

## 3 Resultados

### 3.1. Gelo de H<sub>2</sub>O

#### 3.1.1. Introdução

A substância água é uma das espécies mais abundantes em nuvens moleculares, sendo observada tanto na fase gasosa quanto na fase sólida que recobre grãos de poeira. Na fase sólida, a água é a espécie que compõe os gelos em diferentes ambientes astrofísicos com abundâncias da ordem de  $10^{-4}$  em relação ao H<sub>2</sub> gasoso (a molécula mais abundante nas nuvens moleculares) (Öberg et al. 2008). A abundância de água condensada pode ser devida a processos outros que a condensação direta da fase gasosa. Resultados de experimentos realizados em laboratório mostraram que H<sub>2</sub>O pode ser formada nas superfícies frias dos grãos de silicato pela hidrogenação de O, O<sub>2</sub> ou O<sub>3</sub> (Ioppolo et al 2008). Na fase gasosa, a formação de H<sub>2</sub>O por reações químicas é eficiente somente em temperaturas superiores a 300 K (Charnley 1997), o que reduz a sua abundância para aproximadamente  $10^{-7}$  em relação ao H<sub>2</sub> em nuvens frias do meio interestelar (Bergin et al. 1995). Abundâncias maiores podem ser encontradas em regiões onde haja campos de radiação UV intensos, sugerindo um importante mecanismo de dessorção não-térmico (*sputtering*) do gelo (Melnick & Bergin 2005). A partição da água nas fases sólida e gasosa é de extrema importância pois tem grande impacto nas reações químicas responsáveis pela formação de moléculas mais complexas (van Dishoeck 2006).

Na última década, o interesse pela radiólise e fotólise de gelo de água aplicadas à astrofísica ganhou força com a descoberta de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na superfície de Europa (um dos satélites de Júpiter) pela sonda Galileu (Carlson et al. 1999). A fotólise de gelo d'água foi estudada em laboratório por Gerakines et al. (1996) que identificou os principais foto-produtos da água, entre

eles peróxido de hidrogênio,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Eles analisaram as evoluções temporais desses produtos e propuseram possíveis reações químicas de formação, mas não foram capazes de medir a seção de choque de destruição da  $\text{H}_2\text{O}$  devido a dificuldades com a condensação extra de  $\text{H}_2\text{O}$  proveniente do gás residual.

As aplicações astrofísicas da radiólise da água foram estudadas em laboratório por diversos autores (Moore & Hudson 2000; Baragiola et al. 2004; Gomis et al. 2004; Collado et al. 2004). Moore & Hudson (2000) irradiaram gelo de  $\text{H}_2\text{O}$ , condensado a 16 K e a 80 K, com prótons de 800 keV de energia; Moléculas  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram identificadas nos espectros de infravermelho do experimento realizado a 16 K. Entretanto, a substância peróxido de hidrogênio foi observada nos espectros de infravermelho de água pura com temperaturas de aproximadamente 80 K nos experimentos realizados por Baragiola et al. (2004) e Gomis et al. (2004b) com prótons de 100 e 30 keV de energia, respectivamente. Essa diferença é atribuída à forte dependência que a formação do peróxido de hidrogênio tem com a taxa de perda de energia do projétil, que é de aproximadamente 2,5 – 3 vezes menor para prótons com 800 keV de energia em relação aos prótons de 30 – 100 keV (Baragiola et al. 2004). Além disso, um efeito adicional, que está de acordo com os resultados citados, é a dependência da densidade de energia depositada no gelo com a velocidade do projétil. A mesma energia transferida por projéteis com altas velocidades é depositada em volumes maiores do que aqueles que recebem energia depositada por projéteis de baixa velocidade: maiores densidades de energia são obtidas por projéteis mais lentos.

Recentemente, gelo de  $\text{H}_2\text{O}$  condensado a 80 K e irradiado com íons pesados ( $\text{N}^+$  de 0,85 MeV e  $\text{Ba}^{15+}$  de 65 MeV) por espectrometria de massa (Collado et al. 2004); diversos íons como  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{HO}_2^-$ , clusters de série  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$  e  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{OH}^-$  foram identificados nos espectros. O pico correspondente à massa do íon  $\text{H}_2\text{O}_2^-$  ( $m = 34$  u) está presente nos espectros de íon negativos, porém foi atribuído como o primeiro membro da série  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}^-$  e que pode ser um isômero do  $\text{H}_2\text{O}_2^-$ . A molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ionizada é instável e portanto poderia ser dissociada durante as análises com espectrômetros de massa, embora a detecção do íon  $\text{HO}_2^-$  seja um indicativo da formação de peróxido de hidrogênio no gelo.

### 3.1.1.1. Cristalografia do gelo de H<sub>2</sub>O

A pressão e a temperatura de condensação do vapor d'água são os fatores que determinam a fase cristalográfica da água (Figura 3.1). Se a água for condensada sobre uma superfície com temperatura superior a 190 K, o gelo formado possuirá estrutura cristalina hexagonal (Baragiola et al. 2008). Entre 135 – 190 K, o gelo formado apresenta estrutura cúbica que se transforma em hexagonal quando aquecido a temperaturas superiores a 160 K. Condensado à temperatura abaixo de 130 K, o gelo apresenta estrutura amorfa que, por sua vez, se converte em cúbica para temperaturas acima de 125 K. Uma característica do gelo amorfo é o seu alto grau de porosidade, importante na absorção e no aprisionamento de gases. Quando o gelo é condensado a temperaturas abaixo de 60 K, sua capacidade de adsorver gases é maior do que quando ele é condensado a temperaturas superiores, indicando um gelo mais poroso quando condensado a baixas temperaturas (Baragiola et al. 2003).

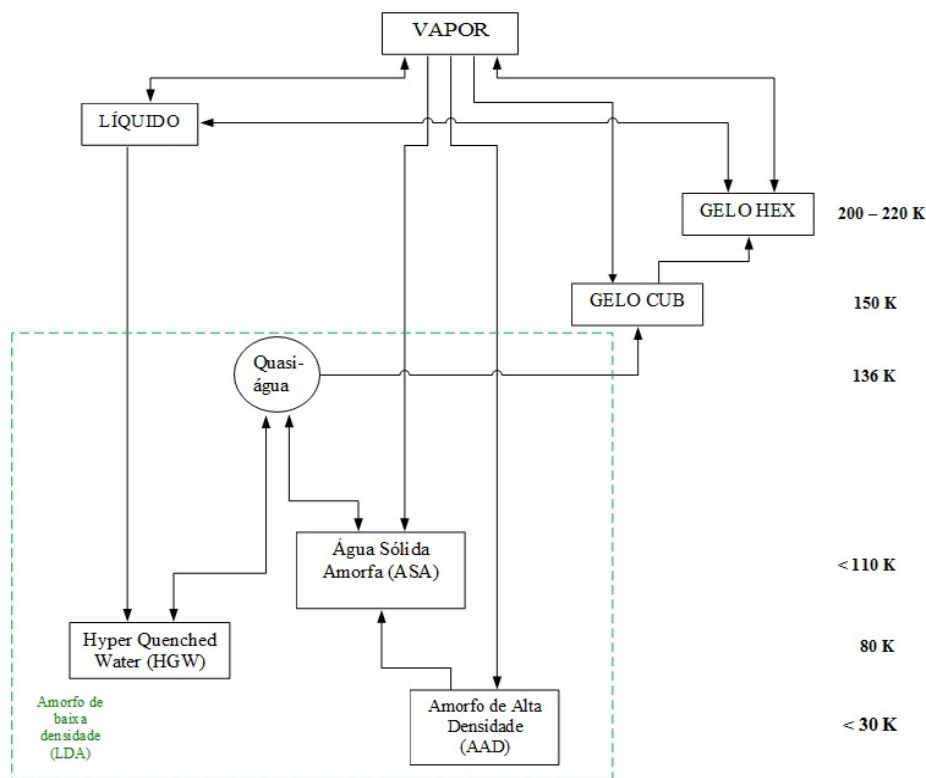


Figura 3.1 – Diagrama contendo as diferentes fases do gelo de H<sub>2</sub>O.

### 3.1.2. Resultados

Nos experimentos do presente trabalho, formou-se gelo de água a partir da condensação de vapor d'água sobre o substrato resfriado a duas temperaturas diferentes 13 K e a 144 K. Em ambos experimentos, a dosagem de gás na câmara de análise foi controlada pela pressão na pré-câmara (aproximadamente 10 mbar). Após 6 – 7 minutos de dosagem a variação de pressão na pré-câmara foi de 0,4 mbar e a pressão na câmara de análise durante a dosagem variou de  $1,6 - 2,2 \times 10^8$  mbar. A quantidade de moléculas condensadas no substrato é dada pela densidade de coluna destas moléculas no gelo (número de moléculas por  $\text{cm}^2$ ; ver apêndice B) e seu valor é calculado medindo-se as áreas das bandas nos espectros de infravermelho (equação B.5). As densidades de coluna dos gelos de  $\text{H}_2\text{O}$  condensados a 13 K e a 144 K foram calculadas utilizando a banda espectral principal em  $3250 \text{ cm}^{-1}$  e os valores encontrados foram  $N_0 = 1,5 \times 10^{18}$  moléculas/ $\text{cm}^2$  e  $2,7 \times 10^{18}$  moléculas/ $\text{cm}^2$ , respectivamente. Estes valores de densidade de coluna são equivalentes a gelos de  $\text{H}_2\text{O}$  com espessuras de  $0,45 \mu\text{m}$  e  $0,81 \mu\text{m}$ , respectivamente.

O fluxo de íons primários empregado foi de  $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  e após 4 horas de irradiação a fluência total foi de  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Nas figuras 3.2 e 3.3 são mostrados os espectros de infravermelho do gelo de água a 13 K e 144 K, respectivamente, antes e após serem irradiados pelas fluências (F) indicadas nas figuras. Observa-se que os espectros de infravermelho do gelo d'água não apresentam grandes alterações com a irradiação, onde a formação e a evolução do peróxido de hidrogênio podem ser observadas juntamente com aquelas de CO e de  $\text{CO}_2$  provenientes do gás residual. A diferença na forma do pico de absorção principal da água está relacionada com a estrutura cristalina do gelo formado. O vapor d'água condensado a 144 K forma um gelo com estrutura cúbica, representado pela mudança de forma do pico de absorbância principal. Com a irradiação, o gelo cristalino se amorfiza tornando a forma desse pico mais alargada como representado na figura 3.2.

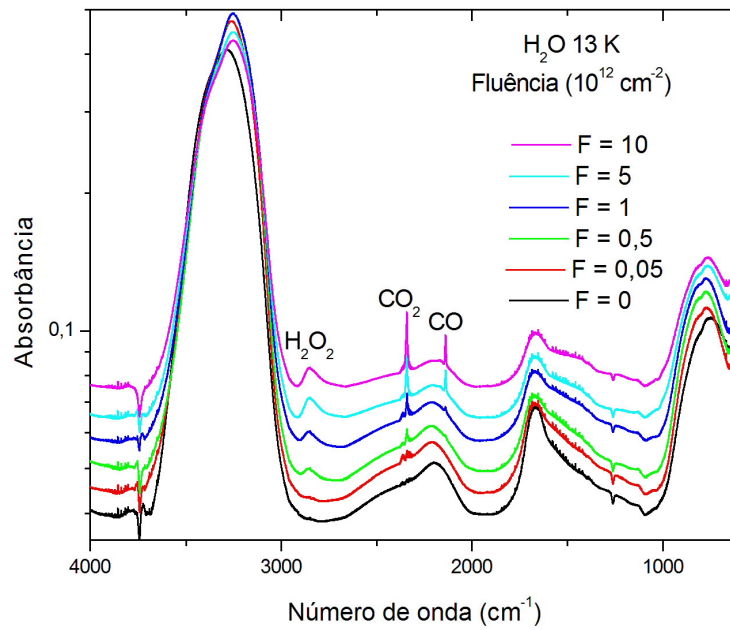


Figura 3.2 - Espectros de infravermelho da água condensada a 13 K (gelo amorfo) em função da fluência de íons de Ni de 50 MeV.

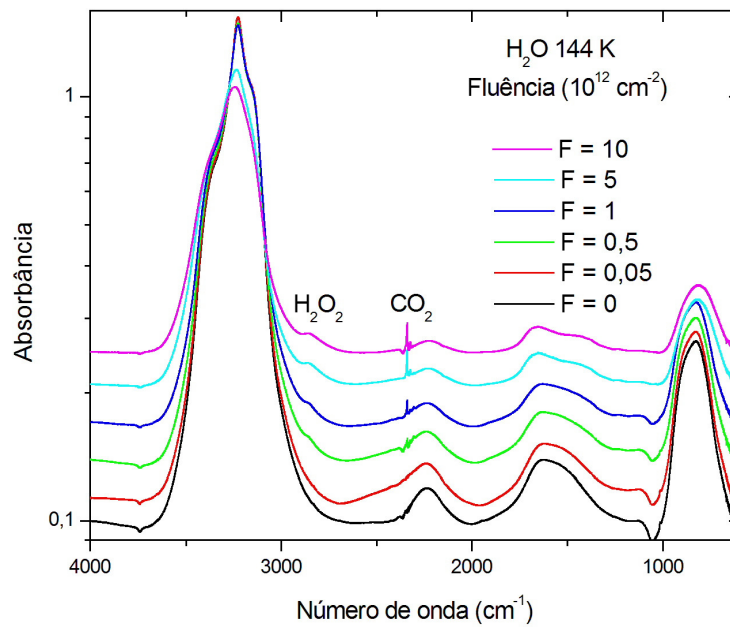


Figura 3.3 - Espectros de infravermelho da água condensada a 144 K (gelo cristalino) em função da fluência de íons de Ni de 50 MeV.

Na figura 3.4 é mostrada a variação do número de onda da banda principal de absorção infravermelha do gelo de água sob irradiação de íons de  $^{58}\text{Ni}^{13+}$  de 50 MeV. As posições dos picos deslocam-se em direção ao número de onda de  $3250\text{ cm}^{-1}$ , independentemente da estrutura cristalina inicial do gelo; a variação apresentada pelo pico do gelo amorfo foi maior do que a do gelo cristalino. Este efeito observado é interpretado como uma evidência da amorfização de um gelo cristalino e a uma cristalização de um gelo amorfo induzidas pela irradiação (Leto & Baratta 2003). Quando um gelo amorfo é irradiado, o aumento da temperatura local induz a cristalização em pequena escala. Como a mudança da fase amorfa para a fase cristalina é irreversível termicamente, a fração de gelo que apresenta estrutura cristalina tende a aumentar com a irradiação. Moore & Hudson (1992) mostraram que, quando um gelo cristalino é irradiado, a passagem do íon pela estrutura cristalina do gelo gera uma desordem local que induz a sua amorfização. Como as posições dos picos estão diretamente relacionadas com a estrutura do gelo, é razoável supor que os picos tenderão a uma posição que represente o equilíbrio entre as estruturas amorfa e cristalina.

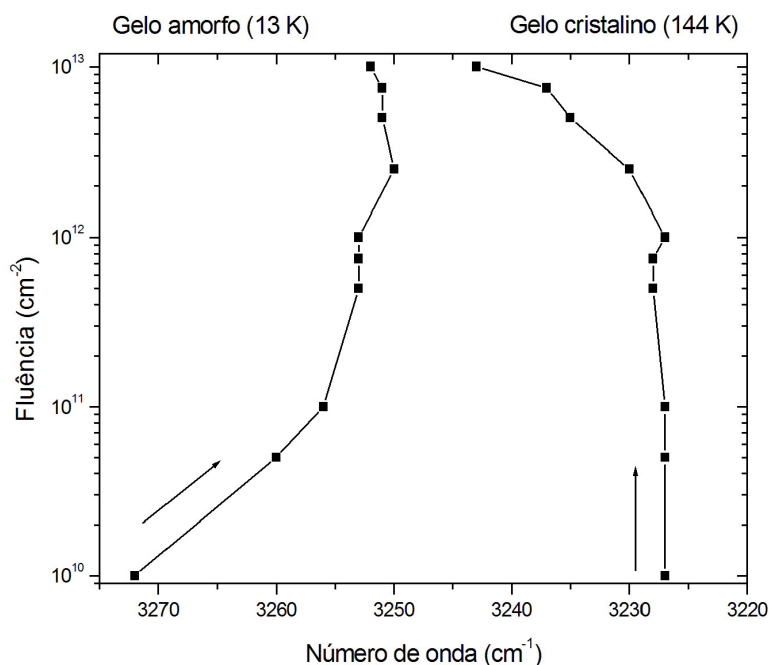


Figura 3.4 - Posição do máximo da banda principal de absorção do gelo de H<sub>2</sub>O em função da fluência de íons de Ni de 50 MeV.

