

Referências bibliográficas

ALLAMANDOLA, L. J.; SANDFORD, S. A.; VALERO, G. J. **Photochemical and thermal evolution of interstellar/precometary ice analogs**. *Icarus*, 76: 225 – 252, 1988.

BARAGIOLA, R. A.; VIDAL, R. A.; SVENDSEN, W.; SCHOU, J.; SHI, M.; BAHN, D. A.; ATTEBERRY, C. L.. **Sputtering of water ice**. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 209: 294 – 303, 2003.

BARAGIOLA, R. A.; LOEFFLER, M. J.; RAUT, U.; VIDAL, R. A.; WILSON, C. D.. **Laboratory studies of radiation effects in water ice in the outer solar system**. *Rad. Phys. Chem.*, 72: 187 – 191, 2004.

BARAGIOLA, R. A.; FAMÁ, M.; LOEFFLER, M. J.; RAUT, U.; SHI, J.. **Radiation effects in ice: New results**. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 266: 3057 – 3062, 2008.

BENNETT, C. J.; KAISER, R. I.. **Laboratory studies on the formation of ozone (O₃) on icy satellites and on interstellar and cometary ices**. *Astrophys. Journal*, 635: 1362 – 1369, 2005.

BERGIN, E. A.; LANGER, W. D.; GOLDSMITH, P. F.. **Gas-phase chemistry in dense interstellar clouds including grain surface molecular depletion and desorption**. *Astrophys. Journal*, 441: 222 – 243, 1995.

BERNSTEIN, M. P.; SANDFORD, S. A.; ALLAMANDOLA, L. J.. **H, C, N, and O isotopic substitution studies of the 2165 wavenumber (4.62 micron) “XCN” feature produced by ultraviolet photolysis of mixed molecular ices**. *Astrophys. J.*, 542: 894 – 897, 2000.

BROWN, W. L.; LANZEROTTI, L. J.; POATE, J. M.; AUGUSTYNIAK, W. M. **“Sputtering” of Ice by MeV Light Ions.** Phys. Rev. Lett., 40: 1027 – 1030, 1978.

BROWN, W. L.; AUGUSTYNIAK, W. M.; SIMMONS, E.; MARCANTONIO, K. J.; LANZEROTTI, L. J.; JOHNSON, R. E.; BORING, J. W.; REIMANN, C. T.; FOTI, G.; PIRRONELLO, V.. **Erosion and molecule formation in condensed gas films by electronic energy loss of fast ions.** Nucl. Instr. Meth., 198: 1 – 8, 1982.

BROWN, W. L.; AUGUSTYNIAK, W. M.; MARCANTONIO, K. J.; SIMMONS, E. H.; BORING J. W.; JOHNSON, R. E.; REIMANN, C. T.. **Electronic sputtering of low temperature molecular solids.** Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 1: 307 – 314, 1984.

BRUCATO, J. R.; PALUMBO, M. E.; STRAZZULLA, G.. **Carbonic acid by ion implantation in water/carbon dioxide ice mixtures.** Icarus, 125: 135 – 144, 1997.

van de BULT, C. E. P. M.; GREENBERG, J. M.; WHITTET, D. C. B.. **Ice in the Taurus molecular cloud: modelling of the 3- μ m profile.** Mon. Not. R. Astron. Soc., 214: 289 – 305, 1985.

CARLSON, R. W.; JOHNSON, R. E.; ANDERSON, M. S.. **Sulfuric acid on Europa and the radiolytic sulfur cycle.** Science, 286: 97 – 99, 1999.

CERMAK, I.; FORDERER, M.; CERMAKOVA, I.; KALHOFER, S.; STOPKA-EBELER, H.; MONNINGER, G.; KRATSCHMER, W.. **Laser-induced emission spectroscopy of matrix-isolated carbon molecules: Experimental setup and new results on C₃.** J. Chem. Phys., 108: 10129, 1998.

CHARNLEY, S. B.. **Chemical models of interstellar gas-grain processes – III. Molecular depletion in NGC 2024.** Mon. Not. R. Astron. Soc., 291: 455 – 460, 1997.

CHIAR, J. E.; TIELENS, A. G. G. M.; WHITTET, D. C. B.; SCHUTTE, W. A.; BOOGERT, A. C. A.; LUTZ, D.; van DISHOECK, E. F.; BERNSTEIN, M. P.. **The composition and distribution of dust along the line of sight toward the galactic center.** *Astrophys. Journal*, 537: 749 – 762, 2000.

CHRISEY, D. B.; BORING, J. W.; PHIPPS, J. A.; JOHNSON, R. E.; BROWN, W. L.. **Sputtering of molecular gas solids by keV ions.** *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 13: 360 – 364, 1986

COLLADO, V. M.; FARENZENA, L. S.; PONCIANO, C. R.; da SILVEIRA, E. F.; WIEN, K.. **Ion desorption from frozen H₂O irradiated by MeV heavy ions.** *Surf. Sci.*, 569: 149 – 162, 2004.

COTTIN, H.; MOORE, M. H.; BENILAN, Y.. **Photodestruction of relevant interstellar molecules in ice mixtures.** *Astrophys. Journal*, 590: 874 – 881, 2003.

COWSIK, R.. **Comments on stochastic acceleration of cosmic rays.** *Astrophys. Journal*, 241: 1195 – 1198, 1980.

DARTOIS, E.. **The ice survey opportunity of ISO.** *Space Sci. Rev.*, 119: 293 – 310, 2005.

DELLORUSSO, N.; KHANNA, R. K.; MOORE, M. H.. **Identification and yield of carbonic acid and formaldehyde in irradiated ices.** *J. Geophys. Res.* 98: 5505 – 5510.

DIBBEN, M.; SZCZEPANSKI, J.; WEHLBURG, C.; VALA, M.. **Complexes with linear carbon clusters with water.** *J. Phys. Chem.* 104: 3584 – 2592, 2000.

