

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

Fabricio Moreira Freitas

Investigação de laboratório de bombardeio de agentes ionizantes em gelos ricos em metanol e etanol: implicação na lua de Saturno e outros ambientes astrofísicos

São José dos Campos, SP
2021

Fabricio Moreira Freitas

Investigação de laboratório de bombardeio de agentes ionizantes em gelos ricos em metanol e etanol: implicação na lua de Saturno e outros ambientes astrofísicos

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

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

São José dos Campos, SP
2021

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Freitas, Fabricio Moreira

Investigação de laboratório de bombardeio de agentes ionizantes em gelos ricos em metanol e etanol : implicação na lua de Saturno e outros ambientes astrofísicos / Fabricio Moreira Freitas; orientador, Prof. Dr. Sergio Pilling Guapyassú de Oliveira Oliveira. - São José dos Campos, SP, 2021.

1 CD-ROM, 110 p.

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

Inclui referências

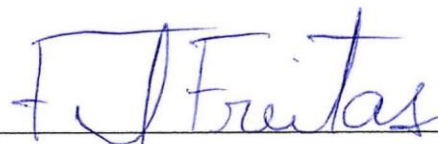
1. Física e Astronomia. 2. Astroquímica experimental. 3. Astrofísica. 4. Espectroscopia no Infravermelho . I. Oliveira, Prof. Dr. Sergio Pilling Guapyassú de Oliveira, orient. II. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia. III. Título.

Eu, Fabricio Moreira Freitas, autor(a) da obra acima referenciada:

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

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

São José dos Campos, 25 de Março de 2022.



Autor(a) da Obra

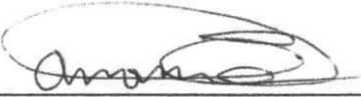
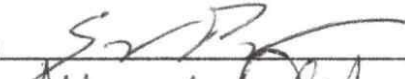
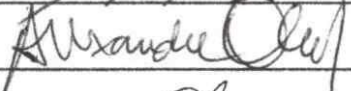
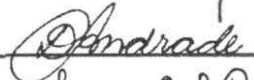
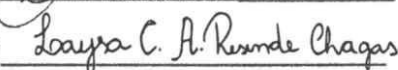
Data da defesa: 29, 11, 2021

FABRICIO MOREIRA FREITAS

“INVESTIGAÇÃO DE LABORATÓRIO DE BOMBARDEIO DE AGENTES IONIZANTES EM GELOS RICOS EM METANOL E ETANOL: IMPLICAÇÃO NA LUA DE SATURNO E OUTROS AMBIENTES ASTROFÍSICOS.”

3

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

PROF. DR. ARIAN OJEDA GONZÁLEZ 
PROF. DR. SERGIO PILLING GUAPYASSU DE OLIVEIRA 
PROF. DR. ALEXANDRE SOARES DE OLIVEIRA 
PROF.ª DR.ª DIANA PAULA DE PINHO ANDRADE - UFRJ 
PROF.ª DR.ª LÁYSA CRISTINA ARAUJO RESENDE CHAGAS - INPE 

Prof.ª Dr.ª Lúcia Vieira

Diretora do IP&D – Univap

São José dos Campos, 29 de novembro de 2021.

“Não temas, porque Eu sou contigo; não te assombres, porque Eu sou o seu Deus. Eu te fortaleço, e te ajudo; e te sustento com a destra da minha justiça.”

Isaías 41:10.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me permitir trilhar pelos caminhos do desenvolvimento acadêmico ao longo da vida. Aos meus pais (Margarida e Ubiratan) que foram diretamente responsáveis pela minha formação fundamental (através de seus conselhos e exemplos). Aos meus irmãos (Ramandro e Maristela) que, por serem mais velhos, contribuíram para que eu seguisse por bons caminhos ao longo da minha jornada, minha esposa querida (Marielle) que tem sido meu alicerce e suporte em cada formação que realizei desde que estamos juntos e a todos os meus familiares pela compreensão nas minhas ausências e pelo apoio incondicional nessa jornada.

Agradeço ao meu orientador, doutor Sérgio Pilling Guapyassú de Oliveira, pelos conselhos, sugestões e encaminhamentos que tornaram possível a conclusão do presente estudo. A todos os integrantes da banca de qualificação (doutor Márcio Tadeu de Assis Honorato Muella, doutor Alexandre Soares de Oliveira, doutora Láysa Cristina Araújo Resende Chagas e doutora Diana Paula de Pinho Andrade) pelas ricas contribuições que fizeram com que a tese fosse corrigida e desenvolvida. As minhas coordenadoras Ana Paula Fornaziero e Kelly Cristina Santos na unidade centro da UNIVAP (CTI) pela compreensão e apoio neste período conturbado de conclusão da tese e, em especial, a minha diretora Érica Reis Costa Carvalho por acreditar em mim e conceder a bolsa de estudos para que eu pudesse realizar esse sonho de cursar o Doutorado.

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

RESUMO

Nas regiões frias do espaço, a presença de radiação na faixa de UV, raios-X e raios cósmicos tem excitado, ionizado e dissociado moléculas, permitindo que ocorram novos canais de reação química (tanto em fase gasosa quanto em gelos) e, com isso, produzindo espécies químicas novas e aumentando a complexidade dessas regiões. Em particular, os gelos astrofísicos encontrados nestas regiões frias, além de catalisar diversas reações químicas, são também um reservatório de espécies orgânicas no espaço. Neste trabalho foi experimentalmente simulada a interação de dois gelos com a radiação ionizante. O primeiro experimento foi realizado com elétrons rápidos (1 keV) em uma amostra de metanol e amônia ($\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$) na proporção de 10 partes de metanol para cada 1,4 partes de amônia e o segundo foi realizado através da radiação de fótons no espectro de ultravioleta e raios-X moles (6 a 2000 eV) em uma amostra de etanol puro ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) que reproduzem as condições físico-químicas de alguns ambientes espaciais como o satélite natural Encélado de Saturno, gelos dentro de nuvens moleculares, gelos nas vizinhanças de objetos compactos (fontes importantes de raios-X), entre outros. O metanol foi encontrado na fase sólida em regiões frias, como superfícies de cometas, gelos nas proximidades de objetos estelares jovens e discos protoplanetários, bem como (na fase gasosa) em diferentes regiões do meio interestelar e interplanetário. A amônia (NH_3) também foi detectada no meio interestelar em gelos astrofísicos isolados ou na superfície de Encélado, em conjunto com o metanol. O etanol, por sua vez, foi detectado no meio interestelar em nuvens moleculares como Sagittarius B2, em nebulosas como Orion KL e tem traços identificados nas proximidades de Saturno. Os experimentos foram realizados em gelos produzidos utilizando uma câmara portátil de alto vácuo do Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia (LASA/UNIVAP) acoplada à linha de luz de monocromador de grade esférica (SGM) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas e em um canhão de elétrons no LASA em São José dos Campos. Os espectros de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ irradiada com elétrons apresentaram a formação das espécies filhas CO_2 , CO e OCN^- , cujas seções de choque de formação experimental foram determinadas como $3,8 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, $3,1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ e como $3,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ respectivamente. Já a seção de choque efetiva de destruição de CH_3OH foi de $3,3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ e de NH_3 foi de $5,0 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$. Os espectros de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ irradiada com raios-X moles apresentaram a formação das espécies filhas CO_2 , CO , H_2O , CH_4 , $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ (acetona), e CH_3COOH (ácido acético), cujas seções de choque de formação experimental foram determinadas como $7,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, $2,8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, $4,4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, $3,4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, $2,2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ e como $1,1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ respectivamente. Já a seção de choque efetiva de destruição de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ foi de $9,9 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. Os valores de abundância percentual de cada espécie (EBR%) após o equilíbrio químico do sistema ser atingido foram, também, determinados: para moléculas irradiadas com elétrons rápidos assumindo os valores de CH_3OH (62,4 %), CO (14,2 %), Espécies Desconhecidas (11,5 %), NH_3 (7,8 %), CO_2 (3,2 %) e OCN^- (0,9 %); para moléculas irradiadas com raios-X moles assumindo os valores de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (48,2 %), CH_4 (21,3 %), Espécies Desconhecidas (15,4 %), H_2O (7,1 %), $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ (5,0 %), CO (2,3 %), CH_3COOH (0,4 %) e CO_2 (0,3 %). A partir dos dados obtidos foram realizadas estimativas de abundâncias químicas em Encélado e outros ambientes do cenário astrofísico atual.

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

Laboratory investigation of ionizing agents bombardment in methanol and ethanol rich ices:
implication in Saturn moon and other astrophysical environments

ABSTRACT

In cold regions of space, the radiation presence in range of UV, X-rays and cosmic rays has excited, ionized and dissociated molecules, allowing new channels of chemical reaction to occur (both in the gas or ice phase) and, with this, producing new chemical species and thus increasing the chemical complexity of these regions. In particular, the astrophysical ices found in these cold regions, in addition to catalysing several chemical reactions, are also a reservoir of organic species in space. In this work, the interaction of two ices with ionizing radiation was experimentally simulated. The first experiment was carried out with fast electrons (1 keV) in a sample of methanol and ammonia ($\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$) in the proportion of 10 parts of methanol for each 1.4 parts of ammonia and the second was carried out using ultraviolet spectrum and soft X-rays photon radiation (6 a 2000 eV) in a sample of pure ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) that reproduces some space environments physicochemical conditions such as the natural satellite Enceladus of Saturn or ices inside molecular clouds, or ices in the vicinity of compact objects (X-rays important sources), among others, was experimentally simulated. Methanol has been found in cold regions such as surfaces of comets, ices near young stellar objects and protoplanetary disks, as well as in the gas phase in different regions in space. Ammonia (NH_3) has also been detected in the interstellar medium on isolated astrophysical ices or on the surface of Enceladus together with methanol. The ethanol, in turn, was detected in the interstellar medium in molecular clouds like Sagittarius B2 and towards nebulas like Orion KL and has traces identified in Saturn vicinity. The experiments were conducted on ices using a portable high vacuum chamber of the Astrochemistry lab and Astrobiology (LASA/UNIVAP) attached to the light of spherical grid monochromator (SGM) at the national laboratory of Synchrotron Light (LNLS) in Campinas and in an electron gun at LASA in São José dos Campos. The spectra of the $\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ sample irradiated with fast electrons showed the formation of CO_2 , CO e OCN^- , whose experimental formation cross section were determined as $3.8 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, $3.1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ and as $3.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ respectively. Already the effective destruction cross section of CH_3OH was $3.3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ and of NH_3 was $5.0 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$. The spectra of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ sample irradiated with broadband soft X-rays showed the formation of same daughter species CO_2 , CO , H_2O , CH_4 , $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ (acetone), and CH_3COOH (acetic acid) whose experimental formations cross sections were determined as $7.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, $2.8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, $4.4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, $3.4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, $2.2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, and as $1.1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ respectively. Already the effective destruction cross section of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ was $9.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. The percentage of equilibrium branching ratio (EBR%) of each species after the chemical equilibrium of the system were, also, reached: for molecules irradiated with fast electrons assuming the values of CH_3OH (62.4 %), CO (14.2 %), Unknown Species (11.5 %), NH_3 (7.8 %), CO_2 (3.2 %) and OCN^- (0.9 %); for molecules irradiated with soft X-rays assuming the values of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (48.2 %), CH_4 (21.3 %), Unknown Species (15.4 %), H_2O (7.1%), $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ (5.0 %), CO (2.3 %), CH_3COOH (0.4 %) and CO_2 (0.3 %). From the data obtained, estimates of chemical abundances in Enceladus and other environments of current astrophysical scenario were made.

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

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – a) Superfície do Satélite Natural Encélado; b) Jatos da pluma de Encélado iluminados pelo Sol; c) Representação em corte do interior de Encélado que retrata uma possível atividade hidrotermal ocorrendo no fundo do mar desta lua. 29
- Figura 2 – Abundância percentual de diversas moléculas nas plumas de Encélado em relação a água, com foco em metanol e amônia. 30
- Figura 3 - Representação gráfica de um gelo astrofísico típico no meio interestelar..... 32
- Figura 4 – Exemplos de linhas rotacionais de moléculas (metanol e outras espécies) presentes na nebulosa Orion KL obtidas com o telescópio espacial Herschel / HIFI. Números 1 a 42 em vermelho indicam transições do metanol isoladas. Indicações em azul rotulam transições de outras moléculas e transições de metanol misturadas. Textos em verde e “B” indicam linhas do metanol que são combinadas e possuem diferentes estados de paridade. 34
- Figura 5 – Primeira detecção de metanol no gás circunstelar de uma protoestrela medido com o radiotelescópio ALMA na extensão de 317 GHz. 35
- Figura 6 – a) Exemplo da detecção do metanol (ver seta) entre outros gases liberados no rastro do cometa 67P / Churyumov-Gerasimenko medidos com a sonda espacial Rosetta. b) Ilustração do sobrevoo da sonda Rosetta detectando moléculas no espaço na vizinhança do cometa..... 35
- Figura 7 - As abundâncias para muitas das espécies observadas por IR e rádio são mostradas em porcentagem em relação à água. Metanol e amônia indicadas com setas vermelhas. A barra mostra a faixa de valores observada para cada espécie. O "x" marca o valor determinado para o cometa C / 1995 O1 (Hale-Bopp). CO, CH₃OH, H₂CO, HCN, H₂S e CS₂ foram observados em pelo menos 10 cometas; todas as outras espécies foram observadas em apenas alguns. As espécies com um único valor (um X sobre um ponto) foram apenas observados no cometa Hale-Bopp..... 36
- Figura 8 – Espectro de dupla banda lateral incluindo a 65,2-54,1 e 65,1-54,2 linhas do etanol, detectado na frequência de 340,189 MHz e indicado em vermelho (em conjunto com o metanol, indicado em azul). 37
- Figura 9 - a) Fotografia do Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia da Universidade do Vale do Paraíba com a câmara experimental e o canhão de elétrons. b) Canhão de elétrons em destaque. c) Interface eletrônica do canhão de elétrons (seta) com o amperímetro durante o experimento. 41
- Figura 10 - Fotografias que indicam o processo de alinhamento do canhão de elétrons do LASA. Foi inserida uma mistura de pigmento de fosforo dissolvido na lâmina (porta amostras) e utilizada uma câmera filmadora para visualizar e alinhar o feixe até ele atingir o ponto central como indicado na seta..... 41
- Figura 11 - Simulação da profundidade de penetração de elétrons rápidos realizada com o software CASINO. 42

- Figura 12 - a) Imagem do hall central do LCLS onde foram efetuados os experimentos com seta verde indicando o local das experiências. b) Representação esquemática das linhas de luz experimentais disponíveis no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. A linha experimental SGM utilizada neste trabalho foi indicada pela seta verde. ...45
- Figura 13 - Desenho esquemático da câmara experimental do LASA que foi acoplada à linha de luz SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em meados de junho de 2013..... 45
- Figura 14 - a) Sobreposição do espectro do gelo de metanol + amônia virgem (linha azul) e irradiado após 100 minutos de exposição a elétrons rápidos (1 keV); b) Sobreposição do espectro do gelo de etanol virgem (linha azul) e irradiado após 240 minutos de exposição a raios-X moles (6 a 2000 eV). 51
- Figura 15 - a) Evolução da abundância das espécies filhas do metanol + amônia e da curvas de destruição das bandas escolhidas do metanol e da amônia (irradiadas com elétrons rápidos) indicadas pela diferença entre as áreas das bandas subtraídas em função da fluência; b) Evolução da abundância das espécies filhas do etanol puro e da curvas de destruição das bandas escolhidas do etanol (irradiadas com raios-X moles) indicadas pela diferença entre as áreas das bandas subtraídas em função da fluência; 54
- Figura 16 - a) Evolução da massa de coluna do material (observada e não observada) durante a irradiação de metanol + amônia com elétrons rápidos em função da fluência; b) Evolução da massa de coluna do material (observada e não observada) durante a irradiação de etanol puro com raios-X moles em função da fluência. Em ambos os casos, as linhas indicam a tendência de queda proporcional de $M_{OBSERVED}$ e $M_{UNKNOWN}$ empregados para permitir uma estimativa adequada do rendimento de dessorção (ver detalhes no texto). 58
- Figura 17- a) Formação percentual e destruição percentual da abundância das espécies da amostra de metanol + amônia irradiadas com elétrons indicados em função da fluência deste agente ionizante. b) Formação percentual e destruição percentual da abundância das espécies da amostra de etanol puro irradiada com raios-X moles indicados em função da fluência deste agente ionizante. O retângulo cinza mostra a região a partir da qual a fluência de equilíbrio químico (F_E) é alcançada. A partir desta fluência, a composição química da amostra praticamente não se altera durante o processamento pela radiação ionizante. 60
- Figura 18- Seção de choque efetiva de destruição do gelo de CH_3OH em função da energia do projétil, considerando vários experimentos empregando diferentes projéteis retirados da literatura. A equação da lei de potência de melhor ajuste é indicada pela linha vermelha inclinada cujos parâmetros são fornecidos. O círculo verde indica o dado do presente trabalho. O erro de estimativa considerando os diferentes regimes envolvidos é de cerca de 20%. 62
- Figura 19 - Comparação entre as abundâncias moleculares no equilíbrio químico das amostras de metanol puro (CH_3OH) bombardeadas com elétrons rápidos de 1 keV (FREITAS; PILLING, 2021c) e de 4,9 keV (FREITAS; PILLING, 2021b) com a amostra de metanol + amônia do experimento 1 do presente trabalho (colunas em verde), também bombardeada com elétrons rápidos de 1 keV considerando que todas as

amostras se encontram na temperatura de 12 K empregando a mesma instrumentação. A banda selecionada para quantificar as abundâncias moleculares do metanol em todos os trabalhos foi o estiramento C-O a 1030 cm^{-1} 64

- Figura 20 - Seção de choque efetiva de destruição do gelo de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em função da energia do projétil, considerando vários experimentos empregando diferentes projéteis retirados da literatura. O círculo vermelho indica o dado referente ao presente trabalho. Os quadrados verdes apresentam os dados do gelo de CH_3OH durante a irradiação (para fins de comparação). Observe os detalhes no texto. 67
- Figura 21- Comparação entre as abundâncias moleculares no equilíbrio químico das amostras de metanol puro (CH_3OH) (FREITAS; PILLING, 2020) e etanol puro ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) (Experimento 2 deste trabalho) nos experimentos realizados com raios-X moles integrados de 6 a 2000 eV com ambas as amostras se encontrando na temperatura de 12 K e empregando a mesma instrumentação. 69
- Figura 22 - Escala de tempo necessária para o gelo de metanol + amônia (linha verde) atingir o equilíbrio químico sob o bombardeio de elétrons de 1 keV a temperatura constante de 12 K, em função do fluxo de elétrons. A linha vertical mais à direita mostra o fluxo de elétrons do laboratório e as outras linhas verticais indicam fluxos de elétrons estimados em ambientes espaciais selecionados na mesma energia. A linha azul inclinada indica as escalas de tempo obtidas para o gelo de metanol puro bombardeado com elétrons rápidos (4,9 keV) retirados de Freitas e Pilling (2021b) e a linha vermelha inclinada indica as escalas de tempo obtidas para o gelo de metanol puro bombardeado com elétrons rápidos (1 keV) retirados de Freitas e Pilling (2021c) para fins de comparação. 72
- Figura 23 - Fluxo de dessorção molecular (individual e total) em função do fluxo de radiação ionizante (linhas verticais indicam o fluxo em ambientes espaciais selecionados) obtido para o Experimento 1. 74
- Figura 24 - Fluxo total de dessorção molecular em função do tempo em ambientes espaciais (cada linha inclinada é a função de uma região específica no espaço) obtido para o Experimento 1. 74
- Figura 25 - Fluxo de dessorção molecular (individual e total) na órbita de Saturno em função do tempo (aplicação direta para a dessorção de Encélado induzida por elétrons rápidos a 1 keV) obtido para o Experimento 1. 75
- Figura 26 - Escala de tempo necessária para o gelo de etanol (experimento 2) atingir o equilíbrio químico sob o bombardeio de raios-X moles integrados (6 - 2000 eV) na temperatura constante de 12 K, em função do fluxo de fótons. As linhas verticais indicam fluxos de fótons em ambientes espaciais selecionados. a) Estrelas jovens e da sequência principal; b) Anãs brancas, estrelas de nêutrons e buracos negros. A linha vermelha inclinada indica as escalas de tempo obtidas para o gelo de metanol puro bombardeado com raios-X moles integrados (6 - 2000 eV) retirados de Freitas e Pilling (2020) para fins de comparação. 78
- Figura 27 - Fluxo de dessorção molecular (individual e total) em função do fluxo de radiação ionizante (linhas verticais indicam o fluxo em ambientes espaciais selecionados) obtido para o experimento 2 (gelo de etanol irradiado por raios-X). 80

Figura 28 - Fluxo total de dessorção molecular em função do tempo em ambientes espaciais (cada linha inclinada é a função de uma região específica no espaço) obtido para o experimento 2 (gelo de etanol irradiado por raios-X)..... 81

Figura 29 - Fluxo de dessorção molecular (individual e total) na órbita de Saturno em função do tempo (aplicação direta para a dessorção de Encélado induzida por elétrons rápidos a 1 keV) obtido para o experimento 2 (gelo de etanol irradiado por raios-X).
..... 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Abundâncias moleculares comparadas a molécula de H ₂ O em Gelos Astrofísicos.	33
Tabela 2 - Parâmetros do feixe de elétrons utilizado no experimento com CH ₃ OH:NH ₃	43
Tabela 3 - Fluxo Integrado de Fótons e Fluxo de Energia em diferentes intervalos de energia fotônica, com a faixa considerada para calcular a fluência em destaque.	44
Tabela 4 - Informações fundamentais referentes as amostras de CH ₃ OH:NH ₃ (10:1,4) e CH ₃ CH ₂ OH	47
Tabela 5 - a) Modos vibracionais observados no espectro do infravermelho do gelo de metanol + amônia (não irradiado) e suas respectivas forças de banda; b) Modos vibracionais observados no espectro do infravermelho do gelo de etanol puro (não irradiado) e suas respectivas forças de banda. Características moleculares e forças de banda foram obtidas de Hudgins et al. (1993).	52
Tabela 6 - a) Novas espécies produzidas (espécies filhas) observadas após o bombardeio de elétrons rápidos com 1 keV de energia no gelo de metanol + amônia (10:1,4); b) Novas espécies produzidas (espécies filhas) observadas após o bombardeio de raios-X moles com energia integrada de 6 a 2000 eV no gelo de etanol puro;	53
Tabela 7 - a) Seções de choque efetivas de destruição do metanol e amônia a 12 K irradiadas com elétrons rápidos a 1 keV; b) Seções de choque efetivas de destruição do etanol puro a 12 K irradiado com raios-X moles integrados entre 6 a 2000 eV;	55
Tabela 8 - a) Seções de choque efetivas de formação de cada molécula na amostra de metanol + amônia a 12 K irradiadas com elétrons rápidos a 1 keV; b) Seções de choque efetivas de formação de cada molécula na amostra de etanol puro a 12 K irradiado com raios-X moles integrados entre 6 a 2000 eV;.....	56
Tabela 9 - Abundância percentual de cada espécie (EBR%) após o alcance da fluência de equilíbrio químico (FE) para as amostras estudadas; A Tabela (a) está associada ao gelo de CH ₃ OH:NH ₃ e a Tabela (b) está associada ao gelo puro de CH ₃ CH ₂ OH. Incerteza das medidas da ordem de 5%.	59

Tabela 10 – Valores da seção de choque efetiva de destruição do gelo de CH ₃ OH obtidos a partir de bombardeio com diferentes agentes ionizantes retirados da literatura (Ver figura 4.5)	61
Tabela 11 – Comparação entre as seções de choque efetivas de destruição de espécies mãe de metanol puro (CH ₃ OH) bombardeadas com elétrons rápidos de 1 keV (FREITAS; PILLING, 2021c) e de 4,9 keV (FREITAS; PILLING, 2021b) e as seções de choque efetivas de formação de todas as suas respectivas espécies filhas com a amostra de metanol + amônia do presente trabalho (coluna em verde), também bombardeada com elétrons rápidos de 1 keV considerando que todas as amostras se encontram na temperatura de 12 K empregando a mesma instrumentação. A banda selecionada para quantificar as abundâncias moleculares do metanol em todos os trabalhos foi o estiramento C-O a 1030 cm ⁻¹	63
Tabela 12 – Valores da seção de choque efetiva de destruição dos gelos de CH ₃ CH ₂ OH e CH ₃ OH (apresentados para fins de comparação) obtidos a partir de bombardeio com diferentes agentes ionizantes retirados da literatura (Ver figura 4.7)	66
Tabela 13 – Comparação entre as seções de choque efetivas de destruição de espécies mãe de etanol puro (CH ₃ CH ₂ OH) e metanol puro (CH ₃ OH) (FREITAS; PILLING, 2020) e as seções de choque efetivas de formação de todas as suas respectivas espécies filhas nos experimentos realizados com raios-X moles considerando que todas as amostras se encontram na temperatura de 12 K empregando a mesma instrumentação.	68
Tabela 14 – Fluxo de elétrons estimado em alguns ambientes espaciais selecionados e as respectivas escalas de tempo para atingir o equilíbrio químico (<i>TSE</i>) para o gelo de metanol + amônia a 12 K. Os valores de laboratório também estão listados para fins de comparação.	71
Tabela 15 – Fluxo de raios-X estimado em alguns ambientes espaciais selecionados e as respectivas escalas de tempo para atingir o equilíbrio químico (<i>TSE</i>) para o gelo de etanol a 12 K. Os valores de laboratório também estão listados para fins de comparação.	76
Tabela 16 – Fluxo de raios-X estimado em algumas estrelas compactas e buracos negros selecionados e as respectivas escalas de tempo para atingir o equilíbrio químico (<i>TSE</i>) para o gelo de etanol a 12 K.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

eV – elétron-volt

FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

FTIR – Fourier Transform Infrared (transformadas de Fourier em infravermelho)

FVE – Fundação Valeparaibana de Ensino

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

IR – Infrared (Radiação infravermelha)

LASA – Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

MI – Meio Interestelar

NASA – National Aeronautics and Space Administration

SGM – Spherical Grating Monocromator

UA – Unidade Astronômica

UNIVAP – Universidade do Vale do Paraíba

LISTA DE SÍMBOLOS

Latinos

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

Gregos

λ – Comprimento de onda
 μm – Micrômetros
 ν – Frequência
 ρ – Densidade de gelo
 σ – Seção de choque efetiva
 ϕ – Fluxo de radiação

Químicos

Elementos químicos associados aos experimentos estudados:

C – Carbono
H – Hidrogênio
O – Oxigênio
N - Nitrogênio

Fórmulas moleculares relacionadas aos experimentos:

CH_3OH – Metanol

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ - Etanol

CH_4 – Metano

CO_2 – Dióxido de carbono

CO – Monóxido de carbono

H_2O – Água

OCN^- – Anion cianato

$\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ – Acetona

CH_3COOH – Ácido Acético

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 Cenários espaciais simulados neste trabalho	27
1.2 Presença de metanol, amônia e etanol no espaço	32
1.3 Objetivos propostos para a tese de doutorado	37
2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	39
2.1 Irradiação com elétrons (1 keV)	39
2.2 Irradiação com fótons (raios-X moles integrados entre 6 e 2000 eV).....	42
2.3 Parâmetros Físico-Químicos utilizados	45
3 DECOMPOSIÇÃO MOLECULAR E ROTAS DE REAÇÃO	47
3.1 Amostra de metanol + amônia irradiada por elétrons rápidos	47
3.2 Amostra de etanol puro irradiada por raios-X moles integrados	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 Mudanças químicas e determinação das seções de choque efetivas de destruição e de formação.....	49
4.2 Massas de coluna, rendimento de dessorção e equilíbrio químico	55
4.3 CH ₃ OH:NH ₃ comparado com experimentos empregando outros agentes ionizantes ..	60
4.4 Comparando experimentos que empregam prótons com equivelocidade de 2 MeV ...	64
4.5 CH ₃ CH ₂ OH comparado com experimentos empregando outros agentes ionizantes ...	65
5 IMPLICAÇÕES ASTROFÍSICAS	69
5.1 Metanol + amônia irradiadas com elétrons rápidos (1keV).....	69
5.2 Etanol puro irradiado por raios-X moles integrados (6 a 2000 eV)	74
6 CONCLUSÕES	83
7 CONSIDERAÇÕES, PANORAMA DAS PUBLICAÇÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	87
REFERÊNCIAS	89

APÊNDICE A - PUBLICAÇÕES	97
---------------------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

Nas regiões frias do espaço, a presença de diferentes tipos de radiações ionizantes tem sido responsável pela produção de espécies químicas novas que alteram e tornam mais complexa a química dessas regiões. Os gelos astrofísicos que se encontram nestas regiões, além de serem reservatório de espécies orgânicas, ainda catalisam diversas reações químicas. Neste trabalho foram experimentalmente simuladas as interações de fótons e elétrons em amostras que reproduzem as condições físico-químicas de alguns ambientes espaciais como, por exemplo, a lua (satélite natural) Encélado de Saturno, gelos dentro de nuvens moleculares, gelos na vizinhança de objetos compactos (fontes importantes de raios-X), entre outros.

Nesta primeira seção foram apresentadas informações relevantes sobre Encélado, o campo de radiação e os gelos espaciais. Na seção 1.2 foi disposta uma revisão sobre as moléculas metanol, amônia e sobre o etanol. Na seção 1.3 foram apresentados os objetivos desta tese.

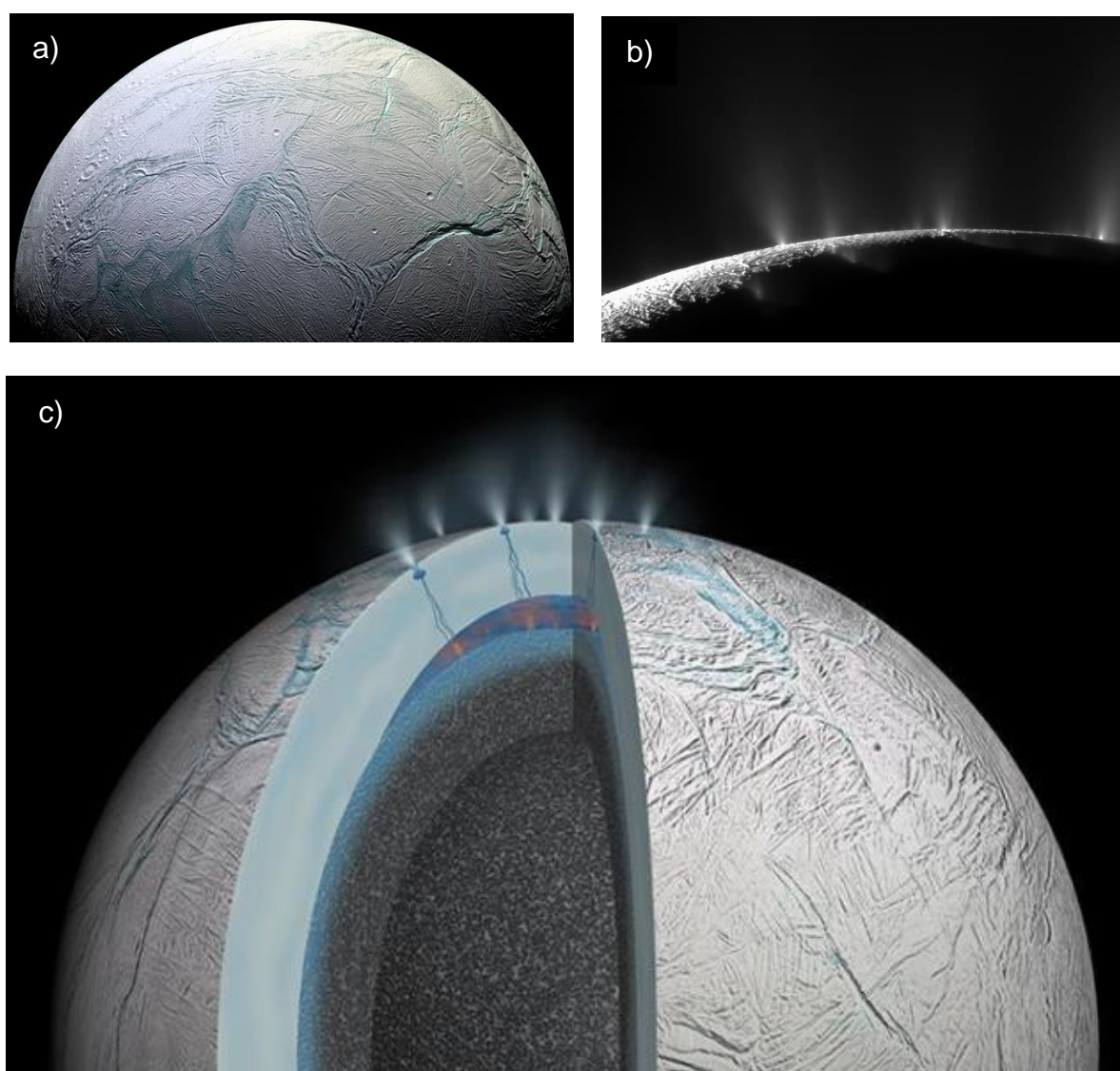
1.1 Cenários espaciais simulados neste trabalho

Encélado (figura 1 – painel a) é o satélite natural (lua) de Saturno que interage com o anel-E do planeta gasoso, descoberto por Sir William Herschel em 1789, em conjunto com outro satélite batizado de Mimas (NASA S. S. I., 2021a). Esta lua, mesmo com seus 505 quilômetros de diâmetro, não atraiu a atenção da comunidade científica antes da segunda metade do século XX. Esta situação se modificou a partir de 1980 e 1981, quando este satélite natural foi visitado pelas sondas Voyager I e II (STONE; MINER, 1982) e foi percebido que ele era completamente coberto por gelo de água. Além disso, sua superfície possuía regiões com e sem crateras indicando processos de transição entre gelo amorfo e cristalino, sinalizando que o satélite poderia ser um corpo geologicamente ativo (KLINGER, 1982).