### 3.1.2.1.

#### **Análise quantitativa das seções de choque do gelo de H<sub>2</sub>O irradiado**

Como discutido no capítulo 1, além da mudança de estrutura do gelo tratada na seção anterior, a dessorção de moléculas da superfície e a síntese de novas moléculas são os principais efeitos induzidos pela interação íon-sólido. Os dois efeitos são discutidos e equacionados no apêndice A. As principais informações extraídas das interações íon-sólido utilizando o infravermelho como técnica de análise são: i) o rendimento de dessorção ( $Y$ ), ii) a seção de choque de destruição ( $\sigma_d$ ) da molécula que compõe o gelo e iii) as seções de choque de formação ( $\sigma_f$ ) das moléculas novas sintetizadas. Para se obter tais informações é necessário medir a evolução da densidade de coluna do gelo com a fluência do feixe de íons incidente.

As figuras 3.5 e 3.6 apresentam as densidades de coluna dos gelos de água, medidas a partir da área da banda  $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$ , em função da fluência de irradiação com íons de  $\text{Ni}^{13+}$  de 50 MeV para gelos formados a 13 K e 144 K, respectivamente. As densidades de coluna foram calculadas utilizando a absorvância integrada ( $A$ ), obtida por Allamandola et al. (1988) ( $A = 2,0 \times 10^{-16} \text{ cm/molécula}$ ; equação B5). No início da irradiação ( $F < 1 \times 10^{11} \text{ íons/cm}^2$ ), o gelo condensado a 13 K apresentou um aumento aparente da sua densidade de coluna de aproximadamente 7%. Leto & Baratta (2003) mostraram que a absorvância integrada do gelo d'água aumenta 10% para valores de fluência baixos; este mesmo comportamento foi observado por Gomis et al. (2004) em gelos d'água condensados à 16 K e 77 K irradiados com íons de  $\text{He}^+$  de 200 keV e  $\text{Ar}^{2+}$  de 400 keV em fluências de até  $1 \times 10^{14} \text{ íons/cm}^2$ .

Para obter os valores de seção de choque de destruição e o rendimento de dessorção do gelo a 13 K, os dados da água foram ajustados utilizando a equação A4 do Apêndice A para valores de fluência maiores do que  $1 \times 10^{11} \text{ íons/cm}^2$  a fim de evitar a região onde a absorvância integrada varia de maneira indesejada. O valor obtido para a seção de choque de destruição foi de  $1,1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$  e para o rendimento de dessorção foi de  $-1,3 \times 10^5 \text{ moléculas/impacto}$ . O valor negativo do rendimento de dessorção indica que houve condensação persistente de água do

gás residual sobre o alvo. Tal condensação adicional foi caracterizada pela equação A6, que fornece como resultado a diferença  $Y - L$ , onde  $Y$  representa o rendimento de desorção do gelo e  $L$  é a taxa de condensação do gás residual.

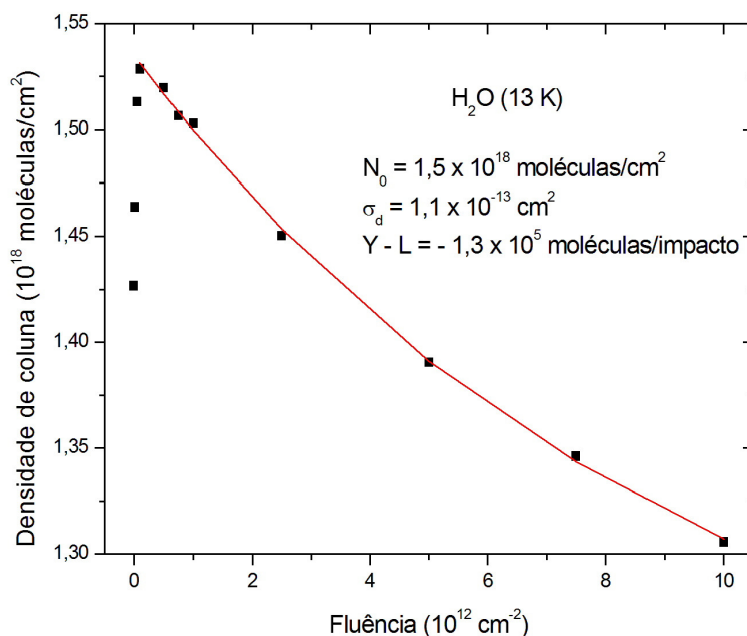


Figura 3.5 – Densidade de coluna do gelo de  $\text{H}_2\text{O}$  (13 K) em função da fluência de irradiação com íons de  $\text{Ni}^{13+}$  de 50 MeV. A linha sólida representa o ajuste dos dados obtido com a equação A4 (Apêndice A). Os parâmetros obtidos pelo ajuste são a seção de choque de destruição da água ( $\sigma_d$ ) e a diferença entre o *sputtering yield* e a taxa de condensação do gás residual ( $Y - L$ ). A densidade de coluna inicial ( $N_0$ ) é obtida diretamente do espectro infravermelho do gelo irradiado com  $1 \times 10^{11}$  íons/ $\text{cm}^2$ .



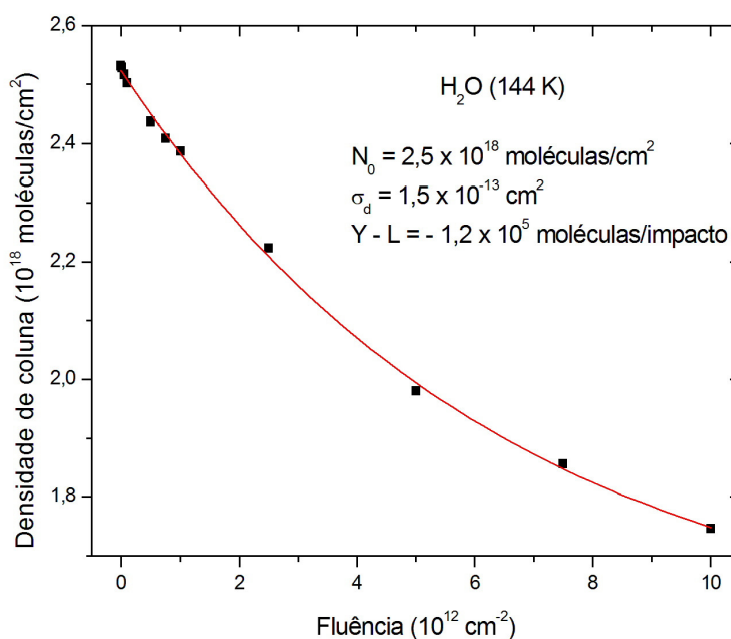


Figura 3.6 – Densidade de coluna do gelo de H<sub>2</sub>O (144 K) em função da fluência de irradiação com íons de Ni<sup>13+</sup> de 50 MeV. A linha sólida representa o ajuste dos dados obtido com a equação A6 (Apêndice A).

Leto & Baratta (2003) mostraram que a área da banda  $3250 \text{ cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho do gelo cristalino condensado a 150 K e resfriado a 16 K é 36 % maior do que a de um gelo amorfo condensado a 16 K com a mesma densidade de coluna. Este resultado mostra que, para um gelo cristalino, a absorvância integrada é de  $2,7 \times 10^{-16} \text{ cm/molécula}$ . Supondo que a variação da absorvância integrada com a irradiação seja dada pela expressão

$$A = A_a + \Delta A [1 - \exp(-\sigma_A F)] \quad \text{eq. 3.1}$$

onde  $A_a = 2 \times 10^{-16} \text{ cm/molécula}$  é a absorvância integrada do gelo amorfo (Allamandola et al. 1988),  $\Delta A = 0,7 \times 10^{-16} \text{ cm/molécula}$  é a diferença entre as absorvâncias integradas do gelo cristalino e a do gelo amorfo e  $\sigma_A = 1,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$  é um parâmetro que tem unidades de seção de choque e que está relacionada com a taxa de variação da absorvância integrada. O valor de  $\sigma_A$  foi obtido de modo que o aumento de A em  $F = 1 \times 10^{11} \text{ íons/cm}^2$  fosse 70% do valor de  $\Delta A$ ,

uma vez que a estrutura do gelo amorfo varia rapidamente no início da irradiação (figura 3.4).

A figura 3.7 apresenta a variação da densidade de coluna com a irradiação após correção da absorvância integrada. Dois regimes são propostos para o comportamento da densidade de coluna: o primeiro, observado para fluências até  $1 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> e o segundo para fluências maiores. A taxa de variação da densidade de coluna no primeiro regime é maior do que a do segundo e é o resultado da mudança da absorvância integrada provocada pela mudança na estrutura do gelo. A densidade de coluna no primeiro regime foi ajustada por uma função exponencial decrescente, correspondendo à seção de choque de  $6,8 \times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>. No segundo regime, a absorvância integrada é constante e toda variação da densidade de coluna é produzida pela destruição de moléculas de água no interior do gelo, *sputtering* da superfície e a condensação adicional do gás residual. O ajuste da equação A6 forneceu valores semelhantes aqueles obtidos antes da correção.

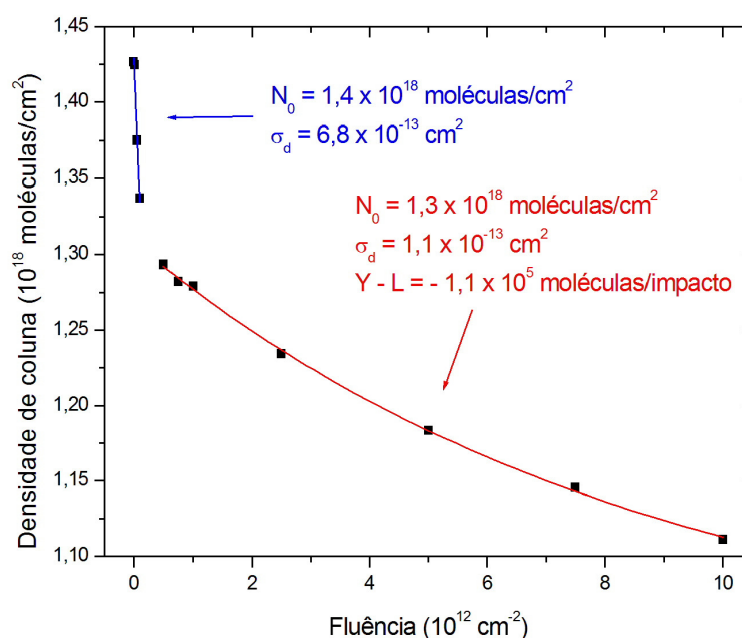


Figura 3.7 – Densidade de coluna do gelo de H<sub>2</sub>O (13 K) bombardeado por Ni<sup>13+</sup> de 50 MeV, após a correção da absorvância integrada em função da fluência. A linha azul representa o ajuste feito com a função exponencial decrescente  $y = y_0 \exp(-\sigma_d F)$ .

Não foi observado aumento aparente da densidade de coluna na irradiação do gelo condensado a 144 K. A figura 3.4 mostra que a posição do máximo da banda principal da água no espectro de infravermelho do gelo a 144 K praticamente não se desloca quando  $F < 1 \times 10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup>. Este efeito sugere que o processo de amorfização do gelo cristalino é mais lento do que o processo de cristalização do gelo amorfo e, portanto, é razoável supor que a absorvância integrada da banda variou somente no final da irradiação. Como para valores de fluência altos existem outros processos capazes de interferir significativamente na variação da densidade de coluna, a absorvância integrada da banda ( $2,7 \times 10^{-16}$  cm/molécula) foi considerada constante ao longo de toda irradiação. A seção de choque obtida foi 36% maior do que a obtida no gelo a 13 K.

A condensação de água do gás residual em ambos os experimentos impediu a medição do rendimento de dessorção. No entanto, pode-se estimá-lo a partir de trabalhos feitos em outros laboratórios onde o rendimento apresentou uma dependência quadrática com a taxa de perda de energia do íon incidente no regime eletrônico (Brown et al. 1982). Extrapolando as curvas obtidas por esses autores para o valor de perda de energia do Ni<sup>13+</sup> de 50 MeV em gelo de água,  $S_e = 1,5 \times 10^3$  eV/(10<sup>15</sup> moléculas/cm<sup>2</sup>), a ordem de grandeza do rendimento de dessorção é de 10<sup>4</sup> moléculas/impacto (Figura 3.8). Como o valor obtido para a diferença Y – L é uma ordem de grandeza maior, deduz-se que a deposição do gás residual em nossa medida foi da ordem de 10<sup>5</sup> moléculas/impacto.

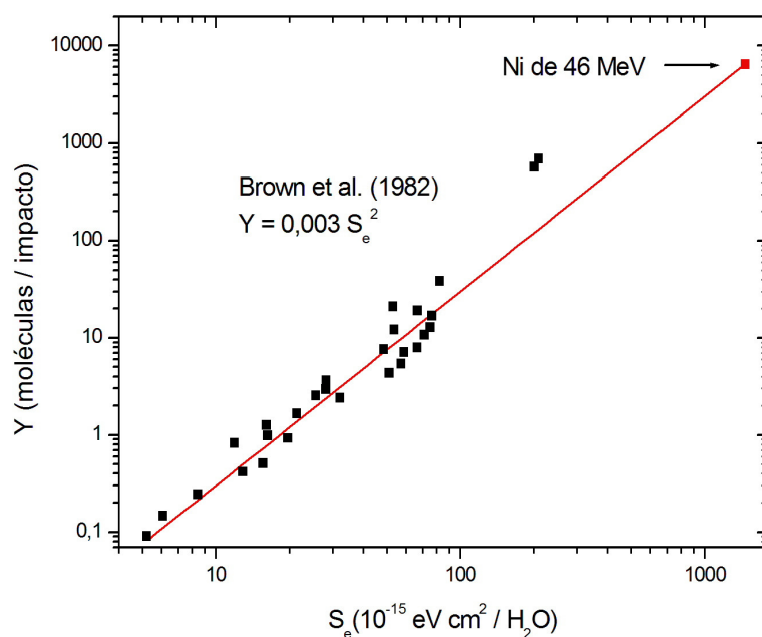


Figura 3.8 – Extrapolação da função obtida pelos dados de Brown et al. (1982) para o valor de stopping power eletrônico do Ni em H<sub>2</sub>O ( $S_e = 1,5 \times 10^{-12}$  eV cm<sup>2</sup> / H<sub>2</sub>O).

### 3.1.2.2.

#### Síntese de novas espécies moleculares induzida pela irradiação: a formação do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

As figuras 3.9 e 3.10 apresentam os espectros de infravermelho, na região de 3060 cm<sup>-1</sup> a 2500 cm<sup>-1</sup>, do gelo d'água depositado a 13 K e 144 K, respectivamente, irradiados com íons de Ni<sup>13+</sup> de 50 MeV de energia. A nova banda que aparece em aproximadamente 2850 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao modo de vibração  $(\nu_2 + \nu_6)/2\nu_6$  da ligação OH da molécula H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Moore & Hudson 2000). A densidade de coluna do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi obtida utilizando a absorvância integrada da banda 2850 cm<sup>-1</sup> obtida por Moore & Hudson (2000), onde  $A(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,7 \times 10^{-17}$  cm/molécula.

