

Universidade do Vale do Paraíba – UNIVAP
Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento – IP&D
Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aluna: Marina Gomes Rachid

Orientador: Dr. Sergio Pilling Guapyassu de Oliveira

**PROCESSAMENTO DE GELOS CONTENDO H₂O, CO₂, CH₄ E
NH₃ POR ÍONS ENERGÉTICOS E SUAS IMPLICAÇÕES NA LUA
ENCÉLADO E EM NUVENS MOLECULARES**

São José dos Campos - SP

2018

ALUNA: MARINA GOMES RACHID

**PROCESSAMENTO DE GELOS CONTENDO H₂O, CO₂, CH₄ E
NH₃ POR ÍONS ENERGÉTICOS E SUAS IMPLICAÇÕES NA LUA
ENCÉLADO E EM NUVENS MOLECULARES**

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

Orientador: Dr. Sergio Pilling Guapyassu de Oliveira

São José dos Campos - SP

2018

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Rachid, Marina Gomes

Processamento de gelos contendo H₂O, CO₂, CH₄ e NH₃ por íons energéticos e suas implicações na lua encélado e em nuvens moleculares / Marina Gomes Rachid; orientador, Sergio Pilling Guapyassu de Oliveira. - São José dos Campos, SP, 2018.

1 CD-ROM, 82 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. Espectroscopia vibracional. 4. Meio interestelar. 5. Radiólise. I. Oliveira, Sergio Pilling Guapyassu de, orient. II. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia. III. Título.

Eu, Marina Gomes Rachid, 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, 4 de Dezembro de 2018.

Marina Gomes Rachid

Autor(a) da Obra

Data da defesa: 21 / 08 / 2018

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pela bolsa de mestrado e pela bolsa de estágio no exterior (BEPE) concedida durante o período do meu mestrado (projetos 2016/11334-5 e 2017/283-9, respectivamente).

Agradeço ao meu orientador e amigo, Sergio Pilling, não somente pela orientação, mas pelas longas conversas, ideias, cafés e por compartilhar comigo seu conhecimento e experiência acadêmica. Agradeço aos professores da banca, Francisco Rocha e Amaury Almeida, por lerem o meu trabalho e ajudarem a melhorá-lo. Agradeço ao Dr. Philippe Boduch, ao Dr Hermann Rothard e ao Dr. Aditya Agnihotri por me receberem no Cimap-GANIL para a realização de parte dos experimentos e pelas discussões no período do estágio BEPE.

Agradeço à Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), todo o corpo docente da Pós-Graduação em Física e Astronomia, funcionários do IP&D, a Fundação Valeparaibana de Ensino (FVE) e ao Cimap-GANIL (*Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique-Centre de Recherche des matériaux –Grand Accélérateur National d’ions Lourds*).

Por fim mas nem um pouco menos importante, agradeço aos meus pais, ao meu irmão, à minha querida avó, e segunda mãe, Eunice (em memória), e aos demais familiares, que sempre me apoiaram. Ao Luiz Azanha, por sempre me ouvir com carinho e me dar muita força nos momentos em que mais precisei. Agradeço aos meus amigos, em especial aos colegas de trabalho Victor, Adriana e Will pela paciência para assistir minhas pré-apresentações.

*Overhead the albatross
Hangs motionless upon the air
And deep beneath the rolling waves
In labyrinths of coral caves
An echo of a distant time
Comes willowing across the sand
And everything is green and submarine*

-
*And no one called us to the land
And no one knows the where's or why's
Something stirs and something tries
Starts to climb toward the light
(Echoes - Pink Floyd (sobre a origem da vida?))*

RESUMO

Neste trabalho, simulou-se em laboratório o processamento de gelos astrofísicos por íons de oxigênio em dois regimes de energia: íons com 15,7 MeV de energia (regime eletrônico) e com 108 keV de energia (regime nuclear). Os íons utilizados são análogos as partículas componentes de magnetosferas planetárias e partículas energéticas expelidas pelo Sol (raios cósmicos solares). No Sistema Solar, essas partículas são responsáveis por diversas transformações físico-químicas na superfície de luas e outros corpos gelados, contribuindo para o aumento da complexidade química nesses ambientes. As composições dos gelos estudados foram H₂O:CO₂:CH₄ (10:1:1) e H₂O:CO₂:CH₄:NH₃ (10:1:1:1), e as amostras foram irradiadas a temperaturas representativas de regiões frias de nuvens moleculares (12 K) e gelos do Sistema Solar exterior (35 K e 72 K). Os experimentos foram realizados utilizando os feixes de íons ARIBE e IRRSUD, ambos parte do complexo de laboratórios do acelerador de íons pesados GANIL (*Grand Accélérateur National d'ions Lourds*), em Caen, na França. As transformações físico-químicas das amostras criogênicas foram monitoradas *in-situ* por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Novas espécies moleculares formadas durante a irradiação foram identificadas nos espectros infravermelho, como CO, OCN⁻, CH₃OH, C₂H₆, HCN, CN⁻, HNCO, HCO, CO₃ e H₂CO. As seções de choque efetivas de destruição (ou de formação, para as espécies produzidas) para a irradiação com íons keV são da ordem de 10⁻¹⁶ - 10⁻¹⁵ cm⁻², enquanto os valores para a irradiação com íons MeV são da ordem de 10⁻¹⁴ - 10⁻¹³ cm⁻². Foi possível definir e caracterizar o equilíbrio químico nas amostras congeladas e estimar o tempo que um gelo exposto ao bombardeio por íons keV ou MeV leva para entrar em equilíbrio químico sob diferentes fluxos de partículas. Usando os resultados de abundância percentual no equilíbrio (EBR, do inglês *Equilibrium Branching Ratio*) a temperatura constante, estimou-se a taxa de ejeção de moléculas de água por íons keV e MeV em toda a superfície de Encélado. Comparando a abundância das espécies moleculares produzidas nos experimentos a 72 K e 35 K com diferentes projéteis, verificou-se que a composição química de Encélado é melhor reproduzida pelos experimentos com íons MeV. Para os experimentos irradiados a 12 K, estimou-se a densidade de coluna das espécies dessorvidas da fase sólida em uma nuvem molecular. Verificamos que íons de baixa energia podem contribuir efetivamente para a abundância na fase gasosa de espécies químicas em nuvens moleculares, pois a maioria das moléculas quantificadas no equilíbrio químico atingiria densidades de coluna detectáveis em rádio e infravermelho em períodos de tempo compatíveis com o tempo de vida de nuvens moleculares (10⁷- 10⁸ anos).

Palavras-chave: Astroquímica experimental, espectroscopia vibracional, radiólise, gelos astrofísicos, análogos de raios cósmicos, Encélado, equilíbrio químico, meio interestelar.

ABSTRACT

In this work, we simulated the processing of astrophysical ice by medium mass ions in two energy regimes: high energetic ions (electronic regime) and low energetic ions (nuclear regime). The compositions of the ice studied were H₂O: CO₂: CH₄ (10:1:1) and H₂O:CO₂:CH₄:NH₃(10:1:1:1), and samples were irradiated at temperatures representative of cold regions of molecular clouds (12 K) and of the outer Solar System (35 K and 72 K). The experiments were carried out using the ARIBE and IRRSUD beamlines, both part of the GANIL (*Grand Accélérateur National d'ions Lourds*) complex of laboratories in Caen, France. The physicochemical transformations of the cryogenic samples were monitored *in-situ* by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). New molecular species formed during irradiation were identified in infrared spectra, for example CO, OCN⁻, CH₃OH, C₂H₆, HCN, CN⁻, HNCO, HCO, CO₃ and H₂CO. The effective destruction cross sections (or formation, for the formed species) using keV ions are in the range of 10⁻¹⁶-10⁻¹⁵ cm², while the values for the irradiation with MeV ions are of the order of 10⁻¹⁴-10⁻¹³ cm². It was possible to define and characterize the chemical equilibrium of the frozen samples and to estimate the time that an ice exposed to the bombardment by keV and MeV ions takes to reach the chemical equilibrium in different astrophysical environments. Using EBR (Equilibrium Branching Ratio) at constant temperature, the rate of ejection of water molecules by keV and MeV ions on the Enceladus surface was estimated. Comparing the abundance of molecular species produced in the experiments at 72 K and 35 K using different projectiles, it was found that the chemical complexity of Enceladus is better reproduced by experiments of the bombardment with MeV ions. For the experiments irradiated at 12 K, the column density of the desorbed species of the solid phase in a molecular cloud was estimated. We found that keV ions can contribute effectively to the abundance in the gaseous phase of chemical species in molecular clouds, since most of the molecules quantified in the chemical equilibrium reached detectable column densities in radio and in infrared in periods of time compatible with the lifetime of molecular clouds (10⁷- 10⁸ years).

Key-words: Experimental astrochemistry, radiolysis, astrophysical ices, cosmic rays, Enceladus, chemical equilibrium, interstellar medium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Composição média dos gelos astrofísicos em relação à água. As barras verticais indicam as abundâncias máximas e mínimas em gelos ao redor dos diferentes objetos protoestelares do tipo solar analisados.	16
Figura 2 – Composição das plumas de Encélado medida utilizando-se o espectrômetro de massas INMS da sonda Cassini. As barras pretas são as abundâncias de comas cometárias, e suas variações (barra cinza), tomadas de (BOCKELÉE-MORVAN et al., 2004)	18
Figura 3 – Fluência de núcleos de He, O e Fe de aproximadamente 0,3 keV/ nucleon até 300 MeV/nucleon, medidos com os instrumentos SWICS, ULEIS, SIS e CRIS, da missão ACE (Advanced Composition Explorer), a 1 AU do Sol	19
Figura 4 – Abundância relativa dos elementos dos raios cósmicos galáticos (GCR) e abundâncias no Sistema Solar (SS). As abundâncias são normalizadas em relação ao silício: Si = 1.	20
Figura 5 – Fluxo de diferentes núcleos dos raios cósmicos galáticos no meio interestelar	21
Figura 6 – a) Montagem experimental da CASIMIR acoplada ao acelerador de baixas energias, ARIBE, no Ganil; b) Figura esquemática da cabeça do criostato da câmara experimental de alto-vácuo, CASIMIR, onde foram realizados os experimentos, e espectrômetro infravermelho e c) Figura esquemática da câmara CASIMIR e da pré-câmara de mistura de gases.	24
Figura 7 – Diagrama esquemático do sistema de posicionamento e varredura dos feixe de íons utilizado nos experimentos realizados no acelerador ARIBE e na linha IRRSUD . O conjunto de placas defletoras permite a uniformização do feixe que incide na amostra.	25
Figura 8 – a) Ilustração das partes do criostato; b) Imagem do porta amostra fixo ao criostato.	26
Figura 9 – Poder de frenamento nuclear e poder de frenamento eletrônico, em keV/ μ m para diferentes projéteis em H ₂ O	29
Figura 10 – Poder de frenamento para íons oxigênio com energia de 108 keV em sólido com composição H ₂ O:CO ₂ :CH ₄ :NH ₃ (10:1:1:1).	30
Figura 11 – Poder de frenamento para íons oxigênio com energia de 15,7 MeV em sólido com composição H ₂ O:CO ₂ :CH ₄ :NH ₃ (10:1:1:1).	30
Figura 12 – a) Espectros da amostra SI-1 antes da irradiação (em preto) e a fluência de 3×10^{14} íons cm ⁻² (em vermelho). Algumas das bandas devido às espécies mãe e filha estão assinaladas na figura; b) Ampliação da região entre 2400 cm ⁻¹ e 1000 cm ⁻¹ dos espectros mostrados em a).	34
Figura 13 – a) Espectros da amostra SI-2 antes da irradiação (em preto) e a fluência de 1×10^{14} íons cm ⁻² (em vermelho). As bandas devido às espécies mãe e filha estão assinaladas na figura; b) Ampliação da região entre 2400 cm ⁻¹ e 1000 cm ⁻¹ dos espectros mostrados em a).(Fonte: Autor)	35

Figura 14 – a) Espectros da amostra SI-3 antes da irradiação (em preto) e a fluência de 1×10^{14} íons cm^{-2} (em vermelho). Algumas das bandas devido às espécies mãe e filha estão assinaladas na figura; b) Ampliação da região entre 2400 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} dos espectros mostrados em a); c) Ampliação da região entre 1900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} dos espectros mostrados em a).	36
Figura 15 – a) Espectros da amostra LI-1 antes da irradiação (em preto) e a fluência de $1,3 \times 10^{16}$ íons cm^{-2} (em vermelho). Algumas das bandas devido às espécies mãe e filha estão assinaladas na figura; b) Ampliação da região entre 2400 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} dos espectros mostrados em a).	38
Figura 16 – a) Espectros da amostra LI-2 antes da irradiação (em preto) e a fluência de $1,3 \times 10^{16}$ íons cm^{-2} (em vermelho). Algumas das bandas devido às espécies mãe e filha estão assinaladas na figura; b) Ampliação da região entre 2400 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} dos espectros mostrados em a).	39
Figura 17 – a) Espectros da amostra LI-3 antes (em preto) e a fluência de $1,2 \times 10^{16}$ íons cm^{-2} (em vermelho). Algumas das bandas devido às espécies mãe e filha estão assinaladas na figura; b) Ampliação da região entre 2400 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} dos espectros mostrados em a).	40
Figura 18 – a) Espectros da amostra LI-4 antes da irradiação (em preto) e a fluência de $1,3 \times 10^{16}$ íons cm^{-2} (em vermelho). Algumas das bandas devido às espécies mãe e filha estão assinaladas na figura; b) Ampliação da região entre 2400 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} dos espectros mostrados em a).	41
Figura 19 – a) Espectros da amostra LI-5 antes da irradiação (em preto) e a fluência de $1,4 \times 10^{16}$ íons cm^{-2} (em vermelho). Algumas das bandas devido às espécies mãe e filha estão assinaladas na figura; b) Ampliação da região entre 2400 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} dos espectros mostrados em a).	42
Figura 20 – Ajustes das funções $N(F)$ para as espécies mãe e filhas quantificadas no experimento SI-1. A linha tracejada verde mostra a estimativa da densidade de coluna das espécies que permanecem na fase sólida mas não foram quantificadas.	47
Figura 21 – Ajustes das funções $N(F)$ para as espécies mãe e filhas quantificadas no experimento SI-2. A linha tracejada verde mostra a estimativa da densidade de coluna das espécies que permanecem na fase sólida mas não foram quantificadas.	48
Figura 22 – Ajustes das funções $N(F)$ para as espécies mãe e filhas quantificadas no experimento SI-3. A linha tracejada verde mostra a estimativa da densidade de coluna das espécies que permanecem na fase sólida mas não foram quantificadas.	48
Figura 23 – Ajustes das funções $N(F)$ para as espécies mãe e filhas quantificadas no experimento LI-1. A linha tracejada verde mostra a estimativa da densidade de coluna das espécies que permanecem na fase sólida mas não foram quantificadas.	49
Figura 24 – Ajustes das funções $N(F)$ para as espécies mãe e filhas quantificadas no experimento LI-2. A linha tracejada verde mostra a estimativa da densidade de coluna das espécies que permanecem na fase sólida mas não foram quantificadas.	49

Figura 25 – Ajustes das funções $N(F)$ para as espécies mãe e filhas quantificadas no experimento LI-3. A linha tracejada verde mostra a estimativa da densidade de coluna das espécies que permanecem na fase sólida mas não foram quantificadas.	50
Figura 26 – Ajustes das funções $N(F)$ para as espécies mãe e filhas quantificadas no experimento LI-4. A linha tracejada verde mostra a estimativa da densidade de coluna das espécies que permanecem na fase sólida mas não foram quantificadas.	50
Figura 27 – Ajustes das funções $N(F)$ para as espécies mãe e filhas quantificadas no experimento LI-5. A linha tracejada verde mostra a estimativa da densidade de coluna das espécies que permanecem na fase sólida mas não foram quantificadas.	51
Figura 28 – Derivadas das funções da densidade de coluna, $N(F)$, com os termos devido ao <i>sputtering</i> (Y) e <i>layering</i> (L) subtraídos. Os retângulos hachurados indicam a região na qual $\frac{dN}{dF} < 10^{-5}$ moléculas/eV. As linhas tracejadas verticais indicam a região onde as amostras atingem o equilíbrio químico (e também a fluência e a dose eletrônica local ao atingir o equilíbrio químico). Os painéis se referem aos experimentos a 35 K e 72 K.	53
Figura 29 – Derivadas das funções $N(F)$ com os termos devido ao <i>sputtering</i> (Y) e <i>layering</i> (L) subtraídos. Os retângulos hachurados indicam a região na qual $\frac{dN}{dF} < 10^{-5}$ moléculas/eV. Os painéis se referem aos experimentos a 12 K.	54
Figura 30 – Massa da coluna em função da fluência das espécies quantificadas no gelo, $M_{OBSERVED}$ (em preto), espécies desconhecidas M_{UN} (em azul), espécies dessorvidas M_{DES} (em vermelho) e a soma da massa de coluna de todas as espécies (linha rosa). O valor de Y utilizado para cada amostra, em moléculas por impacto é indicado acima dos painéis. Os painéis referem-se ao experimento de irradiação com 15,7 MeV O^{+5} : a) a 72 K sem NH_3 ; b) a 35 K com NH_3 e c) a 72 K com NH_3	57
Figura 31 – Massa da coluna em função da fluência das espécies quantificadas no gelo, $M_{OBSERVED}$ (em preto), espécies desconhecidas M_{UN} (em azul), espécies dessorvidas M_{DES} (em vermelho) e a soma da massa de coluna de todas as espécies (linha rosa). O valor de Y utilizado para cada amostra, em moléculas por impacto é indicado acima dos painéis. Os painéis referem-se ao experimento de irradiação com 108 keV O^{+6} : a) a 72 K sem NH_3 ; b) a 35 K com NH_3 ; c) a 72K com NH_3 ; d) a 12 K sem NH_3 e e) em 12 K com NH_3	58
Figura 32 – Abundância molecular percentual no equilíbrio químico (EBR) para as espécies mãe e as espécies filha nos experimentos com íons keV, no acelerador ARIBE a) com NH_3 (experimentos LI-5, LI-2 e LI-3 para 12 K, 35 K e 72 K, respectivamente) e b) sem NH_3 (experimentos LI-4 e LI-1, para 12 K e 72 K, respectivamente). Os valores foram calculados usando a Equação 9 e podem ser vistos na Tabela 8.	60
Figura 33 – Abundância molecular percentual no equilíbrio químico (EBR) para as espécies mãe e as espécies filha nos experimentos com íons MeV, na linha experimental IRRSUD a) com NH_3 (Experimento SI-2 e SI-3) e b) sem NH_3 (SI-1). Os valores foram calculados usando a Equação 9 e podem ser vistos na Tabela 8.	61

Figura 34 – Tempo para gelos astrofísicos atingirem o equilíbrio químico em função do fluxo de íons. Cada reta representa uma composição, temperatura e agente ionizante (íons keV ou MeV). As faixas horizontais hachuradas indicam as escalas de tempo de alguns objetos onde gelos astrofísicos são expostos ao bombardeio de íons.	65
Figura 35 – Densidade de coluna de moléculas dessorvidas devido a irradiação de gelos em nuvens moleculares (veja a descrição do modelo no texto) por íons O^{+6} 108 keV. Considerou-se diferentes fluxos de íons, dados pelo diagrama de cores. As linhas horizontais tracejadas indicam a densidade de coluna mínima para a detecção de moléculas em rádio ($N = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) e infravermelho ($N = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$).	70
Figura 36 – Densidade de coluna de moléculas dessorvidas devido a irradiação de gelos em nuvens moleculares (veja a descrição do modelo no texto) por íons O^{+6} 108 keV. Considerou-se diferentes fluxos de íons, dados pelo diagrama de cores. As linhas horizontais tracejadas indicam a densidade de coluna mínima para a detecção de moléculas em rádio ($N = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) e infravermelho ($N = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$).	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Siglas adotadas para os experimentos analisados nesse trabalho (primeira coluna), projétil utilizado na irradiação, composição, temperatura (T) e fluência máxima atingida no experimento (F_{max}).	27
Tabela 2	– Fluência de íons máxima atingida em cada experimento (F_{max}), densidades de coluna total inicial (N_0) e final (N_f) e espessuras (μm) iniciais e ao fim da irradiação.	33
Tabela 3	– Posição das bandas das espécies mãe nos espectros infravermelho das amostras irradiadas, em cm^{-1}	43
Tabela 4	– Posição das bandas das espécies filhas nos espectros infravermelho das amostras irradiadas, em cm^{-1}	44
Tabela 5	– Seção de choque efetiva de destruição das espécies mãe, σ_d . As posições das bandas (ν) utilizadas para a quantificação dessas espécies são mostradas na segunda coluna. Incerteza nesses valores são estimados em 20%.	46
Tabela 6	– Seção de choque efetiva de formação das espécies filhas quantificadas, σ_f . As posições das bandas (ν) utilizadas para a quantificação dessas espécies são mostradas na segunda coluna. Incerteza nesses valores são estimados em 20%.	47
Tabela 7	– Fluência de íons (F_{eq}), fluência de energia (F.E.) e dose depositada em interações eletrônicas ao atingir-se o equilíbrio químico (ELD) para diferentes amostras.	55
Tabela 8	– Valores de abundância percentual no equilíbrio (EBR) das espécies mãe e das espécies filhas quantificadas.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACE	- <i>Advanced Composition Explorer</i>
ARIBE	- <i>Accélérateurs de Recherche avec les ions de Basse Energie</i>
CASIMIR	- <i>Chambre d'Analyse par Spectroscopie Infrarouge des Molécules Irradiées</i>
CHEMS	- <i>Charge Energy Mass Spectrometer</i>
CME	- <i>Coronal Mass Ejection</i>
CRIS	- <i>Cosmic Ray Isotope Spectrometer</i>
EBR	- <i>Equilibrium Branching Ratio</i>
ECR	- <i>Electron Cyclotron Resonance</i>
ELD	- <i>Electronic Local Dose</i>
eV	- elétron-volt (unidade de energia, $1 \text{ eV} \neq 1,602 \times 10^{-19} \text{ Joule}$)
FTIR	- <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
GANIL	- <i>Grand Accélérateur National d'ions Lourds</i>
INMS	- <i>Ion and Neutral Mass Spectrometer</i>
IRRSUD	- <i>Irradiation Sud</i>
LASA	- <i>Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia</i>
MI	- Meio interestelar
SI-1	- Amostra $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_4(10:1:1)$ bombardeada com íons 15,7 MeV O^{+5} a 72 K
SI-2	- Amostra $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{NH}_3(10:1:1:1)$ bombardeada com íons 15,7 MeV O^{+5} a 35 K
SI-3	- Amostra $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{NH}_3(10:1:1:1)$ bombardeada com íons 15,7 MeV O^{+5} a 72 K
LI-1	- Amostra $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_4(10:1:1)$ bombardeada com íons 108 keV O^{+6} a 72 K
LI-2	- Amostra $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{NH}_3(10:1:1:1)$ bombardeada com íons 108 keV O^{+6} a 35 K
LI-3	- Amostra $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{NH}_3(10:1:1:1)$ bombardeada com íons 108 keV O^{+6} a 72 K
LI-4	- Amostra $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_4(10:1:1)$ bombardeada com íons 108 keV O^{+6} a 12 K

- LI-5 - Amostra H₂O:CO₂:CH₄:NH₃(10:1:1:1) bombardeada com íons 108 keV O⁺⁶ a 12 K
- UNIVAP - Universidade do Vale do Paraíba
- SRIM - *The Stopping and Range of Ions in Matter*
- SWICS - *Solar Wind Ion Mass Spectrometer*
- ULEIS - *Ultra-low Energy Isotope Spectrometer*
- UV - *Ultravioleta*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Gelos em nuvens moleculares	15
1.2	Gelos no Sistema Solar Exterior: a lua Encélado	16
1.3	Íons energéticos como agentes ionizantes	18
1.4	Objetivos	22
2	METODOLOGIA	23
2.1	O acelerador de íons pesados GANIL	23
2.1.1	Experimentos de baixas energia no ARIBE	23
2.1.2	Experimentos de altas energias no IRRSUD	25
2.2	Aparato experimental da câmara CASIMIR	25
2.2.1	Criostato	25
2.2.2	Rampa de mistura de gases	26
2.3	Procedimento experimental	26
2.4	Espectroscopia no Infravermelho	27
2.5	Interação de íons com a matéria	28
3	RESULTADOS	32
3.1	Caracterização das amostras	32
3.2	Caracterização do espectro infravermelho das amostras irradiadas	33
3.3	Cálculo das seções de choque efetivas de formação e destruição	44
3.4	Equilíbrio químico e abundância percentual no equilíbrio (EBR)	51
4	IMPLICAÇÕES ASTROFÍSICAS	64
4.1	Escalas de tempo para atingir o equilíbrio químico em ambientes astrofísicos	64
4.2	Dessorção induzida por íons (<i>sputtering</i>) na superfície de Encélado e outros corpos gelados do Sistema Solar exterior (gelos irradiados a 35 K e 72 K)	66
4.3	Dessorção induzida por íons em gelos astrofísicos de nuvens moleculares (gelos irradiados a 12 K)	68
5	CONCLUSÕES	74
	REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

A radiação ionizante (íons, elétrons e fótons) é responsável por processos como excitação, ionização, formação e destruição de moléculas em ambientes astrofísicos. Em regiões frias dos meios interestelar e interplanetário, como o interior de nuvens moleculares, regiões mais densas de discos protoplanetários e corpos em órbitas distantes de suas estrelas hospedeiras (como luas, planetas, cometas e asteroides), esses agentes tem importante papel no aumento da complexidade química. Neste trabalho simulamos a interação da radiação ionizante com gelos análogos aos existentes em alguns ambientes astrofísicos, permitindo assim uma melhor compreensão sobre a resistência e formação de espécies moleculares nesses ambientes. Nas próximas seções é oferecido ao leitor mais detalhes sobre alguns desses ambientes frios e sobre a radiação ionizante utilizada no presente trabalho, íons energéticos de massa média.

1.1 GELOS EM NUVENS MOLECULARES

Nuvens moleculares são regiões densas do meio interestelar (MI), e desde sua descoberta, esses objetos têm sido foco de interesse por serem regiões de formação estelar e, mais recentemente, pela descoberta de serem reservatórios de grãos de poeira e moléculas complexas (LARSON, 1994). A composição média, em massa, de nuvens moleculares é 99% de gás, sendo o H_2 a espécie molecular mais abundante, (com densidades em relação ao HI próximas a 0,6 em nuvens moleculares densas), seguida pelo CO ($n_H/n_{CO} \sim 10^{-4}$) (SNOW; MCCALL, 2006). Aproximadamente 1% da massa de nuvens moleculares corresponde a grãos de poeira, que como descoberto há algumas décadas, são grandes catalisadores de reações químicas em ambientes interestelares (DISHOECK, 2014; LI; GREENBERG, 2003).

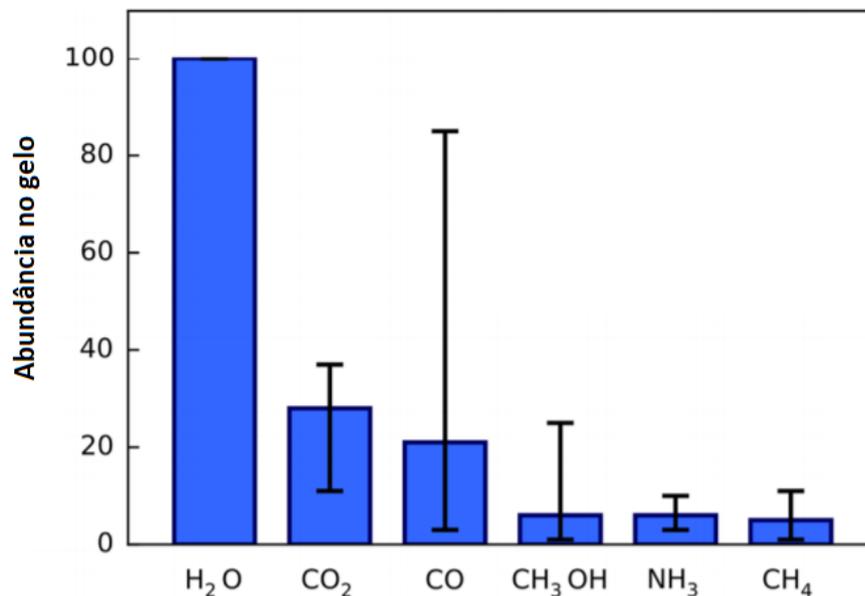
Grãos de poeira são aglomerados de moléculas refratárias, em geral espécies carbonáceas ou silicatos, formados durante o processo de ejeção do material estelar (POLLACK et al., 1994; MIN et al., 2007; BOUWMAN et al., 2001). Sob as baixas temperaturas encontradas em nuvens moleculares ($T < 100$ K), elementos químicos são adsorvidos na superfície de grãos de poeira, se recombinam e formam moléculas, como H_2 , a molécula mais abundante no meio interestelar, H_2O e outras moléculas simples (PIRRONELLO et al., 1997; MANICO et al., 2001; DULIEU et al., 2010; VIDALI et al., 2006). Os átomos e moléculas na superfície dos grãos de poeira formam então um manto de material congelado, comumente chamado de “gelo sujo”.

A escala de tempo para espécies na fase gasosa serem depositadas em grãos de poeira é da ordem de $10^9/[S n(H_2)]$ anos, onde S é o coeficiente de adesão das moléculas na superfície do grão e $n(H_2)$ é a densidade numérica de H_2 (BURKE; HOLLENBACH, 1983). Para $n(H_2) = 10^4 \text{ cm}^{-3}$ e $S \sim 1$, a depleção completa de moléculas da fase gasosa se daria em escalas de tempo da ordem de 10^5 anos, se não houvessem mecanismos de ejeção do material do gelo. A formação de moléculas na superfície de grãos de poeira é eficiente (HIRAOKA et al., 1998; FRASER et al., 2003; DISHOECK, 2014 e CRUZ-DÍAZ et al., 2015), e a abundância de algumas moléculas no MI, como por exemplo o metanol (CH_3OH) e o ácido acético (H_3CCOOH), podem ser explicadas apenas considerando-se caminhos de reação na fase sólida (HUDSON; MOORE, 1999; WADA et al., 2006; BENNETT; KAISER, 2007).

A composição do manto de gelo depende da composição química e das condições

físicas sob as quais o gelo é formado (TIELENS; HAGEN, 1982), porém algumas semelhanças na composição de gelos astrofísicos em diferentes ambientes são observadas. A água é a espécie mais abundante em mantos de gelo, seguida por quantidades menores de outras espécies, como CO, CO₂, CH₄, NH₃ e H₂CO (TIELENS; HAGEN, 1982; OBERG, 2016). A Figura 1 mostra a composição média de gelos ao redor de objetos protoestelares do tipo solar. As barras de erro mostram a variação entre os maiores e menores valores observados.

Figura 1 – Composição média dos gelos astrofísicos em relação à água. As barras verticais indicam as abundâncias máximas e mínimas em gelos ao redor dos diferentes objetos protoestelares do tipo solar analisados.



Fonte: (OBERG, 2016)

Outras espécies moleculares mais complexas, como HCOOH, OCS, NH₄⁺ e OCN⁻, também já foram detectadas na fase sólida, e a presença de muitas outras ainda não detectadas tem sido inferida baseando-se em experimentos envolvendo o processamento de análogos de gelos astrofísicos em laboratório (para um *review* sobre a detecção de moléculas na fase sólida em diversos ambientes astrofísicos, veja BOOGERT et al., 2015).

O manto de gelo que recobre os grãos de poeira é um reservatório de *volatile species* (H₂O, CO, CO₂, CH₄ e NH₃), em regiões de formação estelar. Após o colapso da nuvem molecular e formação do disco protoplanetário, as espécies contidas nos mantos de gelo poderão ser incorporadas a cometas, meteoritos, planetas e satélites, enriquecendo a química desses objetos com espécies voláteis, que podem compor os oceanos e a atmosfera de planetas e luas. Assim, o estudo das transformações físico-químicas em análogos de gelos astrofísicos tem um importante papel para a elucidação da formação de espécies moleculares e predição de espécies ainda não detectadas.