Van DISHOECK, E. F.. **Chemistry in low-mass protostellar and protoplanetary regions.** *Proc. Nat. Aca. Sci.*, 103: 12249 – 12256, 2006.

DULEY, W. W.; WILLIAMS, D. A.. **The formation of H₂ on interstellar dust.** Mon. Not. R. Astron. Soc., 260: 37 – 42, 1993.

EICHLER, D.. **Basic inconsistencies in models of interstellar cosmic-ray acceleration.** Astrophys. Journal, 237: 809 – 813, 1980.

EIROA, C.; HODAPP, K. –W.. **Near-infrared morphology of protoplanetary nebulae: the icy dust torus of Minkowski's footprint (M1 – 92).** Astron. Astrophys., 223: 271 – 276, 1989.

FARENZENA, L. S.; IZA, P.; MARTINEZ, R.; FERNANDEZ-LIMA, F. A.; SEPERUELO DUARTE, E.; FARAUDO, G. S.; PONCIANO C. R.; da SILVEIRA, E. F.; HOMEM, M. G. P.; NAVES DE BRITO, A.; WIEN, K.. **Electronic sputtering analysis of astrophysical ices.** Earth, Moon and Planets, 97: 311 – 329, 2005.

FARENZENA, L. S.; MARTINEZ, R.; IZA, P.; PONCIANO, C. R.; HOMEM, M. G. P.; NAVES de BRITO, A.; da SILVEIRA E. F.; WIEN, K.. **Secondary ion emission from condensed CO bombarded by fission fragments.** Int. Journal Mass Spect., 251: 1 – 9, 2006.

FRANSSON, C.; EPSTEIN, I.. **Acceleration and propagation of cosmic rays.** Astrophys. Journal, 242: 411 – 415, 1980.

FREIVOGEL, P.; GRUTTER, M. FORNEY, D. MAIER, J.. **Infrared bands of mass-selected carbon chains C_n (n = 8 – 12) and C_n⁻ (n = 5 – 10, 12) in neon matrices.** Chem. Phys., 216: 401 – 406, 1997.

GERAKINES, P. A.; SCHUTTE, W. A.; GREENBERG, J. M.; van DISHOECK, E. F.. **The infrared band strengths of H₂O, CO and CO₂ in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures.** Astron. Astrophys., 296: 810 – 818, 1995.

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

GERAKINES, P. A.; MOORE, M. H.. **Carbon suboxide in astrophysical ice analogs.** *Icarus*, 154: 372 – 380, 2001.

GIBB, E. L.; WHITTET, D. C. B.; SCHUTTE, W. A.; BOOGERT, A. C. A.; CHIAR, J. E.; EHRENFREUND, P.; GERAKINES, P. A.; KEANE, J. V.; TIELENS, A. G. G. M.; van DISHOECK, E. F.; KERKHOF, O.. **An inventory of interstellar ices toward the embedded protostar W33A.** *Astrophys. Journal*, 536: 347 – 356, 2000.

GIBB, E. L.; WHITTET, D. C. B.; CHIAR, J. E.. **Searching for ammonia in grain mantles toward massive young stellar objects.** *Astrophys. Journal*, 558: 702 – 716, 2001.

GOMIS, O.; LETO, G.; STRAZZULLA, G.. **Hydrogen peroxide production by ion irradiation of thin water ice films.** *Astron. Astrophys.*, 420: 405 – 410, 2004.

GOMIS, O.; SATORRE, M. A.; STRAZZULLA, G.; LETO, G.. **Hydrogen peroxide formation by ion implantation in water ice and its relevance to the Galilean satellites.** *Plan. Space Sci.*, 52: 371 – 378, 2004b.

GRAHAM, J. A.; CHEN, W. P.. **Changing environments of pre-main-sequence stars and their effect on the 3 μm ice feature.** *Astrophys. J.*, 102: 1405 – 1408, 1991.

GRIM, R. J. A.; d'HENDECOURT, L. B.. **Time-dependent chemistry in dense molecular clouds.** *Astron. Astrophys.*, 167: 161 – 165, 1986.

HARING, R. A.; PEDRYS, R.; OOSTRA, D. J.; HARING, A.; DE VRIES, A. E.. **Reactive sputtering of simple condensed gases by keV ions III: kinetic energy distributions.** Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B, 5: 483 – 488, 1984.

d'HENDECOURT, L. B.; ALLAMANDOLA, L. J.; GREENBERG, J. M.. **Time dependent chemistry in dense molecular clouds I. Grain surface reactions, gas/grain interactions and infrared spectroscopy.** Astron. & Astrophys., 152: 130 – 150, 1985.

HO, P. T. P.; TOWNES, C. H.. **Interstellar amonia.** Ann. Rev. Astron. Astrophys., 21: 239 – 70, 1983.

HUDSON, R. L.; MOORE, M. H.; GERAKINES, P. A.. **The formation of cyanate ion (OCN⁻) in the interstellar ice analogs.** Astrophys. J., 550: 1140 – 1150, 2001.

IMANAKA, H.; KHARE, B. N.; ELSILA, J. E., BAKES, E. L. O.; MCKAY, C. P.; CRUIKSHANK, D. P.; SUGITA, S.; MATSUI, T.; ZARE, R. N.. **Laboratory experiments of Titan tholin formed in cold plasma at various pressures: implications for nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze.** Icarus, 168: 344 – 366, 2004.

IOPPOLO, S.; CUPPEN, H. M.; ROMANZIN, C.; van DISHOCK, E. F.; LINNARTZ, H.. **Laboratory evidence for efficient water formation in interstellar ices.** Astrophys. Journal, 686: 1474 – 1479, 2008.

IP, W. –H.; AXFORD, W. I. **Estimates of galactic cosmic ray spectra at low energies.** Astron. & Astrophys., 149: 7 – 10, 1985.

