ANÁLISE DE MATERIAIS MODIFICADOS POR ÍONS ENERGÉTICOS: ESTUDO DA RADIÓLISE DE MOLÉCULAS SÓLIDAS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Rodrigo Coelho Pereira

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Instrumentação e Óptica Aplicada, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ e da Universidade Federal Fluminense, UFF, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Instrumentação e Óptica Aplicada.

Orientadora: Ana Lucia Ferreira de Barros

Rio de Janeiro
Março, 2019

ANÁLISE DE MATERIAIS MODIFICADOS POR ÍONS ENERGÉTICOS: ESTUDO DA RADIÓLISE DE MOLÉCULAS SÓLIDAS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Instrumentação e Óptica Aplicada, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ e da Universidade Federal Fluminense, UFF, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Instrumentação e Óptica Aplicada.

Rodrigo Coelho Pereira

Banca Examinadora:

Presidente, Professora Dra. Ana Lúcia Ferreira de Barros (CEFET/RJ) (orientadora)

Professor Dr. Enio Frota da Silveira (PUC-RIO)

Professor Dr. Daniele Fulvio (PUC-Rio)

Professora Dra. Diana Paula de Pinho Andrade (OV-UFRJ)

Professora Dra. Maria Thereza Rocco Giraldi (IME)

Rio de Janeiro
Março 2019

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

P436 Pereira, Rodrigo Coelho
Análise de materiais modificadores por íons energéticos: estudo da radiólise de moléculas sólidas por espectroscopia infravermelho / Rodrigo Coelho Pereira.—2019.
133f. : il. color. , grafs, tabs ; enc.

Tese (Doutorado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca , 2019.
Bibliografia : f. 122-130
Orientadora : Ana Lucia Ferreira de Barros

1. Radiação ionizante. 2. Espectroscopia infravermelho. 3. Íons. 4. Seções de Choque. 5. Transformações de, Fourier. I. Barros, Ana Lucia Ferreira de (Orient.). II. Título.

CDD 543.57

Elaborada pela bibliotecária Tania Mello CRB-7/ 5507/04

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – código de financiamento 001. A minha dedicação exclusiva ao projeto de doutorado foi essencial para a obtenção dos resultados aqui apresentados.

Gostaria de agradecer à Professora Dra. Ana Lucia Ferreira de Barros, por ter acreditado em mim e nas minhas capacidades, pelo trato correto, científico e motivador com que sempre abordou as nossas reuniões de trabalho. Não chegaria até aqui sem o seu apoio. Agradeço ao Prof. Dr. Enio Frota da Silveira, da PUC-Rio, pelos ensinamentos, as conversas e por me fazer enxergar o trabalho em laboratório de maneira mais leve e desafiadora.

Aos meus pais, Sr. Eni e Sra. Dalva, pelo incentivo em sempre buscar o "algo a mais", por muitas vezes fazer sacrifícios para investir em minha educação e pela formação sólida que me deram. À minha esposa Erika, por ser minha base emocional, por proporcionar um ambiente de leveza e confiança em nossa relação, que me faz querer cada vez mais alcançar meus objetivos e também pelo apoio incondicional às minhas decisões ao longo desses anos. À Mãe Regina Lúcia, por fazer despertar em mim um olhar mais apurado para meu interior, pelo seu amor e cuidado.

Agradeço à Cíntia da PUC-Rio pelas ajudas e ensinamentos a respeito do trato laboratorial, aos técnicos de laboratório Nilton, Edson, Suellen, Sérgio, Victor e Yuri, e a todos os magníficos colegas e professores do PPGIO por me auxiliarem e me apoiarem nesta caminhada.

Agradeço também ao Departamento de Física da PUC-Rio pela cooperação que permitiu o desenvolvimento desse trabalho no Laboratório do Acelerador de partículas Van de Graaff.

RESUMO

Este trabalho visa estudar a interação de feixes de íons energéticos com gases condensados de interesse astrofísico através da simulação de eventos cósmicos em laboratório. Como caso típico, busca-se analisar os efeitos físico-químicos produzidos em moléculas contendo hidrogênio, carbono, oxigênio e nitrogênio, na fase sólida quando irradiadas por íons leves como H^+, He^+, N^+ e por íons pesados como Xe, ambos com energias que variam de 1 a 90 MeV. Este estudo é interdisciplinar, envolvendo as áreas de Ciência de Materiais, Química, Física Molecular, Física das Colisões com íons rápidos em sólidos e Astroquímica. Foram realizados três experimentos: N_2O a 11 K, irradiado por 1,5 MeV de $^{14}N^+$, C_2H_2 a 45 K, irradiado por 1,0 MeV H^+, 1,0 MeV He^+ e 1,0 e 1,5 MeV N^+, ambos no Laboratório do acelerador Van de Graaff da PUC-Rio e N_2O:CO_2 (1:2), a 11 K, irradiado por 90 MeV $^{136}Xe^{23+}$, na linha IRRSUD do acelerador de íons pesados do Laboratório *GANIL* (*Grand Accélérateur National d'Ions Lourds*, Caen, França). As amostras foram analisadas utilizando a técnica de Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para a identificação das moléculas precursores e seus produtos formados pela irradiação, além da determinação das seções de choque de compactação, destruição e formação dos produtos sintetizados pela radiólise. Pode-se afirmar que o valor de *stopping power* eletrônico (S_e), dos feixes estudados influencia a velocidade da síntese dos produtos observados na matriz de gelo. Além disso, verificou-se que o valores obtidos para as seções de choque de destruição apresentaram uma dependência do tipo $\sigma_d \, \alpha \, S_e^{3/2}$, resultado este que permite a previsão da seção de choque de destruição para qualquer tipo de projétil e energia.

Palavras-chave: Instrumentação, Radiólise, Astroquímica, Seções de choque, FTIR

ABSTRACT

This work aims to study of astrophysically meaningful interactions of energetic ion beams with condensed gases, by means of cosmic events simulation in the laboratory. As a typical case, special attention is driven to the analysis of physico-chemical effects produced in molecules containing hydrogen, carbon, oxygen, nitrogen in the solid phase, when irradiated by light ions such as H^+, He^+, N^+ and by heavy ions as Xe^+, all with energies ranging from 1 to 90 MeV. This study is interdisciplinary, involving the areas of Materials Science, Chemistry, Molecular Physics, Physics of Collisions with fast ions in solids and Astrochemistry. Three experiments were carried out: N_2O at 11 K, irradiated by 1.5 MeV $^{14}N^+$; C_2H_2 at 45 K, irradiated by 1.0 MeV H^+, 1.0 MeV He^+, 1.0 MeV N^+ and 1.5 MeV N^+, all of them at the Van de Graaff accelerator laboratory (PUC-Rio), and N_2O:CO_2 (1:2), at 11 K, irradiated by 90 MeV $^{136}Xe^{23+}$, on the IRRSUD line of the heavy ion accelerator at GANIL Laboratory (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds, Caen, France). The samples were analyzed using the Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR) technique for the identification of the precursor molecules and their products formed by irradiation, as well as the determination of the cross sections of compactation, destruction and formation of the products synthesized after radiolysis. Experimental outcomes support the statement that the value of electronic stopping power (S_e) of the studied beams influences the synthesis rate of the products observed in the ice matrix. In addition, it was verified that the values obtained for the destruction cross sections followed a dependence of the type $\sigma \propto S_e^{3/2}$, which allows the prediction of the destruction cross section regardless of projectile specification and energy range.

Keywords: Instrumentation, Radiolysis, Astrochemistry, Cross sections, FTIR

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema simplificado do acelerador Van de Graaff PUC-Rio. 37

Figura 2: Fotografias do primeiro e do segundo estágios do acelerador: em (a) o garrafão do acelerador, onde estão contidos os equipamentos apresentados no esquema da Figura 1, (b) o imã analisador de 90º, (c) o imã quadrupolo magnético, (d) conjunto de bombas de vácuo e (e) o imã distribuidor..... 38

Figura 3: Criostato de ciclo fechado utilizado no Laboratório VDG: (a)representação esquemática do criostato; (b) fotografia do criostato e do porta amostras acoplado ao segundo estágio do dedo frio. 40

Figura 4: Esquema do interior da câmara de colisão. 42

Figura 5: Sistema de equipamentos da câmara de colisão: (a) cabeça do criostato; (b) manivela que move o porta-amostras para as posições de irradiação (0º), deposição (45º) e análise FTIR (90º); (c) válvula agulha; (d) espectrômetro FTIR e (e) linha de transporte do feixe de íons. 43

Figura 6: Incidência do feixe de íons sobre o colimador e o copo de Faraday. 46

Figura 7: Foto da linha de aceleração *IRRSUD* do *GANIL*. 50

Figura 8: Foto da câmara de análise da amostra irradiada *GANIL*. 51

Figura 9: Fotografia do criostato com o porta amostra, que estará ligado a câmara de análise e espectrômetro FTIR. 52

Figura 10: Fotografia do criostato que estará ligado a câmara de análise e espectrômetro FTIR..... 53

Figura 11: Espectros IR mostrando efeitos de radiólise sobre o gelo de N_2O: (a) espectro do gelo não irradiado de 4000 a 700 cm^{-1}; (b) espectro após a irradiação de 1,3 x 10^{13} íons cm^{-2} de 4000 a 700 cm^{-1} e (c) zoom do espectro (b), na faixa espectral de 2200 a 700 cm^{-1}. 57

Figura 12: Espectros experimentais de infravermelho obtidos para o gelo de N_2O a 10 K durante a irradiação (fluências de 0 a 1,32 × 10^{13} íons cm^{-2}). (a) Evolução da banda ν_3 a 2237 cm^{-1}; (b) evolução da banda ν_1 a 1294 cm^{-1}, com destaque à formação de duas espécies filhas ao longo da irradiação: N_2O_3 em 1307 cm^{-1} e N_2O_4 em 1260 cm^{-1}. 58

Figura 13: Dependência da absorbância (área da banda em IR) pela fluência do feixe de íons da molécula precursora: (a) absorbância do modo de vibração ν_1; (b) absorbância do modo de vibração ν_3. A Equação 2,13 é usada para ambos os

fittings (linhas contínuas). As linhas tracejadas correspondem à compactação e aos efeitos individuais da radiólise. 61

Figura 14: Evolução da razão entre a densidade de coluna das espécies filhas com a densidade de coluna inicial do precursor com a fluência. As linhas contínuas representam os fittings gerados pela equação 4.5. (a) Banda ν_1 da molécula precursora e suas espécies filhas; a escala semilog mostra claramente o nivelamento das bandas no regime de altas fluências. (b) bandas das espécies filhas em escala log-log para expressar a dependência linear com F no regime de baixas fluências. 63