1.2 GELOS NO SISTEMA SOLAR EXTERIOR: A LUA ENCÉLADO

O Sistema Solar exterior apresenta uma diversidade de corpos sólidos, como luas, planetas anões e cometas, que apresentam a superfície coberta de gelo a baixas temperaturas (< 100 K). Esses objetos estão constantemente expostos à radiação ionizante que induz

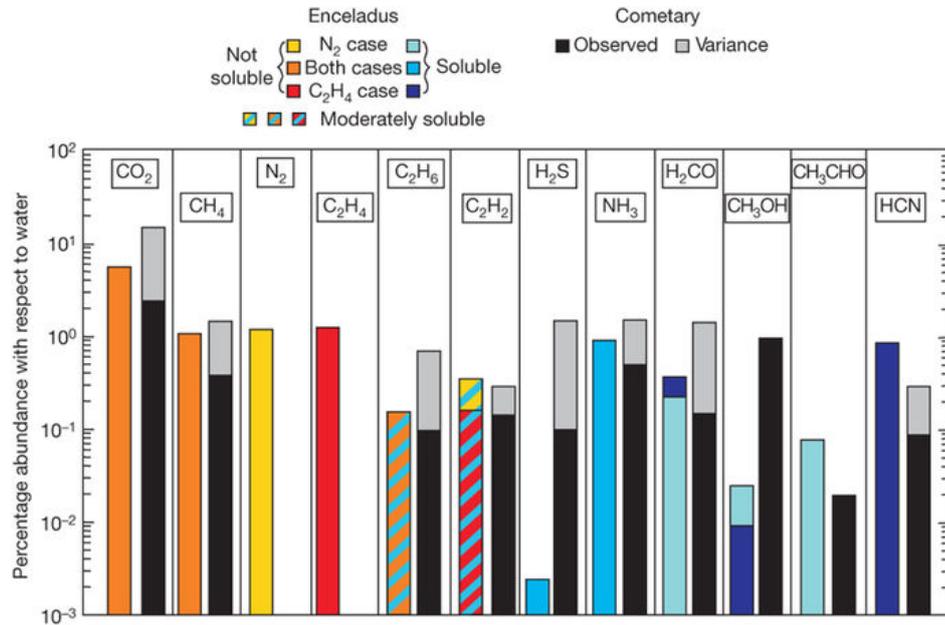
transformações físico-químicas nas moléculas mais expostas (JOHNSON; QUICKENDEN, 1997; LEWIS, 2012). Essa seção será focada em um desses objetos frios e peculiares do Sistema Solar, Encélado.

Encélado, uma das luas de Saturno, pequena quando comparada a outras luas do Sistema Solar (500 km de diâmetro), possui uma grande diversidade de ambientes em sua superfície (em temperatura e composição). Os criovulcões no pólo sul de Encélado e a possibilidade de água líquida abaixo da superfície congelada têm aumentado seu potencial astrobiológico (PARKINSON et al., 2007; MCKAY et al., 2014). Assim, desde as visitas pelas sondas Voyager 1 e Voyager 2 (STONE; MINER, 1982) diversos trabalhos têm estudado a composição química, a geologia e a influência dessa lua na composição do *E-Ring* de Saturno¹. Dados recentes da missão Cassini-Huygens têm propiciado uma melhor compreensão de Encélado assim como de outras luas de Saturno (VANDERMEY; PACZKOWSKI, 2006).

A parte mais bem estudada de Encélado, por meio de dados tomados em vôos rasantes da sonda Cassini (*flybys*), é a região do pólo sul de Encélado. Essa região é caracterizada por temperaturas altas (chegando a 160 K) e a presença de um conjunto de fissuras (conhecidas como *tiger stripes*), pelas quais material do interior da lua é ejetado. O material ejetado, conhecido como plumas de Encélado, foi estudado com os instrumentos a bordo da sonda Cassini, durante os *flybys*. As plumas são constituídas de água, moléculas orgânicas, sais e gelo de água. Recentemente, dados tomados com os espectrômetros CDA (*Cosmic Dust Analyzer*) e INMS (*Ion and Neutral Mass Spectrometer*), a bordo da sonda Cassini, detectaram moléculas orgânicas complexas, com massa molecular maiores que 200 u (POSTBERG et al., 2018). A Figura 2 mostra a composição, em volume em relação à água, do material ejetado pelas *tiger stripes*, detectado com o espectrômetro INMS (*Ion and Neutral Mass Spectrometer*) da sonda Cassini.

¹ O *E-Ring* é um dos anéis de Saturno, que se estende entre 3 R_S e 8 R_S (R_S é o raio de Saturno). O material sólido e as moléculas que compõe o *E-Ring* são originários da lua Encélado (HAMILTON; BURNS, 1994; HILLIER et al., 2007; POSTBERG et al., 2009).

Figura 2 – Composição das plumas de Encélado medida utilizando-se o espectrômetro de massas INMS da sonda Cassini. As barras pretas são as abundâncias de comas cometárias, e suas variações (barra cinza), tomadas de (BOCKELÉE-MORVAN et al., 2004)



Fonte: (WAITE et al., 2009)

As demais regiões de Encélado são constituídas majoritariamente de água congelada no estado cristalino e encontram-se a menores temperaturas: 35 K no pólo norte de Encélado e 72 K na região do Equador. Apesar da não detecção de água no estado amorfo, sua presença tem sido inferida em muitos trabalhos, uma vez que Encélado encontra-se na região mais interna da magnetosfera de Saturno, que é constantemente bombardeada e processada por íons magnetosféricos. O bombardeio por íons de massa média tem se mostrado um importante agente no processo de transição de água cristalina para amorfa em muitos satélites do Sistema Solar (BROWN et al., 2006) e referências nele contidas).

1.3 ÍONS ENERGÉTICOS COMO AGENTES IONIZANTES

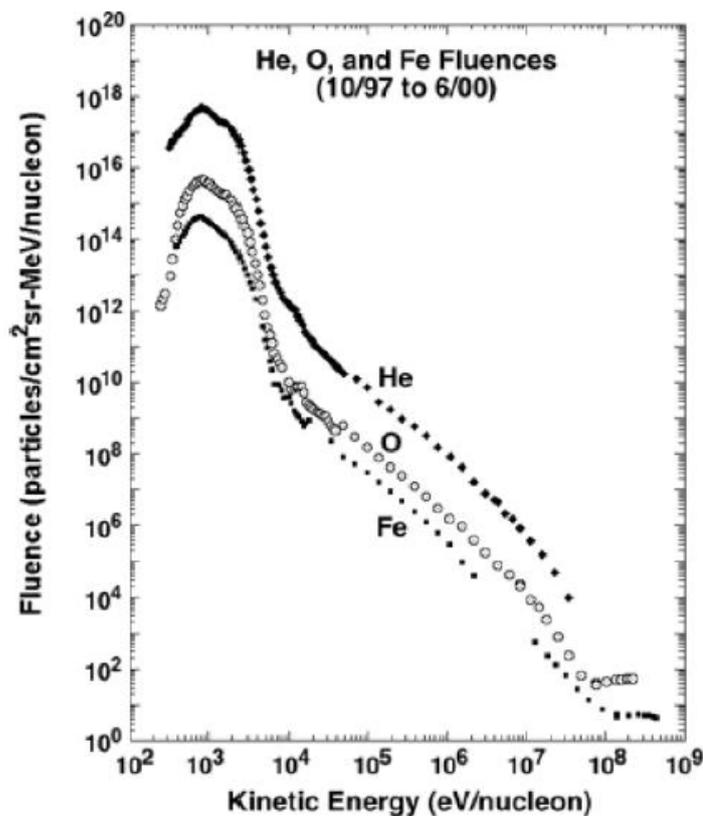
Diferente da radiação ultravioleta (UV), os íons energéticos e os raios-X podem penetrar em regiões densas de nuvens moleculares e discos protoplanetários, disparando diversos processos na fase gasosa e sólida. Em superfícies congeladas de luas e planetas, os íons de altíssima energia ($E > \text{GeV}$) podem penetrar centímetros, e até mesmo metros, dentro da crosta de gelo (ZIEGLER et al., 2010), regiões que não são acessíveis a fótons UV. O bombardeio de superfícies congeladas por íons energéticos pode causar a dissociação de moléculas, disparar reações químicas, dessorção de espécies da fase sólida, liberação de elétrons secundários e fótons UV (STRAZZULLA, 1998; SHEN et al., 2004; BODUCH et al., 2015). Assim, essas partículas são importantes agentes na transformação química de gelos astrofísicos, que muitas vezes encontram-se em regiões densas, frias e blindadas para fótons UV.

Os íons energéticos podem ser constituintes dos raios cósmicos (galáticos, extraga-

láticos e raios cósmicos solares), do vento solar e do plasma da magnetosfera de planetas. Essas partículas subatômicas presentes no meio interplanetário e interestelar são originados por uma diversidade de processos, sendo os íons menos energéticos (energias da ordem de keV por unidade de massa atômica) geradas pelo vento solar (MEWALDT et al., 2007). As partículas carregadas no meio interplanetário podem ter origem solar, galáctica ou extragaláctica:

- Vento solar: é o fluxo contínuo de partículas ejetadas da alta atmosfera do Sol, camada chamada corona, no meio interplanetário (HUNDHAUSEN, 2012). Os íons do vento solar apresentam composição de aproximadamente 95% de prótons, 4% de hélio e 1% de núcleos mais pesados, como C, O, N e Fe (BOCHSLER, 1987; FELDMAN et al., 1998). Essas partículas têm energias da ordem de 10^3 keV, como mostra o gráfico das fluências de He, O e Fe medidas durante quase três anos pelos instrumentos SWICS (*Solar Wind Ion Mass Spectrometer*), ULEIS (*Ultra-low Energy Isotope Spectrometer*), SIS (*Solar Isotope Spectrometer*) e CRIS (*Cosmic Ray Isotope Spectrometer*) da missão ACE - *Advanced Composition Explorer* (MEWALDT et al., 2001).

Figura 3 – Fluência de núcleos de He, O e Fe de aproximadamente 0,3 keV/ nucleon até 300 MeV/nucleon, medidos com os instrumentos SWICS, ULEIS, SIS e CRIS, da missão ACE (Advanced Composition Explorer), a 1 AU do Sol



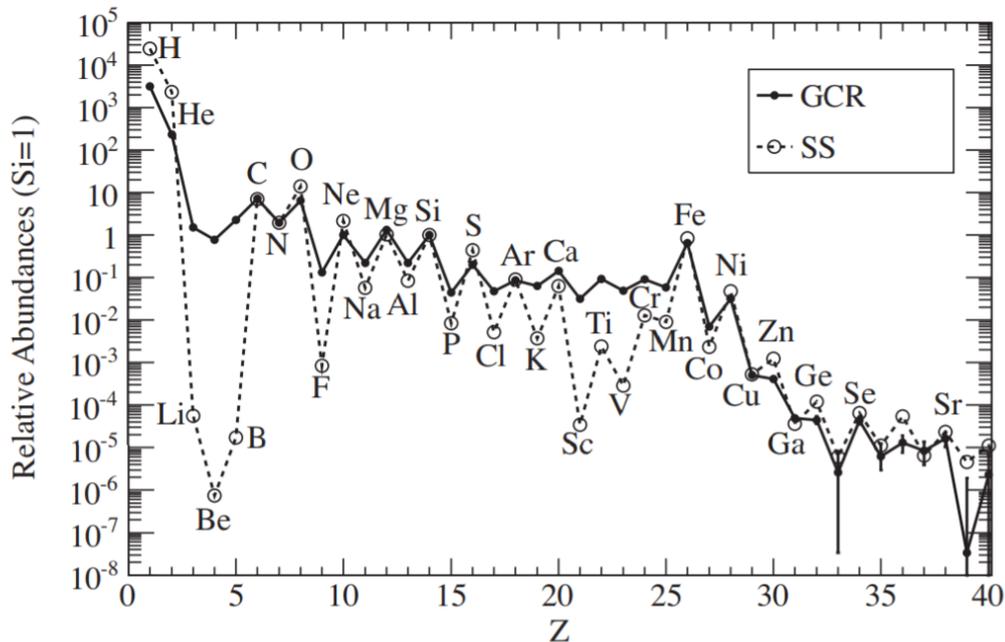
Fonte: (SHEN et al., 2004)

- Raios Cósmicos Solares: Partículas carregadas também podem ser aceleradas por ondas de choque associadas a CMEs (*Coronal Mass Ejections*) e por mecanismos

que ocorrem durante *flares* (REAMES, 2013), atingindo energias maiores que as partículas do vento solar, com picos no fluxo de energia da ordem de MeV/u - GeV/u (MIRONOVA et al., 2015). Essas partículas são denominadas raios cósmicos solares ou SEP (*Solar Energetic Particles*), e assim como as partículas do vento solar, são importantes agentes ionizantes no meio interplanetário.

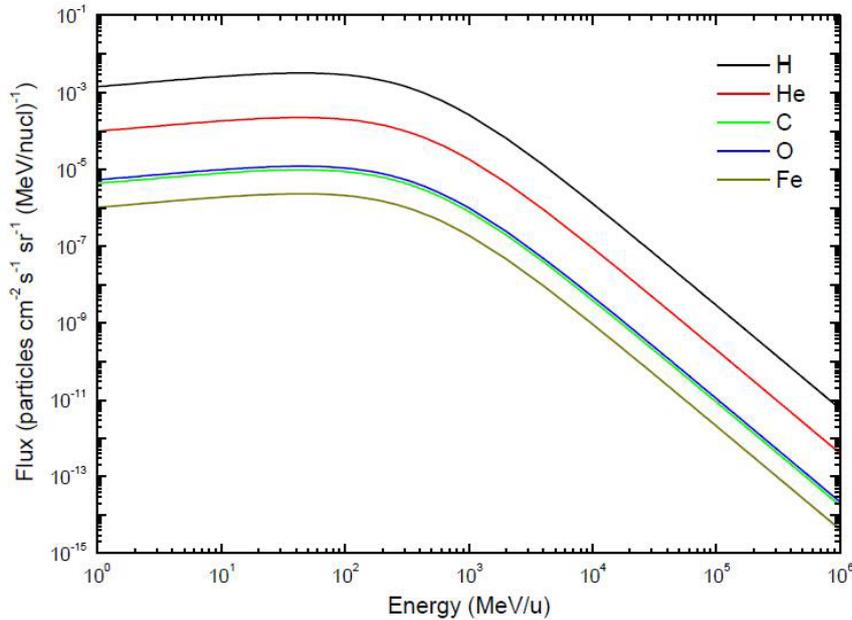
- Raios cósmicos galácticos (*Galactic Cosmic Rays - GCR*): os raios cósmicos galácticos são partículas originadas fora do Sistema Solar. Essas partículas são constituídas por aproximadamente 98% de núcleos e 2% de elétrons. Desses núcleos, aproximadamente 1% são elementos mais pesados que hidrogênio e hélio (GLEESON; AXFORD, 1968; SHEN et al., 2004 e referências nele contidas). O pico no fluxo de raios cósmicos galácticos se dá entre algumas centenas de MeV e alguns GeV e no meio interplanetário os raios cósmicos galácticos com energia de até algumas centenas de MeV são modulados pelo vento solar (GLEESON; AXFORD, 1968). A Figura 4 mostra a abundância dos elementos dos raios cósmicos comparada à abundância dos íons presentes no vento solar e a Figura 5 mostra o fluxo de alguns núcleos de energia entre 1 MeV/u - 10⁶ MeV/u no meio interestelar (para mais detalhes veja SHEN et al., 2004).

Figura 4 – Abundância relativa dos elementos dos raios cósmicos galácticos (GCR) e abundâncias no Sistema Solar (SS). As abundâncias são normalizadas em relação ao silício: Si = 1.



Fonte: (RAUCH et al., 2014) e referências nele contidas

Figura 5 – Fluxo de diferentes núcleos dos raios cósmicos galácticos no meio interestelar .



Fonte: (SHEN et al., 2004)

- Raios cósmicos extragalácticos são partículas vindas de fora de Via Láctea. Essas partículas tem energias da ordem de centenas de GeV e atingem até energias da ordem de 10^{20} eV (BHATTACHARJEE; SIGL, 2000). Acredita-se que essas partículas são geradas em explosões de raios gamas e núcleos ativos de galáxias (BRECHER; BURBIDGE, 1972; PROTHEROE; SZABO, 1992).
- Íons magnetosféricos: são espécies atômicas e moleculares, carregadas, constituintes da magnetosfera de planetas. Esses íons têm importante papel na transformação química de superfícies geladas. A composição química das espécies na magnetosfera dependem de cada sistema planetário, e a energia dos núcleos vai de alguns keV até dezenas de MeV (COOPER et al., 2001; DELITSKY; LANE, 2002; YOUNG et al., 2005).

No que se refere à magnetosfera de Saturno, medições recentes com instrumentos a bordo da sonda Cassini complementaram dados da Voyager 1 e da Voyager 2 sobre densidade e velocidade das espécies do plasma magnetosférico. A magnetosfera interna de Saturno ($R < 10 R_S$) tem como componente predominante no plasma os chamados íons de grupos da água (O^+ , OH^+ , H_2O^+ , H_3O^+) e prótons com energias da ordem de keV (YOUNG et al., 2005; TOKAR et al., 2006; DELITSKY; LANE, 2002). Essas espécies carregadas têm importante papel na transformação química da superfície de Encélado e na ejeção de material por meio do processo de *sputtering*².

O processamento e a ejeção de moléculas/grãos da superfície de Encélado têm sido melhor compreendido nos últimos vinte anos, graças aos dados coletados pelos instrumentos a bordo da sonda Cassini (JURAC et al., 2001; HANSEN et al., 2006; JOHNSON et al., 2006; JOHNSON et al., 2008). O *sputtering* por íons magnetosféricos tem também importante papel na fragmentação dos grãos de gelo expelidos das plumas de Encélado, na formação do E-ring de Saturno e fonte na ejeção de espécies da fase sólida não somente em Encélado mas em outros satélites de Saturno.

² Processo de ejeção de moléculas de um material sólido devido à irradiação por partículas ou fótons energéticos

O bombardeio de íons de massa média ($3 \leq Z \leq 11$) tem se mostrado um importante agente de transformações físico-químicas em análogos de gelos astrofísicos. Apesar dos íons de massa média representarem apenas uma pequena fração das partículas componentes dos raios cósmicos, a taxa de ejeção de moléculas de grãos induzidas por esses íons é maior que a de um próton de mesma energia, e a energia depositada por um íon de massa média é aproximadamente duas ordens de grandeza maior que a energia depositada por um próton de mesma energia (DUARTE et al., 2010). Assim, sendo o oxigênio um dos elementos de massa média mais abundantes no vento solar, nos raios cósmicos galácticos e na magnetosfera interna do planeta Saturno, esse átomo foi escolhido como agente ionizante para os experimentos realizados nesse trabalho.

1.4 OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo estudar amostras congeladas ricas em H_2O , que é a molécula mais abundante em gelos presentes em nuvens moleculares, cometas, discos protoplanetários e luas do Sistema Solar, sob o bombardeio de íons de massa média de energia da ordem de keV e MeV. As composições das amostras analisadas são $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_4(10:1:1:1)$ e $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{NH}_3(10:1:1:1:1)$, a temperaturas compatíveis com regiões frias de nuvens moleculares (12 K) e objetos do Sistema Solar exterior, como Encélado (35 K e 72 K). Utilizou-se íons de oxigênio a diferentes energias, uma vez que partículas de diferentes energias interagem de maneira diferente com uma amostra sólida.

Nesse trabalho, pretende-se identificar e quantificar as espécies filhas formadas durante a irradiação, utilizando-se para essa análise, a espectroscopia no infravermelho. Pretende-se também calcular a seção de choque efetiva de destruição das espécies mãe³ (espécies inicialmente presentes na amostra: H_2O , CO_2 , CH_4 , NH_3 e seus isotopólogos) e a seção de choque efetiva para a formação de espécies filhas. Será proposta uma definição do equilíbrio químico para a amostra sólida, sob bombardeio de íons energéticos, e será determinada a fluência de íons e a fluência de energia na qual as amostras entram em equilíbrio. Com o conhecimento desse parâmetro será possível calcular a abundância percentual das espécies na amostra sólida e analisar as implicações astroquímicas do bombardeio de superfícies geladas por longos períodos de tempo.

³ Espécies mãe são também chamadas espécies pai por alguns autores, ou em inglês *parent species*

2 INSTRUMENTAÇÃO E METODOLOGIA

Todos os experimentos desse trabalho foram realizados no acelerador de íons pesados, GANIL (*Grand Accélérateur National d'Ions Lourds*), em Caen, na França. Este Capítulo é dedicado à descrição dos laboratórios do GANIL nos quais os experimentos foram realizados, uma descrição do aparato experimental, da metodologia e a uma breve parte teórica sobre a técnica de espectroscopia infravermelha e interação de íons com sólidos.

2.1 O ACELERADOR DE ÍONS PESADOS GANIL

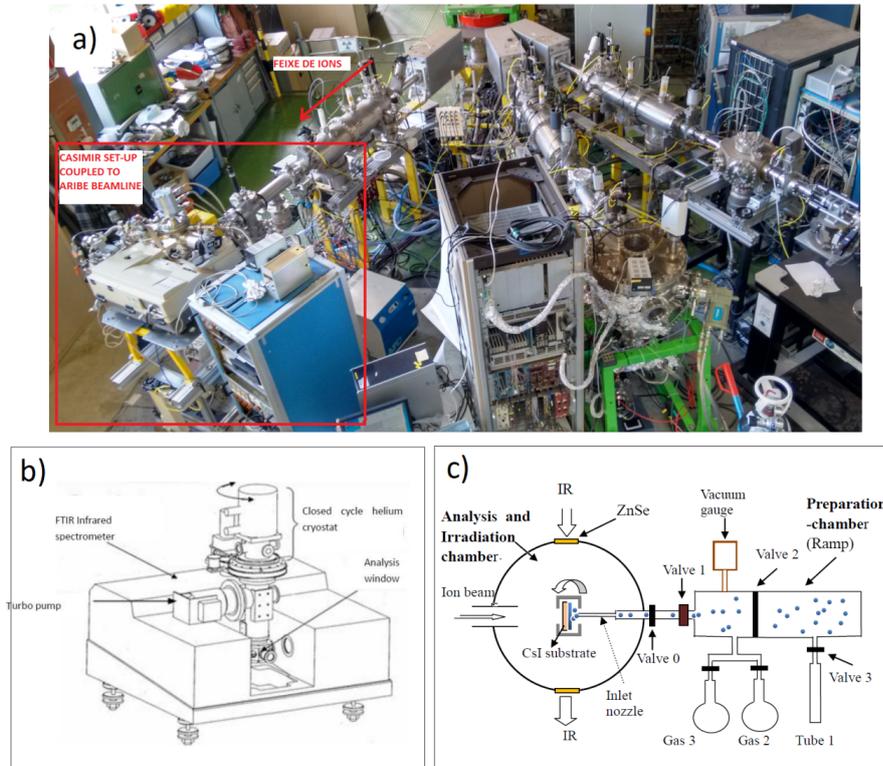
A irradiação das amostras com íons $^{16}\text{O}^{+6}$ com energia de 108 keV foi realizada utilizando a instrumentação acoplada ao acelerador de baixas energias, ARIBE (*Accélérateurs de Recherche avec les ions de Basse Energie*), do GANIL, em outubro de 2017. Os experimentos com $^{16}\text{O}^{+5}$ com energia de 15,7 MeV foram realizados em uma etapa anterior a esse mestrado, em 2013, pelo Dr. Sergio Pilling e colaboradores, utilizando um feixe de maior energia do GANIL, com a mesma instrumentação acoplada à linha IRRSUD (*Irradiation Sud Beamline*). O GANIL fornece feixes de íons pesados para pesquisa em física atômica, nuclear, astrofísica, ciência dos materiais, entre outras áreas. No GANIL é possível acelerar núcleos de 1 a 207 u¹ empregando energias de keV a GeV, que são direcionados para os diferentes feixes. Para mais detalhes sobre os laboratórios do GANIL veja <<https://www.ganil-spiral2.eu/>>.

2.1.1 EXPERIMENTOS DE BAIXAS ENERGIA NO ARIBE

No GANIL, íons pesados com energias da ordem de centenas de keV são produzidos e direcionados para o feixe do acelerador ARIBE. Esses íons são produzidos por uma fonte ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) de 14,5 GHz, extraídos por uma diferença de potencial e selecionados pela razão carga/massa usando um ímã dipolo. Câmaras experimentais que envolvem a irradiação de materiais para pesquisas em diversas áreas podem ser acopladas aos feixes de íons produzidos. A Figura 6a mostra a câmara e os aparatos da CASIMIR (*Chambre d'Analyse par Spectroscopie Infrarouge des Molécules Irradiées*) acoplados à linha de feixe do ARIBE. A Figura 6b mostra uma representação da cabeça do criostato acoplado ao espectrômetro infravermelho, e a Figura 6c mostra uma representação da pré-câmara de mistura de gases.

¹ Unidade de massa atômica, equivalente a Dalton (Da)

Figura 6 – a) Montagem experimental da CASIMIR acoplada ao acelerador de baixas energias, ARIBE, no Ganil; b) Figura esquemática da cabeça do criostato da câmara experimental de alto-vácuo, CASIMIR, onde foram realizados os experimentos, e espectrômetro infravermelho e c) Figura esquemática da câmara CASIMIR e da pré-câmara de mistura de gases.

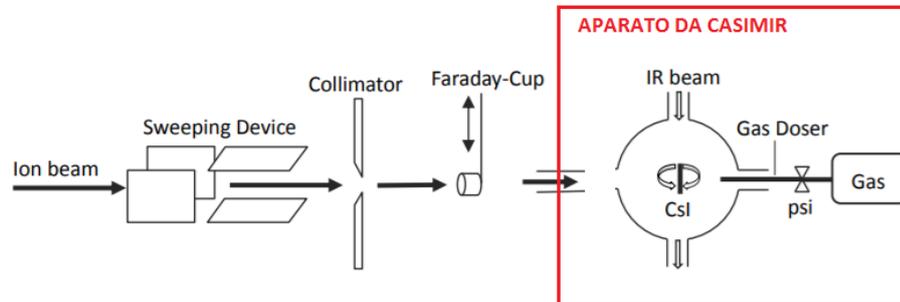


Fonte: (DING, 2014)

Para garantir a irradiação uniforme da amostra, o feixe de íons, produzido na fonte de íons do ARIBE, é deslocado verticalmente e horizontalmente por um par de placas paralelas, em um segmento posicionado antes da câmara experimental, afim de propiciar uma varredura uniforme da amostra. A corrente de íons que passa no colimador (I_d) e a carga que fica retida nesse são medidas antes, durante e depois do experimento. A corrente no copo de Faraday (I_{fc}), que fica situado logo após o colimador, é também medida antes do início do experimento. Assumindo-se que a razão I_d/I_{fc} é constante, pode-se medir o fluxo na amostra (número de íons por centímetro quadrado por segundo).

Durante os experimentos, a razão I_d/I_{fc} é medida afim de checar-se a estabilidade do fluxo de partículas. Uma ilustração do sistema de posicionamento do feixe de íons, que permite a irradiação da amostra de maneira uniforme e a checagem do fluxo de íons, é mostrada na Figura 7.

Figura 7 – Diagrama esquemático do sistema de posicionamento e varredura dos feixe de íons utilizado nos experimentos realizados no acelerador ARIBE e na linha IRRSUD . O conjunto de placas defletoras permite a uniformização do feixe que incide na amostra.



Fonte: (XUE-YANG, 2013)

2.1.2 EXPERIMENTOS DE ALTAS ENERGIAS NO IRRSUD

Os íons rápidos são também gerados por uma fonte ECR e acelerados em ciclotrons até energias da ordem de 1 MeV/u antes de serem injetados no feixe do IRRSUD. Para garantir uma irradiação uniforme da amostra pelo feixe de íons, utiliza-se o mesmo sistema de varredura dos experimentos realizados no ARIBE (Figura 7). Assim como descrito para os experimentos realizados no ARIBE, as correntes no diafragma, no copo de Faraday e a carga acumulada no colimador são medidas para o monitoramento da estabilidade do fluxo de íons. Usualmente os fluxos nas linhas do ARIBE e IRRSUD são estáveis.

2.2 APARATO EXPERIMENTAL DA CÂMARA CASIMIR

Todos os experimentos desse trabalho foram realizados usando o aparato experimental da câmara CASIMIR acoplado aos feixes de íons do ARIBE e IRRSUD . O aparato experimental da câmara CASIMIR, composto de uma câmara de vácuo, um criostato, um espectrômetro infravermelho e uma rampa de mistura de gases, tem sido extensivamente utilizado para o estudo de análogos de gelos astrofísicos (DUARTE et al., 2009; PILLING et al., 2010a; BODUCH et al., 2015; AUGÉ et al., 2016). Os componentes do aparato experimental da câmara CASIMIR são descritos nas próximas subseções.

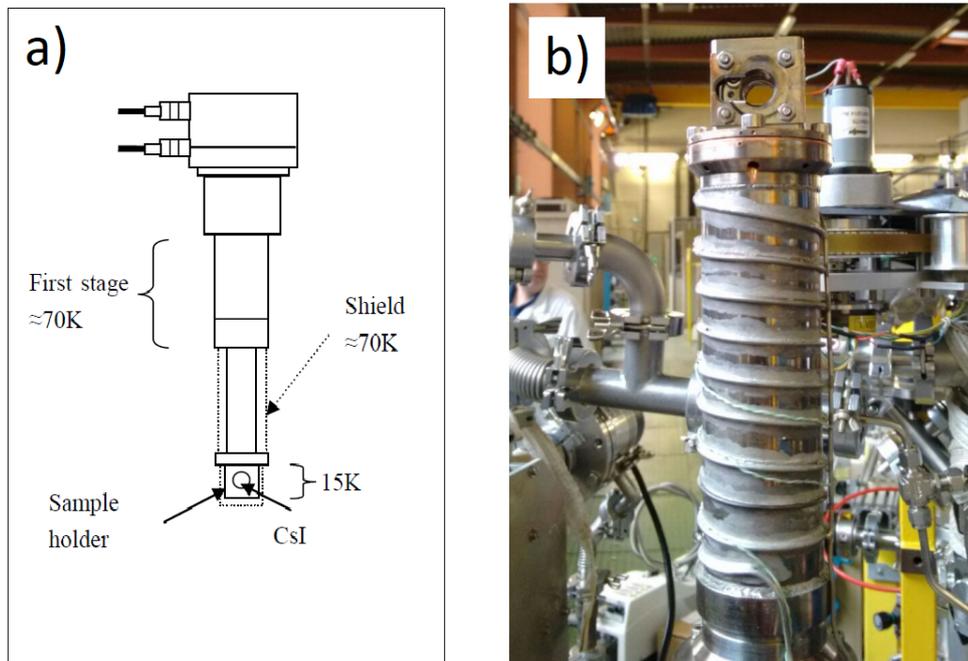
2.2.1 CRIOSTATO

O criostato é o dispositivo que permite manter a câmara a temperaturas criogênicas. No aparato experimental da CASIMIR, existe um criostato de hélio, que funciona em ciclo fechado, no qual a expansão adiabática do hélio liquefeito esfria a câmara e o porta-amostras. A Figura 8a mostra as diferentes partes (ou estágios) do criostato e a Figura 8b mostra o porta amostra acoplado ao criostato.

O primeiro estágio do criostato é mantido a temperaturas em torno de 70 K, quando as temperaturas dentro da câmara estão em torno de 15 K. O primeiro estágio é preso a um escudo, que é instalado ao redor do porta-amostras para diminuir a radiação térmica das paredes da câmara. Um fio de aquecimento é colocado em volta do criostato para controlar a temperatura. Usando este dispositivo, é possível fixar a temperatura entre 15 K e 300 K, assim como resfriá-lo e aquecê-lo configurando uma rampa de temperatura. O

controle de temperatura é feito por meio de um controlador de temperatura Lakeshore 340 TC.

