diferentes espécies filhas j representadas em moléculas cm⁻² por sua respectiva massa molar representada em g mol⁻¹ e Fração $_{amostra}^{iluminada}$ é a porcentagem referente a parte da amostra que é irradiada por certo agente ionizante.

Os espectros produzidos a partir das irradiações foram dispostos como gráficos de Absorbância por Número de Onda através do software Omnic (Figura 22). Com esses gráficos foi possível extrair a área de cada banda relevante da molécula em cada tempo de irradiação medido (esse ajuste é realizado manualmente com auxílio do software) e, a partir dessas informações, gerar gráficos comparativos com auxílio do software Origin Pro Versão 8.0 (Figura 23).

O processo de tratamento de dados da dissertação é devidamente apresentado e comparado nas seções 3 e 4 da presente dissertação.



Figura 22 - Representação da parte gráfica do software Omnic (Thermo Scientific Inc.) mostrando espectros do gelo metanol deste trabalho.

Fonte: Autor.

Origin 7 - O:\metanol - [GraficoDestruicaoLNLS] Х 🧱 File Edit View Graph Data Analysis Tools Format Window Help - 8 > Tr Arial $\bullet 0 \bullet \mathbf{B} \mathbf{I} \mathbf{U} \mathbf{x}^2 \mathbf{x}_2 \mathbf{x}_1^2 \boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{\beta} \mathbf{A} \mathbf{A}$ 1 R Туре Name -∎-Stretch OH Destruicao1ke Destruicao5ke DestruicaoLNL Formacao1keV Formacao5keV FormacaoLNLS Ð, Worksheet Worksheet -- Stretch CH3 Worksheet Worksheet Worksheet 1,00E+017 + ▲-Stretch CO 0,00E+000 -EB Worksheet * -1,00E+017 · GraficoDestruicaoLASA1ke GraficoDestruicaoLASA5ke GraficoDestruicaoLASA5ke GraficoFormacaoLASA1keV GraficoFormacaoLASA5keV GraficoFormacaoLASA5keV GraficoFormacaoLASA Graph Graph Graph Graph Graph Graph Graph -2,00E+017 -Т -3.00E+017 -7 -4,00E+017 è -5,00E+017 -/ -6,00E+017 -g -7,00E+017 -۲ -8,00E+017 -⊅ ż -9,00E+017 -0 -1,00E+018 -N S -1,10E+018 --1,20E+018 --1,30E+018 --1,40E+018 --1,50E+018 --1,60E+018 -0,00E+000 5,00E+017 1,00E+018 1,50E+018 2,00E+018 Fluencia (fotons cm-2) GraficoDestruicaol NI S* NUM 1.Destruicaol NI StretchOH(1-7

Figura 23 - Representação da produção de gráficos com o software Origin (OriginLab Corp.) exibindo a destruição de bandas do metanol irradiado com fótons no LNLS. Mais detalhes nas seções 3 e 4.

Fonte: Autor.

3 RESULTADOS

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos na análise dos espectros do gelo de metanol irradiado durante distintos intervalos de tempo. Cada experimento é analisado separadamente nas subseções 3.1 (raios-X moles com energias entre 6 a 2000 eV), 3.2 (elétrons rápidos com 1 keV) e 3.3 (elétrons rápidos com 5 keV).

Em cada situação foi medida a destruição a partir de 3 modos de vibração característicos do gelo da molécula: o estiramento OH que corresponde a banda de 3347 cm⁻¹, o estiramento simétrico e antissimétrico CH₃ que ocorre na região de 2900 cm⁻¹ e o estiramento CO que ocorre na região de 1030 cm⁻¹.

Para avaliar a formação de espécies filhas a partir de cada irradiação foi tomado o espectro da amostra pura e comparado com o espectro após 250 minutos de irradiação com raios-X moles (6 a 2000 eV) indicados em números de onda em função de absorbância e identificando, assim, 4 espécies cujas áreas de banda podem ser consideradas e reconhecidas (Figura 24). Na região de 2342 cm⁻¹ existe uma banda identificada como pertencente ao espectro da molécula de dióxido de carbono (CO₂); na região de 2136 cm⁻¹ existe uma banda identificada como pertencente ao espectro da molécula de dióxido de carbono (CO₂); na região de 2136 cm⁻¹ existe uma banda identificada como pertencente ao espectro da molécula de monóxido de carbono (CO); na região de 1657 cm⁻¹ existe uma banda identificada como pertencente ao espectro da molécula de água (H₂O) e por último, mas não menos importante, na região de 1301 cm⁻¹ existe uma banda identificada como pertencente ao espectro da molécula de metano (CH₄). As forças de banda de cada modo vibracional foram devidamente elencadas a partir das informações da literatura da área (Tabela 7).

Tabela 7 - Espécies filhas, números de onda, comprimentos de onda e forças de banda em centímetros molécula⁻¹ de cada modo vibracional das espécies filhas geradas após a seção de choque de formação para a temperatura de 12 K.

Espécie Filha	ν (cm ⁻¹)	λ (μ m)	B (cm/molécula)
CO ₂	2342	4,27	1,4 × 10 ⁻¹⁶
CO	2136	4,68	1,4 × 10 ⁻¹⁷
H ₂ O	1657	6,04	1,0 × 10 ⁻¹⁷
CH_4	1301	7,69	3,8 × 10 ⁻¹⁸

Fonte: Adaptado de Hudgins et. al (1993).

Figura 24 - Comparação entre espectros do gelo de metanol virgem (linha vermelha) e gelo irradiado na fluência máxima após 250 minutos de exposição a fótons na faixa dos raios-X moles (6 a 2000 eV). Indicação das bandas das espécies filhas em destaque.



3.1 Gelo de metanol irradiado por raios-X moles (6 a 2000 eV) obtidos no LNLS/CNPEM.

No experimento realizado no laboratório nacional de luz síncrotron em Campinas (descrito na seção 2.2), usando a câmara experimental do LASA (Univap), foram realizadas as medidas para gerar espectros do gelo de metanol em determinadas fluências (Figura 25).

Figura 25 - Espectros do gelo de metanol virgem e irradiado (em diferentes fluências) com raios-X moles obtidos no LNLS/CNPEM. Espécies filhas destacadas em azul.



Fonte: Autor.

Utilizando a medida das áreas das bandas relevantes extraídas dos espectros foi possível determinar densidades de coluna e gerar gráficos de destruição comparada de cada banda da molécula (Figura 26) e evolução da densidade de coluna de cada espécie filha (Figura 27), utilizando (para definir cada ponto) a fluência de fótons por centímetro quadrado em função da diferença entre densidades de coluna ($N - N_0$), conforme indicado.

Figura 26 - Gráfico comparativo da destruição das bandas do metanol irradiado (da evolução da densidade de coluna baseada em bandas especificas da molécula) com raios-X moles em função da fluência de fótons.



Fonte: Autor.

Figura 27 - Gráfico da evolução da densidade de coluna das espécies filhas do metanol irradiado com raios-X moles indicados em função da fluência de fótons.



Fonte: Autor.

3.2 Gelo de metanol irradiado por elétrons rápidos (1 keV) no LASA / Univap.

Neste experimento realizado no laboratório de astroquímica e astrobiologia da Univap (LASA), foram realizadas as medidas para gerar espectros do gelo de metanol em determinadas fluências (Figura 28).





Fonte: Autor.

Utilizando a medida das áreas das bandas relevantes extraídas dos espectros em cada fluência foram determinadas as densidades de coluna e produzidos gráficos de destruição comparada de cada banda da molécula CH₃OH (Figura 29) e evolução da densidade de coluna de cada espécie filha (Figura 30), utilizando a fluência de elétrons por centímetro quadrado em função da diferença entre densidades de coluna ($N - N_0$), conforme indicado. É importante salientar que, com o uso de elétrons rápidos com 1 keV, o surgimento se deu de forma ligeiramente menos linear que aquela obtida com irradiação por raios-X (1 keV).

Figura 29 - Gráfico comparativo da destruição das bandas do metanol irradiado (da evolução da densidade de coluna baseada em bandas especificas da molécula) com elétrons rápidos (1 keV) em função da fluência de elétrons.



Fonte: Autor.

Figura 30 - Gráfico da evolução da densidade de coluna das espécies filhas do metanol irradiado com elétrons rápidos (1 keV) indicados em função da fluência de elétrons.



Fonte: Autor.

3.3 Gelo de metanol irradiado por elétrons rápidos (5 keV) no LASA / Univap.

Neste experimento, também realizado no laboratório de astroquímica e astrobiologia da Univap (LASA), foram realizadas as medidas para gerar espectros do gelo de metanol em determinadas fluências (Figura 31).

Figura 31 - Espectros do gelo de metanol virgem e irradiado (em diferentes fluências) com elétrons rápidos (5 keV) obtidos no LASA / UNIVAP. Espécies filhas destacadas em azul.



Fonte: Autor.