Figura 15: Espectros em IR mostrando efeitos de radiólise sobre o gelo de N_2O:CO_2: (a) espectro da mistura de gelo não irradiado de 4000 a 600 cm^{-1}; (b) espectro após $1,0 \times 10^{12}$ íons cm^{-2}; e (c) zoom do espectro (b), na faixa espectral de 2170 a 900 cm^{-1}. * um artafato do experimento. 68

Figura 16: Espectros experimentais de infravermelho obtidos para o gelo de N_2O:CO_2 a 11 K durante a irradiação (fluências de 0 a $2,2 \times 10^{12}$ íons cm^{-2}). Em (a) faixa de 3750 a 3200 cm^{-1}, (b) faixa de 2330 a 2200 cm^{-1}, (c) faixa de 1310 a 1150 cm^{-1} e (d) faixa de 680 a 640 cm^{-1}. A banda de água em 3300 cm^{-1} não foi observada no experimento. 69

Figura 17: Dependência da absorção das moléculas precursoras pela fluência do feixe. (a) bandas do N_2O; e (b) do CO_2. Para todas as bandas, os dados foram normalizados a $1,0 \times 10^{11}$ íons cm^{-2}. 71

Figura 18: Dependência das densidades de coluna das bandas do N_2O e do CO_2 pela fluência do feixe. Dos dois fittings realizados pela Equação (2.10) (linhas contínuas), a seção de choque de destruição média (σ_d) para cada precursor foi determinada. O gráfico *inset* mostra a evolução de N no início da irradiação. 71

Figura 19: Concentrações relativas da mistura de gelo ao longo da fluência: a concentração final de N_2O é 4 vezes menor do que de CO_2ao final do experimento. 73

Figura 20: Espectro em IR obtido para a mistura de gelo N_2O:CO_2 a 11 K durante a irradiação (fluências de 0 a $2,2 \times 10^{12}$ íons cm^{-2}). A evolução das espécies filhas é apresentada em: (a) faixa espectral de 2300 a 1700 cm^{-1}, (b) faixa de 1700 a 1315 cm^{-1} e (c) faixa de 1315 a 900 cm^{-1}..... 75

Figura 21: Evolução das densidades de coluna das moléculas precursoras e filhas. (a) para N_2O e seus produtos (b) para CO_2 e seus produtos. As linhas sólidas são guias para os olhos. 76

Figura 22: Evolução das densidades de coluna de espécies filhas produzidas pela radiólise de N_2O:CO_2. As curvas sólidas são os fittings realizados através da Equação (2.14). Os dados foram normalizados para N_0 e exibidos em escala

log-log para enfatizar seu comportamento linear em baixas fluências. (a) Para espécies filhas N_2O e (b) para espécies filha CO_2. 77

Figura 23: Representação da ausência de espécies contendo CN e OCN no espectro de gelo IR: (a) faixa 2280-2140cm^{-1}, (b) faixa 2110-1100cm^{-1} 86

Figura 24: Espectros antes e depois das irradiações dos quatro experimentos com alvos finos: a) 1 MeV de H^+; b) 1 MeV de N^+; c) 1 MeV de He^+ e d) 1,5 MeV de N^+. As moléculas em azul são contaminantes. 94

Figura 25: Evolução das bandas ν_3 e ν_5 com o aumento da fluência dos quatro experimentos feitos com filme fino de C_2H_2 condensado. 95

Figura 26: Evolução das absorbâncias integradas com a fluência dos feixes. (a) 1 MeV H^+, (b) 1 MeV He^+, (c) 1 MeV N^+ e (d) 1,5 MeV N^+ com alvo fino. Para todas as bandas, as absorbâncias integradas foram normalizadas na fluência indicada em cada figura. 96

Figura 27: Dependência da absorbância integrada do C_2H_2 com a fluência do feixe. A linha contínua representa o ajuste feito através da Equação (2.13). Os valores das seções de choque de destruição (σ_d) e de compactação, assim como as absorbâncias iniciais do C_2H_2, obtidos pelo ajuste, são apresentados em cada painel. 98

Figura 28: Dependência da seção de choque de destruição (σ_d), em relação ao poder de frenamento eletrônico(S_e) das medições. A linha sólida representa A Lei de Potência (Equação (6.1)) para n = 3/2. O ponto devido à irradiação por 1 MeV H^+ encontra-se bem acima desta previsão empírica, razão a mais para este valor ser atribuído à seção de choque de compactação. 99

Figura 29: Dependência da seção de choque de compactação (σ_c), em relação ao poder de frenamento eletrônico (S_e) das medições. As linhas sólidas representam a Equação (6.1) para n = 1, n = 3/2 e n = 2, respectivamente. 100

Figura 30: Espectros antes e depois da irradiação do experimento 1,5 MeV N^+ com filme espesso..... 102

Figura 31: Comparação da banda ν_3 entre os experimentos 1,5 MeV N+ filme espesso e 1,0 MeV H+: a) 5 primeiros espectros da irradiação com filme espesso quando ainda havia saturação de bandas; b) espectros com bandas não saturados desse experimento; c) espectros do experimento 1,0 MeV H+. 103

Figura 32: Comparação da banda ν_5 entre os experimentos 1,5 MeV N^+ filme espesso e 1,0 MeV H^+: a) 5 primeiros espectros do exp. Filme espesso quando a banda saturada; b) espectros não saturados desse experimento; c) espectros do experimento 1,0 MeV H^+..... 104

Figura 33: Evolução das bandas de absorbância com a fluência, normalizados para F = 2,2 x 10^{14} íons cm^{-2}, no experimento 1,5 MeV N^+ filme espesso..... 105

Figura 34: Comparação entre as evoluções da absorbância integrada das bandas $\nu_4 + \nu_5$ dos experimentos 1,5 MeV N^+ e 1,5 MeV N^+ filme espesso, após a subtração da absorbância de fundo no primeiro. 106

Figura 35: Dependência da absorbância integrada do C_2H_2 com a fluência do feixe através da Equação (2.13) para a banda $\nu_4 + \nu_5$ do experimento 1,5 MeV N^+ filme espesso..... 107

Figura 36: Espectros em IR obtidos para o experimento 1,5 MeV N^+ filme espesso durante a irradiação (0 - 4,9 × 10^{14} ions cm^{-2}). Os produtos são encontrados ao longo de toda faixa espectral. (a) 3350 - 2850 cm^{-1}, (b) 2850 - 1480 cm^{-1} e (c) 1340 - 850 cm^{-1}..... 109

Figura 37: Evolução da densidade colunar com a fluência das quatro bandas do C_2H_4. 110

Figura 38: Evolução das densidades de colunas dos produtos por meio da radiólise do C_2H_2. As curvas sólidas são *fittings* realizados com a Equação (2.14). 111

Figura 39: Identificação das bandas de CO_2 sólido e gasoso nos espectros em IR do experimento 1,5 MeV N^+ filme espesso durante a irradiação (0 - 4,9 × 10^{14} ions cm^{-2}). 113

Figura 40: Curva de sublimação do C_2H_2 à pressões da ordem de 10^{-8} mbar. Verifica-se que o ponto de sublimação ocorrem a temperatura de 75 K..... 116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Bandas de N_2O observadas por FTIR e apresentadas com sua absorbância e seu coeficiente de absorção (Av) antes da irradiação 58

Tabela 2: Espécies filhas observadas após a irradiação da matriz de gelo de N_2O com o feixe de íons de N^+ de 1,5 MeV. Suas respectivas classificações, modos vibracionais e posição da banda em números de onda são apresentados, segundo literatura..... 59

Tabela 3: Seção de choque de destruição (σ_d), seção de choque de compactação (σ_c) e porosidade relativa (ζ) para cada modo de vibração observado na matriz de gelo de N_2O a 11 K. Esses valores são determinados pelo fitting da absorbância S(F) através da Equação (2.13)..... 61

Tabela 4: Valores de resistência da banda dos modos de vibração, seções de choque de formação ($\sigma_{f,i}$) e seções de choque de destruição ($\sigma_{d,i}$) das espécies filhas formadas durante a irradiação do gelo de N_2O. Os valores $\sigma_{f,i}$ e $\sigma_{d,i}$ foram obtidos pelo fitting dos dados de $N_i(F)$ através da Equação (2.15). 62

Tabela 5: Características das bandas em IR para a mistura de gelo N_2O:CO_2 a 11 K: assinatura de banda, número de onda e A-value para o gelo não irradiado ($A_v(0)$). Os dados em negrito correspondem às duas bandas de referência para cada precursor. 70

Tabela 6: Seção de choque de destruição (σ_d), densidade de coluna inicial (N_0) e A_v dos precursores N_2O e CO_2. Duas bandas de referência por espécie precursora são empregadas na determinação de média σ_d e N_0..... 72

Tabela 7: Características das bandas em IR para as espécies filha observadas: assinatura, posição de número de onda, comprimentos de onda e A_v. 74

Tabela 8: Características das espécies filhas formadas na radiólise de N2O:CO2. 77

Tabela 9: Energias de dissociação e de ionização dos precursores e produtos de CO_2 e N_2O 79

Tabela 10: *Budget* atômico do nitrogênio, carbono e oxigênio para moléculas precursoras e seus produtos: variação de densidade de coluna atômica ($\Delta N = N_f - N_0$, em 10^{16}molec. cm^{-2}) e rendimento atômico (número de átomos destruídos ou produzidos por projétil) em 10^4..... 82

Tabela 11: Posição das bandas no Espectro Infravermelho de espécies contendo CN- e OCN- observadas na literatura..... 85

Tabela 12: Dados experimentais da radiólise de gelos de N_2O e N_2O:CO_2: posições em números de onda e seções de choque para precursores e seus produtos. 87

Tabela 13: Condições experimentais dos quatro experimentos com alvo fino 92

Tabela 14: Stopping power e profundidade de penetração (alcance) dos feixes usados nas quatro irradiações com gelo fino. 92

Tabela 15: Posição das bandas, modos de vibração e valores de força de banda do C_2H_2 encontrados na literatura. 94

Tabela 16: Seções de choque de destruição e de compactação para as quatro irradiações do C_2H_2. 97

Tabela 17: Posição das sub-bandas de v_3 e v_5 encontrados no experimento 1,5 MeV N^+ filme espesso comparadas com o filme fino de 1,0 MeV H^+. 105

Tabela 18: Características das banda em IR para os produtos observados no experimento 1,5 MeV N^+ filme espesso: atribuição, número de onda, valor encontrado em literatura e força de banda (A_v). 110

Tabela 19: Características dos produtos do C_2H_2 formados pela radiólise. 113

Tabela 20: Características das banda em IR para os contaminantes observados no experimento 1,5 MeV N^+ filme espesso: número de onda e valor encontrado em literatura. 115