Figura 8 – a) Ilustração das partes do criostato; b) Imagem do porta amostra fixo ao criostato.



Fonte: a) (DING, 2014); b) Autor

2.2.2 RAMPA DE MISTURA DE GASES

Os gases que compõem o gelo são misturados em uma pré-câmara, como esquematizado na Figura 6c. Os gases comprimidos nos cilindros ou colocados em ampolas de vidro (no caso de moléculas como H_2O e CH_3OH , cujo vapor em equilíbrio com o líquido é admitido na pré-câmara pela diferença de pressão), são introduzidos um a um na pré-câmara. Esta pré-câmara possui válvulas que permitem a divisão de seu volume, possibilitando a preparação de misturas com as proporções desejadas. A pressão dentro da câmara de preparação é medida com um medidor de vácuo que opera na faixa de 0,1 - 14 mbar. Quando a válvula que liga a pré-câmara à câmara experimental é aberta (válvula 1 da Figura 6c), a mistura de gás dentro da pré-câmara difunde através da entrada e através da agulha, e é depositada no substrato, um cristal de iodeto de césio - CsI, a criotemperaturas.

2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Primeiramente, toma-se o espectro infravermelho sem a amostra, para que se obtenha o espectro dos gases residuais presentes na câmara (chamado "*background*"). Após a tomada do *background*, posiciona-se o porta-amostra para a deposição de gases (Figura 6c) e a mistura de gases preparada na pré-câmara é admitida na câmara a pressões de aproximadamente 10^{-7} mbar. A temperatura de deposição no IRRSUD (íons MeV) foi de

16 K e no ARIBE (íons keV) foi de 12 K. Para as amostras irradiadas a temperaturas de 35 K e 72 K, as amostras foram aquecidas com uma rampa de temperatura de 3 K/minuto.

Após a deposição de gases no substrato, toma-se o espectro infravermelho da amostra não-irradiada. Em seguida, gira-se o porta-amostra para a posição de irradiação, irradia-se a amostra, repete-se o procedimento para a tomada do espectro infravermelho e repete-se o procedimento de irradiação/tomada de espectro, até que seja atingida a fluência desejada. Para não considerar-se a absorção de radiação infravermelha pelos gases residuais da câmara, subtrai-se o *background* de todos os espectros. Para a aquisição dos espectros e todas as operações de subtração de *background* utilizou-se o software OMNIC.

A Tabela 1 mostra as siglas adotadas para cada experimento, o projétil utilizado no bombardeio, a composição, temperatura das amostras e a fluência máxima de íons atingida nos experimentos.

Tabela 1 – Siglas adotadas para os experimentos analisados nesse trabalho (primeira coluna), projétil utilizado na irradiação, composição, temperatura (T) e fluência máxima atingida no experimento (F_{max}).

<i>EXP*</i>	<i>Projétil e energia</i>	<i>Composição</i>	<i>T</i> (K)	<i>F_{max}</i> (íons cm ⁻²)
SI-1	15,7 MeV ¹⁶ O ⁺⁵	H ₂ O:CO ₂ :CH ₄ (10:1:1)	72	3,0 × 10 ¹⁴
SI-2	15,7 MeV ¹⁶ O ⁺⁵	H ₂ O:CO ₂ :CH ₄ :NH ₃ (10:1:1:1)	35	1,0 × 10 ¹⁴
SI-3	15,7 MeV ¹⁶ O ⁺⁵	H ₂ O:CO ₂ :CH ₄ :NH ₃ (10:1:1:1)	72	1,0 × 10 ¹⁴
LI-1	108 keV ¹⁶ O ⁺⁶	H ₂ O:CO ₂ :CH ₄ (10:1:1:1)	72	1,3 × 10 ¹⁶
LI-2	108 keV ¹⁶ O ⁺⁶	H ₂ O:CO ₂ :CH ₄ :NH ₃ (10:1:1:1)	35	1,3 × 10 ¹⁶
LI-3	108 keV ¹⁶ O ⁺⁶	H ₂ O:CO ₂ :CH ₄ :NH ₃ (10:1:1:1)	72	1,2 × 10 ¹⁶
LI-4	108 keV ¹⁶ O ⁺⁶	H ₂ O:CO ₂ :CH ₄ :NH ₃ (10:1:1:1)	12	1,3 × 10 ¹⁶
LI-5	108 keV ¹⁶ O ⁺⁶	H ₂ O:CO ₂ :CH ₄ :NH ₃ (10:1:1:1)	12	1,4 × 10 ¹⁶

*Os experimentos com a sigla SI foram realizados no IRRSUD (altas energias) e com a sigla LI no ARIBE (baixas energias).

2.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

No presente trabalho, utilizou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho, uma técnica não destrutiva, para monitorar as mudanças químicas nas amostras sólidas (gelos finos) induzidas pelo bombardeio de íons.

A radiação infravermelha, definida aproximadamente na faixa de comprimento de onda de 1 μm a 100 μm (ou em número de onda de 10000 cm⁻¹ a 100 cm⁻¹), quando absorvida por moléculas é convertida em energia vibracional em um processo quantizado. Apesar do espectro de absorção/emissão de radiação infravermelha ser característico de uma molécula como um todo, fragmentos de moléculas têm modos vibracionais específicos, que são característicos desses agrupamentos de átomos (embora variem ligeiramente com o ambiente químico).

O espectro infravermelho pode ser representado pela absorbância $Abs_\nu(\nu)$, transmitância $T(\nu)$ ou profundidade óptica $\tau(\nu)$ no eixo y, e número de onda (ν) ou comprimento de onda (λ) da radiação no eixo x. O número de onda ν (em cm^{-1}) é uma unidade comum adotada pela comunidade química, e é inversamente proporcional ao comprimento de onda (λ), segundo a relação $\nu(\text{cm}^{-1}) = 10^4/\lambda(\mu\text{m})$.

A absorbância mede a quantidade de radiação absorvida por um corpo/amostra em um dado número de onda (ν), e é relacionada à intensidade da radiação incidente (I_0) e à intensidade da radiação que sai do material (I) por:

$$Abs_\nu = -\log \frac{I_0}{I}. \quad (1)$$

A densidade da coluna de uma molécula presente na amostra está relacionada com a profundidade óptica τ_ν (e, conseqüentemente, à absorbância) e a força da banda A (em cm moléculas^{-1}) dos modos vibracionais de uma molécula por (D'HENDECOURT; ALLAMANDOLA, 1986):

$$N = \frac{1}{A} \int \tau_\nu d\nu = \frac{2,3}{A} \int Abs_\nu d\nu, \quad (2)$$

em que $\tau_\nu = \frac{I_0}{I}$ e I e I_0 são as intensidade da luz em um único número de onda (ν) antes e depois de passar pela amostra, respectivamente, Abs_ν é a absorbância em um dado comprimento de onda (em unidades arbitrárias) e A é a força da banda de um modo vibracional (cm/molécula). A integral do lado direito da segunda igualdade é a área de uma banda no espectro infravermelho.

Assim, pela medida da área das bandas no espectro infravermelho e do conhecimento da força da banda é possível calcular a densidade de coluna de uma dada espécie pela Equação 2.

2.5 INTERAÇÃO DE ÍONS COM A MATÉRIA

Ao penetrar em um material sólido, partículas carregadas perdem energia por interações com os núcleos e os elétrons do material alvo. A taxa de perda de energia por unidade de penetração no material é chamada de poder de frenamento (ou em inglês, *stopping power*). Resumidamente, a perda de energia de uma partícula carregada dentro de um material sólido pode se dar de duas maneiras: i) por interações elásticas com os núcleos do material alvo ou ii) por interações inelásticas com os elétrons do material alvo. As perdas de energia devido às interações nesses dois tipos de processos em função do caminho percorrido dentro do material sólido são chamadas poder de frenamento nuclear (*nuclear stopping power*), S_n , e poder de frenamento eletrônico (*electronic stopping power*), S_e . Assim, a perda total de energia do íon dentro do material é dada pela soma dessas duas componentes:

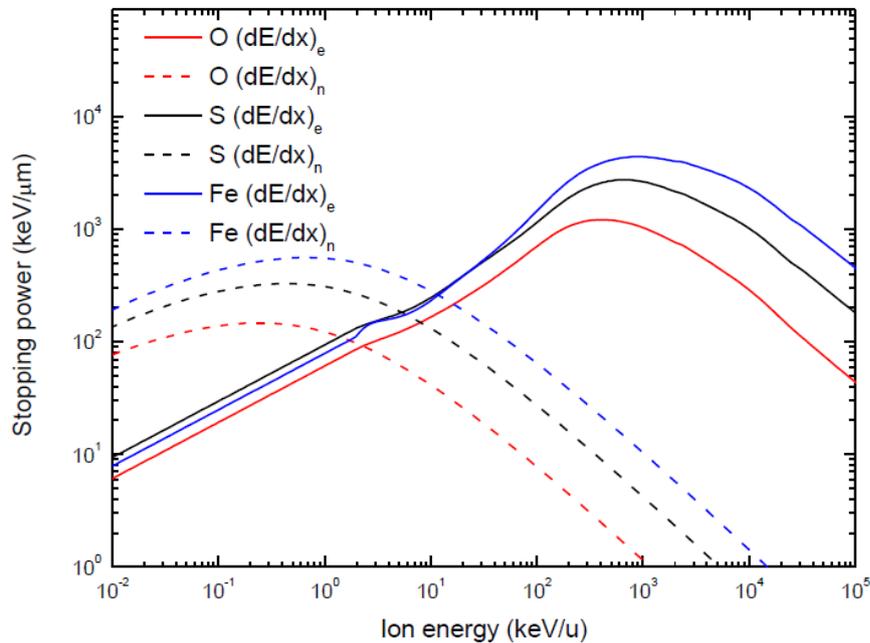
$$S(E) = -\frac{dE}{dx} = S_n(E) + S_e(E). \quad (3)$$

O poder de frenamento de um íon em um material é função de sua energia cinética e características do material alvo. O cálculo do poder de frenamento de íons na matéria é

um trabalho complexo, uma vez que diversos fatores influenciam na perda de energia por processos inelásticos, como excitação e ionização de elétrons do material alvo e captura de elétrons pelos projéteis (ZIEGLER, 1988; DING, 2014 e referências nele contidas). A modelagem da perda de energia por um íon em diferentes regimes de velocidades é descrita na literatura, como por exemplo, Bethe (1930) e Sigmund (2006) descreveram a perda de energia por interações eletrônicas, e o trabalho de Biersack (1968) descreveu as perdas de energia através de colisões elásticas com núcleos do material alvo.

O *software* de física nuclear, SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*, ZIEGLER et al., 2010), disponível em <<http://www.srim.org/SRIM/SRIMLEGL..htm>>, permite a modelagem do transporte de íons na matéria e o cálculo de diversas propriedades interessantes ao estudo das interações de íons com a matéria. Com esse *software* é possível calcular o poder de frenamento e o alcance de um íon dentro de um material. A Figura 9 mostra os diferentes valores de poder de frenamento nuclear (linhas tracejadas) e eletrônico (linhas sólidas), calculados utilizando-se o SRIM, para íons de diferentes energias ao penetrar um gelo de água (DING, 2014). É possível notar que, a baixas energias ($E < 10$ keV/u), a perda de energia por interações elásticas torna-se dominante ($S_n > S_e$). Para projéteis de energia maior, a perda de energia por interações inelásticas torna-se dominante ($S_e > S_n$).

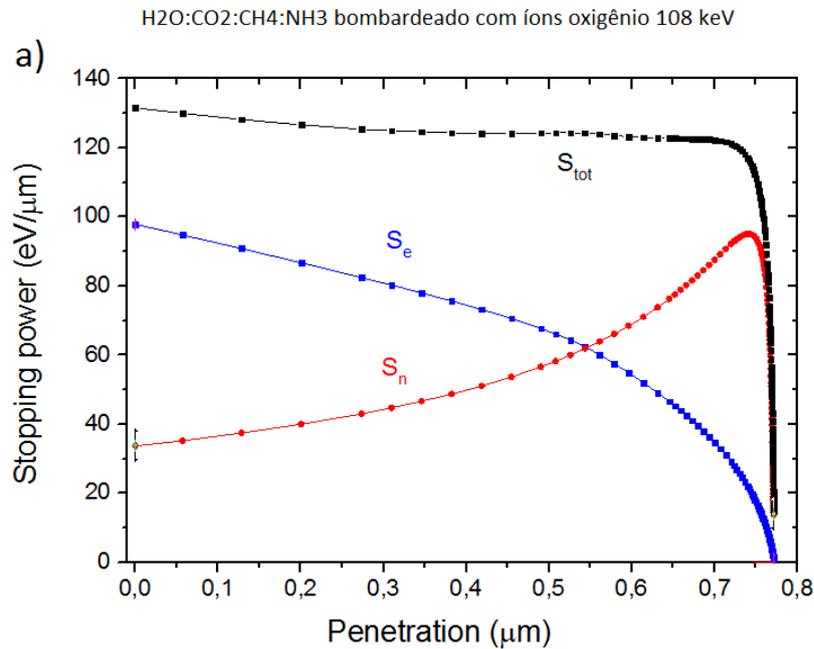
Figura 9 – Poder de frenamento nuclear e poder de frenamento eletrônico, em keV/ μ m para diferentes projéteis em H₂O



Fonte: (DING, 2014)

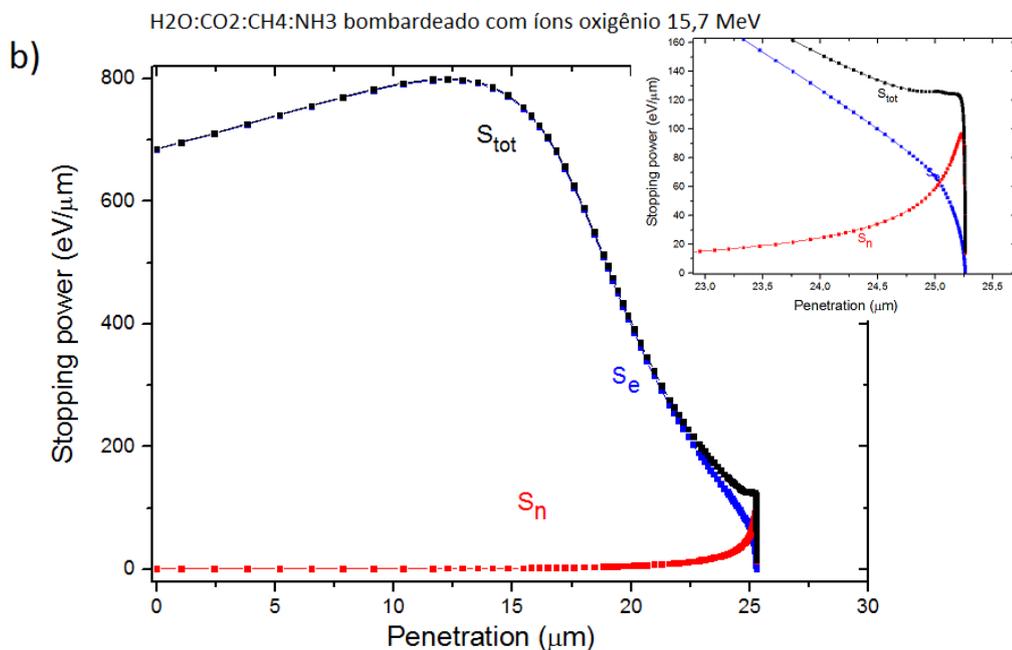
As Figuras 10 e 11 mostram o poder de frenamento para íons oxigênio 108 keV e oxigênio 15,7 MeV, respectivamente, em um sólido com composição H₂O:CO₂:CH₄:NH₃(10:1:1:1), calculado com o *software* SRIM 2008 (ZIEGLER et al., 2010). Para o cálculo do poder de frenamento, o *software* não utiliza informações do rearranjo molecular dos átomos, temperatura do material alvo e carga dos projéteis, o que é uma limitação do *software*, uma vez que esses fatores influenciam na perda de energia dentro do material alvo.

Figura 10 – Poder de frenamento para íons oxigênio com energia de 108 keV em sólido com composição $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{NH}_3(10:1:1:1)$.



Fonte: Autor

Figura 11 – Poder de frenamento para íons oxigênio com energia de 15,7 MeV em sólido com composição $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{NH}_3(10:1:1:1)$.



Fonte: Autor

É possível notar nas Figuras 10 e 11 que a taxa de perda de energia em interações inelásticas (curva azul) diminui à medida que o íon penetra no sólido. As sucessivas interações fazem com que o íon perca energia e entre então no regime de interações nucleares. Quando o íon perde toda sua energia (poder de frenamento vai a zero), o

íon é implantado no material. A penetração máxima de íons de oxigênio a 108 keV nas amostras estudadas é aproximadamente $0,7 \mu\text{m}$, e dos íons de oxigênio a 15,7 MeV é aproximadamente $25 \mu\text{m}$, como pode ser visto nas Figuras 10 e 11, respectivamente. Levando em consideração que as amostras estudadas têm espessuras da ordem de alguns poucos microns, temos que os íons menos energéticos não processam toda a amostra e são implantados na amostra, enquanto os íons MeV processam toda a amostra.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse Capítulo, são apresentados os espectros infravermelho tomados durante os experimentos, bem como uma análise das transformações físicas e químicas observadas nas amostras congeladas que simulam diversas superfícies frias em ambientes astrofísicos. Estimaremos o ponto no qual as amostras entram em equilíbrio químico, isto é, o ponto no qual as abundâncias percentuais das espécies presentes no gelo tornam-se constantes no decorrer da irradiação.

A fluência de íons (fluxo de íons integrado no tempo de irradiação) em uma amostra pode não ser um parâmetro apropriado para quantificar a evolução da irradiação de uma amostra, uma vez que os projéteis interagem de maneira diferente com a amostra, como descrito na Seção 2.5. Um parâmetro interessante para quantificar o decorrer da irradiação é a energia depositada nas moléculas de um sólido, ou dose depositada. A dose depositada (D), em eV/molécula, pode ser calculada como:

$$D = 10^7 \phi \times t \times S \frac{M}{\rho N_A} \quad (\text{eV molécula}^{-1}), \quad (4)$$

em que ϕ é o fluxo de íons, em íons $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, t é o tempo de irradiação, em segundos, S é o *stopping power* do íon integrado na espessura da amostra (isto é, a energia depositada pelo íon na amostra, calculado integrando-se as curvas para S da Figura 10), em keV, M é a massa molar inicial da amostra, em g mol^{-1} , ρ é a densidade inicial do alvo, em g cm^{-3} e N_A é o número de Avogadro. Em alguns momentos desse trabalho, é feita referência à dose eletrônica, que é a energia transferida à amostra por meio de interações eletrônicas (calculada usando o *stopping power* eletrônico, S_e , na Equação 4), em eV/molécula.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As densidades de coluna inicial e final das moléculas de cada amostra foram calculadas usando a Equação 5, e os valores calculados estão na Tabela 2. Utilizando-se as densidades de coluna das moléculas na amostra calculou-se a espessura inicial e a espessura final do gelo usando a seguinte equação (PILLING et al., 2011):

$$d = \frac{N_0}{6,02 \times 10^{23}} \frac{M}{\rho} \times 10^4 \mu\text{m}, \quad (5)$$

em que N_0 é a densidade da coluna inicial, em moléculas cm^{-2} , M é a massa molar em unidades de g mol^{-1} e ρ é a densidade em unidades de g cm^{-3} . Calculou-se a espessura de cada componente separadamente e soma-se para obter a espessura total da amostra. No cálculo considerou-se os seguintes valores de densidade: $0,82 \text{ g cm}^{-3}$ para H_2O , $1,8 \text{ g cm}^{-3}$ para CO_2 , $0,44 \text{ g cm}^{-3}$ para CH_4 e $0,8 \text{ g cm}^{-3}$ para NH_3 , (BRUNETTO et al., 2008; SATORRE et al., 2008; WESTLEY et al., 1998). As densidades de coluna inicial e final foram calculadas utilizando-se a Equação 2.

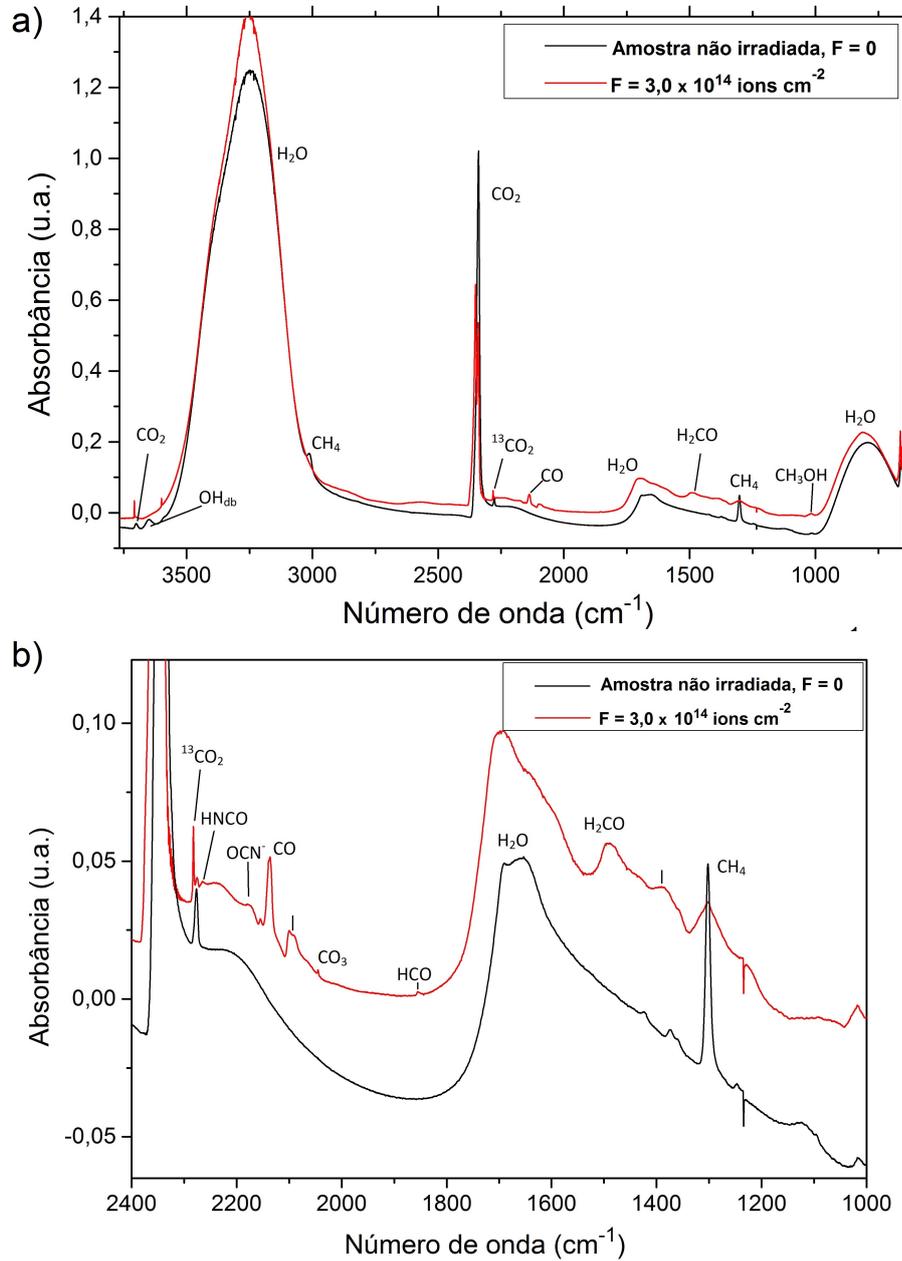
Tabela 2 – Fluência de íons máxima atingida em cada experimento (F_{max}), densidades de coluna total inicial (N_0) e final (N_f) e espessuras (μm) iniciais e ao fim da irradiação.

<i>EXP</i>	N_0 (10^{18} cm^{-2})	d_0 (μm)	N_f (10^{18} cm^{-2})	d_f (μm)
SI-1	7,1	2,7	6,3	2,3
SI-2	5,2	2,0	3,9	1,4
SI-3	4,5	1,7	3,0	0,9
LI-1	8,6	3,5	2,9	2,9
LI-2	6,0	2,3	5,4	2,1
LI-3	9,3	3,7	7,9	3,1
LI-4	8,4	3,7	6,6	2,7
LI-5	6,0	2,5	4,8	1,9

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS IRRADIADAS

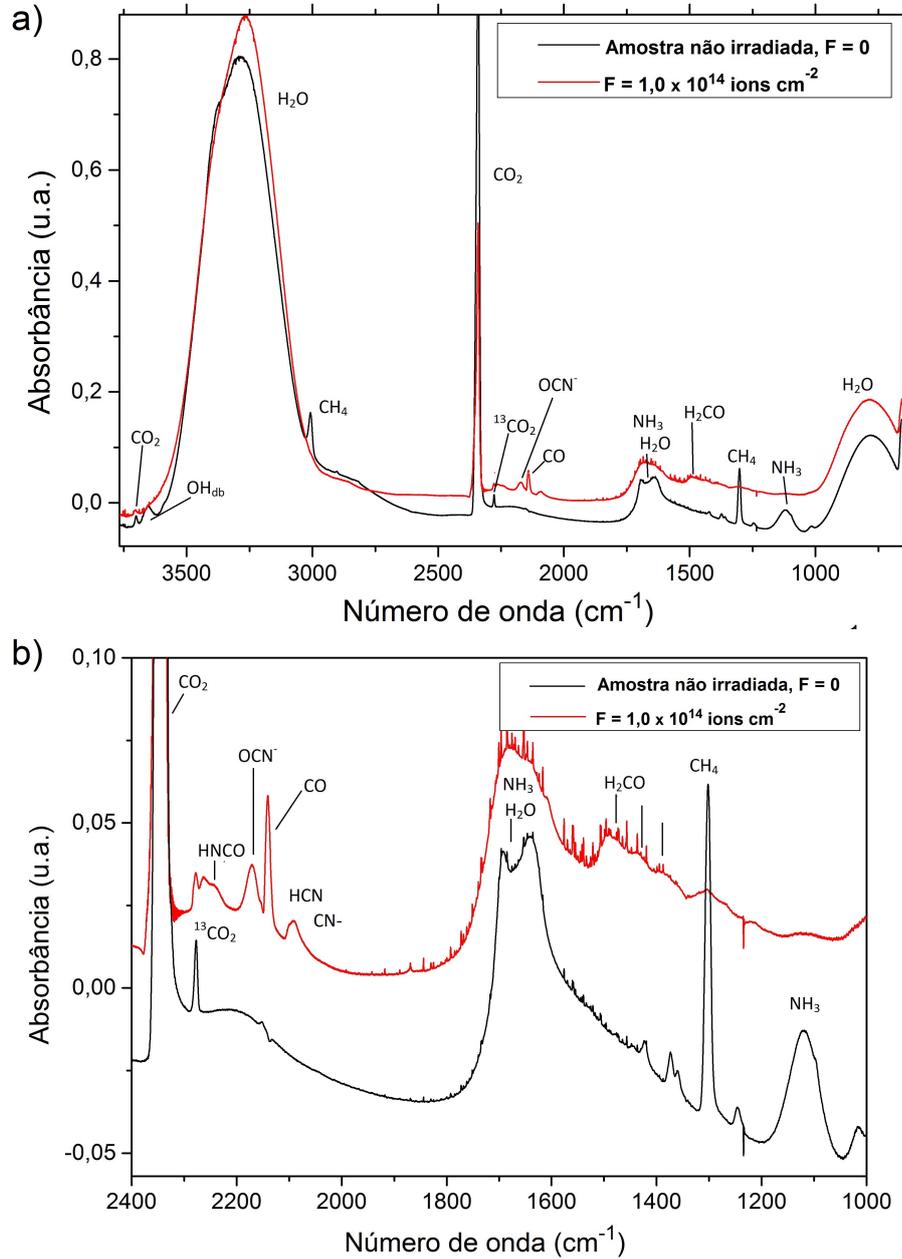
As Figuras 12, 13 e 14 mostram os espectros infravermelho antes (espectro preto) e depois (espectro vermelho) da irradiação das amostras SI-1, SI-2 e SI-3, assim como um *zoom* na região entre $2400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, onde a maioria das bandas das espécies filhas foram detectadas. As Figuras 15 a 19 mostram os espectros infravermelho antes (espectro preto) e depois (espectro vermelho) da irradiação das amostras LI-1, LI-2, LI-3, LI-4 e LI-5. Em todos os espectros é possível perceber uma diminuição das bandas características dos modos de vibração das moléculas originais da amostra (espécies mãe) e o surgimento de novas bandas, devido à formação de novas espécies (espécies filha), como por exemplo o CO, que foi identificado em todos os experimentos pela banda em 2138 cm^{-1} . Algumas bandas das espécies mãe e das espécies filhas identificadas na amostra estão assinaladas nas figuras.

Figura 12 – a) Espectros da amostra SI-1 antes da irradiação (em preto) e a fluência de 3×10^{14} íons cm^{-2} (em vermelho). Algumas das bandas devido às espécies mãe e filha estão assinaladas na figura; b) Ampliação da região entre 2400 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} dos espectros mostrados em a).



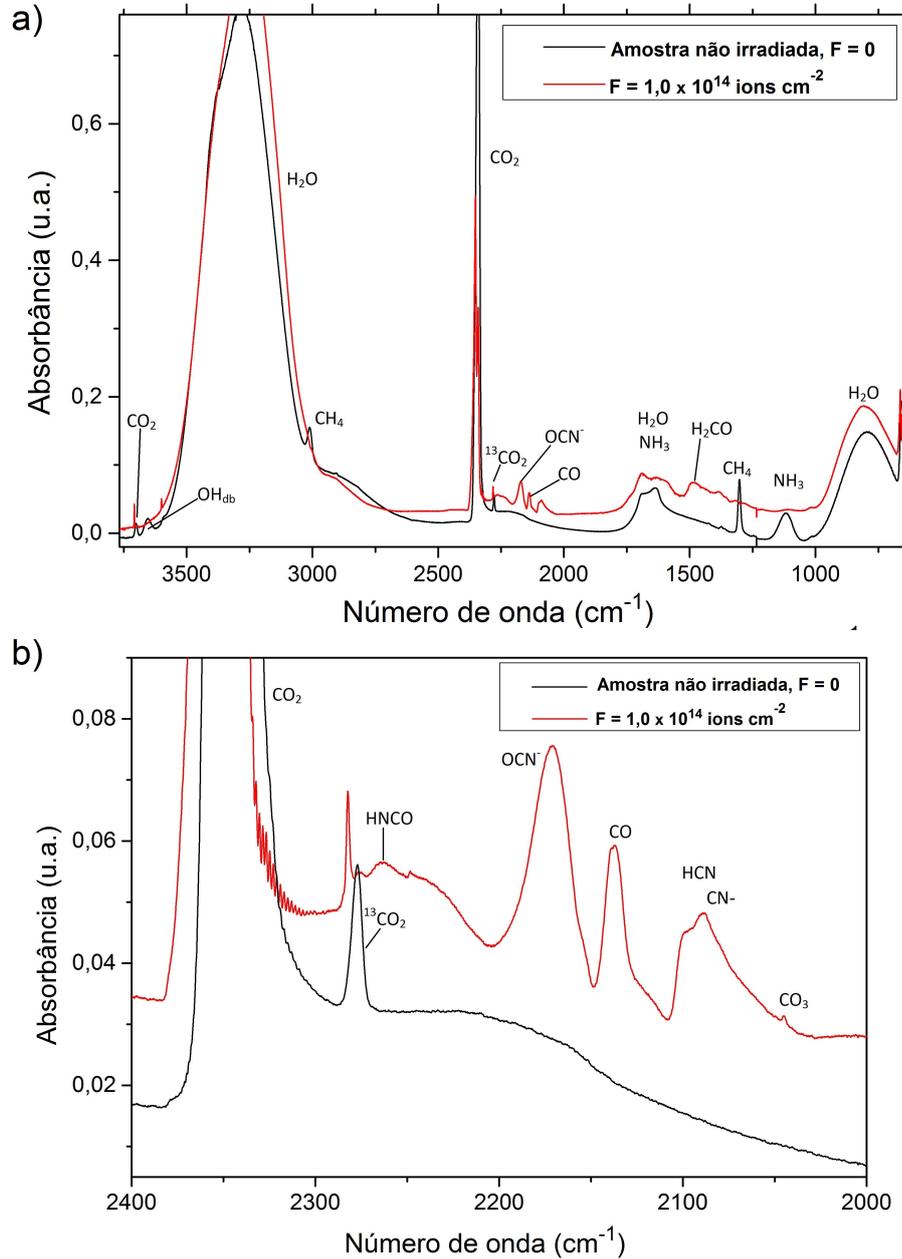
Fonte: Autor

Figura 13 – a) Espectros da amostra SI-2 antes da irradiação (em preto) e a fluência de 1×10^{14} íons cm^{-2} (em vermelho). As bandas devido às espécies mãe e filha estão assinaladas na figura; b) Ampliação da região entre 2400 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} dos espectros mostrados em a). (Fonte: Autor)



Fonte: Autor

Figura 14 – a) Espectros da amostra SI-3 antes da irradiação (em preto) e a fluência de 1×10^{14} íons cm^{-2} (em vermelho). Algumas das bandas devido às espécies mãe e filha estão assinaladas na figura; b) Ampliação da região entre 2400 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} dos espectros mostrados em a); c) Ampliação da região entre 1900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} dos espectros mostrados em a).