Encélado tem um oceano de água global, com salinidade significativa, que se encontra sob uma camada de gelo e possui um núcleo rochoso (POSTBERG et al., 2009; POSTBERG et al., 2011; THOMAS et al., 2016). Criovulcões em seu polo sul, representados no painel b da figura 1, ejetam grandes jatos de vapor de água e outros voláteis como partículas sólidas (cristais de gelo contendo moléculas orgânicas, NaCl, N, O, entre outros materiais). Acredita-se que seu

oceano tenha um conteúdo orgânico significativo, o que, considerado em conjunto com o contexto geológico, sugere alto potencial de habitabilidade (MCKAY et al., 2008; GLEIN; ZOLOTOV, 2020). Amostras intocadas do oceano subterrâneo acabam por ser ejetadas através de fraturas quentes na crosta gelada, formando plumas que se estendem por milhares de quilômetros acima da superfície (PORCO et al., 2006; SPENCER et al., 2006).

Figura 1 – a) Superfície do Satélite Natural Encélado; b) Jatos da pluma de Encélado iluminados pelo Sol; c) Representação em corte do interior de Encélado que retrata uma possível atividade hidrotermal ocorrendo no fundo do mar desta lua.



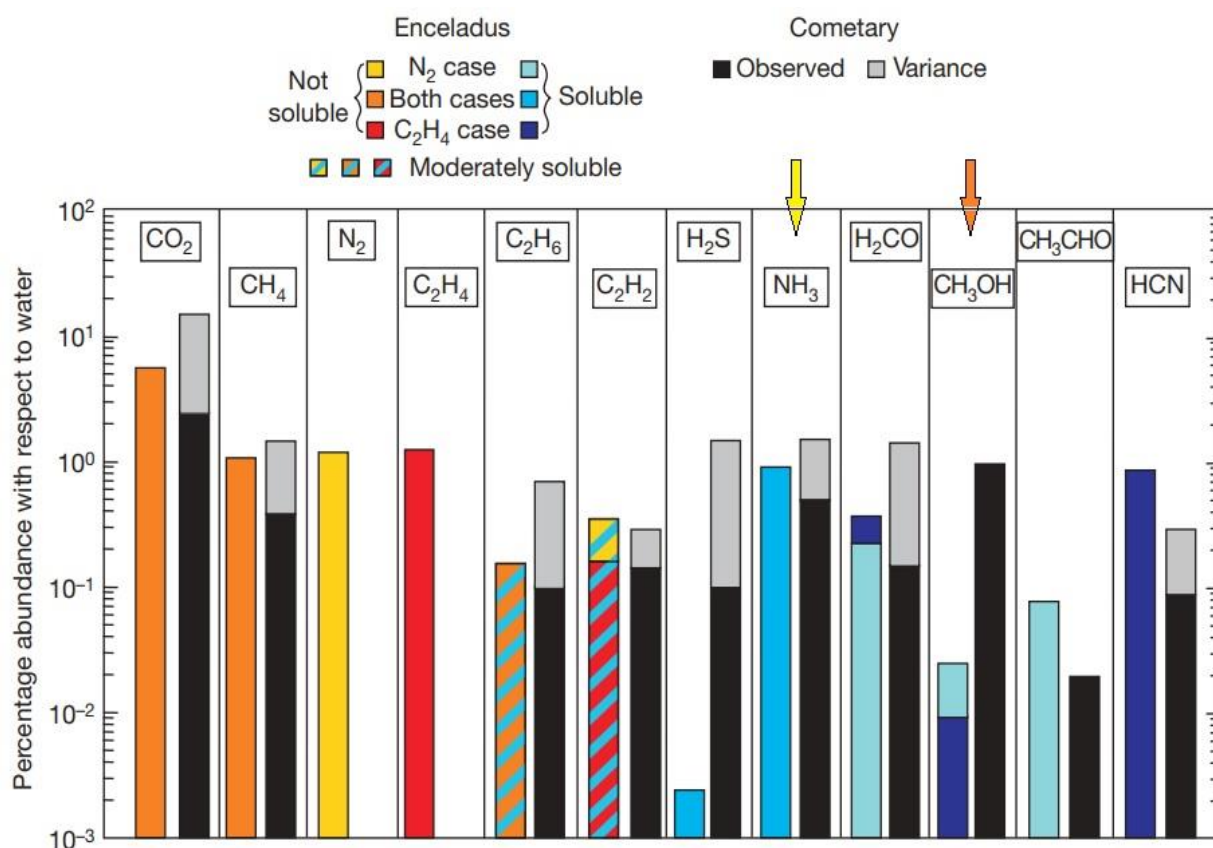
Fonte: Adaptados de NASA S.S.I. (2021b)

Essa pluma, segundo Porco et al. (2006), é a principal fonte de material do anel-E de Saturno. Entretanto apenas 1% do material ejetado escapa para o meio exterior, enquanto 99%

da pluma volta a cair sobre a superfície do satélite natural. Segundo o trabalho de Affholder et al. (2021), uma quantidade de metano (CH_4) ejetada também através desta pluma poderia indicar a presença de vida microbiana (metanógenos) como forma de justificar a quantidade percebida desta molécula pela sonda Cassini. Esse tipo de atividade hidrotermal ocorreria no fundo do oceano subterrâneo que se encontra no interior desta lua, conforme representado no painel c da figura 1.

Durante o processo de ejeção do material oceânico, as moléculas lançadas ficam sujeitas a diversos agentes ionizantes como fótons de ultravioleta e de raios-X moles, elétrons rápidos do vento solar e da magnetosfera de Saturno e raios cósmicos. Um dos pontos simulados neste trabalho é o comportamento de algumas moléculas sujeitas a agentes ionizantes localizados nas proximidades de Encélado e sujeitas a temperaturas mais próximas daquelas encontradas nos polos deste satélite (poucas dezenas de Kelvins). Entre estas é possível perceber o metanol e a amônia, conforme indicado na figura 2, na pluma deste satélite natural (WAITE JR et al., 2009).

Figura 2 – Abundância percentual de diversas moléculas nas plumas de Encélado em relação a água, com foco em metanol e amônia.



Fonte: Adaptado de Waite Jr et al., (2009).

Além do meio interplanetário, seja focado em Encélado ou outros ambientes no sistema Solar, também será simulado o comportamento de gelos astrofísicos das moléculas estudadas em ambientes do meio interestelar (MI) e circunstelar. De forma breve o MI é constituído basicamente de gás e poeira encontrado entre as estrelas com contagem de massa em torno de 20% a 30% da massa de uma galáxia como a Via Láctea. Muito deste material tendo sido ejetado por estrelas velhas (EHRENFREUND; CHARNLEY, 2000). Já o meio circunstelar, como o nome sugere, é o meio ao redor de estrelas jovens, onde surge um disco de matéria através da conservação de momento angular do sistema, causado pelo colapso gravitacional inerente ao seu aglomerado de matéria central onde são encontrados agentes ionizantes como ultravioleta, raios cósmicos e raios-X (SHU et al., 1987).

Podemos indicar que um dos principais responsáveis pela emissão dos diferentes agentes ionizantes nos meios analisados são as estrelas devido a suas reações termonucleares. Elas emitem, recorrentemente, ondas de raios-X quando possuem matéria consideravelmente quente (na faixa entre um milhão e centenas de milhões de kelvins). Além do Sol (identificado como um emissor de raios-X desde 1942), Scorpius X-1 foi a próxima estrela onde essa radiação foi percebida, no ano de 1962, devido ao grupo de pesquisa liderado pelo astrofísico ítalo-americano Riccardo Giacconi. Atualmente sabe-se que estrelas compactas como estrelas de nêutrons são excelentes emissoras de raios-X, assim como remanescentes de supernova e núcleos galácticos ativos. (GIACCONI et al., 1962).

Elétrons podem ser mais recorrentemente acelerados devido ao vento estelar (energia obtida pela reconexão das linhas do campo magnético) do que por processos termonucleares dando origem a maior proporção de elétrons rápidos também observados. Evidentemente estes processos termonucleares, mesmo que em menor proporção, ainda contribuem para a totalidade de elétrons rápidos do meio interplanetário. Através de análise do comportamento de gelos astrofísicos do MI, quando sujeitos aos dois tipos de bombardeamentos usados nesta tese (raios-X e elétrons rápidos), é interessante indicar que, após os raios-X moles incidirem sobre o gelo, elétrons podem ser liberados a partir de sua superfície e ter o comportamento de elétrons rápidos (dependendo da energia que possuírem ao abandonar o gelo).

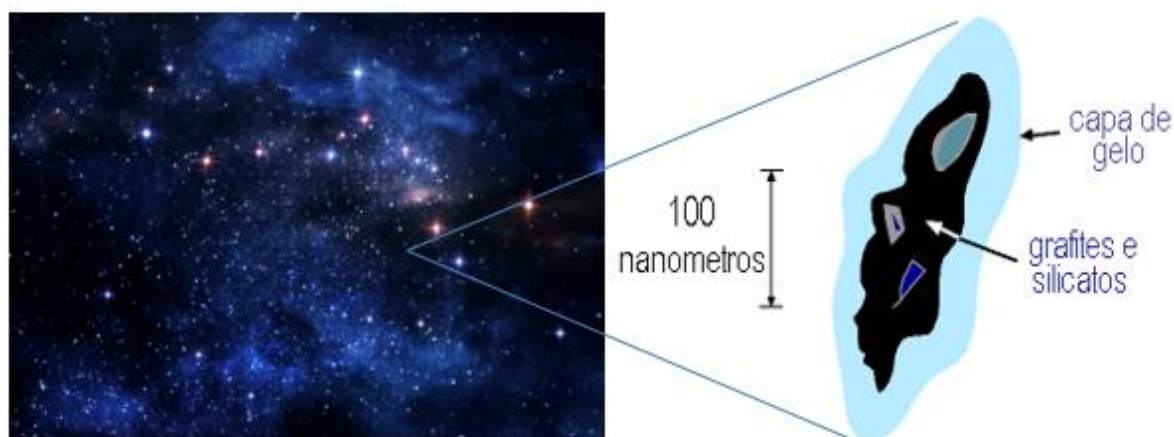
No caso dos raios-X, cujo comportamento é de ondas eletromagnéticas, podemos afirmar que seus choques contra um material são capazes de excitar os elétrons dos átomos que compõem esse material. Quando a energia dos fótons é igual a diferença entre dois níveis atômicos, o elétron vai para uma órbita mais energética e o átomo fica excitado. Se a energia é

ainda maior, sendo maior ou igual ao potencial de ionização deste átomo, o elétron se desprenderá (efeito fotoelétrico), assumindo certa energia cinética e se comportando como elétron livre. É evidente que só haverá esse desprendimento de uma superfície na fase sólida quando, e se, uma energia correspondente a uma frequência maior ou igual à da função trabalho de Einstein for utilizada.

O bombardeio de elétrons com alta velocidade (aproximadamente $0,07 c$) e com energia cinética elevada, da ordem de 1 keV , em uma amostra qualquer de material também pode oferecer energia suficiente para a liberação de raios-X moles em eventuais decaimentos de elétrons que recebem esse impacto. Essa característica, que é amplamente utilizada no campo da microscopia eletrônica, foi tomada como referência nessa tese.

Um dos materiais que também coexistem na fase sólida do MI (além da poeira, que é refratária) e que são formados preferencialmente de pequenas partículas de elementos voláteis, são os chamados gelos astrofísicos (figura 3). Os gelos astrofísicos possuem, no espaço, tamanhos da ordem de centenas de nanômetros. Devido a temperatura encontrada em posições do MI mais distantes da estrela ($\sim 50 \text{ K}$), a sua observação ocorre comumente na faixa de infravermelho distante, utilizando satélites e observatórios que operam em grandes altitudes como o Telescópio Espacial Spitzer. A espectrometria de radiação infravermelha é relevante para a físico-química molecular devido ao grande número de espécies que apresentam variação de energia entre estados vibracionais nessa faixa de frequências, absorvendo ou emitindo esse tipo de radiação. Atualmente, interpretações de espectros no infravermelho de diferentes regiões de nossa galáxia são usadas para tentar compreender as mais de 120 espécies moleculares identificadas (EHRENFREUND; CHARNLEY 2000 e trabalhos ali citados).

Figura 3 - Representação gráfica de um gelo astrofísico típico no meio interestelar



Fonte: Adaptado de Oliveira e Saraiva, (2017).

1.2 Presença de metanol, amônia e etanol no espaço

O metanol (CH_3OH) que também pode ser denominado álcool metílico ou hidroximetano é o álcool mais simples e amplamente observado em diferentes ambientes espaciais, incluindo nuvens protoestelares, nuvens moleculares, bem como cometas (PARISE et al., 2006; FRIBERG et al., 1988; BOCKELÉE-MORVAN et al., 1994). A amônia (NH_3) foi a primeira molécula poliatômica detectada em meio interestelar, conforme indicado por Cheung et al. (1968). A formação de metanol interestelar e amônia pode ocorrer tanto na fase gasosa quanto na superfície dos gelos astrofísicos. Porém, as reações na fase gasosa são insuficientes para justificar as abundâncias relativas de metanol detectadas e, portanto, deve-se considerar a presença das reações envolvendo os grãos necessariamente (MILLAR et al., 1991). Ainda em relação aos gelos interestelares, observa-se a presença de gelo de metanol em uma taxa que varia de 1% até próximo de 30% (GRIM et al., 1991; GIBB et al., 2004; ÖBERG et al., 2011).

Segundo Ehrenfreund e Charnley (2000) é possível obter a abundância de moléculas diversas comparadas com a molécula de água, inclusive o metanol e a amônia, em gelos estudados em 3 objetos estelares representantes de ambientes distintos: Protoestrelas de alta massa (NGC7538:IRS9), protoestrelas de baixa massa (Elias 29) e uma estrela de campo (Elias 16) (tabela 1).

Tabela 1 – Abundâncias moleculares comparadas a molécula de H_2O em Gelos Astrofísicos.

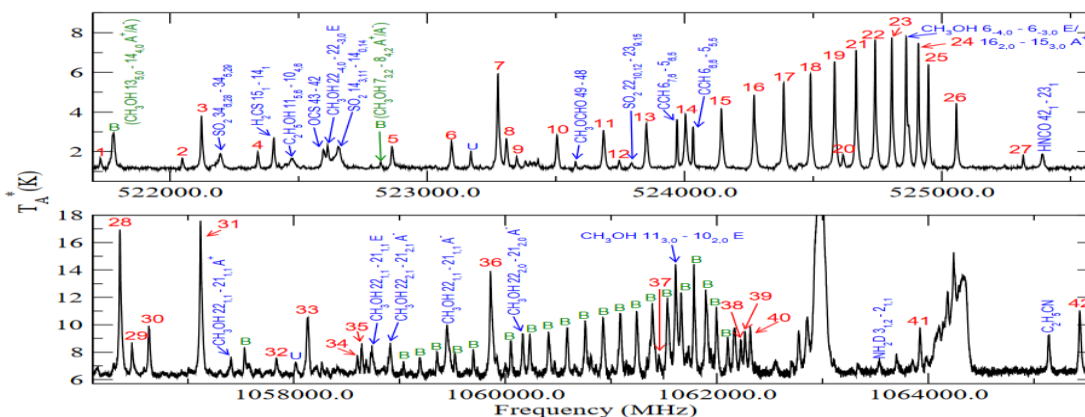
Espécies de Gelo	NGC7538:IRS9	Elias 29	Elias 16
	Protoestrela de alta massa	Protoestrela de baixa massa	Estrela de campo
H_2O	100	100	100
CO	2 (polar)	0,8	7 (polar)
	14 (apolar)	4,8	27 (apolar)
CO_2	20	22	15
CH_4	2	< 1,6	-
CH_3OH	5	< 4	< 3,4
H_2CO	2	-	-
OCS	0,05	< 0,08	-
NH_3	13	< 9,2	< 6
C_2H_6	< 0,4	-	-
HCOOH	3	-	-
O_2	< 20	-	-
OCN^-	1	< 0,24	< 0,4

Fonte: Adaptado de Ehrenfreund e Charnley, (2000) e trabalhos ali citados.

A primeira detecção do metanol ocorreu com o radiotelescópio NRAO na faixa de frequência de 834 MHz em direção ao centro da galáxia, precisamente em Sagittarius B2 (BALL et al., 1970). Atualmente existem vários exemplos de detecção do metanol na fase gasosa (WANG et al., 2011; WALSH et al., 2016). Como exemplo desta indicação foi apresentada a detecção das linhas de metanol através do observatório espacial Herschel / HIFI e centradas entre 524 GHz e 1061 GHz (figura 4). Essa detecção foi realizada no espectro de Orion KL localizada na nuvem molecular de Orion (próxima a uma região de formação estelar) a 450 parsecs da Terra. A primeira detecção de metanol no gás circunestelar da protoestrela TW Hya (figura 5) foi medido com o Atacama Large Millimeter Array (ALMA) por Walsh et al. (2016). Outras detecções foram obtidas em nuvens moleculares densas (IRVINE et al., 1987; TIELENS; ALLAMANDOLA, 1987) e uma bolha densa de metanol frio em direção ao núcleo pré-estelar nas fases de uma protoestrela em um Objeto de Luminosidade muito baixa (VELLO) denominado L1521F (FAVRE et al., 2020). A amônia, em conjunto com o metanol, foi observada na fase gasosa na superfície do satélite natural Encélado (EMERY et al., 2005) e também foi observada isoladamente em uma nuvem densa em direção ao centro galáctico (CHEUNG et al., 1968).

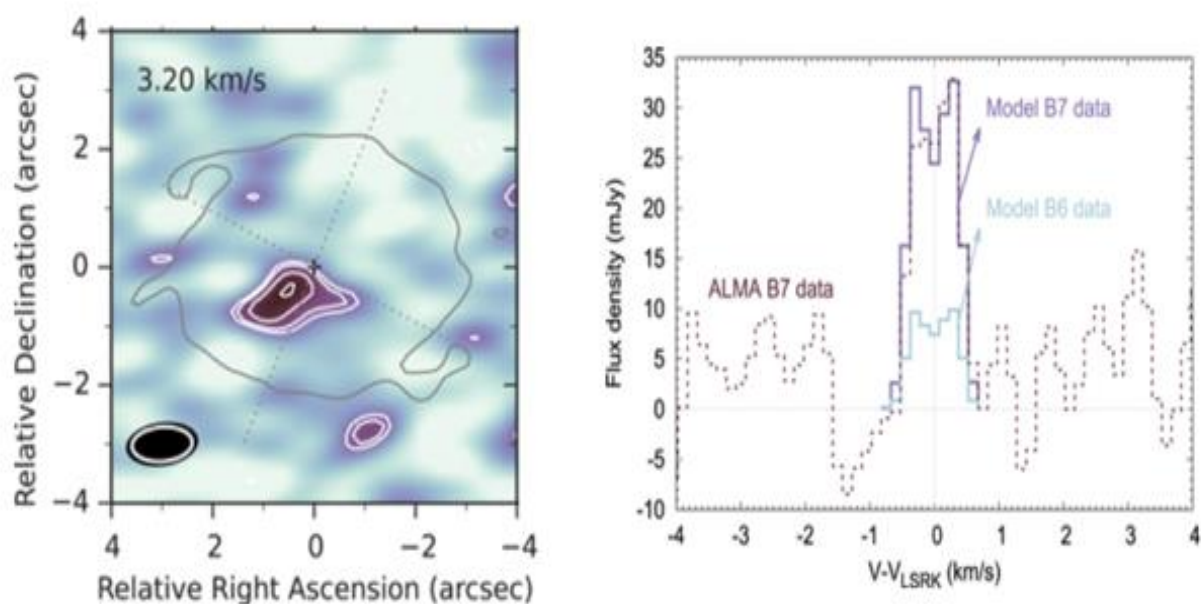
Na fase sólida, a detecção do metanol (empregando espectroscopia infravermelha) foi observada em objetos estelares jovens de massa intermediária como Reipurth 50 localizados nos complexos de nuvens moleculares Serpente e Camaleão (PONTOPPIDAN et al., 2003). A amônia, por sua vez, tem sua presença na fase sólida pressuposta devido a dicotomias hemisféricas na composição de gelos observadas em Caronte por Cook et al. (2007).

Figura 4 – Exemplos de linhas rotacionais de moléculas (metanol e outras espécies) presentes na nebulosa Orion KL obtidas com o telescópio espacial Herschel / HIFI. Números 1 a 42 em vermelho indicam transições do metanol isoladas. Indicações em azul rotulam transições de outras moléculas e transições de metanol misturadas. Textos em verde e “B” indicam linhas do metanol que são combinadas e possuem diferentes estados de paridade.



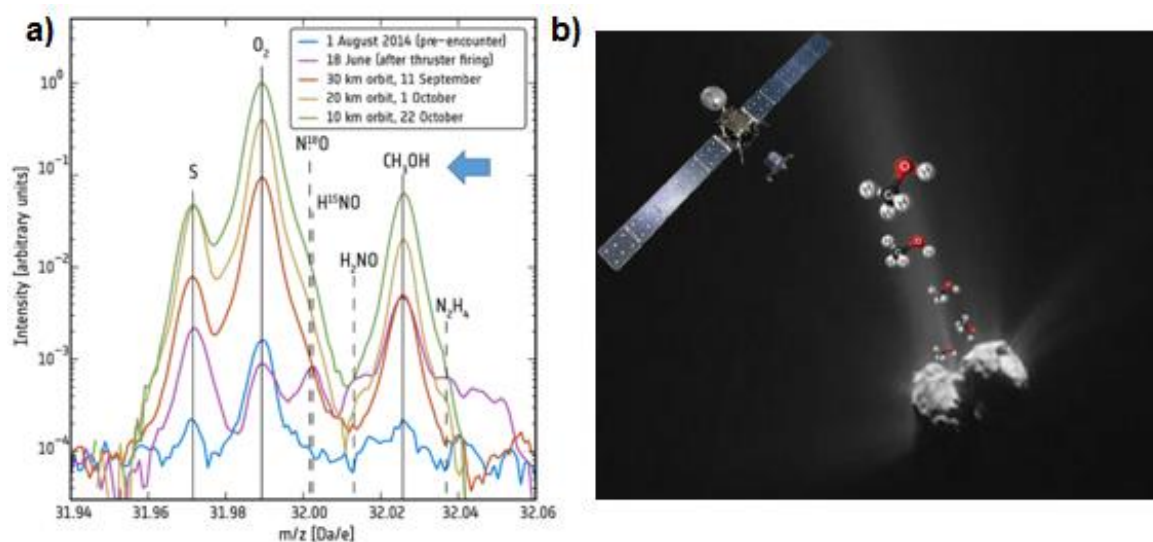
Fonte: Wang et. al (2011) e trabalhos ali citados.

Figura 5 – Primeira detecção de metanol no gás circunstar de uma protoestrela medido com o radiotelescópio ALMA na extensão de 317 GHz.



Fonte: Walsh et. al (2016) e trabalhos ali citados.

Figura 6 – a) Exemplo da detecção do metanol (ver seta) entre outros gases liberados no rastro do cometa 67P / Churyumov-Gerasimenko medidos com a sonda espacial Rosetta. b) Ilustração do sobrevoo da sonda Rosetta detectando moléculas no espaço na vizinhança do cometa.

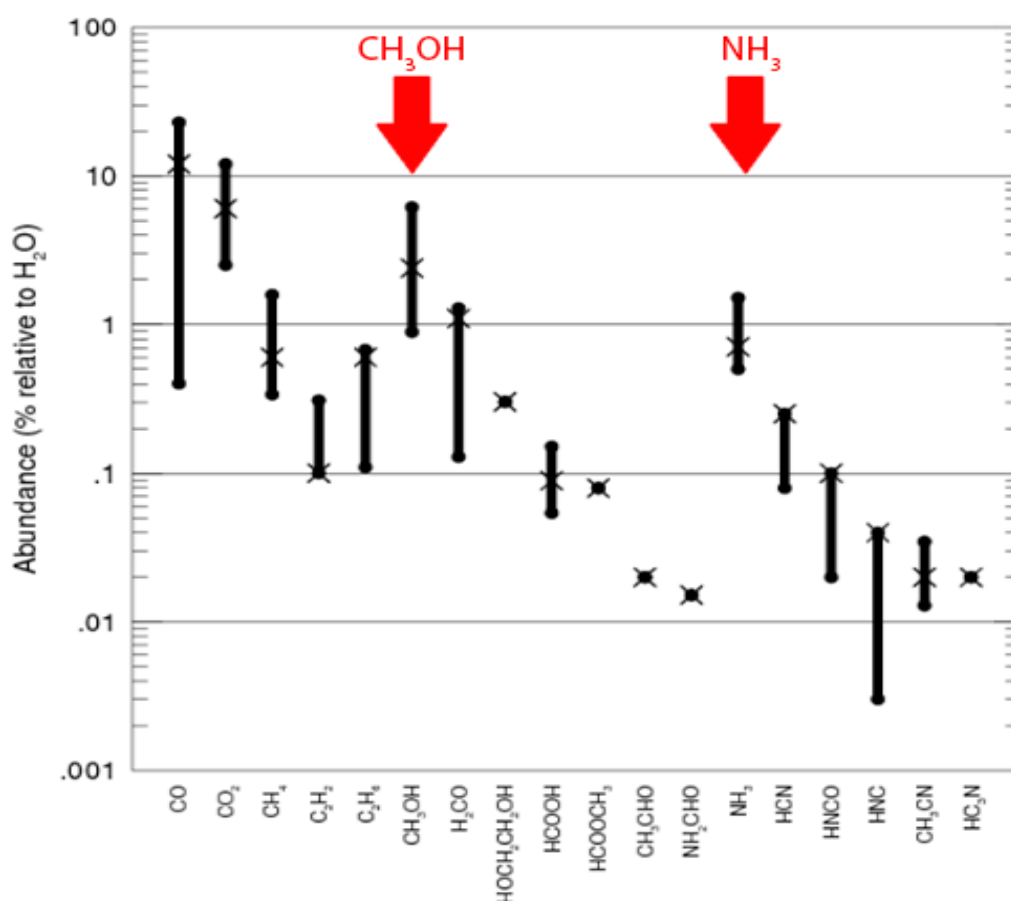


Fonte: (a) Adaptado de Bieler et al. (2015). (b) Freitas, 2018.

Com relação aos locais onde o metanol pode ser encontrado, existe uma lista considerável: Poeira interestelar em protoestrelas de alta e baixa massa, como W33A e RAFGL 7009, com abundâncias relativas à água de 15% e 30% respectivamente (DARTOIS et al., 1999); em cometas detectados no Sistema Solar como o 1P/Halley (GEISS et al., 1991) e Hale-

Boop (CROVISIER, 1998), em objetos transnetunianos (BRUNETTO et al., 2006) e outros cometas (MUMMA et al., 2001). Na figura 6 pode ser observado um caso de detecção do metanol no rastro de um cometa 67P/ Churyumov–Gerasimenko realizada com a sonda Rosetta (BIELER et al., 2015). De forma complementar, temos a apresentação da abundância do metanol e da amônia na figura 7, caracterizadas no experimento 1 desta tese, entre outras moléculas detectadas em infravermelho e radiofrequência em cerca de 10 cometas com ênfase para o cometa Hale-Bopp nas marcações com “X” (COCHRAN et al., 2015).

Figura 7 - As abundâncias para muitas das espécies observadas por IR e rádio são mostradas em porcentagem em relação à água. Metanol e amônia indicadas com setas vermelhas. A barra mostra a faixa de valores observada para cada espécie. O "x" marca o valor determinado para o cometa C / 1995 O1 (Hale-Bopp). CO, CH₃OH, H₂CO, HCN, H₂S e CS₂ foram observados em pelo menos 10 cometas; todas as outras espécies foram observadas em apenas alguns. As espécies com um único valor (um X sobre um ponto) foram apenas observados no cometa Hale-Bopp.



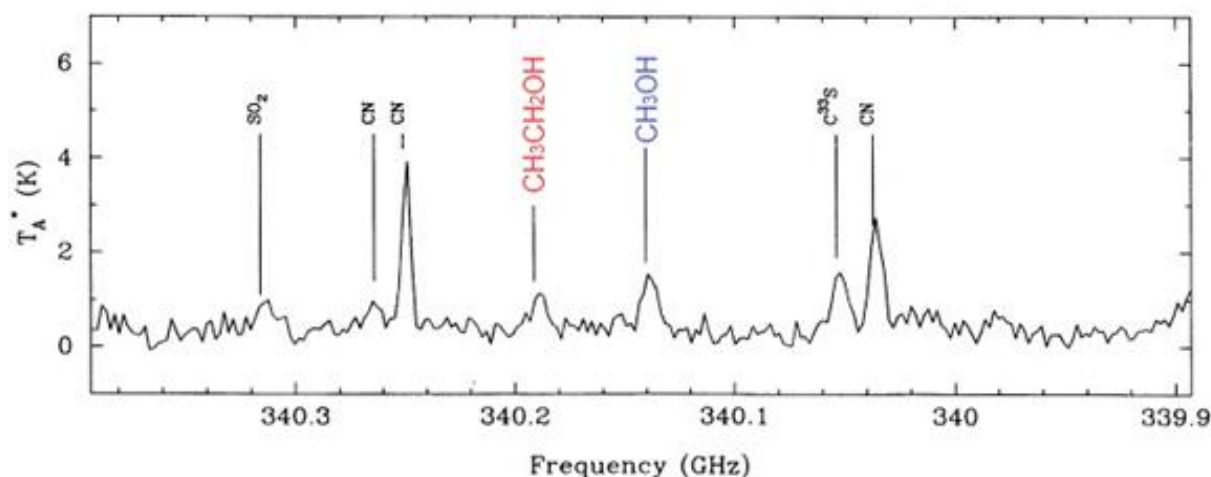
Fonte: Adaptado de Cochran et al. (2015) e trabalhos ali citados.

Por fim o metanol é tido como precursor não somente de espécies simples como o metanoato de metila (HCOOCH₃) e o éter dimetílico (CH₃OCH₃), mas também de muitas

espécies pré-bióticas como açúcares e aminoácidos (ALLAMANDOLA; HUDGINS, 2003; HOLLIS; LOVAS; JEWELL, 2000; ANDRADE et al., 2009).

O etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) foi inicialmente previsto por modelos teóricos como um material que estaria presente em gelos astrofísicos na fase sólida (SCHRIVER et al., 2007). Sua primeira detecção ocorreu na nuvem molecular Sagittarius B2 por Zuckerman et al. (1975). Esta molécula foi estudada na fase sólida em matrizes relevantes por comparação com espectroscopia de transmissão FTIR (SCHELTINGA et al., 2018) e no espectro sub milimétrico da nuvem molecular gigante identificada como G34.3+0,15 (MILLAR et al., 1995) como indicado na figura 8. Ainda segundo Millar et al. (1995), sua temperatura de rotação foi determinada e uma densidade de coluna de $2,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ foi medida, correspondendo a uma abundância fracionária em relação ao hidrogênio de 4×10^{-9} . Esta grande abundância, que é um limite inferior (devido a probabilidade de diluição do feixe), não pode ser produzida por processos apenas na fase gasosa, indicando que o etanol deve ser eficientemente formado na fase sólida (como gelo astrofísico). Por fim, o etanol também foi detectado em outros objetos como Orion KL (PEARSON et al., 1997) e em direção a nuvens moleculares como 40 GC (REQUENA-TORRES et al., 2006).

Figura 8 – Espectro de dupla banda lateral incluindo a 65,2-54,1 e 65,1-54,2 linhas do etanol, detectado na frequência de 340,189 MHz e indicado em vermelho (em conjunto com o metanol, indicado em azul).



Fonte: Adaptado de Millar et al. (1995).

É interessante indicar que, segundo Scheltinga et al. (2018), a proporção de etanol na fase sólida na distância de *snow-line* da protoestrela W33A é 42% menor do que a presença de metanol nos mesmos gelos interestelares. Partimos desta indicação para supor que, quando a

presença de metanol é baixa em determinados meios (como a pluma de Encélado, por exemplo), é possível que existam traços de etanol dificilmente observáveis, mas presentes no mesmo material.

A radiação eletromagnética e os elétrons emitidos podem transformar quimicamente os gelos astrofísicos, quebrando moléculas e fornecendo energia para a formação de novas moléculas (chamadas de espécies filhas). A interação da radiação eletromagnética nas faixas de ultravioleta e raios-X, pode induzir ionização (elétrons expelidos de átomos e moléculas) e dissociação (quebra de moléculas). Conforme amplamente difundido no campo da astroquímica, os radicais e os íons gerados por esses processos podem reagir quimicamente para formar moléculas novas mais simples e, até mesmo, mais complexas que sua espécie-mãe.

Nesta tese é apresentada a análise da destruição de duas amostras diferentes: metanol e amônia na fase sólida (10:1.4) na presença de elétrons rápidos (1 keV) e etanol puro na fase sólida na presença de VUV e raios-X moles integrados (6 a 2000 eV) de forma semelhante ao que ocorre no meio interestelar e interplanetário, bem como a formação e espécies filhas de cada amostra ao longo do tempo. A mesma técnica empregada neste trabalho foi útil para analisar a destruição e formação de outras moléculas de experimentos do grupo de trabalho do LASA, como gelo de SO_2 a 12 K (BONFIM et al., 2017), gelo puro de HCOOCH_3 a 12 K (RACHID et al., 2017), uma mistura binária de gelo $\text{N}_2:\text{CH}_4$ (19:1) a 12 K (VASCONCELLOS et al., 2017), um mistura quaternária de gelo $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{NH}_3:\text{SO}_2$ (10:1:1:1) em duas temperaturas diferentes (50 K e 90 K) (PILLING; BERGANTINI, 2015), gelo puro de CH_3OH bombardeado por raios-X moles (6 a 2000 eV) (FREITAS; PILLING, 2020), gelo puro de CH_3OH bombardeado por elétrons rápidos (4.9 keV) (FREITAS; PILLING, 2021) e gelo puro de CH_3CN a 13 K bombardeado por raios-X moles (6 a 2000 eV) (CARVALHO; PILLING, 2020).