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16

1.1 Motivação 16

1.2 Gelos astrofísicos e radiação ionizante 18

1.3 Moléculas contendo nitrogênio, oxigênio e carbono 19

1.4 Apresentação do trabalho 20

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS 22

2.1 Interação íon-sólido 22

2.1.1 Os processos fundamentais envolvidos na interação íon-sólido 23

2.1.2 Dessorção 24

2.1.3 Radiólise 25

2.2 Stopping power ou poder de frenamento 25

2.3 Espectroscopia por transformada de Fourier 27

2.3.1 Absorbância 28

2.4 Densidade colunar 29

2.4.1 Força de banda (A-value) 29

2.4.2 Lei de Lambert – Beer 30

2.5 Espessura do filme de gelo depositado 30

2.6 Processos de compactação e cristalização 31

2.7 Seções de choque 31

2.8 Processos gerados através da radiólise 32

2.8.1 Processo puramente destrutivo 32

2.8.2 Processo destrutivo com compactação 33

2.8.3 Moléculas produzidas pela radiólise 34

3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL 35

3.1 O Acelerador Van de Graaff 35
3.1.1 Câmara de colisão 39
3.1.1.1 Sistema de bombeamento 39
3.1.1.2 Sistema de criogenia 39
3.1.1.3 Câmara de mistura e sistema de injeção de gás 41
3.1.2 Sistema de medição de carga 43
3.1.2.1 Determinação do K 44
3.1.2.2 Fontes de tensão para a eliminação de elétrons secundários. 46
3.1.2.3 Determinação da fluência do feixe de íons. 46
3.1.3 Espectrômetro de transformada de Fourrier (FTIR) 48
3.1.4 Aquisição de dados 48

3.2 O Acelerador de íons pesados GANIL 49
3.2.1 Câmera de análise experimental 50
3.2.2 A câmara de análise 51
3.2.3 Criostato e o porta-amostras 51
3.2.4 Pré-câmara e sistema de injeção de gás 52
3.2.5 Espectrômetro de transformada de Fourrier (FTIR) 54
3.2.6 Aquisição de dados 54

4 RADIÓLISE NO GELO PURO DE N_2O POR FEIXE DE 1,5 MEV DE $^{14}N^+$ 55

4.1 Procedimento Experimental 55

4.2 Resultados e Discussões 56
4.2.1 Molécula precursora e seus produtos 56
4.2.2 Análise e processamento dos dados 59

4.3 Conclusões 64

5 RADIÓLISE EM GELO DE N_2O:CO_2 POR ÍONS PESADOS: SIMULAÇÃO DE EFEITOS DE RAIOS CÓSMICOS 65

5.1 Procedimento Experimental 65

5.2 Resultados e Discussões 67

5.2.1 Bandas no IR das moléculas precursoras 67

5.2.2 Contaminantes 72

5.2.3 Bandas em IR das espécies filhas 72

5.2.4 Radiólise de espécies primárias 78

5.2.5 Radiólise e formação das espécies filhas 80

5.2.6 Relevância das espécies CN e OCN 82

5.2.7 Comparação de resultados entre experimentos com gelos de N_2O 85

5.3 Conclusões 88

6 RADIÓLISE NO GELO PURO DE C_2H_2 POR FEIXES DE IONS DE ~ 1 - 1,5 MEV 90

6.1 Procedimento Experimental 91

6.2 Resultados e Discussões. 92

6.2.1 Análise espectográfica da molécula precursora: Filmes finos 92

6.2.2 Experimento 1,5 MeV N^+ amostra de gelo espessa 100

6.2.2.1 Dados espectrais e análise 101

6.2.2.2 Espécies sintetizadas pela radiólise (produtos) 108

6.2.3 Análise de contaminantes 112

6.2.4 Análise temperatura de sublimação 115

6.3 Conclusões 116

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 119

REFERÊNCIAS 122

ANEXO A – ARTIGOS PUBLICADOS 131

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho visa estudar a interação de feixes de íons energéticos com gases condensados de interesse astrofísico através da simulação de eventos cósmicos em laboratório. Como caso típico, busca-se analisar os efeitos físico-químicos produzidos em moléculas contendo hidrogênio, carbono, oxigênio e nitrogênio, na fase sólida, quando irradiadas por íons leves como H^+, He^+ e N^+ com energias da ordem do MeV e por íons pesados, também com energias da ordem do MeV. A escolha desses íons deve-se ao fato deles serem constituintes dos raios cósmicos e do vento solar (MEWALDT, COHEN, C. M. S., *et al.*, 2007), onde a faixa de energia proposta é a que pode ser razoavelmente obtida através do acelerador Van de Graaff da PUC-Rio e do Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) na França. A espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi a técnica de análise empregada para monitorar as modificações físico-químicas das espécies do gelo antes e depois das irradiações. As quantidades principais a serem determinadas são as seções de choque: (a) de destruição dos precursores (moléculas iniciais no gelo), (b) de compactação destas moléculas, (c) de formação das espécies sintetizadas, (d) assim como a destruição de ambas e (f) o comportamento da seção de choque com o *stopping power* destes feixes utilizados na irradiação.

1.1 Motivação

O estudo das modificações causadas por radiações ionizantes em gelos é interdisciplinar e envolve as áreas de Ciência de Materiais, Química, Física Molecular e Física das Colisões com íons rápidos em sólidos. As motivações principais para a realização deste trabalho podem ser classificadas em dois ramos: a instrumentação científica e a astroquímica.

A capacitação em instrumentação científica é fundamental para diversos domínios investigativos. Partindo dessa premissa, a instrumentação científica neste trabalho está relacionada, principalmente, à operação e aprimoramento de equipamentos e instrumentos de medidas. O primeiro passo foi no sentido de adequação do sistema de

equipamentos dos Laboratórios para a realização dos experimentos propostos. Utilizamos geradores de alta tensão, amplificadores especiais, transmissores de sinais, interfaces analógico-digitais, processadores de informação, sistema de criogenia e de bombeamento de vácuo. A seguir, serão especificadas as técnicas laboratoriais utilizadas neste trabalho:

● O tratamento das respectivas moléculas em fase condensada para o experimento, onde a criogenia se faz necessária;

● Preparo das amostras, que uma vez formadas, devem ser expostas a feixes de íons e, como estes apenas são transportados adequadamente em pressões menores que 10^{-7} mbar, as amostras e os instrumentos analíticos têm que ser apropriados para desempenho em alto vácuo ou mesmo ultra alto vácuo;

● Dois valores de temperatura foram utilizados no preparo das amostras, 10 K e 40 K. O fato das mesmas serem analisadas à temperatura abaixo de 50 K, ou seja, valores abaixo das temperaturas de condensação dos componentes do ar atmosférico, por exemplo, N_2, O_2 e H_2O (MEJIA, 2013) - traz restrições ainda maiores sobre as pressões parciais máximas desses gases residuais dentro da câmara de análise.

● A identificação e a taxa de formação e destruição das moléculas foram analisadas através das mudanças na composição química do gelo durante a irradiação, utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho (IR) processada com transformada de Fourrier (FTIR).

Sob a óptica da astroquímica, a motivação para a realização de tais experimentos se dá pela realização de simulações de eventos que ocorrem ou ocorreram em diversos ambientes astrofísicos como nuvens moleculares, regiões de formação estelar, discos protoplanetários, atmosferas de planetas e seus satélites (ex. Saturno, Titã, Terra primitiva, Marte, etc.) e cometas. Também de maneira mais genérica, se dá pelos crescentes questionamentos sobre a origem da vida no Universo e a busca de dados para a análise da mesma. Sabe-se que a vida apareceu na Terra após sua formação há 4,5 bilhões de anos (WARD e BROWNLEE, 2003). Teriam sido as substâncias pré-bióticas formadas na própria Terra ou trazidas por cometas? Neste último caso, como elas teriam sido formadas neles? O quanto as radiações cósmicas ionizantes influenciam na

produção de moléculas orgânicas em gelo? Procuramos responder algumas dessas perguntas neste trabalho.

1.2 Gelos astrofísicos e radiação ionizante

A maior parte do espaço sideral encontra-se a temperaturas da ordem de dezenas de Kelvin. Nessas temperaturas, gases formados por moléculas relativamente simples como nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2), água (H_2O), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), amônia (NH_3), metano (CH_4) e acetileno (C_2H_2), etc. condensam-se formando gelos (SEPERUELO DUARTE, 2009). No Sistema Solar, os gelos formam-se em distâncias além da *Snowline* (3-5 UA) (1 UA ~ 1,5 x 10^9 m), correspondendo a temperaturas de 150-170 K (BENNETT, PIRIM e ORLANDO, 2013).

Em oposição às regiões mais frias do Cosmo, encontram-se as regiões classificadas como quentes, na qual são regiões emissoras de diversos tipos de radiação, inclusive ionizantes, como os fótons UV e os íons rápidos. As radiações ionizantes são ondas de descarga energética que viajam através do Espaço, e estas são as principais constituintes do vento solar e dos raios cósmicos galácticos (MCCOMAS, BAME, *et al.*, 1998; NEUGEBAUER e SNYDER, 1966; MEWALDT, 1994). As interações de tais radiações com gelos cósmicos dependem do ambiente astrofísico em questão: No Sistema Solar, para os cometas de curto período, os fótons UV e partículas do vento solar dominam a ionização de suas superfícies congeladas. Já para objetos mais distantes (10^4 -10^5 UA), como os cometas da Nuvem de Oort, os raios cósmicos galácticos tornam-se mais importantes. Os raios cósmicos galácticos também são os principais agentes ionizantes em regiões de alta densidade de gás e partículas, como as nuvens densas do meio interestelar: as densas nuvens moleculares dessas regiões apresentam temperaturas a cerca de 10 K, na qual espécies de gás congelam em grãos de poeira formando os chamados mantos de grãos de gelo (PALUMBO, BARATTA, *et al.*, 2010). Os raios cósmicos têm uma maior eficiência de penetração nesses objetos, interagindo com os mantos de gelo dos grãos de poeira (SEPERUELO DUARTE, 2009).

Uma vez que os gelos são expostos a esses diferentes tipos radiação ionizante, sua composição química e sua estrutura física são alteradas. As ligações químicas das moléculas constituintes do gelo são quebradas (por radiólise e/ou fotólise) e, em um espaço de tempo relativamente curto, os fragmentos moleculares se recombinam dando origem a mudanças físico-químicas, podendo ser sintetizadas novas espécies moleculares (isto é, não presentes antes da irradiação). As interações da radiação ionizante com a superfície desse gelo também acarretam na erosão deste, denominado de *sputtering*.

1.3 Moléculas contendo nitrogênio, oxigênio e carbono

O nitrogênio é considerado um constituinte importante da nebulosa Solar e dos cometas (COCHRAN, COCHRAN e BARKER, 2000). Especula-se que esta molécula, assim como uma significativa fração de substâncias voláteis encontradas na Terra, tenha sido trazida através de impactos de asteróides e cometas do tipo C durante o período de intenso bombardeio do sistema solar interno de 4,5 x 10^9 a 3,8 x 10^9 anos atrás (CHYBA, THOMAS, *et al.*, 1990).