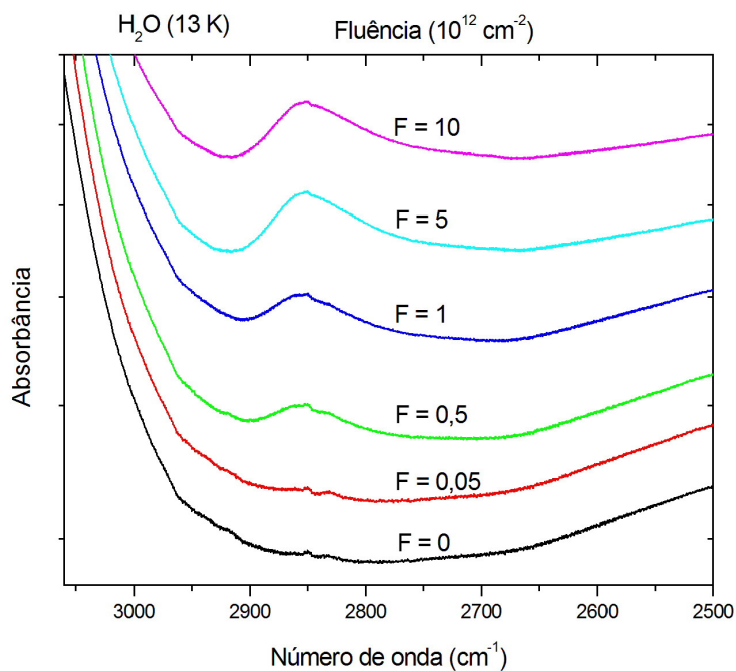


Figura 3.9 – Evolução dos espectros de infravermelho do gelo de água na região entre  $3060\text{ cm}^{-1}$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$  durante a irradiação por íon de  $\text{Ni}^{13+}$  de 50 MeV.

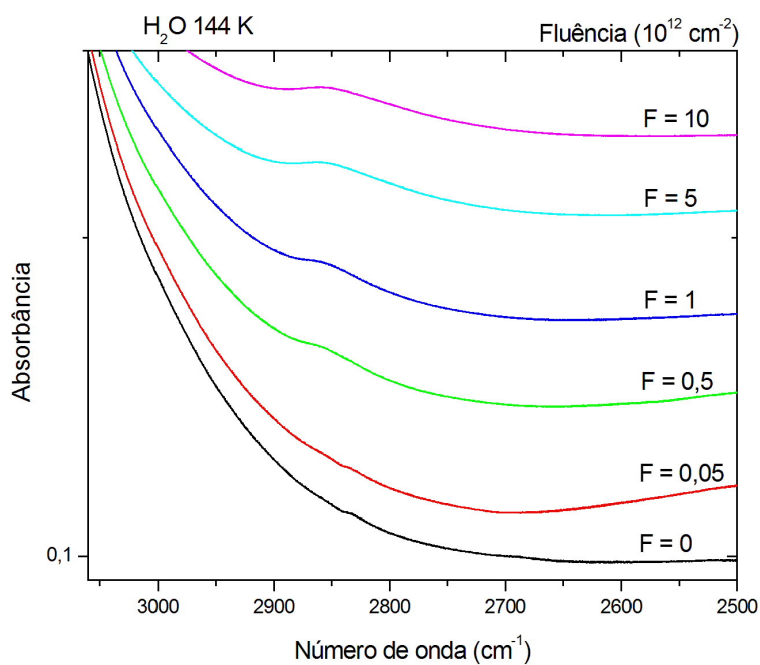


Figura 3.10 – Evolução dos espectros de infravermelho do gelo de água na região entre  $3060\text{ cm}^{-1}$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$  durante a irradiação por íons de  $\text{Ni}^{13+}$  de 50 MeV.

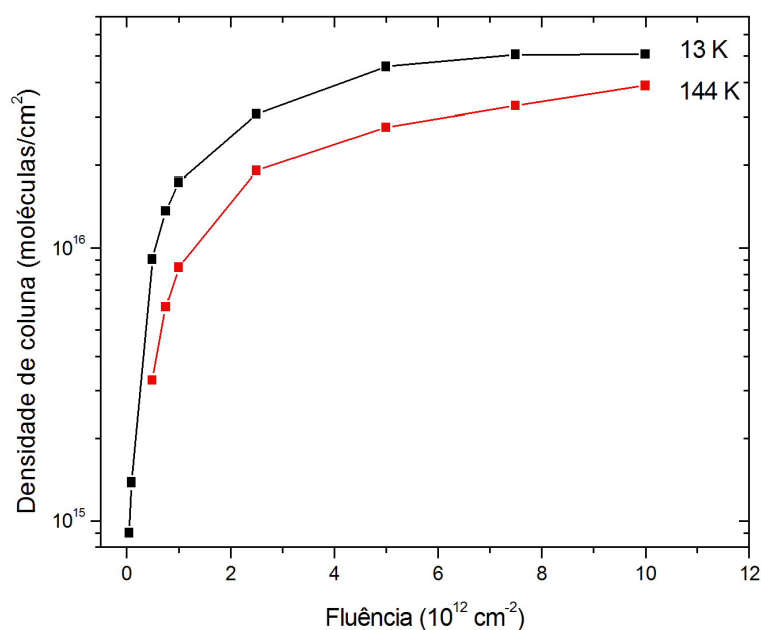
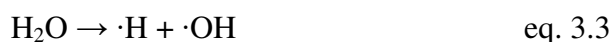


Figura 3.11 – Densidade de coluna do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em função da fluência de íons de Ni<sup>13+</sup>.

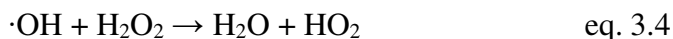
A figura 3.11 apresenta a variação da densidade de coluna do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em função da fluência do feixe de íon de Ni<sup>13+</sup> para os dois experimentos realizados, ou seja, H<sub>2</sub>O a 13 K e a 144 K. A quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produzido é maior a 13 K do que a 144 K, mesmo que sua densidade de coluna seja normalizada pela densidade de coluna inicial de H<sub>2</sub>O. Resultados similares também foram obtidos em outros trabalhos como o de Gomis et al. (2004), no qual gelos d'água a 16 e 77 K foram bombardeados por íons de H<sup>+</sup>, He<sup>+</sup> e Ar<sup>2+</sup> e o de Moore & Hudson (2000) quando gelos com temperaturas próximas ao de Gomis et al. (2004) foram irradiados com prótons de 800 keV. Uma possível explicação para estes resultados está numa alteração do ponto de equilíbrio entre a formação e a destruição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Uma das mais importantes vias de formação do peróxido de hidrogênio é a reação entre dois radicais de ·OH:



que são produtos da radiólise da água



Porém, os radicais  $\cdot\text{OH}$  também podem destruir a molécula do peróxido de hidrogênio, através da reação



Os radicais  $\cdot\text{OH}$  podem participar de duas outras reações, ambas envolvendo hidrogênio atômico, relacionadas com a produção de água:



e



Uma das possíveis explicações para a baixa produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 144 K é a de que, nessa temperatura, a reação entre o radical  $\cdot\text{OH}$  e as moléculas de peróxido de hidrogênio é mais eficiente do que a 13 K. Outra possibilidade é que a quantidade de hidrogênio molecular “aprisionado” no gelo seja maior a 13 K do que a 144 K, reduzindo a quantidade de  $\cdot\text{OH}$  via equação 3.6. Como à temperatura de 144 K o  $\text{H}_2$  tem maior mobilidade para escapar do gelo, uma quantidade maior de  $\cdot\text{OH}$  estará disponível para reagir com o peróxido de hidrogênio via equação 3.4.

Uma reação alternativa àquelas descritas acima é a reação onde o peróxido de hidrogênio captura elétrons livres liberados na ionização das moléculas de água. Como o regime de transferência de energia é predominantemente eletrônico, um grande número de ionizações ocorre no gelo aumentando a abundância de elétrons livres. Um elétron livre pode ser capturado por moléculas de peróxido de hidrogênio, dissociando-as:



Uma vez que as ionizações ocorrem com mais facilidade quanto maior for a temperatura, o aumento de elétrons livres faz com que a equação 3.7 seja um

importante mecanismo de redução da abundância de peróxido de hidrogênio no gelo a 144 K. Moore & Hudson et al. (2000) analisaram a importância da equação 3.7 realizando experimentos onde a água foi condensada com CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O a 80 K. Essas moléculas são eficientes em capturar os elétrons livres diminuindo sua abundância no gelo. Eles observaram que o peróxido de hidrogênio é facilmente observado em gelos de H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O+N<sub>2</sub>O irradiados a 80 K, possivelmente devido à captura de elétrons pelo CO<sub>2</sub> ou pelo N<sub>2</sub>O, impedindo a destruição do peróxido de hidrogênio. Não é possível definir apenas com estes dados qual mecanismo é o mais importante na destruição do peróxido de hidrogênio em temperatura mais alta.

Gomis et al. (2004) encontraram uma relação entre a proporção máxima de peróxido de hidrogênio produzido em relação à quantidade inicial de H<sub>2</sub>O e o número atômico do projétil. As figuras 3.12 e 3.13 apresentam a razão H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O em função da fluência para as irradiações dos gelos à 13 K e 144 K, respectivamente. As linhas tracejadas representam os valores máximos obtidos por Gomis et al. (2004b), onde as temperaturas foram de 16 K e 77 K. Em ambos os casos, a produção máxima de peróxido de hidrogênio nos gelos d'água irradiados com Ni ficou abaixo da produção observada nos experimentos que utilizaram feixes de Ar. Este resultado pode ser devido aos diferentes valores de absorvância integrada utilizados neste trabalho e no de Gomis et al. (2004b).



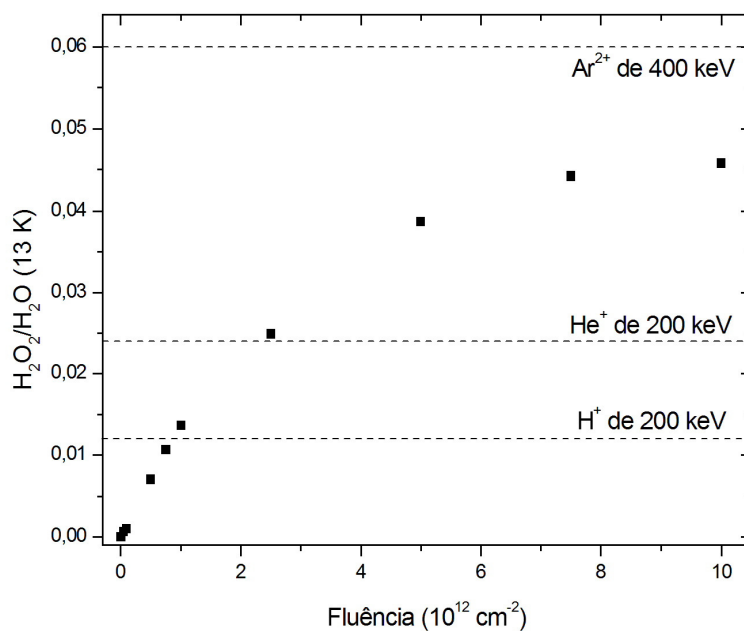


Figura 3.12 – Os pontos representam a razão  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  em função da fluência do feixe de íons de  $\text{Ni}^{13+}$ . As linhas tracejadas representam os valores máximos descritos na literatura à temperatura de 16 K (Gomis et al. 2004).

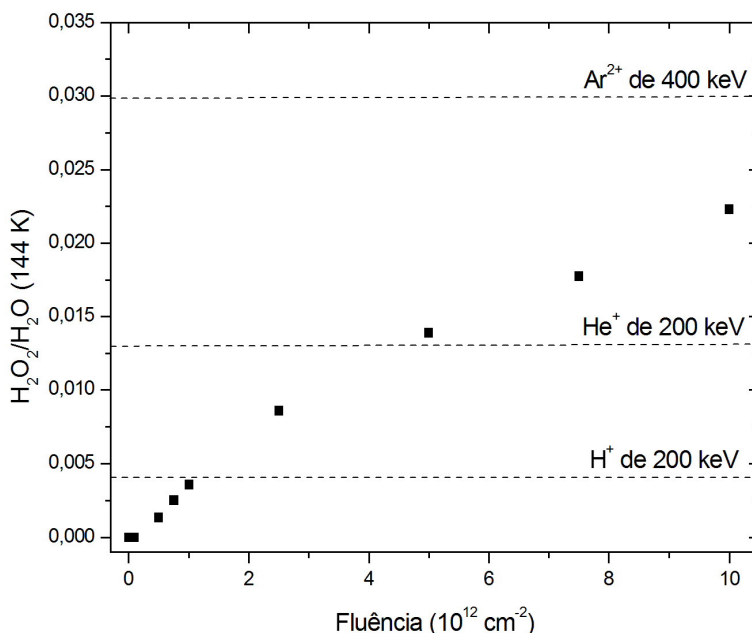


Figura 3.13 – Razão  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  em função da fluência do feixe de íons de  $\text{Ni}^{13+}$ . As linhas tracejadas representam os valores máximos obtidos na literatura à temperatura de 77 K (Gomis et al. 2004).

O número de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presentes no gelo em função da fluência do feixe de íons é dado pelo equilíbrio entre seus mecanismos de formação e de destruição. A variação da densidade de coluna do peróxido de hidrogênio em função da fluência de feixe de íons foi ajustada utilizando a equação A9, cujos parâmetros livres são as seções de choque de formação  $\sigma_{f2}$  e de destruição  $\sigma_{d2}$  (figuras 3.14 e 3.15). As tabelas 3.1 e 3.2 mostram os valores das seções de choque de formação e de destruição do peróxido de hidrogênio obtidos neste trabalho e em outros da literatura (Gomis et al. 2004).

### 3.1.3. Conclusões

Dos três efeitos principais induzidos na interação íon-sólido, apenas o rendimento de dessorção não pôde ser medido na irradiação de gelos de água por íons de Ni com 50 MeV de energia. A condensação do vapor d'água presente no gás residual é um dos problemas a ser resolvido em experimentos envolvendo gelos de água.

A mudança de estrutura do gelo com a irradiação foi observada pela variação da forma da banda no espectro de infravermelho do gelo de água. Tanto o gelo amorfo quanto o cristalino evoluem para uma estrutura comum e intermediária com a irradiação. Novos experimentos são necessários para se determinar essa “estrutura de equilíbrio” e os parâmetros físicos que a caracterizam. A variação da absorvância integrada com a fluência de irradiação é um efeito que está relacionado com a mudança de estrutura do gelo e precisa ser melhor estudado para se determinarem as densidades de coluna com mais precisão.

O peróxido de hidrogênio foi a única molécula sintetizada pela irradiação observada no espectro de infravermelho. Mesmo a densidade de coluna inicial do gelo da água a 144 K sendo maior do que a de 13 K, a abundância de  $\text{H}_2\text{O}_2$  formado a 13 K é maior do que a 144 K. Este resultado também foi observado por outros autores que sugeriram algumas reações químicas para explicar tal fenômeno (Gomis et al. 2004, 2004b). No experimento corrente não foi possível determinar qual dos mecanismos é o mais importante.

A seção de choque de destruição da água em gelo irradiado com íons de  $^{58}\text{Ni}^{13+}$  com 50 MeV de energia é de  $1,1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ . Não é do conhecimento do autor outros trabalhos que tenham medido a seção de choque de gelo de água utilizando diferentes feixes de íons. A falta desta medida se deve, em parte, ao problema da condensação de vapor d'água do gás residual.

As seções de choque de destruição e de formação do peróxido de hidrogênio sintetizado neste experimento foram de  $3,1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$  e  $1,35 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ , respectivamente. A comparação destes valores com aqueles medidos com outros feixes mostra a dependência dos processos químicos com o aumento da taxa de perda de energia do projétil.

Tabela 3.1 – Seções de choque de destruição e de formação do peróxido de hidrogênio, a 13 K, obtidas neste trabalho e na literatura (Gomis et al. 2004, 2004b). As razões máximas  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  e os stopping powers eletrônico ( $S_e$ ) e nuclear ( $S_n$ ) também são mostrados.

<i>Ion</i>	$\sigma_d$ ( $10^{-15}$ $\text{cm}^2$ )	$\sigma_f$ ( $10^{-15}$ $\text{cm}^2$ )	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ Máximo (%)	$v^2$ (keV/u)	$S_e$ ( $10^{15}$ eV $\text{cm}^2/\text{molécula}$ )	$S_n$ ( $10^{15}$ eV $\text{cm}^2/\text{molécula}$ )
H <sup>+</sup>	9	0,099	1,2	200	20,5	0,025
H <sup>+</sup>	5,7	0,012	0,22	30	22,1	0,12
He <sup>+</sup>	13	0,29	2,4	50	48,9	0,32
C <sup>+</sup>	7,6	0,13	1,7	2,5	26,6	17,7
N <sup>+</sup>	8,5	0,14	1,6	2,1	28,3	24,4
O <sup>+</sup>	13,5	0,20	1,5	1,9	26,5	31,6
Ar <sup>2+</sup>	3,8	0,115	6	10	92,5	50,9
Ar <sup>+</sup>	7,2	0,16	2,2	0,75	30	119,6
Ni <sup>13+</sup>	310	13,5	4,6	860	1564	4,6

Tabela 3.2 - Seções de choque de destruição e de formação do peróxido de hidrogênio a 144 K (neste trabalho) e a 77 K (Gomis et al. 2004, 2004b). As razões máximas  $H_2O_2/H_2O$  também são mostradas.