1.3 Objetivos propostos para a tese de doutorado

- i. Estudar a degradação (destruição) do gelo de metanol + amônia (10:1,4) na temperatura de 12 K utilizando elétrons rápidos (1 keV) como agentes ionizantes e do gelo de etanol puro na presença de raios-X moles (6 a 2000 eV) na mesma temperatura;
- ii. Calcular as seções de choque efetivas de destruição do metanol, da amônia e do etanol nos gelos estudados;
- iii. Calcular as seções de choque efetivas de formação de cada espécie filha identificada em

cada um dos gelos estudados;

- iv. Identificar e caracterizar a etapa de equilíbrio químico em cada amostra durante a irradiação e quantificar as abundâncias das espécies filhas nesse estágio;
- v. Calcular a taxa de dessorção das espécies nos gelos devido a presença dos agentes ionizantes considerados;
- vi. Identificar e quantificar (percentualmente e através de seções de choque de formação) a produção de novas espécies químicas nos gelos de metanol + amônia e etanol puro durante o processamento por elétrons e por raios-X respectivamente;
- vii. Comparar e analisar dados obtidos no presente trabalho com dados da literatura na fase sólida e gasosa.

2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O presente trabalho foi elaborado de forma a estudar uma amostra de gelo de metanol e amônia irradiada com elétrons rápidos e uma amostra de gelo de etanol puro irradiada com raios-X moles integrados (6 a 2000 eV). Por questão de organização efetuou-se a seguinte subdivisão: a subseção 2.1 se refere a irradiação com elétrons realizada no Laboratório LASA da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) em São José dos Campos – São Paulo, a subseção 2.2 se refere a irradiação com fótons realizada no Laboratório Síncrotron (LNLS/CNPEM) localizado em Campinas – São Paulo e a seção 2.3 apresenta as equações principais para caracterização de alguns dos parâmetros físico-químicos adotados neste trabalho.

A seguir são apresentados mais detalhes sobre a técnica empregada e os diferentes laboratórios utilizados.

2.1 Irradiação com elétrons (1 keV)

Buscando simular ambientes espaciais (alto vácuo, baixa temperatura e campo de radiação), foi utilizada a câmara do Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia da UNIVAP (LASA). Desta forma, ela foi evacuada à pressão de base de aproximadamente $2,0 \times 10^{-7}$ mbar utilizando uma bomba de vácuo turbo-molecular, acoplada à uma bomba de vácuo rotativa que se encontrava em temperatura ambiente. Após atingir a pressão de trabalho, um criostato de ciclo fechado de hélio (ARS Inc.) resfria um porta amostras onde as moléculas na fase gasosa de CH₃OH e NH₃ na proporção de 10:1,4 foram lentamente depositadas a $(12 \pm 0,3)$ K em um cristal de substrato de ZnSe, através de um tubo capilar mantido a cerca de 0,5 cm do cristal durante cerca de 5 minutos, formando gelo com 2 µm de espessura inicial.

Nesta pressão base, a estimativa (limite superior) para os contaminantes provenientes do gás residual ao longo de uma hora de experimentos é uma camada de 7×10^{17} moléculas de CH₄ por centímetro quadrado, 3×10^{18} moléculas de CO₂ por centímetro quadrado, 7×10^{17} moléculas de H₂O por centímetro quadrado e 5×10^{15} moléculas de N₂ por centímetro quadrado (valores calculados considerando: Relação de Langmuir que indica que em uma pressão de 1×10^{-6} mbar, cerca de uma monocamada de gás residual depositada na superfície por segundo (1×10^{15} moléculas cm⁻² s⁻¹); a abundância desses gases na atmosfera; 1% do vapor de água no ar e um poder de aderência igual a 1 para todas as espécies na temperatura experimental de

12 K). Considerando que o experimento levou menos de duas horas (100 minutos), seria esperado que apenas uma pequena fração das espécies detectadas nas fluências finais ocorresse devido a esse gás residual.

As alterações químicas da amostra de gelo foram monitoradas por espectrometria de transmitância FTIR (Agilent Cary – 630 portable FTIR). Os espectros de infravermelho vinculados a este trabalho foram obtidos com resolução de 1 cm^{-1} e faixa espectral de 4000 cm^{-1} a 900 cm^{-1} . A análise espectral foi realizada empregando os softwares OMNIC e ORIGIN.

Figura 9 - a) Fotografia do Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia da Universidade do Vale do Paraíba com a câmara experimental e o canhão de elétrons. b) Canhão de elétrons em destaque. c) Interface eletrônica do canhão de elétrons (seta) com o amperímetro durante o experimento.



Fonte: Arquivo do LASA/UNIVAP.

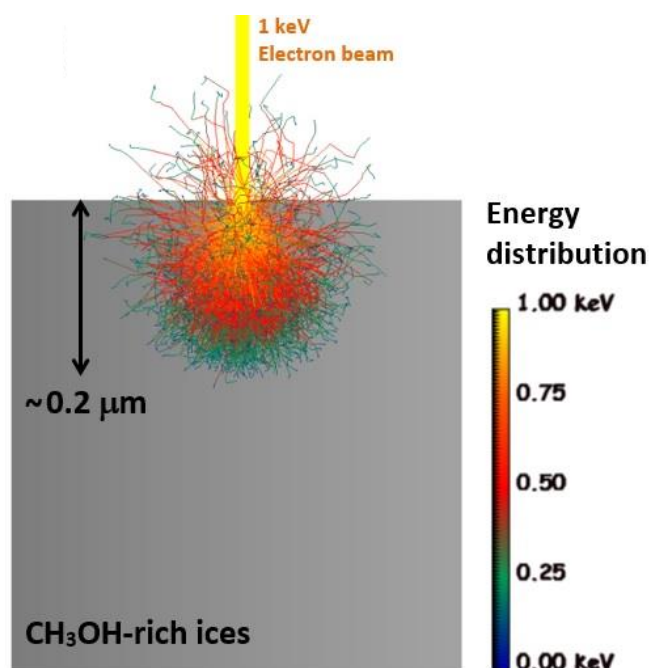
Figura 10 - Fotografias que indicam o processo de alinhamento do canhão de elétrons do LASA. Foi inserida uma mistura de pigmento de fosforo dissolvido na lâmina (porta amostras) e utilizada uma câmera filmadora para visualizar e alinhar o feixe até ele atingir o ponto central como indicado na seta.



Fonte: Arquivo do LASA/UNIVAP.

A figura 9 (painel a) apresenta uma fotografia do Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia (LASA) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) com a câmara experimental construída com recursos FAPESP (JP 2009/18304-0. Coord. Sergio Pilling). A câmara experimental do LASA foi projetada, desenvolvida e montada na Universidade do Vale do Paraíba pelo Prof. Dr. Sergio Pilling, com auxílio de seus estudantes (Will Robson Monteiro Rocha e Alexandre Bergantini), do curso de pós-graduação em Física e Astronomia. O canhão de elétrons utilizado para irradiar a amostra (figura 9 – painel b) foi adquirido da empresa Kimball Physics Inc. (modelo EGPS-2017B) com recursos do CNPq (Projeto universal #473772/2013-2. Coord. Sergio Pilling) e sua interface eletrônica durante o experimento está destacada no painel c da mesma figura. A partir deste equipamento é possível configurar a energia e a corrente de emissão para determinado deslocamento das partículas. Antes do início de sua utilização é necessário alinhar a posição de impacto do canhão de elétrons para obter resultados satisfatórios durante a fase experimental. Esse procedimento foi realizado utilizando uma marcação feita com uma mistura de pigmento com fósforo e um solvente, conforme indicado na figura 10. Para a leitura da corrente na amostra foi utilizado um amperímetro no copo de Faraday para captar o sinal.

Figura 11 - Simulação da profundidade de penetração de elétrons rápidos realizada com o software CASINO.



Fonte: Autor.

A figura 11 apresenta uma simulação da profundidade de penetração dos elétrons rápidos na amostra realizada pelo software CASINO (HOVONGTON; DROUIN, 2007). Essa simulação mostra um grande número de trajetórias possíveis de elétrons rápidos (bombardeados com 1 keV) quando penetram na amostra de metanol e amônia. A partir desta simulação foi possível obter, como resultados, que a profundidade de penetração do agente ionizante foi de 10% da amostra após a simulação. Os 90% da amostra que permaneceram virgens (interações de elétrons secundários seriam muito discretas e praticamente irrelevantes) foram descartados do estudo das alterações químicas. A tabela 2 apresenta os parâmetros do feixe de elétrons rápidos utilizados no impacto com a área de 28,3 mm² da amostra durante o experimento realizado em junho de 2015, sob a supervisão do Dr. Sérgio Pilling e seus estudantes.

Tabela 2 - Parâmetros do feixe de elétrons utilizado no experimento com CH₃OH:NH₃.

Energia (eV)	Corrente Elétrica* (10 ⁻⁶ A)	Fluxo (elétrons cm ⁻² s ⁻¹)	Tempo de exposição (min)
1000	47,9	1,1 × 10 ¹⁵	100

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

2.2 Irradiação com fótons (raios-X moles integrados entre 6 a 2000 eV)

Da mesma forma que foi realizado no experimento com elétrons, buscando simular os comportamentos dos ambientes espaciais, foi empregada a câmara experimental do LASA (transportada de São José dos Campos até Campinas) em conjunto com diversos outros instrumentos. A câmara foi acoplada à linha SGM (Spherical Grating Monocromator) de emissão de luz Síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/CNPEM) para observar os efeitos causados por raios-X moles (de 6 a 2000 eV), sobre um gelo de etanol, em temperatura constante de 12 K. Além deste agente ionizante (raios-X), a amostra foi exposta a uma pequena dose de radiação UV emitida, com baixa intensidade, em concomitância. É possível ver detalhes do dispositivo experimental original em Pilling e Bergantini (2015).

O LNLS foi a primeira fonte de luz síncrotron do hemisfério sul, e permanece como sendo a única da América Latina (SAMOGIN, 1991). Essa radiação é do tipo não térmica, emitida por partículas relativísticas (elétrons ou pósitrons), como resultado da aceleração causada ao terem sua trajetória desviada, seja por origem mecânica, elétrica ou magnética. Essa radiação é várias ordens de grandeza mais intensa que a radiação produzida por fontes convencionais de raios-X, cobrindo uma ampla faixa espectral de energia, estendendo-se do infravermelho até os raios-X duros (KUNZ et al., 1979). A radiação síncrotron ocorre em

ambientes astrofísicos quando, por exemplo, elétrons e o campo congelado do vento estelar interagem com campos magnéticos dos meios interplanetário e/ou interestelar (MACIEL, 2002).

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

Para o trabalho que corresponde ao experimento com etanol puro, a linha de luz SGM foi programada para emitir luz de largo espectro (off-focus), chamada de “luz branca”, em ampla faixa espectral de fótons ionizantes (6 eV e 2000 eV). A área do feixe, de $0,5 \text{ cm}^2$, cobriu toda a superfície da amostra, conforme indicado na tabela 3.

Tabela 3 - Fluxo Integrado de Fótons e Fluxo de Energia em diferentes intervalos de energia fotônica, com a faixa considerada para calcular a fluência em destaque.

Fluxo Integrado de Fótons e Fluxo de Energia em diferentes faixas de energia consideradas neste trabalho					
Fluxo Integrado de Fótons ($\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)					
Faixa de Energia Fotônica (eV)	Lab	Modelo 1 YSO em 1 UA	Modelo 2 TW Hya em 40 UA	Sol em 1 UA	Sol em 5,2 UA
6 – 100	$3,6 \times 10^{13}$	$\sim 5,7 \times 10^{15}$	$2,0 \times 10^{11}$	$1,9 \times 10^{13}$	$\sim 4,6 \times 10^{11}$
100 – 2000	$9,7 \times 10^{13}$	$7,1 \times 10^{13}$	$7,3 \times 10^{11}$	8×10^8	3×10^7
6 – 2000	$1,3 \times 10^{14}$	$5,8 \times 10^{15}$	$9,3 \times 10^{11}$	$1,9 \times 10^{13}$	$4,6 \times 10^{11}$
Fluxo Integrado de Energia ($\text{eV cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)					
Faixa de Energia Fotônica (eV)	Lab	Modelo 1 YSO em 1 UA	Modelo 2 TW Hya em 40 UA	Sol em 1 UA	Sol em 5,2 UA
6 – 100	$0,1 \times 10^{16}$	$5,4 \times 10^{16}$	$\sim 9,9 \times 10^{12}$	$\sim 6,2 \times 10^{13}$	$\sim 4,3 \times 10^{12}$
100 – 2000	$3,6 \times 10^{16}$	8×10^{15}	$3,4 \times 10^{14}$	$2,5 \times 10^{11}$	$1,5 \times 10^{10}$
6 – 2000	$3,7 \times 10^{16}$	$6,2 \times 10^{16}$	$3,5 \times 10^{14}$	$6,3 \times 10^{13}$	$4,4 \times 10^{12}$

Fonte: Adaptado de Pilling e Bergantini (2015) e trabalhos ali citados.

O segundo experimento desta tese foi realizado como parte de uma sessão de experimentos que durou aproximadamente 20 dias no primeiro semestre de 2013, na qual foram realizados 18 experimentos no LNLS, simulando diversos ambientes astrofísicos como satélites que orbitam planetas do sistema solar além de objetos estelares jovens (YSOs). A figura 12 mostra uma representação do local do anel do LNLS onde os experimentos foram executados.

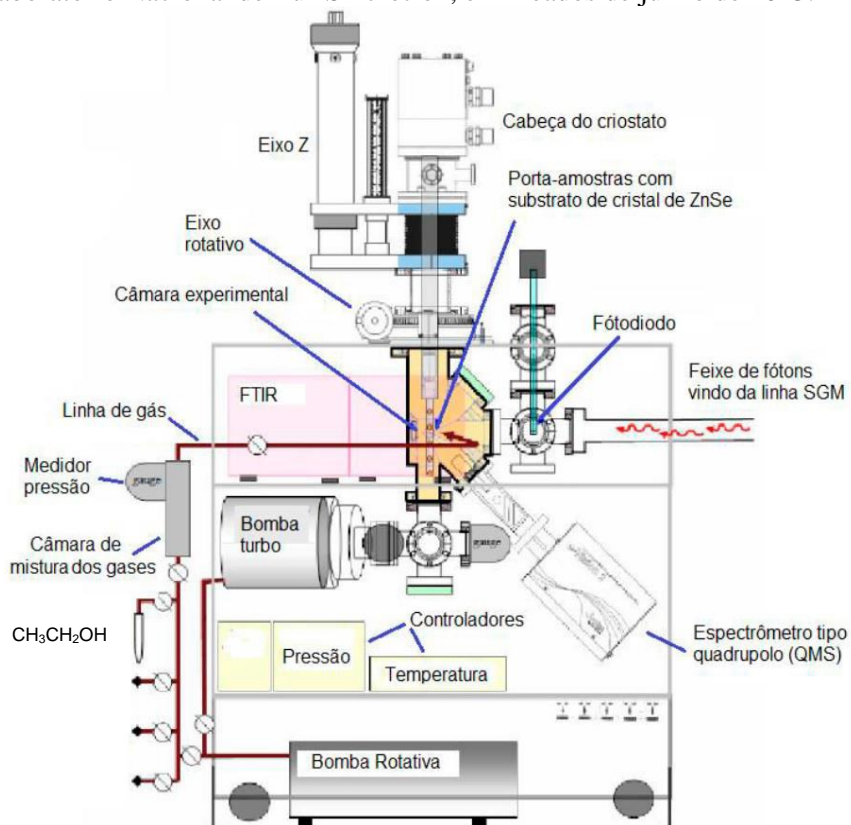
A figura 13 mostra um desenho esquemático do projeto da câmara do LASA indicando onde ocorreu o acoplamento com a linha SGM do LNLS.

Figura 12 - a) Imagem do hall central do LNLS onde foram efetuados os experimentos com seta verde indicando o local das experiências. b) Representação esquemática das linhas de luz experimentais disponíveis no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. A linha experimental SGM utilizada neste trabalho foi indicada pela seta verde.



Fonte: Adaptado de Pilling (2006).

Figura 13 - Desenho esquemático da câmara experimental do LASA que foi acoplada à linha de luz SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em meados de junho de 2013.



Fonte: Adaptado de Pilling e Bergantini (2015).

Para realização do experimento utilizando o gelo de etanol puro sob efeito de raios-X moles, o processo foi idêntico ao realizado no experimento bombardeado com elétrons. Isto significa que a câmara foi evacuada à pressão de base de aproximadamente $2,0 \times 10^{-7}$ mbar utilizando uma bomba de vácuo turbo-molecular, acoplada à uma bomba de vácuo rotativa que se encontrava em temperatura ambiente. Após atingir a pressão de trabalho, um criostato de ciclo fechado de hélio resfriou um porta amostras rotativo que para atingir a temperatura de $12,0 \pm 0,3$ K e continha um cristal de Seleneto de Zinco (ZnSe), onde o material na fase gasosa foi depositado.

Uma ampola com etanol no estado líquido foi inserida na entrada do equipamento conforme indicado na figura 13 e, após a abertura da válvula de admissão, se transferiu para a pré-câmara (em fase gasosa) devido a diferença de pressão no local (pré-câmara mantida em vácuo, à temperatura ambiente). Posteriormente o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ foi sendo lentamente depositado no porta amostras através de um tubo milimétrico, mantido à cerca de 0,5 cm do cristal no decorrer de aproximadamente 5 minutos.

É fato conhecido que, quanto mais baixa a temperatura, maior é a capacidade de moléculas adsorverem no porta amostras (coeficiente de “*sticking power*”), motivo pelo qual o gás foi depositado na menor temperatura possível na câmara do LASA. No experimento envolvendo o gelo puro de etanol, o material foi bombardeado com os raios-X moles durante o intervalo de 240 minutos.

2.3 Parâmetros físico-químicos utilizados

A força de banda no infravermelho, comumente representada como A (cm molécula^{-1}) é o valor chave para determinar as densidades de coluna e abundâncias moleculares (em relação a água). Depois de localizar esses valores (ver tabelas 5 e 6) e, também, as áreas medidas nos diferentes espectros, podemos determinar a densidade de coluna a partir da seguinte equação deduzida da Lei de Lambert-Beer (BOUILLAUD et al., 2015):

$$N = \frac{1}{A} \int \tau_\nu d\nu = \frac{\ln(10)}{A} \int \text{Abs}_\nu d\nu = \frac{2,3}{A} S \quad [\text{moléculas cm}^{-2}] \quad (2.1)$$

onde N é a densidade de coluna indicada em moléculas cm^{-2} , A é a força de banda expressa em cm moléculas^{-1} , τ_ν é a profundidade óptica medida ($\tau_\nu = \ln(I_0 / I)$) e $\text{Abs}_\nu = \ln(I_0 / I) / \ln(10)$ ou $\text{Abs}_\nu = \tau_\nu / \ln(10)$. A integral da equação (2.1) é o equivalente à área (S) sob a curva de uma

banda do espectro infravermelho no intervalo $\nu_f - \nu_i$, medido em cm^{-1} . Absorbância (Abs_ν) é a capacidade intrínseca dos materiais de absorver radiação em frequências específicas.

Usando a densidade de coluna é possível a determinação da espessura da amostra, através da equação:

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

onde M é a massa molar representada em g mol^{-1} e ρ é a densidade do material com a unidade de g cm^{-3} . O número de Avogadro $6,02 \times 10^{23}$ é o valor constante que representa o número de partículas elementares presentes em 1 mol de qualquer matéria (PILLING et al., 2011). As densidades de coluna das espécies mãe do experimento bombardeado com elétrons rápidos foram de $3,5 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-2} até $2,3 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-2} para o metanol (CH_3OH) e de $5,7 \times 10^{16}$ moléculas cm^{-2} até $2,5 \times 10^{16}$ moléculas cm^{-2} para a amônia (NH_3) (no decorrer dos 100 minutos do experimento). Para o experimento bombardeado com raios-X (6 a 2000 eV) as densidades de coluna da única espécie mãe etanol puro ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) foram de $3,4 \times 10^{18}$ moléculas cm^{-2} no início do experimento até $1,7 \times 10^{18}$ moléculas cm^{-2} no final do experimento.

A tabela 4 indica informações fundamentais referentes aos 2 experimentos estudados nesta tese.

Tabela 4 - Informações fundamentais referentes as amostras de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ (10:1,4) e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

	Exp. 1 ($\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$)		Exp. 2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)
	CH_3OH	NH_3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Densidade de coluna inicial iluminada (moléculas cm^{-2})	$3,5 \times 10^{17}$	$5,7 \times 10^{16}$	$3,4 \times 10^{18}$
Densidade de coluna final iluminada (moléculas cm^{-2})	$2,3 \times 10^{17}$	$2,5 \times 10^{16}$	$1,7 \times 10^{18}$
Abundância inicial da espécie mãe	88,0 %	12,0 %	100 %
Abundância no equilíbrio químico	62,4 %	7,8 %	48,2 %
Espessura inicial da amostra (mícrons)	2,0		1,5
Espessura final da amostra (mícrons)	1,3		1,2

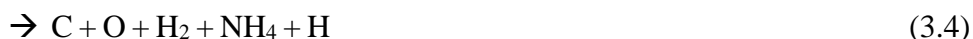
Fonte: Autor.

3 DECOMPOSIÇÃO MOLECULAR E ROTAS DE REAÇÃO

Nesta seção foram apresentadas algumas rotas de decomposição das espécies mãe de cada amostra e as rotas de reação teóricas que foram utilizadas no caminho para a formação das espécies filhas observadas em cada experimento. Ela foi dividida de acordo com as amostras estudadas.

3.1 Amostra de metanol + amônia irradiada por elétrons rápidos

Com base em de Barros et al. (2011) e Jheeta et al. (2013), a decomposição da amostra de metanol + amônia (10:1,4) pode acontecer energeticamente por meio de alguns canais de produtos, ou rotas de reação. A seguir, foram apresentadas algumas destas rotas de reação para a formação de espécies filhas identificadas no gelo de CH₃OH:NH₃ irradiado:



São observados os átomos livres C e O (3.2) e (3.4). O monóxido de carbono (CO) também é diretamente observado em (3.3). As rotas de reação aqui apresentadas formaram a base das discussões das próximas seções envolvendo esta amostra.

3.2 Amostra de etanol puro irradiada por raios-X moles integrados

Com base em Park et al. (2002) e Tsang (2004), a decomposição da molécula de etanol (CH₃CH₂OH) pode acontecer por meio de vários canais de produtos, ou rotas de reação, energeticamente acessíveis. A seguir, foram apresentados alguns dos caminhos de reação sugeridos para a produção de espécies filhas (que podem ocorrer em processos térmicos, mas também em processos energéticos) encontradas no gelo de etanol puro irradiado:



As rotas de reação (3.5) e (3.11) também foram encontradas no KIDA (banco de dados cinético para astroquímica) e a rota de reação (3.5) também foi encontrada no banco de dados para astroquímica UMIST. Conhecendo as energias de ligação de C-H, O-H, C-C e C-O, além de saber sobre as barreiras para eliminação de H₂O em pequenos álcoois (TSANG, 1976; CHOUDHURY et al., 1990), supõe-se que as reações (3.7) e (3.13) possam ser os canais de decomposição dominantes na fotólise da molécula de etanol (HUDSON; MOORE, 2018). São observados, entre outros, os átomos livres de C (3.9) e O (3.12). Neste trabalho, os produtos de reação encontrados durante a fotólise podem gerar elétrons secundários (gerados por efeito fotoelétrico com energia $E = h \cdot \nu$, conforme detalhado em Pilling e Bergantini (2015)), moléculas e até mesmo radiação produzida durante esta irradiação. Estas rotas de reação formaram a base das discussões para as próximas seções envolvendo esta amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

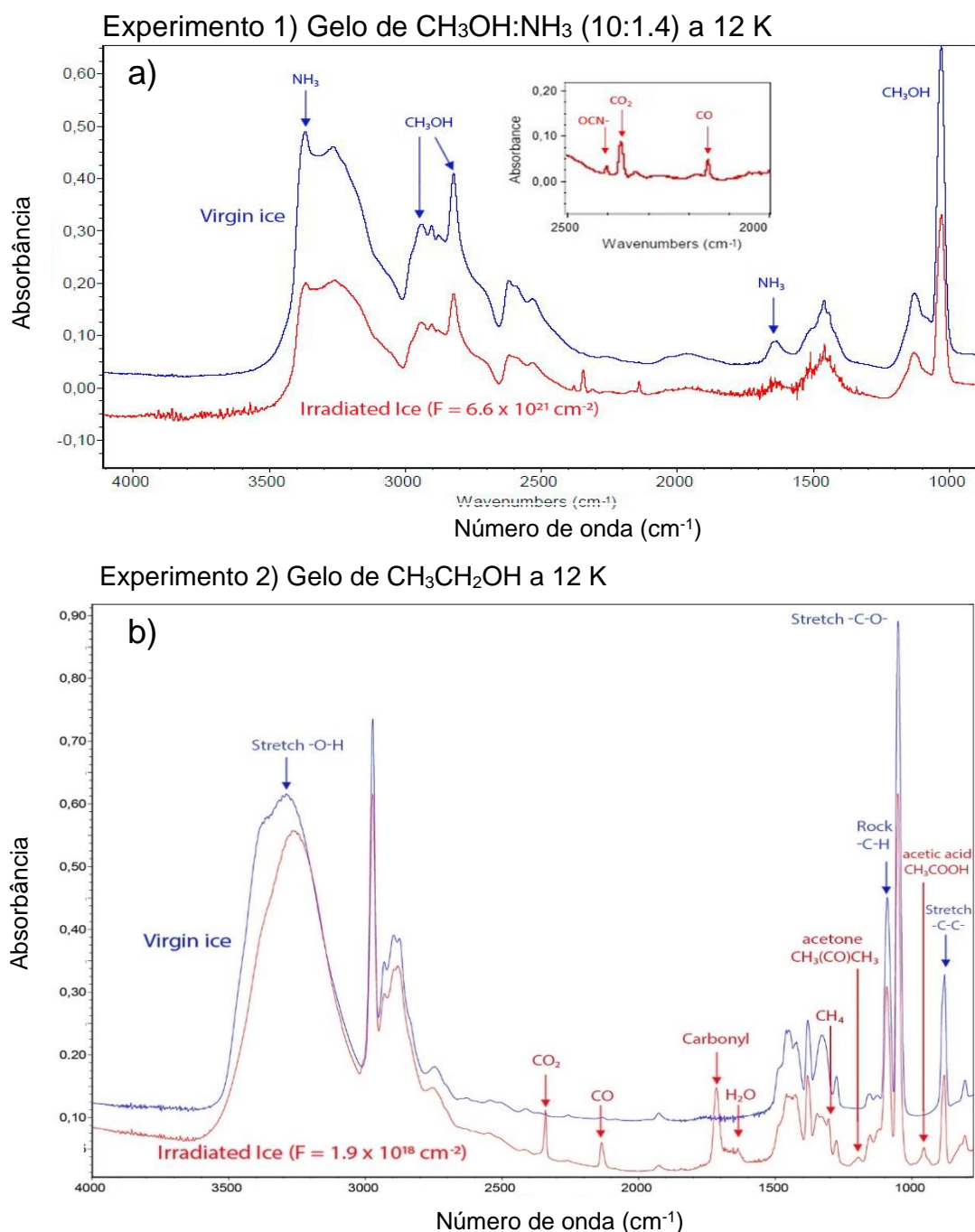
Nesta seção foram apresentadas as mudanças químicas durante o bombardeio com os dois diferentes agentes ionizantes (fótons e elétrons rápidos em amostras condensadas de gelos astrofísicos análogos), bem como a comparação entre os resultados do presente estudo com outros resultados obtidos em experimentos semelhantes. Observe que, para todas as indicações (gráficos e tabelas) relacionadas aos resultados dos itens 4.1 e 4.2, os painéis a se referem ao experimento com gelo de metanol e amônia (10:1,4) bombardeado com elétrons rápidos (1 keV), que foi identificado como experimento 1, enquanto os painéis b se referem ao experimento do gelo etanol puro bombardeado com raios-X moles (6 a 2000 eV), chamado de experimento 2.

4.1 Mudanças químicas e determinação das seções de choque efetivas de formação e destruição

A figura 14 (painel a) apresenta uma sobreposição entre o primeiro e o último espectros medidos do gelo de metanol + amônia após 100 minutos de bombardeio com elétrons rápidos (indicados em azul e vermelho, respectivamente). O painel b da mesma figura (14) apresenta uma sobreposição entre o primeiro e o último espectros medidos do gelo de etanol puro após 240 minutos de bombardeio com raios-X moles integrados (6 a 2000 eV) (também indicados em azul e vermelho, respectivamente). Quatro das diferentes bandas de vibração do etanol foram consideradas durante a irradiação: a vibração -CC- que corresponde diretamente à banda em $879,8 \text{ cm}^{-1}$, a vibração -CO- ocorrendo na região de 1051 cm^{-1} , a torsão -CH que ocorre na região $1090,5 \text{ cm}^{-1}$ e a vibração -OH correspondente a região 3391 cm^{-1} . As bandas associadas aos modos de vibração das espécies-filhas recém-produzidas podem ser facilmente vistas. Com base nas espécies-filhas observadas e nas rotas de reação (seção 3), podemos assumir algumas possibilidades. Para o experimento 1 (amostra de metanol + amônia) as moléculas de OCN- (rota (3.1)) podem ser obtidas diretamente. A partir dos átomos livres C e O observados nas rotas (3.2) e (3.4) é possível que se formem CO (monóxido de carbono) e CO₂ (dióxido de carbono), assim como o CO pode se formar diretamente através da rota (3.3). Para o experimento 2 (amostra de etanol puro) as moléculas de H₂O (rotas (3.5), (3.9) e (3.10)) e CH₄ (rotas (3.8) e (3.9)) podem ser obtidas diretamente. Como observado no experimento 1, a partir dos átomos livres C observado na rota (3.9) e O (rota (3.12)) é possível formar CO (monóxido

de carbono) e CO_2 (dióxido de carbono). Uma combinação de CH_3 (rota (3.6)) e moléculas de CO podem formar $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ (acetona), enquanto outra combinação de CH_3 (3.6) com CO e OH (rota (3.11)) seria capaz de formar CH_3COOH (ácido acético). É importante salientar que a máxima contaminação para o procedimento experimental é da ordem de 10%.

Figura 14 - a) Sobreposição do espectro do gelo de metanol + amônia virgem (linha azul) e irradiado após 100 minutos de exposição a elétrons rápidos (1 keV); b) Sobreposição do espectro do gelo de etanol virgem (linha azul) e irradiado após 240 minutos de exposição a raios-X moles (6 a 2000 eV).



A força de banda de cada modo vibracional, das espécies mãe e das espécies-filhas, são listados nas tabelas 5 e 6 (painéis a e b). Esta informação (força da banda) é relevante para a determinação da densidade de coluna das espécies observadas. Como será visto no item 4.2 desta tese, cada densidade de coluna foi utilizada para determinar a massa de coluna das espécies observadas e para estimar a massa de coluna das espécies desconhecidas (unknown species).

De acordo com Pilling e Bergantini (2015) a densidade de coluna molecular em função da fluência de radiação (destruição ou formação) pode ser avaliada pela análise da evolução das áreas da banda no espectro do infravermelho usando a relação:

$$S - S_0 = S_\infty \times [1 - e^{(-\sigma_{d,f} \times F)}] \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (4.1)$$

onde F é a fluência em unidades de cm^{-2} , S , S_0 e S_∞ estão relacionadas as áreas de banda no espectro infravermelho, em uma dada fluência, para a amostra não irradiada e na maior fluência respectivamente. Nesta equação, também utilizada nesta tese, o $\sigma_{d,f}$ representa a seção de choque efetiva de formação (σ_f) das espécies recém formadas ou a seção de choque efetiva de destruição (σ_d) das espécies mães, ambas em unidades de cm^2 .

Tabela 5 - a) Modos vibracionais observados no espectro do infravermelho do gelo de metanol + amônia (não irradiado) e suas respectivas forças de banda; b) Modos vibracionais observados no espectro do infravermelho do gelo de etanol puro (não irradiado) e suas respectivas forças de banda. Características moleculares e forças de banda foram obtidas de Hudgins et al. (1993).

Experimento 1)				
a)	Modos vibracionais	ν (cm^{-1})	λ (μm)	Força de banda, A (cm molecule^{-1})
	Stretch C-O (CH_3OH)	1030	9,71	$1,8 \times 10^{-17}$
	Stretch N-H (NH_3)	1649	6,06	$1,2 \times 10^{-17}$
Experimento 2)				
b)	Modos vibracionais	ν (cm^{-1})	λ (μm)	Força de banda, A (cm molecule^{-1})
	Stretch -O-H ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	3391	2,95	$1,3 \times 10^{-16}$
	Rock -C-H ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	1091	9,17	$7,4 \times 10^{-18}$
	Stretch -C-O- ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	1051	9,51	$1,4 \times 10^{-17}$
	Stretch -C-C- ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	880	11,4	$3,3 \times 10^{-18}$

Fonte: Autor.