Assim como nos experimentos anteriores, utilizando a medida das áreas das bandas relevantes extraídas dos espectros em cada fluência foram determinadas as densidades de coluna e, com elas, gerados gráficos de destruição comparada de cada banda da molécula (Figura 32) e evolução da densidade de coluna de cada espécie filha (Figura 33), utilizando a fluência de elétrons por centímetro quadrado em função da diferença entre densidades de coluna ($N - N_0$), conforme indicado. Usando irradiação com elétrons rápidos com 5 keV, o comportamento da área da banda do CO₂ sofreu variações muito intensas num curto intervalo de tempo como é possível notar no gráfico da Figura 33.

Figura 32 - Gráfico comparativo da destruição das bandas do metanol irradiado (da evolução da densidade de coluna baseada em bandas especificas da molécula) com elétrons rápidos (5 keV) em função da fluência.



Fonte: Autor.

Figura 33 - Gráfico da evolução da densidade de coluna das espécies filhas do metanol irradiado com elétrons rápidos (5 keV) indicados em função da fluência de elétrons.



Na próxima seção iremos fazer uma análise detalhada dos dados apresentados nesta seção, determinar parâmetros moleculares tais como seções de choque efetiva de destruição e formação, dessorção entre outros. Veremos ainda as implicações astrofísicas desse estudo.

4 ANÁLISE DE DADOS

Nesta seção, os dados obtidos através das medidas serão comparados entre si e discutidos também em relação a outros dados presentes na literatura. Ainda que de forma superficial, ao comparar a proporção da destruição de cada banda do gelo de metanol na irradiação com fótons e na irradiação com elétrons rápidos, é possível afirmar que o comportamento das amostras é similar o suficiente para que, tomando fluências correspondentes, seja notável que o tipo de agente não altera consideravelmente o comportamento do resultado experimental esperado.

4.1 Seção de choque efetiva de destruição

A involução numérica da abundância de certa espécie molecular (seja ela presente desde o início de um processo químico ou mesmo uma espécie nova que surja em decorrência deste) quando irradiada por agente ionizante qualquer pode ser determinada através da equação 4.1:

$$N - N_0 = N_{\infty} \cdot (1 - e^{(-\sigma_d \times F)})$$
(4.1)
[cm⁻¹],

onde *N*, N_0 e N_∞ são as densidades de coluna (representadas em centímetros⁻¹) em uma certa fluência *F* relacionadas a um específico modo vibracional IR; ao início do experimento (com fluência nula) e a uma fluência muito grande (terminal), respectivamente. As seções de choque efetivas de destruição são representadas por σ_d e indicam o comportamento da curva de destruição no decorrer dessa fluência. Detalhes adicionais do desenvolvimento e significado dessa fórmula podem ser encontrados em Pilling e Bergantini (2015).

Para que possamos comparar adequadamente os resultados, os dados de destruição da molécula conseguidos experimentalmente a partir dos espectros no infravermelho durante a irradiação com agentes ionizantes foram usados para determinar essa evolução numérica da abundância de cada banda do metanol indicadas na seção anterior. Na figura a seguir encontra-se o comportamento da curva de destruição do material, quando irradiado por de raios-X moles (Figura 34) no experimento realizado no LNLS/CNPEM. Também se

encontram a curva de destruição quando irradiado com elétrons rápidos a 1 keV (Figura 35) e a 5 keV (Figura 36). Devido as características experimentais (em especial devido ao isolamento da câmara experimental do LASA), foi indicado um erro de 10% na medida da diferença entre densidades de coluna $(N - N_0)$ e de, no máximo, 20% na medida da fluência de cada agente ionizante.

Foi indicado, ainda, nas figuras 34, 35 e 36 uma linha vertical pontilhada que se refere a fluência de equilíbrio químico (F_E) do sistema. Essa posição indica que, a partir daquela fluência, praticamente não haverá mais redução na diferença entre densidades de coluna de metanol puro ($N - N_0$) na presença daquele agente ionizante em específico. Abaixo das curvas de destruição da banda C-O (representada em preto nos gráficos), adotada como referência de destruição da molécula de metanol, foi indicado, ainda, o valor da abundância percentual de cada espécie após o equilíbrio químico identificada pelo termo em inglês equilibrium branching ratio (EBR(%)). Esse conceito e seus resultados serão mais desenvolvidos na próxima seção, juntamente com os resultados correspondentes a abundância percentual das respectivas espécies filhas.

Figura 34 - Gráfico da curva de destruição das bandas do metanol irradiado com raios-X moles, indicados através da diferença entre densidades de coluna em função da fluência de fótons. A linha pontilhada vertical indica a posição estimada da fluência de equilíbrio químico (F_E). Dessa fluência em diante a composição química da amostra praticamente não sofre alterações durante o processamento pela radiação ionizante (mais evidenciado ao combinarmos essa figura com a Fig. 37). Ver detalhes no texto.



Fonte: Autor.

Figura 35 - Gráfico da curva de destruição das bandas do metanol irradiado com elétrons rápidos (1 keV), indicados através da diferença entre densidades de coluna em função da fluência de elétrons. A linha pontilhada vertical indica a posição estimada da fluência de equilíbrio químico (F_E).



Fonte: Autor.

Figura 36 - Gráfico comparativo da destruição das bandas do metanol irradiado com elétrons rápidos (5 keV) indicados através da diferença entre densidades de coluna em função da fluência de elétrons. A linha pontilhada vertical indica a posição estimada da fluência de equilíbrio químico (F_E). No interior do círculo existe um zoom dos pontos utilizados para gerar esse gráfico.



Fonte: Autor.

A equação da involução numérica da abundância do metanol (Equação 4.1) foi ajustada, em função dos dados experimentais de cada estiramento, produzindo as curvas dos gráficos apresentados. Através do comportamento desses gráficos foi gerada a Tabela 8 com a

indicação das seções de choque efetivas de destruição de cada banda. No intuito de analisar o comportamento da destruição da molécula CH₃OH foi determinada a média aritmética das destruições de cada banda identificada em cada experimento e chamado de valor médio. Este valor serviu de referência para perceber que o estiramento C-O (indicado em negrito na tabela) é o melhor representante para a destruição efetiva do gelo de metanol por corresponder a 'espinha dorsal' (backbone) desta molécula (adaptado de PORTUGAL et. al 2014) e por ser, independente do agente ionizante, recorrentemente o valor mais intenso dessa grandeza.

Tabela 8 - Seções de choque efetivas de destruição do gelo de metanol puro a 12 K irradiado por elétrons rápidos ou raios-X moles. Estiramento C-O, referência para essa dissertação, indicado em negrito.

Condição	σ_{d} (raios-X moles)	σ_d (elétrons 1 keV)	σ_{d} (elétrons 5 keV)
Estiramento O-H	1,5 × 10 ⁻¹⁸ cm ²	8,5 × 10 ⁻²⁰ cm ²	1,6 ×10 ⁻¹⁹ cm ²
Estiramento C-H	1,1 × 10 ⁻¹⁸ cm ²	$7,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$2,2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$
Estiramento C-O	1,6 × 10 ⁻¹⁸ cm ²	1,1 × 10 ⁻¹⁹ cm ²	3,4 × 10 ⁻¹⁹ cm ²
Valor médio	$1,5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$	8,9 × 10 ⁻²⁰ cm ²	$2,4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$

Fonte: Autor.

Na comparação entre seções de choque efetivas de destruição é possível perceber o aumento dessa característica na mesma proporção que a energia de incidência se torna mais intensa para um mesmo agente ionizante, ou seja, o menor valor ocorre na irradiação com elétrons rápidos a 1 keV enquanto o maior valor ocorre quando irradiado a 5 keV. Comparando, ainda, os tipos de agentes ionizantes testados é possível notar que a irradiação com fótons (raios-X moles) é mais intensa que a irradiação realizada com elétrons rápidos nas duas energias praticadas nos experimentos.

Em Maté et al. (2016) determinou-se o valor de 3,4 x 10^{-17} cm² para a seção de choque efetiva de destruição (σ_d) de um hidrocarboneto amorfo hidrogenado bombardeado com um feixe de elétrons rápidos (5 keV) a temperatura de 85 K. É possível notar, através da comparação com o valor da seção de choque efetiva de destruição determinada a partir da banda C-H do gelo de metanol puro a 12 K também irradiado por elétrons rápidos (5 keV), que existe uma diferença de duas ordens de grandeza entre os resultados obtidos. Isso aconteceu possivelmente devido à diferença dos materiais irradiados e da diferença de temperatura de cada amostra no processo.

Já em Vasconcellos et al. (2017) determinou-se o valor de 3,7 x 10^{-19} cm² para a seção de choque efetiva de destruição (σ_d) de metano (CH₄) quando irradiado por raios-X moles (6 a 2000 eV) em experimento realizado no LNLS/CNPEM com a mesma instrumentação dos presentes nesta dissertação. É possível notar, através da comparação com o valor da seção de choque efetiva de destruição determinada a partir da banda C-H do gelo de metanol puro a 12 K irradiado também por raios-X moles, que seu σ_d é trinta vezes maior do que o determinado neste trabalho. Isso acontece devido aos procedimentos idênticos de irradiação (incluindo a mesma temperatura do sistema), mas com diferença no tipo de material estudado.