Fonte: Autor

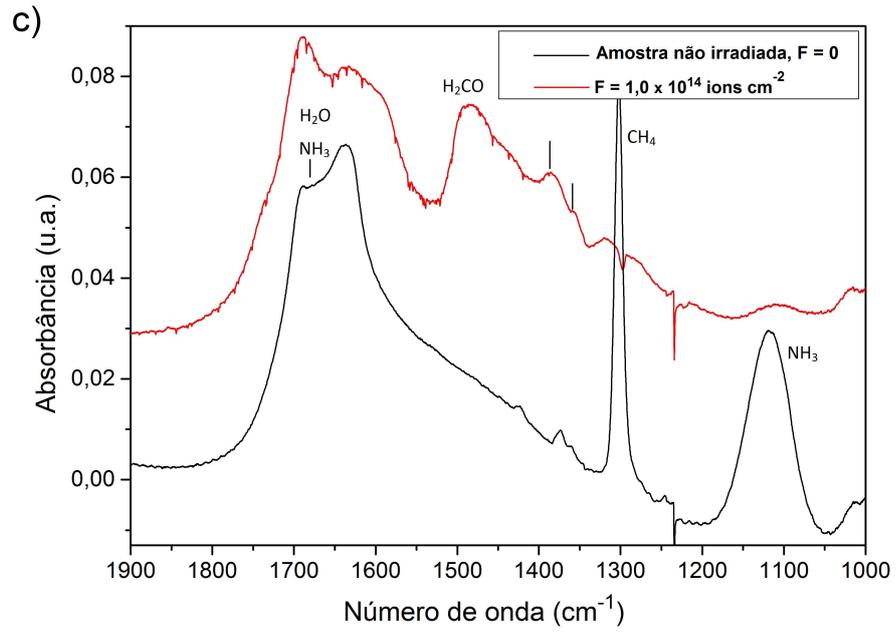
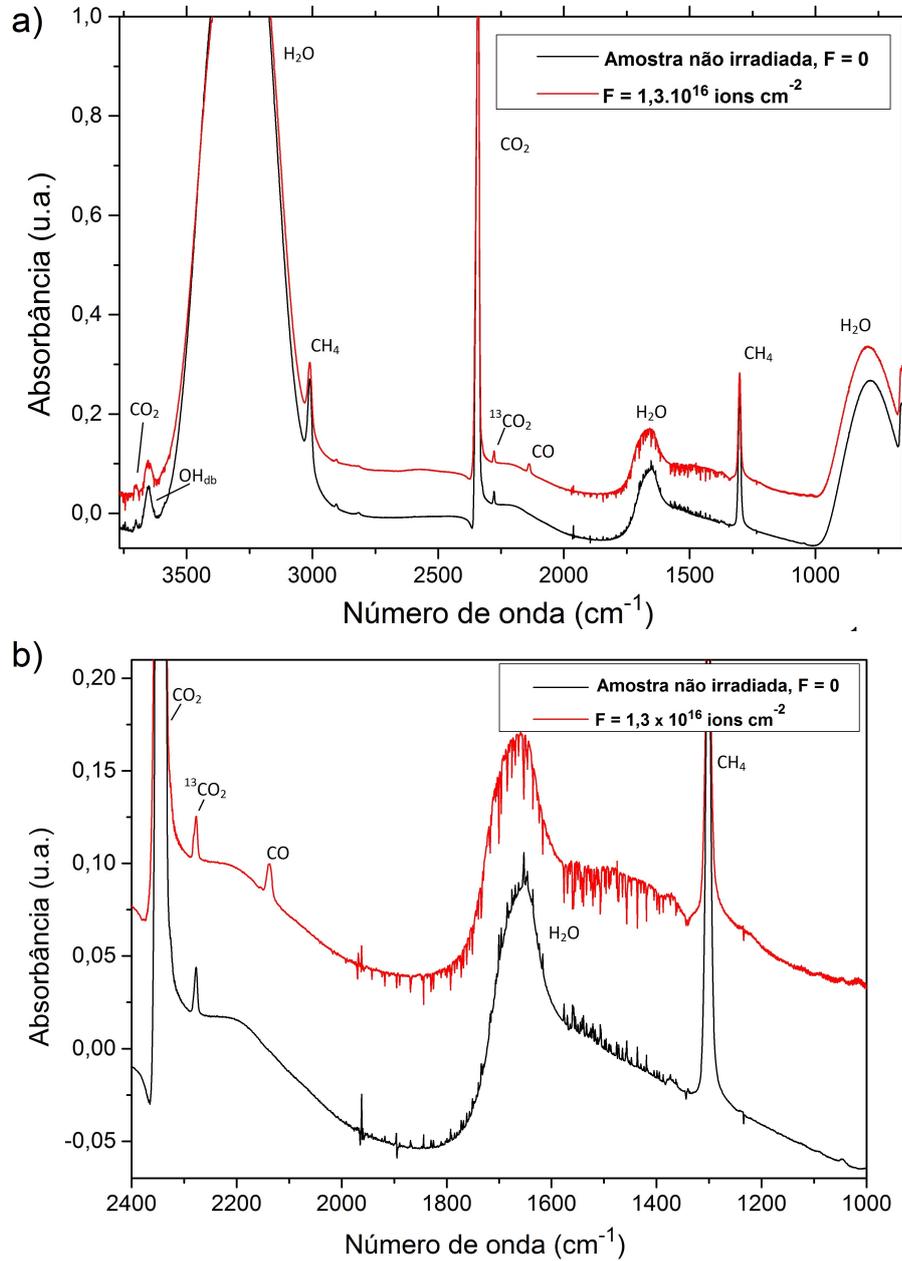
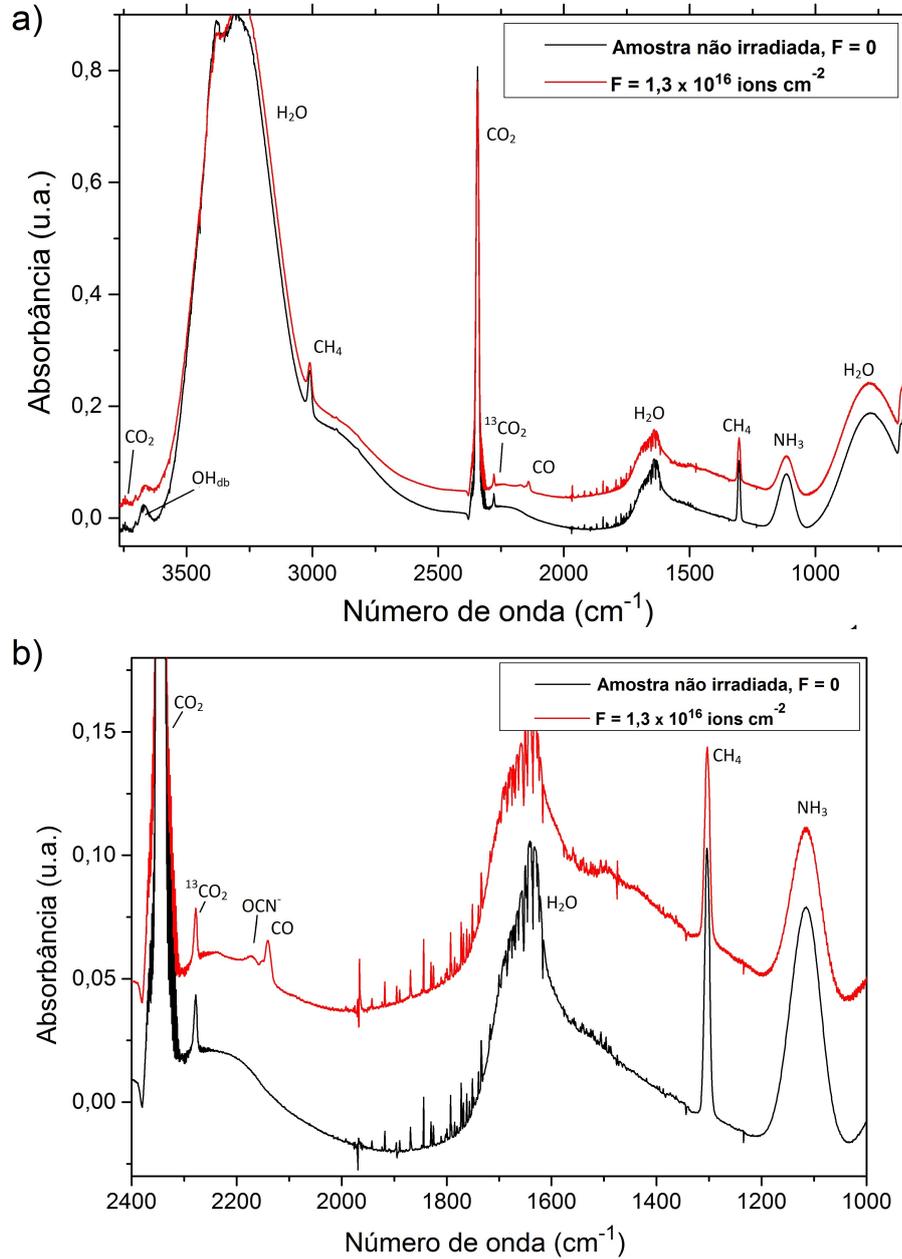


Figura 15 – a) Espectros da amostra LI-1 antes da irradiação (em preto) e a fluência de $1,3 \times 10^{16}$ íons cm^{-2} (em vermelho). Algumas das bandas devido às espécies mãe e filha estão assinaladas na figura; b) Ampliação da região entre 2400 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} dos espectros mostrados em a).



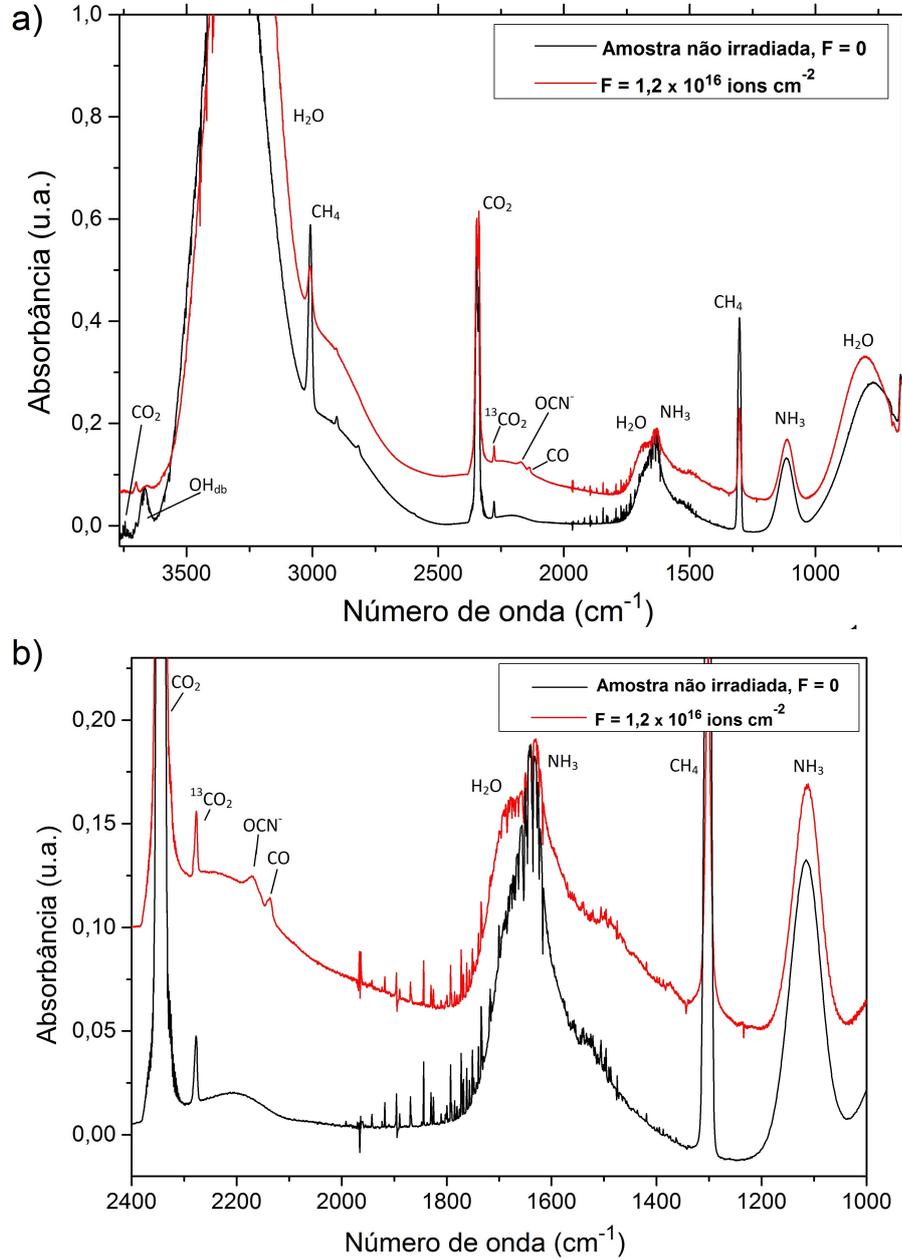
Fonte: Autor

Figura 16 – a) Espectros da amostra LI-2 antes da irradiação (em preto) e a fluência de $1,3 \times 10^{16}$ íons cm^{-2} (em vermelho). Algumas das bandas devido às espécies mãe e filha estão assinaladas na figura; b) Ampliação da região entre 2400 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} dos espectros mostrados em a).



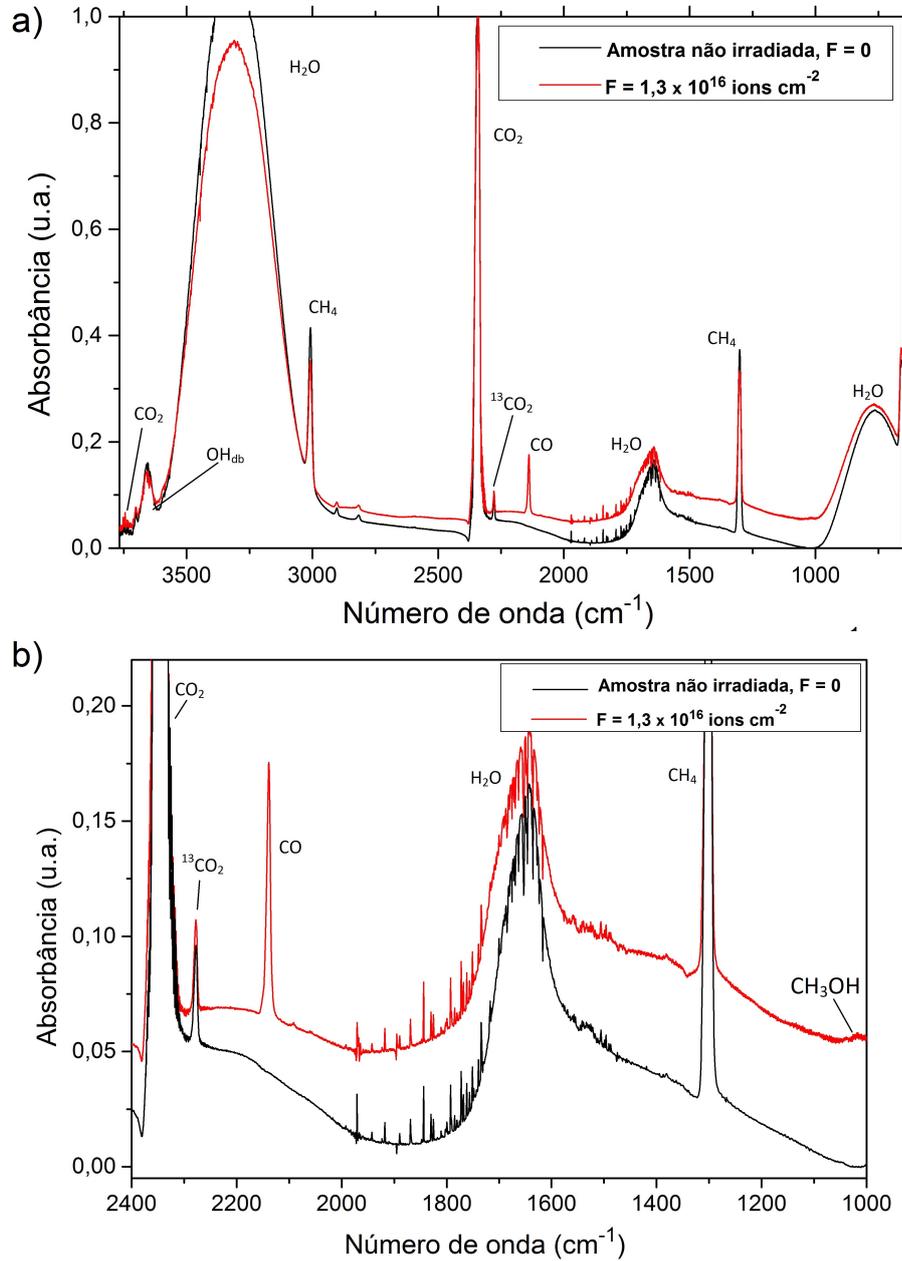
Fonte: Autor

Figura 17 – a) Espectros da amostra LI-3 antes (em preto) e a fluência de $1,2 \times 10^{16}$ íons cm^{-2} (em vermelho). Algumas das bandas devido às espécies mãe e filha estão assinaladas na figura; b) Ampliação da região entre 2400 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} dos espectros mostrados em a).



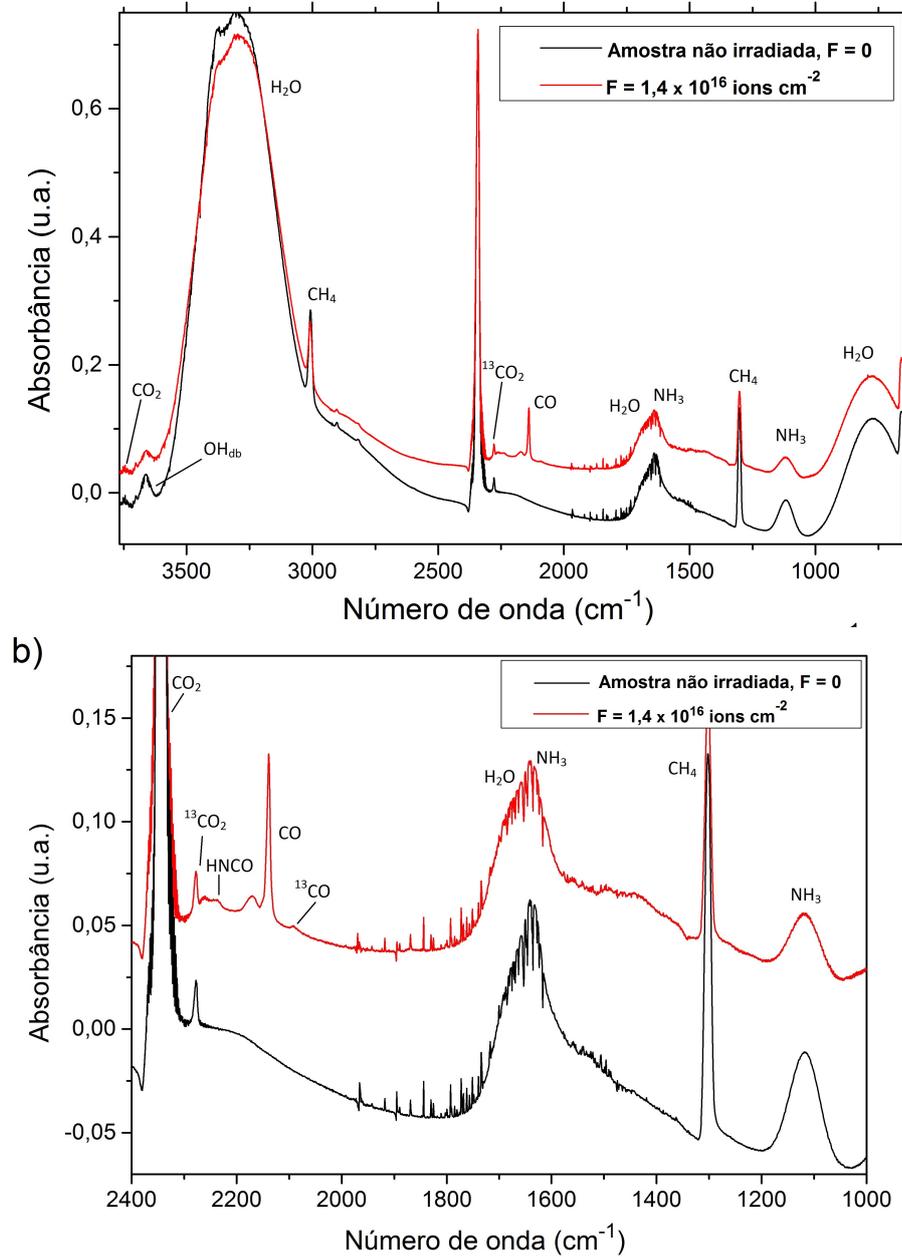
Fonte: Autor

Figura 18 – a) Espectros da amostra LI-4 antes da irradiação (em preto) e a fluência de $1,3 \times 10^{16}$ íons cm^{-2} (em vermelho). Algumas das bandas devido às espécies mãe e filha estão assinaladas na figura; b) Ampliação da região entre 2400 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} dos espectros mostrados em a).



Fonte: Autor

Figura 19 – a) Espectros da amostra LI-5 antes da irradiação (em preto) e a fluência de $1,4 \times 10^{16}$ íons cm^{-2} (em vermelho). Algumas das bandas devido às espécies mãe e filha estão assinaladas na figura; b) Ampliação da região entre 2400 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} dos espectros mostrados em a).



Fonte: Autor

Em todas os espectros das Figuras 12 a 19, é possível identificar algumas bandas características das espécies mãe (espécies constituintes das amostras não-irradiadas). A banda com pico entre $3200 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ é a mais intensa em todos os espectros, e corresponde ao estiramento da ligação O-H da água. Nas amostras que contém amônia, essa banda apresenta um ombro próximo a 3400 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação N-H da amônia. Também superposta à banda de estiramento da água, a banda devido ao estiramento da ligação C-H do metano, que apresenta menor intensidade quando comparada às das ligações O-H e N-H, ocorre próximo a 3009 cm^{-1} . Em todos os espectros

das Figuras 12 a 19 observa-se também a banda devido às *dangling bonds*¹ do H₂O (OH_{ab}) próximas a 3650 cm⁻¹ (ROWLAND et al., 1991). Essas bandas diminuem com o decorrer da irradiação, uma vez que a irradiação por íons causa compactação e diminuição da porosidade da amostra (RAUT et al., 2007).

A banda de deformação angular da ligação O-H da água e a banda de deformação angular da ligação N-H da amônia superpõe-se na região entre 1700 e 1600 cm⁻¹ (HUDGINS et al., 1993). A banda próxima a 800 cm⁻¹, corresponde ao modo de libração da água (D'HENDECOURT; ALLAMANDOLA, 1986). Devido à menor presença de bandas das espécies mãe nessa região, essa banda foi usada para quantificar a água durante a irradiação.

Para o monitoramento do CO₂, foi utilizada a banda próxima a 2342 cm⁻¹, associada ao estiramento da ligação C=O (D'HENDECOURT; ALLAMANDOLA, 1986), que é a banda mais intensa do CO₂, exceto para o experimento SI-3, no qual o CO₂ foi monitorado através da banda em 3700 cm⁻¹, associada à combinação dos modos ν_1 e ν_3 (BERNSTEIN et al., 2005 e referências). Para o monitoramento do CH₄ utilizou-se a banda próxima a 1300 cm⁻¹, resultante do estiramento da ligação C-H (D'HENDECOURT; ALLAMANDOLA, 1986) e para o NH₃ utilizou-se a banda próxima a 1100 cm⁻¹, resultante da vibração *umbrella*² da amônia (D'HENDECOURT; ALLAMANDOLA, 1986).

A Tabela 3 mostra a posição dos picos das bandas utilizadas para a quantificação das espécies mãe.

Tabela 3 – Posição das bandas das espécies mãe nos espectros infravermelho das amostras irradiadas, em cm⁻¹.

<i>Molécula</i>	<i>SI-1</i>	<i>SI-2</i>	<i>SI-3</i>	<i>LI-1</i>	<i>LI-2</i>	<i>LI-3</i>	<i>LI-4</i>	<i>LI-5</i>	<i>Ref.</i>
H ₂ O	792	790	794	780	780	803	764	776	[1], [2]
NH ₃	-	1118	1119	-	1115	1114	-	1117	[1]
CH ₄	1302	1302	1301	1302	1302	1301	1302	1302	[1]
¹³ CO ₂	2277	2276	2276	2277	2277	2277	2277	2277	[1]
CO ₂	2342	2342	2341	2341	2342	2343	2343	2342	[2]
CH ₄	3010	3009	3010	3010	3009	3008	3008	3008	[1]

[1] D'HENDECOURT; ALLAMANDOLA, 1986 [2] GERAKINES et al., 1994

A Tabela 4 mostra a posição dos picos das bandas utilizadas para a quantificação das espécies filhas nas amostras analisadas.

¹ Dangling bonds são partes da molécula pendentes da estrutura cristalina. No caso, as *dangling bonds* da água, são átomos de H que não participam de ligações cristalinas ou átomos de O que participam de apenas uma ligação de hidrogênio (ROWLAND et al., 1991; BUCH; DEVLIN, 2013).

² Vibração de estiramento simétrico das ligações N-H

Tabela 4 – Posição das bandas das espécies filhas nos espectros infravermelho das amostras irradiadas, em cm^{-1} .

<i>Molécula</i>	<i>SI-1</i>	<i>SI-2</i>	<i>SI-3</i>	<i>LI-1</i>	<i>LI-2</i>	<i>LI-3</i>	<i>LI-4</i>	<i>LI-5</i>	<i>Ref.</i>
CH ₃ OH	1017	1017	1017	1018	1017	-	1016		[1],[2]
NH ₄ ⁺ /H ₂ CO	1485	1484	1484	-	-	-	-	-	[2], [3]
HCO	1854	-	1854	-	-	-	-	-	[4]
CO ₃	2045	-	2045	-	-	-	-	-	[5]
CN ⁻		2091	2091	-	-	-			[6]
HCN	-	2100	2097	-	-	-	-	-	[7]
CO	2137	2141	2139	2138	2138	2138	2138	2139	[4]
OCN ⁻	-	2170	2171	-	-	2170	-	2170	[3],[8]
N ₂ O	-	2241	-	-	-	-	2239		[9]
HNCO	-	2262	2264	-	-	-	-	2261	[10]
C ₂ H ₆	-	2977	-	-	-	-	2977		[11]

[1] BOUDIN et al., 1998; BOUDIN et al., 1998 [2] SCHUTTE et al., 1993 [3] MOORE et al., 1983 [4] D’HENDECOURT; ALLAMANDOLA, 1986 [5] BENNETT et al., 2004 [6] NOBLE et al., 2012 [7] THEULÉ et al., 2011 [8] BROEKHUIZEN et al., 2004 [9] WANG et al., 2001 [10] LOWENTHAL et al., 2002 [11] BOUDIN et al., 1998

É possível observar na Tabela 4, que a única espécie formada em todos os experimentos é o CO, identificado pela banda próxima a 2139 cm^{-1} . Em todas as amostras contendo amônia foram identificadas as bandas do OCN⁻. Essa espécie é facilmente formada em gelos contendo H₂O, CO e NH₃ sob a ação de fótons UV e íons (MOORE et al., 1983; MOORE et al., 1983 e referências nele contidas). O HNCO, espécie identificada nos experimentos através da banda próxima a 2262 cm^{-1} é um intermediário de reação na síntese de OCN⁻ na fase sólida (BROEKHUIZEN et al., 2004 e referências).

A banda na região entre 1450 e 1500 cm^{-1} pode ser devido à presença de H₂CO, detectado em experimentos NH₄⁺, uma vez que esse íon é formado em gelos contendo H₂O, CO e NH₃, quando processados por UV ou íons energéticos (BROEKHUIZEN et al., 2004; MARTINEZ et al., 2014). Essa banda está assinalada nos espectros, porém, não foi possível quantificar a espécie que a gerou, uma vez que a associação dessa banda ao H₂CO não é inequívoca.

3.3 CÁLCULO DAS SEÇÕES DE CHOQUE EFETIVAS DE FORMAÇÃO E DESTRUÇÃO

A variação da quantidade de uma dada espécie i na amostra pode ser atribuída a diversos processos: i) destruição da espécie devido à dissociação induzida pelos íons incidentes, que pode ser quantificada pela seção de choque de destruição (σ_d); ii) formação de dada espécie a partir de outras espécies presentes na amostra, processo que pode

ser quantificado pela seção de choque de formação (σ_f); iii) dessorção de moléculas da superfície da amostra pelo impacto dos íons, processo chamado *sputtering*; e iv) adsorção de moléculas na amostra devido ao gás residual presente na câmara, processo chamado *layering*. Este último processo é relevante apenas para moléculas de H₂O e N₂, uma vez que as outras espécies não estão presentes na atmosfera residual da câmara em quantidades apreciáveis.

Diversos trabalhos envolvendo o bombardeio de amostras sólidas por íons se dedicaram a descrever matematicamente a variação da densidade de coluna de espécies destruídas e formadas no decorrer da irradiação. Nesse trabalho, a evolução da densidade de coluna das espécies mãe e filha foi modelada utilizando uma expressão para $N(F)$ adaptada de (PILLING et al., 2010a) e trabalhos posteriores do grupo de pesquisa em astroquímica da Univap (VASCONCELOS et al., 2017c; VASCONCELOS et al., 2017b; BONFIM et al., 2017):

$$N(F) - N_0 = N_{d,\infty}(1 - \exp(-\sigma_d F)) + N_{f,\infty}(1 - \exp(-\sigma_f F)) + (L \times F) - (Y \times F), \quad (6)$$

em que $N(F)$ é a densidade de coluna de uma espécie à fluência F e N_0 é a densidade de coluna da espécie na amostra virgem, ambas em cm^{-2} , σ_d é a seção de choque efetiva de destruição da espécie sob certo campo de radiação, em cm^2 , σ_f é a seção de choque efetiva de formação da espécie sob certo campo de radiação, em cm^2 , F é a fluência de íons, em íons cm^{-2} , L é a taxa de *layering* da molécula (em moléculas íons^{-1}), Y é a taxa de *sputtering* da molécula (em moléculas íons^{-1}) e $N_{d,\infty}$ e $N_{f,\infty}$ são constantes, com unidades de densidade de coluna. A seção de choque efetiva é uma grandeza relacionada à probabilidade do processo de formação ou destruição de uma espécie ocorrer, sendo uma medida da área efetiva de uma molécula que é sensível (ou interage) com o agente ionizante em questão. Utilizou-se aqui os termos efetivo para levar em consideração que essa seção de choque é característica não apenas da molécula, mas também de sua vizinhança. Assim, a seção de choque para uma dada espécie, sob a ação de um dado agente ionizante tem valores diferentes em amostra de composições diferentes, sendo melhor denominada seção de choque efetiva.