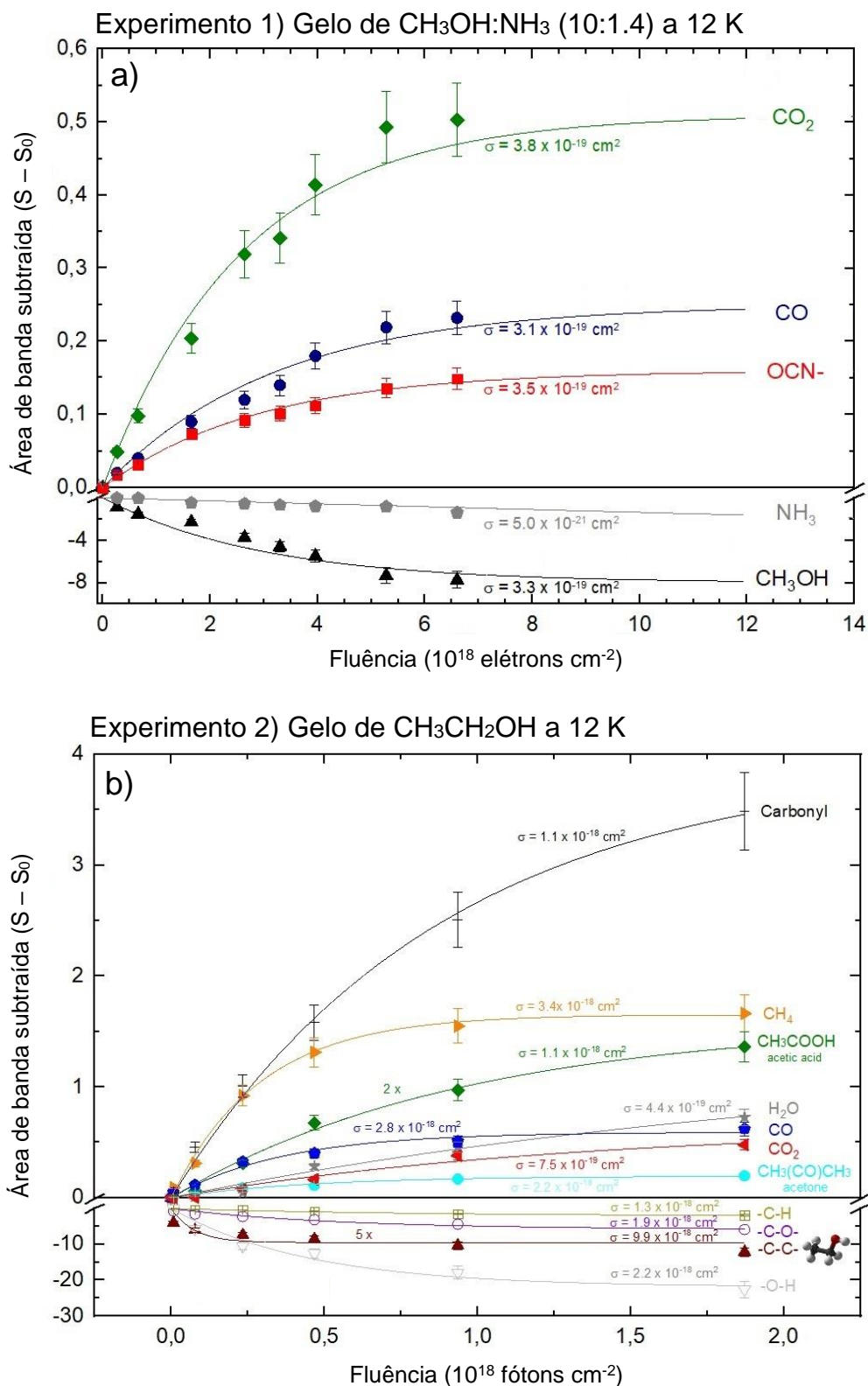
Tabela 6 - a) Novas espécies produzidas (espécies filhas) observadas após o bombardeio de elétrons rápidos com 1 keV de energia no gelo de metanol + amônia (10:1,4); b) Novas espécies produzidas (espécies filhas) observadas após o bombardeio de raios-X moles com energia integrada de 6 a 2000 eV no gelo de etanol puro;

Experimento 1)				
a) Espécie Filha	ν (cm ⁻¹)	λ (μ m)	Força de Banda, A (cm molécula ⁻¹)	Ref.
OCN-	2360	4,24	$1,3 \times 10^{-16}$	Hudgins et al. 1993
CO ₂	2342	4,27	$1,4 \times 10^{-16}$	Hudgins et al. 1993
CO	2136	4,68	$1,4 \times 10^{-17}$	Hudgins et al. 1993
Experimento 2)				
b) Espécie Filha	ν (cm ⁻¹)	λ (μ m)	Força de Banda, A (cm molécula ⁻¹)	Ref.
CO ₂	2342	4,27	$1,4 \times 10^{-16}$	Hudgins et al. 1993
CO	2136	4,68	$1,4 \times 10^{-17}$	Hudgins et al. 1993
H ₂ O	1657	6,04	$1,0 \times 10^{-17}$	Hudgins et al. 1993
CH ₄	1301	7,69	$3,8 \times 10^{-18}$	Hudgins et al. 1993
CH ₃ (CO)CH ₃	1200	8,33	$2,5 \times 10^{-18}$	Hudson et al. 2018
CH ₃ COOH	939	10,65	$1,0 \times 10^{-16}$	Bennet e Kaiser 2007

Fonte: Autor.

O painel a da figura 15 apresenta a área de banda subtraída (proporcional as abundâncias moleculares de cada banda medida de metanol + amônia e cada espécie filha identificada) em função da fluência (fluxo integrado no tempo). O painel b desta mesma figura apresenta a área de banda subtraída (proporcional as abundâncias moleculares de cada banda medida de etanol puro e cada espécie filha identificada) em função da fluência. As linhas são melhores ajustes encontrados utilizando a equação (4.1). Os valores determinados para as seções de choque efetivas também são apresentados. As áreas de banda positivas apresentam as novas espécies produzidas enquanto as áreas de bandas negativas mostram destruição e/ou dissociação das espécies mãe ou de partes desta espécie (quantificando a diminuição das bandas associadas ao modo de vibração de cada parte selecionada da molécula). A seção de choque de formação da carbonila (grupo funcional composto por um átomo de carbono com dupla ligação a um átomo de oxigênio, >C=O) foi determinada no painel b (superior) com $1,1 \times 10^{-18}$ cm² usando a força de banda média entre a acetona e o ácido acético mas, devido ao fato deste grupo estar presente em duas espécies filhas observadas (CH₃(CO)CH₃ e CH₃COOH) e outras moléculas possíveis como acetaldeído e formaldeído, não foi discutida isoladamente nesta tese. Entretanto, devido a sobreposição de possíveis moléculas nessa mesma banda, esta contribuição foi descartada sendo indicada como espécie desconhecida (unknown species) ao lado das demais moléculas isoladamente identificadas.

Figura 15 - a) Evolução da abundância das espécies filhas do metanol + amônia e da curvas de destruição das bandas escolhidas do metanol e da amônia (irradiadas com elétrons rápidos) indicadas pela diferença entre as áreas das bandas subtraídas em função da fluência; b) Evolução da abundância das espécies filhas do etanol puro e da curvas de destruição das bandas escolhidas do etanol (irradiadas com raios-X moles) indicadas pela diferença entre as áreas das bandas subtraídas em função da fluência;



Fonte: Autor.

As equações de evolução numérica da abundância do metanol + amônia (equação (4.1)) ajustaram as curvas do gráfico apresentado no painel a, enquanto as equações de evolução numérica da abundância de etanol ajustaram as curvas do gráfico apresentado no painel b. Seus resultados são apresentados nos painéis a e b da tabela 7 com indicação das seções de choque efetivas de destruição de cada banda. Em relação ao experimento com metanol e amônia o estiramento C-O da molécula CH₃OH e o estiramento N-H da molécula NH₃ foram escolhidas como representantes da destruição efetiva de cada molécula. Para o experimento envolvendo etanol puro o estiramento -C-C-, identificado como “espinha dorsal” desta molécula foi escolhido para ser o representante da destruição efetiva do gelo de etanol devido à quebra entre os dois carbonos. Ainda sobre esta seção de choque efetiva de destruição do etanol ($1,0 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$), podemos notar que ela é quase cinco vezes maior do que aquela que foi encontrada em outro experimento com metanol puro ($\sim 2,1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$) usando absolutamente as mesmas condições experimentais (FREITAS; PILLING, 2020). Mais detalhes serão descritos na seção 4.3 desta tese.

O termo “efetivo” é utilizado considerando o fato de que os valores médios das seções de choque dependem dos ambientes químicos na amostra do gelo (moléculas circundantes). Isso significa que esses parâmetros podem possuir valores diferentes em cada localidade. Além disso, a composição da amostra também muda durante os experimentos e um valor efetivo é uma forma de lidar com esse problema.

Tabela 7 - a) Seções de choque efetivas de destruição do metanol e amônia a 12 K irradiadas com elétrons rápidos a 1 keV; b) Seções de choque efetivas de destruição do etanol puro a 12 K irradiado com raios-X moles integrados entre 6 a 2000 eV;

Experimento 1)		Experimento 2)	
a) Espécie Mãe	$\sigma_d \text{ (cm}^2\text{)}$	b) Espécie Mãe	$\sigma_d \text{ (cm}^2\text{)}$
NH ₃ (Stretch N-H)	$5,0 \times 10^{-21}$	Stretch -C-C-*	$9,9 \times 10^{-18}$
CH ₃ OH (Stretch C-O)	$3,3 \times 10^{-19}$	Stretch -C-O-	$1,9 \times 10^{-18}$
		Rock -C-H	$1,3 \times 10^{-18}$
		Stretch -O-H	$2,2 \times 10^{-18}$

* adotada como a banda de referência para a destruição do etanol

Fonte: Autor.

Na formação das espécies filhas no bombardeio com elétrons rápidos, os dados obtidos experimentalmente foram utilizados para determinar a evolução numérica da abundância de cada espécie indicada para a amostra de metanol + amônia (OCN-, CO₂ e CO). É interessante

indicar que as três espécies filhas do gelo $\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ também foram observadas na amostra analisada por Jheeta et al. (2013). As espécies CO_2 , CO , H_2O , CH_4 , $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ e CH_3COOH foram formadas a partir da interação dos raios-X moles com a amostra de etanol puro. No item 4.3 desta tese as seções de choque de formação de cada espécie filha do etanol serão comparadas com a seção de choque de formação das mesmas moléculas (quando elas existirem) para o experimento realizado com metanol puro usando a mesma instrumentação (FREITAS; PILLING, 2020). A tabela 8 (painéis a e b) apresenta as seções de choque efetivas de formação de cada molécula observada.

Tabela 8 - a) Seções de choque efetivas de formação de cada molécula na amostra de metanol + amônia a 12 K irradiadas com elétrons rápidos a 1 keV; b) Seções de choque efetivas de formação de cada molécula na amostra de etanol puro a 12 K irradiado com raios-X moles integrados entre 6 a 2000 eV;

Experimento 1)		Experimento 2)	
a) Espécies Filhas	σ_f (cm ²)	b) Espécies Filhas	σ_f (cm ²)
CO	$3,1 \times 10^{-19}$	CO ₂	$7,5 \times 10^{-19}$
OCN-	$3,5 \times 10^{-19}$	CO	$2,8 \times 10^{-18}$
CO ₂	$3,8 \times 10^{-19}$	H ₂ O	$4,4 \times 10^{-19}$
		CH ₄	$3,4 \times 10^{-18}$
		CH ₃ (CO)CH ₃	$2,2 \times 10^{-18}$
		CH ₃ COOH	$1,1 \times 10^{-18}$

Fonte: Autor.

4.2 Massas de coluna, rendimento de dessorção e equilíbrio químico

A massa de coluna (M_i) de uma dada espécie i no gelo em função da fluência é definida pela expressão:

$$M_i(F) = N_i(F) \times \overline{MM}_i \quad [\text{Da cm}^{-2}] \quad (4.2)$$

onde $N_i(F)$ é a densidade de coluna em unidades de moléculas cm^{-2} e \overline{MM}_i é a massa molecular da espécie i dada, em unidades de Da molécula⁻¹. Neste ponto, a massa de coluna estimada das espécies dessorvidas das amostras (todas as espécies juntas) durante os bombardeios de agentes ionizantes em função da fluência, $M_{DES}(F)$, é dada por:

$$M_{DES}(F) = \overline{MM}_o \times Y \times F \quad [\text{Da cm}^{-2}] \quad (4.3)$$

onde \overline{MM}_o é a massa molecular da espécie mãe inicialmente encontrada na amostra (ou seja, 32 Da molécula⁻¹ para o metanol, 17 Da molécula⁻¹ para a amônia e 46 Da molécula⁻¹ para o etanol) Y é a taxa de sputtering, em moléculas elétrons⁻¹ e F é a fluência, em elétrons cm⁻².

Para determinar o rendimento de sputtering foi assumido que, embora não sejamos capazes de observar todas as espécies filhas formadas, existe uma tendência de que a massa de coluna seja desorvida tenha uma proporção semelhante à massa de coluna das espécies que podemos observar no espectro infravermelho. Esta técnica foi aplicada através de estimativa prática (são testados valores arbitrários, observando o comportamento das curvas dos gráficos até que eles fiquem aproximadamente paralelos) nos gráficos da figura 16. Desta forma foram estimados o $Y_{des} = 0,01$ molécula elétrons⁻¹ indicando como o $M_{UNKNOWN}$ foi indiretamente produzido no experimento com metanol + amônia e o $Y_{des} = 0,13$ molécula fótons⁻¹ indicando como o $M_{UNKNOWN}$ foi indiretamente produzido no experimento com etanol puro. Estes valores foram posteriormente considerados pela abundância do sistema ao longo do processo e após atingir o equilíbrio químico. É possível indicar ainda que o rendimento de desorção encontrado no experimento com etanol puro bombardeado com raios-X moles é 0,7 vezes o rendimento de desorção determinado em investigação anterior realizada com metanol puro, empregando o mesmo agente ionizante, câmara experimental, temperatura do gelo e metodologia de trabalho (FREITAS; PILLING, 2020).

A massa de coluna das espécies desconhecidas ($M_{UNKNOWN}$) pode ser estimada através da seguinte equação:

$$M_{UNKNOWN}(F) = \sum_{i=parent} M_i(F = 0) - (\sum M_j(F) + M_{DES}(F)) \quad [\text{Da cm}^{-2}] \quad (4.4)$$

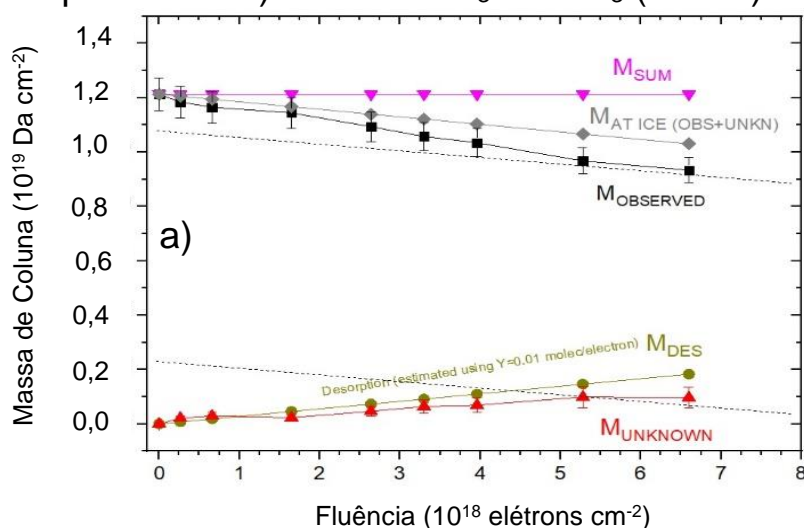
onde $\sum_{i=parent} M_i(F = 0)$ indica a soma das massas de coluna das espécies mãe no início do experimento, $\sum M_j(F)$ mostra a quantidade das massas de coluna das espécies observadas (mães e filhas) em uma dada fluência F e $M_{DES}(F)$ é a massa estimada de coluna das espécies desorvidas (da equação (4.3)). Assim, conhecendo $M_{UNKNOWN}(F)$, podemos supor a densidade de coluna das espécies desconhecidas empregando a equação (4.2) mais uma vez.

As massas de coluna em função da fluência nos experimentos atuais estão representadas na figura 16 (painéis a e b). É notável que, no início de cada teste, a massa de coluna somada das espécies isoladamente observadas apresenta uma diminuição, sugerindo o surgimento de um número razoável de espécies reagentes no gelo, que também é incorporado ao volume de massa de coluna das espécies desconhecidas. Além disso a figura mostra que a massa de coluna

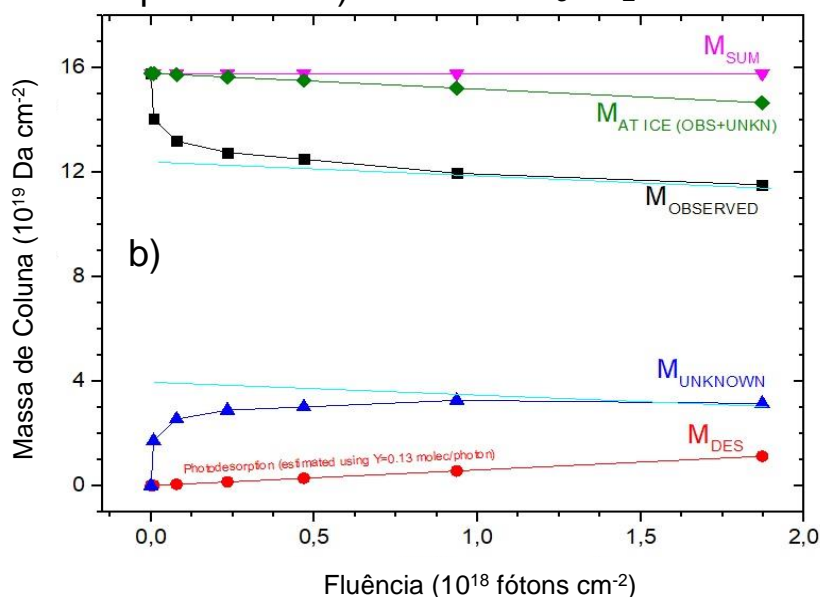
somada das espécies observadas, bem como a massa de coluna estimada das espécies desconhecidas, que foram obtidas pelo emprego da equação (4.4), atingem um platô inclinado em fluências mais longas (considerando a barra de erro para as medidas). A pequena inclinação desse platô nas massas de coluna discutidas se deve à taxa de desorção constante (que diminui a massa do gelo com a fluência).

Figura 16 - a) Evolução da massa de coluna do material (observada e não observada) durante a irradiação de metanol + amônia com elétrons rápidos em função da fluência; b) Evolução da massa de coluna do material (observada e não observada) durante a irradiação de etanol puro com raios-X moles em função da fluência. Em ambos os casos, as linhas indicam a tendência de queda proporcional de $M_{OBSERVED}$ e $M_{UNKNOWN}$ empregados para permitir uma estimativa adequada do rendimento de desorção (ver detalhes no texto).

Experimento 1) Gelo de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ (10:1.4) a 12 K



Experimento 2) Gelo de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ a 12 K



Fonte: Autor.

A abundância molecular percentual após o equilíbrio químico ou equilibrium branching ratio, em função da fluência, pode ser obtida pela expressão indicada por Pilling et al. (2019). A figura 17 (painéis a e b) apresenta a abundância molecular (em porcentagem) das espécies no gelo em função da fluência de cada agente ionizante. As regiões hachuradas, na parte direita, indicam a região após a fluência de equilíbrio químico (F_E) do sistema (PILLING; BERGANTINI, 2015). Nesta região as mudanças químicas não são mais observadas com a espectroscopia de infravermelho, indicando que as abundâncias moleculares são virtualmente constantes, bem como são semelhantes as taxas de destruição e formação em cada molécula. Nesse estágio de equilíbrio, as espécies mães produzem as espécies filhas, que por sua vez intermediam as produções das próprias espécies mães (VASCONCELLOS et al., 2017). A tabela 9 (painéis a e b) apresenta o valor de equilibrium branching ratio (EBR) calculado para esta tese durante a irradiação com os dois diferentes agentes ionizantes.

Conforme indicado no parágrafo anterior, essa evolução tende a atingir um platô, mostrando a região de equilíbrio químico nas amostras, como observado na figura 17. No experimento com $\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ isso ocorre em fluências de cerca de $12,0 \times 10^{18}$ elétrons cm^{-2} . As linhas são melhor ajustadas empregando uma versão levemente modificada da equação (4.1) para fluências de $14,0 \times 10^{18}$ elétrons cm^{-2} levando a mostrar um platô horizontal em fluências superiores a esta. No experimento com $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ isso ocorre em fluências de cerca de $7,0 \times 10^{18}$ fótons cm^{-2} . As linhas são melhor ajustadas empregando uma versão levemente modificada da equação (4.1) para fluências de $9,0 \times 10^{18}$ fótons cm^{-2} levando a mostrar um platô horizontal em fluências superiores a esta.

Tabela 9 - Abundância percentual de cada espécie (EBR%) após o alcance da fluência de equilíbrio químico (F_E) para as amostras estudadas; A Tabela (a) está associada ao gelo de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ e a Tabela (b) está associada ao gelo puro de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Incerteza das medidas da ordem de 5%.

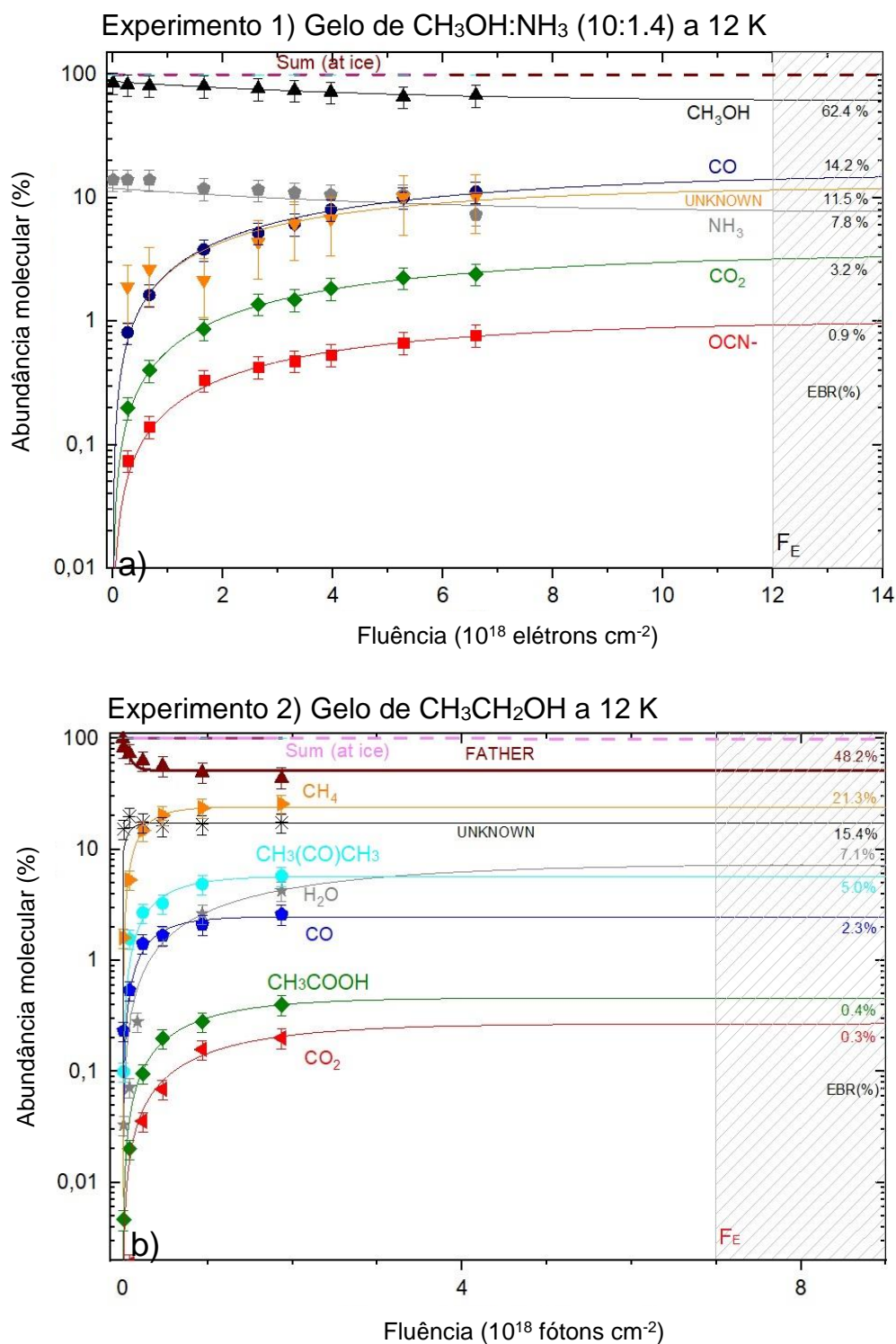
Experimento 1)		Experimento 2)			
a)	Moléculas	EBR (%)	b)	Moléculas	EBR (%)
	CH_3OH^a	62,4		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^a$	48,2
	CO	14,2		CH_4	21,3
	Unknown ^b	11,5		Unknown ^b	15,4
	NH_3^a	7,8		H_2O	7,1
	CO_2	3,2		$\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$	5,0
	OCN-	0,9		CO	2,3
				CH_3COOH	0,4
				CO_2	0,3

^a Espécies mãe.

^b Calculada empregando conservação de massa e a determinação do rendimento de sputtering e da massa de coluna de espécies desorvidas (ver detalhes no texto).

Fonte: Autor.

Figura 17- a) Formação percentual e destruição percentual da abundância das espécies da amostra de metanol + amônia irradiadas com elétrons indicados em função da fluência deste agente ionizante. b) Formação percentual e destruição percentual da abundância das espécies da amostra de etanol puro irradiada com raios-X moles indicados em função da fluência deste agente ionizante. O retângulo cinza mostra a região a partir da qual a fluência de equilíbrio químico (F_E) é alcançada. A partir desta fluência, a composição química da amostra praticamente não se altera durante o processamento pela radiação ionizante.



Fonte: Autor.

4.3 CH₃OH:NH₃ comparado com experimentos empregando outros agentes ionizantes

A figura 18 apresenta a seção de choque efetiva de destruição de gelos de CH₃OH em função da energia do projétil, considerando diversos experimentos empregando diferentes projéteis retirados da literatura. Freitas e Pilling (2020) corresponde a uma molécula bombardeada com raios-X moles integrados com uma energia média de 1 keV, Freitas e Pilling (2021b) corresponde a molécula bombardeada com elétrons rápidos com energia de 4.9 keV, Freitas e Pilling (2021c) corresponde a molécula bombardeada com elétrons rápidos com energia de 1 keV, Brunetto et al. (2005) corresponde ao metanol bombardeado com íons (200 keV H⁺) no infravermelho próximo, Baratta et al. (2002) apresenta metanol bombardeado com íons rápidos (30 keV He⁺). O trabalho de Barros et al. (2011) faz vários experimentos de bombardeio com diferentes íons pesados rápidos (16 MeV ¹⁶O⁵⁺, 220 MeV ¹⁶O⁷⁺, 606 MeV Zn⁷⁰, 774 MeV Kr⁸⁶) que ocorrem em um regime diferente, mas ficam indicados como referências. Os dados utilizados para produzir esta figura estão listados na tabela 10. A amostra combinada com amônia na proporção (10:1,4) bombardeada com elétrons rápidos de 1 keV (estudada nesta tese) apresenta um dos menores valores para a seção de choque efetiva de destruição do metanol nela contido, enquanto os experimentos com bombardeio de íons mostram os maiores resultados para σ_d (cm²) conforme o esperado.

Tabela 10 – Valores da seção de choque efetiva de destruição do gelo de CH₃OH obtidos a partir de bombardeio com diferentes agentes ionizantes retirados da literatura (Ver figura 4.5)

Fonte Ionizante	T (K)	σ_d (cm ²)	Referências
Raios-X moles integrados ^a	12	2.1 x 10 ⁻¹⁸	Freitas e Pilling (2020)
1.0 keV elétrons	12	1.1 x 10 ⁻¹⁹	Freitas e Pilling (2021c)
1.0 keV elétrons ^b	12	3.3 x 10 ⁻¹⁹	Este trabalho
4.9 keV elétrons	12	5.5 x 10 ⁻¹⁹	Freitas e Pilling (2021b)
30 keV He ⁺	12.5	7 x 10 ⁻¹⁴	Baratta et al. (2002)
200 keV H ⁺	16	8 x 10 ⁻¹⁴	Brunetto et al. (2005)
16 MeV ¹⁶ O ⁵⁺	15	3 x 10 ⁻¹⁴	de Barros et al. (2011)
220 MeV ¹⁶ O ⁷⁺	15	6 x 10 ⁻¹³	de Barros et al. (2011)
606 MeV Zn ⁷⁰	15	1 x 10 ⁻¹³	de Barros et al. (2011)
774 MeV Kr ⁸⁶	15	8 x 10 ⁻¹²	de Barros et al. (2011)

^aEnergia média ~1 keV

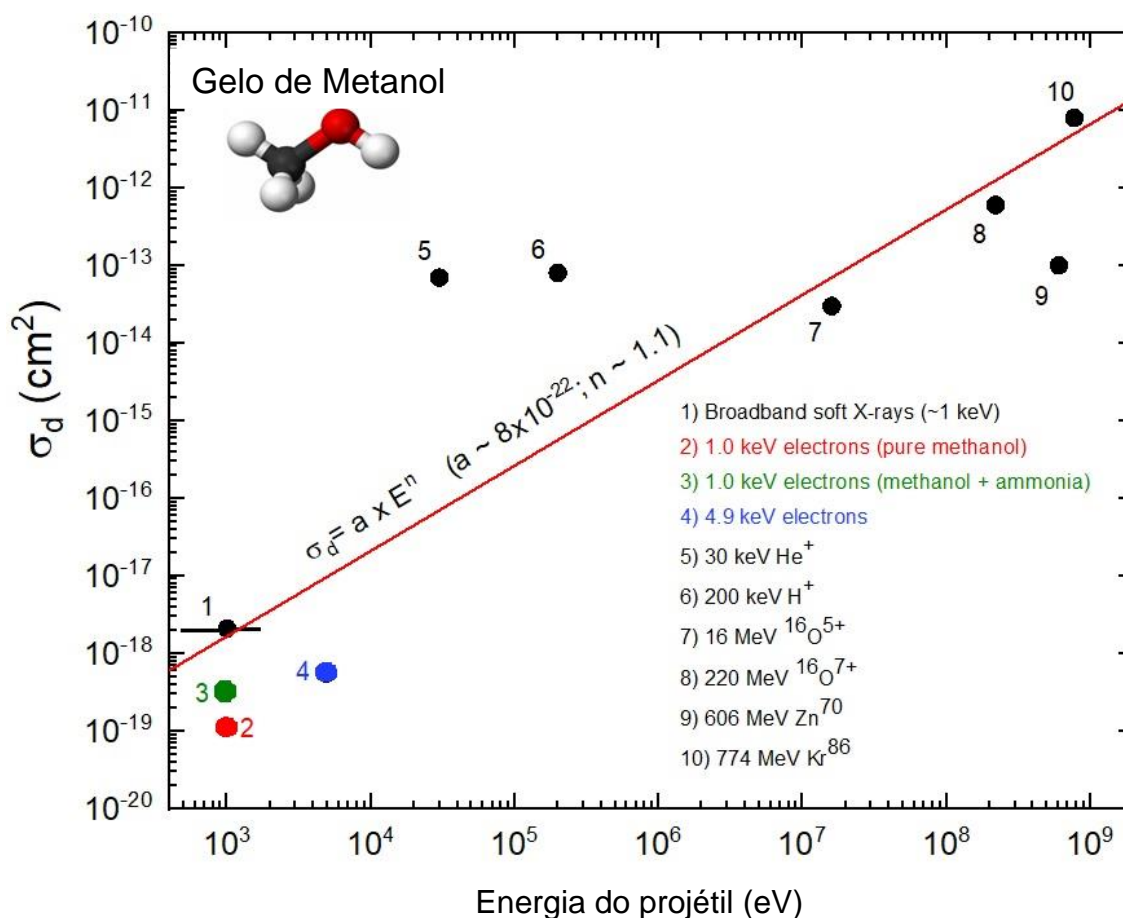
^bCH₃OH obtido da amostra de metanol + amônia

Fonte: Autor.

Conforme sugerido por Vasconcelos et al. (2017), foi empregada ($\sigma_d = a \times E^n$) a lei de potência (onde E é a energia do projétil) para encontrar o comportamento de tendência para o conjunto de dados apresentado na figura 18. Os parâmetros que melhor se ajustam ao conjunto de dados desta equação foram a $\sim 8 \times 10^{-22}$ e $n \sim 1,1$. O valor determinado utilizando a mesma equação sugerida é experimentalmente razoável e fica entre os valores obtidos para as moléculas de N_2 e CH_4 usando a mesma metodologia experimental.

Vale ressaltar que a seção de choque efetiva de destruição do metanol da amostra combinada com amônia obtida experimentalmente pelo bombardeio com elétrons rápidos (círculo verde na figura 18) aproximadamente se ajusta aos demais resultados selecionados (tabela 10) para esta comparação, mas deve-se notar que o intervalo no eixo y do gráfico é considerável e exponencial.

Figura 18- Seção de choque efetiva de destruição do gelo de CH_3OH em função da energia do projétil, considerando vários experimentos empregando diferentes projéteis retirados da literatura. A equação da lei de potência de melhor ajuste é indicada pela linha vermelha inclinada cujos parâmetros são fornecidos. O círculo verde indica o dado do presente trabalho. O erro de estimativa considerando os diferentes regimes envolvidos é de cerca de 20%.



Fonte: Autor.

A tabela 11 apresenta comparações entre o presente experimento (metanol + amônia bombardeado com elétrons rápidos de 1 keV) e investigações anteriores de metanol puro realizadas com elétrons rápidos (1 keV e 4,9 keV) empregando a mesma câmara experimental, temperatura do gelo e metodologia (FREITAS; PILLING, 2021c; FREITAS; PILLING, 2021b). A figura 19 apresenta uma comparação entre a seção de choque efetiva de destruição das espécies mãe e a seção de choque efetiva de formação de espécies filhas observadas nos três experimentos. A banda escolhida para quantificar as abundâncias moleculares do metanol em todos os trabalhos foi o estiramento C-O a 1030 cm^{-1} . Na comparação entre as seções de choque de formação para os experimentos selecionados (tabela 11), vale ressaltar que as formações com o bombardeio de elétrons rápidos (4,9 keV) são mais significativas do que ocorre no bombardeio com elétrons rápidos (1,0 keV). É possível inferir que a quantidade de energia de bombardeio, considerando a seção de choque de interação semelhante (PILLING; BERGANTINI, 2015), é um fator relevante para justificar essa característica.