Moléculas que contém N-O são consideradas importantes precursoras astroquímicas de espécies prebióticas. É evidente que a compreensão da química do nitrogênio e do oxigênio no espaço é um passo importante para ligar a origem e a evolução das espécies prebiótica e biótica à evolução dos mantos de grãos interestelares, dos cometas e das superfícies congeladas dos corpos do Sistema Solar exterior. Neste contexto, as moléculas contendo N-O, tais como NO, HNO, N_2O, foram detectadas na fase gasosa tanto em regiões de formação de estrelas tanto de baixa quanto de alta massa (LISZT e TURNER, 1978; MCGONAGLE , IRVINE , *et al.*, 1990; ZIURYS, MCGONAGLE, *et al.*, 1991). Portanto, espera-se que espécies contendo N-O congelem em grãos de poeira, onde na caso dos cometas, destaca-se a recente detecção de O_2 e N_2 no coma do cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko por meio da medição in situ realizada pelo espectrômetro de massa ROSINA a bordo da espaçonave Rosetta (BIELER, ALTWEGG, *et al.*, 2015; RUBIN, ATWEGG, *et al.*, 2015).

Já as moléculas contendo C-O, tais como: CO e CO_2 são constituintes-chave na formação de espécies mais complexas. No sistema Solar, o CO_2 tem sido amplamente detectado nas luas galileanas Europa, Ganimedes e Callisto, como também na coma de cometas (CARLSON, ANDERSON, *et al.*, 1999; MCCORD, HANSEN, *et al.*, 1998; MUMMA e CHARNLEY, 2011), em Triton (QUIRICO, DOUTÉ, *et al.*, 1999), e na superfície de Marte (HERR e PIMENTEL, 1969; LARSON e FINK, 1972; LEWIS, WATSON, *et al.*, 2015). Além disso, CO_2 também foi observado em mantos de grãos interestelares em nuvens interestelares (TIELENS, HAGEN e OTHERS, 1982; D'HENDECOURT, ALLAMANDOLA, *et al.*, 1985).

O C_2H_2 puro em estado sólido foi encontrado em Titã, no solo (LARA, LELLOUCH, *et al.*, 1996) e como partículas de gelo na atmosfera (GUDIPATI, JACOVI, *et al.*, 2011). O acetileno também foi detectado no interior dos cometas, incluindo C/1996 B2 Hyakutake e C/1995 O1 Hale-Bopp, com abundâncias relativas a da água, variando de 0,5% -1,5%, 0,6% e 0,2% - 0,3% (BENNETT, JAMIESON, *et al.*, 2006). Moore e Hudson (MOORE e HUDSON, 1998) tem sugerido que a formação provável para o acetileno tenha sido da irradiação de metano dentro de gelos interestelares. O processamento do C_2H_2 sólido, induzido por íons e fotons, especialmente quando incorporado em gelo de água, pode fornecer informações vitais nas reações de estado sólido produzindo caminhos para reações moleculares mais complexas no espaço.

1.4 Apresentação do trabalho

No Capítulo 2 serão apresentados alguns fundamentos teóricos pertinentes à realização deste trabalho, afim de que os fenômenos abordados neste trabalho sejam mais bem compreendidos; o Capítulo 3 é dedicado à apresentação e descrição dos laboratórios e seus dispositivos utilizados na realização dos experimentos; nos Capítulos 4, 5 e 6 serão apresentados os resultados relativos à análise de gelos quando irradiados por feixes de íons energéticos: no Capítulo 4, gelo puro de N_2O a 11 K irradiado por um feixe de 1,5 MeV de $^{14}N^{+}$, no Capítulo 5, mistura de N_2O+CO_2 (1:2) a 11 K irradiada por um feixe de 90 MeV de $^{136}Xe^{23+}$ e no Capítulo 6, gelo puro de C_2H_2 a 45 K

irradiado por feixes de 1,0 MeV de H^+, 1,0 MeV de He^+, 1,0 MeV de N^+ e 1,5 MeV de N^+. O Capítulo 7 será dedicado às conclusões e perspectivas futuras desse trabalho.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A investigação da dinâmica de colisões de íons em átomos e moléculas é realizada neste trabalho, na qual busca-se o entendimento de processos físico-químicos que ocorreram (e/ou podem ocorrer) em gelos astrofísicos no Espaço. Para tanto, foram realizadas em laboratório simulações desses possíveis eventos cósmicos ao bombardear amostras de gelo com radiações iônicas, em temperaturas e pressões próximas às encontrados no Espaço. Partindo dessa premissa, este Capítulo é dedicado à apresentação de alguns conceitos pertinentes à realização deste trabalho. Embora já existam diversas descrições formais que tratam destes temas, buscou-se realizar aqui um breve relato sobre estes, afim de que os fenômenos abordados neste trabalho sejam mais bem compreendidos.

2.1 Interação íon-sólido

A interação íon-sólido é caracterizada por uma sucessão de colisões entre o projétil e moléculas do alvo, resultando na transferência continuada de energia cinética e na excitação/ionização das moléculas do alvo. É comum distinguir dois tipos de excitação das moléculas do alvo em função da velocidade do projétil incidente: para partículas com velocidades muito inferiores à velocidade de Bohr (v_b = 0,22 cm/ns), o projétil cede sua energia para o sólido principalmente através de colisões nucleares, na qual eles se chocam diretamente com os átomos, gerando colisões atômicas em cascata. No caso de velocidades próximas ou superiores à velocidade de Bohr, o projétil interage com os elétrons dos átomos, causando transições eletrônicas. Com isso, a energia depositada no sólido causa ionizações e excitações eletrônicas (JOHNSON e BROWN, 1982).

Ao atravessar o alvo, os projéteis iônicos deixam marcas pelo caminho que percorreram no material. Estas marcas são conhecidas como *traço nuclear*, cuja forma se assemelha a uma trilha cilíndrica, por conta da forma radial que o projétil transfere energia para o alvo (FLEISCHER, PRICE e WALKER, 1975). Para sistemas em que o alvo é bombardeado por projéteis com velocidade da ordem ou superior à velocidade de Bohr (v_b), a ionização por interação projétil-sólido é o processo dominante, na qual os

elétrons do alvo são expulsos e transformados em elétrons secundários de alta energia (raios delta). O projétil troca de carga rapidamente até atingir a carga de equilíbrio e forma uma região positivamente carregada (denominada infratraço), envolvida por uma camada de cargas negativas (denominada ultratraço). Enquanto perdura esse desequilíbrio de cargas, um campo elétrico provoca uma expansão do material e atrai elétrons para o infratraço. Durante a neutralização do infratraço ocorrem explosões coulombianas* e dissociações moleculares na superfície.

As intensidades e os tipos de modificações variam radialmente em torno do traço, uma vez que a densidade de energia transferida ao material diminui com a distância à trajetória do projétil. Os eventos mais rápidos e mais energéticos ocorrem no infratraço, enquanto que os menos energéticos e mais lentos ocorrem no ultratraço (TOAPANTA, 2006).

Medidas recentes confirmaram que prótons e partículas-alfa são os principais constituintes tanto no vento solar quanto nos raios cósmicos galáticos (MEWALDT, COHEN, C. M. S., *et al.*, 2007). No vento solar, a distribuição de energia/massa das partículas apresenta um máximo em aproximadamente 1 keV/u e, assim, a transferência de energia do íon para superfícies de gelos do sistema solar ocorre principalmente no regime nuclear. As distribuições de partículas dos raios cósmicos são conhecidas na faixa de energia/massa (de 1 MeV/u a 100 GeV/u) já que o vento solar domina no intervalo de energia/massa < 1 MeV/u. Na faixa de energia/massa alta, o íon interage com o gelo principalmente no regime eletrônico. (SEPERUELO DUARTE, 2009).

2.1.1 Os processos fundamentais envolvidos na interação íon-sólido

Excluindo reações nucleares e a emissão de fótons e de elétrons induzida pelo impacto de cada íon, cinco fenômenos principais ocorrem:

---

* Explosão coulombiana é um processo em que um projétil iônico em alta velocidade atinge um sólido arrancando seus elétrons de ligação. Como resultado, as moléculas do sólido se transformam em *clusters* de carga que se repelem mutuamente sob a influência da repulsão coulombiana.

1. *Sputtering* (pulverização), incluindo as dessorção e sublimação induzidas;
2. Dissociações moleculares e reações químicas (radiólise);
3. Mudanças topológicas e de estrutura cristalina: cristalização, amorfização, compactação;
4. Implantação do projétil; e
5. Modificações no projétil: freamento e mudança de carga elétrica.

Nesse contexto, as principais informações extraídas das interações íon-sólido utilizando a radiação infravermelha como técnica de análise são:

(i) **a seção de choque de destruição (σ_d) da molécula que compõe o gelo** que caracteriza a taxa de "desaparecimento" de um tipo específico de molécula no gelo, seja por dissociação ou por síntese de outra molécula. A inclusão do "desaparecimento" por *sputtering* gera o nome de seção de choque aparente

(ii) **as seções de choque de formação ($\sigma_{f,i}$) e de destruição ($\sigma_{d,i}$) das moléculas novas sintetizadas** que caracteriza a taxa de surgimento de novas espécies moleculares sintetizadas após a irradiação, e

(iii) **a seção de choque de compactação (σ_c)** que caracterizaa taxa de perda da porosidade nos filmes de gelo amorfo.

Estes conceitos serão abordados a seguir para que posteriormente sejam determinados nos Capítulos seguintes.

2.1.2 Dessorção

O processo de dessorção é a emissão de material (exceto emissão de elétrons livres) da superfície de uma amostra sólida. Esta emissão pode ocorrer naturalmente devido aos dois processos descritos abaixo:

(i) colisões térmicas (energias de colisão da ordem de eV ou inferiores), quando o processo é chamado de *dessorção espontânea* (ou *sublimação*), e é reversível;

(ii) bombardeio por projéteis rápidos ou colisões energéticas (energias de colisão da ordem de keV ou superiores), quando o processo é chamado de *dessorção induzida* - ou *sputtering*- e é irreversível.

No *sputtering*, podem ser ejetados átomos, moléculas, íons ou aglomerados moleculares (clusters). Este fenômeno de emissão é acompanhado de processos físico-químicos: aquecimento local, desbaste/erosão, transferência de momento e energia, mudança de estrutura cristalina e reações químicas.

2.1.3 Radiólise

Radiólise é a dissociação de moléculas por radiação ionizante. É a clivagem de uma ou várias ligações químicas resultantes da exposição ao fluxo de alta energia.