<i>Ion</i>	$\sigma_d (10^{-15} \text{ cm}^2)$	$\sigma_f (10^{-15} \text{ cm}^2)$	$H_2O_2/H_2O$ Máximo (%)
H <sup>+</sup>	16	0,056	0,4
H <sup>+</sup>	2,9	0,011	0,38
He <sup>+</sup>	30	0,38	1,3
C <sup>+</sup>	8,6	0,19	2,2
N <sup>+</sup>	5	0,07	1,4
O <sup>+</sup>	2,8	0,11	4
Ar <sup>2+</sup>	9,5	0,26	3
Ar <sup>+</sup>	4,2	0,086	2
Ni <sup>13+</sup>	80	3,5	2,2

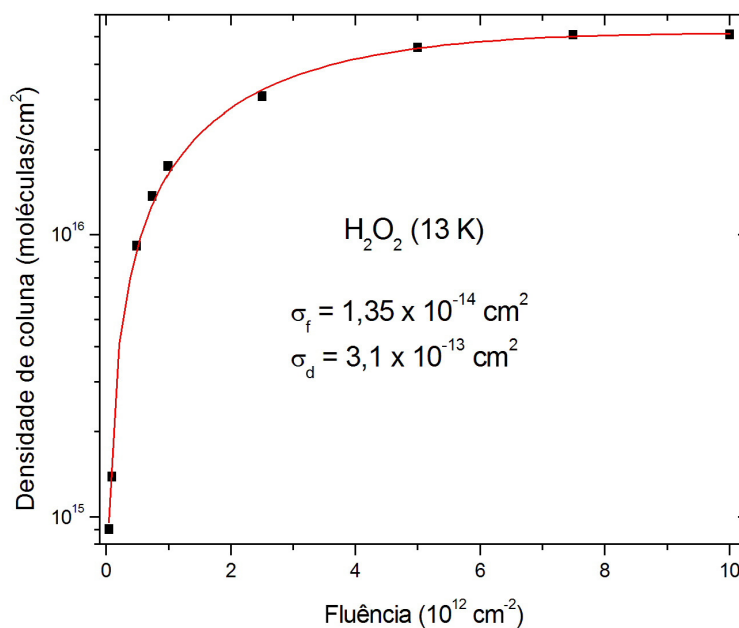


Figura 3.14 – Ajuste pela equação A9 dos dados da densidade de coluna do peróxido de hidrogênio em função da fluência de íons de Ni<sup>13+</sup> sobre o gelo de água a 13 K.

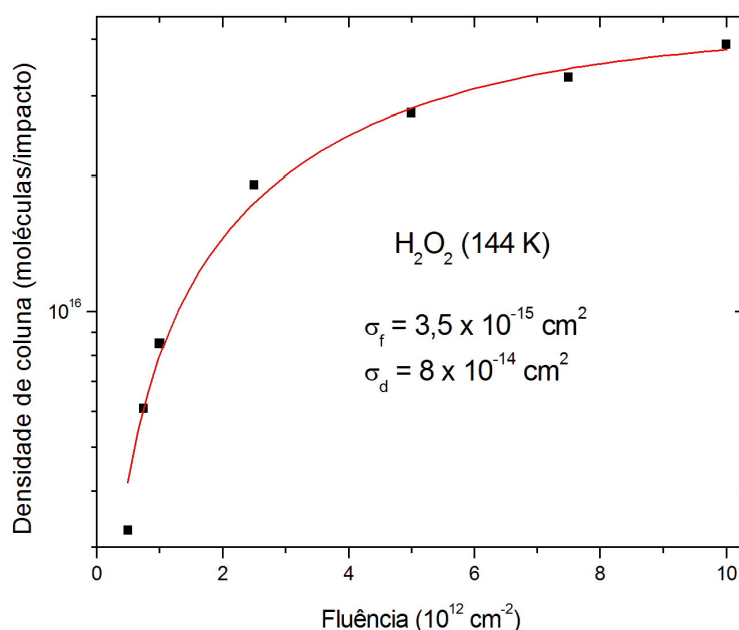


Figura 3.15 - Ajuste pela equação A9 dos dados da densidade de coluna do peróxido de hidrogênio em função da fluência de íons de  $Ni^{13+}$  sobre o gelo de água a 144 K.

## 3.2. Gelo de CO

### 3.2.1. Introdução

O monóxido de carbono é uma molécula abundante no meio interestelar tendo sido observada tanto na fase gasosa quanto na fase sólida condensada nas superfícies de grãos de poeira. Sinais dessa molécula são observados em quase todas as direções de nuvens moleculares densas e em discos protoplanetários. Dentro dessas regiões, a intensidade do campo de radiação UV das estrelas chega bastante atenuado e, desse modo, a temperatura pode ser tão baixa quanto 10 K, aumentando a abundância de CO condensado na superfície dos grãos. Ao contrário, próximo à periferia das nuvens, o intenso campo de radiação estelar impede a condensação de CO e a maior parte encontra-se no estado gasoso. A proporção de CO entre as fases sólida e gasosa também varia de acordo com o objeto astronômico observado (Mitchell et al. 1988; McFadzean et al. 1989;

Whittet et al. 1989). De acordo com esses trabalhos, de 1 a 30% do CO existente nessas regiões encontra-se na fase sólida.

Espectros de infravermelho de diferentes nuvens moleculares da Galáxia mostraram a existência de duas formas distintas de gelo de CO: i) o gelo puro de CO ou misturado com moléculas apolares (moléculas que não apresentam um momento dipolar permanente, como O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>); ii) o gelo em que moléculas de CO encontram-se dentro de uma matriz composta de moléculas que apresentam momentos dipolar elevados (como, por exemplo, H<sub>2</sub>O; Eiroa & Hodapp 1989; Kerr et al. 1991, 1993). Essa distinção dos gelos de CO corrobora o modelo de estrutura em camadas dos mantos de gelo, onde as camadas mais internas seriam formadas pelas substâncias menos voláteis (Kerr et al. 1993).

Já se investigou em diversos experimentos realizados em laboratório a participação das moléculas de CO em reações químicas induzidas por diferentes tipos de irradiação. Tais trabalhos mostraram que, quando uma camada de gelo de CO é exposta a uma radiação ionizante, certas espécies químicas são formadas, como os agregados de carbono e longas cadeias de óxido de carbono (Gerakines & Moore 2001; Trottier et al. 2004; Palumbo et al. 2008; Loeffler et al. 2005; Jamieson et al. 2006; Farenzena et al. 2006).

Na literatura são descritos dois processos como possíveis responsáveis pela dissociação da molécula de CO: a dissociação direta e a dissociação indireta. A prevalência de um sobre o outro depende do tipo da radiação ionizante e da energia cinética da partícula que atravessa o gelo. Na dissociação direta a molécula de CO é decomposta em um átomo de carbono e um de oxigênio. Para que ocorra dissociação, a partícula deverá transferir quantidade de energia igual ou superior à energia de dissociação da molécula, que nesse caso vale 11,1 eV (Reddy et al. 2003). Em uma colisão com pequeno parâmetro de impacto, um íon de Ni com 50 MeV ou com 537 MeV transfere facilmente esta energia para as moléculas de CO. No caso da irradiação por fótons com 10 eV ou colisões com parâmetros de impacto maiores, a molécula de CO não será dissociada diretamente e sim através da reação entre uma molécula excitada pela passagem do projétil (CO<sup>\*</sup>) com uma molécula de CO da vizinhança que se encontra no

estado fundamental. O resultado dessa reação é a formação de  $\text{CO}_2$  e de átomos de carbono:  $\text{CO}^* + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ . A principal diferença entre as duas dissociações é a liberação de átomos de oxigênio no primeiro caso. Como os átomos de carbono e de oxigênio isolados não são detectados pela espectrometria infravermelha, a principal evidência de que a dissociação direta está ocorrendo na irradiação com íons de Ni é a observação da molécula de ozônio nos espectros de infravermelho ( $1041 \text{ cm}^{-1}$ , figura 3.16). Isso porque a abundância de átomos de oxigênio no gelo é alta e a barreira de energia para formar  $\text{O}_2$  ou  $\text{O}_3$  é pequena (Jamieson et al. 2006).

Experimentos de espectrometria de massa como técnica de análise da irradiação do gelo de CO por íons pesados e rápidos (Farenzena et al. 2006), mostraram que íons de carbono e oxigênio são abundantes na radiólise do CO. Este resultado, em conjunto com aqueles descritos acima, reforçam a hipótese de que a dissociação direta do CO é o processo predominante na irradiação com íons pesados.

### 3.2.2. Resultados

No presente trabalho, gelos de CO foram condensados a 13 K com densidades de coluna diferentes e irradiados por íons de Ni com energias diferentes:  $^{58}\text{Ni}^{13+}$  de 50 MeV e  $^{64}\text{Ni}^{24+}$  de 537 MeV. As densidades de coluna foram medidas utilizando a banda espectral principal do isotópomo  $^{13}\text{CO}$  em  $\sim 2092 \text{ cm}^{-1}$ . As densidades de coluna foram então calculadas considerando a proporção isotópica do carbono existente na natureza ( $^{12}\text{C}/^{13}\text{C} \cong 90$ ). No experimento onde o gelo foi irradiado com projéteis de 50 MeV, a densidade de coluna inicial do gelo foi de  $1,6 \times 10^{18}$  moléculas/ $\text{cm}^2$ . No caso dos projéteis com 537 MeV, duas espessuras diferentes de gelo foram irradiados:  $5,8 \times 10^{17}$  moléculas/ $\text{cm}^2$  e  $1,04 \times 10^{18}$  moléculas/ $\text{cm}^2$ . Os valores de densidade de coluna são equivalentes a gelos de CO com espessuras de 0,93  $\mu\text{m}$ , 0,34  $\mu\text{m}$  e 0,61  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Em todos os casos, o fluxo de íons empregado foi de  $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  e após 4 horas de irradiação a fluência total foi de  $1,1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ .

### 3.2.2.1.

#### Identificação dos produtos da radiólise do gelo de CO

A figura 3.16 mostra os espectros de infravermelho do gelo de CO na faixa de número de onda de  $2450\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , antes e depois da irradiação. A observação das linhas de absorção em  $2039\text{ cm}^{-1}$  e  $1950\text{ cm}^{-1}$  produzidas pelo trímero de carbono ( $\text{C}_3$ ) e hexâmero de carbono ( $\text{C}_6$ ) indica evidência adicional da carbonização que ocorre na irradiação do CO. Quando a fluência de irradiação atinge  $5 \times 10^{12}$  partículas/ $\text{cm}^2$ , surge uma linha de absorção no espectro infravermelho em  $2074\text{ cm}^{-1}$ . Este número de onda está associado ao aglomerado de carbono  $\text{C}_{10}$  (Freivogel et al. 1997); porém a confirmação da síntese desta molécula durante a irradiação exige novos experimentos de espectrometria no infravermelho.

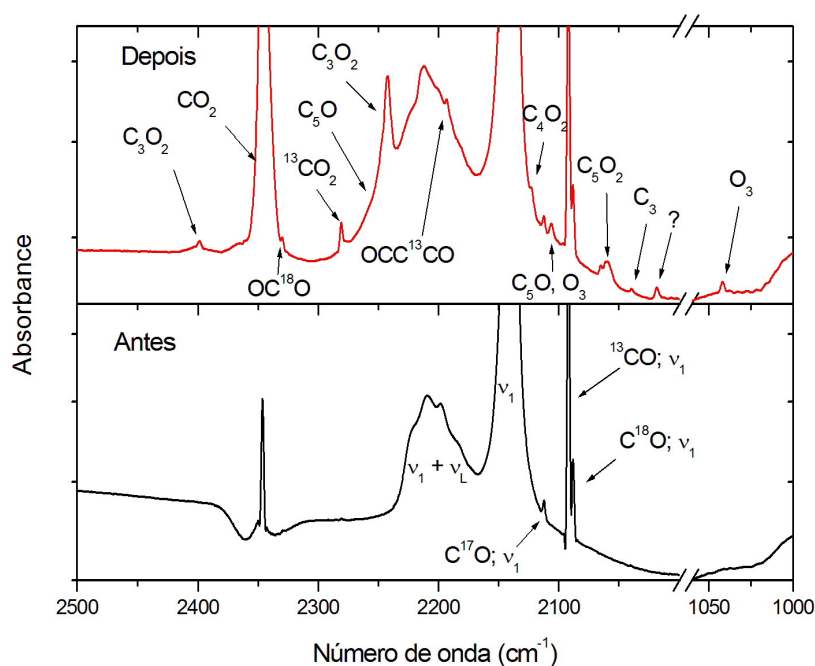


Figura 3.16 – Espectros de infravermelho do CO condensado a 13 K antes (abaixo) e depois (acima) da irradiação com feixe de  $\text{Ni}^{13+}$ .

Diversas espécies moleculares são formadas pela irradiação do gelo de CO por íons de Ni. Dentre as moléculas detectáveis pela espectrometria no infravermelho, as de  $\text{CO}_2$  são as mais abundantes na radiólise do CO (figura 3.17). Elas são facilmente identificadas pela linha  $\nu_3$  em aproximadamente  $2340\text{ cm}^{-1}$ . A



figura 3.16 mostra uma pequena contaminação de  $\text{CO}_2$  ( $N \approx 2 \times 10^{14}$  moléculas/ $\text{cm}^2$ ) presente no gelo antes dele ser irradiado. Vários trabalhos na literatura mostram que  $\text{CO}_2$  é formado quando  $\text{CO}$  é irradiado, seja por fótons, íons ou elétrons (Trotier & Brooks 2004; Loeffler et al. 2005; Jamieson et al. 2006). O  $\text{CO}_2$  pode ser formado na reação de  $\text{CO}$  com um átomo de oxigênio ou da reação entre duas moléculas de  $\text{CO}$  como descrita acima. Na figura 3.15 também está presente a linha  $\nu_3$  em  $2281 \text{ cm}^{-1}$  referente ao isotópomo  $^{13}\text{CO}_2$  (Gerakines et al. 1995).

O dióxido de tricarbonylo ( $\text{C}_3\text{O}_2$ ) é identificado nos espectros de infravermelho por três linhas de absorção: a intensa linha  $\nu_3$  em  $2242 \text{ cm}^{-1}$ ; a linha  $\nu_2 + \nu_4$  em  $2399 \text{ cm}^{-1}$  e a linha  $\nu_1$  em  $2193 \text{ cm}^{-1}$  referente ao isotópomo  $\text{OCC}^{13}\text{CO}$  (figura 3.16). O  $\text{C}_3\text{O}_2$  é um óxido de carbono formado por duas moléculas de  $\text{CO}$  ligadas por um átomo de carbono. Sua estrutura linear e simétrica ( $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ) dificulta a sua detecção na fase gasosa. O dióxido de tricarbonylo ainda não foi detectado no meio interestelar, porém espera-se que ele possa ser identificado em regiões onde a abundância de  $\text{CO}$  seja maior. Os resultados deste experimento mostram que, assim como ocorre quando gelo de  $\text{CO}$  é irradiado por fótons, elétrons e íons leves, os íons pesados dos raios cósmicos também contribuem para a formação do  $\text{C}_3\text{O}_2$ .

Uma das possíveis reações responsáveis pela formação do  $\text{C}_3\text{O}_2$  é a reação entre monóxido de dicarbonylo ( $\text{C}_2\text{O}$ ) e  $\text{CO}$ . A molécula  $\text{C}_2\text{O}$  é identificada nos espectros de infravermelho pela linha de absorção em  $1988 \text{ cm}^{-1}$ . Apesar de sua reação de formação simples ( $\text{C} + \text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{O}$ ), o monóxido de dicarbonylo apresenta uma das menores abundâncias entre as moléculas detectadas no infravermelho (figura 3.16). Isso sugere que o  $\text{C}_2\text{O}$  pode intermediar a formação de moléculas mais complexas como o monóxido de tricarbonylo ( $\text{C}_3\text{O}$ ) ou o  $\text{C}_3\text{O}_2$ . A formação do  $\text{C}_3\text{O}$  é observada neste experimento pelo surgimento de uma pequena banda espectral em  $2247 \text{ cm}^{-1}$ , sobreposta à linha intensa do  $\text{C}_3\text{O}_2$  centrada em  $2242 \text{ cm}^{-1}$ .