Tabela 11 – Comparação entre as seções de choque efetivas de destruição de espécies mãe de metanol puro (CH_3OH) bombardeadas com elétrons rápidos de 1 keV (FREITAS; PILLING, 2021c) e de 4,9 keV (FREITAS; PILLING, 2021b) e as seções de choque efetivas de formação de todas as suas respectivas espécies filhas com a amostra de metanol + amônia do presente trabalho (coluna em verde), também bombardeada com elétrons rápidos de 1 keV considerando que todas as amostras se encontram na temperatura de 12 K empregando a mesma instrumentação. A banda selecionada para quantificar as abundâncias moleculares do metanol em todos os trabalhos foi o estiramento C-O a 1030 cm^{-1} .

Molécula	Seções de Choque Efetivas de Destruição e Formação (10^{-19} cm^2)		
	Elétrons com 4,9 keV Freitas e Pilling, 2021b	a) Elétrons com 1,0 keV Freitas e Pilling, 2021c	b) Elétrons com 1,0 keV Experimento 1 deste trabalho
CH_3OH (mãe)	5,5	1,1	3,3
NH_3 (mãe)	---	---	0,05
CO_2	58,0	30,0	3,8
CO	93,0	25,0	3,1
H_2O	69,0	4,7	---
CH_4	33,0	5,6	---
OCN-	---	---	3,5

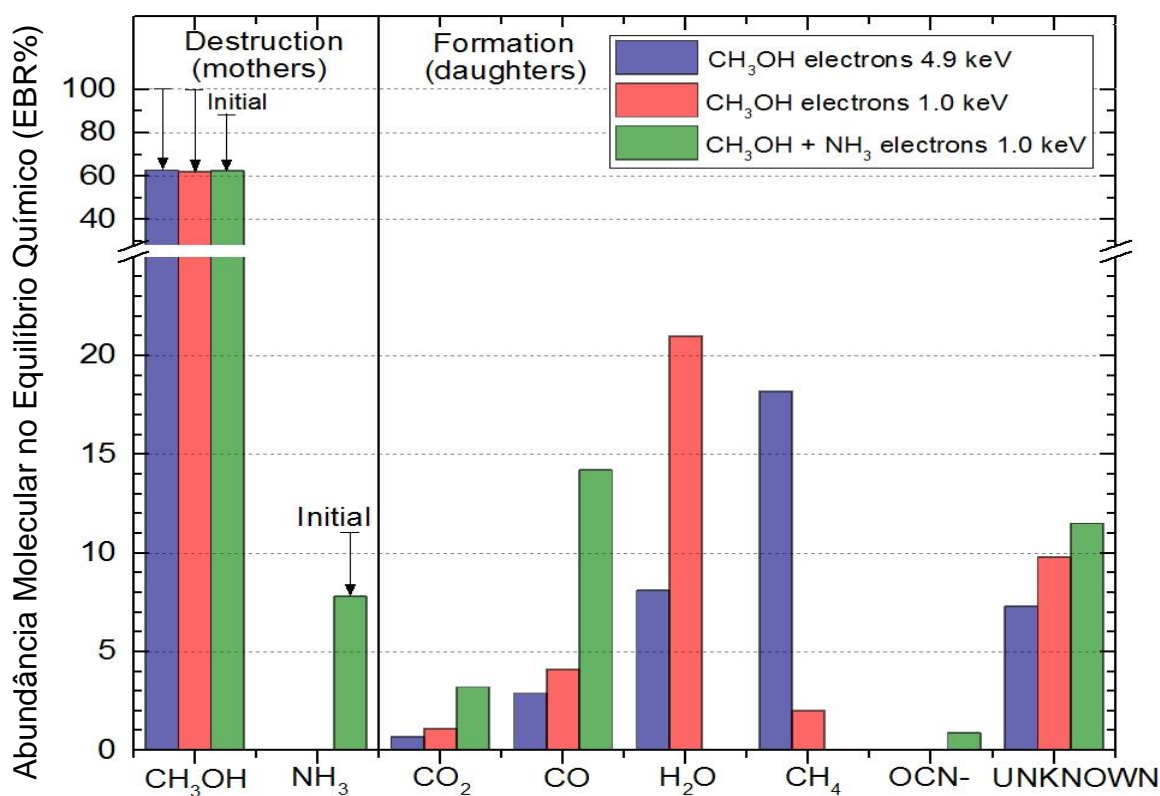
Fonte: Autor.

Na figura 19, a proporção comparada de metanol no equilíbrio químico é muito próxima nas três amostras, independentemente da variação da energia de bombardeamento com elétrons

rápidos. Em contraste, a formação de espécies filhas nas duas amostras de metanol puro é diferente devido a essa variação na energia de bombardeio. Acreditamos que existam quantidades definidas de energia capazes de produzir, em maior volume, a destruição de ligações moleculares específicas. É interessante notar, ainda que, na irradiação com 1 keV, a formação mais significativa é de H₂O, enquanto que na irradiação com 4,9 keV a espécie filha mais notável é CH₄.

Considerando a fração das amostras afetadas pelos agentes ionizantes, os resultados comparados indicam que a energia de impacto mais significativa (4,9 keV) resulta em considerável destruição da espécie mãe e, conseqüentemente, em formação de diferentes proporções de espécies-filhas. Vale comentar ainda que apenas na amostra de metanol + amônia bombardeada com elétrons rápidos (1 keV) foi possível observar a formação de OCN- obviamente devido a presença de nitrogênio em sua espécie mãe.

Figura 19 - Comparação entre as abundâncias moleculares no equilíbrio químico das amostras de metanol puro (CH₃OH) bombardeadas com elétrons rápidos de 1 keV (FREITAS; PILLING, 2021c) e de 4,9 keV (FREITAS; PILLING, 2021b) com a amostra de metanol + amônia do experimento 1 do presente trabalho (colunas em verde), também bombardeada com elétrons rápidos de 1 keV considerando que todas as amostras se encontram na temperatura de 12 K empregando a mesma instrumentação. A banda selecionada para quantificar as abundâncias moleculares do metanol em todos os trabalhos foi o estiramento C-O a 1030 cm⁻¹.



Fonte: Autor.

4.4 Comparando experimentos que empregam prótons com equivelocidade de 2 MeV

No trabalho de Pilling et al. (2006) também é indicado, assim como outros trabalhos da área, que é possível fazermos uma equivalência (pelo menos nos experimentos da fase gasosa) entre a seção de choque efetiva de destruição de gelos iguais quando os mesmos são bombardeados com elétrons com 1 keV de energia e quando são bombardeados com prótons com 2 MeV de energia. A equivalência, ao menos na fase gasosa, ocorre devido a equivelocidade entre os dois agentes ionizantes considerados. Como a energia cinética de um material pode ser determinada através do produto matemático entre a metade de sua massa e o quadrado de sua velocidade e lembrando que a massa de um elétron é aproximadamente 2000 vezes menor que a massa de um próton (1836 vezes para ser mais preciso) é possível entender que prótons bombardeados com 2 MeV de energia se movam com a mesma velocidade de elétrons bombardeados com 1 keV de energia. Desta forma, como a destruição / dissociação de uma espécie molecular em um gelo astrofísico ocorre devido a energia transferida do projétil para os elétrons da molécula, as suas seções de choque efetivas de destruição devem ser correspondentes em condição de equivelocidade.

Uma comparação mais detalhada é vista a seguir, utilizando a seção de choque de parada (stopping power) (MATÉ et al., 2016; STTRAZZULA; JOHNSON, 1999; MOORE et al., 2001 e referências neles citadas). Segundo os autores, uma comparação entre as seções de choque de prótons de 2 MeV de energia com elétrons de 1 keV pode ser feita. Considerando que a seção de choque efetiva de destruição (σ_d) é diretamente proporcional a seção de choque de parada (S), é possível formular a relação que corresponderá à equivelocidade entre esses diferentes agentes ionizantes (MATÉ et al., 2016):

$$\sigma_{d,p}(2 \text{ MeV}) = \frac{S_p(2 \text{ MeV})}{S_e(1 \text{ keV})} \sigma_{d,e}(1 \text{ keV}) \quad (4.5)$$

Valores típicos de stopping power (total) para esses dois agentes ionizantes em gelos de metanol (densidade de 0,7 g/cm³) são de 11,3 keV/μm no caso de prótons 2 MeV (calculado usando o programa SRIM cuja penetração máxima é ~10⁷ μm) e aproximadamente 5 keV/μm no caso de elétrons de 1 keV (estimado usando o programa CASINO cuja penetração máxima é ~0,2 μm, conforme indicado na figura 11).

4.5 CH₃CH₂OH comparado com experimentos empregando outros agentes ionizantes

A figura 20 apresenta a seção de choque efetiva de destruição para o gelo de CH₃CH₂OH e para o gelo de CH₃OH (usado para comparação) em função da energia do projétil, considerando vários experimentos empregando diferentes projéteis retirados da literatura. Hudson et al. (2003) corresponde a uma molécula de etanol bombardeada com elétrons (90 eV), Rejoub et al. (2003) correspondem a etanol bombardeado com elétrons de diferentes energias (30 eV, 100 eV e 1 keV), Duric et al. (1989) indica etanol bombardeado com elétrons (120 eV) e o trabalho de Pilling (2006) corresponde ao etanol bombardeado por fótons com energias diferentes (292 eV, 300 eV). Freitas e Pilling (2020) corresponde a uma molécula de metanol (CH₃OH) bombardeada com raios-X moles com energia média de 1 keV e o trabalho de de Barros et al. (2011) faz vários experimentos de bombardeio com diferentes íons pesados rápidos em CH₃OH (220 MeV ¹⁶O⁷⁺, 606 MeV Zn⁷⁰, 774 MeV Kr⁸⁶). Os dados utilizados nesta figura estão listados na tabela 12. A análise do experimento de bombardeio de elétrons a 100 eV mostra o maior resultado para σ_d (cm²) para etanol e, comparando experimentos usando a mesma técnica e agente ionizante (raios-X moles integrados), o σ_d do gelo de etanol é maior do que o determinado com o gelo de metanol (FREITAS; PILLING, 2020).

Tabela 12 – Valores da seção de choque efetiva de destruição dos gelos de CH₃CH₂OH e CH₃OH (apresentados para fins de comparação) obtidos a partir de bombardeio com diferentes agentes ionizantes retirados da literatura (Ver figura 4.7)

Fonte Ionizante	T (K)	σ_d	Referências
30 eV elétrons	18	$4,6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	Rejoub et al. (2003)
90 eV elétrons	15	$7,6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	Hudson et al. (2003)
100 eV elétrons	18	$7,9 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	Rejoub et al. (2003)
120 eV elétrons	20	$4,7 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	Duric et al. (1989)
292 eV fótons	20	$2,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	Pilling (2006)
300 eV fótons	20	$1,4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	Pilling (2006)
1 keV elétrons	18	$2,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	Rejoub et al. (2003)
Raios-X moles integrados ^a	12	$9,9 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$	Experimento 2
Raios-X moles integrados ^a	12	$2,1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$	Freitas e Pilling (2020) ^b
220 MeV ¹⁶ O ⁷⁺	15	$6 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$	de Barros et al. (2011) ^b
606 MeV Zn ⁷⁰	15	$1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$	de Barros et al. (2011) ^b
774 MeV Kr ⁸⁶	15	$8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$	de Barros et al. (2011) ^b

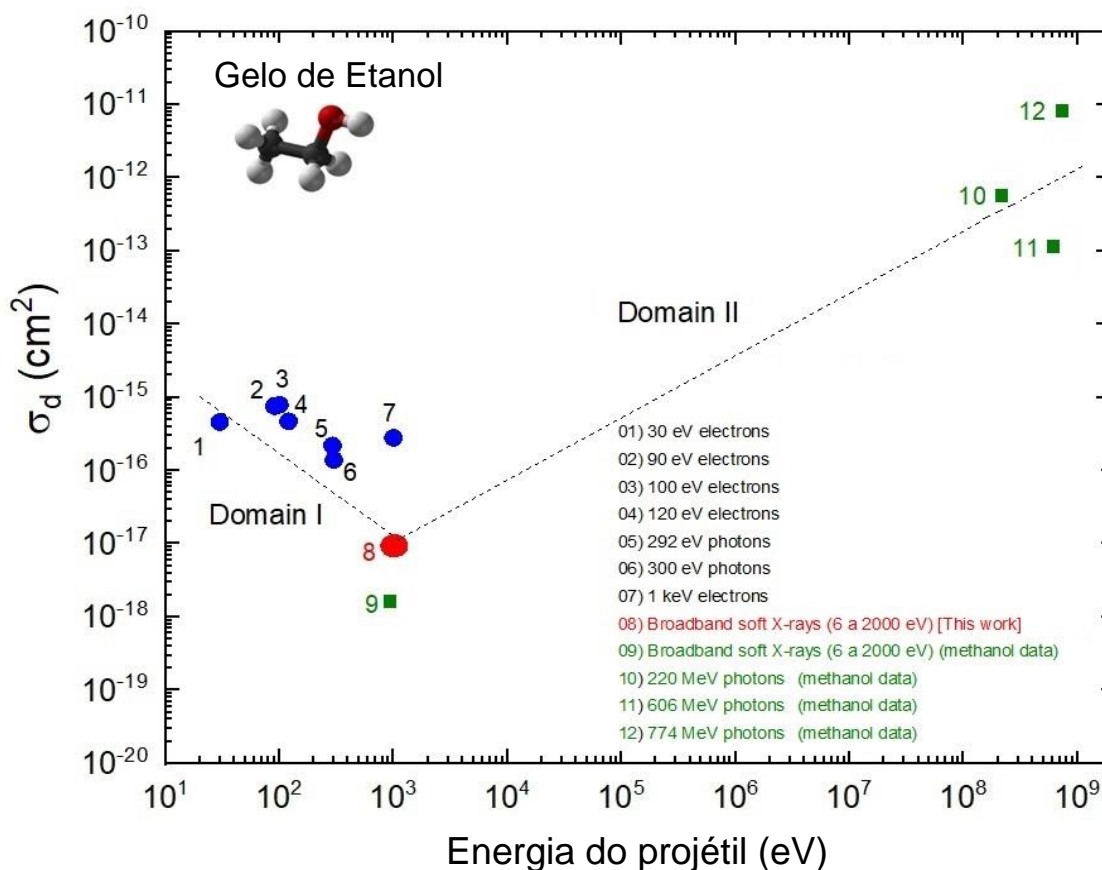
^a energia média ~1 keV

^b para o gelo de metanol (CH₃OH).

Fonte: Autor.

Separamos dois domínios diferentes na figura 20 para explicar os comportamentos observados. No domínio I temos o bombardeio de elétrons e fótons de baixa energia onde o σ_d diminui devido ao tipo de destruição que envolve a captura de elétrons. O domínio II foi representado por dados da molécula de metanol (outro álcool que tem comportamento supostamente semelhante ao etanol na fase sólida) devido ao fato de não existirem dados disponíveis do gelo de etanol para projéteis de maior energia. Neste domínio encontramos uma evolução de σ_d devido a processos de alta energia com colisões elásticas indicando que (na comparação usando a semelhança entre esses dois álcoois encontrados em gelos astrofísicos) os valores das seções de choque efetivas de destruição também tendem a aumentar. O item 4.3 desta tese e o artigo de Vasconcelos et al. (2017) são representantes do comportamento observado no domínio II. As linhas tracejadas servem apenas para orientar os olhos para compreender os processos de bombardeio com baixa e alta energia.

Figura 20 - Seção de choque efetiva de destruição do gelo de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em função da energia do projétil, considerando vários experimentos empregando diferentes projéteis retirados da literatura. O círculo vermelho indica o dado referente ao presente trabalho. Os quadrados verdes apresentam os dados do gelo de CH_3OH durante a irradiação (para fins de comparação). Observe os detalhes no texto.



Fonte: Autor.

A tabela 13 apresenta as comparações entre o presente experimento (etanol irradiado com raios-X moles) e uma investigação anterior realizada com metanol, empregando o mesmo agente ionizante, câmara experimental, temperatura do gelo e metodologia (FREITAS; PILLING, 2020). A banda escolhida para quantificar as abundâncias moleculares do etanol foi o estiramento -C-C- a $879,8 \text{ cm}^{-1}$ enquanto a banda escolhida para mensurar as abundâncias moleculares do metanol foi o estiramento C-O a 1030 cm^{-1} . As espécies filhas não observadas no experimento com o metanol foram a acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) e o ácido acético (CH_3COOH), indicados com traços na tabela. Na comparação entre seções de choque efetivas de formação para os experimentos selecionados, vale ressaltar que os valores de CO e CO_2 são maiores na amostra com etanol. É possível inferir, ainda, que a maior proporção de átomos de carbono (C) disponíveis por molécula de etanol justifiquem o maior número dessas seções de choque efetivas de formação em particular no estudo com as amostras.

Tabela 13 – Comparação entre as seções de choque efetivas de destruição de espécies mãe de etanol puro ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e metanol puro (CH_3OH) (FREITAS; PILLING, 2020) e as seções de choque efetivas de formação de todas as suas respectivas espécies filhas nos experimentos realizados com raios-X moles considerando que todas as amostras se encontram na temperatura de 12 K empregando a mesma instrumentação.

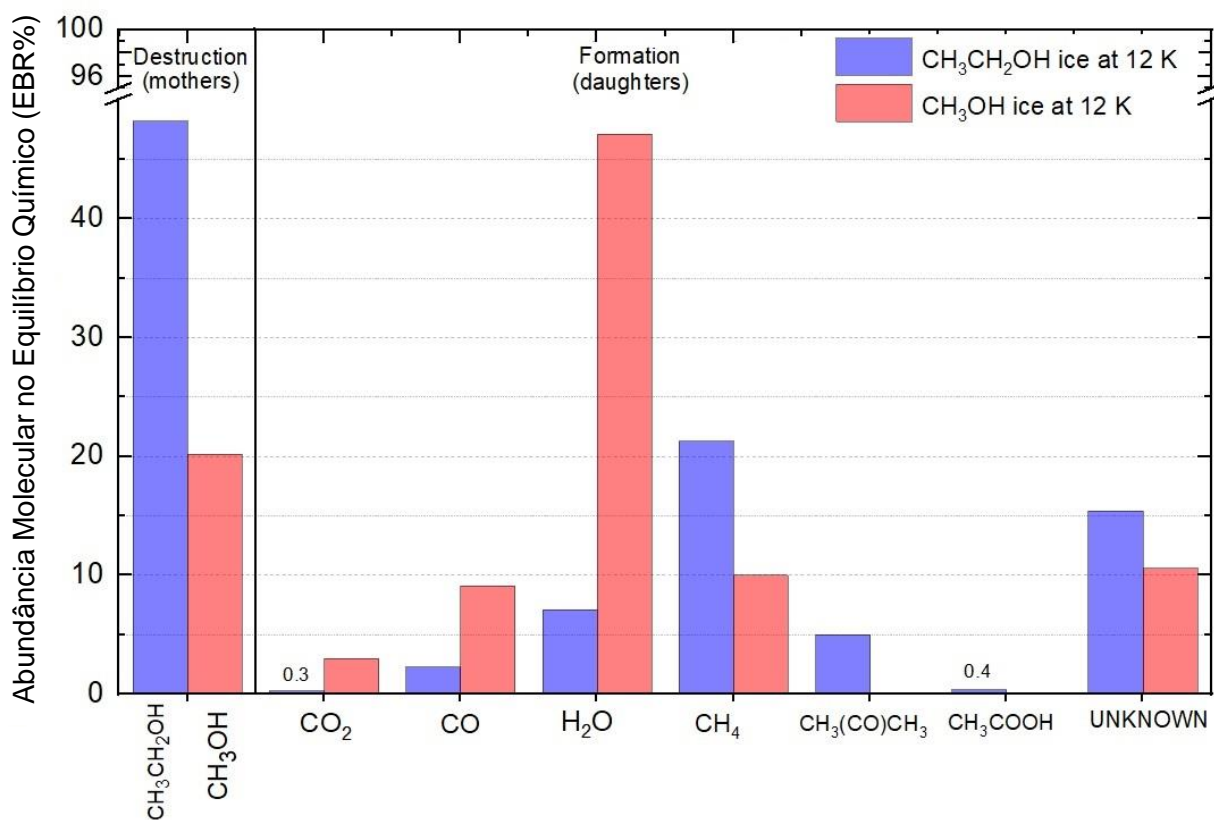
Seções de Choque Efetivas de Destruição e Formação (10^{-18} cm^2)			
Molécula		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (gelo) Experimento 2	CH_3OH (gelo) Freitas e Pilling, 2020
Destruição	Espécie Mãe	9,9	2,1
	CO_2 (dióxido de carbono)	0,7	0,3
	CO (monóxido de carbono)	2,8	0,5
	H_2O (água)	0,4	1,3
Formação	CH_4 (metano)	3,4	2,3
	$\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ (acetona)	2,2	---
	CH_3COOH (ácido acético)	1,1	---

Fonte: Autor.

A figura 21 apresenta a abundância molecular no equilíbrio químico de etanol puro (este trabalho) e metanol puro (FREITAS; PILLING, 2020) observados nos experimentos realizados com raios-X moles. A comparação mostra que a proporção de espécies mãe é mais significativa na amostra de etanol. Em contraste, a formação de H_2O é consideravelmente maior no metanol puro. Com base nas observações, além das percepções óbvias, acreditamos que a proporção de espécies filhas desconhecidas (unknown species) do etanol possua muitos átomos de oxigênio (combinados em outros filhos não identificados ou isolados) devido a menor taxa de formação

de CO_2 , CO e H_2O nesta amostra. As espécies filhas não observadas no experimento com o metanol foram acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) e o ácido acético (CH_3COOH), indicados com zero no histograma.

Figura 21- Comparação entre as abundâncias moleculares no equilíbrio químico das amostras de metanol puro (CH_3OH) (FREITAS; PILLING, 2020) e etanol puro ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) (Experimento 2 deste trabalho) nos experimentos realizados com raios-X moles integrados de 6 a 2000 eV com ambas as amostras se encontrando na temperatura de 12 K e empregando a mesma instrumentação.



Fonte: Autor.

5 IMPLICAÇÕES ASTROFÍSICAS

As implicações astrofísicas dos resultados dos gelos estudados em laboratório foram apresentadas nesta seção. No experimento 1 (gelo de metanol e amônia irradiado por elétrons), os cenários astrofísicos discutidos neste capítulo envolvem diversas regiões no Sistema Solar e, em particular, a lua de Saturno Encélado. No caso do experimento 2 (gelo de etanol irradiado por raios-X moles), além de regiões dentro do Sistema Solar, também foram discutidos ambientes próximos a estrelas jovens e objetos compactos (fontes importantes de raios-X no espaço). Para melhor apresentação veremos nas subseções 5.1 e 5.2 as implicações astrofísicas dos experimentos 1 e 2 respectivamente. Cabe salientar que uma atenção especial foi dada para as aplicações astrofísicas do presente trabalho na lua Encélado.

5.1 Metanol + amônia irradiadas com elétrons rápidos (1 keV)

Em meios interplanetários e interestelares, metanol e amônia na fase sólida é encontrado sujeito a diferentes agentes ionizantes. Quando bombardeados por fótons e elétrons de qualquer estrela, estas moléculas podem ser destruídas e modificadas, gerando novas espécies filhas.

Conforme discutido por Pilling et al. (2019), a escala de tempo (em anos) necessária para um sistema na fase sólida atingir a fase de equilíbrio químico durante a irradiação, em fluxo constante e temperatura constante é dada pela seguinte expressão:

$$TS_E \sim \frac{F_E}{\phi \times 3 \times 10^7} \quad [\text{anos}], \quad (5.1)$$

onde F_E é a fluência de equilíbrio (fluência mínima estimada para atingir o equilíbrio químico com detalhes indicados na figura 17) em unidades de agente ionizante cm^{-2} , ϕ é o fluxo de radiação em unidades de agente ionizante $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. A tabela 14 lista o fluxo de elétrons estimado (a 1000 eV) para alguns ambientes espaciais selecionados (incluindo locais dentro do Sistema Solar como a lua de Saturno Encélado entre outros) e a escala de tempo para atingir o equilíbrio químico calculado para o gelo de metanol + amônia a 12 K exposto a elétrons rápidos com 1 keV de energia. O valor laboratorial também foi listado para efeito de comparação.

A figura 22 apresenta a escala de tempo necessária para que o gelo de metanol atinja o equilíbrio químico sob o bombardeio de elétrons de 1 keV a uma temperatura constante de

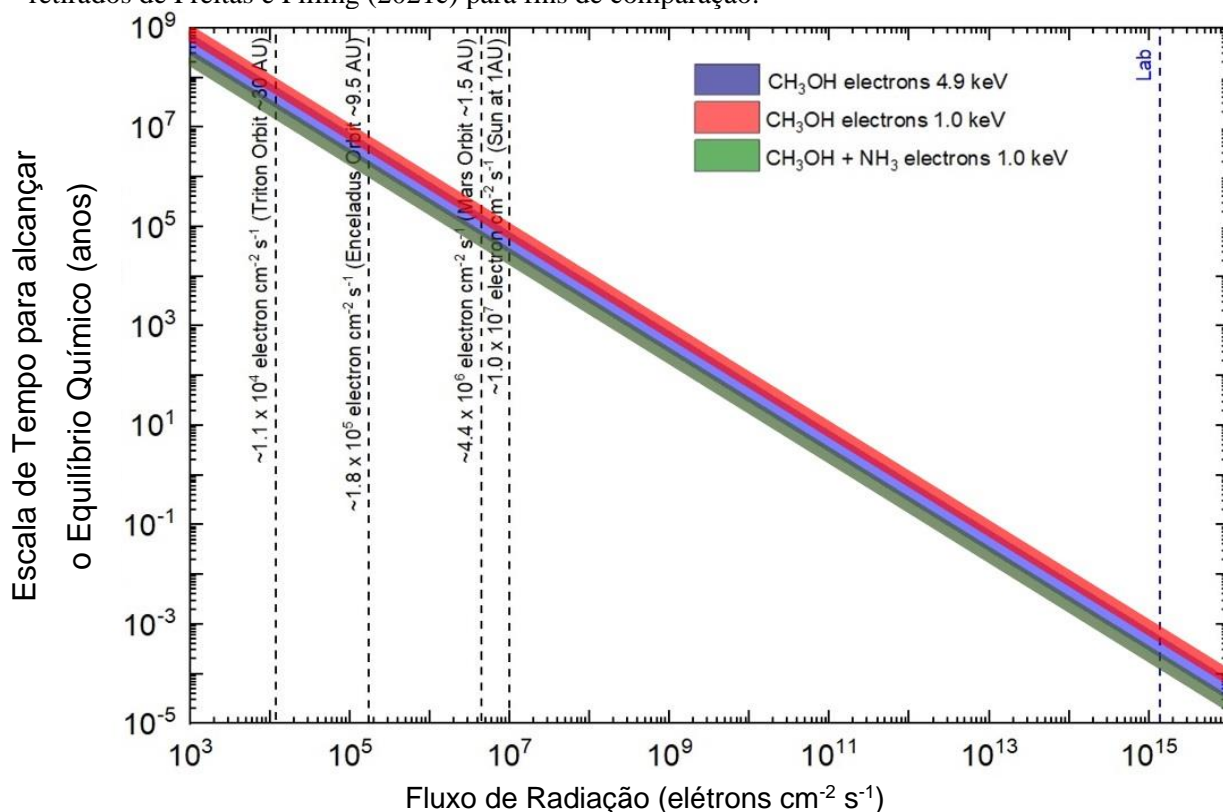
12 K, em função do fluxo de elétrons. As linhas verticais mostram o fluxo de ambientes espaciais selecionados iluminados por elétrons rápidos, bem como o fluxo de elétrons de laboratório empregado neste trabalho, para comparação. Em alguns casos, deduzimos valores aproximados com a lei r^{-2} usando o valor para a órbita da Terra (com elétrons) como referência. Esta figura mostra que os efeitos do bombardeio de elétrons na amostra de metanol + amônia são semelhantes aos causados em amostras de metanol puro bombardeadas com elétrons rápidos a 1 keV e 4.9 keV usando a mesma técnica experimental (FREITAS; PILLING, 2021c; FREITAS; PILLING, 2021b). Para a órbita da Terra, a escala de tempo para atingir o equilíbrio químico (com fluxo de agente ionizante de $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) foi de cerca de $2,8 \times 10^4$ anos enquanto na órbita de Encélado (com fluxo de agente ionizante de $1,8 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) foi de aproximadamente $1,7 \times 10^6$ anos. No experimento realizado sobre metanol puro bombardeado com elétrons rápidos (4.9 keV) a escala de tempo para atingir o equilíbrio químico para a órbita da Terra, por exemplo, foi de $2,4 \times 10^5$ anos. Ainda assim, tanto para amostras bombardeadas com elétrons rápidos (1 keV) quanto para amostras bombardeadas com o mesmo agente ionizante, porém com 4.9 keV de energia a fração iluminada da amostra fica sempre próxima de 10 %.

Tabela 14 – Fluxo de elétrons estimado em alguns ambientes espaciais selecionados e as respectivas escalas de tempo para atingir o equilíbrio químico (TS_E) para o gelo de metanol + amônia a 12 K. Os valores de laboratório também estão listados para fins de comparação.

Ambientes Espaciais	Fluxo de Elétrons ($\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	TS_E (12K) (anos)	Referências e comentários
Órbita de Tritão (~30 AU)	$1,1 \times 10^4$	$2,3 \times 10^7$	Considerando a lei r^{-2} .
Órbita de Encélado (~9.5 AU)	$1,8 \times 10^5$	$1,7 \times 10^6$	Bergantini et al. (2014); Paranicas et al. (2012);
Órbita de Marte (~1.5 AU)	$4,4 \times 10^6$	$6,6 \times 10^4$	Considerando a lei r^{-2} .
Órbita da Terra (Fluxo tipo do Sol a 1 UA)	$1,0 \times 10^7$	$2,8 \times 10^4$	Pilling et al. (2006); Gringauz et al. (1986);
Laboratório	$1,4 \times 10^{15}$	$2,2 \times 10^{-4}$	Medido no copo de Faraday do canhão de elétrons EGPS-2017B da companhia Kimball Physics.

Fonte: Autor.

Figura 22 - Escala de tempo necessária para o gelo de metanol + amônia (linha verde) atingir o equilíbrio químico sob o bombardeio de elétrons de 1 keV a temperatura constante de 12 K, em função do fluxo de elétrons. A linha vertical mais à direita mostra o fluxo de elétrons do laboratório e as outras linhas verticais indicam fluxos de elétrons estimados em ambientes espaciais selecionados na mesma energia. A linha azul inclinada indica as escalas de tempo obtidas para o gelo de metanol puro bombardeado com elétrons rápidos (4,9 keV) retirados de Freitas e Pilling (2021b) e a linha vermelha inclinada indica as escalas de tempo obtidas para o gelo de metanol puro bombardeado com elétrons rápidos (1 keV) retirados de Freitas e Pilling (2021c) para fins de comparação.



Fonte: Autor.

Na figura 23 está representada a medida da taxa de dessorção (dessorção total por fluxo de radiação) da amostra de metanol + amônia, calculada a partir da equação (5.2). Pode-se observar ainda, na mesma figura, a indicação das espécies mãe e das espécies filhas, calculados a partir da equação (5.3).

$$N_{DES}(F) \approx \frac{M_{DES}(F)}{MM_o} = Y \times F \quad [\text{moléculas por cm}^2] \quad (5.2)$$

Esta relação afirma que a densidade de coluna das espécies dessorvidas aumentará com o rendimento de sputtering Y em uma determinada fluência F .

$$\frac{N_{DES}(F)_i}{\Delta t} = \frac{N_{DES}(F)}{\Delta t} \times EBR_i \quad [\text{moléculas por cm}^2] \quad (5.3)$$

Nas figuras 24 e 25 estão indicadas as medidas de dessorção molecular no decorrer do tempo, determinadas através da equação (5.4).

$$\frac{N_{DES(F)}}{\Delta t} \times TS_E \quad (5.4)$$

As moléculas isoladas, também observadas na figura 25 (figura que detalha o comportamento em um determinado meio interplanetário ou interestelar), são determinadas através da equação (5.5).

$$\frac{N_{DES(F)_i}}{\Delta t} \times TS_E = \frac{N_{DES(F)}}{\Delta t} \times TS_E \times EBR_i \quad (5.5)$$

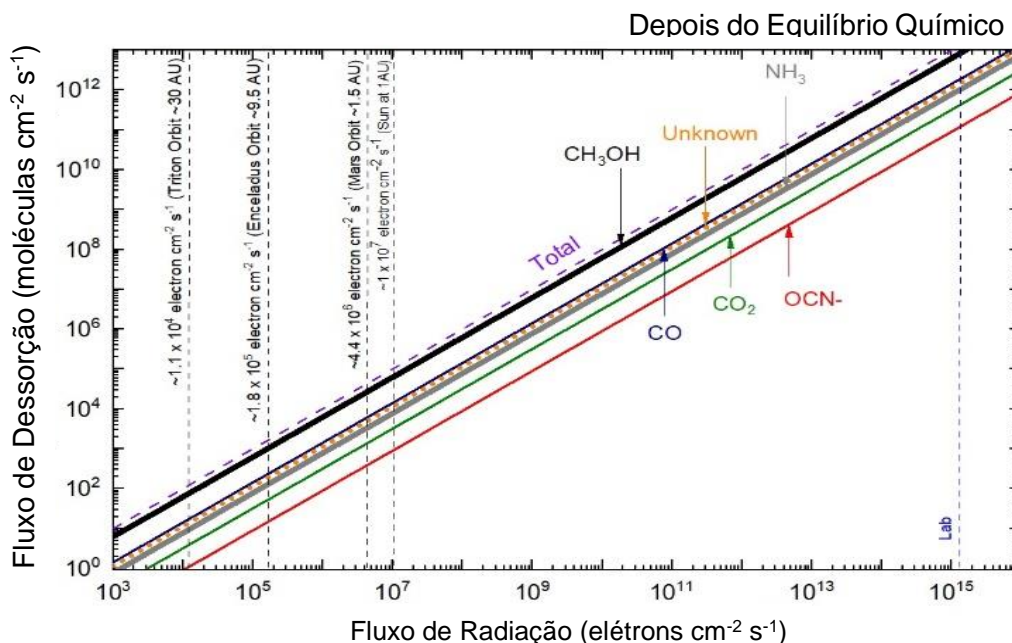
A quantificação da dessorção molecular induzida por elétrons rápidos (1 keV) para a amostra de metanol + amônia após atingir o equilíbrio químico e sua implicação em ambientes espaciais selecionados é vista nas figuras 23, 24 e 25. A figura 23 apresenta o fluxo de dessorção molecular (individual e total) em função do fluxo de radiação ionizante (linhas verticais indicam o fluxo em ambientes espaciais selecionados, incluindo regiões dentro do sistema solar a diferentes distâncias). Por exemplo, na órbita de Saturno, o fluxo total de dessorção para a amostra estudada é de cerca de 10^3 moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ enquanto a dessorção individual da espécie filha CO_2 é de cerca de 5×10^1 moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

A figura 24 apresenta o fluxo total de dessorção em função do tempo em diversos ambientes espaciais. Nela, cada linha inclinada representa uma região específica no espaço (com o fluxo de elétrons rápidos indicado). Por exemplo, a dessorção total na órbita de Encélado durante uma escala de tempo de 1000 anos é de aproximadamente 3×10^{13} moléculas por cm^2 . A figura 25 apresenta a dessorção molecular na órbita de Encélado (fluxo de radiação de aproximadamente $1,8 \times 10^5$ elétrons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) em função do tempo para a amostra de metanol e amônia $\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ (10:1,4).