Quando um feixe de íons (energia na ordem do MeV) atravessa um alvo sólido formado por gases condensados, o efeito dominante que ocorre é a excitação eletrônica de suas moléculas (incluindo a ionização). Após o impacto dos íons, muitas ligações da mesma molécula podem ser quebradas, causando forte repulsão entre os fragmentos em um fenômeno chamado explosão coulombiana. Os elétrons secundários emitidos pelo infratraço atravessam uma região periférica muito maior (ultratraço), na qual produzem outras excitações e/ou são capturados (MEJIA, BORDALO, *et al.*, 2013).

Durante o relaxamento (10^2-10^3 ps), a síntese molecular que ocorre nas regiões infra e ultratraço pode ser distintas devido a diferentes condições químicas: no infratraço, a região é positivamente carregada, e a taxa de ionização, o aumento de temperatura e o nível de atomização são muito altos. Já no ultratraço, a maior parte da região é carregada negativamente; porque o aumento de temperatura não é tão alto quanto no outro caso, as energias cinéticas dos fragmentos moleculares são comparáveis às energias de ativação das barreiras de potencial de dissociação.

2.2 Stopping power ou poder de frenamento

A taxa de perda de energia cinética do íon em função da distância percorrida no sólido é denominada *stopping power*. Um projétil iônico pode ser frenado pelas moléculas do sólido por colisões elásticas e inelásticas.

Nas colisões elásticas, o processo de frenagem dominante é dado pelo *stopping power* nuclear, na qual o projétil cede energia aos núcleos dos átomos do sólido

provocando grandes perdas de energia cinética e desvios angulares signicativos na trajetória do projétil (TOAPANTA, 2006). Este processo é responsável por desordens da rede cristalina do sólido em virtude do deslocamento dos átomos das suas posições iniciais. A contribuição do *stopping power* nuclear é dominante para feixes iônicos de baixa energia por nucleon (<1 MeV/u), contudo, em feixes de altas energias (> 50 MeV/u), essa contribuição decresce notavelmente (MEJIA, 2013).

Nas colisões inelásticas, a transferência de energia ocorre por interação coulombiana com elétrons do alvo (stopping power eletrônico). Neste processo, a perda de energia por interação eletrônica se dá por ionização e excitação ao longo traço nuclear. A ionização ocorre pela liberação de um ou mais elétrons por átomo (elétrons secundários); estes elétrons podem interagir com outros elétrons das moléculas do sólido para liberar ainda mais elétrons, produzindo novas excitações. A taxa de perda de energia por unidade de comprimento (dE/ds) depende tanto das características do íon (energia, massa e carga) quanto das propriedades do material. Para projéteis rápidos, pode-se assim expressar o S_e como a soma das taxas de perda devidas a excitações (S_e^{ext}) e a ionizações (S_e^{ioniz})

$$S_e = S_e^{exc} + S_e^{ioniz} \quad . \tag{2.1}$$

Tipicamente tem-se que $S_e^{ext} \sim S_e^{ioniz}$ (BRINGA e JOHNSON, 2003).

A taxa de perda de energia total do projétil apresenta duas componentes, uma devida às colisões nucleares e a outra devida às colisões eletrônicas. Define-se a taxa de perda de energia total à soma das taxas de perda nos dois tipos de colisões:

$$\frac{dE}{ds} = \left(\frac{dE}{ds}\right)_e + \left(\frac{dE}{ds}\right)_n \tag{2.2}$$

onde S é a distância percorrida pelo íon, $S_e=(dE/ds)_e$ é o *stopping power* eletrônico e $S_n=(dE/ds)_n$ é o *stopping power* nuclear, que determina a série de colisões elásticas entre o íon e os núcleos do alvo.

2.3 Espectroscopia por transformada de Fourier

A espectroscopia por infravermelho fundamenta-se na interação da radiação infravermelha com a matéria. As ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração naturais, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Se a molécula receber radiação infravermelha com energia próxima ou igual de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida. A energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula. Trata-se de uma técnica restrita às moléculas com momento de dipolo não nulo ou que possam gerá-lo, seja a partir da própria radiação infravermelha, seja a partir da interação com moléculas vizinhas.

No espectro eletromagnético, a região infravermelha é subdividida em três zonas: infravermelho próximo, infravermelho médio e infravermelho distante. Quando uma molécula é irradiada pela radiação na faixa do infravermelho, sua diferença de energia para as transições entre o estado fundamental ($\nu_i = 0$) e o primeiro estado excitado ($\nu_i = 1$), para a maioria dos modos vibracionais, corresponde à energia de radiação contida no espectro do infravermelho médio (400 a 4000 cm^{-1} medidos em números de onda) (GRIFFITHS e DE HASETH, 2007).

As diferentes frequências de ressonância das moléculas excitadas são classificadas como:

1. **modo normal (fundamental) de vibração**: quando a molécula realiza oscilações harmônicas simples em torno de sua posição de equilíbrio, designadas como ν_1, ν_2, etc;

2. **banda sobretom**: é uma banda harmônica que corresponde a um múltiplo inteiro de uma das bandas de modo fundamental, ex.: $3\nu_4$, etc;

3. **banda de combinação**: é formada por combinação linear de frequências de vibração dos modos normais, ex.: $\nu_1 + \nu_4$, $2\nu_2 + \nu_4$, etc.

Um aspecto importante da espectrometria infravermelha é que as amostras em todas as fases da matéria podem ser estudadas. Os espectros de gases, líquidos e sólidos infravermelhos têm características diferentes, e é essencial que essas diferenças sejam

compreendidas para se obter maior quantidade de informações. Por exemplo, os espectros de moléculas pequenas na fase de vapor mostram uma estrutura fina considerável porque as transições entre os níveis de energia rotacional quantificados ocorrem ao mesmo tempo que as transições vibracionais.

O equipamento utilizado para a aquisição de dados em FTIR é o espectrômetro de absorção óptica no infravermelho. Este equipamento, resumidamente possui três componentes: uma fonte de luz infravermelha, um dispositivo óptico responsável pela análise do feixe e um detector de radiação infravermelha. No caso do espectrômetro tipo transformada de Fourier (FTIR), a análise dos comprimentos de onda é realizada por um interferômetro de Michelson. O deslocamento de um espelho móvel gera o interferograma do feixe infravermelho, que é a medida do sinal do detector em função do caminho ótico dentro do espectrômetro. O espectro em frequências é obtido pela transformada de Fourier do interferograma. Para a aquisição de boas razões sinal-ruído, vários interferogramas são adquiridos e a média destes, obtida pela transformada de Fourier, fornece o espectro final.

2.3.1 Absorbância

A radiação infravermelha pode ser absorvida ao interagir com a matéria, gerando um aumento da amplitude de vibração da molécula. Cada grupo funcional tende a absorver a radiação infravermelha aproximadamente nas mesmas freqüências em que seus átomos vibram, fazendo com que os correspondentes números de onda constituam assinaturas do grupo (com leve dependência da estrutura do resto da molécula). Isto permite não só identificar a ligação química, mas também ter informações sobre a estrutura molecular.

A maior parte dos espectros de infravermelho é representada pela absorbância da molécula (S) dependente do número de onda. O número de onda (ν, em cm^{-1}) é definido como:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \tag{2.3}$$

onde λ é o comprimento de onda em cm. Em unidades de número de onda, a região da radiação infravermelha em que a maioria das moléculas absorve a radiação incidente é

no infravermelho médio (4.000 – 400 cm^{-1}), com isso, as medidas deste trabalho estão nesta faixa do espectro eletromagnético.

Convencionalmente, os números de onda nos espectros de infravermelho são representados em ordem decrescente, ou seja, os números de onda maiores estão localizados no lado esquerdo do espectro. Isto significa que a energia também decresce da esquerda para a direita, uma vez que a energia e o número de onda são diretamente proporcionais. Quando uma banda possui um deslocamento à direita do diagrama absorbância x número de onda (ou seja, a banda se desloca para uma região de menor energia), diz-se que esta banda apresentou um deslocamento para o vermelho ou um *redshift.* No sentido contrário, Quando uma banda possui um deslocamento à esquerda (ou seja, a banda se desloca para uma região de maior energia), diz-se que esta banda apresentou um deslocamento para o azul ou um *blueshift.*

2.4 Densidade colunar

Em astrofísica, a densidade colunar (também conhecida como densidade de coluna) é uma medida da quantidade de matéria interveniente entre um observador e o objeto que está sendo observado. É tipicamente medida como o número de moléculas por centímetro quadrado (cm^2) projetado ao longo de uma linha particular de visão. As densidades colunares são fundamentais para o estudo das condições físico-químicas em densas nuvens moleculares e também na simulação de gelos quando bombardeados por feixes iônicos. Em ciências de materiais, a densidade colunar é associada à espessura do filme analisado. É através da densidade de coluna que será possível determinar a quantidade de moléculas existentes na amostra antes e depois da irradiação. Sua determinação é feita através da Lei de Lambert - Beer.

2.4.1 Força de banda (A-value)

A força de banda ou A-value (A_v, em cm $moléculas^{-1}$) representa a eficiência que tem a molécula de absorver radiação nesse intervalo da banda. Os valores de A_v dependem do tipo de estrutura da matéria e do ambiente químico em que as moléculas a serem analizadas estão inseridas.

2.4.2 Lei de Lambert – Beer

A lei de Lambert–Beer estabelece uma relação entre a absorbância de uma solução e a sua concentração, quando atravessada por uma radiação colimada. Ela diz que a intensidade da radiação através da amostra decai exponencialmente com a absorbância, descrita conforme a equação abaixo:

$$I(N) = I_0 \exp(-A(\nu)) \tag{2.4}$$

onde I_0 é a intensidade do feixe que incide na amostra e $A(\nu)$ é a absorbância em um dado número de onda. Para uma banda com largura $\nu_2 - \nu_1$, a densidade de coluna (N) é obtida através de uma integração da Equação (2.4) sobre toda a banda:

$$N = \frac{\ln 10 \int_{\nu_2}^{\nu_1} A(\nu) d\nu}{\int_{\nu_2}^{\nu_1} \varepsilon(\nu) d\nu} \equiv \ln 10 \frac{S(\nu)}{A_\nu} \tag{2.5}$$

onde $\varepsilon(\nu)\, d\nu$ dá-se o nome de força da banda ou "***A-value***". A integral $\int_{\nu_2}^{\nu_1} A(\nu) d\nu$ é determinada diretamente pela área da banda corresponde à absorção no espectro de absorbância.

A quantidade de moléculas condensadas no substrato antes da irradiação também é determinada pela Equação (2.5), na qual este valor é chamado de densidade colunar inicial destas moléculas no gelo:

$$N_0 = \ln 10 \frac{S_0(\nu)}{A_\nu} \tag{2.6}$$

2.5 Espessura do filme de gelo depositado

A espessura do filme de gelo depositado na amostra é uma grandeza importante para a determinação do tipo de interação energética que os projéteis do feixe têm com a amostra (transferência de energia eletrônica ou nuclear. Este assunto será abordado mais a frente neste Capítulo). Ela é uma grandeza diretamente proporcional à densidade colunar da substância do gelo a ser estudado.