O monóxido de tetracarbonylo ( $\text{C}_4\text{O}$ ) foi identificado neste experimento pela linha de absorção em  $1915 \text{ cm}^{-1}$ . Uma de suas possíveis reações de formação envolve  $\text{C}_3\text{O}$  e um átomo de carbono. Porém, a reação mais provável é aquela que

envolve a molécula mais abundante do gelo, neste caso o CO. Assim, o  $C_4O$  pode ser formado pela combinação do  $C_3$  com o monóxido de carbono.

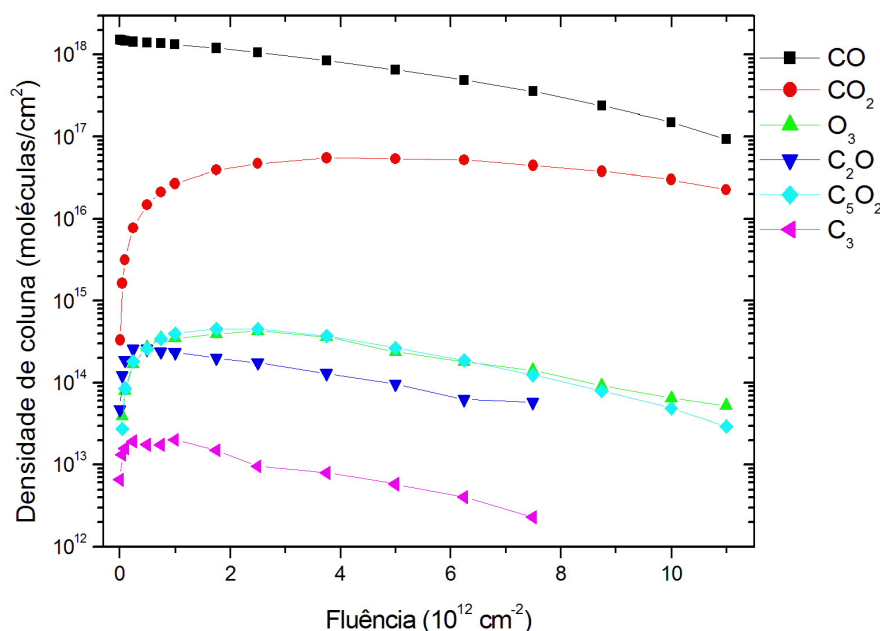


Figura 3.17 – Variação das densidades de coluna das moléculas principais observadas nos espectros de infravermelho do gelo de CO irradiado com íons de  $58\text{Ni}^{11+}$  de 50 MeV de energia

Observou-se também a formação de moléculas mais complexas durante a radiólise do gelo de CO por feixe de Ni. Uma pequena estrutura na asa de frequência menor da linha do CO ( $2138 \text{ cm}^{-1}$ ; figura 3.16, depois da irradiação) foi identificada como  $C_4O_2$ . Supondo que as espécies moleculares mais abundantes participem das reações de síntese, CO e  $C_3O$  podem reagir para formar  $C_4O_2$ . A molécula  $C_5O_2$  foi identificada em  $2060 \text{ cm}^{-1}$  e a reação provável para formá-la envolve  $C_4O$  e CO. Sobreposta à asa de frequência maior da linha de absorção do  $C_5O_2$  encontra-se uma linha não identificada.

De uma maneira geral, a radiólise do gelo de CO por íons pesados e rápidos (especificamente Ni de 50 MeV e 537 MeV) produz as mesmas espécies de moléculas que as produzidas pela radiólise por íons leves, pela fotólise e pela eletrólise de CO. É razoável supor que as reações químicas responsáveis pela

formação das moléculas mais complexas sejam aquelas em que esteja envolvida a espécie mais abundante do gelo. Na tabela 3.3 estão identificadas, por comparação com dados da literatura, todas as linhas de absorção presentes nos espectros de infravermelho do gelo de CO antes e depois da irradiação por íons de Ni de 50 MeV e 537 MeV.

Tabela 3.3 – Produtos da radiólise do gelo de CO induzida por íons de Ni de 50 MeV e 537 MeV, identificados por comparação com dados da literatura.

$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Molécula	Vibração	Referências
4694			
4252	CO	2v <sub>1</sub>	Jamieson et al. (2006)
3707	CO <sub>2</sub>	v <sub>1</sub> + v <sub>3</sub>	Gerakines et al. (1995)
3602	CO <sub>2</sub>		
3070	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	v <sub>2</sub> + v <sub>3</sub>	Gerakines & Moore (2001)
2399	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	v <sub>2</sub> + v <sub>4</sub>	Gerakines & Moore (2001)
2346	CO <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>	Shimanouchi (1972)
2330	OC <sup>18</sup> O	v <sub>3</sub>	Jamieson et al. (2006)
2281	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>	Shimanouchi (1972)
2257	C <sub>5</sub> O		Dibben et al. (2000)
2247	C <sub>3</sub> O	v <sub>1</sub>	Jamieson et al. (2006)
2242	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>	Gerakines & Moore (2001)
2209	CO	v <sub>1</sub> + v <sub>L</sub>	Jamieson et al. (2006)
2193	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	v <sub>1</sub>	Jamieson et al. (2006)
2139	CO	v <sub>1</sub>	Jiang et al. (1975)
2123	C <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	v <sub>2</sub>	Jamieson et al. (2006)
2112	C <sup>17</sup> O	v <sub>1</sub>	Jamieson et al. (2006)
2107	C <sub>5</sub> O O <sub>3</sub>	v <sub>2</sub> v <sub>1</sub> + v <sub>3</sub>	Jamieson et al. (2006); Bennet & Kaiser (2005)
2092	<sup>13</sup> CO	v <sub>1</sub>	Gerakines et al. (1995)
2088	C <sup>18</sup> O	v <sub>1</sub>	Jamieson et al. (2006)
2074			
2071			
2070			

2065			
2060	C <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>	Palumbo et al. (2008)
2039	C <sub>3</sub>	v <sub>3</sub>	Cermak et al. (1998)
2019			
1989	C <sub>2</sub> O	v <sub>1</sub>	Jamieson et al. (2006)
1950	C <sub>6</sub>		Trottier & Brooks (2004)
1915	C <sub>4</sub> O	v <sub>2</sub>	Jamieson et al. (2006)
1874			
1859			
1817	C <sub>5</sub> O	v <sub>3</sub>	Jamieson et al. (2006)
1303			
1041	O <sub>3</sub>		Bennett & Kaiser (2005)
879			
659	CO <sub>2</sub>	v <sub>2</sub>	

### 3.2.2.2.

#### **Análise quantitativa das seções de choque e do rendimento de dessorção do gelo de CO irradiado**

A irradiação de gelo de CO se enquadra no caso de um gelo de gás monomolecular condensado (1º caso tratado no apêndice); admitiu-se que esta molécula não seja regenerada durante a irradiação, ou seja,  $\sigma_d \gg \sigma_f$ . A seção de choque de destruição e o rendimento de dessorção do CO foram obtidos ajustando com a equação A4 os dados da variação da densidade de coluna do CO em função da fluência de íons incidentes (figura 3.18). Os experimentos realizados com íons de Ni a 537 MeV mostram que a seção de choque de destruição não depende da espessura (tabela 3.4). O mesmo não ocorre para gelos muito finos onde a influência do substrato e os produtos da radiólise devem ser considerados. Os valores médios da seção de choque de destruição e do rendimento de dessorção são  $3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  e  $Y = 5,85 \times 10^4$  moléculas/impacto, respectivamente. Esses valores são menores do que aqueles encontrados na irradiação com íons de 50 MeV uma vez que os íons de 537 MeV transferem menos energia para o gelo (ver Capítulo 2, Figura 2.1). Os valores de seção de choque de destruição e dessorção

obtidos com ajuste pela equação A4 nos três experimentos do CO são mostrados na tabela 3.4.

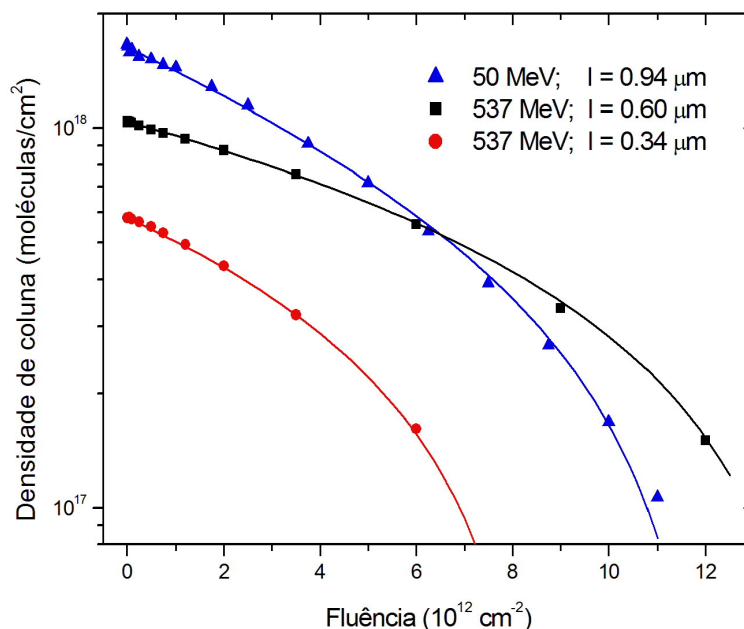


Figura 3.18 – Dados da densidade de coluna do CO irradiado com íons de Ni de 50 MeV e 537 MeV ajustados pela equação A4.

Tabela 3.4 – Valores de seção de choque de destruição ( $\sigma_d$ ) e de rendimentos de dessorção (Y) obtidos na irradiação de gelo de CO com íons de Ni de energia E e as densidades de coluna iniciais dos gelos (N) analisadas.

E (MeV)	N ( $10^{17}$ moléculas/cm <sup>2</sup> )	$\sigma_d$ ( $10^{-14}$ cm <sup>2</sup> )	Y ( $10^4$ moléculas/impacto)
50	16,3	$10,0 \pm 0,1$	$7 \pm 1$
537	5,8	$3,5 \pm 1,0$	$5,8 \pm 0,4$
537	10,4	$2,6 \pm 0,3$	$5,9 \pm 0,2$

### 3.2.2.3. Comparação com resultados da literatura

Na tabela 3.5 são comparados os valores de seção de choque e os rendimentos radioquímicos (G) obtidos neste trabalho com aqueles reportados na literatura. Observa-se que as seções de choque de destruição de CO por íons pesados são três ordens de grandeza superiores às correspondentes a CO

irradiado por prótons. As seções de choque obtidas em diferentes experimentos onde o gelo foi irradiado por fótons estão também presentes na tabela 3.5. Quando o CO é irradiado por fótons de baixa energia, a seção de choque  $\sigma_d$  é desprezível comparada com as obtidas por irradiação com íons. Uma maneira alternativa de comparar os efeitos produzidos por diferentes feixes de íons é através do rendimento radioquímico, que é definido como sendo o número de modificações estruturais produzido em um sólido por 100 eV de energia a ele transferida pelo projétil. Na prática, o rendimento  $G$  é calculado pela razão entre a taxa de destruição (seção de choque) e a taxa de energia transferida:

$$G = 100 \frac{\sigma_d}{S_e} \quad \text{eq. 3.8}$$

onde  $S_e$  é a taxa de perda de energia eletrônica em unidades de eV/( $10^{15}$  moléculas/cm<sup>2</sup>). Na tabela 3.5 estão os valores de  $G$  medidos neste experimento e outros descritos na literatura. No capítulo 4 estes valores serão aplicados ao meio astrofísico, levando-se em consideração as abundâncias dos íons no vento solar e nos raios cósmicos.

#### 3.2.2.4.

#### Rendimento de dessorção do gelo de CO

Brown et al. (1984) mediram o rendimento de dessorção do CO condensado a 10 K utilizando diferentes feixes e energias. O número de moléculas dessorvidas por impacto foi medido utilizando duas técnicas: i) RBS (Rutherford BackScattering), que mede a densidade de coluna do gelo, e ii) MS (espectrometria de massa) que mede as razões massa/carga dos íons ejetados na interação projétil-alvo. Utilizando feixes de elétrons, prótons e hélio com energias variando de 1 keV a 2 MeV, Brown e colaboradores mostraram que o rendimento de dessorção de gases condensados apresenta comportamento quadrático com a taxa de perda de energia eletrônica. Na figura 3.19 onde foi combinado o gráfico  $Y = f(S_e)$  obtido por Brown et al. (1984) com as medidas obtidas neste trabalho, pode-se observar que a relação continua válida para valores altos de taxa de perda de energia do projétil.

Tabela 3.5 – Em negrito, as seções de choque  $\sigma$  ( $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>) e os rendimentos radioquímicos G (moléculas/100 eV) das principais moléculas identificadas na irradiação de gelo de CO por íons de Ni. O sinal negativo representa a destruição da molécula.

Molécula	Projéteis	$\sigma_d$	$\sigma_f$	G	Referências
CO	<b><sup>58</sup>Ni<sup>13+</sup> 50 MeV</b>	<b>100</b>		<b>- 5,9</b>	<b>Seperuelo(2010)</b>
	<b><sup>64</sup>Ni<sup>24+</sup> 537 MeV</b>	<b>30</b>		<b>- 2,5</b>	<b>Seperuelo(2010)</b>
	H <sup>+</sup> (200 keV)	0,28		- 0,79	Loeffler (2005)
	v(10,2 eV)	0,0003			Loeffler (2005)
	v(> 6 eV)	< 10 <sup>-6</sup>			Cottin (2003)
	v(> 6 eV)	< 8x10 <sup>-5</sup>			Gerakines (1996)
CO <sub>2</sub>	<b><sup>58</sup>Ni<sup>13+</sup> 50 MeV</b>		<b>20</b>	<b>1,2</b>	<b>Seperuelo(2010)</b>
	<b><sup>64</sup>Ni<sup>24+</sup> 537 MeV</b>		<b>18</b>	<b>1,5</b>	<b>Seperuelo(2010)</b>
	H <sup>+</sup> (200 keV)		6	0,62	Loeffler (2005)
	H <sup>+</sup> (800 keV)			0,25	Gerakines (2001)
	v(10,2 eV)		0,017	0,59	Loeffler (2005)
	v(10,2 eV)			0,9	Gerakines (2001)
	v(> 6 eV)		1,3x10 <sup>-5</sup>		Gerakines (1996)
O <sub>3</sub>	<b><sup>58</sup>Ni<sup>13+</sup> 50 MeV</b>		<b>0,3</b>	<b>0,018</b>	<b>Seperuelo(2010)</b>
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<b><sup>58</sup>Ni<sup>13+</sup> 50 MeV</b>		<b>3</b>	<b>0,18</b>	<b>Seperuelo(2010)</b>
	<b><sup>64</sup>Ni<sup>24+</sup> 537 MeV</b>		<b>25</b>	<b>2,2</b>	<b>Seperuelo(2010)</b>
	H <sup>+</sup> (800 keV)			0,24	Gerakines (2001)
	v(10,2 eV)			0,014	Gerakines (2001)
C <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	<b><sup>58</sup>Ni<sup>13+</sup> 50 MeV</b>		<b>0,45</b>	<b>0,027</b>	<b>Seperuelo(2010)</b>
	<b><sup>64</sup>Ni<sup>24+</sup> 537 MeV</b>		<b>0,23</b>	<b>0,02</b>	<b>Seperuelo(2010)</b>
C <sub>2</sub> O	<b><sup>58</sup>Ni<sup>13+</sup> 50 MeV</b>		<b>2</b>	<b>0,12</b>	<b>Seperuelo(2010)</b>
C <sub>3</sub>	<b><sup>58</sup>Ni<sup>13+</sup> 50 MeV</b>		<b>0,15</b>	<b>0,0089</b>	<b>Seperuelo(2010)</b>

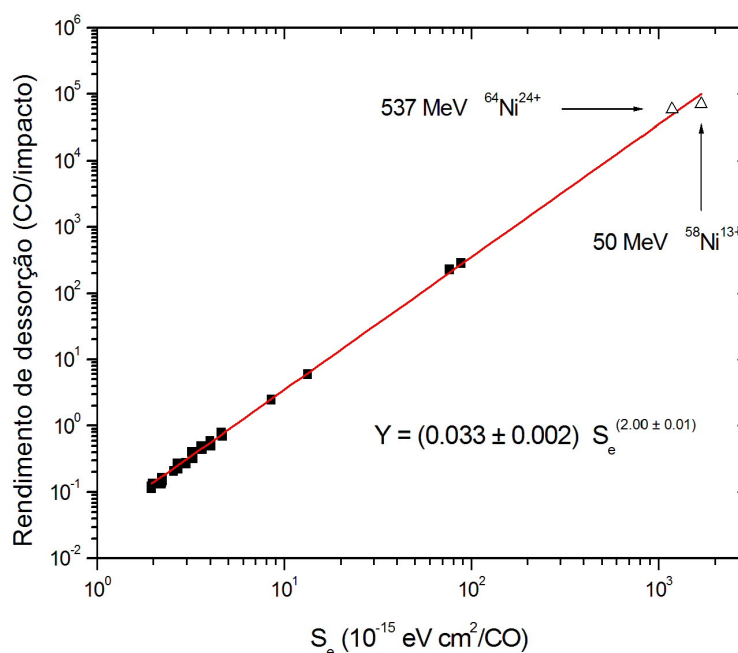


Figura 3.19 – Relação entre o rendimento de dessorção e o stopping power eletrônico. Os dois últimos pontos representam as medidas realizadas nos experimentos da irradiação do gelo de CO por íons de Ni. Os demais pontos e o ajuste dos dados foram obtidos por Brown et al. (1984). A relação  $Y = f(S_e)$  foi extrapolada para os valores de stopping power eletrônico utilizados neste trabalho.