Essas figuras (23, 24 e 25) têm aplicação direta para a dessorção induzida por elétrons rápidos nas superfícies polares e equatoriais de Encélado. Por exemplo, durante uma escala de tempo de 1000 anos a dessorção de CO por elétrons rápidos (1 keV) foi estimada em cerca de 1×10^{13} moléculas por cm^2 . Comparando resultados observados da amostra deste trabalho com a amostra de metanol puro bombardeado com elétrons rápidos (1 keV) (FREITAS; PILLING, 2021c) ainda podemos constatar que as dessorções da espécie mãe CH_3OH e da espécie filha CO_2 são aproximadamente iguais para este mesmo intervalo de tempo (1000 anos) sujeitos ao

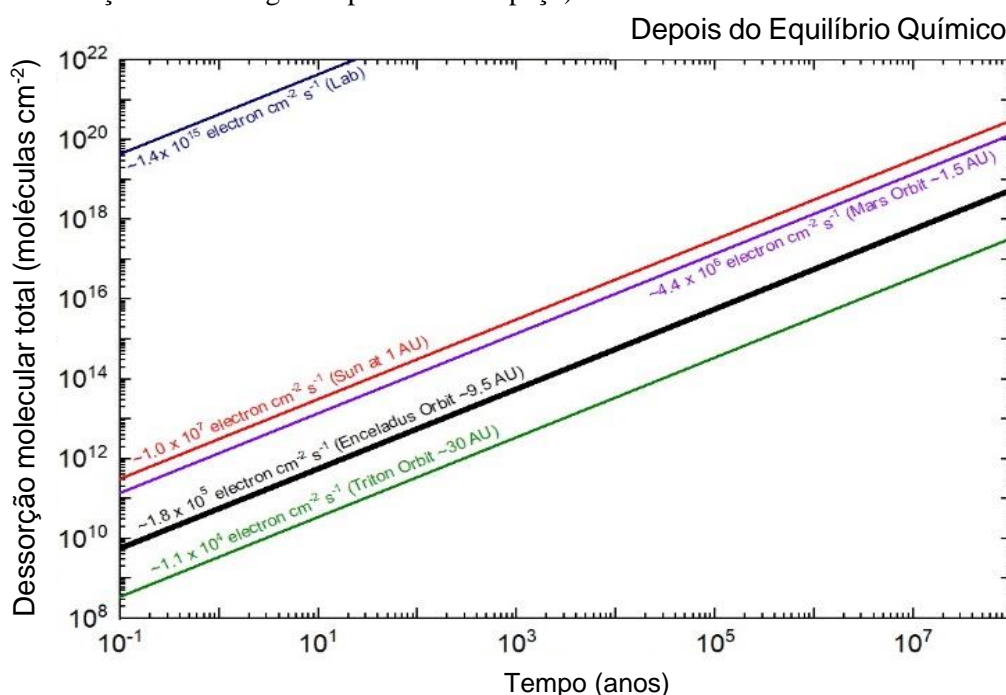
fluxo de radiação de Encélado em ambas as amostras. Essas estimativas nos ajudam a entender melhor a abundância da fase gasosa e sua química nas proximidades de tais gelos expostos à radiação de elétrons rápidos (1 keV) ou, ainda prótons com equivelocidade (2 MeV).

Figura 23 - Fluxo de dessorção molecular (individual e total) em função do fluxo de radiação ionizante (linhas verticais indicam o fluxo em ambientes espaciais selecionados) obtido para o Experimento 1.



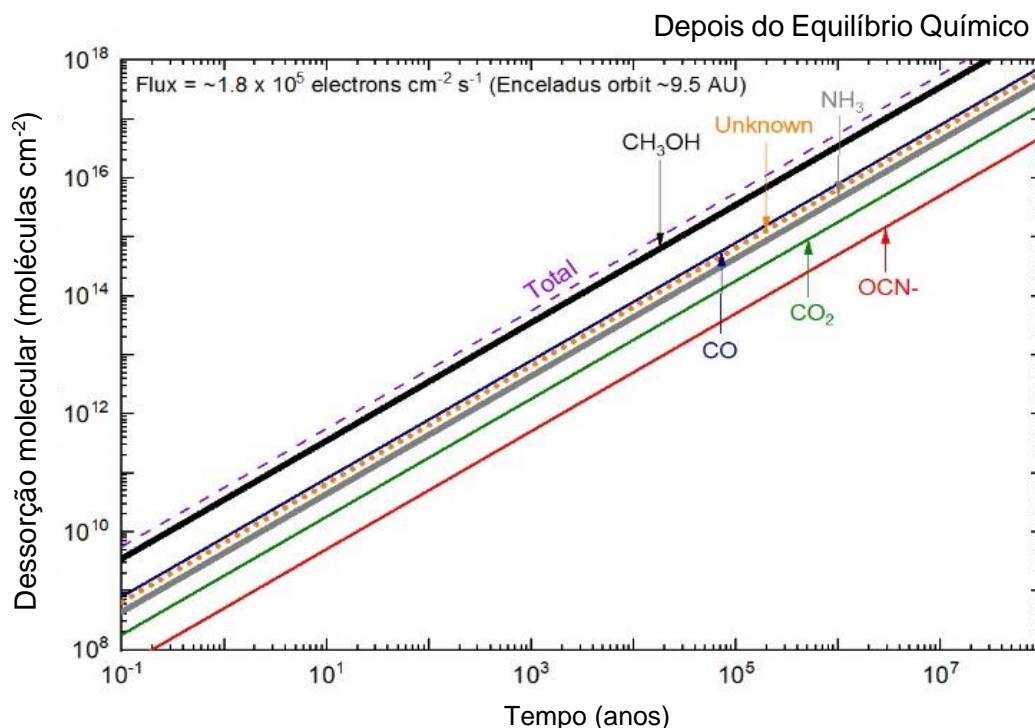
Fonte: Autor.

Figura 24 - Fluxo total de dessorção molecular em função do tempo em ambientes espaciais (cada linha inclinada é a função de uma região específica no espaço) obtido para o Experimento 1.



Fonte: Autor.

Figura 25 - Fluxo de dessorção molecular (individual e total) na órbita de Saturno em função do tempo (aplicação direta para a dessorção de Encélado induzida por elétrons rápidos a 1 keV) obtido para o Experimento 1.



Fonte: Autor.

5.2 Etanol irradiado com raios-X moles integrados (6 a 2000 eV)

O metano (CH₄) é um dos filhos mais abundantes em porcentagem (21 %) de CH₃CH₂OH no equilíbrio químico, observado na faixa do infravermelho, de acordo com o presente experimento. Podemos então supor que uma porção desta molécula (encontrada, por exemplo, na superfície de Plutão (GRUNDY et al., 2016) ou no satélite natural Tritão do planeta Netuno (CRUIKSHANK et al., 1993)) pode ter sido, em parte, produzida (entre diversas outras possibilidades como ter sido adsorvido no início da formação dos corpos ou ser uma espécie filha da acetona, apenas para citar alguns exemplos) a partir de gelos astrofísicos ricos em etanol que existam no Sistema Solar. Acetona (CH₃(CO)CH₃), com abundância de 5% e ácido acético, com 0,4%, são observados simultaneamente na nuvem molecular gigante Sagittarius B2 (COMBES et al., 1987; MEHRINGER et al., 1997). Com base no presente estudo podemos supor que a presença dessas duas moléculas indica que gelos astrofísicos ricos em etanol devem ser encontrados na mesma nuvem molecular, como percebido por Zuckerman et al. (1975) e que estes gelos sejam responsáveis pela formação de uma parcela dessas espécies devido a irradiações no decorrer do tempo.

A escala de tempo (em anos) necessária para o gelo de etanol atingir a fase de equilíbrio químico durante a irradiação, em fluxo constante e a temperatura constante de 12 K é dada pela equação (5.1). A tabela 15 lista o fluxo de fótons estimado (raios-X de 6 a 2000 eV) para alguns ambientes espaciais selecionados (incluindo localizações dentro do sistema solar e em torno de alguns objetos estelares jovens – YSOs) e a escala de tempo necessária calculada para um gelo de etanol a 12 K exposto a raios-X moles atingir o equilíbrio químico. O valor obtido no laboratório também foi listado para comparação.

A figura 26 (painel a) apresenta o gráfico que identifica a escala de tempo para a amostra atingir este equilíbrio químico (TS_E) em função do fluxo de fótons (principalmente raios-X moles). As linhas verticais mostram o fluxo de ambientes espaciais selecionados iluminados por VUV e raios-X moles, bem como o fluxo de fótons de laboratório empregado neste trabalho para comparação. No caso da órbita de Saturno (a 9,5 UA) observamos que, considerando apenas o VUV solar incidente e os raios-X moles, a escala de tempo estimada para atingir o equilíbrio químico é de cerca de 27 anos. Este painel apresenta o fluxo estimado de fótons de estrelas da sequência principal e pré-sequência principal retiradas da tabela 15 (VASCONCELLOS et al., 2017; PILLING; BERGANTINI, 2015; PILLING et al., 2019).

Tabela 15 – Fluxo de raios-X estimado em alguns ambientes espaciais selecionados e as respectivas escalas de tempo para atingir o equilíbrio químico (TS_E) para o gelo de etanol a 12 K. Os valores de laboratório também estão listados para fins de comparação.

Ambientes Espaciais	Fluxo de fótons ^a ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	TS_E (12 K) (anos)	Referências e Comentários
Órbita típica KBOs (~40 AU)	5×10^3	$4,0 \times 10^7$	Considerando a lei r^{-2} . (PILLING; BERGANTINI, 2015; GUEYMARD, 2004)
Órbita de Tritão (~30 AU)	9×10^6	$2,8 \times 10^4$	Considerando a lei r^{-2} . (PILLING; BERGANTINI, 2015; GUEYMARD, 2004)
Órbita de Saturno (~9.5 AU)	8×10^9	$2,7 \times 10^1$	Considerando a lei r^{-2} . (PILLING; BERGANTINI, 2015; GUEYMARD, 2004)
YSO TW Hya em 40 AU	9×10^{11}	$2,3 \times 10^{-1}$	Fluxo não atenuado. (em 1 AU e considerando a lei r^{-2}). (FANTUZZI et al., 2011)
Órbita da Terra (Fluxo típico do Sol em 1 AU)	2×10^{13}	$7,1 \times 10^{-3}$	(GUEYMARD, 2004)
Laboratório	1×10^{14}	$2,1 \times 10^{-3}$	Linha do feixe SGM fora de foco e no modo de luz branca na fonte de luz síncrotron do LNL/CNPEM em São Paulo. (PILLING & BERGANTINI, 2015)
Fluxo típico de YSO em 1 AU	6×10^{15}	$3,9 \times 10^{-5}$	Fluxo não atenuado. (SIEBENMORGEN; KRÜGEL, 2010)

^a VUV e raios-X moles (de 6 eV a 2000 eV).

A figura 26 (painel b) apresenta o fluxo estimado de fótons de estrelas compactas como estrelas de nêutrons e anãs brancas e de buracos negros retirados da tabela 16. Para calcular o fluxo de fótons a qualquer distância desses objetos compactos foi utilizada a equação:

$$\Phi = \frac{1}{4\pi d^2} \frac{L_x}{E} \quad [\text{fótons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}], \quad (5.6)$$

onde d representa a distância em cm, L_x é a luminosidade dos raios-X em unidades de eV s^{-1} (dentro da faixa de energia selecionada) e E é a energia do fóton em unidades de eV (para esta amostra sendo 1 keV tomado com um valor de referência). Mais detalhes desses valores estimados estão em Carvalho e Pilling (2020).

Tabela 16 – Fluxo de raios-X estimado em algumas estrelas compactas e buracos negros selecionados e as respectivas escalas de tempo para atingir o equilíbrio químico (TSE) para o gelo de etanol a 12 K.

Ambientes Espaciais	Fluxo de fótons ^a ($\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	TS _E (12 K) (anos)	Referências
Anã Branca (WD 1314+293 fluxo de 1 ano-luz ($6,3 \times 10^4$ UA))	6×10^{-1}	$3,8 \times 10^{11}$	O'Dwyer et al., (2003); Weisskopf et al., (2007)
Anã Branca (WD 0216-032 fluxo de 1 ano-luz ($6,3 \times 10^4$ UA))	$4,4 \times 10^1$	$5,0 \times 10^9$	O'Dwyer et al., (2003); Weisskopf et al., (2007)
Estrela de Nêutrons binária (SAX J1750.8–2900 fluxo de 2,25 anos-luz ($1,4 \times 10^5$ UA))	4×10^4	$5,8 \times 10^6$	Wijnands e Degenaar, (2013); van Doesburgh e van der Klis (2019)
Vela pulsar (PSR B0833–45 fluxo de 2,25 anos-luz ($1,4 \times 10^5$ UA))	5×10^3	$4,4 \times 10^7$	Lewin e van der Klis, (2006); Potekhin et al. (2019)
Crab pulsar (PSR B0531+21 fluxo de 2,25 anos-luz ($1,4 \times 10^5$ UA))	1×10^8	$2,1 \times 10^3$	Lewin e van der Klis, (2006); Potekhin et al. (2019)
BN Binário (A0620–00 fluxo de 3 anos-luz ($1,9 \times 10^5$ UA))	2×10^0	$1,1 \times 10^{11}$	Lewin e van der Klis, (2006)
BN Supermassivo (Sag A* fluxo de 3 anos-luz ($1,9 \times 10^5$ UA))	6×10^3	$3,8 \times 10^7$	Barrière et al., (2014); Quataert, (2002)

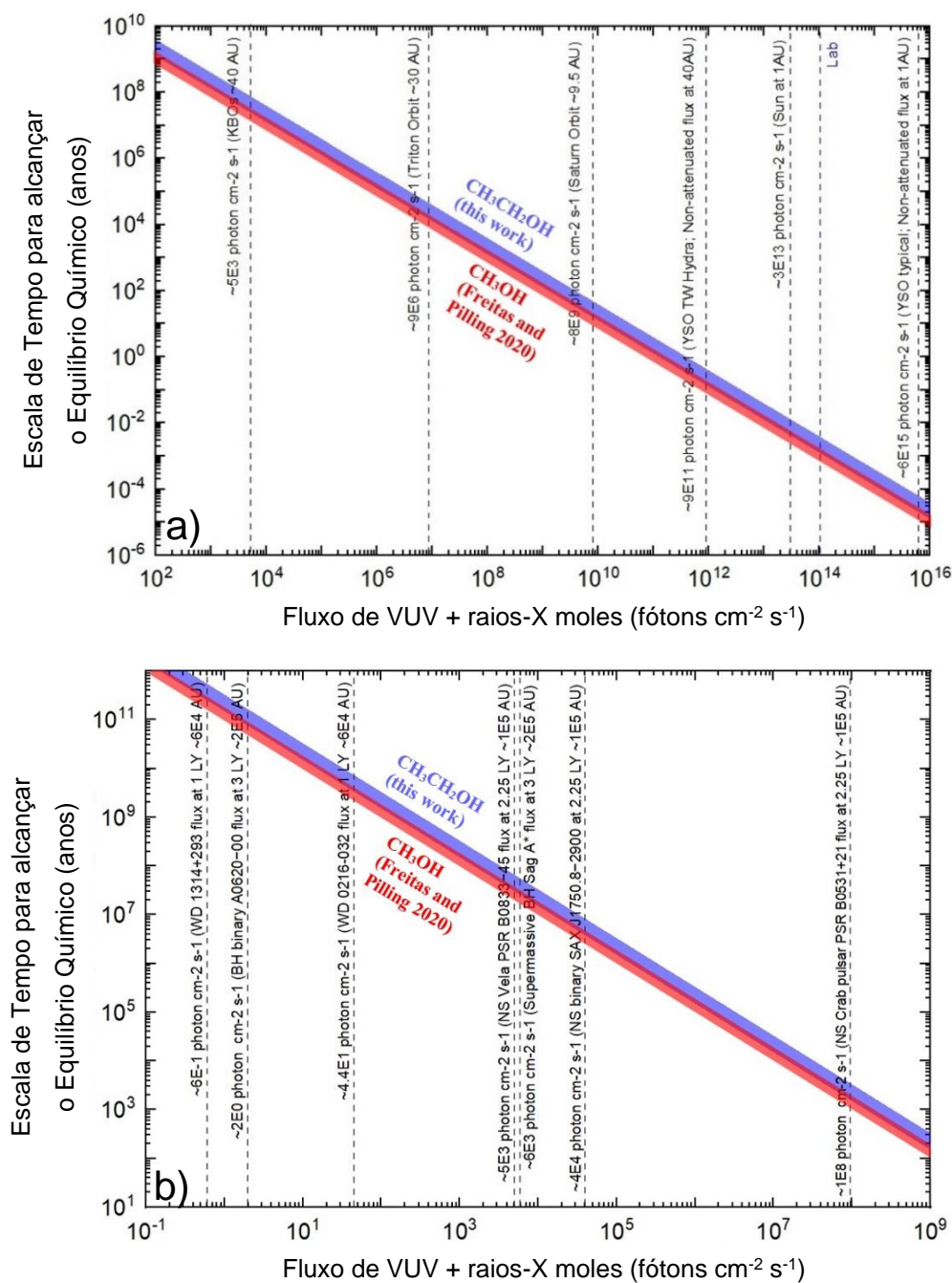
^a VUV e raios-X moles (de 6 eV a 2000 eV).

Fonte: Autor.

Podemos observar na figura 26 (painéis a e b) que a escala de tempo necessária para o equilíbrio químico ser atingido na órbita da Terra foi de $7,1 \times 10^{-3}$ anos, enquanto a escala de tempo necessária para o equilíbrio químico ser atingido a três anos-luz de distância de um Buraco Negro supermassivo (Sagittarius A*) foi de $3,8 \times 10^7$ anos. É possível observar que os efeitos causados na amostra de etanol puro são semelhantes aos causados por raios-X moles na amostra de CH_3OH de outro experimento, utilizando a mesma técnica experimental (FREITAS;

PILLING, 2020). A única diferença entre os comportamentos é que o tempo para a amostra de etanol atingir o equilíbrio químico é cerca de 1,5 vezes maior que o tempo do metanol.

Figura 26 - Escala de tempo necessária para o gelo de etanol (experimento 2) atingir o equilíbrio químico sob o bombardeio de raios-X moles integrados (6 - 2000 eV) na temperatura constante de 12 K, em função do fluxo de fótons. As linhas verticais indicam fluxos de fótons em ambientes espaciais selecionados. a) Estrelas jovens e da sequência principal; b) Anãs brancas, estrelas de nêutrons e buracos negros. A linha vermelha inclinada indica as escalas de tempo obtidas para o gelo de metanol puro bombardeado com raios-X moles integrados (6 - 2000 eV) retirados de Freitas e Pilling (2020) para fins de comparação.



Fonte: Autor.

Os objetos escolhidos para a tabela 16 estão todos localizados na distância da snow line (linha de neve em tradução literal): 1 ano-luz para anãs brancas, 2,25 anos-luz para velas e crab pulsares, e 3 anos-luz para buracos negros. Considerando nossos resultados e o tempo de vida do universo é seguro afirmar que o equilíbrio químico não foi alcançado na distância de snow line devido a radiação de alguns objetos compactos analisados como a anã branca 1314+293, a anã branca Sirius B e o Buraco Negro A0620-00.

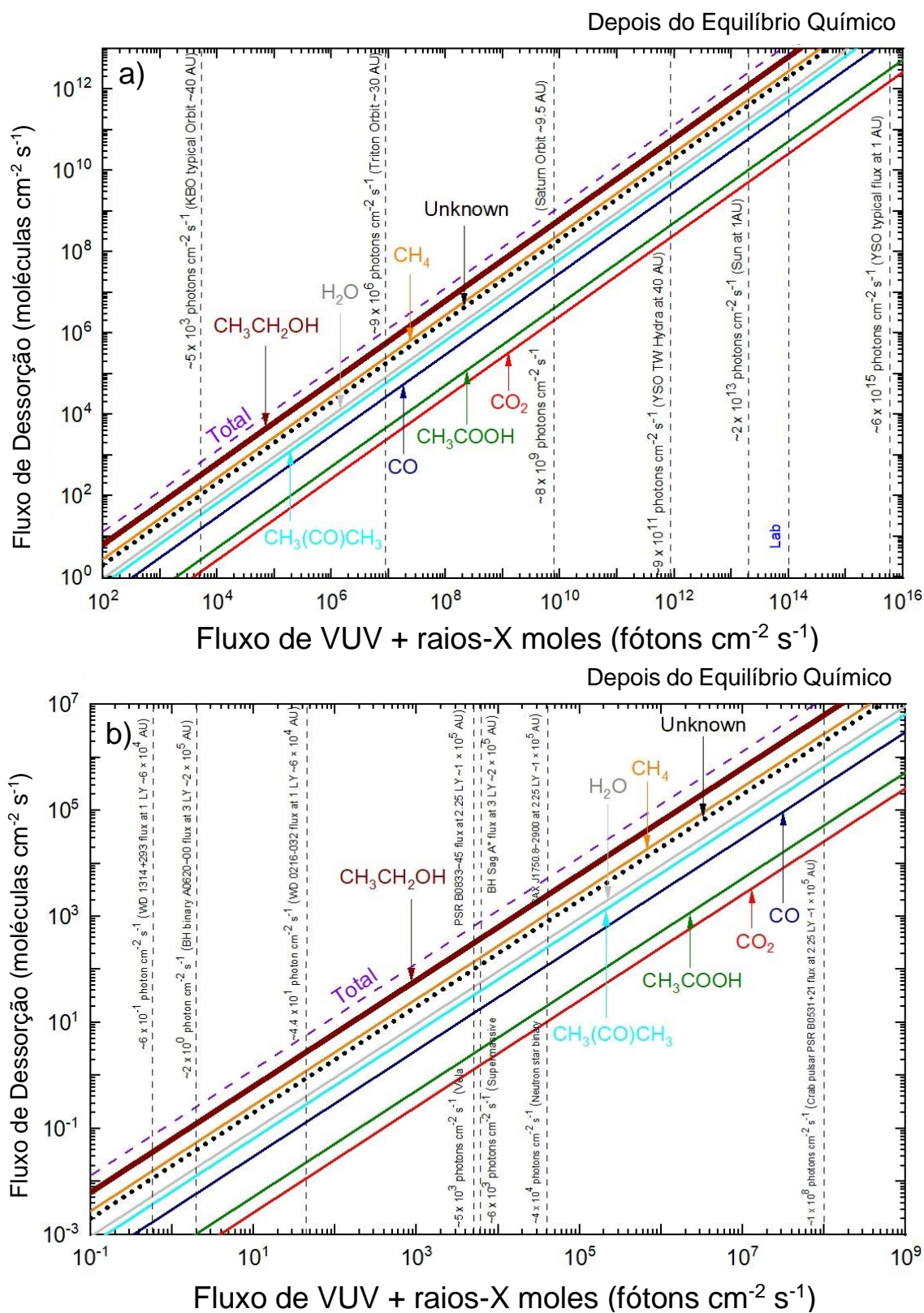
Na figura 27 (painéis a e b) está representada a medida da dessorção total por fluxo de radiação da amostra de etanol puro, calculada a partir da equação (5.2). Pode-se observar ainda, na mesma figura, a indicação isolada das espécies mãe e das espécies filhas, calculados a partir da equação (5.3). Nas figuras 28 e 29 (painéis a e b) estão indicadas as medidas de dessorção molecular no decorrer do tempo, determinadas através da equação (5.4). As moléculas isoladas, também observadas na figura 29 (painéis a e b) (figura que detalha o comportamento em um determinado meio interplanetário ou interestelar), são determinadas através da equação (5.5).

A quantificação da dessorção molecular induzida por raios-X moles para a amostra de etanol puro após atingir o equilíbrio químico e sua implicação em ambientes espaciais selecionados é vista nas figuras 27, 28 e 29 (painéis a e b). A figura 27 apresenta o fluxo de dessorção molecular (individual e total) em função do fluxo de radiação ionizante (linhas verticais indicam o fluxo em ambientes espaciais selecionados, incluindo regiões dentro do sistema solar a diferentes distâncias). Por exemplo, na órbita de Saturno, o fluxo total de dessorção para a amostra estudada é de cerca de 10^9 moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ enquanto a dessorção individual da espécie filha CO_2 é de cerca de 10^6 moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ (painel a).

A figura 28 (painéis a e b) apresenta o fluxo total de dessorção em função do tempo em diversos ambientes espaciais. Nela, cada linha inclinada representa uma região específica no espaço (com o fluxo de fótons indicado). Por exemplo, a dessorção total na órbita de Encélado durante uma escala de tempo de 1000 anos é de aproximadamente 2×10^{19} moléculas por cm^2 . A figura 29 apresenta a dessorção molecular na órbita de Encélado (fluxo de radiação de aproximadamente 8×10^9 fótons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) em função do tempo para a amostra de etanol.

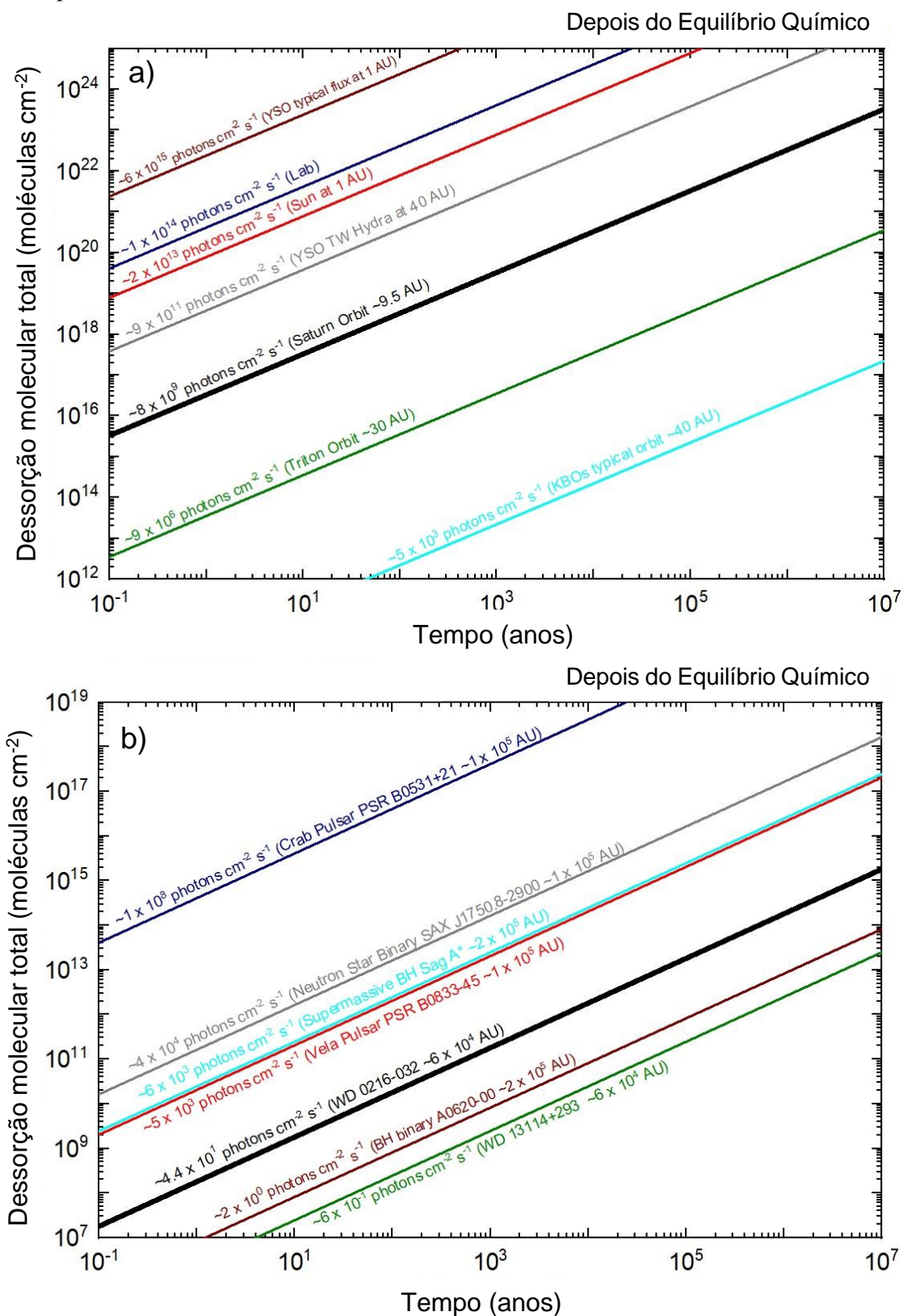
Essas figuras (27, 28 e 29) têm aplicação direta para a dessorção induzida por fótons nas superfícies polares e equatoriais de Encélado. Por exemplo, durante uma escala de tempo de 1000 anos a dessorção de CO por raios-X integrados (6 a 2000 eV) foi estimada em aproximadamente 5×10^{17} moléculas por cm^2 . Essas estimativas nos ajudam a entender melhor a abundância da fase gasosa e sua química nas proximidades de tais gelos expostos à radiação de raios-X moles.

Figura 27 - Fluxo de desorção molecular (individual e total) em função do fluxo de radiação ionizante (linhas verticais indicam o fluxo em ambientes espaciais selecionados) obtido para o experimento 2 (gelo de etanol irradiado por raios-X).



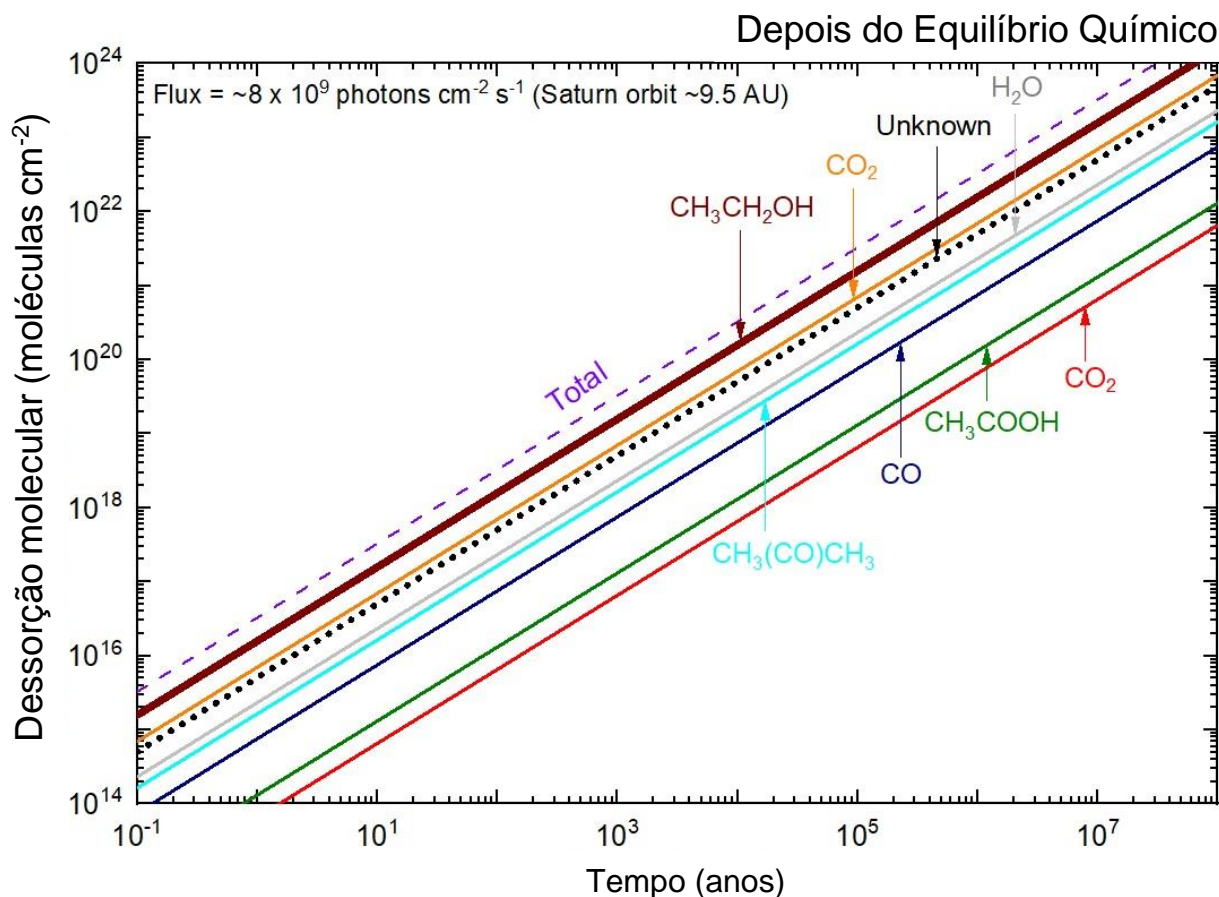
Fonte: Autor.