Na Equação 6, o primeiro termo quantifica a destruição da espécie analisada e o segundo termo quantifica a formação da mesma espécie. Essa equação pode ser simplificada levando em consideração que:

i) as espécies mãe não são formadas a partir de outras espécies, assim, a Equação 6 fica:

$$N(F) - N_0 = N_{d,\infty}(1 - \exp(-\sigma_d F)) + L \times F - Y \times F. \quad (7)$$

Para o CO₂ e ¹³CO₂, na maioria dos experimentos, um ajuste melhor é obtido ao se considerar também um termo de formação dessas moléculas. Assim, a equação utilizada para ajustar os dados da densidade de coluna do CO₂ e ¹³CO₂ na amostra é dada pela Equação 6 sem modificações;

ii) o *layering* de todas as espécies, exceto a H₂O, é próximo de zero, logo $L_i = 0$ se $i \neq \text{H}_2\text{O}$;

iii) o *sputtering* das espécies filhas nos experimentos com íons keV é desprezível, pois a adsorção de H₂O na superfície do gelo impede a dessorção de espécies da superfície do gelo. Logo, nos experimentos com íons keV, para as espécies filhas, $L \sim 0$. Para os íons rápidos, o *sputtering* foi ajustado também para as espécies filhas;

iv) nos experimentos com íons keV, a densidade de coluna do OCN^- cresce até um valor máximo e decresce. Porém, o caimento não é linear, como seria de se esperar se somente o *sputtering* estivesse agindo na amostra. Assumindo que esse decaimento deve-se também a processos de destruição da espécie filha, ajusta-se a Equação 6 sem os termos de *sputtering* ($Y \times F$) e *layering* ($L \times F$), afim de modelar os dados experimentais.

Os valores da seção de choque efetiva determinados utilizando-se as equações 6 e 7, assim como as bandas do espectro infravermelho utilizadas para quantificar as moléculas identificadas, estão nas Tabelas 5 e 6 para as espécies mãe e filha das amostras, respectivamente. Os ajustes foram feitos utilizando-se o software Origin 9.0 e as forças das bandas (A) utilizadas foram tomadas da literatura (D’HENDECOURT; ALLAMANDOLA, 1986; GERAKINES et al., 1994; BOUDIN et al., 1998; PILLING et al., 2010b; AUGÉ et al., 2016).

Tabela 5 – Seção de choque efetiva de destruição das espécies mãe, σ_d . As posições das bandas (ν) utilizadas para a quantificação dessas espécies são mostradas na segunda coluna. Incerteza nesses valores são estimados em 20%.

<i>Molécula</i>	ν (cm^{-1})	<i>SI-1</i>	<i>SI-2</i>	<i>SI-3</i>	<i>LI-1</i>	<i>LI-2</i>	<i>LI-3</i>	<i>LI-4</i>	<i>LI-5</i>
		σ_d	(10^{-13} cm^2)		σ_d		(10^{-15} cm^2)		
H_2O	800	0,7	3,0	1,9	0,7	1,0	1,0	1,0	0,7
CO_2	2342	0,7	0,7	5,3	2,5	1,5	4,0	1,5	2,1
CH_4	1301	0,9	1,0	0,80	1,6	2,2	3,0	0,4	1,3
NH_3	1117	-	1,1	1,1	-	1,4	1,6	-	0,9
$^{13}\text{CO}_2$	2277	0,6	0,3	0,9	3,1	3,1	1,0	0,9	8,9

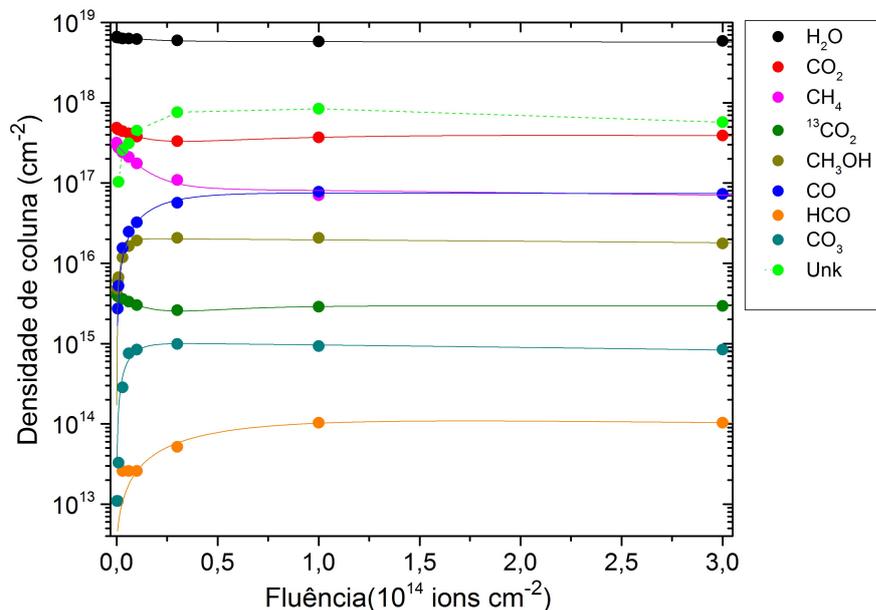
Tabela 6 – Seção de choque efetiva de formação das espécies filhas quantificadas, σ_f . As posições das bandas (ν) utilizadas para a quantificação dessas espécies são mostradas na segunda coluna. Incerteza nesses valores são estimados em 20%.

<i>Molécula</i>	ν (cm^{-1})	<i>SI-1</i>	<i>SI-2</i>	<i>SI-3</i>	<i>LI-1</i>	<i>LI-2</i>	<i>LI-3</i>	<i>LI-4</i>	<i>LI-5</i>
		σ_f	(10^{-13} cm^2)	cm^2)		σ_f	(10^{-15} cm^2)	cm^2)	
CO	2138	5,5	0,7	0,8	2,3	0,51	0,40	0,34	0,3
OCN ⁻	2170	-	0,6	3,0	-	0,7	1,0	-	0,8
CH ₃ OH	1017	3,0	NQ	1,9	5,2	-	-	0,3	-
C ₂ H ₆	2975	-	1,0	-	-	-	-	0,09	-
CO ₃	2045	0,2	-	0,9	-	-	-	-	-
HCO	1854	1,6	-	2,1	-	-	-	-	-
CN ⁻	2092	-	0,36	0,26	-	-	-	-	-
HCN	2100	-	0,13	0,09	-	-	-	-	-

NQ: Não quantificadas (espécies detectadas, mas não quantificadas nesse experimento).

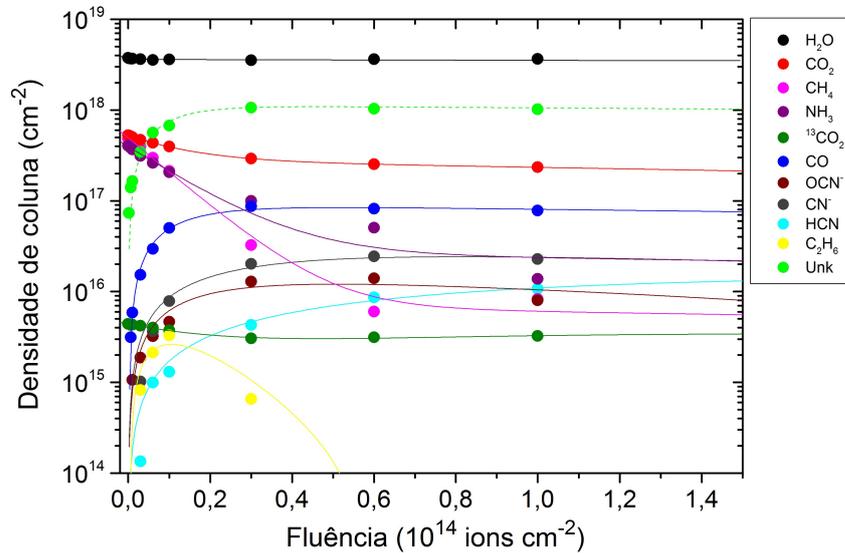
As Figuras 20 a 27 mostram os ajustes da função $N(F)$ para as espécies mãe e filhas para cada um dos experimentos. As linhas tracejadas verde mostram a estimativa da densidade de coluna das espécies que permanecem na fase sólida mas não foram quantificadas. Os cálculos para a estimativa das espécies não quantificadas é apresentado em detalhes adiante.

Figura 20 – Ajustes das funções $N(F)$ para as espécies mãe e filhas quantificadas no experimento SI-1. A linha tracejada verde mostra a estimativa da densidade de coluna das espécies que permanecem na fase sólida mas não foram quantificadas.



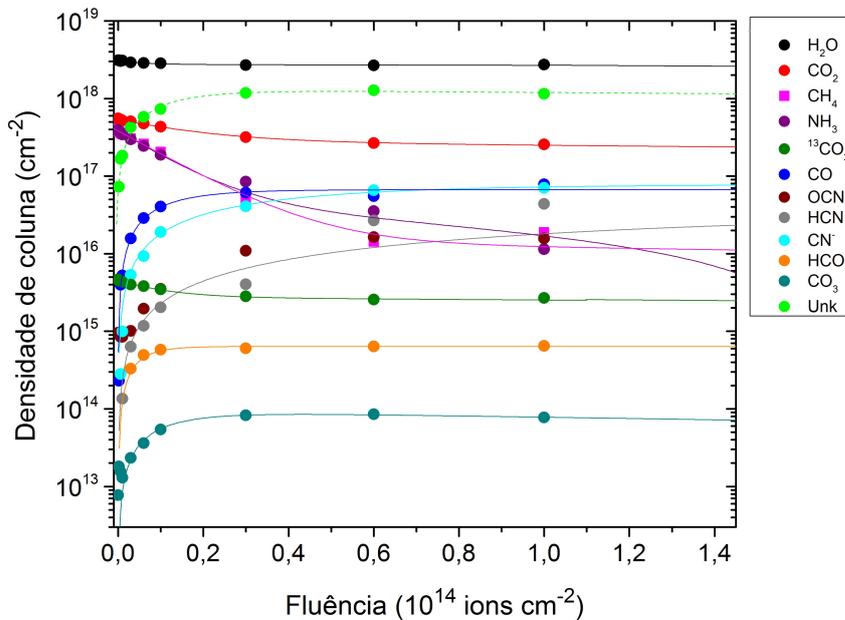
Fonte: Autor

Figura 21 – Ajustes das funções $N(F)$ para as espécies mãe e filhas quantificadas no experimento SI-2. A linha tracejada verde mostra a estimativa da densidade de coluna das espécies que permanecem na fase sólida mas não foram quantificadas.



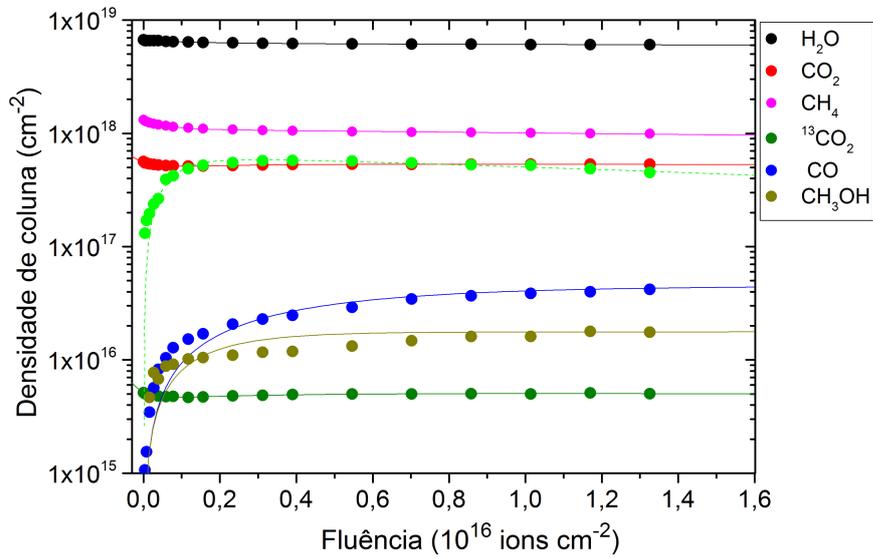
Fonte: Autor

Figura 22 – Ajustes das funções $N(F)$ para as espécies mãe e filhas quantificadas no experimento SI-3. A linha tracejada verde mostra a estimativa da densidade de coluna das espécies que permanecem na fase sólida mas não foram quantificadas.



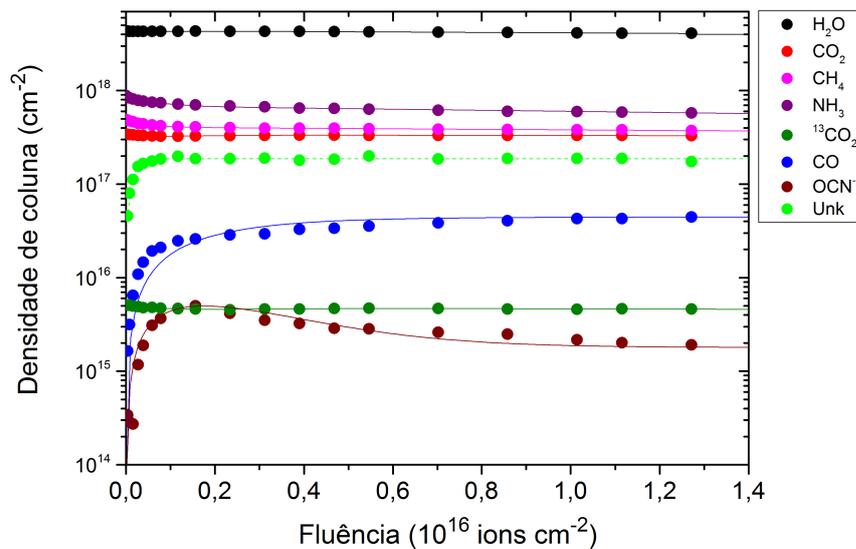
Fonte: Autor

Figura 23 – Ajustes das funções $N(F)$ para as espécies mãe e filhas quantificadas no experimento LI-1. A linha tracejada verde mostra a estimativa da densidade de coluna das espécies que permanecem na fase sólida mas não foram quantificadas.



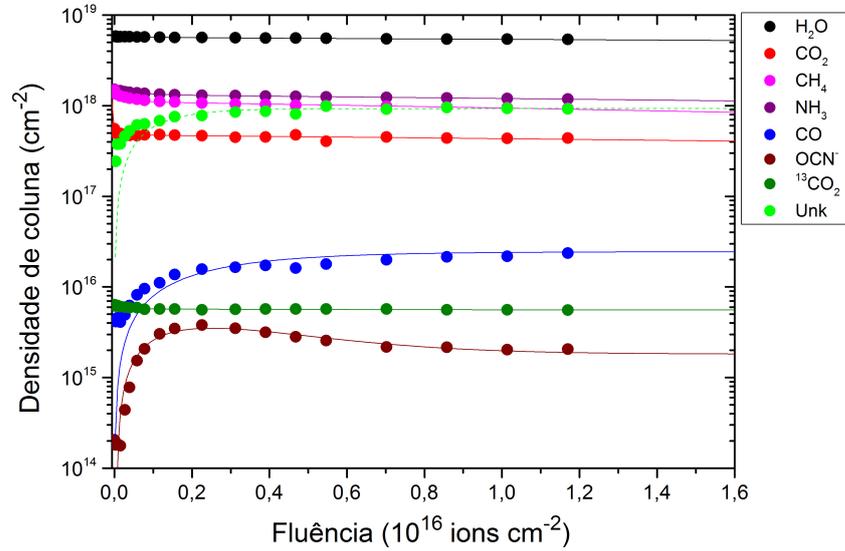
Fonte: Autor

Figura 24 – Ajustes das funções $N(F)$ para as espécies mãe e filhas quantificadas no experimento LI-2. A linha tracejada verde mostra a estimativa da densidade de coluna das espécies que permanecem na fase sólida mas não foram quantificadas.



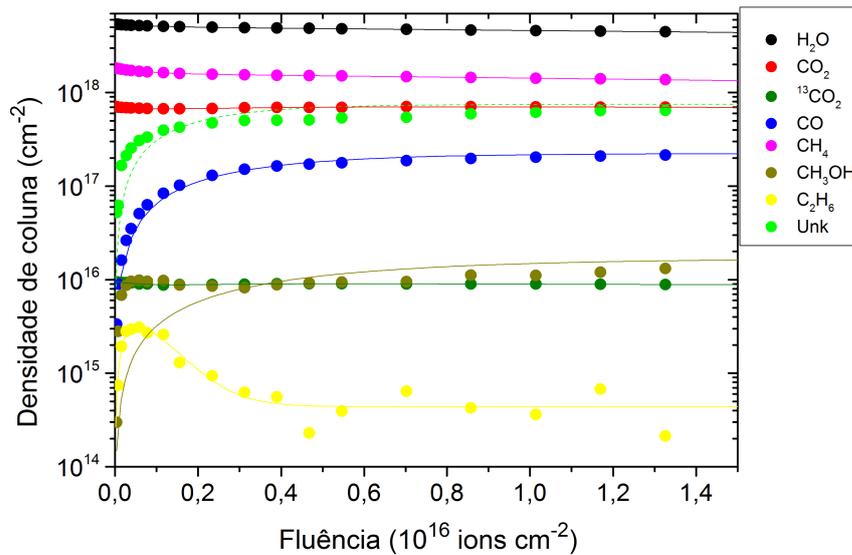
Fonte: Autor

Figura 25 – Ajustes das funções $N(F)$ para as espécies mãe e filhas quantificadas no experimento LI-3. A linha tracejada verde mostra a estimativa da densidade de coluna das espécies que permanecem na fase sólida mas não foram quantificadas.



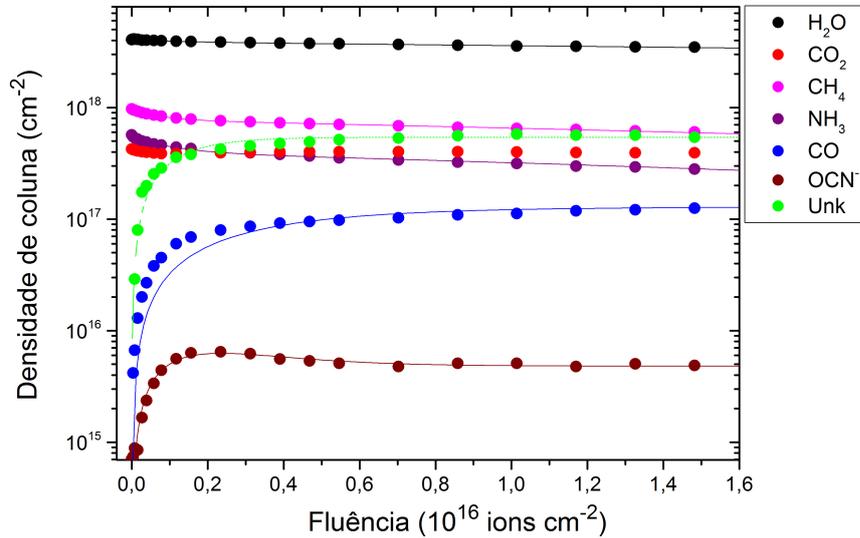
Fonte: Autor

Figura 26 – Ajustes das funções $N(F)$ para as espécies mãe e filhas quantificadas no experimento LI-4. A linha tracejada verde mostra a estimativa da densidade de coluna das espécies que permanecem na fase sólida mas não foram quantificadas.



Fonte: Autor

Figura 27 – Ajustes das funções $N(F)$ para as espécies mãe e filhas quantificadas no experimento LI-5. A linha tracejada verde mostra a estimativa da densidade de coluna das espécies que permanecem na fase sólida mas não foram quantificadas.



Fonte: Autor

Como pode ser visto nas Tabelas 5 e 6, os valores de seção de choque de destruição efetiva e de seção de choque de formação efetiva para os experimentos com íons MeV permanecem entre 10^{-13} e 10^{-14} cm^2 . Estes valores são da mesma ordem de magnitude de seções de choque efetiva de formação e destruição de moléculas em experimentos de irradiação por íons MeV de misturas compostas de $\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2$ (VASCONCELOS et al., 2017b), $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}$ (PILLING et al., 2010a), $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ (PILLING et al., 2010b) e CH_4 puro (VASCONCELOS et al., 2017a).

Para os experimentos de irradiação com íons keV, os valores de seção de choque de destruição efetiva e seção de choque de formação efetiva são da ordem de 10^{-15} e 10^{-16} cm^2 , cerca de duas ordens de grandeza menores do que as seções de choque efetivas dos experimentos MeV, também da ordem esperada para projéteis com essa energia (GOMIS; STRAZZULLA, 2005).

3.4 EQUILÍBRIO QUÍMICO E ABUNDÂNCIA PERCENTUAL NO EQUILÍBRIO (EBR)

Diversos trabalhos envolvendo a irradiação de amostras sólidas, a temperatura constante, por íons, elétrons e fótons mostram que, a altas fluências, a densidade de coluna das espécies mãe e filhas não variam com o decorrer da irradiação. Isso indica que a formação e/ou a destruição das espécies não ocorre mais, ou que a velocidade da(s) reação(ões) de destruição de cada espécie é igual à velocidade da(s) reação(ões) de formação da mesma. O regime de fluência no qual a composição do gelo não muda é denominado de equilíbrio químico. No caso do agente ionizante ser íons, a densidade de coluna decresce linearmente com a fluência para altas fluências. O perfil de queda linear da densidade de coluna indica que a depleção das espécies da amostra deve-se somente ao

sputtering e não mais a processos de formação e destruição das espécies, que têm perfil exponencial (veja Equação 6).

A determinação da fluência na qual a amostra entra em equilíbrio possibilita o cálculo da abundância final das moléculas da amostra. Nesse trabalho, a determinação desse ponto é baseada na análise da derivada da função $N(F)$ (ajustada pela Equação 6), uma vez que no equilíbrio temos $\frac{dN}{dF} = 0$. A derivada de $N(F)$ é dada por:

$$\frac{dN}{dF} = N_{d,\infty} \times \sigma_d(\exp(-\sigma_d F)) + N_{f,\infty} \times \sigma_f(\exp(-\sigma_f F)) + L - Y. \quad (8)$$

A Equação 8 possui dois termos com diferentes significados físicos, denominados de N_1 e N_2 . O primeiro termo, $N_1 = N_{d,\infty} \times \sigma_d(\exp(-\sigma_d F)) + N_{f,\infty} \times \sigma_f(\exp(-\sigma_f F))$, é a derivada dos termos exponenciais da Equação 6 e fornece a variação da densidade de coluna devido às reações químicas na amostra; O segundo termo, $N_2 = L - F$, é a derivada dos termos que modelam o *sputtering* e o *layering* na Equação 6, e fornece a variação da densidade de coluna devido à dessorção e à adsorção de moléculas na superfície da amostra. Quando a amostra se aproxima do equilíbrio o termo N_1 tende a 0 (pois as reações químicas de destruição e formação de uma espécie têm a mesma velocidade). Assim, deriva-se as funções $N(F)$ ajustadas pela Equação 7, subtrai-se o termo $-Y + L$ das funções $\frac{dN}{dF}$ obtidas e analisa-se quando N_1 está suficientemente próximo de 0. Neste trabalho, esse procedimento foi realizado utilizando-se o software Origin 8.0 (<<https://www.originlab.com/>>).

Nesse trabalho, considera-se que um valor de $\frac{dN}{dF}$ tal que variação na densidade de coluna menor que 10^{16} cm^{-2} em um grande intervalo de tempo é um critério suficiente para considerar-se que a amostra está em equilíbrio (é importante notar que uma variação em N de 10^{16} cm^{-2} corresponde a 1% - 0,1% de abundância na amostra, uma vez que a densidade de coluna total das espécies da amostra é em torno de $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-2}$). Considerando $\Delta t = 10^{10}$ anos como um período suficientemente grande e fluxo de íons da ordem de 10^4 partículas cm^{-2} (que é da ordem do valor máximo que utilizamos nas aplicações de nossos resultados), temos que, se a taxa de formação/destruição de moléculas é menor que 10^{-5} moléculas/eV temos $\Delta t < 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ em 10^{10} anos. Assim, adotamos que, se $dN/dF < 10^{-5}$ moléculas/eV, a amostra está em equilíbrio químico.

As Figuras 28 e 29 mostram as derivadas das funções $N(F)$, com os termos devidos ao *sputtering* (Y) e *layering* (L) subtraídos, para os experimentos a temperaturas de 35 K e 72 K e nos experimentos a 12 K, respectivamente. Considerou-se na análise das derivadas as espécies mãe da amostra e as espécies filhas que não puderam ser quantificadas mas permanecem na fase sólida, denominadas de espécies desconhecidas (o procedimento para a estimativa da densidade de coluna dessas espécies será explicado posteriormente). Os retângulos hachurados nas Figuras 28 e 29 indicam a região na qual $\frac{dN}{dF} < 10^{-5}$ moléculas/eV. O eixo y está em unidades de densidade de coluna por fluência de energia:

Figura 28 – Derivadas das funções da densidade de coluna, $N(F)$, com os termos devido ao *sputtering* (Y) e *layering* (L) subtraídos. Os retângulos hachurados indicam a região na qual $\frac{dN}{dF} < 10^{-5}$ moléculas/eV. As linhas tracejadas verticais indicam a região onde as amostras atingem o equilíbrio químico (e também a fluência e a dose eletrônica local ao atingir o equilíbrio químico). Os painéis se referem aos experimentos a 35 K e 72 K.

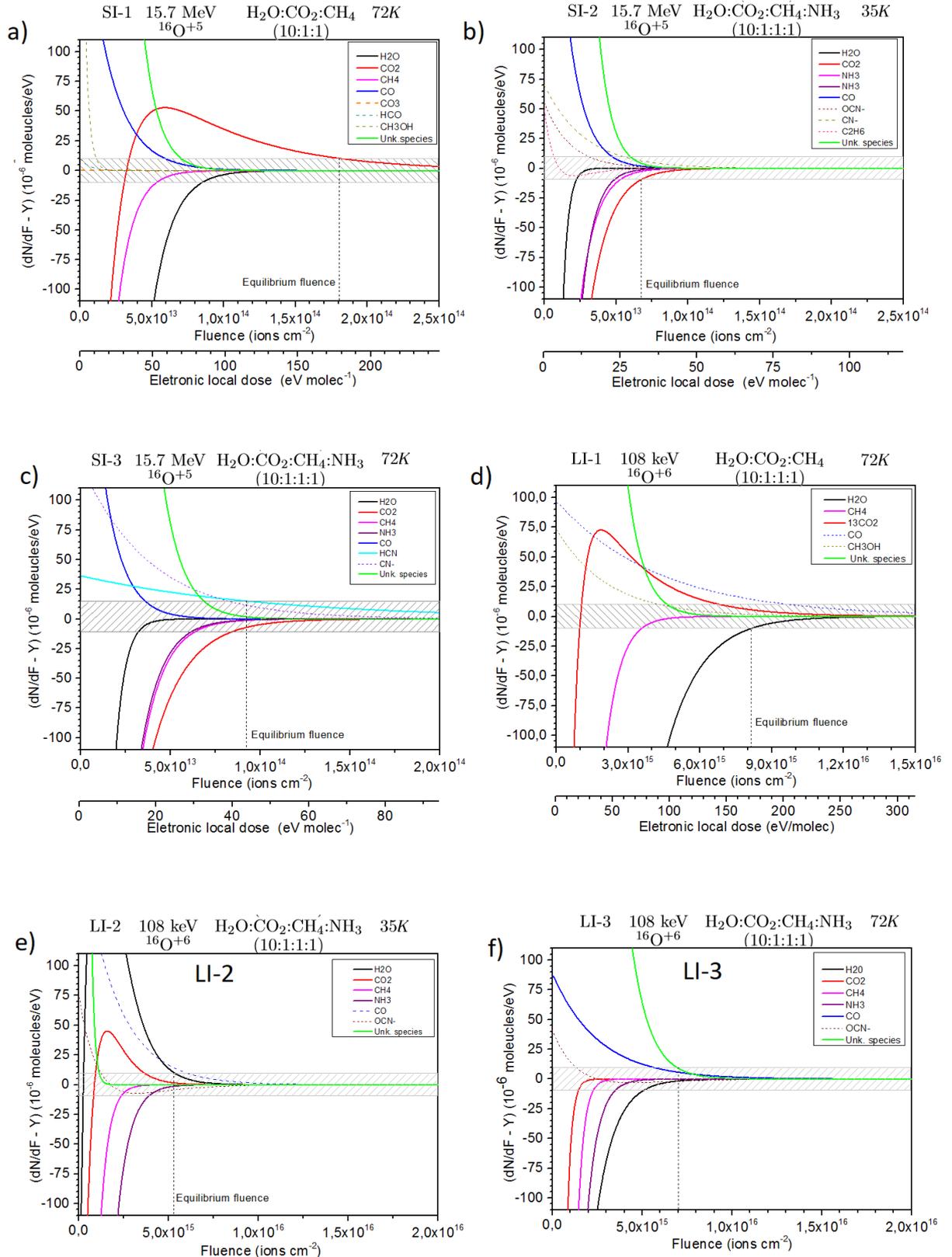
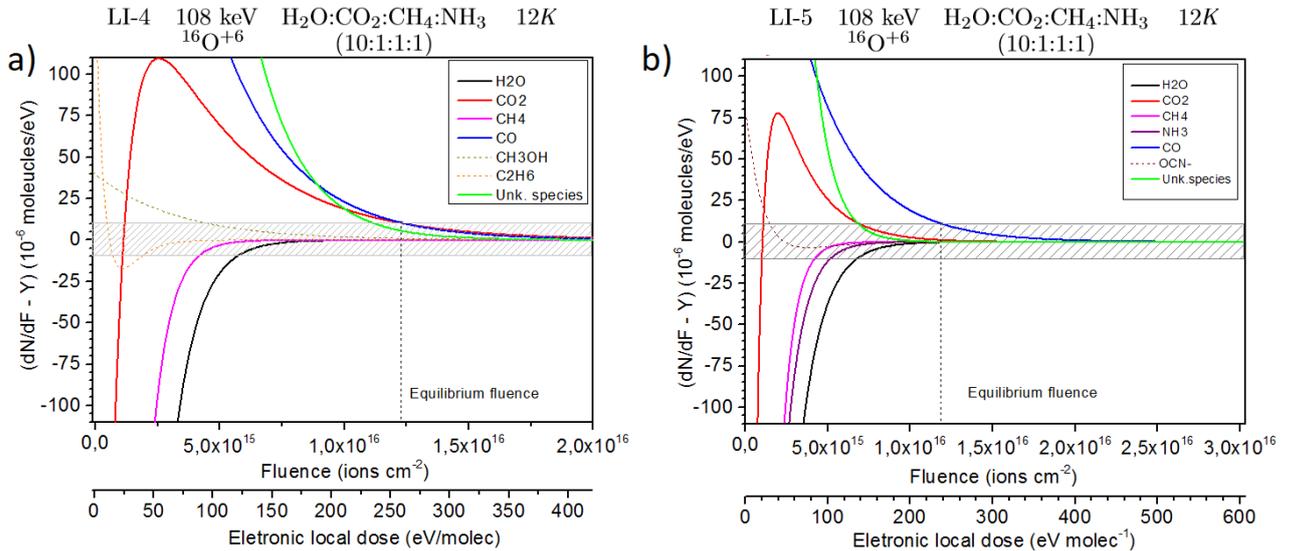


Figura 29 – Derivadas das funções $N(F)$ com os termos devido ao *sputtering* (Y) e *layering* (L) subtraídos. Os retângulos hachurados indicam a região na qual $\frac{dN}{dF} < 10^{-5}$ moléculas/eV. Os painéis se referem aos experimentos a 12 K.