4.2 Seção de choque efetiva de formação

Usando relação similar a equação 4.1, podemos verificar a evolução numérica da abundância de cada espécie molecular filha surgida quando irradiada por agente ionizante:

$$N - N_0 = N_{\infty} \cdot (1 - e^{(-\sigma_f \times F)}) \quad \text{[cm]}^1,$$
(4.2)

onde *N*, N_0 e N_∞ são as densidades de coluna (representadas em centímetros⁻¹) em uma certa fluência *F* relacionadas a um específico modo vibracional IR; ao início do experimento (com fluência nula) e a uma fluência muito grande (terminal), respectivamente. As seções de choque efetivas de formação são representadas por σ_f e indicam o comportamento da curva de formação de cada molécula no decorrer dessa fluência. Detalhes adicionais do desenvolvimento e significado dessa fórmula podem ser encontrados em Pilling e Bergantini (2015).

Para a comparação dos próximos resultados, os dados de formação de cada espécie molecular filha obtidos experimentalmente a partir dos espectros no infravermelho durante a irradiação com diferentes agentes ionizantes foram usados para determinar essa evolução numérica da abundância de cada espécie indicada (CO₂, CO, H₂O e CH₄). Na figura a seguir está indicado o comportamento da curva de formação molecular na presença da irradiação por raios-X moles (Figura 37) no experimento realizado no LNLS/CNPEM. Também se encontram as curvas de formação na presença da irradiação por elétrons rápidos a 1 keV (Figura 38) e a 5 keV (Figura 39) nos experimentos realizados no LASA/Univap. Devido às características experimentais, conserva-se o erro de 10% na medida das diferenças de densidade de coluna e de, no máximo, 20% na medida da fluência de cada agente ionizante (já indicados no processo de destruição deste gelo).

Figura 37 - Gráfico da evolução numérica da abundância das espécies filhas do metanol irradiado com raios-X moles indicados através da diferença entre densidades de coluna em função da fluência de fótons. A linha pontilhada vertical indica a posição estimada da fluência de equilíbrio químico (F_E).



Fonte: Autor.

Figura 38 - Gráfico da evolução numérica da abundância das espécies filhas do metanol irradiado com elétrons rápidos (1 keV) indicados através da diferença entre densidades de coluna em função da fluência de elétrons. A linha pontilhada vertical indica a posição estimada da fluência de equilíbrio químico (F_E).



Fonte: Autor.

Figura 39 - Gráfico da evolução numérica da abundância das espécies filhas do metanol irradiado com elétrons rápidos (5 keV) indicados através da diferença entre densidades de coluna em função da fluência de elétrons. A linha pontilhada vertical indica a posição estimada da fluência de equilíbrio químico (F_E).



Fonte: Autor.

A equação da evolução numérica da abundância de cada espécie filha (Equação 4.2) foi ajustada, utilizando os dados experimentais de cada espécie filha detectada, produzindo as curvas dos gráficos apresentados e dando origem a tabela (Tabela 9) com a indicação das seções de choque efetivas de formação de cada molécula em cada experimento.

Espécie Filha	$\sigma_{\rm f}$ (raios-X moles)	$\sigma_{\rm f}$ (elétrons 1 keV)	σ _f (elétrons 5 keV)
CO ₂	$3,0 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$	3,1 × 10 ⁻¹⁸ cm ²	$1,2 \times 10^{-17} \mathrm{cm}^2$
со	$4,1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$	$2,6 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$	$8,2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$
H ₂ O	9,7 × 10 ⁻¹⁹ cm ²	4,1 × 10 ⁻¹⁹ cm ²	$5,8 \times 10^{-18} \mathrm{cm}^2$
CH ₄	$1,7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$	$7,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$1,3 \times 10^{-18} \mathrm{cm}^2$

Tabela 9 - Seções de choque efetiva de formação de cada molécula no gelo de metanol puro a 12 K irradiado por elétrons rápidos ou raios-X moles.

Fonte: Autor.

Existem dois itens interessantes que podem ser comparados a partir das seções de choque efetivas de formação de espécies filhas. Analisando separadamente cada agente ionizante é notável, na irradiação com fótons, que a seção de choque de formação de metano

(CH₄) é mais intensa enquanto, na irradiação com elétrons rápidos, a seção de choque de formação de maior destaque é a de dióxido de carbono (CO₂). Comparando a ação dos agentes ionizantes entre si podemos notar que, exceto pela formação do metano com raios-X moles, a formação mais intensa ocorre com elétrons rápidos a 5 keV. Isso é relevante uma vez que a maior destruição ocorre com fótons, como visto na subseção 4.1.

Da mesma forma que na subseção anterior foi indicado nas figuras 37, 38 e 39 uma linha vertical pontilhada que se refere a fluência de equilíbrio químico (F_E) do sistema. Na presença da irradiação com raios-X moles (de 6 a 2000 eV) F_E é atingida em 1,0 × 10¹⁹ fótons cm⁻², na irradiação com elétrons rápidos (1 keV) o valor de F_E é 6 × 10¹⁹ elétrons cm⁻² e na irradiação com elétrons rápidos (5 keV) a fluência de equilíbrio químico (F_E) do sistema é atingida em 3 × 10¹⁹ elétrons cm⁻². É interessante perceber que a fluência de equilíbrio químico é atingida mais rapidamente na irradiação com fótons em detrimento da irradiação com elétrons rápidos (independente da variação na quantidade de energia para os valores testados). Isso reforça a ideia de que a irradiação fotônica é mais intensa que a irradiação eletrônica, como sugerido na subseção anterior.

Nas proximidades de cada curva de formação nos três gráficos (Figuras 37, 38 e 39) foram, também, indicados dois valores distintos identificados como EBR(%) e EBRd(%). Esses valores correspondem, respectivamente, ao equilibrium branching ratio (abundância percentual de cada espécie após o equilíbrio químico) e ao equilibrium branching ratio for daughter species only (abundância percentual de cada espécie filha após o equilíbrio químico). Para determinar EBR(%) basta multiplicar por 100% a razão entre a abundância iluminada de cada espécie na F_E pela soma das abundâncias de todas as espécies iluminadas (pai e filhas) envolvidas em certo experimento na mesma fluência. Para os valores de EBRd(%) basta multiplicar por 100% a razão entre a abundância de cada espécie filha na F_E pela soma das abundâncias de todas as espécies filhas envolvidas em certo experimento na mesma fluência. A tabela 10 apresenta os valores de EBRd(%) e EBRd(%) indicados em função dos agentes ionizantes estudados e separados por espécie molecular.

Raic		X moles	Elétrons (1 keV)		Elétrons (5 keV)	
morocala	EBR(%)	EBRd(%)	EBR(%)	EBRd(%)	EBR(%)	EBRd(%)
CH ₃ OH*	19,3		17,6		30,8	
CO ₂	3,2	4,0	3,4	4,2	1,4	2,1
со	11,2	13,8	9,5	11,5	10,3	15,0
H ₂ O	57,1	70,8	56,1	68,1	55,9	80,7
CH ₄	9,2	11,4	13,4	16,2	1,6	2,2

Tabela 10 - Abundância percentual de cada espécie (EBR(%)) e de cada espécie filha (EBRd(%)) após a fluência de equilíbrio químico (F_E) do sistema para as condições experimentais estudadas.

* molécula pai.

Nota. Os valores calculados de EBR(%) e EBRd(%) correspondem, na prática, a limites superiores dessas medidas uma vez que eventuais espécies filhas podem estar sendo produzidas e serem invisíveis na faixa de espectro IR, motivo pelo não foram incluídas na realização desse cálculo.

Com a temperatura fixada em 12 K para todos os experimentos de irradiação do gelo de metanol puro podemos afirmar que, na presença de fótons de raios-x moles (6 a 2000 eV), cerca de 80% da molécula de metanol se dissocia e vem a formar espécies filhas até que o sistema atinja o equilíbrio químico. Na presença de elétrons rápidos com 1 keV de energia, a dissociação da molécula de metanol é bem próxima, de forma que pouco mais de 82% da amostra irradiada vem a formar espécies filhas até o sistema estar equilibrado quimicamente. Aumentando a energia de impacto dos elétrons rápidos (5 keV) é possível dissociar 69% gelo puro de CH₃OH, de forma que possamos perceber que agentes ionizantes diferentes tem comportamentos similares se bombardeados com mesma faixa de energia.

A espécie filha mais produzida até o sistema atingir F_E (independente do agente ionizante testado) é a água (H₂O) que chega a 80% de produção na irradiação com elétrons rápidos (5 keV), porém é notável que a distribuição da formação de espécies filhas se modifica em função da quantidade de energia irradiada. A espécie filha com menor produção para as mesmas condições (F_E) nos 3 experimentos é o dióxido de carbono (CO₂) com proporções de produção sempre menores que 5%.