JAMIESON, C. S.; MEBEL, A. M.; KAISER, R. I.. **Understanding the kinetics and dynamics of radiation-induced reaction pathways in carbon monoxide ice at 10 K.** Astrophys. Journal Suppl. Ser., 163: 184 – 206, 2006.

JIANG, G. J.; PERSON, W. B.; BROWN, K. G.. **Absolute infrared intensities and band shapes in pure solid CO and CO in some solid matrices.** J. Chem. Phys., 62: 1201, 1975

KARRER, R.; BOCHSLER, P.; GIAMMANCO, C.; IPAVICH, F. M.; PAQUETTE, J. A.; WURZ, P.. **Nickel isotopic composition and nickel/iron ratio in the solar wind: results from SOHO/CELIAS/MTOF.** Space Sci. Rev., 130: 317 – 321, 2007.

KAWAKITA, H.; DELLO RUSSO, N.; FURUSHO, R.; FUSE, T.; WATANABE, J.; BOICE, D. C.; SADAKANE, K.; ARIMOTO, N.; OHKUBO, M.; OHNISHI, T.. **Ortho-to-para ratios of water and ammonia in comet C/2001 Q4 (NEAT): comparison of nuclear spin temperatures of water, ammonia, and methane.** Astrophys. Journal, 643: 1337 – 1344, 2006.

KERR, T. H.; ADAMSON, A. J.; WHITTET, D. C. B.. **Sharp infrared CO features in the ρ Ophiuchi molecular cloud.** Mon. Not. R. Astron. Soc., 251: 60p – 63p, 1991.

KERR, T. H.; ADAMSON, A. J.; WHITTET, D. C. B.. **Infrared spectroscopy of solid CO: the ρ Ophiuchi molecular cloud.** Mon. Not. R. Astron. Soc., 262: 1047 – 1056, 1993.

KOZLOVSKY, B.; RAMATY, R.; LINGENFELTER, R.. **Anisotropic broad nuclear gamma-ray lines: application to the comptel observations of orion.** Astrophys. Journal, 484: 286 – 295, 1997.

LACY, J. H.; FARAJI, H.; SANDFORD, S. A.; ALLAMANDOLA, L. J.. **Unraveling the 10 micron “silicate” feature of protostars: the detection of frozen interstellar ammonia.** Astrophys. Journal, 501: L105 – L109, 1998.

LÉGER, A.; JURA, M.; OMONT, A.. **Desorption from interstellar grains.** Astron. & Astrophys., 144: 147 – 160, 1985.

LETO, G.; BARATTA, G. A.. **Ly- α photon induced amorphization of Ic water ice at 16 Kelvin. Effects and quantitative comparison with ion irradiation.** *Astron. Astrophys.*, 397: 7 – 13, 2003

LOEFFLER, M. J.; BARATTA, G. A.; PALUMBO, M. E.; STRAZZULLA, G.; BARAGIOLA, R. A.. **CO₂ synthesis in solid CO by Lyman- α photons and 200 keV protons.** *Astron; Astrophys.*, 435: 587 – 594, 2005.

LUNA, H.; MONTENEGRO, E. C.. **Fragmentation of water by heavy ions.** *Phys. Rev. Lett.*, 94: 043201, 2005.

MARTINEZ, R.; PONCIANO, C. R.; FARENZENA, L. S.; IZA, P.; HOMEM, M. G. P.; NAVES de BRITO, A.; WIEN, K.; da SILVEIRA, E. F.. **Ion cluster desorption from frozen NH₃ induced by impact of fast multi-charged ions.** *Int. J. Mass Spec.*, 253: 112 – 121, 2006.

MARTINEZ, R.; PONCIANO C. R.; FARENZENA, L. S.; IZA, P.; HOMEM, M. G. P.; NAVES de BRITO, A.; da SILVEIRA, E. F.; WIEN, K.. **Hybrid molecular ions emitted from CO – NH₃ ice bombarded by fission fragments.** *Int. J. Mass Spec.*, 262: 195 – 202, 2007.

McFADZEAN, A. D.; WHITTET, D. C. B.; LONGMORE, A. J.; BODE, M. F.; ADAMSON, A. J.. **Infrared studies of dust and gas towards the Galactic Centre: 3 – 5 μ m spectroscopy.** *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 241: 873 – 882, 1989.

MELNICK, G. J.; BERGIN, E. A.. **The legacy of SWAS: water and molecular oxygen in the interstellar medium.** *Adv. Space Res.*, 36: 1027 – 1030, 2005.

MEWALDT, R. A.; COHEN, C. M. S.; MASON, G. M.; HAGGERTY, D. K.; DESAI, M. I.. **Long-Term Fluences of Solar Energetic Particles from H to Fe.** *Space Sci. Rev.*, 130: 323 – 328, 2007.

MEYER, J.; DRURY, L.; ELLISON, D.. **A cosmic-ray composition controlled by volatility and a/q ratio. SNR shock acceleration of gas and dust.** 86: 179 – 201, 1998.

MITCHELL, G. F.; ALLEN, M.; MAILLARD, J.. **The ratio of solid to gas phase CO in the line of sight to W33A.** *Astrophys. Journal*, 333: L55 – L58, 1988.

MOORE, M. H.; KHANNA, R. K. **Infrared and mass spectral studies of proton irradiated H₂O + CO₂ ice: evidence for carbonic acid.** *Spectrochimica Acta*, 47A: 255 – 262, 1991.

MOORE, M. H.; KHANNA, R.; DONN, B. **Studies of proton irradiated H₂O+CO₂ ices and analysis of synthesized molecules.** *Journal of Geophys. Res.*, 96: 17541 – 17545, 1991.

MOORE, M. H.; HUDSON, R. L.. **Far-infrared spectral studies of phase changes in water ice induced by proton irradiation.** *Astrophys. Journal*, 401: 353 – 360, 1992.