### 3.2.2.5.

#### Síntese de novas espécies moleculares induzida pela irradiação

As espécies moleculares formadas na irradiação do gelo de CO e as possíveis reações que as produzem foram discutidas na seção 3.2.1. O fato de que todas as linhas de absorção nos espectros de infravermelho utilizadas para identificar as espécies formadas tenham desaparecido no final da irradiação sugere que as moléculas formadas foram continuamente destruídas ou dessorvidas ao longo do experimento. A abundância das moléculas formadas no gelo de CO pela irradiação com íons de Ni é descrita pela equação A8 quando  $F \rightarrow 0$  (Apêndice A, 3º. caso).

A figura 3.20 apresenta a variação da densidade de coluna com a fluência de íons de  $\text{Ni}^{13+}$  de 50 MeV. A razão entre o coeficiente angular da curva e a densidade de coluna inicial do gelo ( $N_{01}$ ) fornece a medida do  $\sigma_{12}$  (ver apêndice A, eq. A8) para a formação de  $\text{CO}_2$  a partir de gelo CO. As medidas de seção de



choque de formação para as principais moléculas formadas neste experimento e os respectivos rendimentos radioquímicos são mostrados em negrito na tabela 3.5. Valores de seção de choque de formação e de rendimentos radioquímicos encontrados na literatura, obtidos por diferentes feixes com diferentes energias, também foram incluídos para efeito de comparação; eles mostram que, apesar dos valores obtidos para a destruição do CO serem maiores, os valores de G para a formação de novas espécies moleculares são semelhantes àqueles onde foram utilizados feixes de prótons e fótons. A baixa eficiência do Ni na formação de novas espécies no gelo é algo ainda a ser investigado.

No experimento de Gerakines & Moore (2001), moléculas de  $C_3O_2$  foram condensadas a 13 K e irradiadas com um feixe de prótons de 200 keV. O valor do rendimento radioquímico de destruição, G, medido por eles foi de aproximadamente 4 moléculas/(100 eV), um valor relativamente alto quando comparado ao valor obtido para o CO irradiado com o mesmo feixe de prótons e a mesma energia (Loeffler et al. 2005).

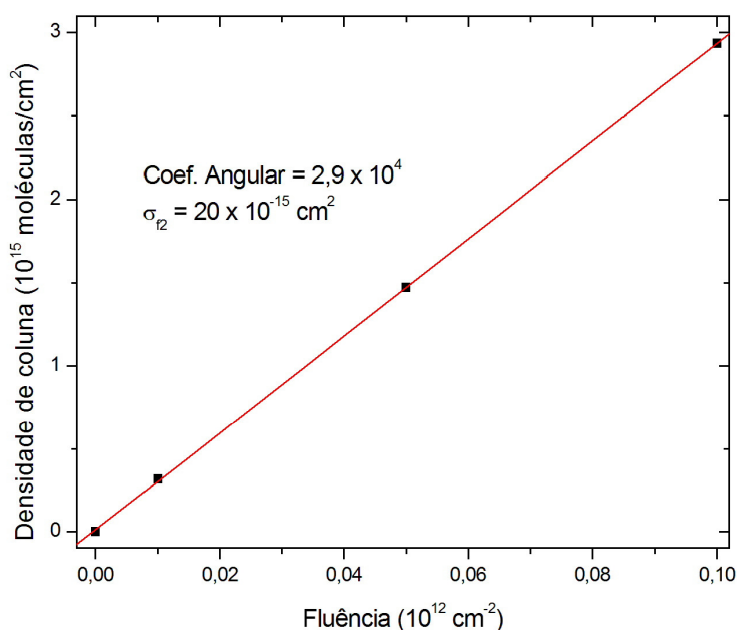


Figura 3.20 – Ajuste, feito com a equação A8, dos dados de densidade de coluna do  $CO_2$  formado no início da irradiação de gelo de CO por íons de Ni de 50 MeV.

### 3.2.3. Conclusões

A irradiação de gelo de CO com íons de  $^{58}\text{Ni}^{13+}$  e  $^{64}\text{Ni}^{24+}$  produziu um grande número de espécies moleculares, entre elas óxidos de carbono e cadeias de carbono. Basicamente, as mesmas moléculas foram sintetizadas utilizando feixes de íons leves como reportado por diversos trabalhos no assunto. As longas cadeias de carbono  $\text{C}_6$  e  $\text{C}_{10}$  foram tentativamente identificadas no trabalho corrente representando uma especificidade do íon pesado utilizado.

As seções de choque de destruição medidas são de  $1,0 \times 10^{13} \text{ cm}^2$  e  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^2$  para os íons de 50 MeV e 537 MeV, respectivamente. No caso dos rendimentos de dessorção, os valores obtidos são  $7 \times 10^4$  moléculas/impacto e  $5,85 \times 10^4$  moléculas/impacto, respectivamente. Esses valores são relativamente altos comparados com aqueles encontrados na literatura. Em particular, o valor do rendimento de dessorção medido aqui está de acordo com a dependência quadrática ( $Y \sim S_e^2$ ) encontrada por Brown et al. (1984).

Os rendimentos radioquímicos calculados no trabalho presente mostram que o CO é destruído com muita eficiência. O valor de G de destruição é aproximadamente 10 vezes maior daquele obtido quando o gelo é irradiado com prótons de 200 keV. Porém, os valores de G de formação de novas espécies moleculares são praticamente os mesmos da irradiação com prótons e fótons.

## 3.3. Gelo de $\text{CO}_2$

### 3.3.1. Introdução

A presença de  $\text{CO}_2$  nos mantos de gelo do meio interestelar foi confirmada sem ambiguidade após o lançamento do satélite ISO (Infrared Space Observatory). Antes disso, sua presença já era inferida indiretamente através dos perfis de linha espectrais de outras moléculas (Sandford et al. 1988; Kerr et al. 1991; Tielens et al. 1991). Em média, a razão  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  nas nuvens moleculares é

de 20%; portanto, CO<sub>2</sub>, como CO, é uma das espécies mais abundantes depois de H<sub>2</sub>O nos mantos de gelo (Dartois 2005).

A presença de CO<sub>2</sub> nos mantos de gelo não pode ser explicada pela condensação dessa molécula uma vez que sua abundância na fase gasosa é muito baixa. Na fase sólida, a reação química  $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$  possui uma energia de ativação (Grim & d'Hendecourt, 1986) e, portanto, a formação do dióxido de carbono dos gelos necessita de algum processo energético.

Experimentos em laboratório mostram que existe interconversão entre CO e CO<sub>2</sub>, ou seja, o CO<sub>2</sub> pode ser formado à partir de um gelo de CO exposto à radiação ionizante (UV, elétrons e íons) (Loeffler et al. 2005; Farenzena et al. 2005; Jamieson et al. 2006; Ponciano et al. 2006; Seperuelo Duarte et al. 2009), assim como CO é produzido quando CO<sub>2</sub> condensado é exposto ao mesmo tipo de irradiação (Strazzulla et al. 2005; Seperuelo et al. 2009).

### 3.3.2. Resultados

Em experimento em que gelo de C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> foi formado a partir da condensação do gás sobre o substrato resfriado a 13 K, após 3 minutos de dosagem a variação de pressão na pré-câmara foi de 0,05 mbar e a pressão na câmara de análise durante a dosagem manteve-se de  $1,7 \times 10^{-8}$  mbar. A densidade de coluna de moléculas no gelo foi medida utilizando a banda espectral principal em  $\sim 2341 \text{ cm}^{-1}$  e o valor encontrado foi de  $N_0 = 1,5 \times 10^{18}$  moléculas/cm<sup>2</sup>. Este valor de densidade de coluna é equivalente ao de um gelo de CO com espessura de 0,61 μm. O fluxo de íons empregado foi de  $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  e após 3,5 horas de irradiação a fluência total foi de  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ .

### 3.3.2.1.

#### Identificação dos produtos da radiólise do gelo de CO<sub>2</sub>

A figura 3.21 mostra os espectros de infravermelho do CO<sub>2</sub> na região entre 4500 cm<sup>-1</sup> e 600 cm<sup>-1</sup> antes e depois da irradiação. Como foi utilizado o isótopo <sup>18</sup>O, as linhas de absorção encontram-se deslocadas em relação as linhas do C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>. Na tabela 3.6 encontram-se os números de onda das linhas de absorção do gelo de C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> com seus respectivos modos de vibração. Menos eficiente do que no caso do CO, a radiólise do CO<sub>2</sub> gerou apenas quatro espécies moleculares identificadas: CO, CO<sub>3</sub>, C<sub>3</sub> e O<sub>3</sub> (figura 3.21). A reação mais provável na formação do CO é aquela onde a molécula do CO<sub>2</sub> é dissociada em CO e O. Os átomos de oxigênio reagem entre si para formar O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> ou com as moléculas de CO<sub>2</sub> da matriz para formar o trióxido de carbono (CO<sub>3</sub>). O C<sub>3</sub> foi a única “cadeia” de carbono identificada na radiólise do CO<sub>2</sub>, indicando que a carbonização ocorre neste experimento porém em pequeno grau. Moléculas mais complexas como o C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>O<sub>2</sub> ou C<sub>10</sub> não foram observadas neste experimento; as abundâncias dessas moléculas, se formadas, são muito baixas para que suas linhas de absorção sejam observadas nos espectros. Uma explicação possível é que a molécula de CO<sub>2</sub>, por ser relativamente mais estável do que a de CO, reage apenas com o oxigênio atômico para formar CO<sub>3</sub>. A síntese de moléculas mais complexas torna-se assim dependente da reação entre os produtos da radiólise que, neste caso, são menos abundantes.

Resultados semelhantes foram encontrados por Farenzena et al. (2005), que irradiaram CO<sub>2</sub> condensado 80 K com fragmentos de fissão (tipicamente íons multicarregados de Ba de 65 MeV) e analisaram os íons secundários por espectrometria de massa. Além das moléculas observadas nos espectros de infravermelho do presente trabalho, aqueles autores identificaram íons de C, O, C<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e vários agregados iônicos moleculares mais complexos. A presença de íons de carbono e de oxigênio atômicos nos espectros de massa mostra o alto poder de ionização e de fragmentação de íons primários pesados.

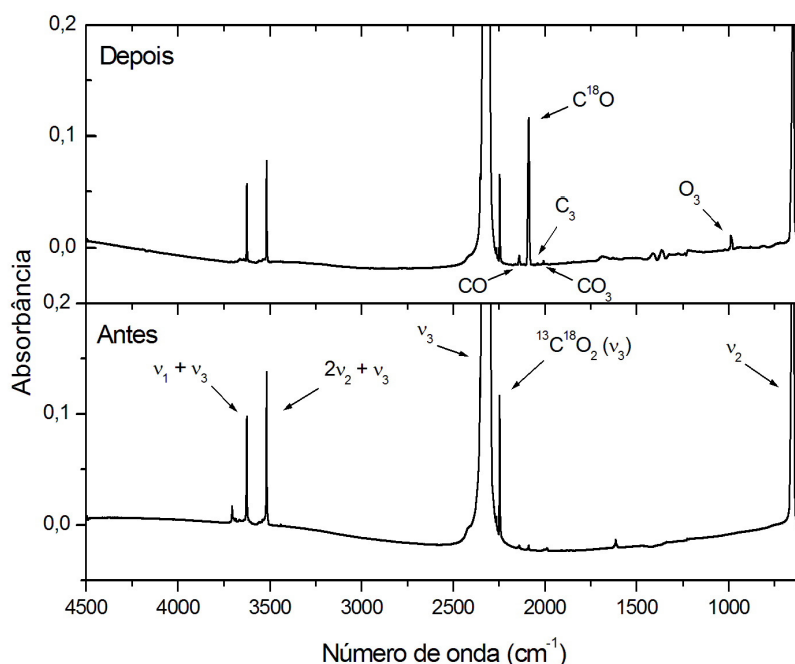


Figura 3.21 – Espectros de infravermelho do C18O2 condensado a 13 K e irradiado com íons de Ni de 46 MeV.

Tabela 3.6 – Números de onda e modos de vibração do isotopômero C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> condensado a 13 K

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Modos de Vibração
3627	2v <sub>2</sub> + v <sub>3</sub>
3518	v <sub>1</sub> + v <sub>3</sub>
2311	v <sub>3</sub>
2247	v <sub>3</sub> ; <sup>13</sup> C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>
650	v <sub>2</sub>

### 3.3.2.2.

#### Análise quantitativa das seções de choque e do rendimento de dessorção do gelo de CO<sub>2</sub> irradiado

Diferente da irradiação do gelo de CO, foram identificados dois regimes na evolução da densidade de coluna do gelo de CO<sub>2</sub> com a irradiação. O primeiro regime apresenta comportamento semelhante ao do CO, e por isso utilizou-se a equação A4 para obter a seção de choque de destruição do CO<sub>2</sub> e o seu rendimento de dessorção (figura 3.22, curva “b”). Assim como foi feito para o

CO, um ajuste dos dados considerando  $Y = 0$  (figura 3.22, curva “a”) foi realizado para mostrar que a irradiação provoca dessorção na superfície do gelo. Supondo  $\sigma_d \gg \sigma_f$  e utilizando o valor da seção de choque  $\sigma_d = 1,7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$  obtida pelo ajuste dos dados, calculou-se o rendimento radioquímico  $G$  do  $\text{CO}_2$  a partir da equação 3.8. O valor obtido,  $G = 6,5 \text{ moléculas}/(100 \text{ eV})$ , é menor do que aquele calculado para o CO confirmando que a destruição do  $\text{CO}_2$  é menos sensível à irradiação. De acordo com Brown et al. (1982), o rendimento de dessorção do  $\text{CO}_2$  apresenta dependência quadrática com a taxa de perda de energia eletrônica no intervalo  $10 - 150 \text{ eV}/(10^{15} \text{ moléculas}/\text{cm}^2)$ . Para valores maiores de perda de energia, o comportamento do rendimento de dessorção do  $\text{CO}_2$  desvia-se do comportamento quadrático (figura 3.23); entretanto, o valor obtido neste trabalho ( $Y = 4,0 \times 10^4 \text{ moléculas}/\text{impacto}$  mostrado na figura 3.22, curva “b”) está de acordo com a dependência quadrática encontrada por Brown et al. (1982).