Com a determinação da densidade colunar inicial pela Equação (2.6), torna-se possível estimar a espessura da amostra de gelo (L, em μm) através da equação (2.7)

$$L = \frac{N_0}{6{,}02\times10^{23}}\frac{M}{\rho}\times10^{4} \qquad (2.7)$$

onde N_0 é a densidade colunar inicial, M é a massa molar do gelo e ρ é a sua densidade de massa.

2.6 Processos de compactação e cristalização

Um material sólido pode se apresentar em duas formas distintas: amorfo ou cristalino. Um sólido amorfo é aquele cuja estrutura não apresenta ordenação espacial a longa distância (em termos atômicos). Em trabalhos laboratoriais de deposição de gelo que simulam ambientes astrofísicos (temperaturas na ordem de dezenas de Kelvin e pressões na ordem de 1 x 10^{-8} mbar), o gás depositado na câmara ao se encontrar com o substrato, se solidifica de forma abrupta e desordenada. Com isso, o gelo no início dos experimentos se apresenta geralmente em forma amorfa. Devido à transferência de energia do projétil para as moléculas do alvo, seja por calor ou por energia cinética dada pelo feixe que o atravessa, inicia-se o processo de ordenamento das moléculas do alvo, inicialmente através da compactação do gelo e posteriormente através da cristalização.

A compactação não modifica a densidade colunar das moléculas do alvo irradiado, mas podem alterar progressivamente a força de banda (A_v) (DE BARROS, DA SILVEIRA, *et al.*, 2016a).

2.7 Seções de choque

A área da superfície, sobre um plano perpendicular à trajetória e dentro da qual certo fenômeno aleatório ocorre em média, é chamada seção de choque (σ). A seção de choque é proporcional à probabilidade, em unidade de área, de que duas partículas produzam um fenômeno específico (por exemplo, a compactação, destruição e formação molecular), ao interagirem uma com a outra, sob certas condições. Essas condições

incluem, por exemplo, o número de partículas no feixe, o ângulo no qual elas atingem o alvo e de que o alvo é feito (MIYAMOTO, 2017). O termo destruição molecular está relacionado com o "desaparecimento" da molécula no interior do gelo, seja por dissociação ou por síntese de outra molécula (no caso do monóxido de carbono: CO + O → CO_2). Tanto a destruição quanto a formação moleculares por feixes são caracterizadas por seções de choque (σ_d e σ_f, respectivamente) que são proporcionais à probabilidade com a qual tais processos podem ocorrer pela passagem do íon. Essas informações são muito importantes para a construção de modelos químicos para a síntese de moléculas no espaço.

2.8 Processos gerados através da radiólise

O gelo a ser estudado é submetido a uma série de seções de irradiação pelo feixe de íons e, posteriormente a cada seção, é realizada uma análise em IR da amostra pelo espectrômetro.

A grandeza que determina a quantidade de projéteis que atingem o gelo por unidade de área, em cada seção de irradiação, é chamada de fluência do feixe (*F*, em íons cm^{-2}). O valor da fluência do feixe é cumulativo a cada seção de irradiação e, com isso, pode ser estipulada uma dependência da absorbância (*S*) ou sua densidade de coluna (*N*) da banda com a fluência total do feixe. Gráficos com esse perfil de análise, onde são mostrados os comportamentos das bandas espectrais ao longo da fluência do feixe serão amplamente apresentados nos Capítulos 4, 5 e 6. A partir do estudo desse comportamento das bandas com a fluência, pode-se estimar as taxas de formação, destruição e compactação das moléculas contidas na matriz do gelo estudado. Os modelos matemáticos utilizados neste trabalho para o ajuste das curvas de evolução espectral com a fluênca serão apresentados abaixo, de acordo com cada caso particular.

2.8.1 Processo puramente destrutivo

Em um processo onde a formação de novas moléculas e o sputtering são desprezíveis, a variação da absorbância integrada em função da fluência (dS/dF) é dada por:

$$\frac{dS}{dF} = -\sigma_d S \,, \tag{2.8}$$

onde σ_d é a seção de choque de destruição da molécula. A equação (2.8) mostra que a taxa de destruição da molécula é diretamente proporcional à espessurao do gelo e, se σ_d for constante ao longo da irradiação, sua solução é uma função exponencial escrita na forma:

$$S = S_0 \exp\left(-\sigma_d F\right), \tag{2.9}$$

onde S_0 é a absorbância integrada inicial da molécula do qual o gelo é formado.

Utilizando a Equação (2.5), pode-se determinar a Equação (2.9) em função da densidade colunar:

$$N = N_0 \exp\left(-\sigma_d F\right). \tag{2.10}$$

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

$$\frac{dS}{dF} = -\sigma_d S - Y \,, \tag{2.11}$$

cuja solução é

$$S = S_0 \exp\left(-\sigma_d F\right) - \frac{Y}{\sigma_d}\left[1 - \exp\left(-\sigma_d F\right)\right]. \tag{2.12}$$

Para baixos valores de fluência, o segundo termo da Equação (2.12) é muito menor do que o primeiro termo e, assim, ela se aproxima da equação (2.9). Para altos valores de fluência, o *sputtering* passa a ser o processo dominante para a diminuição da absorbância integrada.

2.8.2 Processo destrutivo com compactação

Seja o processo onde a compactação do gelo não é desprezível, porém a formação de novas moléculas e o sputtering são, a variação da absorbância integrada em função da fluência pode ser descrita como uma função exponencial escrita na forma

$$S(F) = S_0 e^{(-\sigma_d F)} - S_0 \zeta e^{-(\sigma_c + \sigma_d)F}, \quad (2.13)$$

onde S_0 é a absorbância inicial da banda em IR para um gelo compactado virgem; se este não for o caso, S_0 pode ser determinado extrapolando para F = 0 a evolução da absorbância para os gelos bombardeados em alta fluência (ver Figura 13). O parâmetro $\zeta = (S_0 - S_P)/S_0$ é a porosidade relativa do gelo não irradiado, onde S_p é a absorbância inicial da banda do gelo poroso (depositado), σ_d é a seção de choque de destruição do precursor e σ_c sua seção de choque de compactação. Um valor grande de ζ ($|\ \zeta\ | \geq 1$) significa que o alto grau de porosidade do gelo altera significativamente (aumentando ou diminuindo) a absorção de infravermelho para esse modo de vibração.

2.8.3 Moléculas produzidas pela radiólise

O comportamento da densidade colunar de todas as espécies filhas na amostra irradiada pode ser descrito pela Equação (SEPERUELO DUARTE, DOMARACKA, *et al.*, 2010; MEJIA, BORDALO, *et al.*, 2013):

$$N_i(F) \approx N_0 \frac{\sigma_{f,i}}{\sigma_d - \sigma_{d,i}} \left[\exp(-\sigma_{d,i} F) - \exp(-\sigma_d F)\right]; \quad (2.14)$$

se $\sigma_d F << 1$, a Equação (2.14) pode ser reduzida a:

$$\begin{aligned} N_i(F) &\approx N_0 \sigma_{f,i} \left[F - \frac{1}{2}(\sigma_d + \sigma_{d,i}) F^2 \right] \\ &\approx N_0 \sigma_{f,i} \left[F - \frac{1}{2}(\sigma^{eff}) F^2 \right] \end{aligned}. \quad (2.15)$$

onde $N_i(F)$ é a densidade da coluna da espécie filha *i* e N_0 é a densidade colunar inicial da molécula precursora a partir da qual o produto foi originado. As quantidades $\sigma_{f,i}$ e $\sigma_{d,i}$ são suas seções de choque de formação e destruição, respectivamente e $\sigma^{eff} = \sigma_{f,i} + \sigma_{d,i}$ é a seção de choque efetiva para a espécie filha.

A Equação. (2.14) prevê que o valor máximo das densidades de coluna ($N_i(F)$) dos produtos deve ocorrer para todas as espécies em $F_{max} \sim 1/\sigma_d$.

3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório do acelerador Van de Graaff da PUC-Rio e na linha IRRSUD do acelerador de íons pesados do Laboratório GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds) localizado em Caen, Normandia, França. Os Laboratórios Van de Graaff e GANIL dispõem de infra-estrutura similar: acelerador de íons, sistema de criogenia e espectrômetro (Fourier Transformer Infrared Spectrometer – FTIR). O acelerador Van de Graaff (VDG) da PUC-Rio foi desenhado para acelerar íons leves na faixa de alguns MeV, enquanto os aceleradores do GANIL têm a capacidade de produzir feixes de íons pesados em energias bem maiores (1-10 MeV/u). Esta ampla faixa de energia permite que os projéteis induzam reações químicas em gelos e silicatos em condições análogas às dos raios cósmicos galácticos e vento solar. Em outras palavras, temos em laboratório condições ideais para simularmos passos importantes da evolução química do Universo. Abaixo segue uma breve descrição dos principais componentes de cada laboratório.

3.1 O Acelerador Van de Graaff

O Laboratório Van de Graaff pertence ao conjunto de laboratórios do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). O equipamento central do laboratório VDG é um acelerador eletrostático de 4 MV modelo KN 4000 fabricado pela *High Voltage Engineering Corporation*. Os tipos de feixe disponíveis são: próton, dêuteron, He^{+}, He^{++}, C^{n+}, N^{n+} e N_2^{+}, com tensões de aceleração variando entre 200 kV e 4 MV. (VAN DE GRAAFF PUC-RIO, 2009). Este acelerador é capaz de gerar feixes iônicos com carga 1^{+} com energias que podem chegar a 4 MeV e com correntes que variam do nano ao microampère. Um esquema do acelerador é apresentado na Figura 1. Este primeiro estágio é constituído por:

- uma **fonte de íons**, do tipo radiofrequência, capaz de ionizar um gás previamente escolhido pelo usuário e contido em garrafas próximas à fonte de íons.

- Um conjunto **motor elétrico de 1 HP e correia isolante**: o motor faz com que a correia se movimente acionando um alternador que gera a energia elétrica necessária

para o funcionamento dos circuitos existentes no acelerador. Essa mesma correia, feita de um material isolante, transporta as cargas geradas por uma fonte de tensão da base do tubo acelerador até o terminal de alta tensão, carregando-o até que seja estabelecida a tensão eletrostática de trabalho desejada.

- Um **tubo eletrostático acelerador vertical e seus elementos focalizadores**: o tubo é composto de vários eletrodos intercalados com vidro e ligados através de resistores, formando um divisor de tensão que uniformiza o campo elétrico em uma região na qual as partículas do feixe são aceleradas. Os íons produzidos na fonte de íons são introduzidos no tubo e acelerados pelo campo eletrostático existente no tubo vertical do acelerador. Nesse estágio, o feixe de íons é composto por vários tipos de íons, com massas, cargas e energias diferentes.