MOORE, M. H.; HUDSON, R. L.. **IR detection of H₂O₂ at 80 K in ion-irradiated laboratory ices relevant to Europa.** *Icarus*, 145: 282 – 288, 2000.

MOORE, M. H.; FERRANTE, R. F.; HUDSON, R. L.; STONE, J. N.. **Ammonia-water ice laboratory studies relevant to outer solar system surfaces.** *Icarus*, 190: 260 – 273, 2007.

NOVOZAMSKY, J. H.; SCHUTTE, W. A.; KEANE, J. V.. **Further evidence for the assignment of the XCN band in astrophysical ice analogs to OCN⁻.** *Astron. Astrophys.*, 379: 588 – 591, 2001.

ÖBERG, K. I.; LINNARTZ, H.; VISSER, R.; van DISHOECK, E. F.. **Photodesorption of ices II: H₂O and D₂O.** eprint arXiv:0812.1918, 2008.

PALUMBO, M. E.; PENDLETON, Y. J.; STRAZZULLA, G.. **Hydrogen isotopic substitution studies of the 2165 wavenumber (4.62 micron) “XCN” feature produced by ion bombardment.** *Astrophys. J.*, 542: 890 – 893, 2000.

PALUMBO, M. E.; LETO, P.; SIRINGO, C.; TRIGILIO, C.. **Detection of C₃O in the low-mass protostar Elias 18.** *Astrophys. Journal*, 685: 1033 – 1038, 2008.

PONCIANO, C. R.; FARENZENA, L. S.; COLLADO V. M.; DA SILVEIRA, E. F.; WIEN, K.. **Secondary ion emission from CO₂ – H₂O ice irradiated by energetic heavy ions part II: Analysis-search for organic ions.** *Int. J. of Mass Spectr.* 244: 41 – 49, 2005.

PONCIANO, C. R.; MARTINEZ, R.; FARENZENA, L. S.; IZA, P.; da SILVEIRA, E. F.; HOMEM, M. G. P.; NAVES DE BRITO, A.; WIEN, K.. **Electronic sputtering produced by fission fragments on condensed CO and CO₂.** *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 17: 1120 – 1128, 2006.

PRASAD, S. S.; TARAFDAR, S. P.. **UV radiation field inside dense clouds: its possible existence and chemical implications.** *Astrophys. Journal*, 267: 603 – 609, 1983.

RAMATY, R.. **Interstellar gama-ray lines from low energy cosmic ray interactions.** *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, 120: 373 – 380, 1996.

REDDY, R. R.; NAZEER, A. Y.; RAMA, G. K.; BABA, B. D.. **Estimation of potential energy curves, dissociation energies, franck-condor factors and r-centroids of comet interesting molecules.** *Astrophys. Space Sci.*, 286: 419 – 436, 2003.

SANDFORD, S. A. ALLAMANDOLA, L. J.; TIELENS, A. G. G. M.; VALERO, G. J.. **Laboratory studies of the infrared spectral properties of CO in astrophysical ices.** *Astrophys. Journal*, 329: 498 – 510, 1988.

SCHUTTE, W. A.; GREENBERG, J. M.. **Explosive desorption of icy grain mantles in dense clouds.** *Astron. & Astrophys.*, 244: 190 – 204, 1991.

SEPERUELO DUARTE, E.; BODUCH, P.; ROTHARD, H.; BENN, T.; DARTOIS, E.; FARENZENA, L. S.; da SILVEIRA, E. F.. **Heavy ion irradiation of condensed CO₂: sputtering and molecule formation.** *Astron. Astrophys.*, 502: 599-603, 2009.

SHEN, C. J.; GREENBERG, J. M.; SCHUTTE, W. A.; van DISHOECK, E. F.. **Cosmic ray induced explosive chemical desorption in dense clouds.** *Astron. Astrophys.*, 415: 203 – 215, 2004.

SHIMANOUCI, T.. **Tables of molecular vibrational frequencies consolidated.** National Bureau of Standards, 1:1 – 160, 1972.

SIMPSON, J. A.. **Elemental and isotopic composition of the Galactic Cosmic rays.** *Ann. Rev. Nucl. Part. Sci.*, 33: 323 – 382, 1983.

SMITH, R. G.; SELLGREN, K.; TOKUNAGA, A. T.. **Absorption features in the 3 micron spectra of protostars.** *Astrophys. Journal*, 344: 413 – 426, 1989.

STRAZZULLA, G.; LETO, G.; LADELFA, S.; SPINELLA, F.; GOMIS, O.. **Oxidants produced after ion bombardment of water/carbon dioxide icy mixtures.** *Mem. S.A.It. Suppl.*, 6: 51 – 57, 2005.

TAKAHASHI, J.; WILLIAMS, D. A.. **Chemically driven desorption of CO from icy grains in dark clouds.** *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 314: 273 – 278, 2000.

TIELENS, A. G. G. M.; TOKUNAGA, A. T.; GEBALLE, T. R.; BAAS, F.. **Interstellar solid CO: polar and nonpolar interstellar ices.** *Astrophys. Journal*, 381: 181 – 199, 1991.

TROTTIER, A.; BROOKS, R. L.. **Carbon-chain oxides in proton-irradiated CO ice films**. *Astrophys. Journal*, 612: 1214 – 1221, 2004.

TURNER, B. E.. **The physics and chemistry of small molecular clouds in the galactic plane III. NH₃**. *Astrophys. Astron.*, 444: 708 – 720, 1995.

WEBBER, W. R.; YUSHAK, S. M.. **A measurement of the energy spectra and relative abundance of the cosmic-ray H and He isotopes over a broad energy range**. *Astrophys. Journal*, 275: 391 – 404, 1983.

WHITTET, D. C. B.; ADAMSON, A. J.; DULEY, W. W.; GEBALLE, T. R.; McFADZEAN, A. D.. **Infrared spectroscopy of dust in the Taurus dark clouds: solid carbon monoxide**. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 241: 707 – 720, 1989.