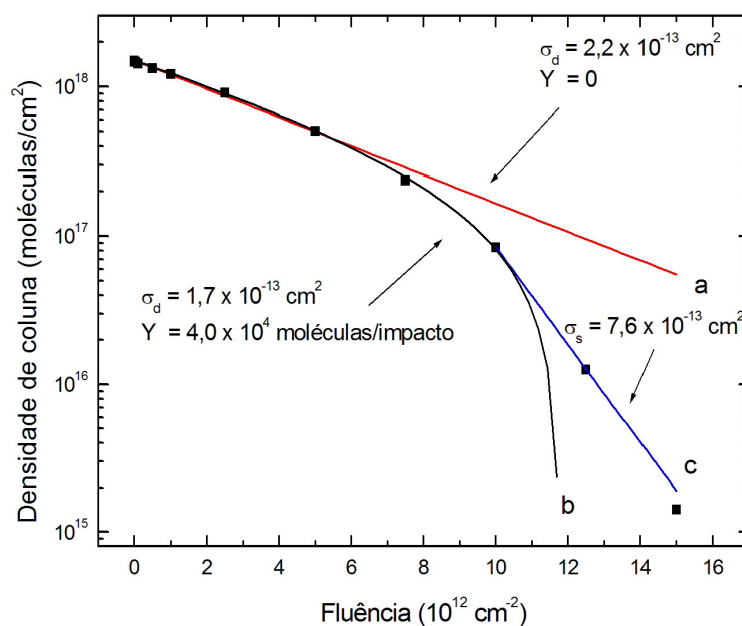


Figura 3.22 - Ajustes dos dados de densidade de coluna do gelo de  $\text{CO}_2$  irradiado com íons de Ni de 46 MeV. As três curvas, a, b e c, representam respectivamente: a) o ajuste pela eq. A2 considerando dessorção nula; b) o ajuste pela eq. A4 considerando destruição e dessorção das moléculas de  $\text{CO}_2$  e c) o ajuste por uma função exponencial válida apenas no segundo regime de evolução da densidade de coluna, onde a interação do gelo com o substrato torna-se importante.

O segundo regime (figura 3.22, curva “c”) é interpretado como consequência do fato de os projéteis não atingirem mais apenas regiões virgem de  $\text{CO}_2$ . Isto ocorre quando a densidade de coluna é menor que  $8,0 \times 10^{16}$  moléculas/ $\text{cm}^2$  e quando a fluência é maior que  $1,0 \times 10^{13}$   $\text{cm}^{-2}$ . Nessas condições, as interações dos projéteis com a superfície do gelo e com o seu volume não podem mais ser tratadas independentemente uma da outra. Como o segundo regime apresenta também comportamento exponencial, uma seção de choque efetiva  $\sigma_s$  é proposta para caracterizar a evolução dos dados deste regime. O valor obtido,  $\sigma_s = 7,6 \times 10^{-13}$   $\text{cm}^2$  (figura 3.22, curva “c”), é maior do que aquele obtido para a seção de choque de destruição, mostrando que os efeitos da interação do projétil com o substrato contribuem para o decréscimo mais rápido da densidade de coluna.

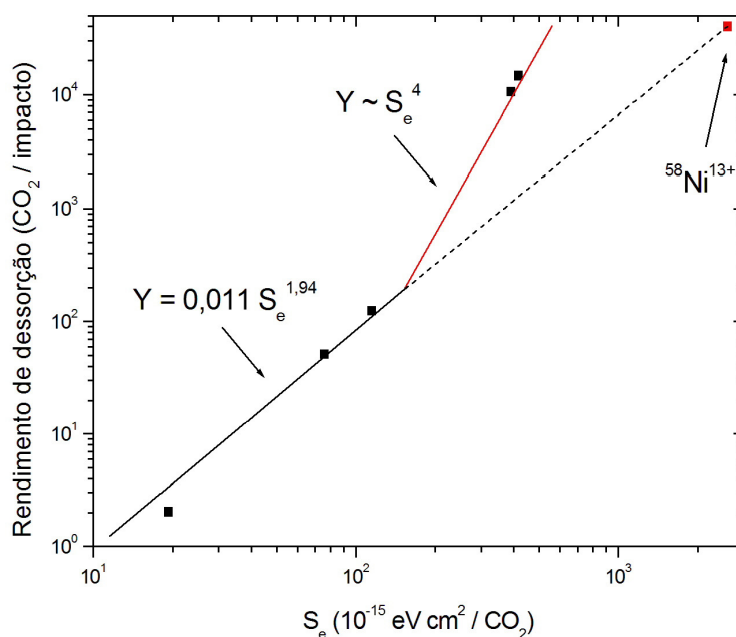


Figura 3.23 – Rendimento de dessorção em função da taxa de perda de energia eletrônica. Segundo Brown et al. (1982), o rendimento de dessorção apresenta dois comportamentos: o primeiro  $Y \sim S_e^{1,94}$  e o segundo  $Y \sim S_e^4$ .

### 3.3.2.3.

#### Síntese de novas espécies moleculares induzida pela irradiação

A figura 3.24 ilustra o aparecimento, após destruição ou dessorção (com exceção do CO), das novas espécies moleculares em um gelo de  $\text{CO}_2$

bombardeado com fluência na faixa de  $0 - 15 \times 10^{12}$  impactos/cm<sup>2</sup>. Assim como ocorreu na irradiação do gelo de CO, as densidades de coluna das moléculas formadas no gelo de CO<sub>2</sub> pela irradiação com íons de Ni são descritas pela equação A8 quando  $F \rightarrow 0$  (Apêndice A – 3º. caso). Desse modo, as seções de choque de formação das diferentes espécies moleculares formadas são obtidas pelo ajuste da equação A8 para os valores de densidade de coluna no início da irradiação. Deve ser lembrado que o ajuste de toda a região exige conhecimento global das reações químicas em curso, inclusive daquelas que envolvem espécies moleculares não visíveis no espectro de infravermelho.

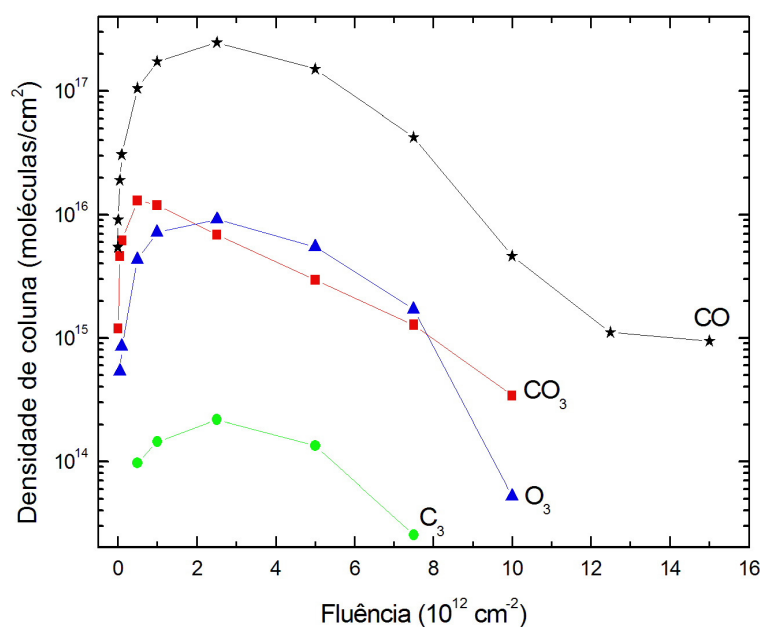


Figura 3.24 – Variação da densidade de coluna das espécies moleculares formadas no gelo de CO<sub>2</sub> pela irradiação de íons de Ni de 46 MeV. Com exceção do CO, as demais moléculas formadas pela irradiação desaparecem para  $F \approx 10 \times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>.

A tabela 3.7 mostra os produtos da radiólise com seus respectivos números de onda, densidades de coluna máximas, as fluências onde ocorre abundância máxima, as intensidades de bandas e as referências correspondentes. Com exceção do CO<sub>3</sub>, a abundância máxima das outras moléculas produzidas ocorre com fluência de  $\sim 2,5 \times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>.



Tabela 3.7 – Números de onda e as respectivas moléculas identificados nos espectros de infravermelho do  $C^{18}O_2$  irradiado. A terceira coluna lista as densidades de coluna máximas ( $N_{\text{máx}}$ ) obtidas com a fluência  $F$  mostrada na quarta coluna. Nas duas últimas colunas estão a absorvância integrada ( $A$ ) e as respectivas referências.

$\tilde{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	Moléculas	$N_{\text{máx}}$ 10 <sup>16</sup> molec/cm <sup>2</sup>	$F$ 10 <sup>12</sup> cm <sup>-2</sup>	$A$ 10 <sup>-17</sup> cm/molec	Referências
2311	$C^{18}O_2$	150	0	7,6	Gerakines et al. (1995)
2088	$C^{18}O$	25	2,5	1,1	Gerakines et al. (1995)
2039	$C_3$	0,022	2,5	10	Cermak et al. (1996)
2008	$C^{18}O_3$	1,3	0,5	0,54	Gerakines et al. (1996)
989	$^{18}O_3$	0,9	2,5	1,5	Bennet et al. (2005)

### 3.3.3. Conclusões

Apenas quatro novas espécies moleculares foram identificadas nos espectros de infravermelho do gelo de  $CO_2$  irradiado com íons de Ni de 46 MeV. Os óxidos de carbono sintetizados na radiólise do CO não foram observados nos espectros de infravermelho do gelo de  $CO_2$ , ou seja, ou essas moléculas não foram sintetizadas ou sua produção é muito baixa para serem detectadas na espectrometria de infravermelho.

Os valores medidos de seção de choque de destruição e de rendimento de dessorção do  $CO_2$  foram  $1,7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$  e  $4 \times 10^4 \text{ moléculas/cm}^2$ , respectivamente. O valor do rendimento de dessorção concorda com a dependência quadrática ( $Y \sim S_e^2$ ) encontrada por Brown et al. (1982).

## 3.4. Gelo de $H_2O$ : $NH_3$ : CO

### 3.4.1. Introdução

Dentre as moléculas que contem nitrogênio, a de  $NH_3$  é a segunda mais abundante no meio interestelar, depois da molécula de  $N_2$  (Ho & Townes 1983;

Turner 1995). Como  $N_2$  é uma molécula inerte, espera-se que a amônia,  $NH_3$ , tenha papel importante na síntese dos amidos cósmicos. A molécula da amônia foi detectada no espaço pela primeira vez por Lacy et al. (1998) nos espectros de infravermelho da protoestrela NGC 7538 IRS9. Gelos de amônia também foram observados ao redor de protoestrelas massivas como GCS3 e W33A (Chiar et al. 2000; Gibb et al. 2000, 2001) assim como em objetos do sistema solar: cometas e satélites (Kawakita et al. 2006; Moore et al. 2007).

Excitada por fótons de UV ou por partículas energéticas,  $NH_3$  tem tendência a perder prótons e formar íons positivos ou negativos de  $NH_2$ ,  $NH$ , e  $N$  (Farenzena et al. 2005; Martinez et al. 2006). A captura de prótons também ocorre com grande facilidade devido ao caráter básico da amônia, formando íons positivos de  $NH_4^+$  e  $NH_5^+$ . A formação dos íons  $N_2^+$ ,  $N_2H^+$ , e  $N_2H_2^+$  também foi observada na espectrometria de massa, constituindo, junto com os demais íons positivos e negativos, radicais importantes nas reações químicas dentro do gelo.

Os perfis de linha da molécula de  $H_2O$  ( $3250\text{ cm}^{-1}$ ) nos espectros de infravermelho de diversos objetos astrofísicos indicam a presença do  $NH_3$  em uma matriz de gelo dominada por moléculas de  $H_2O$  (Van de Bult et al. 1985; Smith et al. 1989; Graham & Chen 1991; Whittet et al. 1996). As observações mostram que a abundância de  $NH_3$  pode atingir até 8% da abundância de  $H_2O$  dependendo da linha de visada observada.

### 3.4.2. Resultados

Neste experimento formou-se gelo de  $H_2O : NH_3 : CO$  na proporção de 1 : 0,6 : 0,4 a partir da condensação da mistura gasosa sobre o substrato resfriado a 13 K. Após 11 minutos de dosagem a variação de pressão na pré-câmara foi de 0,5 mbar e a pressão na câmara de análise durante a dosagem manteve-se na faixa de  $1,6 - 6,6 \times 10^{-8}$  mbar. As densidades de coluna de moléculas condensadas foram medidas utilizando as bandas espectrais  $800\text{ cm}^{-1}$  ( $H_2O$ ),  $1100\text{ cm}^{-1}$  ( $NH_3$ ) e  $2139\text{ cm}^{-1}$  ( $CO$ ) e os valores encontrados foram  $N_{H_2O} = 2,5 \times 10^{18}$  moléculas/ $cm^2$ ,  $N_{NH_3} = 2,0 \times 10^{18}$  moléculas/ $cm^2$  e  $N_{CO} = 1,0 \times 10^{18}$  moléculas/ $cm^2$ . O fluxo de íons

empregado foi de  $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  e após ~ 3 horas de irradiação a fluência total foi de  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ .

### 3.4.2.1.

#### Identificação dos produtos da radiólise do gelo de $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}$

Nas figuras 3.25 e 3.26, os espectros de infravermelho do gelo  $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}$  (1 : 0,6 : 0,4) antes ( $F = 0$ ) e durante a irradiação foram deslocados de 0,05 em absorbância para melhor visualização. A banda infravermelha do CO em  $2139 \text{ cm}^{-1}$  representa a vibração simétrica dessa molécula. As moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e de  $\text{NH}_3$  possuem modos de vibração ativos no infravermelho que produzem bandas espectrais com números de onda aproximadamente iguais: as bandas entre  $3600 \text{ cm}^{-1}$  e  $3000 \text{ cm}^{-1}$  e a banda em  $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 3.27). A banda em  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  representa o modo de vibração  $\nu_2$  da molécula de amônia.

Na figura 3.26 são exibidos detalhes dos mesmos espectros da figura anterior na região entre  $2400 \text{ cm}^{-1}$  e  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , pequenas quantidades de  $\text{CO}_2$  ( $N = 2,3 \times 10^{15} \text{ moléculas/cm}^2$ ) e de seus isotopômeros também estão presentes no espectro não irradiado.

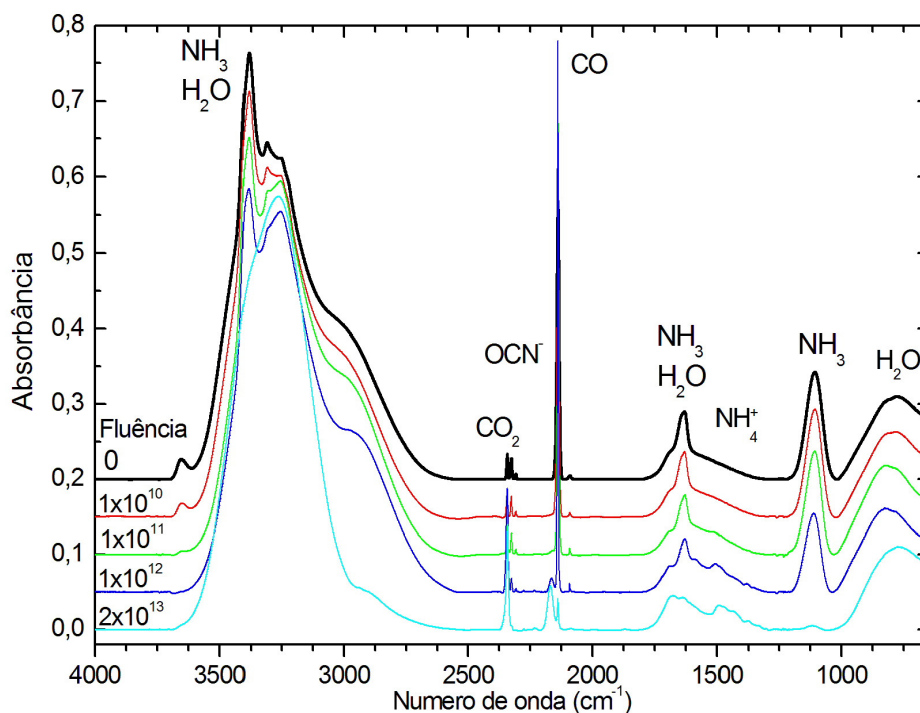


Figura 3.25 – Espectros de infravermelho da mistura H<sub>2</sub>O : NH<sub>3</sub> : CO (1 : 0,6 : 0,4) condensada à 13 K e irradiada com íons de Ni de 46 MeV. Os espectros foram deslocados de 0,05 em absorbância para melhor visualização.