Fonte: Autor

Nas Figuras 28 e 29, as espécies mãe apresentam valores de $dN/dF - (Y - L)$ negativos e as espécies filhas apresentam valores positivos, como esperado, uma vez que as espécies mãe são destruídas (N diminui com a fluência) e as espécies filhas são formadas (N aumenta com a fluência). O módulo de $dN/dF - (Y - L)$ diminui com o decorrer da irradiação para as espécies mãe e para as espécies filhas, indicando que a destruição e a formação dessas espécies é mais intensa no início da irradiação e tende a zero a altas fluências. A linha pontilhada nas figuras indica a fluência na qual todas as espécies analisadas atendem a condição $\frac{dN}{dF} < 10^{-5}$ moléculas/eV, e essa é a considerada fluência de equilíbrio. Os valores determinados para a fluência de íons, a fluência de energia e a dose de energia depositada na amostra através de interações eletrônicas, quando o equilíbrio definidos nos termos acima é atingido, está compilada na Tabela 7.

Tabela 7 – Fluência de íons (F_{eq}), fluência de energia (F.E.) e dose depositada em interações eletrônicas ao atingir-se o equilíbrio químico (ELD) para diferentes amostras.

<i>Experimento</i>	<i>T(K)</i>	F_{eq} (íons cm^{-2})	<i>F.E.</i> (eV cm^{-2})	<i>ELD</i> (eV molécula $^{-1}$)
SI-1	72	$1,8 \times 10^{14}$	$2,8 \times 10^{21}$	144
SI-2	35	$6,7 \times 10^{13}$	$1,1 \times 10^{21}$	31
SI-3	72	$1,3 \times 10^{14}$	$2,0 \times 10^{21}$	63
LI-1	72	$8,1 \times 10^{15}$	$8,7 \times 10^{20}$	170
LI-2	35	$5,3 \times 10^{15}$	$5,7 \times 10^{20}$	106
LI-3	72	$7,0 \times 10^{15}$	$7,6 \times 10^{20}$	140
LI-4	12	$1,2 \times 10^{16}$	$1,3 \times 10^{21}$	246
LI-5	12	$1,2 \times 10^{16}$	$1,3 \times 10^{21}$	236

Os valores da energia depositada para se atingir o equilíbrio químico são maiores para os experimentos a baixas energias, variando de 106 a 246 eV moléculas $^{-1}$. Para os experimentos com íons rápidos, esses valores variam de 31 a 144 eV moléculas $^{-1}$. Esse resultado mostra que no bombardeio por íons rápidos é necessário fornecer menos energia para que a amostra entre em equilíbrio. Um fenômeno que pode ajudar a explicar essa diferença é a maneira como cada projétil perde energia na interação com os átomos do alvo. Íons com energias próximas a 100 keV perdem mais da metade da sua energia em interações nucleares com os átomos do material bombardeado (Figura 10), ao passo que íons O^{+5} com energia de 15,7 MeV interagem quase que apenas eletronicamente com os átomos do alvo (Figura 11). A interação dos projéteis com núcleos do alvo ocorre na forma de uma colisão que desloca átomos das moléculas do alvo dentro da amostra. Essas colisões podem resultar na dissociação das moléculas mãe e filhas, dificultando o equilíbrio da amostra.

Na Tabela 7, pode-se notar que a fluência de equilíbrio nos experimentos contendo NH_3 é atingida com menor deposição de energia do que os experimentos sem NH_3 à mesma temperatura e irradiados com projéteis de mesma energia. Para os experimentos com íons rápidos a 72 K, tem-se que o experimento SI-1 tem ELD de 144 eV moléculas $^{-1}$, enquanto o SI-3 tem ELD (*Electronic Local Dose*) igual a 63 eV moléculas $^{-1}$. Para os experimentos com íons keV, temos que o experimento LI-1 tem ELD de 170 eV moléculas $^{-1}$, enquanto o experimento LI-3 tem ELD de 140 eV moléculas $^{-1}$. Isso indica que a amônia pode ajudar a formar produtos mais estáveis.

Os experimentos a 12 K apresentaram os maiores valores de dose depositada no equilíbrio químico (246 eV moléculas $^{-1}$ para o experimento LI-4 e 236 eV moléculas $^{-1}$ para o experimento LI-5) quando comparado a experimentos com mesma composição a temperaturas diferentes (valores variam de 106 a 170 eV moléculas $^{-1}$, veja Tabela 7). Isso sugere que amostras a temperaturas maiores entram no equilíbrio químico mais rapidamente.

Estudar a fundo o porquê dos íons energéticos atingirem o equilíbrio mais rapidamente está, nesse momento, fora do escopo desse trabalho. Uma vez que a taxa de

formação/destruição de moléculas é suficientemente baixa, o presente trabalho se limitará a utilizar os valores de fluência de equilíbrio calculados e apresentados na Tabela 7 para as investigações a respeito da composição química dos ambientes astrofísicos de interesse.

A abundância molecular percentual de cada espécie j (EBR_j), após atingido o equilíbrio químico, é dada por:

$$EBR_j = \frac{N_j}{\sum N_i} \times 100 [\%], \quad (9)$$

em que N_i é a densidade de coluna de cada espécie i , na fase sólida, na fluência de equilíbrio (Tabela 7). O denominador da Equação 9 é o somatório da densidade de coluna de todas as espécies que permanecem no gelo (mães e filhas). Para o cálculo correto desse termo é necessário conhecer a densidade de coluna de todas as espécies que permanecem no gelo. Entretanto, nem todas as espécies identificadas puderam ser quantificadas, assim, será feita uma estimativa da densidade de coluna das espécies que não foram quantificadas mas estão presentes na fase sólida (“espécies desconhecidas” ou *unknown*). O procedimento a seguir, descrito em (VASCONCELOS et al., 2017c), permite estimar a densidade de coluna dessas espécies.

A massa de coluna de uma espécie i , M_i , em Da cm^{-2} , em função da fluência é dada por:

$$M_i(F) = N_i(F) M M_i, \quad (10)$$

em que $N_i(F)$ é a densidade de coluna da espécie i à fluência F , em íons cm^{-2} , e $M M_i$ é a massa molecular da espécie i , em Da. A massa de coluna das espécies dessorvidas da amostra em função da fluência, $M_{DES}(F)$, em Da, é dada por:

$$M_{DES}(F) = \bar{M} \times Y \times F, \quad (11)$$

em que \bar{M} é a massa molecular média das espécies mãe da amostra, em Da, Y é a taxa de *sputtering*, em moléculas/impacto e F é a fluência, em íons cm^{-2} . Uma vez que a massa de coluna das moléculas que permanecem na fase sólida somada à massa de coluna das moléculas que saem da amostra por *sputtering* é constante, temos que a massa de coluna das espécies desconhecidas (M_{UN}) é dada por:

$$M_{UN}(F) = \sum_{i=m\tilde{a}e} M_i(F=0) - \sum M_j(F) - M_{DES}(F), \quad (12)$$

em que $\sum_{i=m\tilde{a}e} M_i(F=0)$ é a soma das massas de coluna das espécies mãe na amostra não irradiada, $\sum M_j(F)$ é a soma das massas de coluna das espécies mãe e filhas à dada fluência F e $M_{DES}(F)$ é a massa de coluna das espécies dessorvidas, calculadas utilizando-se a Equação 11.

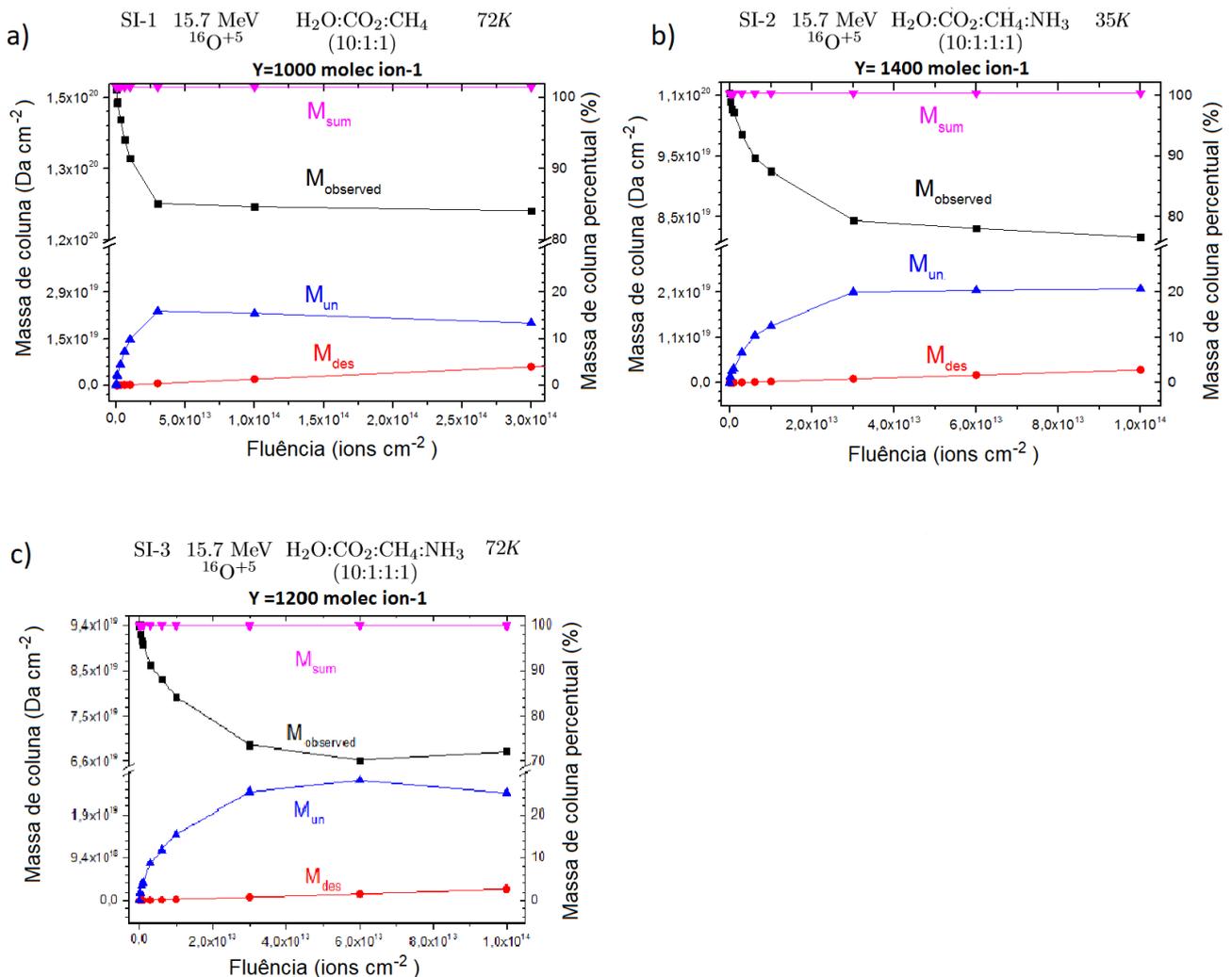
Pela estimativa da massa de coluna das espécies presentes no gelo mas não observadas, M_{UN} , e adotando uma massa molar média para essas espécies ($M M_{UN}$), pode-se estimar a densidade de coluna das espécies desconhecidas em função da fluência (N_{UN}):

$$N_{UN}(F) = \frac{M_{UN}(F)}{M M_{UN}}. \quad (13)$$

Para a estimativa de N_{UN} assumiu-se na Equação 13 que MM_{UN} é igual à massa molar das espécies mãe, ou seja, a média ponderada das massas molares das espécies mãe.

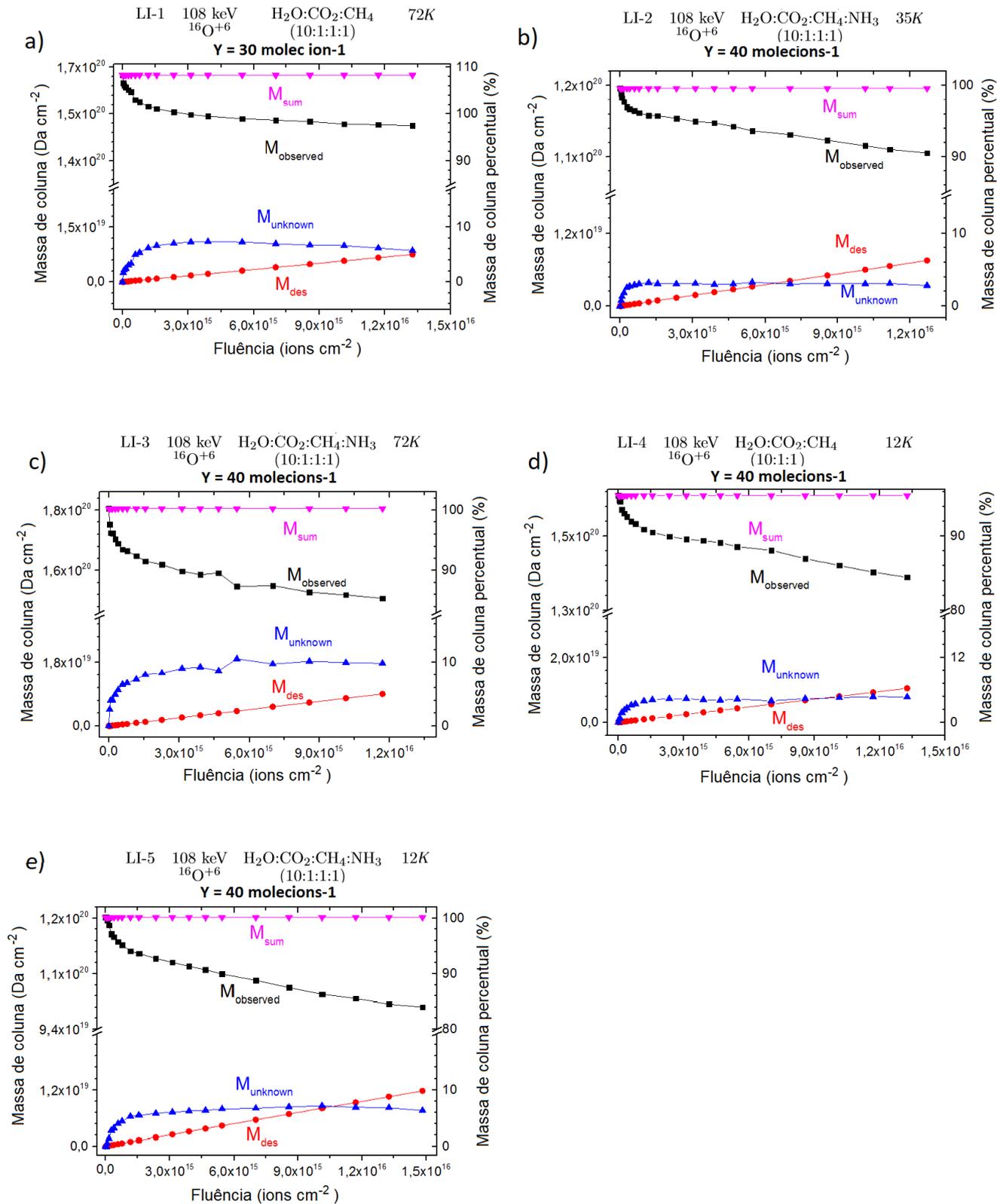
As Figuras 30 e 31 mostram os gráficos da massa de coluna das espécies quantificadas por espectroscopia IR ($M_{OBSERVED}$), das espécies desconhecidas (M_{UN}) e das espécies dessorvidas (M_{DES}) em função da fluência. Os valores de taxa de *sputtering* (Y) utilizados para os íons keV foram ajustados de modo que as curvas para M_{UN} atingissem um plateau horizontal à altas fluências, uma vez que as espécies mãe e filhas que foram quantificadas ($M_{observed}$) têm esse comportamento.

Figura 30 – Massa da coluna em função da fluência das espécies quantificadas no gelo, $M_{OBSERVED}$ (em preto), espécies desconhecidas M_{UN} (em azul), espécies dessorvidas M_{DES} (em vermelho) e a soma da massa de coluna de todas as espécies (linha rosa). O valor de Y utilizado para cada amostra, em moléculas por impacto é indicado acima dos painéis. Os painéis referem-se ao experimento de irradiação com 15,7 MeV O^{+5} : a) a 72 K sem NH_3 ; b) a 35 K com NH_3 e c) a 72 K com NH_3 .



Fonte: Autor

Figura 31 – Massa da coluna em função da fluência das espécies quantificadas no gelo, $M_{OBSERVED}$ (em preto), espécies desconhecidas M_{UN} (em azul), espécies desorvidas M_{DES} (em vermelho) e a soma da massa de coluna de todas as espécies (linha rosa). O valor de Y utilizado para cada amostra, em moléculas por impacto é indicado acima dos painéis. Os painéis referem-se ao experimento de irradiação com 108 keV O^{+6} : a) a 72 K sem NH_3 ; b) a 35 K com NH_3 ; c) a 72K com NH_3 ; d) a 12 K sem NH_3 e e) em 12 K com NH_3 .

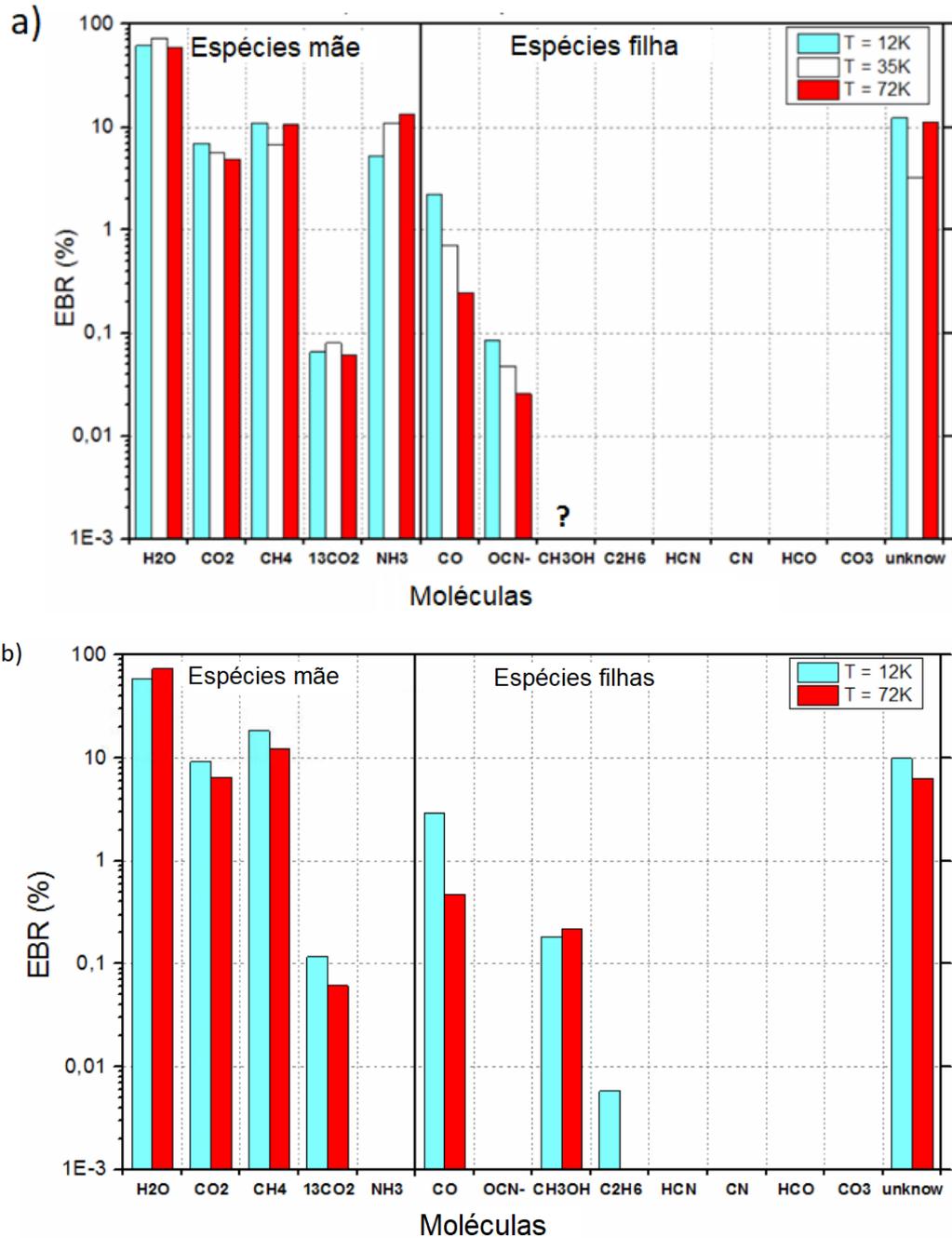


A Tabela 8 mostra os valores de EBR calculados utilizando-se a Equação 9, uma vez quantificadas as espécies desconhecidas. As Figuras 32 e 33 mostram os valores de EBR em forma de gráfico de barras, para melhor comparação entre os experimentos.

Tabela 8 – Valores de abundância percentual no equilíbrio (EBR) das espécies mãe e das espécies filhas quantificadas.

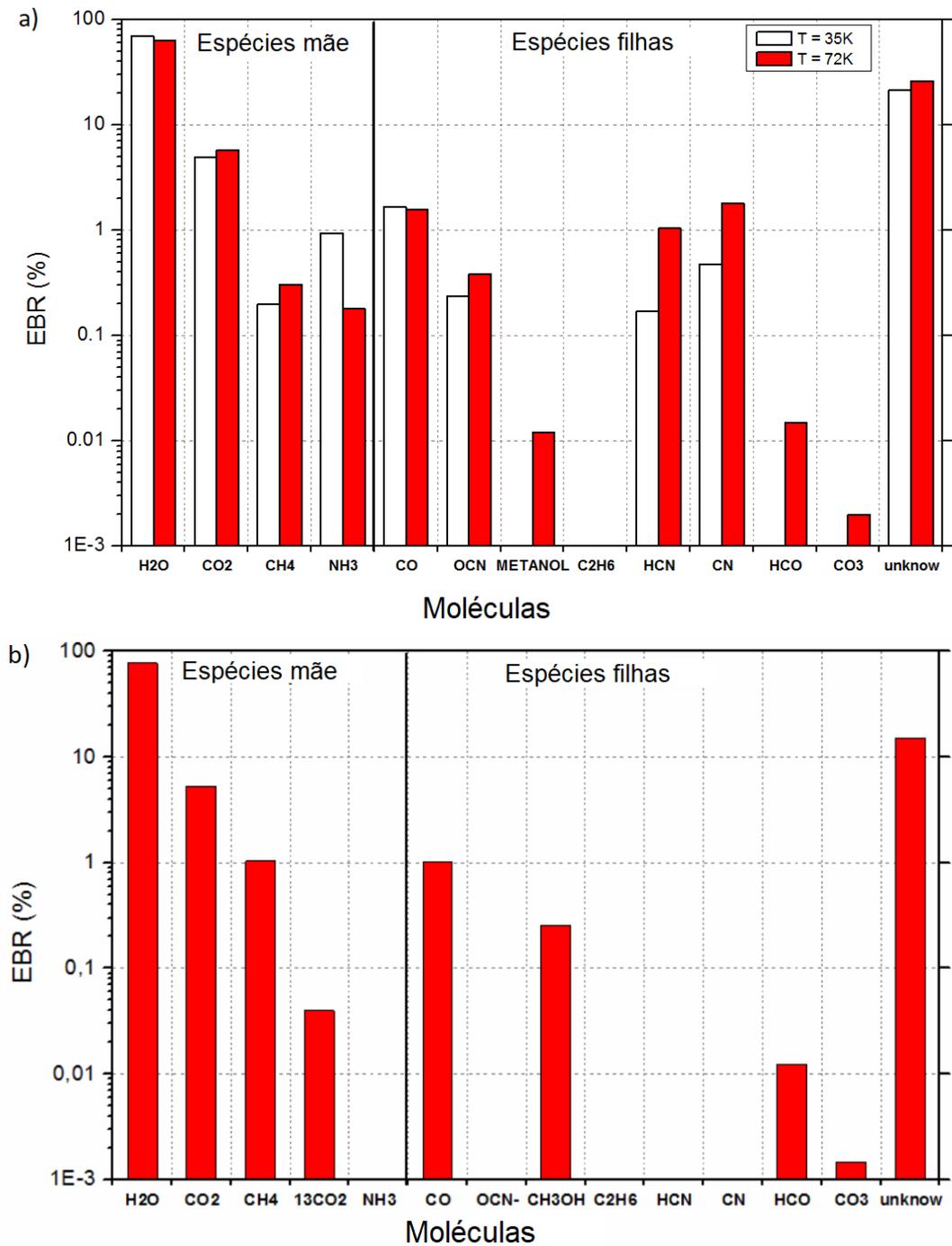
<i>Molécula</i>	<i>SI-1</i>	<i>SI-2</i>	<i>SI-3</i>	<i>LI-1</i>	<i>LI-2</i>	<i>LI-3</i>	<i>LI-4</i>	<i>LI-5</i>
H ₂ O	77,4	69,9	62,8	74,1	72,7	59,4	59,3	62,1
CO ₂	5,3	4,9	5,7	6,5	5,7	4,8	9,2	7,0
CH ₄	1,03	0,2	0,3	12,4	6,7	10,8	18,3	10,9
¹³ CO ₂	0,04	0,06	0,06	0,06	0,08	0,06	0,12	0,07
NH ₃	-	0,93	0,18	-	10,9	13,4	-	5,2
CO	1,01	1,7	1,6	0,46	0,71	0,25	2,9	2,2
OCN	-	0,23	0,38	-	0,048	0,026	-	0,085
CH ₃ OH	0,20	-	0,012	0,22	-	-	0,18	-
C ₂ H ₆	-	-	-	-	-	-	0,006	-
HCN	-	0,17	1,04	-	-	-	-	-
CN ⁻	-	0,47	1,8	-	-	-	-	-
HCO	0,012	-	0,015	-	-	-	-	-
CO ₃	0,001	-	0,002	-	-	-	-	-
Unknow	15,0	21,4	26,1	6,3	3,2	11,2	9,8	12,4

Figura 32 – Abundância molecular percentual no equilíbrio químico (EBR) para as espécies mãe e as espécies filha nos experimentos com íons keV, no acelerador ARIBE a) com NH_3 (experimentos LI-5, LI-2 e LI-3 para 12 K, 35 K e 72 K, respectivamente) e b) sem NH_3 (experimentos LI-4 e LI-1, para 12 K e 72 K, respectivamente). Os valores foram calculados usando a Equação 9 e podem ser vistos na Tabela 8.



Fonte: Autor

Figura 33 – Abundância molecular percentual no equilíbrio químico (EBR) para as espécies mãe e as espécies filha nos experimentos com íons MeV, na linha experimental IRRSUD a) com NH_3 (Experimento SI-2 e SI-3) e b) sem NH_3 (SI-1). Os valores foram calculados usando a Equação 9 e podem ser vistos na Tabela 8.



Fonte: Autor

As Figuras 32 e 33 mostram o EBR das espécies moleculares mãe e filhas (algumas espécies que foram produzidas não aparecem nas Figuras pois foram totalmente destruídas/ejetadas por *sputtering* antes da amostra atingir a fluência de equilíbrio). Nas Figuras, as espécies que foram identificadas mas não puderam ser quantificadas aparecem com um ponto de interrogação, como o CH_3OH , que não foi quantificado nos experimentos contendo

amônia, mas foi quantificado nos experimentos sem amônia. Espécies que não puderam ser quantificadas em nenhum experimento, como HNCO e o H₂CO, não aparecem nas figuras. É importante lembrar porém, que as moléculas identificadas mas não quantificadas são incorporadas no EBR das espécies desconhecidas. Os isótopos ¹³CO₂ e ¹³CO, apesar de identificados e quantificados não foram incluídos nas Figuras 32 e 33, uma vez que seus EBRs são proporcionais aos EBRs do ¹²CO₂ e ¹²CO.

Analisando-se os resultados para os experimentos envolvendo a irradiação com íons keV, não se observou variações no EBR das espécies mãe com a temperatura, sendo os valores muito próximos entre os experimentos. A pequena diferença nos valores de EBR entre experimentos a diferentes temperaturas refletem as quantidades iniciais das espécies mãe na amostra. Por exemplo, a amostra a 12 K (barra azul) apresenta o maior EBR para o CO₂ e o menor EBR para o NH₃, esse fato porém está associado à quantidade inicial dessas espécies na amostra e não a uma maior ou menor destruição dessas. A amostra a 12 K possui uma porcentagem de CO₂ ligeiramente maior (7%) e de NH₃ menor que as amostras a maiores temperaturas (5,7% e 5,9% para o CO₂ e 14,6% e 16,3% para o NH₃, para as amostras a 35 K e 72 K respectivamente).

O EBR das espécies produzidas, porém, diminui com o aumento da temperatura (lado esquerdo da Figura 32). Por exemplo, a porcentagem de CO e do OCN⁻ nos gelos diminui com o aumento da temperatura nos experimentos contendo amônia. O EBR do CO para essas amostras é de 2,2%, 0,7% e 0,25%, respectivamente para os experimentos a 12 K, 35 K e 72 K, e o EBR do OCN⁻ é 0,085%, 0,050% e 0,026%, para os mesmos experimentos, respectivamente. O mesmo acontece com o EBR do CO nos experimentos sem amônia, cujos valores são 2,9% e 0,46% para as amostras a 12 K e 72 K, respectivamente. A única exceção é o CH₃OH, cujos valores de EBR não mudam apreciavelmente com a temperatura.

Diferente dos experimentos envolvendo íons keV, para experimentos de irradiação com íons rápidos, o EBR dos produtos aumenta com o aumento da temperatura, sendo o CO a única exceção. Os EBRs obtidos para o CO foram próximos (1,7% e 1,6% para os experimentos contendo NH₃ a 35 K e 72 K, respectivamente) e 1% para o experimento a 72 K sem amônia. Os dois experimentos a 72 K (com e sem amônia) produziram HCO e CO₃ com EBRs próximos: 0,012% e 0,015% para o HCO e 0,0015% e 0,0017% para o CO₃, nos experimentos com e sem NH₃, respectivamente. Estes valores de EBR mostram que a presença de NH₃ na amostra não afetou a produção dessas espécies, e que o átomo de H da molécula HCO não deriva do NH₃, vindo então do H₂O ou CH₄. O experimento a 35 K não produziu as espécies CO₃ e HCO em quantidades detectáveis.

Comparando-se experimentos semelhantes (mesma temperatura e composição) bombardeados com íons de diferentes energias (keV e MeV), podemos notar que, para uma dada molécula filha, os EBRs são maiores nas amostras bombardeadas com íons mais energéticos. Por exemplo, os valores de EBRs para o CO são 1,7% e 1,6% para as amostras bombardeadas com íons na faixa dos MeV, nas temperaturas de 35 K e 72 K, enquanto os valores para as mesmas amostras irradiadas com íons na faixa dos keV foram 0,70% e 0,25%, respectivamente. O EBR do OCN⁻ também é maior para a irradiação com íons MeV: 0,23% e 0,40% para as amostras bombardeadas com íons rápidos a 35K e 72K, respectivamente, e 0,085% e 0,026% para as amostras bombardeadas com íons keV a 35 K e 72 K, respectivamente.

O metanol (CH₃OH) apresentou valores de EBR muito próximos comparando-se os diferentes projéteis: 0,18% e 0,21%, para os experimentos 12 K e 72 K, sem amônia,

bombardeados com íons keV, e 0,25% para a amostra a 72 K, sem amônia, bombardeada com íons rápidos. Isso sugere que a diferença de energia entre os projéteis estudados não é significativa na formação dessa espécie. Nos experimentos com amônia, não é possível uma comparação dos EBRs do metanol, pois só foi possível quantificá-lo nos experimentos com íons rápidos. Apesar do CH_3OH ter sido formado e quantificado na amostra bombardeada com íons MeV a 35 K, ele não aparece na Tabela de EBR, pois foi destruído totalmente antes de atingir-se a fluência de equilíbrio.