WHITTET, D. C. B.; SMITH, R. G.; ADAMSON, A. J.; AITKEN, D. K.; CHIAR, J. E.; KERR, T. H.; ROCHE, P. F.; SMITH, C. H.; WRIGHT, C. M.. **Interstellar dust absorption features in the infrared spectrum of HH 100-IR: searching for the nitrogen component of the ices**. *Astrophys. J.*, 458: 363 – 370, 1996.

WILLACY, K.; MILLAR, T. J.. **Desorption processes and the deuterium fractionation in molecular clouds**. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 298: 562 – 568, 1998.

ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P.. www.srim.org, version 2006.02

Apêndice A Dinâmica da densidade de coluna de gelos irradiados em vácuo

Seja um feixe de fluxo ϕ (número de projéteis por unidade de área e por unidade de tempo) incidindo perpendicularmente sobre uma camada de gelo de espessura x e de densidade ρ . A densidade de coluna é definida por $N = \rho x$ e, em geral, é expressa em moléculas por cm^2 . A fluência F (número de projéteis por unidade de área) é definida por $F = \phi \Delta t$ onde Δt é a duração da irradiação.

Logo,

$$\frac{dN}{dt} = \phi \frac{dN}{dF} \quad \text{eq. A0}$$

Entre os vários processos induzidos no gelo pela irradiação de íons energéticos destacam-se a destruição da molécula, o *sputtering* (dessorção) da superfície e as reações químicas. Os dois primeiros processos contribuem para a diminuição da abundância da molécula no gelo enquanto que o último está relacionado com a formação de novas espécies moleculares. O termo destruição molecular está relacionado com o “desaparecimento” da molécula no gelo, seja por dissociação ou por síntese de outra molécula (no caso do monóxido de carbono: $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$). Tanto a destruição quanto a formação moleculares por feixes são caracterizadas por seções de choque (σ_d e σ_f respectivamente) que representam a probabilidade na qual tais processos podem ocorrer pela passagem do íon. Cada projétil remove um número médio Y de moléculas do alvo denominado rendimento de dessorção, o que produz uma cratera cuja dimensão típica (raio ou profundidade) é dada pelo comprimento δ .

1º caso Gelo de gás monomolecular condensado em vácuo

Em um processo puramente destrutivo (formação molecular e sputtering desprezíveis), a variação da densidade de coluna em função da fluência (dN/dF) é dada pela seguinte equação

$$\frac{dN}{dF} = -\sigma_d N \quad \text{eq. A1}$$

ou seja, a taxa de destruição da molécula é diretamente proporcional a sua abundância no gelo. A solução da equação A1 é uma função exponencial escrita na forma

$$N = N_0 \exp(-\sigma_d F) \quad \text{eq. A2}$$

onde N_0 é a densidade de coluna inicial da molécula do qual o gelo é formado.

Supondo que o sputtering (Y) também ocorre durante a irradiação, a variação da densidade de coluna com a fluência escreve-se:

$$\frac{dN}{dF} = -\sigma_d N - Y \quad \text{eq. A3}$$

cuja solução é

$$N = N_0 \exp(-\sigma_d F) - \frac{Y}{\sigma_d} [1 - \exp(-\sigma_d F)] \quad \text{eq. A4}$$

Para baixos valores de fluência, o segundo termo da equação A4 é muito menor do que o primeiro termo e, assim, ela se aproxima da equação A2. Para altos valores de fluência, o sputtering passa a ser o processo dominante para a diminuição da densidade de coluna.

2° caso

Gelo de gás condensado monomolecular interagindo com o gás residual

O gelo interage dinamicamente com o gás residual recebendo novas camadas de gás condensado da mesma substância com taxa $dN/dF = L(p,T)$, onde p é a pressão parcial desse gás e T é a temperatura. Nesse caso, a equação A1 ou A3 é generalizada para:

$$\frac{dN}{dF} = -\sigma_d N - Y + L \quad \text{eq. A5}$$

cuja solução é

$$N = N_0 \exp(-\sigma_d F) - \frac{(Y - L)}{\sigma_d} [1 - \exp(-\sigma_d F)] \quad \text{eq. A6}$$

sendo que, agora, N pode crescer ou decrescer no tempo. A condensação do gás residual no gelo é um fato complicador nos experimentos, tornando impossível a determinação do rendimento de dessorção. O parâmetro obtido do ajuste dos dados é $Y - L$ e, portanto, para se obter Y é preciso conhecer a taxa de condensação do gás residual.

3° caso

Formação de novas moléculas num gelo monomolecular

A abundância das moléculas produzidas pela radiólise do gelo depende do equilíbrio entre a taxa de formação dessas moléculas, a taxa de destruição e a dessorção induzida pelo feixe. O termo correspondente à formação da molécula não é mais desprezível uma vez que a molécula progenitora pode ser a espécie mais abundante no gelo. Nestas condições, a variação da densidade de coluna com a fluência escreve-se:

$$\frac{dN_2}{dF} = \sigma_{f2} N_1 - \sigma_{d2} N_2 - Y_2 \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \quad \text{eq. A7}$$

onde o índice 2 refere-se às moléculas formadas pela radiólise em estudo e o índice 1 refere-se às moléculas do gelo original. No início da irradiação (quando $F \rightarrow 0$), N_1 tende para N_{01} e os dois últimos termos da equação A7 são desprezíveis uma vez que a abundância da molécula formada é muito baixa ($N_2 \sim 0$). Assim, a equação A7 se reduz a uma forma muito simples, diretamente integrável, cuja solução é:

$$N_2 = \sigma_{f2} N_{01} F \quad \text{eq. A8}$$

4º caso Formação de novas moléculas num gelo monomolecular que interage com o gás residual