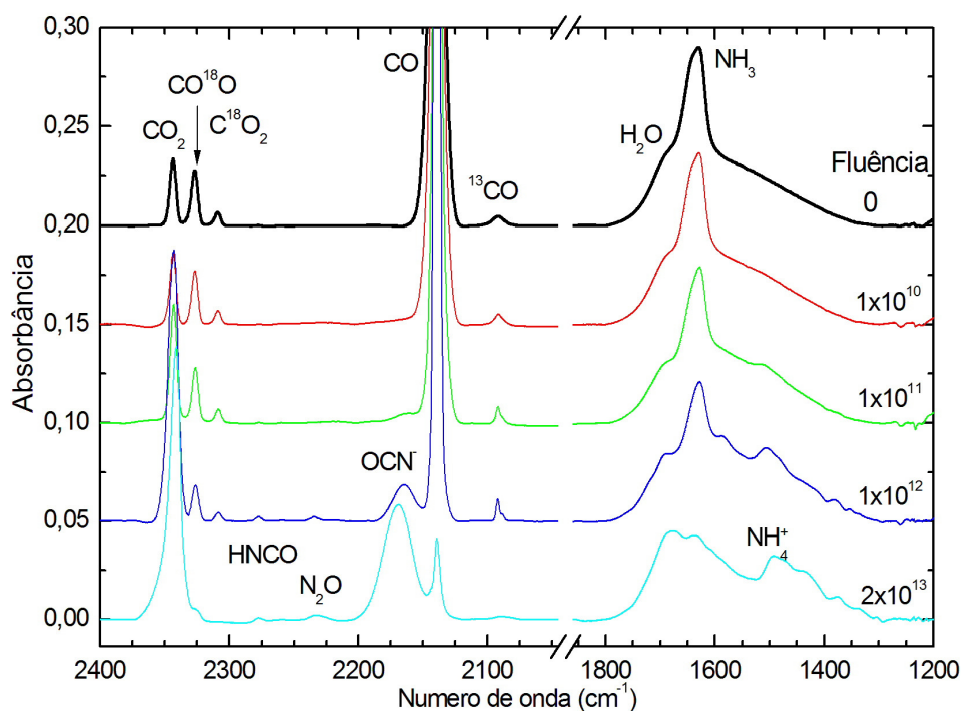


Figura 3.26 – Espectros de infravermelho da figura 3.25 expandidos na região de 2400 – 1200 cm<sup>-1</sup>.

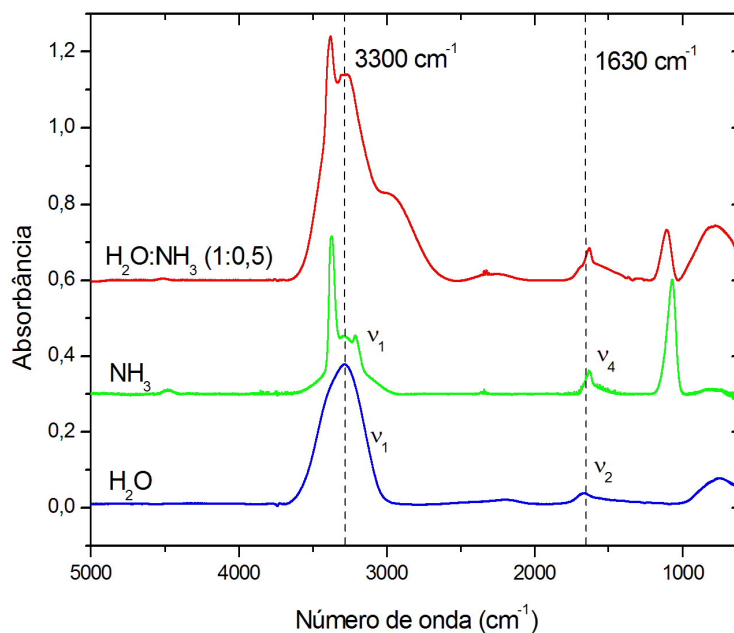


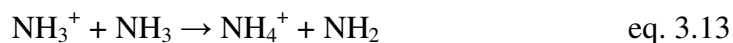
Figura 3.27 – Comparação entre os espectros de infravermelho dos gelos de H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub>. As linhas tracejadas indicam os números de onda onde H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub> apresentam bandas espectrais. Os modos de vibração estão indicados.

A banda em 2165 cm<sup>-1</sup> foi associada ao íon OCN<sup>-</sup> em diversos trabalhos (Schutte & Greenberg 1997; Bernstein et al. 2000; Novozamsky, et al. 2001; Palumbo et al. 2000). Na figura 3.26, o surgimento desta banda mostra a formação desta molécula. Hudson et al. (2001) sugeriram que ela seja formada por etapas:



Outra via de formação provável começa com a ionização da amônia e a subsequente reação com uma molécula vizinha formando NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NH<sub>2</sub>





para em seguida, o  $\text{OCN}^-$  ser formado via reações 3.10 e 3.11.

As formações de  $\text{NH}_4^+$  e de  $\text{HNCO}$  foram observadas tanto nos espectros de infravermelho deste experimento (figura 3.26) quanto nos espectros de massa de Martinez et al. (2006; 2007).

Após o término da irradiação, o gelo foi aquecido de 13 K até a temperatura ambiente. A figura 3.28 mostra a evolução dos espectros de infravermelho durante o aquecimento. A banda do CO em  $2139 \text{ cm}^{-1}$  decresce drasticamente a temperatura de 52 K. O pico do  $\text{N}_2\text{O}$  ( $2234 \text{ cm}^{-1}$ ) apresentou um pequeno aumento a 150 K enquanto que uma banda não-identificada em  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  desaparece a esta mesma temperatura. Quando a temperatura atinge os 200 K, toda água, amônia e dióxido de carbono produzidos pela radiólise sublimam e suas bandas espectrais não são mais observadas. Entretanto, a banda do  $\text{OCN}^-$  permanece visível no espectro. A partir dessa temperatura, uma nova banda espectral surge em  $\sim 2147 \text{ cm}^{-1}$  sendo, possivelmente, a molécula  $\text{R-N}\equiv\text{C}$  responsável pela absorção neste número de onda (Imanaka et al. 2004).

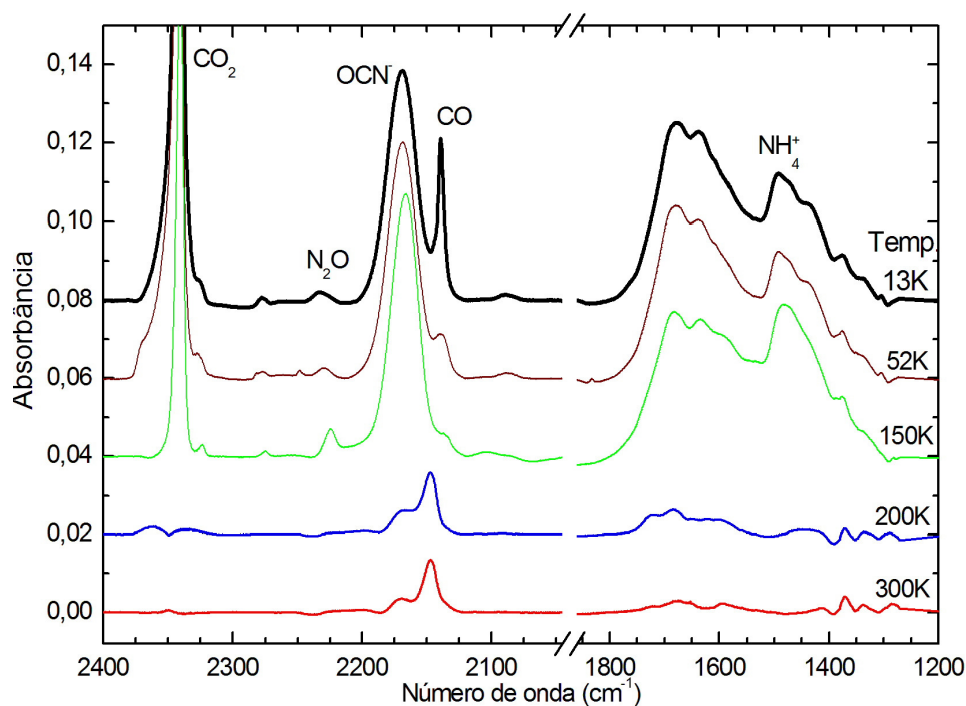


Figura 3.28 – Evolução dos espectros de infravermelho do gelo da mistura após o término da irradiação

A figura 3.29 apresenta o espectro infravermelho do resíduo orgânico deixado durante a sublimação do gelo. Várias novas bandas espectrais são observadas mostrando que novas espécies moleculares foram formadas durante o aquecimento. Uma larga estrutura espectral em  $\sim 2210\text{ cm}^{-1}$  está associada a moléculas que contem o grupo funcional CN. As linhas tracejadas indicam os números de onda correspondentes aos modos de vibração do aminoácido mais simples, glicina. A coincidência dessas linhas verticais com algumas bandas existentes no espectro infravermelho do resíduo sugerem que possivelmente o aminoácido pode ter sido sintetizado pela irradiação do gelo ou durante o seu aquecimento. A tabela 3.8 contém as bandas espectrais observadas neste experimentos com as respectivas identificações propostas.

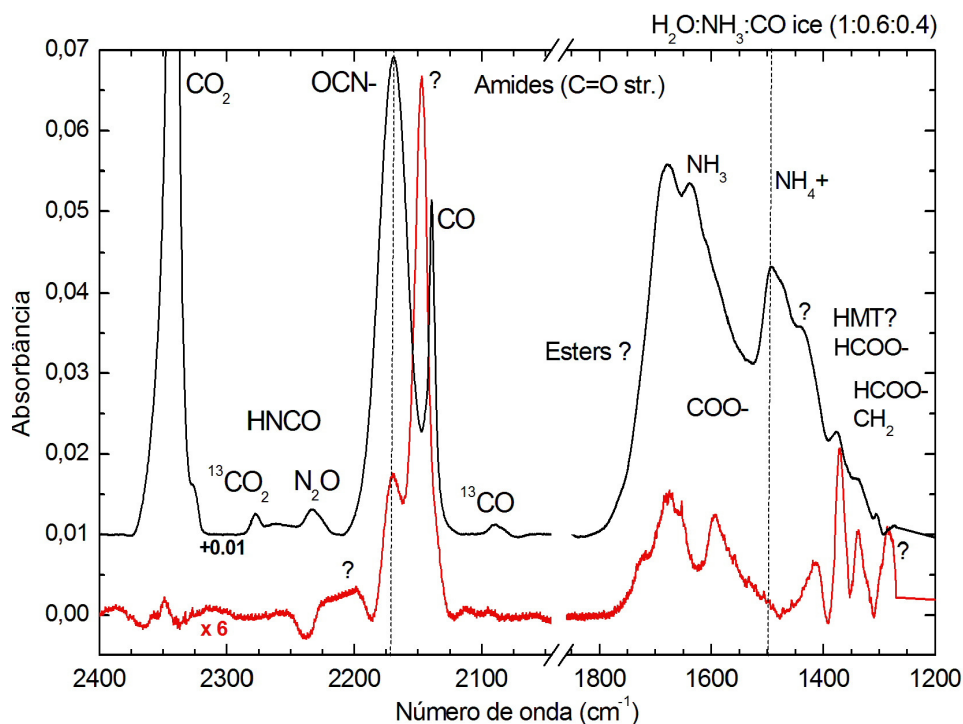


Figura 3.29 – Espectros de infravermelho da mistura H<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub>:CO a 13 K (preto) e a 300 K (vermelho).

Tabela 3.8 – Número de onda das bandas das principais moléculas identificadas nos espectros de infravermelho do gelo H<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub>:CO irradiado com íons de Ni

$\kappa$ (cm <sup>-1</sup> )	T (K)	Molécula
~2280	13	HNCO
2233	13	N <sub>2</sub> O
2218 <sup>d</sup>	300	Nitrila
2200	300	Nitrila
2168	13, 300	OCN <sup>-</sup>
2147	300	Isocianeto
~2112	300	NCO <sub>2</sub>
1725	300	Éster
1683	300	Amida
1652	300	N <sub>3</sub> ; N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1637	13	?
1593	300	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>
1558	300	?
1533	300	?



1506	300	$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$
~1490	13	$\text{NH}_4^+$
1474	13	$\text{NO}_3^-$
1440	13	$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$
1415	300	$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$
~1370	13, 300	HMT
1338	13, 300	$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$
1305	13	$\text{N}_2\text{O}_3$ ; $\text{N}_2\text{O}_4$ ; $\text{N}_2\text{O}_5$
1283	300	$\text{N}_2\text{O}$

### 3.4.2.2.

#### Análise quantitativa das seções de choque do gelo de $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_3 : \text{CO}$ irradiado

Este experimento corresponde ao 5º caso do apêndice A onde um gelo polimolecular (constituído por três espécies moleculares) interage com o gás residual constituído principalmente por água. Considerando que nenhum dos três componentes do gelo são formados a partir da radiólise das outras duas, a equação que descreve a evolução da densidade de coluna em função da fluência é dada pela equação A6 para  $\text{H}_2\text{O}$  e pela equação A2 para as demais moléculas. A figura 3.30 apresenta os ajustes dos dados de densidade de coluna para as três espécies que compõem o gelo. Como  $\text{H}_2\text{O}$  é o principal componente do gás residual que condensa no gelo, sua densidade de coluna apresentou um decréscimo lento, ou seja, as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  destruídas e desorvidas pela irradiação são praticamente repostas pela condensação do gás residual. As densidades de coluna das demais espécies ( $\text{CO}$  e  $\text{NH}_3$ ) decresceram rápida e exponencialmente com a fluência. Este comportamento pode ser explicado pela condensação do gás residual, que recobre a superfície do gelo original impedindo a desorção de  $\text{CO}$  e de  $\text{NH}_3$ . Assim como ocorreu com o experimento da água pura, a condensação do gás residual impossibilitou a medida do rendimento de desorção dessas duas espécies moleculares.

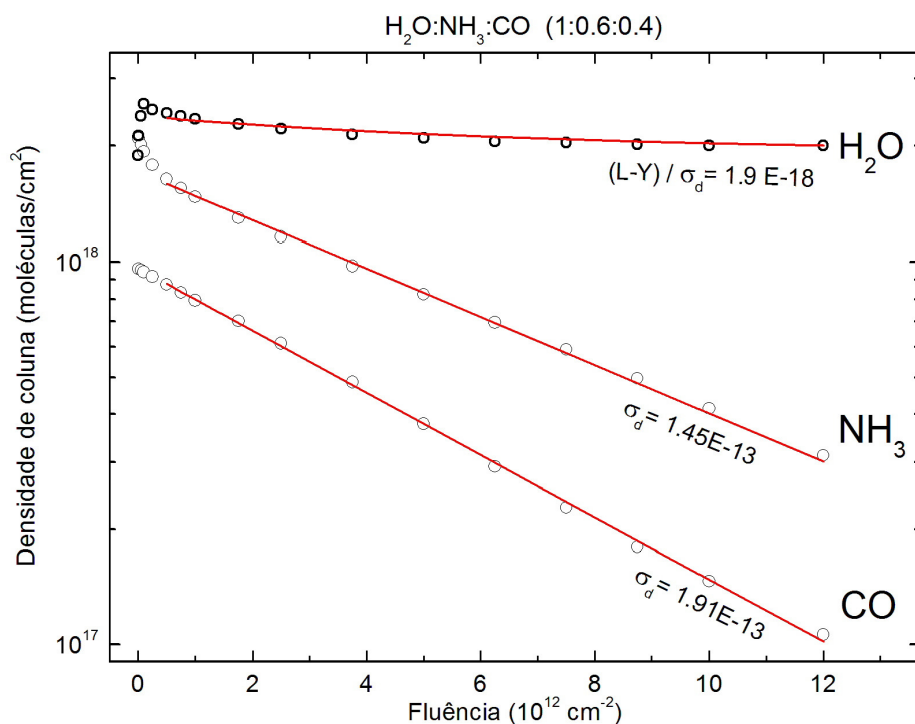


Figura 3.30 – Ajuste dos dados de densidade de coluna dos componentes iniciais do gelo analisado.

### 3.4.3. Conclusões

Neste experimento a condensação de vapor d'água do gás residual impossibilitou as medidas de rendimento de dessorção. As seções de choque de destruição medidas para  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}$  são  $1,45 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$  e  $1,91 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ .

Várias espécies moleculares foram identificadas nos espectros de infravermelho do gelo misto. Durante o aquecimento do gelo novas bandas aparecem nos espectros indicando a formação de novas espécies moleculares. Entre elas, o aminoácido glicina foi tentativamente identificado pelas bandas em  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ . Porém, novos experimentos são necessários para confirmar a síntese de glicina na irradiação do gelo.