Figura 28 - Fluxo total de dessorção molecular em função do tempo em ambientes espaciais (cada linha inclinada é a função de uma região específica no espaço) obtido para o experimento 2 (gelo de etanol irradiado por raios-X).



Fonte: Autor.

Figura 29 - Fluxo de dessorção molecular (individual e total) na órbita de Saturno em função do tempo (aplicação direta para a dessorção de Encélado induzida por elétrons rápidos a 1 keV) obtido para o experimento 2 (gelo de etanol irradiado por raios-X).



Fonte: Autor.

A caracterização da dessorção de espécies químicas para a fase gasosa induzida pela radiação ionizante é importante por abrir novas rotas de reações químicas (envolvendo essas espécies) no gás circunjacente aos gelos irradiados. Em objetos frios, uma boa parte do material encontra-se condensado (adsorvido) e esse processo de dessorção induzida pela radiação, além de colocar novamente moléculas na fase gasosa, dispõe também de moléculas novas (produzidas no gelo) na fase gasosa. Nos ambientes espaciais, essas espécies novas ingressantes na fase gasosa, além de participarem de reações de colisões com outras espécies (aumentando ainda a complexidade química) também possuem grande chance de serem detectadas por observações astronômicas na faixa de rádio. Grandes radiotelescópios como o NRAO, o IRAM, o ALMA e o VLA podem ser utilizados para mapear a evolução química dessas espécies recém dessorvidas dos gelos.

6 CONCLUSÕES

Nesta tese foram realizados experimentos envolvendo a irradiação do gelo de metanol e amônia (10:1,4) empregando bombardeio com elétrons rápido (1 keV) e a irradiação do gelo de etanol puro empregando irradiação de raios-X moles de ampla faixa (6 a 2000 eV), todos a 12 K na tentativa de simular o processamento de gelos astrofísicos pela por radiação ionizante em ambientes espaciais. O experimento com a amostra de CH₃OH:NH₃ foi realizado no LASA, empregando a câmara de alto vácuo e um espectrômetro FTIR acoplado a um canhão de elétrons, enquanto o experimento com a amostra de CH₃CH₂OH foi realizado na instalação Síncrotron Brasileira do LNLS/CNPEM, empregando a mesma câmara de alto vácuo e um espectrômetro FTIR acoplado a linha de luz SGM até fluências de $1,5 \times 10^{18}$ fótons cm⁻². Em ambos os experimentos a amostra foi monitorada e analisada por espectroscopia de infravermelho. As principais conclusões foram:

- i) No caso do experimento 1 (CH₃OH:NH₃ irradiado por elétrons rápidos de 1 keV) foram observadas as espécies novas CO, CO₂, OCN⁻. No caso do experimento 2 (gelo de etanol na presença de raios-X moles) foi observado o aparecimento de CO₂, CO, H₂O, CH₄, CH₃(CO)CH₃, CH₃COOH, como os produtos devido a irradiação. Em ambos os casos a massa das espécies desconhecidas (unknown species) foi estimada considerando a conservação da massa no sistema e a dessorção molecular.
- ii) A seção de choque de destruição efetiva para o metanol e para a amônia no experimento 1 foi de cerca de $3,3 \times 10^{-19}$ cm² e $5,0 \times 10^{-21}$ cm² respectivamente, enquanto que a seção de choque de destruição efetiva para o etanol puro no experimento 2 foi de cerca de $9,9 \times 10^{-18}$ cm². A seção de choque efetiva de formação determinada para as espécies filhas da amostra de metanol e amônia foram: $3,8 \times 10^{-19}$ cm² (CO₂), $3,1 \times 10^{-19}$ cm² (CO), $3,5 \times 10^{-19}$ cm² (OCN⁻). No experimento 2, as seções de choque efetivas de formação determinadas para as espécies filhas foram: $7,5 \times 10^{-19}$ cm² (CO₂), $2,8 \times 10^{-18}$ cm² (CO), $4,4 \times 10^{-19}$ cm² (H₂O), $3,4 \times 10^{-18}$ cm² (CH₄), $2,2 \times 10^{-18}$ cm² (CH₃(CO)CH₃), $1,1 \times 10^{-18}$ cm² (CH₃COOH). Em comparação os resultados da amostra de metanol e amônia com outros experimentos da literatura (item 4.3), notou-se que a destruição do metanol nesta amostra está aproximadamente alinhada com vários outros resultados encontrado. Comparando os resultados da amostra de etanol puro com outros experimentos da literatura (item 4.5) como o experimento realizado com metanol por Freitas e Pilling (2020) onde foi

observado que a seção de choque de formação do CO é maior na amostra de metanol (possivelmente devido ao maior número de carbonos disponível por molécula de etanol).

- iii) O yield (rendimento) de dessorção foi estimado em cerca de 0,01 moléculas por elétron para a amostra de metanol e amônia e em cerca de 0,13 moléculas por fóton para a amostra de etanol puro.
- iv) As porcentagens de abundância molecular no equilíbrio químico (calculado em grandes fluências) foram determinadas considerando as espécies mãe, as espécies filhas e as espécies desconhecidas (unknown species) das duas amostras. O principal produto para a amostra de metanol e amônia bombardeada com elétrons rápidos foi o CO (abundância de 14,2%) seguido de CO₂ (3,2%). Já o principal produto para a amostra de etanol puro bombardeado com raios-X moles foi o CH₄ (21,3% das espécies atribuídas) seguido de H₂O e CH₃(CO)CH₃ (7,1% e 5,0%, respectivamente). A abundância das espécies desconhecidas no equilíbrio químico foi de 11,5% para a amostra de CH₃OH:NH₃ e de 15,4% para a amostra de CH₃CH₂OH. Comparando a amostra de metanol + amônia com outras amostras de metanol puro bombardeadas com elétrons rápidos (FREITAS; PILLING, 2021c; FREITAS; PILLING, 2021b) é interessante notar que a proporção de metanol no equilíbrio químico é muito próxima nas três amostras, independente de variação de energia de bombardeio para os elétrons rápidos. Por fim, quando comparamos a amostra de etanol puro com o experimento realizado com metanol puro nas mesmas condições experimentais (FREITAS; PILLING, 2020), podemos notar que houve uma maior proporção na espécie mãe na amostra de etanol e, em contraste, a maior formação da molécula de H₂O na amostra de metanol puro.
- v) A escala de tempo para atingir o equilíbrio químico (TS_E) dos gelos estudados foi estimada para alguns ambientes astrofísicos. Para gelos de metanol e amônia, por exemplo, hipoteticamente na órbita da Terra (com fluxo de agente ionizante de $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) tem escala de tempo de aproximadamente $2,8 \times 10^4$ anos, enquanto gelos na órbita de Encélado (com fluxo de agente ionizante de $1,8 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) tem escala de tempo de aproximadamente $1,7 \times 10^6$ anos. Para gelos de etanol puro, começando com os mesmos exemplos, hipoteticamente na órbita da Terra (com fluxo de agente ionizante de $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) tem escala de tempo de aproximadamente $7,1 \times 10^{-3}$ anos, enquanto a órbita de Encélado (com fluxo de agente ionizante de

$8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) tem escala de tempo de aproximadamente 27 anos. Ainda para gelos de etanol puro podemos verificar que na distância de snow-line, para estrelas compactas como a anã branca 0216-32 a escala de tempo é de aproximadamente 5×10^9 anos enquanto para o Buraco Negro supermassivo Sagittarius A* a escala de tempo é de cerca de $3,8 \times 10^7$ anos.

A presente tese ajuda a esclarecer melhor os efeitos da radiação ionizante em gelos ricos em metanol e etanol, bem como a fase de equilíbrio químico que ocorre em gelos astrofísicos no espaço. A caracterização da fase de equilíbrio químico ajuda a preencher lacunas no conhecimento dos gelos astrofísicos irradiados no espaço, visto que são grandes reservatórios de moléculas orgânicas e, portanto, acabam sendo importantes tanto para a astroquímica quanto para a astrobiologia.

7 CONSIDERAÇÕES, PANORAMA DAS PUBLICAÇÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Durante esta etapa de formação foram realizadas algumas produções acadêmicas e científicas. Participações em eventos com banners, painéis e apresentações orais:

1 – Congresso “Science with SOAR and Gemini Telescopes: preparing for the GMT” em maio de 2018 com a apresentação do poster: Study of methanol ice bombarded by ionizing agents in astrophysical environments simulated in laboratory.

2 – Congresso “VII SIMFAST – Simpósio de Física e Astronomia do Vale do Paraíba” em maio de 2019 com a apresentação do banner: Investigação em Laboratório da fotólise do gelo de metanol empregando raios-X e suas implicações em ambientes astrofísicos.

3 – Congresso “XIX Encontro Latino Americano de pós-graduação (XIX EPG)” em outubro de 2019 com a apresentação do banner: Estudo da fotólise do etanol irradiado por raios-X moles em ambientes astrofísicos simulados em laboratório.

4 - Congresso “XX Encontro Latino Americano de pós-graduação (XX EPG)” em outubro de 2020 com a apresentação do painel: Estudo do gelo de metanol e amônia bombardeado com elétrons rápidos em ambientes astrofísicos simulados em laboratório.

5 - Congresso “VIII SBGEA – VIII Brazilian Symposium on Space Geophysics and Aeronomy & VIII SIMFAST – VIII Symposium on Physics and Astronomy” em março de 2021 com a apresentação do poster: Laboratory investigation of X-ray photolysis of ethanol ice and its implication on astrophysical environments. (certificado de melhor apresentação de poster online).

Artigos publicados / aceito:

- i) “Estudo do gelo de metanol bombardeado por agentes ionizantes em ambientes astrofísicos simulados em laboratório.”
Ref.: FREITAS, F. M.; PILLING, S. A produção do conhecimento nas ciências exatas e da terra 3 (E-book). Atena Editora, Ponta Grossa-PR. Capítulo 14, p. 133, 2019. DOI: 10.22533/at.ed.40119040414.
- ii) Photochemistry and desorption induced by X-rays in water rich astrophysical ice analogs: implications for the moon Enceladus and other frozen space environments.
Ref: PILLING, S.; ROCHA, W. R. M.; FREITAS, F. M.; SILVA, P. A. Royal Society of Chemistry Advances, v. 9, p. 28823, 2019. DOI: 10.1039/c9ra04585f

- iii) Laboratory investigation of X-ray photolysis of methanol ice and its implication on astrophysical environments.

Ref: FREITAS, F. M.; PILLING, S. Química Nova, v. 43, p. 521, 2020. DOI: 10.21577/0100-4042.20170510

Este artigo utiliza a mesma metodologia aplicada nos experimentos 1 e 2, além de ser utilizado como referência de comparação nas seções 4 e 5 da presente tese.

Artigos submetidos:

- iv) Laboratory investigation of X-ray photolysis of ethanol ice and its implication on astrophysical environments. Submetido em 2021 para a revista *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*.
- v) Laboratory investigation of electron bombardment of methanol ice and its implication on astrophysical environments. Submetido em 2021 para a revista *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*.
- vi) Laboratory investigation of electron bombardment at methanol-rich ices: Implication in Saturn moon and other astrophysical environments. Submetido em 2021 para a revista *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*.

Artigo em desenvolvimento:

- vii) Laboratory investigation of X-ray photolysis at ethanol-rich ices: Implication in Saturn moon and other astrophysical environments. Pretende-se submetê-lo ainda em 2021 para a revista *Planetary and Space Science*.

Futuramente existe a pretensão de avançar no entendimento das espécies desconhecidas (unknown species) de cada amostra de gelo analisada e determinar, de forma mais precisa e ajustada, a dessorção e o EBR das espécies químicas. Para isso está sendo desenvolvido, pela equipe do LASA, o programa PROCODA (utilizando linguagem de programação Python) capaz de, além de atender aos itens acima, resolver sistemas de reações químicas acopladas trazendo maior confiabilidade aos resultados.

REFERÊNCIAS

- AFFHOLDER, A. et al. Bayesian analysis of Enceladu's plume data to assess methanogenesis. **Nature Astronomy**, 2021. Disponível em < <https://doi.org/10.1038/s41550-021-01372-6>>. Acesso em: 10 jul. 2021.
- ALLAMANDOLA, L. J.; HUDGINS, D. M. From interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons and ice to astrobiology. **Solid State Astrochemistry**. [s.l.] Springer, 2003. p. 251–316.
- ANDRADE, D. P. P. et al. Frozen methanol bombarded by energetic particles: Relevance to solid state astrochemistry. **Surface Science**, v. 603, p. 1190–1196, 2009.
- BALL, J. A.; GOTTLIEB, C.A.; LILLEY, A. E. and RARDFORD, H. E. Detection of Methyl Alcohol in Sagittarius . **The Astrophysical Journal**, v. 162, p. L203, 1970.
- BARATTA, G. A.; LETO, G.; PALUMBO, M. E. A comparison of ion irradiation and UV photolysis of CH₄ and CH₃OH. **Astronomy & Astrophysics**, v. 384, n. 1, p. 343–349, 2002.
- BARRIÈRE, N. M. et al. NuStar Detection of High-Energy X-ray emission and rapid variability from Sagittarius A* flares. **The Astrophysical Journal**, v. 786, p. 46, 2014.
- BENNETT, C. J.; KAISER, R. I. On the formation of Glycolaldehyde (HCOCH₂OH) and methyl formate (HCOOCH₃) in interstellar ice analogs. **The Astrophysical Journal**, v. 661, n. 2, p. 899, 2007.
- BERGANTINI, A., PILLING, S., NAIR, B. G., MASON, N. J., FRASER, H. J. Processing of analogues of plume fallout in cold regions of Enceladus by energetic electrons. **Astronomy & Astrophysics**, 570, A120, 2014.
- BIELER, A. et al. Abundant molecular oxygen in the coma of comet 67P / Churyumov-Gerasimenko. **Nature International Weekly Journal of Science**, v. 526, p. 678-681, 2015.
- BOCKELEÉ-MORVAN, D.; CROVISIER, J.; COLOM, P.; DESPOIS, D. The rotational lines of methanol in comets Austin 1990 V and Levy 1990 XX. **Astronomy & Astrophysics**, v. 287, n. 2, p. 647–665, 1994.
- BONFIM, V. S. et al. SO₃ formation from X-ray photolysis of SO₂ astrophysical ice analog: FTIR spectroscopy and thermodynamic investigations. **Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP**, v.19, p. 26906-26917, 2017.
- BOUILLOUD, M. et al. Bibliographic review and new measurements of the infrared band strengths of pure molecules at 25 K: H₂O, CO₂, CO, CH₄, NH₃, CH₃OH, HCOOH and H₂CO. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 451, p. 2145-2160, 2015.
- BRUNETTO, R. et al. Reflectance and transmittance spectra (2.2–2.4 μm) of ion irradiated frozen methanol. **Icarus**, v. 175, p. 226-232, 2005.
- BRUNETTO, R.; BARUCCI, M. A.; DOTTO, E., STRAZZULLA, G. Ions irradiation of

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

BURATTI; BONNIE; HUBBARD, WILLIAM, B; MARLEY, M. Saturn. **Encyclopedia Britannica**, 07 de maio de 2021. Disponível em: <<https://www.britannica.com/place/Saturn-planet>>. Acesso em: 02 jul. 2021.

CARVALHO, G. A.; PILLING, S. Photolysis of CH₃CN Ices by soft X-rays: Implications for the Chemistry of Astrophysical Ices at the surroundings of X-ray Sources. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 124, n. 41, p. 8574-8584, 2020.

CHEUNG, A. C.; RANK, D. M.; TOWNES, C. H., THORNTON, D. D.; WELCH, W. J. Detection of NH₃ molecules in the interstellar medium by their microwave emission. **Physical Review Letters**, v. 21, p. 1701, 1968.

CHOUDHURY, M. C.; LIN, M. C.; LIN, C. Y., SANDERS, W. A. Thermal Decomposition t-Butyl Alcohol in Shock Waves. **Combustion Science Technology**, v. 71, p. 219, 1990.

COCHRAN, A. L. et al. The composition of Comets. **Space Science Reviews**. v. 197, p. 9-46, 2015.

COMBES, F. et al. Acetone in interstellar space. **Astronomy & Astrophysics**, v. 180, p. L13, 1987.

COOK, J. C. et al. Near-Infrared Spectroscopy of Charon: Possible evidence for Cryovolcanism on Kuiper Belt Objects. **The Astrophysical Journal**, v. 663, n. 2, p. 1406, 2007.

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

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

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

DE BARROS, A. L. F et al. Radiolysis of frozen methanol by heavy cosmic ray and energetic solar particle analogues. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 418, p. 1363-1374, 2011.

DURIC, N.; CADEZ, I.; KUREPA, M. Bombardment with alcohols - Fizika. **Zagreb**, v. 21, p. 339, 1989.

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

EMERY, J. P.; BURR, D. M.; CRUIKSHANK, D. P.; BROWN, R. H.; DALTON, J. B. Near-Infrared (0.8-4.0 μm) spectroscopy of Mimas, Enceladus, Tethys, and Rhea. **Astronomy &**

Astrophysics, v. 435, p. 353-362, 2005.

FANTUZZI, F. et al. Photodissociation of methyl formate in circumstellar environment: stability under soft X-rays. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 417, p. 2631-2641, 2011.

FAVRE, C. et al. Seeds of Life in Space. **Astronomy & Astrophysics**, v. 635, p. A189, 2020.

FREITAS, F. M. Estudo do Gelo de Metanol Bombardeado por Agentes Ionizantes em Ambientes Astrofísicos Simulados em Laboratório. **Dissertação (Mestrado em Física e Astronomia)**. Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2018.

FREITAS, F. M.; PILLING, S. Laboratory investigation of X-ray photolysis of methanol ice and its implication on astrophysical environments. **Química Nova**, v. 43, p. 521–527, 2020.

FREITAS, F. M.; PILLING, S. Laboratory investigation of X-ray photolysis of ethanol ice and its implication on astrophysical environments. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, submetido, 2021a.

FREITAS, F. M.; PILLING, S. Laboratory investigation of electron bombardment of methanol ice and its implication on astrophysical environments. **The Journal of Physical Chemistry**, submetido, 2021b.

FREITAS, F. M.; PILLING, S. Laboratory investigation of electron bombardment at methanol-rich ices: Implication in Saturn moons and other astrophysical environments. **The European Physical Journal D**, submetido, 2021c.

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

GALANTE, D. et al. Astrobiologia: Uma ciência emergente. Tikinet Edição, p. 66, 2016.

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

GIACCONI, R.; GURKY, H.; PAOLINI, F. R.; ROSSI, B. B. Evidence for X-rays from sources outside the solar system. **Physical Review Letters**, v. 9, n. 11, p. 439–443, 1962.

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

GLEIN, C. R.; ZOLOTOV, M. Y. Hydrogen, hydrocarbons, and habitability across the solar system. **Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology**, v. 16, p. 47–52, 2020.

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

GRIMGAUZ, K. I. et al. First In situ Plasma and Neutral Gas Measurements at Comet Halley. **Nature**, v. 321, p. 282–285, 1986.

GRUNDY, W. M. et al. Surface compositions across Pluto and Charon. **Science**, v. 351, p. 6279, 2016.

GUEYMARD, C. A. The sun's total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models. **Solar Energy**, v. 76, n. 4, p. 423-453, 2004.

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

HOVONGTON, P.; DROUIN, D. **CASINO: Monte Carlo simulation of electron trajectory in solids**. Disponível em: < <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/>>. Acesso em: 02 mai. 2020. Desenvolvido em 2007.

HUDSON, J. E. et al. Absolute electron impact ionization cross-sections for the C₁ to C₄ alcohols. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, p. 3162-3168, 2003.

HUDSON, R. L.; MOORE, M. H. Interstellar Ices and Radiation-induced Oxidations of Alcohols. **The Astrophysical Journal**, v. 857, p. 89, 2018.

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

IRVINE, W. M.; GOLDSMITH, P. F.; HJALMARSON, A. **Interstellar Processes**. ed: D. J. Hollembach & H. A. Thronson Jr., Dordrecht: Reidel, p.561, 1987.

JHEETA, S. et al. The irradiation of pure CH₃OH and 1:1 mixture of NH₃:CH₃OH ices at 30 K using low energy electrons. **Chemical Physics Letters**. v. 556, p. 359-364, 2013.

KIDA. **Kinetic Database for Astrochemistry**. Disponível em: < <http://kida.astrophy.u-bordeaux.fr/search.html?species=CH3CH2OH&reactprod=both&astroplaneto=Both&ionneutral=ion&isomers=1&ids=>>>. Acesso em: 27 nov. 2020.

KLINGER, J. A possible resurfacing mechanism for icy satellites. **Nature**, v. 299, p. 41, 1982.

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

LEWIN, W.; VAN DER KLIS, M.; Compact Stellar X-ray Sources. **Cambridge University Press**, Cambridge, 2006.

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

MAGARITONDO, G. **Introduction to Synchrotron Radiation**. Oxford University Press, New York, pp 280 (1988).

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

MCKAY, C. P.; PORCO, C. C.; ALTHEIDE, T.; DAVIS, W. L.; KRAL, T. A. The possible origin and persistence of life on Enceladus and detection of biomarkers in the plume. **Astrobiology**, v. 8, p. 909-919, 2008.

MEHRINGER, D. M. et al. Detection and confirmation of interstellar Acetic Acid. **The Astrophysical Journal**, v. 480, p. L71, 1997.

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

MILLAR, T. J.; MACDONALD, G. H.; HABLING, R. J. The detection of hot ethanol in G34.3+0.15. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 273, p. 25-29, 1995.

MOORE, M. H.; HUDSON, R. L.; GERAKINES, P. A. Mid- and far-infrared spectroscopic studies of the influence of temperature, ultraviolet photolysis and ion irradiation on cosmic-type ices. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 57, p. 843-858, 2001.

MUMMA, M. J. et al. Organic Composition of C/1999 S4 (LINEAR): A comet formed Near Jupiter?. **Science**, v. 292, p. 1334-1339, 2001.

NASA, S. S. I. **Saturn**. Disponível em: <<http://solarsystem.nasa.gov/planets/saturn/in-depth/>>. Acesso em: 02 jul. 2021 a

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

O'DWYER, I. J. et al. Hard X-ray Emission Associated with White Dwarfs. **The Astrophysical Journal**, v. 125, p. 2239, 2003.

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

PARANICAS, C. et al. Energetic charged particle weathering of Saturn's inner satellites. **Planetary and Space Science**, v. 61, n. 1, p. 60-65, 2012.

PARISE, B.; CECCARELLI, C.; TIELENS, A. G. G. M.; CASTETS, A.; CAUX, E.; LEFLOCH, B.; MARET, S. Testing grain surface chemistry: a survey of deuterated formaldehyde and methanol in low-mass class 0 protostars. **Astronomy & Astrophysics**, v. 453, n. 3, p. 949-958, 2006.

PARK, J.; ZHU, R. S.; LIN, M. C. Thermal decomposition of ethanol. I. ab initio molecular orbital / Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus prediction of rate constant and product branching ratios. **The Journal of Chemical Physics**, v. 117, p. 3224, 2002.

PEARSON, J. C.; SASTRY, K. V. L. N.; HERBST, E.; DE LUCIA, F. C. Gauche Ethyl Alcohol: Laboratory Assignments and Interstellar Identification. **The Astrophysical Journal**, v. 480, p. 420-431, 1997.

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

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

PILLING, S.; BERGANTINI, A. The effect of broadband soft X-rays in SO₂ - containing ices: Implications on the photochemistry of ices toward young stellar objects. **The Astrophysical Journal**, v. 811, n. 2, p. 151, 2015.

PILLING, S. et al. Photochemistry and desorption induced by X-rays in water rich astrophysical ice analogs: implications for the moon Enceladus and other frozen space environments. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 9, p. 28823, 2019.

PORCO, C. C. et al. Cassini observes the active south pole of Enceladus. **Science**. v. 311, p. 1393-1401, 2006.

POSTBERG, F. et al. Sodium salts in E-ring ice grains from an ocean below the surface of Enceladus. **Nature**. v. 459, p. 1098, 2009.

POSTBERG, F. et al. A salt-water reservoir as the source of a compositionally stratified plume on Enceladus. **Nature**. v. 474, p. 620, 2011.

POTEKHIN, A. Y.; CHUGUNOV, A. I.; CHABRIER, G. Thermal evolution and quiescent emission of transiently accreting neutron stars. **Astronomy & Astrophysics**, v. 629, p. A88, 2019.

QUATAERT, E. A thermal Bremsstrahlung model for the quiescent X-ray emission from Sagittarius A*. **The Astrophysical Journal**, v. 575, p. 855-859, 2002.

RACHID, M. G.; FAQUINE, K.; PILLING, S. Destruction of C₂H₄O₂ isomers in ice-phase by X-rays: Implication on the abundance of acetic acid and methyl formate in the interstellar medium. **Planetary and Space Science**, v. 149, p. 83-93, 2017.

REJOUB, R.; MORTON, C. D.; LINDSAY, B. G.; STEBBINGS, R. F. Electron-impact ionization of the simple alcohols. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, p. 1756, 2003.

REQUENA-TORRES, M. A. et al. Organic molecules in the Galactic Center. **Astronomy & Astrophysics**, v. 455, p. 971-985, 2006.

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

SHELTINGA, J. T. et al. Infrared spectra of complex organic molecules in astronomically relevant ice matrices. I. Acetaldehyde, ethanol, and dimethyl ether. **Astronomy & Astrophysics**, v. 611, p. A35, 2018.

SCHRIVER, A.; SCHRIVER-MAZZUOLI, L.; EHRENFREUND, P.; D'HENDECOURT, L. One possible origin of ethanol in interstellar medium: Photochemistry of mixed CO₂-C₂H₆ films at 11 K. A FTIR study. **Chemical Physics**, v. 334, p. 128-137, 2007.

SHU, F. H.; ADAMS, F. C.; LIZANO, S. Star formation in molecular clouds - Observation and theory. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 25, p. 23, 1987.

SIEBENMORGEN, R.; KRÜGEL, E. The destruction and survival of polycyclic aromatic hydrocarbons in the disks of T Tauri stars. **Astronomy & Astrophysics**, v. 511, p. A6, 2010.

SPENCER, J. R. et al. Cassini encounters Enceladus: Background and the discovery of a south polar hot spot. **Science**. v. 311, p. 1401-1405, 2006.

STRAZZULLA, G.; JOHNSON, R. E. Comets in the Post-Halley Era. **Springer Archives**. ed: R. L. Newburn, M. Neugerbauer, J. Rahe, Thronson Jr., Dordrecht: Kluwer, p.243, 1991.

STONE, E. C.; MINER, E. D. Voyager 2 encounter with the Saturnian system. **Science**. v.215, p. 499-504, 1982.

THOMAS, P. C. et al. Enceladus measured physical libration requires a global subsurface ocean. **Icarus**. v.264, p. 37-47, 2016.

THOMPSON, J. R. The Moon with the Plume. **NASA, Space Science Institute**. Disponível em: <<http://solarsystem.nasa.gov/news/13020/the-moon-with-the-plume/>>. Acesso em: 02 jul. 2021 b

TIELENS, A. G. G. M.; ALLAMANDOLA, L. J. **Interstellar Processes**. ed: D. J. Hollembach & H. A. Thronson Jr., Dordrecht: Reidel, p.397, 1987.

TSANG, W. Thermal stability of alcohols. **International Journal of Chemical Kinetics**. v.8, p. 173, 1976.

TSANG, W. Energy transfer effects during multichannel decomposition of ethanol. **International Journal of Chemical Kinetics**. v.36, p. 456, 2004.

UMIST. **UMIST Database for Astrochemistry**. Disponível em: <<http://udfa.ajmarkwick.net/?search=CH3CH2OH#>>. Acesso em: 27 nov. 2020.

VAN DOESBURGH, M.; VANDER KLIS, M. On the frequency correlations of low-frequency QPOs with kilohertz QPOs in accreting millisecond X-ray pulsars. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 490, p. 5270-5284, 2019.

VASCONCELLOS, F. A. et al. Energetic processing of N₂:CH₄ ices employing X-rays and swift ions: Implications for icy bodies in the outer solar system. **The Astrophysical Journal**, v.850, p.174, 2017.

WAITE JR, J. H. et al. Liquid water on Enceladus from observations of ammonia and Ar in the plume. **Nature Letters**, v. 460, p. 487-490, 2009.

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

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

WEISSKOPF, M. C. et al. A Chandra Search for Coronal X-rays from the Cool White Dwarf GD 356. **The Astrophysical Journal**, v. 657, p. 1026, 2007.

WIJNANDS, R.; DEGENAAR, N. A low-level accretion flare during the quiescent state of the neutron-star X-ray transient SAX J1750.8-2900. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 434, n. 2, p. 1599-1603, 2013.

ZUCKERMAN, B. et al. Detection of interstellar trans-ethyl alcohol. **Astrophysical Journal**, v. 196, p. L99-L102, 1975.

APÊNDICE A - PUBLICAÇÕES

Excerto artigo i - Capítulo 14 do E-book: *A produção do conhecimento nas ciências exatas e da terra 3*

CAPÍTULO 14

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

Fabricio Moreira Freitas

Universidade do Vale do Paraíba – UNIVAP -
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D).
São José dos Campos-SP

Sergio Pilling Guapyassu de Oliveira

Universidade do Vale do Paraíba – UNIVAP -
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D).
São José dos Campos-SP

RESUMO: Trabalho sobre o gelo de metanol e seu comportamento quando bombardeado por dois agentes ionizantes distintos: raios-X moles e elétrons rápidos. Metanol (CH_3OH) é uma das mais abundantes moléculas orgânicas em vários locais do meio interplanetário e do meio interestelar. A análise in-situ da molécula é realizada através de espectros no infravermelho (IR) em gelos astrofísicos simulados em laboratório. A partir dos dados foi feita uma investigação experimental e teórica sobre a formação das moléculas de CO_2 , CO , H_2O e CH_4 durante a fotólise de gelo de CH_3OH ou seu bombardeio com elétrons. Também, através deste trabalho, foi possível determinar a fluência de equilíbrio químico (F_E). Essas fluências foram responsáveis por comparações com o Sistema Solar Exterior (na órbita de Saturno).

PALAVRAS-CHAVE: Astroquímica experimental; Astrofísica; Gelos Astrofísicos.

ABSTRACT: Work about methanol ice and its behavior when bombarded by two distinct ionizing agents: soft X-rays and fast electrons. Methanol (CH_3OH) is one of the most abundant organic molecules at various sites in the interplanetary medium and the interstellar medium. The in-situ analysis of the molecule is performed through infrared (IR) spectra in astrophysical ice simulated on laboratory. From the data, a theoretical and experimental investigation was made on the formation of CO_2 , CO , H_2O and CH_4 molecules during the photolysis of CH_3OH ice or your electron bombardment. Also, through this work, it was possible to determine the chemical fluence of equilibrium (FE). These fluences were responsible for comparisons with the outer solar system (in the orbit of Saturn).

KEYWORDS: Experimental astrochemistry; Astrophysics; Astrophysical ices.

1 | INTRODUÇÃO

O metanol (CH_3OH) que também pode ser denominado álcool metílico ou hidroximetano tem ponto de fusão em 175,5 K e ponto de ebulição em 337,8 K na pressão de 1 atm (10^5 Pa). Essa molécula foi escolhida por despertar interesse astroquímico devido a sua considerável abundância em ambientes protoestelares (MARET et al., 2006), em nuvens

interestelares (FRIBERG et al., 1988) além de cometas (BOCKELÉE-MORVAN et al., 1993). Em relação aos gelos interestelares, observa-se a presença de gelo de metanol em uma taxa que varia de 1% até próximo de 30% (GRIM et al., 1991; GIBB et al., 2004; ÖBERG et al., 2011). Sua primeira detecção ocorreu com o radiotelescópio NRAO na faixa de frequência de 834 MHz na direção do centro da Galáxia, mais precisamente em *Sagittarius B2* (BALL et al., 1970).

Além disso, o metanol é tido como precursor não somente de espécies simples como o metanoato de metilo (HCOOCH_3) e o éter dimetilico (CH_3OCH_3), mas também de muitas espécies pré-bióticas como açúcares e aminoácidos (ALLAMANDOLA & HUDGINS, 2000; HOLLIS, LOVAS & JEWELL, 2000; ANDRADE et al., 2009).

Nesse trabalho foi realizada uma análise do comportamento da destruição dessa molécula na fase sólida na presença de dois agentes ionizantes: raios-X moles (6 a 2000 eV) e elétrons rápidos (1 keV) de forma similar ao que ocorre nos meios interestelar e interplanetário e, também, o comportamento da formação de espécies filhas na presença desses agentes no decorrer do tempo.