A condensação do gás residual no alvo impede a desorção das moléculas sintetizadas pela radiólise. Neste caso, a equação A7 se reduz a:

$$\frac{dN_2}{dF} = \sigma_{f2} N_1 - \sigma_{d2} N_2 \quad \text{eq. A9}$$

Se a composição química do gás residual é a mesma do gelo, então N_1 é dado pela equação A6. A solução da equação A9 é dada pela expressão:

$$N_2 = N_{2\infty} [1 - \exp(-\sigma_{d2} F)] + \left(\frac{\sigma_{f2} N_{01} - \sigma_{d2} N_{2\infty}}{\sigma_{d1} - \sigma_{d2}} \right) [\exp(-\sigma_{d2} F) - \exp(-\sigma_{d1} F)] \quad \text{eq A10}$$

onde $N_{2\infty} = -\sigma_{d2} (Y_1 - L_1) / (\sigma_{d1} - \sigma_{d2})$. Para altos valores de fluência ($F \rightarrow \infty$), N_1 e N_2 tornam-se constantes sob a condição

$$\frac{\sigma_{f2}}{\sigma_{d2}} = \frac{N_{2\infty}}{N_{1\infty}} \quad \text{eq. A11}$$

5° caso Gelo de gás condensado polimolecular interagindo com o gás residual

No caso de um gelo formado por duas ou mais espécies moleculares interagindo com o gás residual, o sistema de equações que descreve a evolução da densidade de coluna com a fluência é dado pela expressão

$$\frac{dN_i}{dF} = \sum_{j \neq i} \sigma_{f,ij} N_j + L_i - \sigma_{d,i} N_i - Y_i \Omega_i(F) \quad \text{eq. A12}$$

onde $\sum_j \sigma_{f,ij} N_j$ representa a taxa total de formação molecular da espécie i partir da espécie molecular j ; Y_i é o rendimento de dessorção de um gelo puro formado pela espécie i ; e $\Omega_i(F)$ é a área relativa ocupada pela espécie i na superfície do gelo.

Considerando que (i) a água ($i = 1$) é a única espécie do gás residual que condensa na amostra, temos que $L_i = L_1 \delta_{i1}$ e que $\Omega_i \rightarrow \delta_{i1}$, onde δ_{i1} é a função delta de Dirac; e que (ii) a espécie molecular analisada não é formada à partir de nenhuma outra originalmente presente no gelo, temos $\sigma_{f,ij} \approx 0$. Com estas duas condições, a equação A12 reduz-se à equação A5 cuja solução é dada pela equação A6 (se $i = 1$), ou reduz-se à equação A1 cuja solução é dada pela equação A2 (se $i \neq 1$).

Apêndice B

Espectrometria de infravermelho

B.1

Vibrações moleculares

Quando uma molécula absorve radiação infravermelha, suas ligações químicas vibram transversalmente ou longitudinalmente. Assim, como todo sistema mecânico, o movimento vibracional de uma molécula possui um certo número de estados vibracionais, conhecidos como modos normais de vibração, que depende do número de átomos que constitui a molécula e do tipo de molécula, ou seja, se a molécula é linear ou não-linear. O número total de vibrações que uma molécula linear possui é dado pela fórmula $3N - 5$, enquanto que uma molécula não-linear possui $3N - 6$ modos normais de vibração, onde N representa o número de átomos na molécula. A frequência de cada modo de vibração depende da estrutura molecular e é por isso que as moléculas podem ser identificadas pela espectroscopia infravermelha.

Uma molécula linear constituída de 3 átomos, tal como a molécula do dióxido de carbono ($O=C=O$), possui 4 modos normais: vibração simétrica, vibração assimétrica, e duas vibrações de deformação. A água é uma molécula não-linear de 3 átomos e portanto possui 3 modos normais: vibração simétrica, vibração assimétrica e uma vibração de deformação.

Quando uma molécula absorve radiação infravermelha e começa a vibrar, a radiação transmitida é atenuada, o que se traduz por um pico de absorção no espectro infravermelho da molécula correspondente ao número de onda da radiação absorvida. Entretanto, nem todos os modos normais de vibração de uma molécula podem ser excitados pela radiação infravermelha: duas condições são necessárias para que a absorção infravermelha ocorra - variação do momento de dipolo da molécula e uma transição de níveis de energia.

B.2 Variação do momento de dipolo

A magnitude do momento de dipolo é calculada pela expressão $m = qr$, onde m é a magnitude do momento de dipolo, q a carga elétrica, e r a distância entre as cargas. O momento de dipolo é uma grandeza vetorial e, portanto, se uma molécula tem mais de uma ligação química, os vetores momentos dipolares de cada ligação são somados e obtém-se o momento de dipolo resultante da molécula. Assim, o momento dipolar fornece uma medida da assimetria de carga de uma molécula. Para entender melhor o significado do momento dipolar, considere a molécula do monóxido de carbono, cuja estrutura molecular é representada na figura 2.7 por um modelo de “esfera e mola”. Por ser uma molécula diatômica, o CO tem apenas um modo normal: a vibração simétrica. Como o oxigênio é mais eletronegativo do que o carbono, os elétrons na ligação $C\equiv O$ possuem maior probabilidade de serem encontrados no átomo de oxigênio do que no de carbono. Como resultado, o oxigênio possui uma carga total (núcleo + elétrons) negativa, indicado por δ^- na figura B1, enquanto que o carbono possui uma carga total positiva δ^+ , ou seja, o CO pode ser representado por duas cargas de sinais contrários separadas por uma distância, logo com um momento de dipolo não nulo.