- um **ímã analisador de 90º** para seleção de carga e de momentum do íon acelerado. Após ter sua corrente elétrica otimizada e estabilizada, o feixe vertical é analisado pelo imã 90º que desvia para direção horizontal somente o feixe desejado. Este imã seleciona entre todos os íons que foram acelerados verticalmente, aquela espécie de interesse para o experimento. Para a deflexão do feixe de trabalho desejado, deve-se aplicar uma corrente constante no imã analisador cujo valor é determinado por:

$$i(90^{o}) = 4{,}312 \cdot 10^{-1} \sqrt{\frac{M \cdot E}{\gamma^{2}}}\,, \tag{3.1}$$

onde M é a massa do gás ionizado, E é a energia de operação da máquina (em keV) e γ é a carga de ionização do íon (por exemplo, se o íon for do tipo "x^{+}", $\gamma = 1$; se for "x^{++}", $\gamma = 2$; etc).

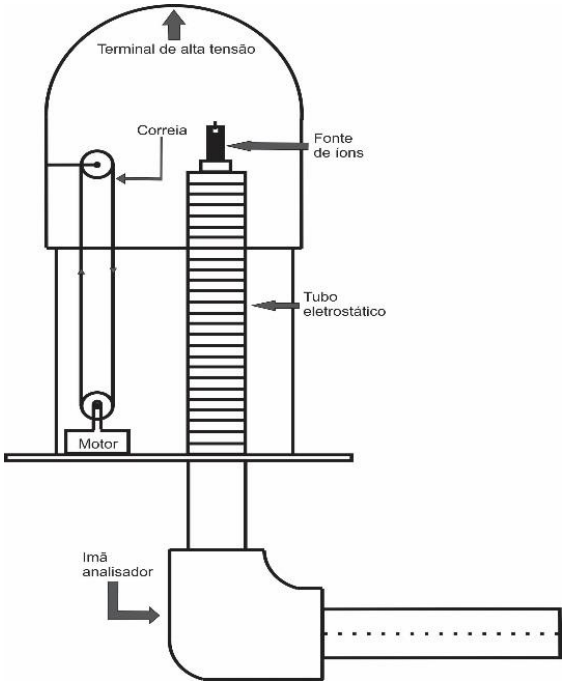


Figura 1: Esquema simplificado do acelerador Van de Graaff PUC-Rio.

Após o feixe desejado ser defletido para a horizontal, ele é então direcionado para o segundo estágio do seu transporte, onde será focalizado por um **imã quadrupolo magnético** e, finalmente, direcionado para uma das sete linhas de trabalho do Laboratório VDG por meio do **imã distribuidor**. Para realizar o desvio para a canalização prevista, uma corrente elétrica adequada é introduzida no imã distribuidor (*Switching magnet*) para gerar o campo magnético necessário. Como a linha de trabalho da câmara de colisão FTIR está posicionada a um ângulo de 15º à esquerda da direção horizontal do, o valor de corrente a circular nas espiras da bobina do imã distribuidor é dado pela Equação:

$$i(15^{\circ}) = 0{,}31193\sqrt{\frac{M \cdot E}{\gamma^2}}\,, \tag{3.2}$$

onde M é a massa do gás ionizado, E é a energia de operação da máquina (em keV) e γ é a carga de ionização do íon (por exemplo, se o íon for do tipo "x^{+}", $\gamma = 1$; se for "x^{++}", $\gamma = 2$; etc).

Um conjunto de bombas mecânicas e difusoras distribuídas ao longo da linha mantém as pressões do sistema da ordem de 10^{-6} mbar, desde o tubo do acelerador até a

válvula pneumática que separa a região de produção e focalização do feixe da região de ultra alto vácuo (UHV) da câmara de análise. Esta válvula encontra-se imediatamente após uma armadilha de nitrogênio líquido, usada para evitar contaminação de vapor de óleo advindo das bombas difusoras na região UHV.

A Figura 2 apresenta imagens do sistema do acelerador, na qual são mostrados o garrafão em que estão contidos os componentes do primeiro estágio do acelerador e os equipamentos do segundo estágio descrito acima.

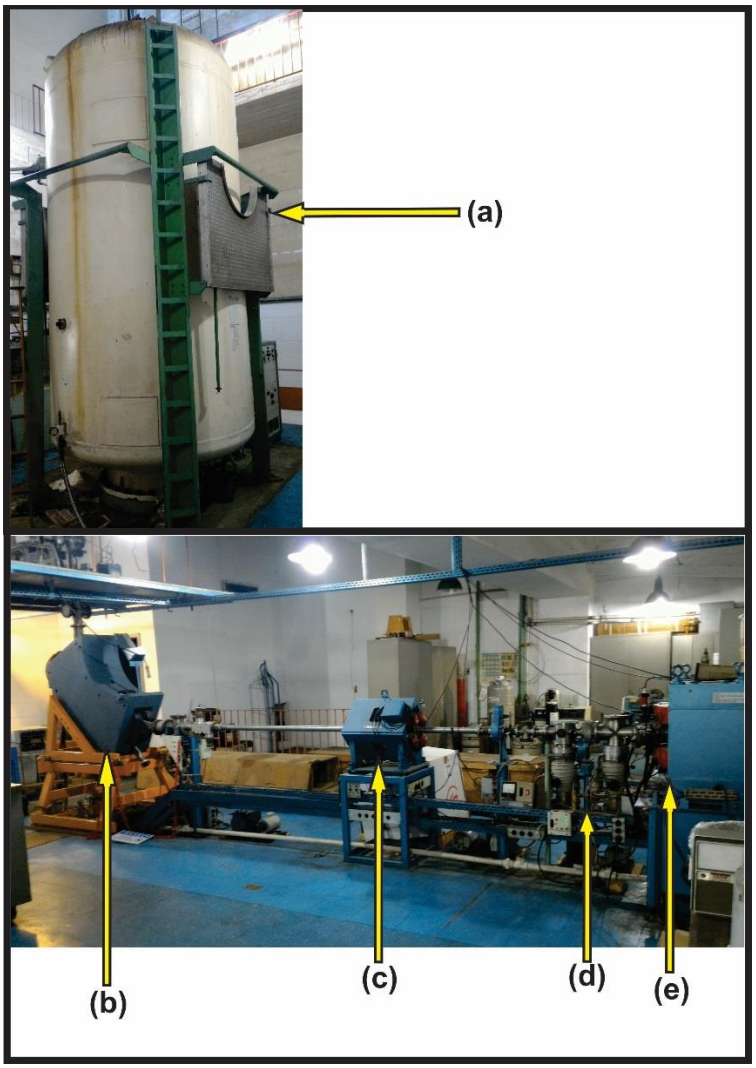


Figura 2: Fotografias do primeiro e do segundo estágios do acelerador: em (a) o garrafão do acelerador, onde estão contidos os equipamentos apresentados no esquema da Figura 1, (b) o imã analisador de 90º, (c) o imã quadrupolo magnético, (d) conjunto de bombas de vácuo e (e) o imã distribuidor.

3.1.1 Câmara de colisão

Após o feixe ser direcionado para a linha de trabalho, este chega à câmara de colisão, local onde são realizadas as irradiações das amostras pelo feixe íons e o monitoramento dos efeitos dessa radiação nessa amostra por espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Esta câmara está disposta em um ambiente isolado onde a temperatura e umidade relativa do ar são controladas.

Segue abaixo uma breve descrição de seus principais componentes.

3.1.1.1 Sistema de bombeamento

Dentro da câmara de colisão as pressões são mantidas na ordem de 10^{-8} mbar por um conjunto de bombas: uma bomba mecânica alcança as pressões primárias da ordem de 10^{-2} mbar; posteriormente, duas bombas turbo-moleculares, alcançam as pressões secundárias da ordem de 10^{-8} mbar e, por fim, uma bomba iônica, que alcança as pressões terciárias que podem chegar a valores da ordem de 10^{-9} mbar. Pressões nessa ordem de grandeza são superiores às pressões existentes em ambientes astrofísicos de interesse, mas são baixas o suficiente para permitir medidas adequadas na câmara validando as simulações desejadas.

3.1.1.2 Sistema de criogenia

O criostato é um dispositivo usado para manter a amostra analisada em temperaturas criogênicas. Em ambos os laboratórios, GANIL ou VDG, o tipo de criostato que é utilizado é o de ciclo fechado, que consiste em um sistema de pistões que bombeiam hélio gasoso frio para o interior de uma cabeça fria que está instalada dentro da câmara de análise. Um refrigerador mecânico externo extrai o vapor de escape de hélio mais quente que é retirado da cabeça fria. Este é resfriado e re-injetado na cabeça fria fechando o ciclo de Hélio do sistema. O criostato utilizado na câmara de colisão do VDG é do modelo *CCS-UHV/204*, fabricado pela *JANIS RESEARCH COMPANY*. No GANIL foi usado o criostato fabricado por NICOLET modelo APD CS 320. O movimento do pistão no interior da cabeça fria impõe ciclos de expansão e compressão de hélio gasoso a dois estágios de resfriamento distintos: o 1º estágio baixa a temperatura a 70 K e o 2º estágio permite variá-la na faixa de 10 - 350 K. A Figura 3

mostra o criostato e seus componentes. A extremidade inferior do 2º estágio possui um porta-amostras de cobre acoplado.

O substrato acoplado ao porta-amostras para a deposição do gás é uma pastilha de brometo de potássio (KBr). Este material é utilizado por ser transparente ao infravermelho médio (número de onda de 10.000 cm^{-1} a 200 cm^{-1}), suportar bem à irradiação iônica e também por possuir boas propriedades mecânicas quando em baixas temperaturas. Como o KBr é um material isolante, o contato térmico da pastilha com o porta amostra deve ser bem feito, para que a temperatura atingida pelo criostato seja de fato atingida.

O corpo do criostato é preso à câmara de análise através de um flange de inox, padrão CF150. Um sistema apropriado permite a rotação da cabeça (e da amostra) em torno do eixo vertical que contém o centro da câmara.

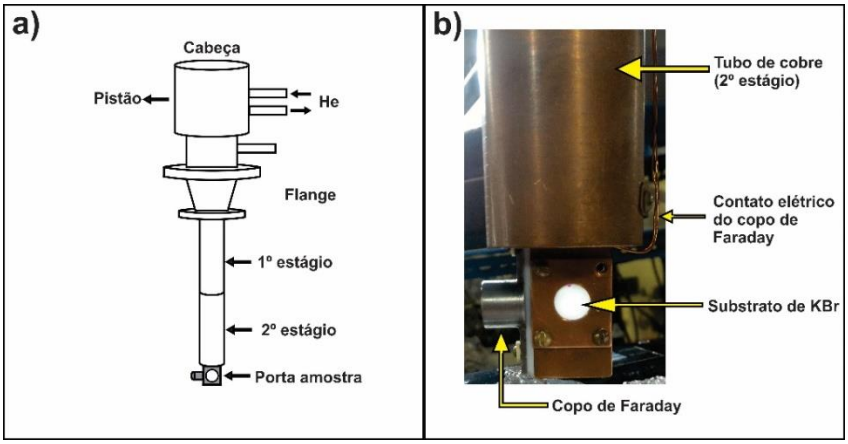


Figura 3: Criostato de ciclo fechado utilizado no Laboratório VDG: (a)representação esquemática do criostato; (b) fotografia do criostato e do porta amostras acoplado ao segundo estágio do dedo frio.