O EBR das espécies produzidas mas não quantificadas é também maior para os experimentos bombardeados com íons rápidos. Dentre esses experimentos, pode-se observar também que os experimentos contendo amônia apresentam maior EBR para as espécies desconhecidas: 15% para o experimento sem NH_3 a 72 K e 21% e 26% para os experimentos com NH_3 a 35 K e 72 K, respectivamente. A diferença entre os EBRs das espécies desconhecidas nas amostras irradiadas com íons keV não permitiu tirar alguma conclusão sobre a tendência de variação do EBR com a temperatura em amostras contendo NH_3 .

4 IMPLICAÇÕES ASTROFÍSICAS

Apesar da grande importância da espectroscopia no infravermelho para a astroquímica, quantificar as transformações químicas em análogos de gelos astrofísicos usando apenas espectroscopia no infravermelho é um trabalho difícil. Em misturas de moléculas, a sobreposição de bandas muitas vezes não permite a quantificação, e até mesmo a identificação de espécies presentes na amostra. A espectroscopia vibracional, em conjunto com outras técnicas analíticas, como a espectroscopia de massas ou a cromatografia, traria um melhor conhecimento das espécies formadas durante a irradiação. Neste Capítulo, será inicialmente apresentado uma estimativa da escala de tempo para atingir o equilíbrio químico em gelos expostos a raios cósmicos em ambientes astrofísicos. Em seguida, apresenta-se estimativas sobre a quantidade de moléculas dessorvidas da fase sólida para um gelo de composição fixa ao longo do tempo (gelo no equilíbrio químico a temperatura constante). Entretanto, deve-se considerar que essas estimativas são um limite superior para a dessorção, uma vez que muitas espécies podem se fragmentar ao dessorverem, e que um melhor conhecimento das espécies dessorvidas da fase sólida só seria possível em conjunto com outra técnica analítica, como a espectroscopia de massas.

Assim como quase todos os estudos em astroquímica experimental, a presente análise determina os efeitos de um tipo de agente ionizante incidindo isoladamente em uma amostra. Portanto, baseando-se nestes experimentos, será feita uma análise da química em cenários astrofísicos onde os agentes ionizantes aqui estudados estejam entre os mais relevantes. Os gelos a 35 K e 72 K estudados nesse trabalho são representativos da superfície da lua Encélado, e os gelos a 12 K são representativos de uma nuvem molecular. Os resultados desse experimento podem também ser interessantes ao estudo da química de cometas, uma vez que a composição dos gelos estudados é majoritariamente água com menores quantidades de espécies voláteis (MUMMA; CHARNLEY, 2011). Porém, devido às variações de temperatura e campo de radiação na órbita de um cometa, a comparação do presente trabalho com esses objetos exige mais cautela, e não será desenvolvida.

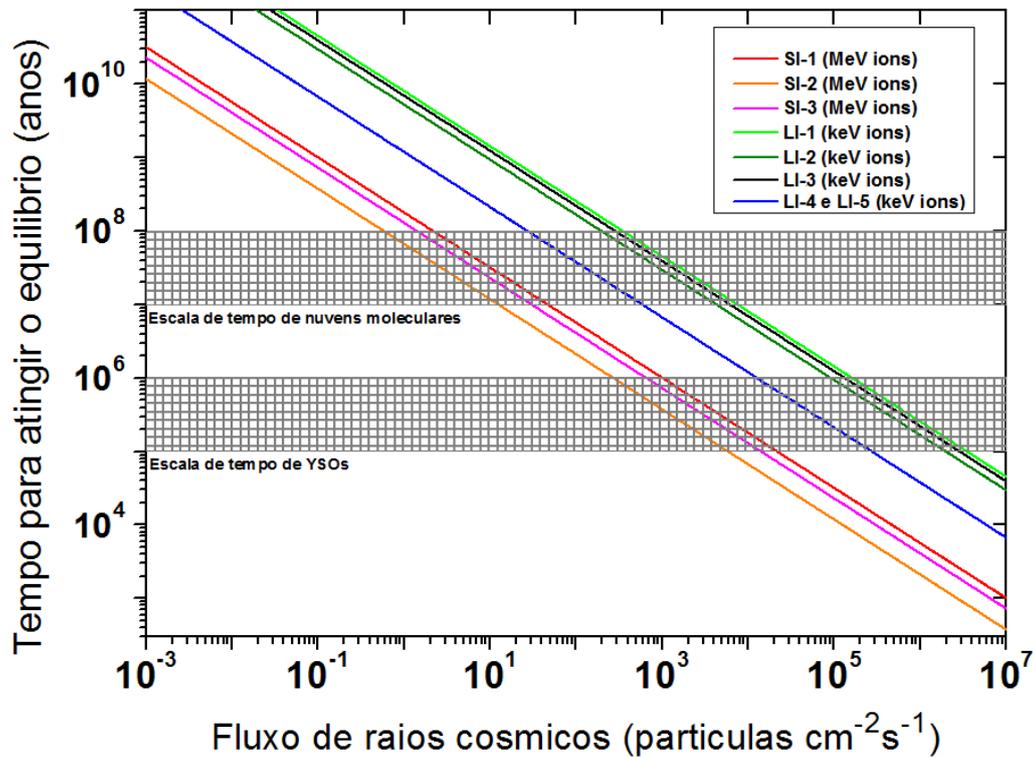
4.1 ESCALAS DE TEMPO PARA ATINGIR O EQUILÍBRIO QUÍMICO EM AMBIENTES ASTROFÍSICOS

Considerando-se a fluência de equilíbrio químico calculada pelo procedimento detalhado na Seção 3.4, F_{eq} (em cm^{-2}), tem-se que, sob dado fluxo de íons ϕ (em íons $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), o tempo para atingir o equilíbrio químico na fase sólida (T_{eq}) pode ser calculado pela da Equação:

$$T_{eq} = \frac{F_{eq}}{\phi} [s]. \quad (14)$$

Assim, considerando-se parâmetros de equilíbrio calculados nesse trabalho e valores estimados para o fluxo de oxigênio com energias da ordem de keV e MeV, é possível estimar o tempo que um gelo astrofísico leva para entrar em equilíbrio (T_{eq}). A Figura 34 mostra o tempo que cada uma das amostras analisadas leva para entrar em equilíbrio quando expostas a diferentes fluxos de íons (com energias próximas a 15 MeV e 100 keV).

Figura 34 – Tempo para gelos astrofísicos atingirem o equilíbrio químico em função do fluxo de íons. Cada reta representa uma composição, temperatura e agente ionizante (íons keV ou MeV). As faixas horizontais hachuradas indicam as escalas de tempo de alguns objetos onde gelos astrofísicos são expostos ao bombardeio de íons.



Fonte: Autor

As faixas horizontais na Figura 34 indicam as escalas de tempo de nuvens moleculares e objetos estelares jovens (*YSOs* - *Young Stellar Object*) nos quais gelos astrofísicos estão expostos ao bombardeio de íons energéticos. É possível notar que para dado fluxo de raios cósmicos, gelos expostos ao bombardeio por íons MeV a temperaturas de 35 K e 72 K atingem o equilíbrio em intervalos de tempo cerca de 100 vezes menores que gelos expostos a íons keV a mesma temperatura. Para atingir-se o equilíbrio químico em intervalos de tempo menores que o tempo de vida de nuvens moleculares ($10^7 - 10^8$ anos), são necessários fluxos de íons MeV de aproximadamente de $0,5 - 10$ partícula $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ou maiores.

Gelos expostos ao bombardeio de raios cósmicos de massa média com energia na ordem de 100 keV necessitam de fluxos maiores para atingir o equilíbrio químico. Para gelos a 12 K são necessários fluxos da ordem de ou maiores que 10 partículas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, e para gelos a temperaturas de 35 K e 72 K são necessários fluxos da ordem de ou maiores que 10^2 partículas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. No caso de objetos com tempos de vida mais curtos, por exemplo um *YSO*, fluxos ainda maiores são necessários para atingir-se o equilíbrio químico: $\sim 10^4$ partículas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ para a exposição a raios cósmicos com energia da ordem de MeV e fluxos de aproximadamente 10^6 partículas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ para raios cósmicos com energia na ordem de keV. Considerando porém que gelos astrofísicos em objetos jovens já foram processados previamente por raios cósmicos na fase de nuvem molecular, tem-se que os valor de T_{eq} para *YSOs* podem estar sobrestimados.

Existem diversos outros fatores que influenciam o equilíbrio químico, como o perfil do campo de radiação, mudanças de temperatura e presença de outras espécies na amostra, adsorção de novos elementos ao gelo, etc. Assumindo-se, porém, uma amostra exposta ao bombardeio de raios cósmicos que esteja em equilíbrio químico, serão feitas, nas próximas seções, considerações pertinentes à abundância na fase gasosa de espécies dessorvidas.

4.2 DESSORÇÃO INDUZIDA POR ÍONS (*SPUTTERING*) NA SUPERFÍCIE DE ENCÉLADO E OUTROS CORPOS GELADOS DO SISTEMA SOLAR EXTERIOR (GELOS IRRADIADOS A 35 K E 72 K)

A composição química dos gelos estudados nesse trabalho são similares à composição dos planetesimais que formaram Encélado, bem como das regiões do polo norte e equador desta lua. A região sul de Encélado também apresenta composição semelhante as da amostra, porém, os parâmetros físico-químicos dessa região de Encélado são mais difíceis de serem simulados, uma vez que essa é geologicamente ativa.

Os planetesimais que formaram Encélado eram provavelmente pobres em CO, por terem sido processados termicamente no disco de Saturno ou por terem sido hidrotermicamente processados após o processo de acreção (WAITE et al., 2009). O monóxido de carbono tem abundância máxima de 4% na tênue atmosfera de Encélado, porém essa detecção não é inequívoca, pois o pico com massa 28 Da detectado pelo espectrômetro INMS da sonda Cassini pode também corresponder ao N₂. A abundância do CO nos experimentos envolvendo íons rápidos foi 1,0%, 1,7% e 1,6% para os experimentos SI-1, SI-2 e SI-3, respectivamente. Para o bombardeio com íons keV os valores foram 0,46%, 0,71% e 0,25% para os experimentos LI-1, LI-2 e LI-3, respectivamente. Os valores de EBR para os experimentos a 12 K são 2,9% e 2,2% para os LI-4 e LI-5, o que mostra que os valores para os experimentos a baixas temperaturas podem ser subestimados, uma vez que parte significativa do CO produzido pode ter sido termicamente dessorvido do gelo.

Acredita-se que a amônia seja uma das moléculas presente em Encélado, uma vez que a amônia junto com metanol e alguns sais poderiam agir como anticongelante, fazendo com que água líquida pudesse existir mesmo a temperaturas próximas a 170 K (WAITE et al., 2009). Entretanto, essa espécie foi detectada em Encélado com uma abundância máxima de 0,8%, mostrando que não é uma espécie tão abundante. Nos experimentos realizados com íons rápidos, o NH₃ seguido do CH₄, são as espécies mais destruídas, em porcentagem. A porcentagem de NH₃ destruído é aproximadamente 95% e as abundâncias do NH₃ no gelo em equilíbrio químico são de 0,93% e 0,18% para os experimentos a 35 K e 72 K, respectivamente. A abundância relativa do íons keV, porém, é maior do que os valores em Encélado, e a porcentagem de NH₃ destruído varia de 20 a 50%. Uma vez que os íons de massa média da magnetosfera de Saturno têm papel relevante para a química desse objeto, a dissociação induzida pelo bombardeio desses íons pode ter tido um impacto significativo na depleção de NH₃ de Encélado.

A abundância de CH₄ encontrada na atmosfera de Encélado, entretanto, é maior do que a dos experimentos. Dados medidos durante os *flybys* da sonda Cassini mostram que a abundância do CH₄ é de 1,6%, maior que o valor encontrado para o experimento com íons rápidos sem amônia (1,0% para SI-1) e com amônia (0,2% para SI-2 e 0,3% para SI-3).

O HCN detectado nas plumas foi provavelmente formado na fase sólida, e não

no suboceano de Encélado, pois essa molécula é rapidamente hidrolisada a HCOOH e NH₃ na presença de água quente (GLEIN et al., 2008). O HCN pode ter sido trazido a Encélado dentro do material primordial do Sistema Solar e provavelmente não ter tido contato com água líquida desde então (WAITE et al., 2009). Essa espécie pode também ter se formado *in-situ* devido à exposição da superfície ao bombardeio por íons da magnetosfera de Saturno, como mostram os resultados dos experimentos com íons rápidos a 35 K e 72 K, nos quais a abundância dessa espécie é de 0,17% e 1,04% respectivamente, valores maiores do que os detectado pela sonda Cassini (0,74 %).

A 1 AU de distância do Sol, o fluxo de núcleos de oxigênio com energia de aproximadamente 100 keV é cerca de 8 partículas cm⁻² s⁻¹ (adaptado de MEWALDT et al., 2001). Considerando que o fluxo de partículas com essa energia seja inversamente proporcional ao quadrado da distância, R², tem-se que, na órbita de Saturno (aproximadamente 9,5 AU do Sol), o fluxo de núcleos de oxigênio com energias próximas a 100 keV é cerca de 9×10^{-2} partículas cm⁻² s⁻¹. Os corpos gelados que orbitam Saturno porém, são bombardeados com intensidade muito maior pelos íons da magnetosfera do planeta. Como descrito por (PARANICAS et al., 2008), a região interna da magnetosfera de Saturno não consegue aprisionar íons de até cerca de 100 keV, assim, íons de baixa energia afetam mais significativamente a química e *sputtering* de satélites depois da órbita de Encélado (R > 4R_s). Íons com energia da ordem de MeV influenciam em maior escala a química e o *sputtering* de superfícies geladas e grãos na região interna da magnetosfera de Saturno. (PARANICAS et al., 2008) utilizaram dados do instrumento CHEMS (*Charge Energy Mass Spectrometer*) da sonda Cassini, e estimaram que o fluxo de átomos de oxigênio com energia próxima a 100 keV é cerca de 1 partícula cm⁻² sr⁻¹s⁻¹, 3 a 4 ordens de magnitude menor do que os valores estimados anteriormente pela sonda Voyager 2: 10³ - 10⁴ partículas cm⁻² sr⁻¹ s⁻¹ (JURAC et al., 2001).

Considerando o *sputtering*, ou taxa de desorção molecular induzida pelo impacto de íons, Y, para a mistura utilizada nesse trabalho igual a 100 moléculas por impacto (adaptado de FAMÁ et al., 2008), e o fluxo de íons de oxigênio em Encélado com energia na faixa de 100 ± 10 keV como 1 partícula cm⁻² sr⁻¹s⁻¹ (PARANICAS et al., 2008), o fluxo de moléculas que são desorvidas é de aproximadamente 6,3 × 10³ moléculas cm⁻²s⁻¹. Esse valor é muito pequeno se comparado com o valor estimado para o *sputtering* de moléculas de H₂O (JOHNSON et al., 2008) (~ 8 × 10⁸ íons cm⁻²s⁻¹). Considerando um corpo gelado com as dimensões de Encélado (~ 8 × 10¹⁵ cm² de área superficial), a taxa de ejeção de material por íons com energia perto dos 100 keV é de ~8 × 10¹⁷ moléculas⁻¹ s⁻¹. Esse valor é ordens de magnitude menor do que os valores de ejeção de H₂O pelas plumas no polo sul de Encélado (~ 10²⁸ H₂O s⁻¹) e de uma fonte secundária e uniforme de moléculas de H₂O, que são ejetadas da superfície de Encélado, estimada por (BURGER et al., 2007), ~ 8 × 10²⁵ H₂O s⁻¹ (veja também WAITE et al., 2006; JOHNSON et al., 2008). Assim, o *sputtering* dos íons de baixa energia (E < 100 keV) são uma fonte desprezível de H₂O, mesmo comparado às contribuições de fontes secundárias de H₂O da superfície de Encélado.

O instrumento CHEMS a bordo da Cassini não detecta íons de energia acima de algumas centenas de keV, assim, a estimativa de fluxo de íons MeV é obtida de medidas das sondas Voyager 1 e 2. Utilizando-se dados de Jurac et al. (2001) estima-se que o fluxo de íons O⁺ com energia de aproximadamente 10 MeV ± 1 MeV na órbita de Saturno é aproximadamente 6,3 × 10³ partículas cm⁻² s⁻¹. Utilizando-se o *sputtering* de 10³ moléculas por impacto e um EBR de aproximadamente 66% (uma média para os valores

a 72 K e 35 K), o fluxo de moléculas que são injetadas na fase gasosa pelo processo de *sputtering* é aproximadamente $0,66 \times 6,3 \times 10^3 = 4,1 \times 10^6$ moléculas $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Considerando toda a superfície de Encélado, tem-se uma ejeção de cerca de $3,3 \times 10^{22}$ H_2O s^{-1} . Para a amostra sem NH_3 , que possui um valor maior de EBR (77,4%), tem-se uma ejeção de $4,9 \times 10^{22}$ H_2O s^{-1} , que também é baixa quando comparado à contribuição secundária estimada em [Burger et al. \(2007\)](#) para a ejeção de moléculas de H_2O da superfície de Encélado.

Segundo [Johnson et al. \(2008\)](#)), o fluxo de moléculas de água ejetado de Encélado é entre 9×10^8 e 6×10^8 moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, ou seja, duas ordens de magnitude menor do que o estimado através dos experimentos com íons rápidos desse trabalho. Entretanto, a taxa de *sputtering* por esses íons na superfície de Encélado é maior, pois a superfície dessa lua é recoberta com “neve” oriunda das plumas, e nessa situação o *sputtering* é maior do que o obtido em laboratório ([JOHNSON et al., 2008](#)).

4.3 DESSORÇÃO INDUZIDA POR ÍONS EM GELOS ASTROFÍSICOS DE NUVENS MOLECULARES (GELOS IRRADIADOS A 12 K)

Nessa Seção, é feita uma estimativa da quantidade de material desorvido de gelos astrofísicos presentes em regiões frias do meio interestelar utilizando os dados oriundos deos experimentos, conforme descrito a seguir.

Considerando-se uma nuvem molecular com razão poeira-gás (em massa) de 1/100, densidade numérica de H_2 igual a 10^4 cm^{-3} e assumindo que os grãos de poeira são partículas esféricas de $0,5 \mu\text{m}$ de raio e densidade 1 g cm^{-3} , foi possível calcular a área de mantos de gelo expostos ao bombardeio por raios cósmicos por volume da nuvem, R , como sendo $9,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Considerando que a densidade de coluna de moléculas desorvidas em um tempo Δt é dado por:

$$N_{tot} = Y \times \phi_{space} \times \Delta t, \quad (15)$$

em que Y é a taxa de desorção molecular por impacto (*sputtering*), em moléculas por impacto, ϕ_{space} é o fluxo de íons em um dado ambiente, em íons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ e Δt é o tempo de exposição, em segundos.

Considerando um gelo irradiado (a uma temperatura constante) que já esteja no equilíbrio químico, a densidade de coluna desorvida de uma espécie i , em um tempo Δt é dada por:

$$N_{i,dess} = EBR_i \times N_{tot} = EBR_i \times Y \times \phi_{space} \times \Delta t. \quad (16)$$

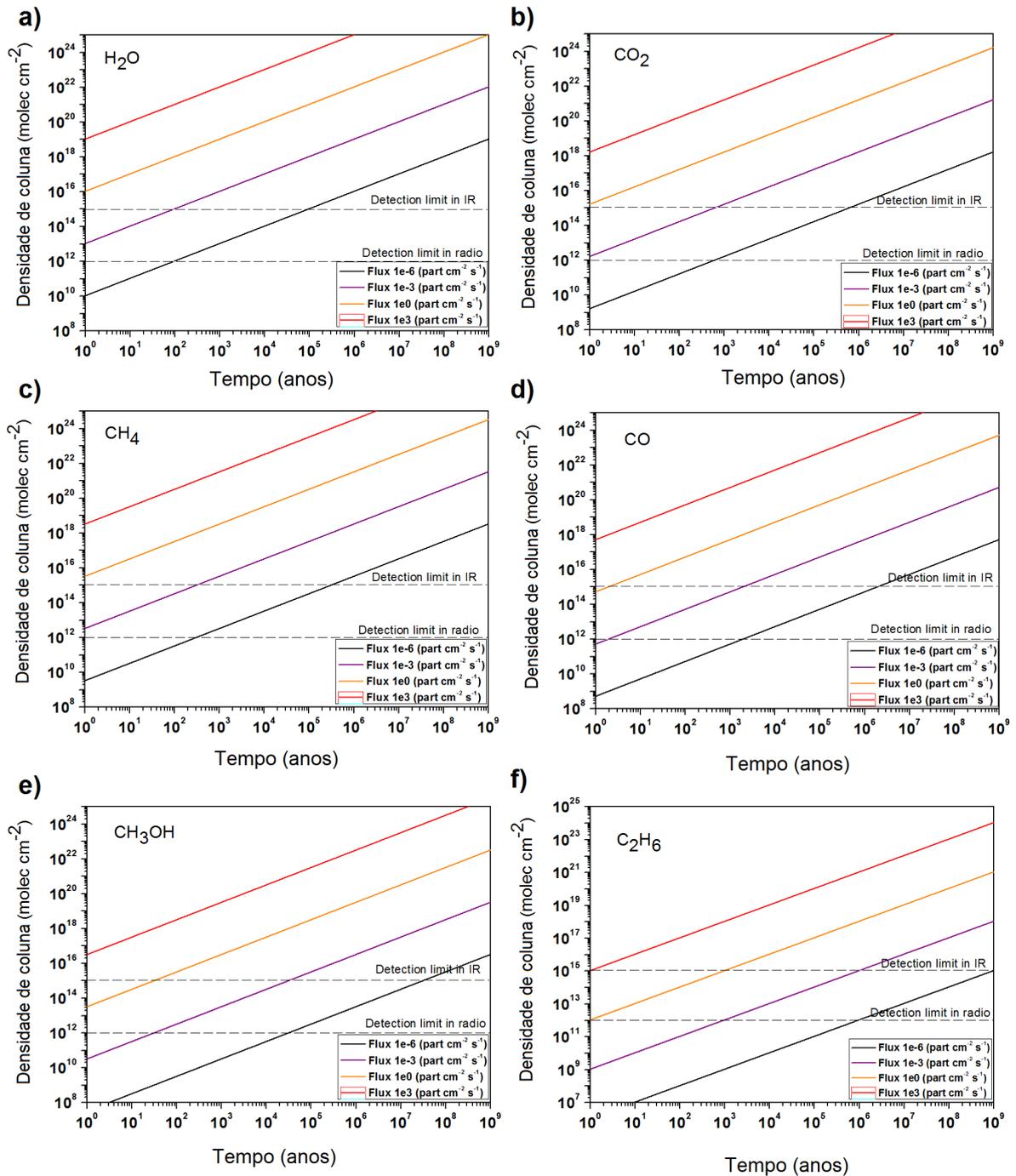
Usando o valor da razão da área de gelo por volume da nuvem molecular (R), a densidade volumétrica da espécie desorvida, ρ_i é dada por:

$$\rho_i = N_{i,dess} \times R. \quad (17)$$

Assim, usando os valores de EBR da Tabela 9 e considerando uma nuvem molecular com 5 pc de diâmetro, pode-se estimar a densidade de coluna de dada espécie desorvida

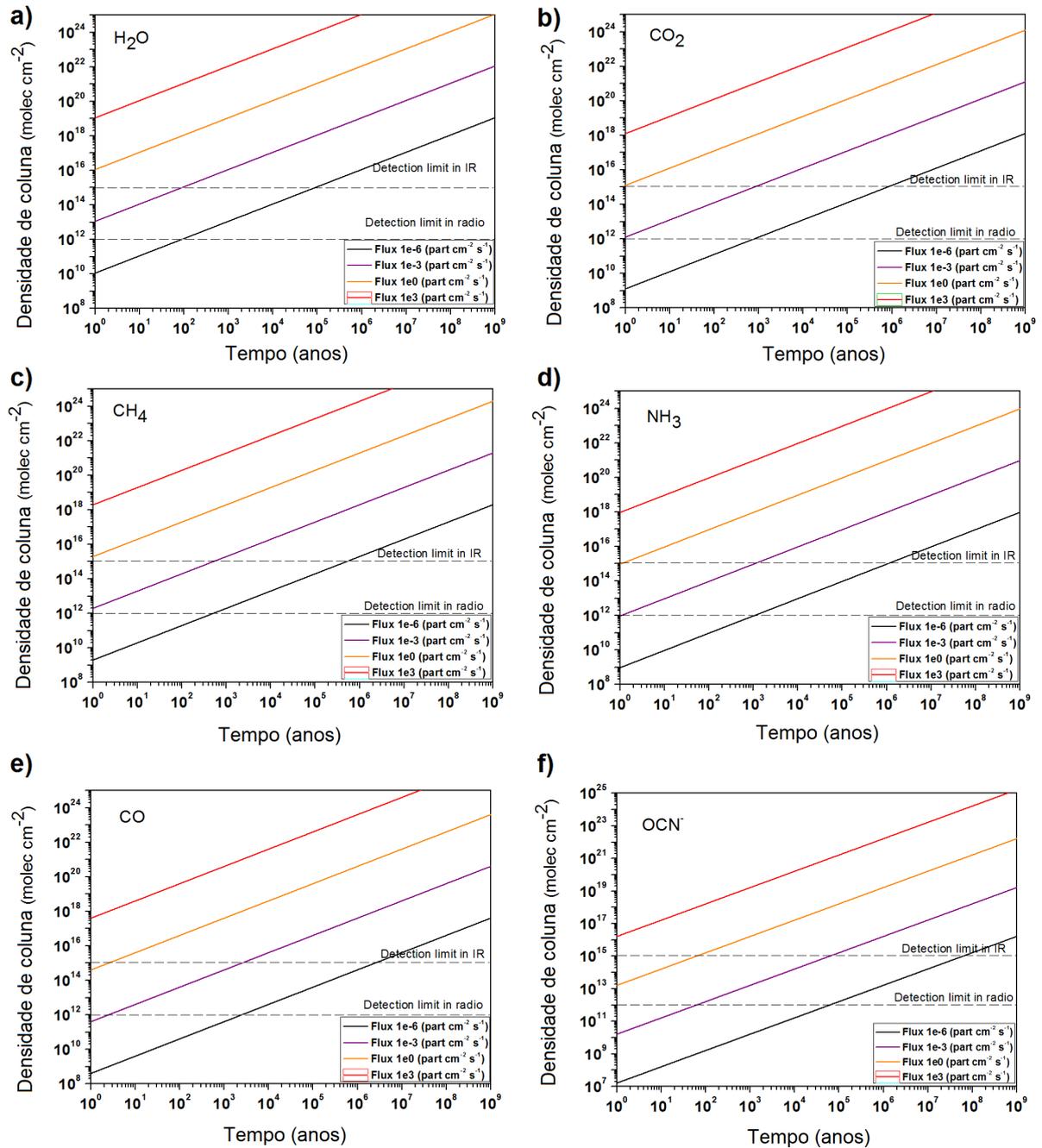
dos grãos de poeira por processos de *sputtering* nessas regiões. As Figura 35 e 36 mostram as densidades de coluna na fase gasosa, devido a processos de *sputtering* induzidos por íons O^{+6} com energia de 108 keV, em gelos astrofísicos típicos de regiões frias do meio interestelar (amostras a 12 K: experimentos LI-4 e LI-5), considerando-se diferentes fluxos de íons e os parâmetros descritos anteriormente para uma nuvem molecular.

Figura 35 – Densidade de coluna de moléculas desorvidas devido a irradiação de gelos em nuvens moleculares (veja a descrição do modelo no texto) por íons O^{+6} 108 keV. Considerou-se diferentes fluxos de íons, dados pelo diagrama de cores. As linhas horizontais tracejadas indicam a densidade de coluna mínima para a detecção de moléculas em rádio ($N = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) e infravermelho ($N = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$).



Fonte: Autor

Figura 36 – Densidade de coluna de moléculas desorvidas devido a irradiação de gelos em nuvens moleculares (veja a descrição do modelo no texto) por íons O^{+6} 108 keV. Considerou-se diferentes fluxos de íons, dados pelo diagrama de cores. As linhas horizontais tracejadas indicam a densidade de coluna mínima para a detecção de moléculas em rádio ($N = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) e infravermelho ($N = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$).



Fonte: Autor

É possível notar que as moléculas mãe (espécies presentes inicialmente no gelo) atingem rapidamente a densidade de coluna mínima para serem detectadas na fase gasosa, $\Delta t \sim 10^2 - 10^3$ anos.

Segundo [Mainitz et al. \(2016\)](#), em simulações da interações de íons de 18 keV com

gelos de $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{OH}$, a água é uma das moléculas mãe do gelo que menos se fragmenta em sua dessorção. Considerando que a densidade de coluna da água na fase gasosa detectada em nuvens moleculares é da ordem de 10^{17} cm^{-2} (KNACKE; LARSON, 1991), o tempo necessário para atingir-se essas quantidades, considerando-se apenas o *sputtering* de H_2O por íons keV, é menor que 1 ano de exposição, para fluxos da ordem de 10^3 partículas $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, até períodos de tempo da ordem de 10^7 anos, para fluxos da ordem de 10^{-6} partículas $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Assim, para escalas de tempo da idade de uma nuvem molecular (10^8 anos), mesmo a baixos fluxos de raios cósmicos é possível atingir densidades de coluna típicas da água na fase gasosa para esses ambientes.

Devido ao seu maior valor de EBR dentre as espécies filhas (espécies produzidas durante a irradiação), o CO atinge rapidamente a densidade de coluna mínima detectável em rádio, sendo o tempo máximo para atingir limites detectáveis da ordem de 10^3 anos para baixos fluxos de íons. Porém, uma vez que o caminho de formação preferencial de CO em nuvens é na fase gasosa (WATSON; SALPETER, 1972), é necessária cautela ao fazer quaisquer ligações entre a densidade de coluna observada e a advinda de *sputtering* do gelo.

Com excessão do CO, as outras espécies filhas têm EBRs pequenos ($<1\%$), em consequência, a dessorção induzida pelo impacto de íons dessas moléculas (*sputtering*) é também muito pequeno. O C_2H_6 , por exemplo, leva aproximadamente 10^6 anos para atingir o limite observável em rádio. Esse limite é possível de ser atingido no tempo de vida de uma nuvem molecular, e de também no disco de um YSO, porém o C_2H_6 não é detectável em rádio, sendo necessária sua detecção no infravermelho, cujo limite de detecção é mais alto, aproximadamente 10^{15} cm^{-2} . Esse valor para a densidade de coluna é atingido para tempos de exposição a raios cósmicos maiores que 10^9 anos para fluxos baixos, sendo impossível ser atingido durante o tempo de uma nuvem molecular. Assim, a observação do C_2H_6 em regiões onde a dessorção térmica não é dominante, pode indicar intenso bombardeio por íons de baixa energia (é necessário porém investigar a dissociação dessa no processo de *sputtering*, afim de verificar se quantidades significativas de etano dessorvem íntegras da fase sólida).

Embora o C_2H_6 não tenha sido detectado na fase gasosa, diversas moléculas cuja rota de formação no espaço partem de etano já foram detectadas, como o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ (JOHNSON et al., 1977). O C_2H_6 foi também encontrado e identificado em cometas. Mumma et al. (1996) relataram a detecção de etano no cometa Hyakutake (C/1996 B2), com abundância de 0,4% em relação à água, comparável com a abundância do CH_4 no cometa, e concluíram que o etano presente no cometa C/1996 B2 teria sido formado na nuvem molecular que formou o Sistema Solar, por processos na superfície de grãos de poeira. Como evidenciado nos resultados, a formação de C_2H_6 por íons de massa média em misturas contendo H_2O , CO_2 , CH_4 e NH_3 bombardeadas por íons keV é menor do que a encontrada no cometa C/1996 B2. A abundância de C_2H_6 no único experimento no qual essa espécie está presente no equilíbrio químico é de 0,006%. Assim, C_2H_6 pode ser produzido pela ação dos raios cósmicos, mas a sobrevivência dessa molécula deve ainda ser analisada. A quantidade de C_2H_6 que passa à fase gasosa por processos de *sputtering* induzido por íons keV é baixa, sendo necessários altos fluxos de íons para que essa espécie seja dessorvida em quantidades apreciáveis.