É interessante perceber também que, quanto maior a energia irradiada sobre a amostra, menor a proporção de formação das espécies CH_4 e CO_2 . A inferência mais provável é que isso aconteça pelo fato dessas espécies filhas dependerem de canais de formação mais complexos para ocorrer, ou seja, necessitem de um rearranjo químico para se formar, seja através da dissociação de uma única molécula pai (caso exclusivo do CH_4) ou mesmo da dissociação de pelo menos duas moléculas pai.

4.3 Determinação da escala de tempo necessária para o sistema atingir F_E

Para determinar a escala de tempo (timescale) necessária para um sistema atingir o equilíbrio químico (T_E) basta realizar, conforme indicado na equação 4.3, a razão entre a fluência de equilíbrio químico (F_E) deste sistema e o fluxo de radiação do agente ionizante em dada situação (ϕ). A constante 3,16 x 10⁷ corresponde ao número de segundos em um ano, para definir a unidade dessa grandeza.

$$T_E = \frac{F_E}{\phi \times 3,16 \times 10^7} \quad \text{[anos]},\tag{4.3}$$

A tabela 11 apresenta os fluxos dos agentes ionizantes estudados em três condições adotadas: para experimento no laboratório, para o Sistema Solar Exterior na região de Saturno (que deste ponto em diante será denominado apenas como meio interplanetário) e para posições distintas do meio interestelar como a 40 UA de um objeto estelar jovem de baixa massa (TW Hydrae) para irradiação com raios-X moles e no interior de nuvens difusas e densas do MI para irradiação com elétrons rápidos.

Tabela 11 - Fluxo dos agentes ionizantes nas condições experimentais e em alguns ambientes astrofísicos (meio interplanetário em torno de 10 UA; meio interstelar em torno de 40 UA de um objeto estelar jovem típico – TW Hydrae para fótons e no interior de nuvens difusas e densas)

Agente Ionizante	Laboratório	^a Meio interplanetário	^b Meio interestelar
Raios-X moles (6 a 2000 eV)	1,3 × 10 ¹⁴ cm ⁻² s ⁻¹	4,9 × 10 ⁵ cm ⁻² s ⁻¹	9,3 × 10 ¹¹ cm ⁻² s ⁻¹
Elétrons rápidos (1 keV)	1,1 × 10 ¹⁵ cm ⁻² s ⁻¹	1,7 × 10 ⁵ cm ⁻² s ⁻¹	\sim 1,9 × 10 ⁰ cm ⁻² s ⁻¹
Elétrons rápidos (5 keV)	$1,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$1.8 \times 10^5 \mathrm{cm}^{-2} \mathrm{s}^{-1}$	$\sim 2.0 \times 10^{0} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

^a Fluxo de fótons fornecido como uma soma de UV e raios-X moles (~ 10 - 2000 eV) fornecido para o Sistema Solar Exterior nas proximidades de Saturno (BENNETT et al., 2007). Fluxo de elétrons fornecido no Sistema Solar Exterior nas proximidades de Saturno (PILLING; BERGANTINI, 2015)

De acordo com o trabalho de Maté et al. (2016), o fluxo médio de elétrons em nuvens difusas e densas pode ser determinado a partir da comparação entre esse agente ionizante e o comportamento da irradiação de prótons com 1 MeV em hidrocarbonetos (devido à similaridade entre eles). O método seguido para realizar essa aproximação utiliza o tempo de meia vida adotado no artigo e a seção de choque efetiva de dessorção correspondente.

^b Fluxo de raios-X moles (6 a 2000 eV) a 40 UA do objeto estelar jovem (YSO) TW Hydrae, adaptado de Pilling e Bergantini (2015), e trabalhos ali citados. Fluxo de médio de elétrons estimado em nuvens difusas e densas do meio interestelar utilizando o efeito análogo de prótons de 1 MeV em hidrocarbonetos (adaptado de MATÉ et al., 2016).

Além de T_E também é possível determinar o valor da taxa de dissociação da molécula (k_d) que é resultado do produto entre o fluxo de radiação do agente ionizante em dada situação (ϕ) pela seção de choque efetiva destruição (σ_d) do material estudado com esse mesmo agente conforme indicado na equação 4.4:

$$k_d = \phi \times \sigma_d$$
 [s⁻¹],

(4.4)

A tabela 12 apresenta os valores da taxa de destruição do gelo de metanol puro à 12 K e da escala de tempo necessária para os sistemas atingirem a fluência de equilíbrio químico, também identificada como T_E (*equilibrium chemistry timescale*, em inglês), representada em anos para as três condições adotadas e previamente apresentadas.

Tabela 12 - Taxa de destruição do gelo de metanol puro à 12 K e escalas de tempo necessárias para os sistemas atingirem F_E indicadas para os experimentos realizados em laboratório, para o meio interplanetário e o meio interestelar.

Localização	Variável	Raios-X moles	Elétrons (1 keV)	Elétrons (5 keV)
	k _d [s⁻¹]	2,1 × 10 ⁻⁴	1,2 × 10 ⁻⁴	4,8 × 10 ⁻⁴
Laboratório	T _{E [h]}	21,4	15,2	6,0
	T _{E [anos]}	2,4 × 10 ⁻³	1,7 × 10 ⁻³	6,8 × 10 ⁻⁴
^a Meio interplanetário	k _d [s⁻¹]	7,8 × 10 ⁻¹³	1,9 × 10 ⁻¹⁴	6,1 × 10 ⁻¹⁴
	T _{E [anos]}	6,5 × 10 ⁵	1,1 × 10 ⁷	5,3 × 10 ⁶
^b Meio interestelar	k _d [s⁻¹]	1,5 × 10 ⁻⁶	~2,1× 10 ⁻¹⁹	~6,8 × 10 ⁻¹⁹
	T _{E [anos]}	3,4 × 10⁻¹	~1 × 10 ¹²	~4,8 × 10 ¹¹

Nota: $K_d \in T_E$ foram obtidos com as equações 4.4 e 4.3.

^a – Próximo a órbita de Saturno.

^b – Na vizinhança de um YSOs (no caso da irradiação com raios-X); em nuvens moleculares (no caso de irradiação com elétrons rápidos).

É importante salientar que os valores de T_E do laboratório são muito menores que os obtidos no meio interplanetário e no meio interestelar justamente para que se possa analisar, de forma viável, processos que levariam muito mais tempo em condições reais do universo de forma prática. Isso significa que processos que levariam milênios para ocorrer no MI podem ser reproduzidos em minutos nas irradiações em laboratório. Comparando o comportamento dos gelos irradiados com raios-X moles (6 a 2000 eV) nos meios interplanetário e interestelar é possível notar que o equilíbrio químico tende a ser atingido bem mais rapidamente na vizinhança de um objeto estelar jovem (YSO) do que no Sistema Solar Exterior devido ao fluxo elevado emitido. Esses objetos (YSOs), conforme já indicado na subseção 1.1, liberam toda sorte de agentes ionizantes (fótons, íons e elétrons rápidos) com fluxos elevados no decorrer da formação da estrela e seu respectivo sistema planetário. Em um meio rico em gelos astrofísicos, esse fluxo pode fazer com que o equilíbrio químico desse material seja atingido em um tempo menor que um ano terrestre.

Com relação ao comportamento dos gelos irradiados com elétrons rápidos nas condições indicadas é possível notar que, na proximidade da órbita de Saturno, o equilíbrio químico é atingido em um intervalo de tempo menor do que aquele encontrado em nuvens densas e difusas no MI. Isso é considerado razoável pelo fato de o bombardeamento ser mais intenso no meio interplanetário devido as emissões do Sol do que no interior das nuvens densas e difusas que, devido a sua composição, acabam por inibir a proporção de entrada de agentes ionizantes de estrelas vizinhas. Para a comparação entre as diferentes energias testadas na irradiação com elétrons rápidos, quanto maior a energia emitida menor será o tempo para atingir o equilíbrio químico conforme o esperado.

Em trabalhos anteriores, como Pilling et. al. (2010), foi usado o conceito de tempo de meia vida molecular típica, determinado pela razão entre o ln (2) e a taxa de dissociação da molécula (k_d), considerando que a abundância da espécie pai estudada tendia a zero para grandes fluências, ou seja, que o comportamento da curva de destruição da molécula irradiada era o de uma exponencial decrescente. Entretanto, existe uma nova concepção (adotada nesse trabalho) de que o comportamento da curva de destruição é uma exponencial associativa decrescente que tende a um valor limite correspondente ao equilíbrio químico do sistema (quando a destruição e formação molecular do sistema atinge o valor máximo e a espécie pai forma espécies filhas que, por sua vez, também são destruídas e formam a espécie pai realimentando o sistema). Este limite pode ser maior ou menor do que a metade da abundância inicial da espécie pai dependendo apenas das condições da irradiação. A figura 40 ilustra a diferença entre os dois tipos de exponenciais decrescentes.

Figura 40 - Gráfico teórico que apresenta a diferença entre o modelo de destruição molecular por exponencial decrescente (curva em azul) e o modelo de destruição molecular por exponencial associativa decrescente (curva em vermelho).