2 | METODOLOGIA

O experimento foi realizado em dois locais: no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/CNPEM) onde buscou simular os efeitos causados por raios-X moles (de 6 a 2000 eV) sobre um gelo de metanol, em temperatura constante de 12 K e no Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia (LASA) da Universidade do Vale do Paraíba onde buscou simular os efeitos causados por elétrons rápidos (1 keV) sobre um gelo de metanol, em temperatura constante de 12 K. O experimento foi realizado com a câmara experimental Stark construída com recursos FAPESP (JP 2009/18304-0. Coord. Sergio Pilling) - Figura 1.

Excerto do artigo ii - Photochemistry and desorption induced by X-rays in water rich astrophysical ice analogs: implications for the moon Enceladus and other frozen space environments.

Open Access Article. Published on 13 September 2019. Downloaded on 10/29/2021 11:24:53 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.



RSC Advances



PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue



Cite this: *RSC Adv.*, 2019, 9, 28823

Photochemistry and desorption induced by X-rays in water rich astrophysical ice analogs: implications for the moon Enceladus and other frozen space environments

S. Pilling,^a W. R. M. Rocha,^c F. M. Freitas^a and P. A. da Silva^{a,d}

Soft X-rays are an important agent for chemical processing in the Solar System and in the interstellar medium. The photolysis and photodesorption processes of H₂O-rich ices triggered by soft X-rays was, experimentally, addressed in this paper. The experiments were performed at the Brazilian synchrotron facility LNL/CNPEN employing broadband radiation (from 6 to 2000 eV; mainly soft X-rays and a small fraction of VUV) in solid samples at temperatures of 20 and 80 K. The icy samples were monitored by infrared spectroscopy. We determined the effective destruction cross section (in the order 10⁻¹⁸ cm²) as well as the formation cross section for the new species produced after the irradiation. Among them, we list OCN⁻, CO, CO₂, CH₃OH, H₂O₂, HCOO⁻, NH₄⁺, HCONH₂ and CH₂HCO, mostly formed in the experiment at 80 K. The chemical equilibrium stage was characterized and molecular abundances were quantified. In addition, we discuss a methodology to estimate the amount of unknown species in the ice produced by photolysis. The samples reach chemical equilibrium at fluences around 2–3 × 10¹⁸ cm⁻². Timescales for reaching chemical equilibrium in space environments illuminated by X-rays were given, as well as the desorption yields induced by X-rays. The astrophysical implication on the surface chemistry and desorption processes at the moon Enceladus are provided.

Received 18th June 2019
Accepted 7th September 2019

DOI: 10.1039/c9ra04585f

rsc.li/rsc-advances

1. Introduction

Frozen surfaces in space environments are highly exposed to ionizing agents such as UV and X-rays, cosmic rays and energetic electrons. The ionizing radiation produced by stars induces chemical changes in the surrounding matter (circumstellar and interstellar gas, solid-phase molecules (icy grains), planets, and other orbiting bodies), enhancing the chemical complexity of these environments.^{1–4} As pointed out by Pilling and Bergantini¹⁰ following the discussion of Imanishi *et al.*¹¹ and Siebenmorgen and Krügel,¹² in the case of newborn stars, also called young stellar objects (YSOs), the material falling toward the stars makes the emission of X-rays even more intense than in stars in the main sequence. Such X-ray photons are capable of traversing large column densities of gas before being absorbed.^{13–15}

Pilling and Bergantini¹⁰ have pointed out that in space environments the photochemical complexity increases as the energy of the incoming photons increases, which leads neutral molecules to excited states, radicals, and ions at higher energies. In addition, in the case of X-rays, the produced high-energy (~keV) photoelectrons and low-energy (~eV) induced secondary electrons also represent an extra source of molecular processing. The domain of each set of reactions depends on the absorption cross section of each molecule involved. For example, as discussed by Pilling and coworkers,¹⁶ the photochemical regime below 9 eV is governed by neutral-neutral or excited-neutral processes; for energies between approximately 10 and 14 eV, the chemical pathway involves neutral-radical as well as radical-radical; and for photon energies higher than ~15 eV, the reaction involving ionic species dominates the photochemistry, which also increases the reaction rates due to the decrease of the activation barrier of the reaction routes.

In this paper, experimental data from the photolysis induced by broadband soft X-rays up to 2 keV in the ice mixtures containing H₂O (major) : CO₂ : CH₄ : NH₃ at two different temperatures (20 and 80 K) is presented. The experiments are an attempt to simulate the photochemical and photodesorption processes induced by energetic photons in water rich ices at different temperatures largely illuminated by soft X-rays such as the one founds at the Enceladus moon and ices in interstellar medium. This research

^aLaboratório de Astroquímica e Astrobiologia (LASA), Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), Av. Shishima Hifumi, 2911, São José dos Campos, SP, Brazil. E-mail: sergiopilling@pq.cnpq.br

^bDepartamento de Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA - DCTA, Vila das Acácias, São José dos Campos, 12228-900 SP, Brazil

^cNiels Bohr Institute Centre for Star and Planet Formation, University of Copenhagen, Øster Voldgade 5-7, DK-1350 Copenhagen K, Denmark

^dEscola de Engenharia de Lorena da Univ. de São Paulo EEL, Estrada Municipal do Campinho, s/n - Pte. Nova, Lorena, SP, 12602-810, Brazil

also tries to point out the effects of temperatures in the chemical equilibrium scheme and desorption induced by soft X-rays in such astrophysical ice analogs.

The Saturn's moon, Enceladus, was investigated extensively during the flybys of the Cassini spacecraft by a variety of instruments onboard it which reveals its surface composition with details. The cold surface of Enceladus is mainly composed by water ice with lower quantities of other volatile species, as CO₂, NH₃ and other organics (in minor quantities).^{17,18} The surface temperature of this moon was also mapped by Cassini, revealing a temperature gradient varying from ~35 K at the north pole, reaching 72 K at the equator and the south pole, and up to temperatures as higher as 160 K close to the tiger stripes.¹⁹ The surface of Enceladus is recovered by material from the plumes, which is spalled from it, then fissures and falls off onto the surface.²⁰ This icy material is constantly bombarded with ions and electrons from the magnetosphere of Saturn as well as X-rays and incoming UV photons from the Sun.

Previous experiments also employing X-rays on analogous astrophysical ices have also shown the importance of such ionizing agent in the physicochemical processing of the frozen sample.^{21–24}

Section 2 describes the experimental setup and sample properties. The results and the analysis of the infrared spectra of both samples are given the Section 3. In this section, we also present the methodology to determine some physicochemical quantities such as the effective destruction and formation cross section, the compaction cross section, the sputtering yield and others. An extensive subsection describing the chemical equilibrium was also provided (with the methodology to estimate de mass of unknown species in the ices). Section 4 presents the astrophysical implication focus on the timescale to reach chemical equilibrium and desorption yield in induced by X-rays in Enceladus, as well as, other astrophysical environments such the vicinity of young stellar objects (YSOs). Conclusion and final remarks are given in Section 5.

2. Experimental setup

To simulate the photochemical processes triggered mainly by soft X-rays on water-rich ices analogous the ones present in astrophysical environments, we used the facility of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS/CNPEN) located in Campinas, Brazil. The experiments were performed using a high-vacuum portable chamber from the Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia of UNIVAP university (LASA/UNIVAP) coupled to the spherical grating monochromator (SGM) beamline. The beamline was configured to operate in the off-focus and white beam mode, producing a wide spectral range of ionizing photons (from 6 eV up to 2000 eV, mainly soft X-rays with small fraction of vacuum ultra violet VUV). The beamline details can be found elsewhere.^{27,28} The employed photon flux was roughly 1×10^{14} photons per cm² per s, with an average energy flux of 6×10^4 erg cm⁻² s⁻¹ = 3.7×10^{16} eV cm⁻² s⁻¹. Additional details about the employed instrumentation and photon flux characterization can be obtained at Pilling and Bergantini.¹⁸ Fig. 1 presents a diagram of experimental chamber employed, together with two photographs of the experimental

setup (the experimental hall and a close up of vacuum chamber).

Briefly, a gas mixture containing H₂O (major), CO₂, CH₄ and NH₃, was produced in a mixture chamber coupled to the experimental chamber. The mixture (roughly 10 mbar) was slowly deposited through a capillary stainless tube into a polished ZnSe substrate, previously cooled to 12 K by a helium closed cycle cryostat (ARS Inc., model CS204AB-450) inside a portable and high-vacuum chamber (Stark chamber). The deposition time was around 20 minutes at a background pressure in the main chamber of 2×10^{-7} mbar. In this manuscript two different experiments were described, one in which the irradiation phase occur at temperature at 20 K and other at 80 K. The temperature was measured by thermocouple coupled to cryostat head. After deposition, the sample holder was slowly heated at a 2 K min⁻¹ ramp up to the irradiation temperatures. The cryostat power is high enough to keep temperature nearly constant during irradiation (variation in the order of ~0.2 K). Here, we try to produce two identical samples containing the mix of H₂O : CO₂ : CH₄ : NH₃ with abundance ratio of 10 : 1 : 1 : 1 but it was difficult to get this exact ratio during sample preparation with the current instrumentation (mainly due to the different sticking coefficient and diffusion of gases along the gas line and the heating processes of ice samples that induce some molecular desorption). The investigated samples were the ones with this closest mixture ratio. Details of the samples investigated in this work are shown in Table 1. The initial sample thicknesses were 2 and 1.5 μm, for the ice at 20 K and 80 K, respectively. These values were estimated adopting a sample density of 1.0 g cm⁻³ with the methodology described elsewhere.²⁹

In situ chemical analyses of the samples were performed by a portable Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer (Agilent Inc., model Cary 630) coupled to the experimental chamber. The spectra were taken from 4000 to 600 cm⁻¹ with resolution of 2 cm⁻¹ and at different fluences of radiation. The infrared transmission spectra were obtained by rotating the substrate/sample by 90° after each radiation dose and at selected temperatures during the heating stages. Infrared spectra of non-irradiated (pristine) samples taken at the beginning and at the end of the experiments were also compared. The maximum fluence employed was applied the experiment at 80 K and was around 3×10^{18} photons per cm² (which corresponds to 501 minutes or 8.3 h of continuous irradiation).

To determine the physicochemical parameters (e.g. cross sections, desorption rate and molecular abundances in the equilibrium chemistry stage) of samples during ice processing we monitor the evolution of selected band area in the IR spectra as a function of fluence. The area determination was performed by employing the OMNISC program (sum of the band signal followed by a subtraction of the linear background below the band region). The best linear background was chosen to guarantee that measured band doesn't have influence of other bands. Interference pattern in the IR spectrum doesn't affect significantly peak area since fluctuations are below and above the baseline threshold.



Excerto do artigo iii - Laboratory investigation of X-ray photolysis of methanol ice and its implication on astrophysical environments.

Quim. Nova, Vol. 43, No. 5, 521-527, 2020

<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170510>

LABORATORY INVESTIGATION OF X-RAY PHOTOLYSIS OF METHANOL ICE AND ITS IMPLICATION ON ASTROPHYSICAL ENVIRONMENTS

Fabrizio M. Freitas^{a,*} and Sérgio Pilling^{a,b}

^aInstituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, 12244-000 São José dos Campos – SP, Brasil

^bDepartamento de Física, Instituto Tecnológico da Aeronáutica, 12228-900 – São José dos Campos – SP, Brasil

Recebido em 21/08/2019; aceito em 28/01/2020; publicado na web em 06/04/2020

Methanol (CH₃OH) is one of the most abundant organic molecules in astrophysical environments. It has been found in cold regions such as surfaces of comets, ices near young stellar objects and protoplanetary disks, as well as in the gas phase in different regions in space. In this work, we experimentally simulate the methanol ice and its behavior when irradiated by broadband soft X-rays. The experiments were performed at the Brazilian Synchrotron Facility LNS/CNPEM, employing a broadband photon beam (6 to 2000 eV). The frozen sample was analyzed *in situ* by infrared spectroscopy (IR) in simulated astrophysical at different radiation fluences. The results show the formation of several new species such as CO₂, CO, H₂O and CH₄ during the photolysis CH₃OH ice by soft X-rays. We determined effective destruction and formation cross-section, as well as the chemical equilibrium fluence (F_e) and desorption yields. The timescale to reach chemical equilibrium in some astrophysical environments with soft X-rays were estimated. The result helps us to understand the photolysis induced by X-rays in organic-rich ices in space environments.

Keywords: experimental astrochemistry; astrophysical ices; methanol; X-rays; desorption; photolysis; synchrotron radiation.

INTRODUCTION

Astrochemistry is a relatively new area at the interface between Astronomy, Physics, and Chemistry, focusing on the study of the formation, destruction, and molecules abundances in diverse environments such as molecular clouds, star birth regions, planetary nebulae, protoplanetary discs, planetary atmospheres, comets, etc. One of the exciting topics addressed by Astrochemistry is the study of prebiotic organic chemistry to understand the origin of life on Earth. Depending on the physicochemical conditions of the environment, the molecules may be in the gas phase or may be condensed on the surface of interstellar dust grains, comets, etc.¹

This molecule (CH₃OH) chosen because it aroused astrochemical interest due to its considerable abundance in protostellar environments, in interstellar clouds as well as comet.²⁻⁴ In the case of interstellar ice, the presence of methanol, in the solid phase, is observed at a ranging from 1% to about 30%.⁵⁻⁷ Its first detection occurred with NRAO radio telescope in the frequency band of 834 MHz towards the center of the Galaxy, precisely in *Sagittarius B2*.⁸

It is possible to obtain the abundance of several molecules, including methanol, in ice studied in three different star objects: High-mass protostars, low-mass protostars and a field star (Table 1).⁹

Methanol is a precursor not only of simple species such as methyl methanoate (HCOOCH₃) and dimethyl ether (CH₃OCH₃) but also of many prebiotic species such as sugar and amino acids.¹⁰⁻¹² There are several examples of methanol detection in the gas phase.^{13,14} Figure 1 presents an example of the recent first detection of methanol in the circumstellar gas of a proto-star (TW Hya) measured with the Atacama Large Millimeter Array (ALMA).

The formation of interstellar methanol can occur both in the gas phase and on the surface of astrophysical ices. However, the reactions in the gas phase are insufficient to justify the relative abundances of methanol detected and, therefore, reactions involving grains become necessary.¹⁵ As an example of the detection of methanol in the solid phase, graphs related to the detection of the molecule in young stellar

Table 1. Molecular abundances compared to H₂O molecule in Astrophysical Ice⁹

Ice species	NGC7538:IRS9	Elias 29	Elias 16
	High-mass protostars	Low-mass protostars	Field Star
H ₂ O	100	100	100
CO	2 (polar)	0.8	7 (polar)
	14 (apolar)	4.8	27 (apolar)
CO ₂	20	22	15
CH ₄	2	< 1.6	-
CH ₃ OH	5	< 4	< 3.4
H ₂ CO	2	-	-
OCS	0.05	< 0.08	-
NH ₃	13	< 9.2	< 6
C ₂ H ₆	< 0.4	-	-
HCOOH	3	-	-
O ₂	< 20	-	-
OCN ⁻	1	< 0.24	< 0.4

objects with intermediate-mass such as Reipurth 50 (Figure 2) located in the Serpent and Chameleon molecular clouds complexes.¹⁶

In this paper, we present an analysis of the destruction of this molecule in the solid phase in the presence of soft X-rays (6 to 2000 eV) similarly to what happens in the interstellar medium and interplanetary medium and also the formation of daughter species over time. The same technique employed in this paper was useful for analyze molecules destruction / formation in other experiments from LASA workgroup such as SO₂ ice at 12 K,¹⁷ pure HCOOCH₃ ice at 12 K,¹⁸ a binary ice mixture N₂:CH₄ (19:1) at 12 K¹⁹ and a quaternary ice mixture H₂O:CO₂:NH₃:SO₂ (10:1:1:1) at two different temperatures (50 K and 90 K).²⁰

*e-mail: fmfreitas@gmail.com

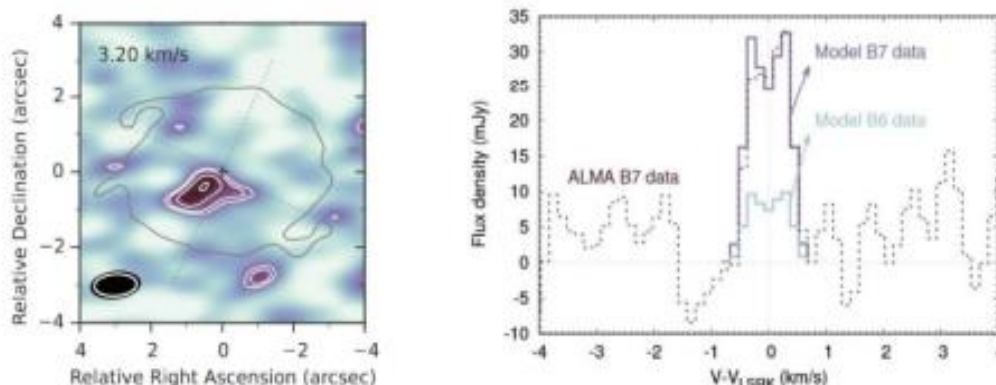


Figure 1. The first detection of methanol in circumstellar gas of a protostar (TW Hya) measured with the ALMA radio telescope in the extension of 317 GHz¹⁴

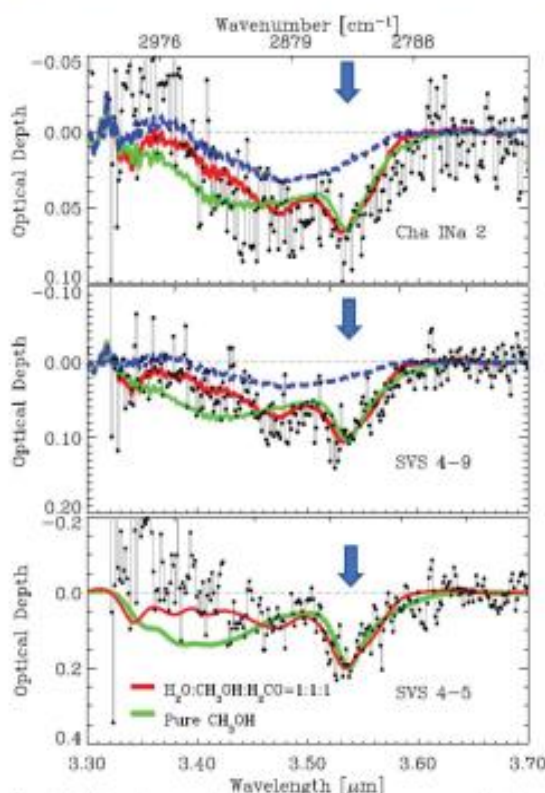


Figure 2. Infrared spectra with features indicating the presence of methanol in the solid phase (band at 3.53 micrometers) in the vicinity of young objects embedded in Serpent and Chameleon molecular clouds complexes (black dots). Lines indicate Laboratory spectra of ices containing methanol for comparisons purpose¹⁸

METHODOLOGY

In an attempt to simulate space environments (high vacuum, low temperature, and radiation field), we employed the chamber coupled to the SGM beamline of the Brazilian Synchrotron Light Source (LNLS/CNPEM). We operate the beamline in off-focus and broadband mode to simulate the effects caused by broadband soft X-rays (6 to 2000 eV) in an icy sample. The broadband photon energy distribution (white beam mode) was obtained by placing the monochromator at the zero the order of reflection (the grating acts like

an ordinary mirror and the white light exits from the monochromator). The average flux was 1×10^{14} photons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. More details were given by Pilling and Bergantini.²⁰

Briefly, gaseous CH_3OH was slowly deposited into a clean ZnSe substrate crystal couple to helium closed-cycle cryostat at the vacuum chamber, through a capillary tube kept about 0.5 cm from the crystal during about 5 minutes forming ice with 1.1 mm of initial thickness. To determine the sample thickness, we employed the equation:

$$d = \frac{N \times M \times 10^4}{6,02 \times 10^{23} \times \rho} \quad [\text{mm}], \quad (1)$$

where N , M , and ρ are the initial column density in units of molecule cm^{-2} , the molar mass in units of g mol^{-1} , and density in units of g cm^{-3} for the considered species, respectively.²¹ The pressure in the chamber before the deposition phase starts and during methanol deposition was between 10^{-6} and 10^{-7} mbar. The ice was irradiated with broadband soft X-rays during 250 minutes at a constant temperature of 12 K. The chemical changes in the icy sample were monitored by the transmittance FTIR spectroscopy (Agilent Cary - 630 Portable FTIR). The infrared spectra obtained has a resolution of 1 cm^{-1} and a spectral range of 4000 cm^{-1} to 900 cm^{-1} . The spectral analysis performed in this paper employ OMNIC and ORIGIN software.

Figure 3 shows a diagram with the experimental chamber employed in this work. In it, we can observe the CH_3OH ampoule added before the mixture chamber (left side, indicated with the arrow) and the input from the SGM beamline (Synchrotron Radiation) on the right side.

RESULTS AND DISCUSSION

Chemical changes during photolysis and effective cross section determination

The infrared spectrum of unirradiated methanol ice is presented in Figure 4 with the attribution of some vibrational bands. The methanol destruction by soft X-rays was measured considering three of its different vibration modes: the OH stretch corresponding to the band at 3347 cm^{-1} , the symmetrical and antisymmetric stretch CH_3 occurring at the 2900 cm^{-1} region, and the CO stretch that occurs in the 1030 cm^{-1} region. In Figure 5 we superimposed the spectra of unirradiated ice with the last measured (after 250 minutes of soft X-ray irradiation). The bands associated with vibration modes of the new produced daughter species are easily seen.

The band strength of each vibrational mode, from parent and daughter species, were properly listed from literature and present in Tables 2 and 3.

Excerto do artigo iv - Laboratory investigation of X-ray photolysis of ethanol ice and its implication on astrophysical environments. Submetido em 2021 para a revista *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*.

**LABORATORY INVESTIGATION OF X-RAY PHOTOLYSIS OF ETHANOL
ICE AND ITS IMPLICATION ON ASTROPHYSICAL ENVIRONMENTS**

Fabricio M. Freitas^{a,*}, Sérgio Pilling^a

^aUniversidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) / Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D), Avenida Shishima Hifumi, 2911 - 12244-000 - São José dos Campos-SP, Brasil.

*e-mail: fmfreitas@gmail.com

Abstract:

In this work, we experimentally simulate the ethanol ice ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) and its behavior when irradiated by broadband soft X-rays. This molecule was detected in the interstellar medium in molecular clouds like Sagittarius B2 [1] and towards nebulas like Orion KL [2]. The experiments were performed at the Brazilian Synchrotron Facility LNSL/CNPEM, employing a broadband photon beam (6 to 2000 eV). The frozen sample was analyzed in-situ by infrared spectroscopy (IR) in simulated astrophysical at different radiation fluences. The results show the formation of several new species such as CO_2 , CO , H_2O , CH_4 , $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ (acetone), and CH_3COOH (acetic acid) during the photolysis of the material. We determined effective destruction cross-section of the mother species ($9.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$) and formation cross-section of the daughter species with values between 0.5 to $3.4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ as well as the chemical equilibrium fluence (F_E) and desorption yields (0.13 molecules per photon). We estimate the timescale to reach chemical equilibrium in some astrophysical environments with VUV and soft X-rays and, also, the percentual abundance of each species after the chemical equilibrium (48.2% for $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 21.3% for CH_4 , 5% for $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$, and 0.4% for CH_3COOH , for

example). The result helps us to understand the photolysis induced by X-rays in organic-rich ices in space environments.

Keywords: Experimental Astrochemistry; Astrophysical ices; Ethanol; X-rays; Desorption; Photolysis; Synchrotron Radiation.

1. Introduction

Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) was initially predicted by theoretical models such as one that would be present in astrophysical ices and, indirectly, in the solid phase [3]. Its first detection occurred in Sagittarius B2 molecular cloud by Zuckerman et al. [1]. After that, ethanol has been studied in the solid phase in relevant matrices by comparison with FTIR transmission spectroscopy [4] and in the submillimeter spectrum of the molecular cloud towards G34.3 + 0.15 [5]. The rotational temperature was determined to be 125 K and a column density of $2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ was measured, corresponding to a fractional abundance of 4×10^{-9} . More recently, ethanol has been also detected in other objects as towards Orion KL [2] and towards 40GC molecular clouds [6].

Millar et al. [5] concluded that such a large abundance of ethanol must be formed efficiently by grain surface chemistry. One explanation is that grains could hold an appreciable amount of ethanol ice which is released in the gas-phase when the newborn star heats the surrounding gas and dust. Ethanol evaporated from ice mantles can then participate in subsequent gas-phase reactions in those regions [7].

In this paper, we present an analysis of the destruction of ethanol in the solid phase in the presence of broadband soft X-rays (6 to 2000 eV) similarly to what happens in the interstellar medium and interplanetary medium and, also the formation of daughter species over time. The same technique employed in this article was useful for analyze destruction/formation of other molecules from the LASA workgroup experiments such as SO_2 ice at 12 K [8], pure HCOOCH_3 ice at 12 K [9], a binary

Excerto do artigo v - Laboratory investigation of electron bombardment of methanol ice and its implication on astrophysical environments. Submetido em 2021 para a revista The Journal of Physical Chemistry.

Laboratory investigation of electron bombardment of methanol ice and its implication on astrophysical environments

Fabricio M. Freitas ^{a*}, Sérgio Pilling ^a

^aUniversidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) / Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D), Av. Shishima Hifumi, 2911 - 12244-000 - São José dos Campos-SP, Brasil.

*e-mail: fmfreitas@gmail.com

Abstract:

Methyl alcohol or methanol (CH₃OH) is one of the most abundant organic molecules in astrophysical environments. It has been found in cold regions such as surfaces of comets, ices near young stellar objects and protoplanetary disks, as well as in the gas phase in different regions in space. In this work, we experimentally simulate the behavior of methanol ice (12 K) when bombarded by fast electrons (4.9 keV). The experiment was performed at the LASA (Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia da Univap). The frozen methanol ice was analyzed in-situ by infrared spectroscopy (IR) in simulated interplanetary and interstellar medium at different radiation fluences. The experiment shows the formation of several new species such as CO₂, CO, H₂O e CH₄ during the electron bombardment of CH₃OH ice. We determined the effective destruction cross-section of methanol ($\sigma_d = 5.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$) and formation cross-section for the new produced species ($\sigma_f = 5.8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ (for CO₂), $9.3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ (CO), $6.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ (H₂O), and $3.3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ (CH₄)). The chemical equilibrium phase, observed at higher fluences, was characterized. Molecular abundances were determined as well as the desorption yield induced by fast electrons in the same sample. The timescale to reach chemical equilibrium in some astrophysical environments with the impact of electrons was estimated. The result helps us to understand the behavior of the bombardment with electrons and its comparison in organic-rich ices in space environments.

Keywords: Astrochemistry; Methanol; Desorption; Astrophysics.

1 - Introduction

Methanol (CH_3OH) is the simplest alcohol, and it is largely observed in different space environments, including protostellar clouds, molecular clouds, as well as, comets.¹⁻³ The formation of interstellar methanol can occur both in the gas phase and on the surface of astrophysical ices. However, the reactions in the gas phase are insufficient to justify the relative abundances of methanol detected and, therefore, reactions involving grains become necessary.⁴

There are examples of methanol detection in the gas phase.^{5, 6} Its first detection occurred with the NRAO radio telescope in the frequency band of 834 MHz towards the center of the Galaxy, precisely in *Sagittarius B2*.⁷ Other detections were obtained in dense molecular clouds.^{8, 9} More recently, the first detection of methanol in the circumstellar gas of a proto-star (TW Hya), measured with the Atacama Large Millimeter Array (ALMA)⁶ and the detection of a methanol blob on a prestellar core to the protostar phases on a Very Low Luminosity Object (VeLLO) called L1521F.¹⁰

In the solid phase, methanol detection (employing infrared spectroscopy) was observed in young stellar objects with intermediate-mass such as Reipurth 50, located on the Serpent and Chameleon molecular clouds complexes.¹¹ The molecule is also identified in interstellar ices surrounding stars and protostars (with up to 30% total ice presence).¹²⁻¹⁵ Additionally, it has also been detected in comets.^{16, 3}

CH_3OH is a precursor not only of simple species such as methyl methanoate (HCOOCH_3) and dimethyl ether (CH_3OCH_3) but also of many prebiotic species such as sugar and amino acids.¹⁷⁻¹⁹ Stars and young stellar objects continuously emit different radiations like magnetic and electric.²⁰ Electromagnetic radiation and emitted electrons can chemically transform astrophysical ices, breaking molecules and providing energy for the formations of new molecules (called daughter species). The interaction of electromagnetic radiation, in the ultraviolet (UV) range and X-rays, with the surrounding gas and dust, induces ionization (electrons expelled of atoms and molecules) and dissociation (separation of molecules). The radicals and ions generated by these processes react chemically to form new and more complex molecules.²¹

In this paper, we present an analysis of the destruction of methanol in the solid phase in the presence of fast electrons (4.9 keV) similarly to what happens in the interstellar medium and interplanetary medium and, also the formation of daughter species over time. The same technique employed in this paper (with another ionizing agent) was useful for analyze destruction/formation from other molecules of experiments from LASA workgroup such as SO_2 ice at 12 K,²² pure HCOOCH_3 ice at 12 K,²³ a binary ice mixture $\text{N}_2:\text{CH}_4$ (19:1) at 12 K,²⁴ a quaternary ice mixture

Excerto do artigo vi - Laboratory investigation of electron bombardment at methanol-rich ices: Implication in Saturn moon and other astrophysical environments. Submetido em 2021 para a revista The European Physical Journal D.

**Laboratory investigation of electron bombardment at methanol-rich ices:
Implication in Saturn moons and other astrophysical environments**

Fabricio M. Freitas ^{a*}, Sérgio Pilling ^a

^aUniversidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) / Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D), Av. Shishima Hifumi, 2911 - 12244-000 - São José dos Campos-SP, Brasil.

*e-mail: fmfreitas@gmail.com

Abstract:

Methyl alcohol or methanol (CH₃OH) has been found in cold regions such as surfaces of comets, ices near young stellar objects and protoplanetary disks, as well as in the gas phase in different regions in space. Ammonia (NH₃) has also been detected in the interstellar medium on isolated astrophysical ices or on the surface of Enceladus together with methanol. In this work, we experimentally simulate the behavior of pure methanol ice (12 K) and methanol + ammonia ice (12 K) when bombarded by fast electrons (1 keV). The experiments were performed at the LASA (Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia da Univap). The frozen pure methanol and the frozen methanol + ammonia (10:1.4) were analyzed in-situ by infrared spectroscopy (IR) in simulated interplanetary and interstellar medium at different radiation fluences. The experiments show the formation of several new species such as CO₂, CO, H₂O e CH₄ during the electron bombardment of CH₃OH ice and as CO₂, CO, OCN⁻ during the electron bombardment of CH₃OH:NH₃ ice. We determined the effective destruction cross-section of pure methanol ($\sigma_d = 1.1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$) and methanol + ammonia (methanol $\sigma_d = 3.3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ and ammonia $\sigma_d = 5.0 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$). We also determined the formation cross-section for the new produced species in the sample of pure methanol (carbon dioxide $\sigma_f = 3.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, carbon monoxide $\sigma_f = 2.5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, water $\sigma_f = 4.7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, and methane $\sigma_f = 5.6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$) and in the sample of methanol + ammonia (carbon dioxide $\sigma_f = 3.8 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, carbon monoxide $\sigma_f = 3.1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, and cyanate ion $\sigma_f = 3.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$). The chemical equilibrium phase was characterized. Molecular abundances were determined as well as the desorption yield induced by fast electrons in each sample and timescale to reach chemical equilibrium in some astrophysical environments.

Keywords: Astrochemistry; Methanol; Ammonia; Desorption; Astrophysics;

1 - Introduction

Methanol (CH_3OH) is the simplest alcohol, and it is largely observed in different space environments, including protostellar clouds, molecular clouds, as well as, comets [1-3]. Ammonia (NH_3) was the first polyatomic molecule detected in interstellar medium, as indicated by Cheung et al. [4]. The formation of interstellar methanol and ammonia can occur both in the gas phase and on the surface of astrophysical ices. However, the reactions in the gas phase are insufficient to justify the relative abundances of methanol detected and, therefore, reactions involving grains become necessary [5].

There are examples of methanol detection in the gas phase [6,7]. Its first detection occurred with the NRAO radio telescope in the frequency band of 834 MHz towards the center of the Galaxy, precisely in *Sagittarius B2* [8]. Other detections were obtained in dense molecular clouds [9,10]. More recently, the first detection of methanol in the circumstellar gas of a proto-star (TW Hya), measured with the Atacama Large Millimeter Array (ALMA) [7] and the detection of a methanol blob on a prestellar core to the protostar phases on a Very Low Luminosity Object (VeLLO) called L1521F [11]. Ammonia (NH_3), in conjunction with methanol, was observed in the gas phase on the surface of the natural satellite of Enceladus [12]. Also was observed isolated in a dense cloud in the direction of the galactic center [4].

In the solid phase, methanol detection (employing infrared spectroscopy) was observed in young stellar objects with intermediate-mass such as Reipurth 50, located on the Serpent and Chameleon molecular clouds complexes [13]. The molecule is also identified in interstellar ices surrounding stars and protostars (with up to 30% total ice presence) [14-17]. Additionally, it has also been detected in comets [18, 3]. The hemispheric dichotomies in ice composition observed in Charon by Cook et al. [19] presuppose presence of ammonia (NH_3) in the solid phase.

CH_3OH is a precursor not only of simple species such as methyl methanoate (HCOOCH_3) and dimethyl ether (CH_3OCH_3) but also of many prebiotic species such as sugar and amino acids [20-22].

Stars and young stellar objects continuously emit different radiations like magnetic and electric [23]. Electromagnetic radiation and emitted electrons can chemically transform astrophysical ices, breaking molecules and providing energy for the formations of new molecules (called daughter species). The interaction of electromagnetic radiation, in the ultraviolet (UV) range and X-rays, with the surrounding gas and dust, induces ionization (electrons expelled of atoms and molecules) and dissociation (separation of molecules). The radicals and ions generated by these processes react chemically to form new and more complex molecules [24].