O bombardeio por raios cósmicos tem importante papel na síntese de CH_3OH (metanol) e sua abundância na fase gasosa após dessorção da superfície do gelo. Modelos de evolução química de nuvens moleculares densas mostraram que a síntese do metanol só

é viável na fase sólida (BENNETT et al., 2007 e referências). Além disso, essa molécula tem sido detectada na fase gasosa em temperaturas abaixo de sua temperatura de dessorção, indicando que algum processo não térmico pode ser responsável por sua dessorção do gelo.

Experimentos têm demonstrado que, sob ação de radiação UV, a taxa de dessorção de moléculas de metanol inteiras de gelos é baixa, sendo o processo de dessorção dominado por fragmentos resultante da dissociação dessa molécula, como CO, H₂CO, OH e CH₃ (BERTIN et al., 2016; CRUZ-DIAZ et al., 2016). Outros mecanismos de dessorção não térmica, como co-dessorção, têm sido testados, porém também não explicam a abundância de metanol na fase gasosa (LIGTERINK et al., 2018) a baixas temperaturas. Entretanto, o bombardeio por íons rápidos mostrou-se eficiente em dessorver moléculas de metanol intactas devido à formação de clusteres protonados, nos quais a molécula de CH₃OH se liga a um radical R⁺ (ANDRADE et al., 2009). Assim, o bombardeio por íons é importante na síntese e dessorção do metanol da fase sólida, porém as estimativas aqui apresentadas são limitadas aos efeitos de íons keV e representam apenas um limite superior, devido à fragmentação da molécula.

Pode-se observar na Figura 35 que a densidade de coluna do CH₃OH dessorvido da fase sólida pelo processo de *sputtering* atinge densidades de coluna mínima para ser detectado em rádio em cerca de 10³ - 10⁶ anos, o que é viável considerando-se o tempo de vida de uma nuvem molecular. Considerando que a abundância típica de metanol em nuvens densas é de 10⁻¹⁰ - 10⁻⁸ em relação ao H₂ (BACMANN; FAURE, 2016), tem-se uma densidade de coluna de 10¹³ - 10¹⁵ cm⁻² (para os parâmetros de uma nuvem considerada nesse trabalho). Esses valores de densidade de coluna são atingidos em 10⁶ - 10⁸ anos por meio de *sputtering*, o que é factível dentro do tempo de vida de uma nuvem molecular.

Segundo a metodologia apresentada nesse trabalho, pode-se estimar que o ânion OCN⁻ leve entre 10³ - 10⁴ anos para atingir limites detectáveis, que são intervalos de tempo possíveis de serem atingidos no tempo de vida de uma nuvem molecular. Contudo, devido ao fato do OCN⁻ ser facilmente produzido em análogos de gelos astrofísicos bombardeados por íons e processados por UV (BROEKHUIZEN et al., 2004), o tempo necessário para que essa molécula seja detectada na fase gasosa pode ser menor. Considerando-se a detecção do ânion OCN⁻ no infravermelho, seria necessária uma densidade de coluna mínima de aproximadamente 10¹⁵ cm⁻². Dado o bombardeio por íons com energia na ordem de 100 keV e os parâmetros já descritos para uma nuvem molecular e fluxo de íons. Essa densidade de coluna na fase gasosa seria atingida em no mínimo 10⁷ anos para uma nuvem com densidade numérica de H₂ igual a 10⁴ cm⁻³.

Gelos em nuvens moleculares próximos a objetos estelares jovens passarão por aumentos de temperatura. Esse aumento de temperatura irá induzir a dessorção de moléculas da fase sólida para a fase gasosa (dessorção térmica), aumentando a densidade de coluna de algumas espécies da fase gasosa. Uma vez que espécies diferentes têm temperaturas de dessorção diferentes, junto com a mudança de temperatura acontece também uma mudança na composição química, o que o tiraria a amostra sólida do estado de equilíbrio químico. Dessa forma, o conceito de equilíbrio químico apresentado e discutido nesse trabalho, que pode perdurar por longos períodos de tempo em ambientes astrofísicos, só é válido em locais onde a temperatura se mantém praticamente constante ao longo do tempo (ou sua variação é lenta com o tempo) por exemplo, no interior de nuvens moleculares ou em superfícies frias já termalizadas, como as encontradas nos últimos milhões de anos em alguns objetos do Sistema Solar exterior.

5 CONCLUSÕES

Nesse trabalho, simulou-se em laboratório o processamento de gelos astrofísicos de composição $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_4$ (10:1:1) e $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{NH}_3$ (10:1:1:1) irradiados com íons energéticos que reproduzem partículas carregadas como as oriundas do Sol ou da magnetosfera de planetas. Os experimentos foram realizados no acelerador de íons GANIL, na França, utilizando íons O^{+6} com energia de 108 keV e O^{+5} com energia de 15,7 MeV. Os experimentos foram realizados a temperaturas de 12 K, 35 K e 72 K.

A partir da análise dos espectros infravermelho das amostras irradiadas, foi possível a identificação da formação de espécies moleculares novas como CO, OCN^- , CH_3OH , C_2H_6 , HCN, CN^- , HNCO, HCO, CO_3 e H_2CO , e a quantificação de algumas dessas espécies. Os experimentos envolvendo a irradiação de amostras com íons keV gerou uma menor quantidade e menor complexidade de novas moléculas quando comparado aos experimentos de irradiação com íons MeV (HCN , CN^- , HNCO, HCO, CO_3 e H_2CO foram detectadas apenas nos experimentos com íons MeV). Comparando a abundância das espécies moleculares produzidas nos experimentos com a composição química de Encélado verifica-se que o bombardeio por íons MeV reproduz melhor as espécies químicas detectadas pela sonda espacial Cassini (NASA/ESA/ASI).

Por meio dos espectros infravermelho, também foi possível o monitoramento da densidade de coluna das espécies em função da fluência de íons, o que permitiu o cálculo da seção de choque efetiva de destruição e da seção de choque efetiva de formação, para espécies mãe e filhas, respectivamente. As seções de choque efetivas de formação/destruição das espécies destruídas e formadas nas amostras irradiadas com íons keV são da ordem de 10^{-16} - 10^{-15} cm^{-2} , enquanto os valores para a irradiação com íons MeV são da ordem de 10^{-14} - 10^{-13} cm^{-2} .

Adotou-se nesse trabalho que, quando as espécies presentes em um gelo têm variação de densidade de coluna menor que 10^{16} cm^{-2} (o que corresponde a menos de 1% de abundância na fase sólida) em longos períodos de tempo, o gelo está em equilíbrio químico. Usando esse critério, foi possível estimar o tempo necessário para um gelo, exposto ao bombardeio de íons keV ou MeV, entrar em equilíbrio químico em diferentes ambientes astrofísicos (ex. superfícies frias do Sistema Solar, nuvens moleculares e gelos em discos protoestelares). A energia depositada na amostra sólida para que o gelo entre em equilíbrio é maior para íons keV do que para íons MeV, fato que ainda não foi interpretado, uma vez que, baseando-se em trabalhos anteriores, espera-se que a complexidade química do gelo dependesse apenas da dose de energia depositada. Extrapolando os resultados de laboratório para ambientes astrofísicos, observa-se que, para um mesmo valor numérico de fluxo de partículas, amostras irradiadas com íons keV levam tempos aproximadamente duas ordens de grandeza maiores que íons MeV para entrar em equilíbrio químico (mantendo-se a temperatura constante).

Comparando os experimentos envolvendo íons MeV com a composição de Encélado obtida usando dados da Cassini, sugere-se que talvez o bombardeamento de íons na superfície de Encélado ou nos planetesimais que formaram Encélado tenha sido responsável pela depleção de NH_3 e CH_4 . No experimento com íons MeV, observou-se uma grande depleção destas espécies: valores de abundâncias químicas percentuais no equilíbrio (EBR) de NH_3 são 0,93% e 0,18% para os experimentos a 72 K e 35 K, respectivamente e do

CH₄ são 1% e 0,3% para os experimentos a 72 K e 0,2% para o experimento a 35 K. Nos experimentos com íons keV, não observou-se grandes depleções nessas espécies.

Considerando os valores de EBR (abundâncias percentuais no equilíbrio químico) calculados e adotando diferentes valores de raios cósmicos em ambientes astrofísicos, estimou-se a densidade de coluna de espécies dessorvidas induzidas pela irradiação. Aplicando-se as taxas de dessorção induzidas por íons obtidas nesse trabalho, a taxa de dessorção de moléculas de água pelos íons keV em toda a superfície de Encélado seria cerca de 8×10^{17} H₂O s⁻¹, ordens de magnitude menor do que o estimado para Encélado com base nos dados da Cassini (10^{28} H₂O s⁻¹). Os valores determinados nos experimentos de bombardeio por íons MeV também são menores que os valores esperados para Encélado: $3 - 5 \times 10^{22}$ H₂O s⁻¹, mas este valor deve ser adotado com cautela, já que o fluxo de íons MeV pode ser um pouco maior que os valores adotados aqui e o *sputtering* em Encélado pode ser maior, devido à recobertura da superfície por neve expelida pelas plumas.

Por fim, o cálculo da quantidade de espécies moleculares dessorvidas pelo impacto de íons keV, em gelos a 12 K, indica que os íons de baixa energia podem contribuir efetivamente para a abundância na fase gasosa de espécies químicas em nuvens moleculares. Adicionalmente, observa-se que a maioria das moléculas quantificadas no equilíbrio químico atinge densidades de coluna detectáveis em rádio (10^{11} moléculas cm⁻²) em períodos de tempo compatíveis com o tempo de vida da nuvens moleculares (10^7 - 10^8 anos).

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, D. et al. Frozen methanol bombarded by energetic particles: Relevance to solid state astrochemistry. *Surface Science*, Elsevier, v. 603, n. 9, p. 1190–1196, 2009. Citado na página 73.
- AUGÉ, B. et al. Irradiation of nitrogen-rich ices by swift heavy ions-clues for the formation of ultracarbonaceous micrometeorites. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 592, p. A99, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 46.
- BACMANN, A.; FAURE, A. The origin of gas-phase HCO and CH₃O radicals in prestellar cores. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 587, p. A130, 2016. Citado na página 73.
- BENNETT, C. J. et al. Mechanical studies on the irradiation of methanol in extraterrestrial ices. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 660, n. 2, p. 1588, 2007. Citado na página 73.
- BENNETT, C. J. et al. Untangling the formation of the cyclic carbon trioxide isomer in low temperature carbon dioxide ices. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 4, p. 735–746, 2004. Citado na página 44.
- BENNETT, C. J.; KAISER, R. I. The formation of acetic acid (CH₃COOH) in interstellar ice analogs. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 660, n. 2, p. 1289, 2007. Citado na página 15.
- BERNSTEIN, M. P.; CRUIKSHANK, D. P.; SANDFORD, S. A. Near-infrared laboratory spectra of solid H₂O/CO₂ and CH₃OH/CO₂ ice mixtures. *Icarus*, Elsevier, v. 179, n. 2, p. 527–534, 2005. Citado na página 43.
- BERTIN, M. et al. UV photodesorption of methanol in pure and CO-rich ices: Desorption rates of the intact molecule and of the photofragments. *The Astrophysical Journal Letters*, IOP Publishing, v. 817, n. 2, p. L12, 2016. Citado na página 73.
- BETHE, H. Zur theorie des durchgangs schneller korpuskularstrahlen durch materie. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 397, n. 3, p. 325–400, 1930. Citado na página 29.
- BHATTACHARJEE, P.; SIGL, G. Origin and propagation of extremely high-energy cosmic rays. *Physics Reports*, Elsevier, v. 327, n. 3-4, p. 109–247, 2000. Citado na página 21.
- BIERSACK, J. P. Range of recoil atoms in isotropic stopping materials. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, Springer, v. 211, n. 5, p. 495–501, 1968. Citado na página 29.
- BOCHSLER, P. Solar wind ion composition. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 1987, n. T18, p. 55, 1987. Citado na página 19.
- BOCKELÉE-MORVAN, D. et al. Comets II. (eds MC Festou M. C., Keller, H. U. Weaver, H. A.), p. 391–424, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 18.

- BODUCH, P. et al. Radiation effects in astrophysical ices. In: IOP PUBLISHING. *Journal of Physics: Conference Series*. [S.l.], 2015. v. 629, n. 1, p. 012008. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 25.
- BONFIM, V. de S. et al. SO₃ formation from the x-ray photolysis of SO₂ astrophysical ice analogues: Ftir spectroscopy and thermodynamic investigations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 39, p. 26906–26917, 2017. Citado na página 45.
- BOOGERT, A. A.; GERAKINES, P. A.; WHITTET, D. C. Observations of the icy universe. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, Annual Reviews, v. 53, p. 541–581, 2015. Citado na página 16.
- BOUDIN, N.; SCHUTTE, W. A.; GREENBERG, J. M. Constraints on the abundances of various molecules in interstellar ice: laboratory studies and astrophysical implications. *Astronomy and Astrophysics*, v. 331, p. 749–759, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 46.
- BOUWMAN, J. et al. Processing of silicate dust grains in herbig ae/be systems. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 375, n. 3, p. 950–962, 2001. Citado na página 15.
- BRECHER, K.; BURBIDGE, G. Extragalactic cosmic rays. *The Astrophysical Journal*, v. 174, p. 253, 1972. Citado na página 21.
- BROEKHUIZEN, F. V.; KEANE, J.; SCHUTTE, W. A quantitative analysis of OCN⁻ formation in interstellar ice analogs. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 415, n. 2, p. 425–436, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 73.
- BROWN, R. H. et al. Composition and physical properties of Enceladus' surface. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 311, n. 5766, p. 1425–1428, 2006. Citado na página 18.
- BRUNETTO, R. et al. Integrated near-infrared band strengths of solid CH₄ and its mixtures with N₂. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 686, n. 2, p. 1480, 2008. Citado na página 32.
- BUCH, V.; DEVLIN, J. P. *Water in confining geometries*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. Citado na página 43.
- BURGER, M. et al. Understanding the escape of water from enceladus. *Journal of Geophysical Research: Space Physics*, Wiley Online Library, v. 112, n. A6, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 68.
- BURKE, J.; HOLLENBACH, D. The gas-grain interaction in the interstellar medium-thermal accommodation and trapping. *The Astrophysical Journal*, v. 265, p. 223–234, 1983. Citado na página 15.
- COOPER, J. F. et al. Energetic ion and electron irradiation of the icy galilean satellites. *Icarus*, Elsevier, v. 149, n. 1, p. 133–159, 2001. Citado na página 21.
- CRUZ-DIAZ, G. A. et al. Negligible photodesorption of methanol ice and active photon-induced desorption of its irradiation products. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 592, p. A68, 2016. Citado na página 73.

- CRUZ-DÍAZ, G. A.; MARTÍN-DOMÉNECH, R.; CARO, G. M. M. Photoprocessing of astrophysical ice analogs using the interstellar astrochemistry chamber. *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*, v. 84, p. 42–52, 2015. Citado na página 15.
- DELITSKY, M. L.; LANE, A. L. Saturn's inner satellites: Ice chemistry and magnetosphere effects. *Journal of Geophysical Research: Planets*, Wiley Online Library, v. 107, n. E11, 2002. Citado na página 21.
- D'HENDECOURT, L.; ALLAMANDOLA, L. Time dependent chemistry in dense molecular clouds. iii-infrared band cross sections of molecules in the solid state at 10 k. *Astronomy and Astrophysics Supplement Series*, v. 64, p. 453–467, 1986. Citado 4 vezes nas páginas 28, 43, 44 e 46.
- DING, J. J. *Irradiation de glace d'eau et implications astrophysiques*. Tese (Doutorado) — Université de Caen Basse-Normandie, Caen, France, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 24, 26 e 29.
- DISHOECK, E. F. V. Astrochemistry of dust, ice and gas: introduction and overview. *Faraday discussions*, Royal Society of Chemistry, v. 168, p. 9–47, 2014. Citado na página 15.
- DUARTE, E. S. et al. Heavy ion irradiation of astrophysical ice analogs. *Proceedings of the International Astronomical Union*, Cambridge University Press, v. 5, n. S263, p. 29–32, 2009. Citado na página 25.
- DUARTE, E. S. et al. Laboratory simulation of heavy-ion cosmic-ray interaction with condensed CO. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 512, p. A71, 2010. Citado na página 22.
- DULIEU, F. et al. Experimental evidence for water formation on interstellar dust grains by hydrogen and oxygen atoms. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 512, p. A30, 2010. Citado na página 15.
- FAMÁ, M.; SHI, J.; BARAGIOLA, R. Sputtering of ice by low-energy ions. *Surface Science*, Elsevier, v. 602, n. 1, p. 156–161, 2008. Citado na página 67.
- FELDMAN, U. et al. Coronal composition above the solar equator and the north pole as determined from spectra acquired by the sumer instrument on SOHO. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 505, n. 2, p. 999, 1998. Citado na página 19.
- FRASER, H. et al. Solid-state astrochemistry in star-forming regions. *Astronomy & Geophysics*, Blackwell Publishing Ltd Oxford, UK, v. 44, n. 4, p. 4–29, 2003. Citado na página 15.
- GERAKINES, P. A. et al. The infrared band strengths of H₂O, CO and CO₂ in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures. *arXiv preprint astro-ph/9409076*, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 46.
- GLEESON, L.; AXFORD, W. Solar modulation of galactic cosmic rays. *The Astrophysical Journal*, v. 154, p. 1011, 1968. Citado na página 20.
- GLEIN, C.; ZOLOTOV, M.; SHOCK, E. Liquid water vs. hydrogen cyanide on Enceladus. In: *AGU Fall Meeting Abstracts*. [S.l.: s.n.], 2008. Citado na página 67.

GOMIS, O.; STRAZZULLA, G. CO₂ production by ion irradiation of H₂O ice on top of carbonaceous materials and its relevance to the galilean satellites. *Icarus*, Elsevier, v. 177, n. 2, p. 570–576, 2005. Citado na página 51.

HAMILTON, D. P.; BURNS, J. A. Origin of Saturn's E-ring: Self-sustained, naturally. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 264, n. 5158, p. 550–553, 1994. Citado na página 17.

HANSEN, C. J. et al. Enceladus' water vapor plume. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 311, n. 5766, p. 1422–1425, 2006. Citado na página 21.

HILLIER, J. K. et al. The composition of Saturn's E-ring. *Monthly notices of the royal astronomical society*, Blackwell Publishing Ltd Oxford, UK, v. 377, n. 4, p. 1588–1596, 2007. Citado na página 17.

HIRAOKA, K. et al. Gas-grain processes for the formation of CH₄ and H₂O: Reactions of H atoms with C, O, and CO in the solid phase at 12 K. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 498, n. 2, p. 710, 1998. Citado na página 15.

HUDGINS, D. et al. Mid-and far-infrared spectroscopy of ices-optical constants and integrated absorbances. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, v. 86, p. 713–870, 1993. Citado na página 43.

HUDSON, R.; MOORE, M. Laboratory studies of the formation of methanol and other organic molecules by water+ carbon monoxide radiolysis: Relevance to comets, icy satellites, and interstellar ices. *Icarus*, Elsevier, v. 140, n. 2, p. 451–461, 1999. Citado na página 15.

HUNDHAUSEN, A. J. *Coronal expansion and solar wind*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 5. Citado na página 19.

JOHNSON, D. et al. Detection of interstellar ethyl cyanide. *The Astrophysical Journal*, v. 218, p. 370–376, 1977. Citado na página 72.

JOHNSON, R. et al. Sputtering of ice grains and icy satellites in Saturn's inner magnetosphere. *Planetary and Space Science*, Elsevier, v. 56, n. 9, p. 1238–1243, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 21, 67 e 68.

JOHNSON, R.; QUICKENDEN, T. Photolysis and radiolysis of water ice on outer solar system bodies. *Journal of Geophysical Research: Planets*, Wiley Online Library, v. 102, n. E5, p. 10985–10996, 1997. Citado na página 17.

JOHNSON, R. et al. The enceladus and OH tori at Saturn. *The Astrophysical Journal Letters*, IOP Publishing, v. 644, n. 2, p. L137, 2006. Citado na página 21.

JURAC, S. et al. Satellite sputtering in Saturn's magnetosphere. *Planetary and Space Science*, Elsevier, v. 49, n. 3-4, p. 319–326, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 67.

KNACKE, R.; LARSON, H. Water vapor in the orion molecular cloud. *The Astrophysical Journal*, v. 367, p. 162–167, 1991. Citado na página 72.

LARSON, R. B. The evolution of molecular clouds. In: *The Structure and Content of Molecular Clouds 25 Years of Molecular Radioastronomy*. [S.l.]: Springer, 1994. p. 13–28. Citado na página 15.

- LEWIS, J. *Physics and chemistry of the solar system*. [S.l.]: Academic Press, 2012. Citado na página 17.
- LI, A.; GREENBERG, J. M. In dust we trust: an overview of observations and theories of interstellar dust. In: *Solid State Astrochemistry*. [S.l.]: Springer, 2003. p. 37–84. Citado na página 15.
- LIGTERINK, N. et al. Methanol ice co-desorption as a mechanism to explain cold methanol in the gas-phase. *arXiv preprint arXiv:1801.04846*, 2018. Citado na página 73.
- LOWENTHAL, M.; KHANNA, R.; MOORE, M. H. Infrared spectrum of solid isocyanic acid (HNCO): vibrational assignments and integrated band intensities. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 58, n. 1, p. 73–78, 2002. Citado na página 44.
- MAINITZ, M.; ANDERS, C.; URBASSEK, H. M. Irradiation of astrophysical ice grains by cosmic-ray ions: a reax simulation study. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 592, p. A35, 2016. Citado na página 71.
- MANICO, G. et al. Laboratory measurements of molecular hydrogen formation on amorphous water ice. *The Astrophysical Journal Letters*, IOP Publishing, v. 548, n. 2, p. L253, 2001. Citado na página 15.
- MARTINEZ, R. et al. Production of NH_4^+ and OCN^- ions by the interaction of heavy-ion cosmic rays with CO-NH_3 interstellar ice. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Oxford University Press, v. 444, n. 4, p. 3317–3327, 2014. Citado na página 44.
- MCKAY, C. P. et al. Follow the plume: The habitability of enceladus. *Astrobiology*, Mary Ann Liebert, Inc. 140 Huguenot Street, 3rd Floor New Rochelle, NY 10801 USA, v. 14, n. 4, p. 352–355, 2014. Citado na página 17.
- MEWALDT, R. et al. Long-term fluences of solar energetic particles from H to Fe. In: *The Composition of Matter*. [S.l.]: Springer, 2007. p. 323–328. Citado na página 19.
- MEWALDT, R. et al. Long-term fluences of energetic particles in the heliosphere. In: *AIP. AIP Conference proceedings*. [S.l.], 2001. v. 598, n. 1, p. 165–170. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 67.
- MIN, M. et al. The shape and composition of interstellar silicate grains. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 462, n. 2, p. 667–676, 2007. Citado na página 15.
- MIRONOVA, I. A. et al. Energetic particle influence on the Earth’s atmosphere. *Space science reviews*, Springer, v. 194, n. 1-4, p. 1–96, 2015. Citado na página 20.
- MOORE, M. H. et al. Studies of proton-irradiated cometary-type ice mixtures. *Icarus*, Elsevier, v. 54, n. 3, p. 388–405, 1983. Citado na página 44.
- MUMMA, M. J.; CHARNLEY, S. B. The chemical composition of comets—emerging taxonomies and natal heritage. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, Annual Reviews, v. 49, p. 471–524, 2011. Citado na página 64.
- MUMMA, M. J. et al. Detection of abundant ethane and methane, along with carbon monoxide and water, in comet C/1996 B2 Hyakutake: Evidence for interstellar origin. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 272, n. 5266, p. 1310–1314, 1996. Citado na página 72.

NOBLE, J. A. et al. The thermal reactivity of HCN and NH₃ in interstellar ice analogues. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, The Royal Astronomical Society, v. 428, n. 4, p. 3262–3273, 2012. Citado na página 44.

OBERG, K. I. Photochemistry and astrochemistry: Photochemical pathways to interstellar complex organic molecules. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 116, n. 17, p. 9631–9663, 2016. Citado na página 16.

PARANICAS, C. et al. Sources and losses of energetic protons in saturn's magnetosphere. *Icarus*, Elsevier, v. 197, n. 2, p. 519–525, 2008. Citado na página 67.

PARKINSON, C. D. et al. Enceladus: Cassini observations and implications for the search for life. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 463, n. 1, p. 353–357, 2007. Citado na página 17.

PILLING, S. et al. Radiolysis of ammonia-containing ices by energetic, heavy, and highly charged ions inside dense astrophysical environments. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 509, p. A87, 2010a. Citado 3 vezes nas páginas 25, 45 e 51.

PILLING, S. et al. Radiolysis of H₂O:CO₂ ices by heavy energetic cosmic ray analogs. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 523, p. A77, 2010b. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 51.

PILLING, S. et al. Radiolysis of astrophysical ice analogs by energetic ions: the effect of projectile mass and ice temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 35, p. 15755–15765, 2011. Citado na página 32.

PIRRONELLO, V. et al. Efficiency of molecular hydrogen formation on silicates. *The Astrophysical Journal Letters*, IOP Publishing, v. 483, n. 2, p. L131, 1997. Citado na página 15.

POLLACK, J. B. et al. Composition and radiative properties of grains in molecular clouds and accretion disks. *The Astrophysical Journal*, v. 421, p. 615–639, 1994. Citado na página 15.

POSTBERG, F. et al. Sodium salts in e-ring ice grains from an ocean below the surface of enceladus. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 459, n. 7250, p. 1098, 2009. Citado na página 17.

POSTBERG, F. et al. Macromolecular organic compounds from the depths of enceladus. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 558, n. 7711, p. 564, 2018. Citado na página 17.

PROTHEROE, R.; SZABO, A. High energy cosmic rays from active galactic nuclei. *Physical review letters*, APS, v. 69, n. 20, p. 2885, 1992. Citado na página 21.

RAUCH, B.; COLLABORATION, C. et al. Predicted CALET measurements of ultra-heavy cosmic ray relative abundances. *Advances in Space Research*, Elsevier, v. 53, n. 10, p. 1444–1450, 2014. Citado na página 20.

RAUT, U. et al. Compaction of microporous amorphous solid water by ion irradiation. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 126, n. 24, p. 244511, 2007. Citado na página 43.

REAMES, D. V. The two sources of solar energetic particles. *Space Science Reviews*, Springer, v. 175, n. 1-4, p. 53–92, 2013. Citado na página 20.

- ROWLAND, B.; FISHER, M.; DEVLIN, J. P. Probing icy surfaces with the dangling-oh-mode absorption: Large ice clusters and microporous amorphous ice. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 95, n. 2, p. 1378–1384, 1991. Citado na página 43.
- SATORRE, M. et al. Density of CH₄, N₂ and CO₂ ices at different temperatures of deposition. *Planetary and Space Science*, Elsevier, v. 56, n. 13, p. 1748–1752, 2008. Citado na página 32.
- SCHUTTE, W.; ALLAMANDOLA, L.; SANDFORD, S. Formaldehyde and organic molecule production in astrophysical ices at cryogenic temperatures. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 259, n. 5098, p. 1143–1145, 1993. Citado na página 44.
- SHEN, C. et al. Cosmic ray induced explosive chemical desorption in dense clouds. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 415, n. 1, p. 203–215, 2004. Citado 4 vezes nas páginas 18, 19, 20 e 21.
- SIGMUND, P. *Particle Penetration And Radiation Effects: General Aspects and Stopping of Swift Point Charges Vol. 151*. [S.l.]: Springer, 2006. Citado na página 29.
- SNOW, T. P.; MCCALL, B. J. Diffuse atomic and molecular clouds. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, Annual Reviews, v. 44, p. 367–414, 2006. Citado na página 15.
- STONE, E.; MINER, E. Voyager 2 encounter with the saturnian system. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 215, n. 4532, p. 499–504, 1982. Citado na página 17.
- STRAZZULLA, G. Chemistry of ice induced by bombardment with energetic charged particles. In: *Solar System Ices*. [S.l.]: Springer, 1998. p. 281–301. Citado na página 18.
- THEULÉ, P. et al. Hydrogenation of solid hydrogen cyanide hcn and methanimine CH₂NH at low temperature. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 534, p. A64, 2011. Citado na página 44.
- TIELENS, A.; HAGEN, W. Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles. *Astronomy and Astrophysics*, v. 114, p. 245–260, 1982. Citado na página 16.
- TOKAR, R. et al. The interaction of the atmosphere of Enceladus with Saturn's plasma. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 311, n. 5766, p. 1409–1412, 2006. Citado na página 21.
- VANDERMEY, N.; PACZKOWSKI, B. The Cassini-Huygens mission overview. In: *SpaceOps 2006 Conference*. [S.l.: s.n.], 2006. p. 5502. Citado na página 17.
- VASCONCELOS, F. A. et al. Ion irradiation of pure and amorphous CH₄ ice relevant for astrophysical environments. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 20, p. 12845–12856, 2017. Citado na página 51.
- VASCONCELOS, F. A. et al. Radiolysis of N₂-rich astrophysical ice by swift oxygen ions: implication for space weathering of outer Solar System bodies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 35, p. 24154–24165, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 51.

- VASCONCELOS, 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*, IOP Publishing, v. 850, n. 2, p. 174, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 56.
- VIDALI, G. et al. The formation of interstellar molecules via reactions on dust grain surfaces. *Faraday discussions*, Royal Society of Chemistry, v. 133, p. 125–135, 2006. Citado na página 15.
- WADA, A.; MOCHIZUKI, N.; HIRAOKA, K. Methanol formation from electron-irradiated mixed H₂O/CH₄ ice at 10 K. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 644, n. 1, p. 300, 2006. Citado na página 15.
- WAITE, J. et al. Liquid water on Enceladus from observations of ammonia and 40 Ar in the plume. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 460, n. 7254, p. 487, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 18, 66 e 67.
- WAITE, J. H. et al. Cassini ion and neutral mass spectrometer: Enceladus plume composition and structure. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 311, n. 5766, p. 1419–1422, 2006. Citado na página 67.
- WANG, F. et al. Core molecular orbital contribution to N₂O isomerization as studied using theoretical electron momentum spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 57, n. 1, p. 9–15, 2001. Citado na página 44.
- WATSON, W.; SALPETER, E. On the abundances of interstellar molecules. *The Astrophysical Journal*, v. 175, p. 659, 1972. Citado na página 72.
- WESTLEY, M.; BARATTA, G.; BARAGIOLA, R. Density and index of refraction of water ice films vapor deposited at low temperatures. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 108, n. 8, p. 3321–3326, 1998. Citado na página 32.
- XUE-YANG, L. V. *Irradiation de glaces d'intérêt astrophysique par des ions lourds*. Tese (Doutorado) — Université de Caen Basse-Normandie, Caen, France, 2013. Citado na página 25.
- YOUNG, D. et al. Composition and dynamics of plasma in Saturn's magnetosphere. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 307, n. 5713, p. 1262–1266, 2005. Citado na página 21.
- ZIEGLER, J. F. The stopping and range of ions in solids. In: *Ion Implantation Science and Technology (Second Edition)*. [S.l.]: Elsevier, 1988. p. 3–61. Citado na página 29.
- ZIEGLER, J. F.; ZIEGLER, M. D.; BIRSACK, J. P. Srim—the stopping and range of ions in matter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 268, n. 11-12, p. 1818–1823, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 29.