Fonte: Autor.

Como é possível notar pelo gráfico em azul da figura 40, no intervalo de tempo t/2 a abundância do material se reduziu a metade do valor inicial na exponencial decrescente (motivo da expressão tempo de meia-vida). Essa medida é interessante porque é possível compreender que, toda vez que esse intervalo de tempo se passa, a abundância é novamente reduzida à metade da abundância anterior se aproximando cada vez mais do limite zero devido a sua equação de ajuste. Para a curva exponencial associativa decrescente o valor do tempo de meia vida molecular típico ainda é matematicamente válido, porém simboliza o tempo necessário para a abundância da molécula ser reduzida à metade do valor limite atingido na fluência de equilíbrio químico. Como esse resultado não tem a mesma aplicação prática da curva de destruição por exponencial decrescente, foi substituído por T_E que nos apresenta uma relação mais relevante ao comportamento das espécies moleculares no decorrer das irradiações.

4.4 Rendimentos de formação e destruição máximos (Y_E)

É possível determinar os rendimentos de formação e de destruição máximos no equilíbrio químico (Y_E) determinados na fluência de equilíbrio químico (F_E), em número de moléculas destruídas ou produzidas por fótons / elétrons, obtidos na presente dissertação através da equação 4.5:

$$Y_E = \frac{N_E - N_0}{F_E} \quad \text{[moléculas impacto-1]}, \tag{4.5}$$

onde F_E 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 (da amostra toda), e N_E é a densidade de coluna no equilíbrio químico (da amostra toda) associada a F_E .

É possível compreender que o valor de Y_E gera o valor máximo estimado para os rendimentos de formação ou de destruição das espécies no equilíbrio químico determinado. Existe, ainda, um rápido decréscimo nas densidades de coluna, que é o resultado do processo de *sputtering* (técnica de deposição de material utilizada para recobrir uma superfície) durante a irradiação da amostra, bem como devido à participação da molécula em caminhos de reações para formação de outras espécies. Estes máximos rendimentos, tomados como referência quando o sistema atinge o equilíbrio químico, são relevantes para estimar características como abundância de moléculas em determinado ambiente astrofísico. A tabela 13 apresenta os rendimentos de formação e destruição máximos para os experimentos estudados nessa dissertação, bem como a diferença entre densidades de coluna tomados na fluência de equilíbrio e na condição inicial. Valores negativos apresentados nesta tabela se referem a destruição da molécula pai.

Agente Ionizante	Molécula	$N_E - N_0$	Y _E
Agente ionizante	Molecula	[cm ⁻²]	[Moléculas impacto ⁻¹]
	CH₃OH*	- 1,5 × 10 ¹⁸	- 1,5 × 10 ⁻¹
Daisa Y malaa	CO ₂	8 × 10 ¹⁶	8,0 × 10 ⁻³
(6 a 2000 eV)	CO	2,8 × 10 ¹⁷	2,8 × 10 ⁻²
	H ₂ O	1,4 × 10 ¹⁸	1,4 × 10 ⁻¹
	CH ₄	2,3 × 10 ¹⁷	2,3 × 10 ⁻²
	CH₃OH*	- 3,3 × 10 ¹⁸	- 5,5 × 10 ⁻²
Elétrono Dénidoo	CO ₂	8,0 × 10 ¹⁵	1,3 × 10 ⁻⁴
1 keV	CO	2,2 × 10 ¹⁶	3,7 × 10 ⁻⁴
	H ₂ O	1,3 × 10 ¹⁷	2,2 × 10 ⁻³
	CH ₄	3,1 × 10 ¹⁶	5,2 × 10 ⁻⁴
	CH₃OH*	- 2,0 × 10 ¹⁸	- 6,8 × 10 ⁻²
Elétrono Dénidoo	CO ₂	1,4 × 10 ¹⁶	4,7 × 10 ⁻⁴
Eletrons Rapidos 5 keV	CO	1,0 × 10 ¹⁷	3,3 × 10 ⁻³
	H ₂ O	$5,4 \times 10^{17}$	1,8 × 10 ⁻²
	CH ₄	1,5 × 10 ¹⁶	5,0 × 10 ⁻⁴

Tabela 13 - Fluxo dos agentes ionizantes para as condições experimentais e para valores correspondentes ao meio interestelar.

* molécula pai.

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 (~ 20%).

No que diz respeito aos raios-X moles (6 a 2000 eV), o rendimento de destruição do gelo de metanol (CH₃OH), considerando a fluência final, assume o valor de $1,5 \pm 0,5 \times 10^{-1}$ moléculas impacto⁻¹ e o rendimento de formação total das novas espécies é de cerca de $2,0 \pm 0,7 \times 10^{-1}$ moléculas / impacto. Assim, a razão das moléculas produzidas e destruídas (considerando o erro de medida) é da ordem da unidade. Isso não significa que 100% da espécie pai se converteu diretamente nas espécies filhas considerando o sputtering e mesmo eventuais espécies não detectáveis em IR, porém nos mostra que grande parte das espécies filhas são produtos diretos da espécie pai.

No que diz respeito aos elétrons rápidos (1 keV), o rendimento de destruição do gelo de metanol (CH₃OH), considerando a fluência final, assume o valor de 5,5 \pm 1,9 \times 10⁻² moléculas impacto⁻¹ e o rendimento de formação total das novas espécies é de cerca de 3,2 \pm 1,1 \times 10⁻³ moléculas / impacto. A razão das moléculas produzidas e destruídas é da ordem de

0,06. Isso não significa que 94% do metanol se perdeu devido ao sputtering e também a eventuais espécies não detectáveis em IR, porém nos mostra que grande parte da espécie pai foi perdida (dessorvida) sem gerar necessariamente espécies filhas detectáveis.

No que diz respeito aos elétrons rápidos (5 keV), o rendimento de destruição do gelo de metanol (CH₃OH), considerando a fluência final, assume o valor de $6.8 \pm 2.4 \times 10^{-2}$ moléculas impacto⁻¹ e o rendimento de formação total das novas espécies é de cerca de $2.2 \pm 0.8 \times 10^{-2}$ moléculas / impacto a razão das moléculas produzidas e destruídas é da ordem de 0,33. Isso também não significa que 67% do metanol se perdeu (foi dessorvido) devido ao sputtering e também a eventuais espécies não detectáveis em IR, porém nos mostra que grande parte da espécie pai foi destruída sem gerar necessariamente espécies filhas detectáveis.

Comparando os três experimentos usando dois agentes ionizantes distintos podemos afirmar que a irradiação com raios-X moles é mais efetiva no processo de formar um maior volume espécies-filhas detectáveis no espectro IR, porém o uso de elétrons rápidos também gera resultados mensuráveis (mesmo que em uma escala consideravelmente menor) devido à menor profundidade de penetração na amostra.

4.5 Fotodessorção e eletrodessorção de CH₃OH

Devido ao balanço de espécies químicas observadas ao longo dos experimentos é possível determinar o rendimento de fotodessorção (ocorre quando a molécula é irradiada com raios-X moles) ou eletrodessorção (ocorre quando a molécula é irradiada com elétrons rápidos com 1 keV ou 5 keV) identificado como Y_d em função da fluência através da expressão 4.6:

$$Y_{d} = \frac{(\Delta N_{CH_{3}OH} \times M_{CH_{3}OH}) - \sum_{j}^{n} \Delta N_{j} \times M_{j}}{F \times M_{CH_{3}OH}}$$
 [moléculas / agente ionizante],

(4.6)

onde Y_d corresponde à diferença entre a diminuição da densidade de coluna de CH₃OH ($\Delta N_{CH3OH} \times M_{CH3OH}$) e o aumento da densidade de coluna do somatório das diferentes espécies filhas j ($\Delta N_j \times M_j$), dividido pela fluência medida $F \times M_{CH3OH}$. Os resultados obtidos através da equação 4 correspondem a valores exatos de rendimento de fotodessorção ou rendimento de eletrodessorção se todas as espécies filhas forem visíveis em IR e sejam consideradas. Caso exista alguma espécie filha não contabilizada os resultados passam a corresponder ao limite superior dessa grandeza. Considerando que, no equilíbrio químico, todas espécies filhas detectadas experimentalmente estão sendo consideradas (CO2, CO, H2O e CH4), podemos reescrever Y_d como:

$$Y_{d} = a \times e^{(-F/b)} + Y_{d.\infty}$$
 [moléculas / agente ionizante],
(4.7)

onde a e b são parâmetros empíricos que caracterizam um decaimento exponencial, e $Y_{d,\infty}$ é um coeficiente linear que corresponde ao rendimento de fotodessorção ou eletrodessorção para fluências muito altas. O comportamento do rendimento de fotodessorção induzida por raios-X moles (Figura 41) em função da fluência e o comportamento do rendimento de eletrodessorção induzida por elétrons rápidos com 1 keV (Figura 42) e por elétrons rápidos com 5 keV (Figura 43) em função da fluência está apresentado a seguir:

Figura 41 – Rendimento (Y_d) para a fotodessorção à temperatura de 12 K de CH₃OH irradiado por raios-X moles (6 a 2000 eV) durante o experimento 1, admitida como um limite superior (mais detalhes no texto).