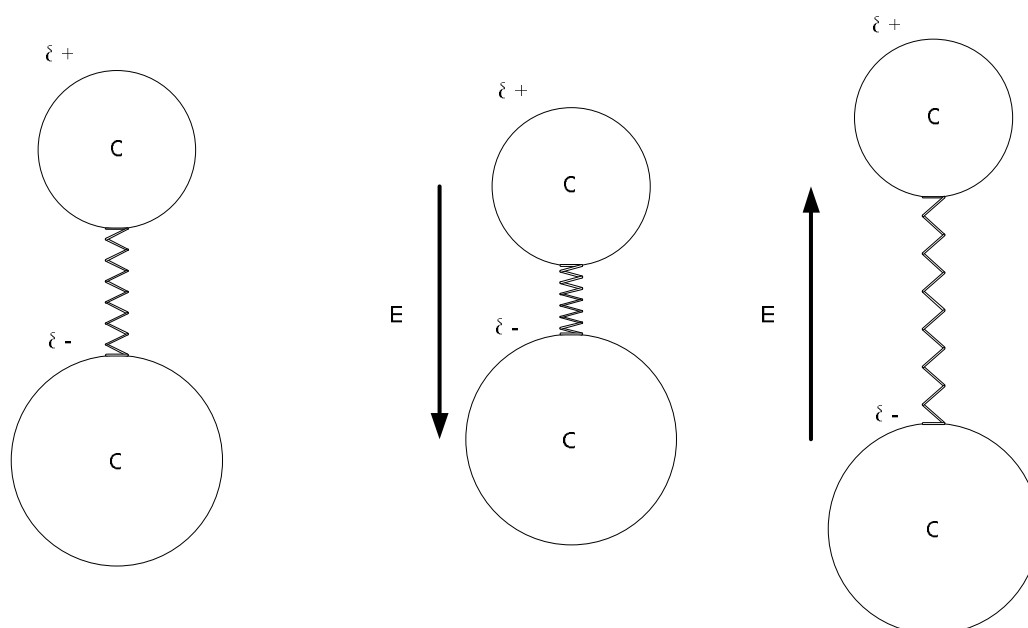


Figura B1 – Modelo massa-mola para a vibração da molécula do CO

Na presença de um campo elétrico, o momento de dipolo da molécula do CO muda de acordo com a polaridade do campo elétrico. Cargas positivas movem-se na direção do campo elétrico, enquanto que as cargas negativas movem-se na direção oposta. Assim, se o campo elétrico tiver uma polaridade positiva, os átomos de carbono e oxigênio mover-se-ão um em direção ao outro. Se a polaridade do campo for negativa, os átomos afastar-se-ão. No caso de um campo elétrico com polaridade oscilante (radiação eletromagnética), a distância entre os átomos do CO também oscila com a mesma frequência.

Existem moléculas que não apresentam um momento de dipolo permanente como o CO. Por exemplo, os momentos de dipolo das duas ligações químicas existentes na molécula de CO₂ são iguais em magnitude, mas apresentam sentidos opostos. Assim, eles se cancelam e o CO₂ não possui momento de dipolo resultante. Nesse caso, quando a polaridade do campo elétrico é positiva, o átomo de carbono irá se mover, na direção do campo, para uma das extremidades da molécula; vice-versa para um campo negativo. Esse processo gera uma assimetria na distribuição de carga molecular, induzindo um momento de dipolo. A molécula vibra com a mesma frequência do campo elétrico, consequência da transferência de energia de radiação eletromagnética para a vibração molecular.

As vibrações moleculares do CO e do CO₂ descritas acima apresentam uma característica em comum: o momento de dipolo de ambas as moléculas variam de acordo com às distâncias interatômicas. Assim, a primeira condição para que a molécula absorva a radiação infravermelha é que sua vibração provoque uma variação do momento de dipolo em relação à distância, ou seja,

$$\frac{\partial m}{\partial r} \neq 0 \quad \text{eq. B1}$$

As vibrações que satisfazem a equação B1 são chamadas de vibrações ativas no infravermelho. A vibração simétrica do CO e a assimétrica do CO₂ são exemplos de vibrações ativas no infravermelho. Vibrações como essas são as responsáveis pelas bandas observadas num espectro infravermelho.

As vibrações que não satisfazem a equação B1 são chamadas de vibrações inativas no infravermelho. A vibração simétrica do CO_2 é um exemplo de uma vibração inativa, pois durante essa vibração os átomos de oxigênio estão sempre à mesma distância do átomo de carbono, fazendo com que o momento de dipolo resultante permaneça nulo. Assim, a vibração simétrica do CO_2 não é excitada pela radiação infravermelha e, portanto, não produz uma banda no espectro infravermelho da molécula. Moléculas diatômicas homonucleares (moléculas com dois átomos idênticos), como o N_2 e o O_2 , são outros exemplos de moléculas com vibrações inativas no infravermelho. Elas não apresentam assimetrias nas distribuições de carga (momento de dipolo nulo) e, portanto, suas vibrações não são excitadas pela radiação infravermelha.

B.3 **Transição entre os níveis de energia**

Assim como ocorre com as transições eletrônicas em um átomo, as vibrações moleculares também são quantizadas, ou seja, os átomos de uma molécula podem vibrar somente em algumas frequências que, por sua vez, dependem das massas dos átomos e de suas ligações químicas. Essas frequências de vibração correspondem níveis de energia que são representados por números quânticos vibracionais (v). O menor número quântico possível ($v = 0$) é chamado de estado fundamental. O próximo nível de energia vibracional é $v = 1$, e representa o primeiro estado excitado de vibração da molécula.

Para a ligação O-H da água, a diferença de energia entre o nível vibracional $v = 0$ e $v = 1$ corresponde ao número de onda igual a 3500 cm^{-1} , ou seja, para a molécula de água no estado fundamental absorver um fóton e passar para o primeiro estado excitado, o fóton precisa ter um número de onda igual 3500 cm^{-1} . Portanto, a segunda condição para haver absorção do infravermelho é que o fóton precisa ter uma energia igual à diferença do nível de energia vibracional da molécula. A relação entre a diferença de energia vibracional da molécula e o número de onda é dada pela expressão

$$\Delta E_{vib} = hc\kappa \quad \text{eq B2}$$

onde ΔE_{vib} é a diferença de energia entre os níveis vibracionais da molécula, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, e κ é o número de onda.