Fonte: Autor.



Figura 42 – Rendimento (Y_d) para a eletrodessorção à temperatura de 12 K de CH₃OH irradiado por elétrons rápidos (1 keV) durante o experimento 2, admitida como um limite superior.

Fonte: Autor.

Figura 43 – Rendimento (Y_d) para a eletrodessorção à temperatura de 12 K de CH₃OH irradiado por elétrons rápidos (5 keV) durante o experimento 3, admitida como um limite superior.



Fonte: Autor.

Considerando a figura 41, o rendimento de fotodessorção induzida por raios-X Y_d é representado em função da fluência F e o melhor ajuste é representado pela curva da cor verde, para a qual os parâmetros determinados foram $Y_{d\infty} = 0.53 \pm 0.17$ moléculas fóton⁻¹; a = 5,58 moléculas fóton⁻¹; $b = (7,37 \pm 1,40) \times 10^{16}$ cm² fóton⁻¹. O rendimento de fotodessorção inicial (Y_d) é indeterminado, uma vez que não há variação na densidade de coluna antes da irradiação e, não há a presença de agente ionizante ainda, devido a esse fato foi omitida no ajuste e também na construção gráfica. Além disso, observamos que na fluência inicial $F = 7,8 \times 10^{15}$ fótons cm⁻², Y_d é consideravelmente superior aos valores encontrados nos últimos valores de fluência. Isso pode ocorrer devido as seguintes possibilidades: i) a amostra de gelo pode sofrer algum tipo de compactação ao ser processada pela radiação incidente; ii) no início do experimento é provável que a espécie filha recém produzida recomponha CH₃OH com um excesso de energia, que por sua vez poderia ser usada para causar um processo equivalente à fotodessorção. Neste ponto não é possível excluir nenhuma das hipóteses. Ver maiores detalhes em Bonfim et al. (2017). Por conta das considerações anteriores, podemos chamar $Y_{d\infty} = Y_x$ como uma fotodessorção efetiva induzida por raios-X na amostra de CH₃OH.

Ainda para os dados experimentais referentes à fotodessorção, uma importância poderia ser dada para o parâmetro $Y_{d\infty}$, indicado na equação 4.7, que representa quantas moléculas por fóton ainda estão sendo dessorvidas após o sistema atingir o equilíbrio químico. Esse rendimento terminal obteve o valor de $Y_x = 0,50$ moléculas fóton⁻¹ (considerando o erro experimental) para a amostra de CH₃OH a 12 K.

Para a figura 42, rendimento de eletrodessorção induzida por elétrons rápidos (1 keV) Y_d também é plotado em função da fluência F e o melhor ajuste é representado pela curva da cor azul, para a qual os parâmetros determinados foram $Y_{d\infty} = 0.23 \pm 0.03$ moléculas elétron⁻¹; a = 0.70 moléculas elétron⁻¹; $b = (6.99 \pm 1.89) \times 10^{17}$ cm² elétron⁻¹. Para a figura 43, por sua vez, rendimento de eletrodessorção induzida por elétrons rápidos (5 keV) Y_d é representado em função da fluência F e o melhor ajuste é representado pela curva da cor vermelha, para a qual os parâmetros foram $Y_{d\infty} = 0.20 \pm 0.07$ moléculas elétron⁻¹; a = 5.72 moléculas elétron⁻¹; $b = (1.81 \pm 0.24) \times 10^{17}$ cm² elétron⁻¹. O rendimento de eletrodessorção inicial (Y_d) para os dois experimentos envolvendo irradiação por elétrons rápidos é também indeterminado, uma vez que não há variação na densidade de coluna antes da irradiação e, devido a esse fato foi omitida no ajuste e também na construção gráfica.

É relevante perceber que $Y_{d.\infty}$ assume resultados iguais tanto na irradiação com 1 keV quanto na irradiação com 5 keV. Chamando essa grandeza de Y_e^{IkeV} quando se refere ao rendimento terminal na irradiação com elétrons rápidos (1 keV) e Y_e^{5keV} quando se refere ao rendimento terminal com elétrons rápidos (5 keV), os dados desse trabalho indicam que $Y_e^{lkeV} \sim Y_e^{5keV} \sim 0.2$.

No que se refere a fluência necessária para atingir o rendimento terminal, é possível notar que cada experimento apresentou um resultado diferente. No experimento irradiado por raios-X moles a fluência necessária foi de 0,5 x 10^{18} cm⁻². Nos experimentos irradiados por elétrons rápidos essa fluência foi de 4 x 10^{18} cm⁻² para 1keV e de 1 x 10^{18} cm⁻² para 5keV. É possível perceber que o experimento que necessitou da maior fluência de dessorção terminal ($F_{Yd\infty}$) foi aquele irradiado com a menor energia (elétrons rápidos (1 keV)) enquanto o experimento que necessitou do menor valor de $F_{Yd\infty}$ foi irradiado com a maior energia (elétrons rápidos (5 keV)). É provável então que, quanto maior for a energia associada aos agentes ionizantes que irradiam a amostra, menor será a fluência de dessorção terminal. Dessa fluência ($F_{Yd\infty}$) em diante a taxa de dessorção de cada experimento passa a ser constante. A variação dos valores de rendimento de dessorção Y_d medidos em cada experimento dessa dissertação também foi distinta, de forma que o menor intervalo, 0,6 moléculas elétron⁻¹, foi identificado no experimento com elétrons rápidos (1 keV) e o maior intervalo, 5,5 moléculas fóton⁻¹, foi medido no experimento com raios-X moles (6 a 2000 eV).

O experimento de trabalho indicado em Bonfim et al. (2017), que trata do gelo de SO₂ puro irradiado por fótons de raios-X moles nas mesmas condições dos experimentos dessa dissertação, apresenta como valor de fluência necessária para atingir o rendimento terminal como 0,4 x 10^{18} cm^{-2.} A proximidade entre essa medida e sua correspondente nessa dissertação (Gelo de metanol irradiado por raios-X moles) nos permite supor que, para agentes ionizantes iguais irradiados com a mesma energia, a fluência $F_{Yd\infty}$ é aproximadamente a mesma. Esse experimento também apresenta uma grande variação nos valores de Y_d (~20 moléculas fóton⁻¹), nos permitindo supor que fótons realizem maior volume de dessorção devido a sua profundidade de penetração em cada amostra.

Comparando o resultado dos experimentos realizados entre si, podemos notar que o maior rendimento de dessorção terminal foi obtido na irradiação com fótons (raios-X moles), corroborando com o conceito apresentado de que a irradiação fotônica é a mais eficaz por penetrar mais na amostra e dessorver mais moléculas por fóton na condição de equilíbrio químico. A Tabela 14 apresenta esses resultados:
Raios-X moles	Elétrons Rápidos	Elétrons Rápidos
(6 a 2000 eV)	(1 keV)	(5 keV)
Y_x [moléculas fóton ⁻¹]	Ye ^{1kev} [moléculas elétron ⁻¹]	Ye ^{5kev} [moléculas elétron ⁻¹]
0,50	0,23	0,20

Tabela 14 - Rendimento de dessorção terminal do gelo de metanol puro a temperatura de 12 K nos experimentos com os agentes ionizantes testados.

Fonte: Autor.

O rendimento de fotodessorção do SO₂ na temperatura de 12 K irradiado com raios-X moles (6 a 2000 eV) em experimento realizado no LNLS/CNPEM indicado em Bonfim et al. (2017) obteve resultado de $Y_X = 0,25$. Visto que todas as condições experimentais são idênticas a aquelas praticadas no experimento com gelo de metanol puro irradiado com raios-X moles, a diferença nos resultados dessa grandeza quando comparada ao experimento correspondente dessa dissertação utilizando o gelo de metanol permite que seja proposta a hipótese de que para amostras moleculares diferentes teremos diferentes rendimentos de dessorção terminal.

4.6 Implicações Astrofísicas

Muitos conceitos discutidos nessa seção são relevantes para a interpretação de fenômenos astrofísicos, seja no meio interplanetário ou no meio interestelar. A escala de tempo de equilíbrio químico (T_E), por exemplo, é possível estimar em quanto tempo os gelos astrofísicos presentes em determinado cenário astrofísico atingem a condição em que as moléculas pai formam espécies filhas que, por sua vez, formam a espécie pai mantendo uma relação entre destruição e formação quase constante entre as espécies moleculares. Pelos dados coletados da literatura da área (BENNETT et al., 2007; PILLING; BERGANTINI, 2015; MATÉ et al., 2016) e relacionados com aqueles detectados a partir dos processos experimentais podemos inferir que o equilíbrio químico é atingido muito mais rapidamente nas proximidades de um objeto estelar jovem do que em um sistema planetário já formado ou no interior de uma nuvem densa ou difusa no MI. Isso é muito coerente com o que se espera uma vez que o fluxo irradiado por um objeto estelar jovem é muitas vezes superior ao fluxo de emissão de uma estrela que se encontra na sequência principal do diagrama HR ou ao fluxo encontrado no interior de uma nuvem molecular densa ou difusa do MI.