Na temperatura ambiente, as moléculas encontram-se praticamente no estado fundamental ($v = 0$). A transição para o nível $v = 1$ é chamado de transição fundamental e, para a grande maioria delas esta transição ocorre na região do infravermelho médio, ou seja, para números de onda entre 4.000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

Uma molécula também pode ser excitada do nível $v = 0$ para os níveis 2, 3, 4, etc., nas chamadas transições harmônicas. Os níveis de energia vibracional de uma molécula são, em primeira aproximação, igualmente espaçados. Assim, o nível de energia $v = 2$ tem o dobro de energia do nível $v = 1$. Isto significa que para haver uma transição harmônica para o nível igual a 2, a molécula tem que absorver um fóton com número de onda que corresponde ao dobro da transição fundamental. Os harmônicos produzem bandas muito fracas no infravermelho e fornecem pouca informação a respeito da estrutura das moléculas em uma amostra.

A radiação infravermelha também pode excitar duas ou mais vibrações ao mesmo tempo. Por exemplo, a vibração simétrica do CO_2 tem um número de onda igual a $\sim 1363 \text{ cm}^{-1}$ e sua vibração assimétrica tem um número de onda de $\sim 2345 \text{ cm}^{-1}$. Apesar da vibração simétrica do CO_2 ser inativa no infravermelho (seção 2.4.3), um fóton com número de onda igual a 3708 cm^{-1} ($1363 + 2345$) pode ser absorvido pela molécula de CO_2 e excitar ambos os modos de vibração produzindo uma banda no espectro infravermelho com número de onda igual à 3708 cm^{-1} (figura 2.7). Esta banda é chamada de banda de combinação pois é produzida por uma combinação de vibrações.

As equações B1 e B2 representam as duas condições necessárias para ocorrer a absorção infravermelha. Especificamente, uma molécula precisa ter uma vibração na qual $\partial m / \partial r$ seja diferente de zero e que, o fóton que interage com ela

precisa ter uma energia igual à diferença de energia entre os níveis desta vibração da molécula. Se essas duas condições forem satisfeitas, a molécula absorve a radiação infravermelha e produz uma banda no seu espectro infravermelho.

B.4 **Números de onda das bandas**

O procedimento mais fácil de modelagem das vibrações moleculares é o modelo massa-mola vibrando com um movimento harmônico simples. Nesse modelo, os átomos de uma molécula são considerados como pequenas esferas, e as ligações químicas são representadas pelas molas.

O caso mais simples ocorre quando em que duas massas, M_1 e M_2 , estão conectados por uma mola e que a molécula tem uma vibração ativa no infravermelho. A grandeza que representa a massa da molécula é a massa reduzida (μ), calculada pela expressão

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad \text{eq. B3}$$

Utilizando as leis básicas da física para descrever o movimento vibratório desse sistema, a equação obtida para o número de onda no qual a molécula absorve radiação infravermelha é

$$\kappa = \frac{1}{2c\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{eq. B4}$$

onde c é a velocidade da luz e k é a constante de força. A equação B4 mostra que o número de onda depende apenas duas variáveis: a constante de força da ligação química e a massa reduzida. Uma molécula com uma forte ligação química absorverá fótons com número de onda maiores, enquanto que uma molécula com átomos pesados absorverá fótons com número de ondas menores.

O efeito da massa pode ser observado quando comparamos os números de onda da ligação C-H com o da ligação C-D, onde D representa o isótopo do hidrogênio (deutério). No primeiro caso, a molécula interage com a radiação infravermelha absorvendo um fóton com número de onda de $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ enquanto que no segundo caso um fóton de $\sim 2120 \text{ cm}^{-1}$ é absorvido. Esse deslocamento na posição da banda foi provocado unicamente pela mudança da massa reduzida do sistema, uma vez que a constante de força da ligação é a mesma.

O efeito produzido pela mudança da constante de força é observado nos espectros das moléculas C-H e C-H=O. A presença do oxigênio na segunda molécula altera a estrutura eletrônica do radical C-H diminuindo sua constante de força e sua vibração produz uma banda em $\sim 2750 \text{ cm}^{-1}$, ou seja, uma redução de aproximadamente 250 cm^{-1} . Mudanças na constante de força são geralmente causadas por mudanças na estrutura eletrônica de uma molécula; os respectivos deslocamentos nas posições das bandas são chamados de efeitos eletrônicos.

B.5 Intensidades das bandas espectrais

No espectro infravermelho do CO_2 (figura 2.7), as diferentes vibrações das moléculas geram bandas com diferentes intensidades. Isto ocorre porque $\partial m / \partial r$ é diferente para cada uma dessas vibrações. Quanto maior a variação do momento de dipolo em relação à distância interatômica, maior será a intensidade da banda espectral.

A densidade de coluna molecular (N) na amostra (moléculas/cm^2) é outro fator que determina a intensidade da banda. A equação que relaciona a densidade de coluna com a absorbância é dada pela expressão

$$N = \frac{2,3}{A} \int (\alpha) d\kappa \quad \text{eq. B5}$$

onde a integral é realizada no intervalo de número de onda da banda espectral correspondente. Na equação B5 a grandeza A é chamada de absorbância integrada (cm/molécula). Ela é uma propriedade física fundamental da molécula

que depende de $(\partial m/\partial r)^2$. A absorvância integrada é uma medida absoluta da absorvância para uma dada molécula em um número de onda específico. Na figura 2.7, a vibração antissimétrica do CO₂ produz uma banda em 2345 cm⁻¹ cuja absorvância integrada vale $7,6 \times 10^{-17}$ cm/molécula. A vibração de deformação da molécula de CO₂ (660 cm⁻¹) tem uma absorvância integrada de $1,1 \times 10^{-17}$ cm/molécula. Assim, quando maior a absorvância integrada maior a intensidade da banda espectral.