A taxa de dissociação da espécie pai (k_d) é relevante, pois nos mostra quanto da molécula de metanol puro a temperatura de 12 K é destruída devido às irradiações com agentes ionizantes distintos e emitidos com diferentes energias. A partir das seções de choque efetivas de destruição (σ_d) determinadas experimentalmente e dos fluxos detectados no meio interplanetário e meio interestelar foi possível perceber que a dissociação é mais intensa na vizinhança dos YSOs (objetos estelares jovens), devido a seu elevado fluxo de irradiação, como também é coerente imaginar que ocorra.

O rendimento de fotodessorção ou eletrodessorção das amostras (Y_d) também nos mostra o número de partículas que estão sendo liberadas do gelo para a fase gasosa no espaço devido à presença dos agentes ionizantes no decorrer da fluência. Isso indica que esses agentes são responsáveis pelo enriquecimento do gás de CH₃OH nesses meios através de processos não térmicos. Como o material só pode se transferir de estado físico no MI (sólido para gás) através de processos térmicos e não térmicos, a presença de agentes ionizantes dessorvendo a espécie pai para a fase gasosa é essencial para que tenhamos a população percebida nessa fase, mesmo em locais de temperaturas consideravelmente menores que a temperatura de sublimação do metanol. Como é possível conferir na Figura 8 da subseção 1.2 desta dissertação, mesmo nessas condições (temperaturas baixas) existe um volume do gás de metanol que se justifica devido à dessorção de gelos astrofísicos que contenham essa espécie molecular, conforme estimado (devido a possíveis imprecisões ou mesmo formações de espécies filhas não visíveis em IR) nessa dissertação.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

É possível perceber algumas informações importantes sobre o comportamento do metanol bombardeado por agentes ionizantes distintos, além de concluir sobre alguns conceitos. É possível perceber a formação das espécies filhas CO₂, CO, H₂O e CH₄ em todas as amostras de CH₃OH puro, independentemente do tipo de agente ionizante (mesmo com energias diferentes) que a irradia. Através dos dados colhidos na observação dos espectros do gelo ao longo de diversas fluências com os dois agentes ionizantes testados, podemos realizar algumas comparações com diferentes cenários do meio interplanetário e interestelar. Cada resultado desse estudo, além de relevância físico-química, nos permite conhecer mais de características típicas desse gelo encontrado abundantemente no espaço e sua participação na química dos meios em que ele está contido. Os principais resultados (conclusões) deste estudo, foram:

- O valor determinado para a seção de choque efetiva de formação de cada espécie i) filha encontrada durante a fotólise do gelo de CH₃OH a 12 K foi de 3,0 x 10^{-19} cm² para CO₂, de 4,1 x 10^{-19} cm² para CO, de 9,7 x 10^{-19} cm² para H₂O e de 1,7 x 10^{-18} cm² para CH₄. Já a seção de choque efetiva de destruição de CH₃OH foi próxima de 1,6 x 10⁻¹⁸ cm². Para a seção de choque efetiva de formação de cada espécie filha encontrada durante a eletrólise do mesmo gelo a 12 K com energia de 1 keV, foi de 3,1 x 10^{-18} cm² para CO₂, de 2,6 x 10^{-18} cm² para CO, de 4,1 x 10^{-19} cm² para H₂O e de 7,4 x 10⁻²⁰ cm² para CH₄. Já a seção de choque efetiva de destruição de CH₃OH foi próxima de 1,1 x 10⁻¹⁹ cm². Por fim os valores da seção de choque efetiva de formação de cada espécie filha determinada durante a eletrólise do mesmo gelo a 12 K com energia de 5 keV foram de $1,2 \times 10^{-17}$ cm² para CO₂, de $8,2 \times 10^{-18}$ cm² para CO, de 5,8 x 10^{-18} cm² para H₂O e de 1,3 x 10^{-18} cm² para CH₄. Já a seção de choque efetiva de destruição de CH₃OH foi próxima de 3,4 x 10⁻¹⁹ cm². Uma comparação entre os dados obtidos no presente trabalho revelou que a destruição do CH₃OH no gelo puro foi mais intensa quando ocorreu a fotólise do que a eletrólise (independente da energia). Esse resultado sugere que a maior profundidade de penetração obtida pelos raios-X moles permite que esse agente destrua um maior volume do gelo do que os agentes com menor profundidade (elétrons rápidos).
- ii) Os resultados de Equilibrium Branching Ratio (*EBR*(%)) dos três experimentos distintos foram: para moléculas irradiadas com raios-X moles CH₃OH (19,3%), CO₂ (3,2 %), CO (11,2%), H₂O (57,1%) e CH₄ (9,2%); para moléculas irradiadas

com elétrons rápidos (1 keV) - CH₃OH (17,6%), CO₂ (3,4 %), CO (9,5%), H₂O (56,1%) e CH₄ (13,4%); para moléculas irradiadas com elétrons rápidos (5 keV) - CH₃OH (30,8%), CO₂ (1,4 %), CO (10,3%), H₂O (55,9%) e CH₄ (1,6%). Comparando esses resultados foi possível perceber que quanto maior a energia irradiada sobre a amostra, menor a proporção de formação das espécies CH₄ e CO₂. A inferência mais provável é que isso aconteça pelo fato dessas espécies filhas dependerem de canais de formação mais complexos para ocorrer, ou seja, necessitem de um rearranjo químico para se formar, seja através da dissociação de uma única molécula pai (caso exclusivo do CH₄) ou mesmo da dissociação de pelo menos duas moléculas pai.

- A partir de fluxos presentes no meio interplanetário na vizinhança de Saturno, é iii) possível estimar a escala de tempo de equilíbrio químico de gelos astrofísicos de metanol puro irradiados por determinados agentes ionizantes nesse local. Os valores encontrados foram 6,5 x 10^5 anos considerando irradiação fotônica, 1,1 x 10^7 anos considerando irradiação com elétrons rápidos com 1 keV e 5,3 x 10⁶ anos considerando irradiação com elétrons rápidos com 5 keV. Considerando que em sistemas planetários a irradiação é uma combinação dos vários agentes ionizantes emitidos simultaneamente por sua estrela podemos inferir que gelos que se encontrem a baixas temperaturas poderão passar por processos de destruição e formação de espécies filhas durante um período da ordem de grandeza de 10^6 anos até que o sistema atinja o equilíbrio químico. Comparando esses tempos obtidos no meio interplanetário com o tempo obtido nas proximidades de um objeto estelar jovem (menor que um ano) é justo considerar que o volume de metanol encontrado na fase gasosa no MI possa ser justificado pelo processo não térmico associado ao bombardeamento com agentes ionizantes emitidos por estrelas jovens (YSOs).
- iv) Em um trabalho futuro analisar a questão dos oligômeros e possivelmente definir os motivos pelos quais álcoois diferentes destroem preferencialmente oligômeros distintos quando sujeitos ao mesmo tipo de agente ionizante.

Essa proposta se baseia na inferência que, devido ao trabalho sobre o comportamento do metanol em matriz de argônio (DOROSHENKO et. al., 2010) citado na seção 1 e indicado (Figura 44), a banda de estiramento OH presente no gelo de metanol é uma composição das gaussianas dos monômeros, dímeros, trímeros, tetrâmeros e pentâmeros dessa molécula (Figura 45). Analisando, através dos espectros da molécula obtidos nos experimentos, o comportamento de sua destruição com os dois agentes ionizantes testados (raios-X e elétrons rápidos) foi possível perceber que os oligômeros mais complexos são destruídos em menor tempo para essa molécula, deslocando o pico da referida banda de estiramento para números de onda cada vez maiores devido a fluência (Figura 46).



Figura 44 - Indicação de tipos de oligômeros presentes na banda do estiramento OH da molécula de metanol na matriz de argônio.

Fonte: Doroshenko et. al. (2010).



Figura 45 - Representação das Gaussianas de cada oligômero que compõe a banda de estiramento OH presentes no espectro do gelo de metanol puro a 12 K.

Fonte: Autor.

Figura 46 - Destruição do metanol devido a fluência de raios-X moles no LNLS em Campinas. A seta indica que a banda de estiramento OH possui um deslocamento do pico devido a destruição de cada tipo de oligômero.



Fonte: Autor.

Essa percepção é interessante porque implica que, no caso da molécula de metanol puro, os oligômeros mais complexos presentes na amostra tendem a quebrar ligações em maior volume na presença de agentes ionizantes diversos. Entender os motivos dessa destruição seletiva de oligômeros seria interessante para esse estudo.

REFERENCIAS

ALLAMANDOLA, L. J.; SANFORD, S. A.; VALERO, G. J. Photochemical and thermal evolution of interstellar-pre-cometary ice analogs. **Icarus**. v. 76, p. 225-252, 1988.

ALLAMANDOLA, L. J.; HUDGINS, D. M. From interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons and ice to astrobiology. **Solid State Astrochemistry**. [s.l.] Springer, 2003. p. 251–316.

ANDRADE, D. P. P. et al. Frozen methanol bombarded by energetic particles: Relevance to solid state astrochemistry. **Surface Science**, v. 603, p. 1190–1196, 2009.

BALL, J. A.; GOTTLIEB, C.A.; LILLEY, A. E. and RARDFORD, H. E. Detection of Methyl Alcohol in Sagittarius . **The Astrophysical Journal**, v. 162, p. L203, 1970.

BENNETT, C. J. et al. Mechanistical Studies on the Irradiation of Methanol in Extraterrestrial Ices. **The Astrophysical Journal**, v. 660, n. 2, p. 1588–1608, 2007.

BIELER, A. et al. Abundant molecular oxygen in the coma of comet 67P / Churyumov-Gerasimenko. Nature Intenational Weekly Journal of Science, v. 526, p. 678-681, 2015.

BOCKELEÉ-MORVAN, D. et al. The rotacional lines of methanol in comets Austin 1990 V and Levy 1990 XX. Astronomy & Astrophysics, v. 287, n. 2, p. 647–665, 1993.

BONFIM, V. S. et al. SO_3 formation from X-ray photolysis of SO_2 astrophysical ice analog: FTIR spectroscopy and thermodynamic investigations. **Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP**, 2017.

BRUNETTO, R. et al. Ions irradiation of frozen methanol, methane, and benzene: linking to the colors of centaurs and trans-neptunian objects. **The Astrophysical Journal**, v. 644, p. 646-650, 2006.

COCHRAN, A. L. et al. The composition of Comets. **Research Gate**. 2015. Disponível em: <<u>https://www.researchgate.net/publication/279808915_The_Composition_of_Comets></u>. Acesso em: fev. 11 2017.

CORDINER, M. A.et al. Thermal Physics of the Inner Coma: ALMA Studies of the Methanol Distribution and Excitation in Comet C/2012 K1 (PanSTARRS). **The Astrophysical Journal**, v. 837, n. 2, p. 177, 2017.

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

DARTOIS, E. et al. Methanol: The second most abundant ice species towards the high-mass protostars RAFGL7009S and W 33A. Astronomy & Astrophysics, v. 342, p. L32, 1999.

DELLO RUSSO, N. et al. The volatile composition and activity of comet 103P/Hartley 2 during the *Epoxi* closest approach. **The Astrophysical Journal Letters**, v. 734, p. L8, 2011

DOROSHENKO, I. et al. Matrix-isolation study of cluster formation in methanol: O-H stretching region. Journal of Molecular Liquids, v. 157, p. 142-145, 2010.

EHRENFREUND, P; CHARNLEY, S. B. Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets and Meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth. Annual Review of Astronomy and Astrophysics, v. 38, p. 427–483, 2000.

FERRIÈRE, K. et al. The Interstellar Environment of our Galaxy **Reviews of Modern Physics**, v. 73, p. 1031-1066, 2001.

FRIBERG, P. et al. Methanol in Dark Clouds. Astronomy & Astrophysics, v. 195, p. 281–289, 1988.

GEISS, J. et al. Interpretation of the ion mass spectra in the mass per charge range 25-35 amu/e obtained in the inner coma of Halley's comet by the HIS-sensor of the Giotto IMS experiment. **Astronomy & Astrophysics**, v. 247, n. 1, p. 226–234, 1991.

GIBB, E. L. et al. Interstellar Ice: The Infrared Space Observatory Legacy. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 151, n. 1, p. 35–73, 2004.

GRIM, R. J. A. et al. Infrared spectroscopy of astrophysical ices: new insights in the photochemistry. **Astronomy & Astrophysics Supplementary Series**, v. 78, n., p. 161–186, 1989.

GLASER, R. E. Class of Chem 8160 Organic Spectroscopy. 2000. Disponível em: https://faculty.missouri.edu/~glaserr/8160f06/MeOH_liquid_film.gif>. Acesso em: 20 Fev. 2017.

HENNING, T.; SEMENOV, D. Chemistry in Protoplanetary Disks. Chemical Reviews, v. 113, n. 12, p. 9016–9042, 2013.

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

HOLLIS, J. M.; LOVAS, F. J.; JEWELL, P. R. Interstellar Glycolaldehyde: The First Sugar. **The Astrophysical Journal**, v. 540, p. 107-110, 2000.

HUDGINS, D. M. et al. Mid- and far-infrared spectroscopy of ices: optical constants and absorbances. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 86, p. 713-870, 1993.

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

MACIEL, W. J. Astrophysics of the Interstellar Medium. [s.l.]: Springer, p. 18. 2013.

MACIEL, W. J. Astrofísica do Meio Interestelar, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2002.

MAITY, S. et al. Infrared and reflection time-of-flight mass spectroscopic study on the synthesis of glycolaldehyde in methanol (CH3OH) and methanol-carbon monoxide (CH3OH-CO) ices exposed to ionization radiation. **Faraday Discussions Supplementary Info**. v. 168, p. 485, 2014.

MAGARITONDO, G. Introduction to Synchrotron Radiation. Oxford University Press, New York, 1988.

MARET, S. et al. Testing grain surface chemistry: a survey of deuterated formaldehyde and methanol in low-mas class 0 protostars. **Astronomy & Astrophysics**, v. 453, n. 3, p. 949–958, 2006.

MATÉ, B. et al. High-energy electron irradiation of interstellar carbonaceus dust analogs: Cosmic-ray effects on the carriers of the 3.4 μ m absorbation band. **The Astrophysical Journal**, v. 831, p. 51-60, 2016.

MILLAR, T. J. et al. Gas phase reactions and rate coefficients for use in astrochemistry. Astronomy & Astrophysics Supplement Series, n. 87, p. 585-619, 1991.

MOORE, M. H. et al. A. Infrared spectra of proton irradiated ices contained methanol. **Planetary Space Science**, v. 44, p. 927, 1996.

NASA, G. S. F. C. **Protoplanetary Discs in the Orion Nebula**. 1995. Disponível em: http://spacetelescope.org/images/opo9545b/>. Acesso em: 3 abr. 2017.

ÖBERG, K. I. et al. the Spitzer Ice Legacy: Ice Evolution From Cores To Protostars. **The Astrophysical Journal**, v. 740, n. 2, p. 109, 2011.

OLIVEIRA, K. S. F.; SARAIVA, M. F. O. Astronomia e Astrofísica. 2013. Disponível em: http://astro.if.ufrgs.br/ism/ism.htm. Acesso em: 5 abr. 2017.

SAMOGIN, E. A. Estudos sobre monocromadores de ultravioleta de vácuo e raios-X moles. 1991. Dissertação (Mestrado em Física) –Universidade de Campinas, Campinas, SP, 1991.

PILLING, S. Fotoionização e Fotodissociação de Ácidos e Álcoois em Regiões de Formação Estelar. 2006. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

PILLING, S. et al. Radiolysis of H₂O:CO₂ ices by heavy energetic cosmic ray analogs. Astronomy & Astrophysics, v. 523, p. A77, 2010.

PILLING, S. et al. Radiolysis of astrophysical ice analogs by energetic ions: the effect of projectile mass and ice temperature. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 13, n. 35, p. 15755–15765, 2011.

PILLING, S.; BERGANTINI, A. The effect of broadband soft X-rays in SO_2 - containing ices: Implications on the photochemistry of ices toward young stellar objetcs. **The Astrophysical Journal**, v. 811, n. 2, p. 151, 2015.

PONTOPPIDAN, K. M. et al. Detection of abundant solid methanol toward young low mass stars. **Astronomy and Astrophysics**, v. 404, n. 1, p. L17–L20, 2003.

PORTUGAL, W. et al. Radiolysis of Amino Acids by Heavy and Energetic Cosmic Ray Analogs in Simulated Space Environments: α -Glycine Zwitterion Form. **Royal Astronomical Society**. v. 441, n. 4, p. 3209-3225, 2014.

VASCONCELLOS, F. A. et al. Energetic processing of N2:CH4 ices employing X-rays and swift ions: Implications for icy bodies in the outer solar system. **The Astrophysical Journal**, submetido, 2017.

WALSH, C. et al. First Detection of gas-phase methanol in a protoplanetary disk **The Astrophysical Journal Letters**, v. 823, n. 1, p. L10-L17, 2016.

WANG, S. et al. Herschel observations of Extra-Ordinary Sources (HEXOS): Methanol as a probe of physical conditions in Orion KL. **Astronomy and Astrophysics**, v. 527, A95, 2011.

WATANABE, N. et al. Hydrogenation of CO on pure solid CO and CO-H₂O mixed ice. **The Astrophysical Journal**, v. 616, p. 638-642, 2004.

WIRSTRÖM, E. S. et al. Observational tests of interstellar methanol formation. Astronomy & Astrophysics, v. 533, p. A24, 2011.