O criostato funcionando sem aquecimento resistivo, resfria até seu limite máximo em ~10 K. O controle da temperatura é feito por um controlador de temperatura *LakeShore* modelo 325 *Temperature controller*, por meio de um resistor elétrico conectado ao dedo frio.

3.1.1.3 Câmara de mistura e sistema de injeção de gás

O sistema de injeção de gás para ser condensado consiste de sistema de tubos que conectam, através de válvulas, as garrafas de gases puros à uma pré-câmara misturadora e desta à câmara de análise.

Antes de armazenar os gases na câmara de mistura, uma purga do sistema deverá ser realizada para a limpeza da câmara, garantindo assim a pureza do gás que será condensado na câmara de análise. Para isso, uma bomba mecânica realiza o bombeamento primário de todo o sistema até a pressão de 10^{-2} mbar e uma bomba turbo-molecular realiza o bombeamento secundário à pressões de alto vácuo da ordem de 10^{-5} mbar. Com a pressão de alto vácuo alcançada na câmara misturadora, mantêm-se as bombas acionadas e insere-se uma porção de aproximadamente 3 bar de gás (pode ser o gás a ser estudado ou mesmo argônio) para que as possíveis impurezas da câmara sejam levadas com a purga. Este procedimento é repetido por três vezes. Com o sistema limpo, as válvulas que ligam a câmara de mistura às bombas de vácuo são fechadas e o gás a ser condensado é introduzido na câmara de análise.

A deposição do gás a ser condensado é realizada através da injeção de gás puro ou de uma mistura de gases através de uma válvula agulha modelo *E-MLV-22* fabricado pela *MDC Vacuum Products Corporation.* O interior da câmara de análise deve estar mantido a pressões de ultra alto vácuo (UHV) e o porta amostra a temperaturas de trabalho desejada. O porta amostras contendo o substrato de KBr deve estar posicionado perpendicularmente ao terminal da válvula agulha para que a superfície do substrato receba diretamente a massa de gás injetado. O volume de gás injetado faz a pressão da câmara subir, e nesse momento deve-se ter o controle do da pressão interna da câmara, pois pressões superiores a 10^{-4} mbar fazem a temperatura da câmara subir. O gás, ao encontrar o substrato, é imediatamente condensado formando um filme de gelo que será utilizado no experimento.

O suporte da amostra pode ser girado de 0º a 90º na qual três posições distintas são contempladas: (i) substrato perpendicular ao feixe de íons (irradiação da amostra, posição 0º); (ii) substrato perpendicular à válvula agulha (deposição de gás para gelo condensado, posição 45º) e (iii) substrato perpendicular ao feixe de infravermelho (análise por FTIR, posição 90º). A Figura 4 apresenta o esquema do interior da câmara

de colisão de análise e do porta amostras girante para posicionamento nessas três posições.

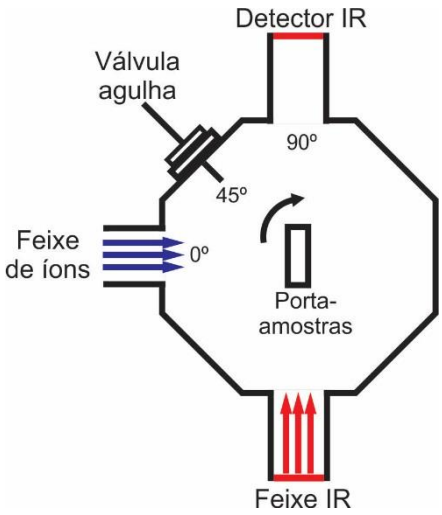


Figura 4: Esquema do interior da câmara de colisão.

Para se verificar se o gás está de fato sendo depositado, é realizado um monitoramento em tempo real por espectroscopia em FTIR: enquanto o gás estiver sendo injetado na câmara, as bandas de absorbância dessa substância devem crescer no espectro em IR gerado pelo espectrômetro. Quando estas bandas apresentarem picos de absorbâncias satisfatórios para a análise, a válvula agulha é fechada e a deposição encerrada. A taxa de deposição (em μm s^{-1}) é determinada dividindo a espessura do filme de gelo (Equação (2.7)) pelo tempo total de deposição.

A Figura 5 apresenta o sistema da câmara FTIR, com a disposição dos equipamentos.

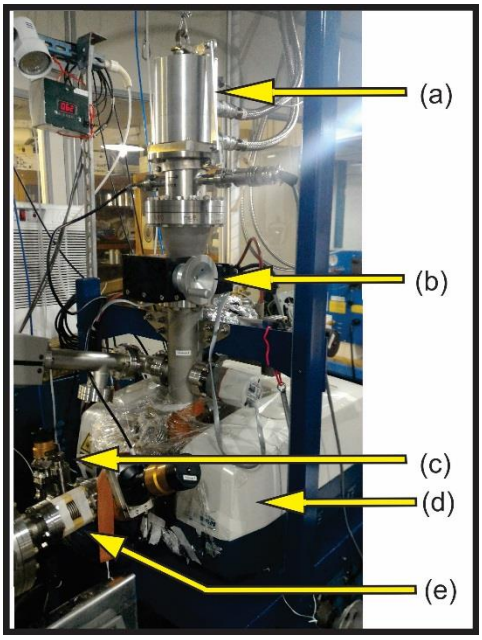


Figura 5: Sistema de equipamentos da câmara de colisão: (a) cabeça do criostato; (b) manivela que move o porta-amostras para as posições de irradiação (0º), deposição (45º) e análise FTIR (90º); (c) válvula agulha; (d) espectrômetro FTIR e (e) linha de transporte do feixe de íons.

O interior da câmara de análise FTIR deve ser mantido em alto-vácuo por várias razões:

i) evita que os íons do feixe colidam com moléculas do gás residual;

ii) minimiza as condensações do gás residual sobre a amostra congelada;

iii) minimiza a absorção da radiação infravermelha no caminho óptico pelo gás residual; e

iv) mantém o isolamento térmico da amostra.

3.1.2 Sistema de medição de carga

O feixe de íons, após ser defletido pelo imã seletor para a linha da câmara de análise FTIR, é novamente focalizado por um **imã quadrupolo** situado imediatamente antes do recinto da câmara de colisão. O feixe focalizado posteriormente sofre pequenas deflexões corretivas no plano vertical graças a um campo magnético gerado por um par de **bobinas**. Esse campo pode também fazer o feixe oscilar periodicamente na vertical, com o intuito de que este realize uma varredura vertical ao incidir na amostra. O objetivo desta varredura é garantir que o feixe irradie uniformemente todo o alvo.

A fluência do feixe (número de íons impactados por unidade de área da amostra) é a grandeza utilizada para determinar o número total de íons do feixe que incidiram sobre a amostra até aquele momento. Para a determinação da fluência, são utilizados dois eletrodos: o colimador e o copo de Faraday. A soma das correntes elétricas que chegam à esses dois eletrodos é a corrente total do feixe ($i = i_C + i_A$, onde i_C é a corrente elétrica que chega no colimador e i_A é a que chega ao copo de Faraday). Uma breve descrição destes eletrodos é apresentada abaixo:

- **Colimador** – É uma peça metálica com um furo central situada a 2,2 m da câmara de colisão. Como os feixes iônicos do VDG são praticamente paralelos ao eixo da linha de transmissão do feixe, as dimensões deste furo determinam a área com que a amostra será irradiada. Ele também tem a função de medir continua e diretamente, ao longo das irradiações, a corrente i_C que é a parcela da corrente total do feixe que não chega à amostra.

- **Copo de Faraday** – É o dispositivo que determina a quantidade de carga que chega à amostra trazida pelo feixe. O copo de Faraday apresenta um diâmetro interno exatamente igual ao diâmetro do substrato de KBr (13 mm). A Figura 3(b) apresenta uma fotografia do copo de Faraday, mostrando que seu eixo é perpendicular ao porta-amostras e isolado eletricamente desta região. Como descrito nas seções 3.1.1.2 e 3.1.1.3, o gás de interesse é condensado sobre um substrato de KBr que também é um material isolante. Este fato inviabiliza a medição direta da carga elétrica que chega à amostra. Desta forma, a carga elétrica é medida antes da irradiação da amostra pelo copo de Faraday e posteriormente é determinada de forma indireta a corrente que chega à amostra.

3.1.2.1 Determinação do K

K é a razão entre as correntes elétricas que chegam ao colimador e ao copo de Faraday: $K = i_C / i_A$,. Sua determinação é requerida para o cálculo da corrente elétrica que chega no alvo. Ele é determinado antes da irradiação da amostra de gelo. O procedimento é descrito abaixo:

● Posiciona-se o copo de Faraday de forma que ele receba o feixe de íons, como mostrado na Figura 6;

● tanto o colimador quanto o copo de Faraday estão conectados a integradores de corrente modelo *ORTEC 439*. Estes equipamentos digitalizam o sinal da corrente de entrada (i_C e i_A) gerando na saída sinais em pulsos de carga (que chamaremos aqui de *Pc* e P_A para pulsos relativos ao colimador e ao copo de Faraday respectivamente);

● abre-se a válvula pneumática[†] pelo tempo de 60 segundos e mede-se a contagem de pulsos de carga que chegam ao colimador e ao copo de Faraday;

● com os valores de P_C e P_A determinados, calcula-se K por:

$$K = \frac{P_A}{P_C}. \tag{3.3}$$

Esta razão pode ser modificada alterando-se a amplitude da varredura: se K for muito pequeno, o tempo de irradiação será longo (pois a corrente i_A será pequena) e se K for muito grande a precisão da medida na corrente no alvo diminui (pois i_C será pequena e sua medida imprecisa) (DA COSTA, 2016). A partir desse momento, os controles de transporte e focalização do feixe não devem ser mais modificados, do contrário o valor de K pode se alterar e nova determinação dele deverá ser realizada. Posteriormente à determinação do valor de K, a amostra é colocada na posição de irradiação e a série de irradiações é feita. Para a determinação da quantidade de pulsos que chega na amostra, é utilizada a Equação (3.3) na forma $P_A = K \cdot P_C$.

[†] Válvula que libera e obstrui a passagem do feixe de íons para a câmara de colisão. Está situada imediatamente antes do imã quadrupolo e dos dipolos magnéticos que antecedem a região de ultra alto vácuo (UHV).

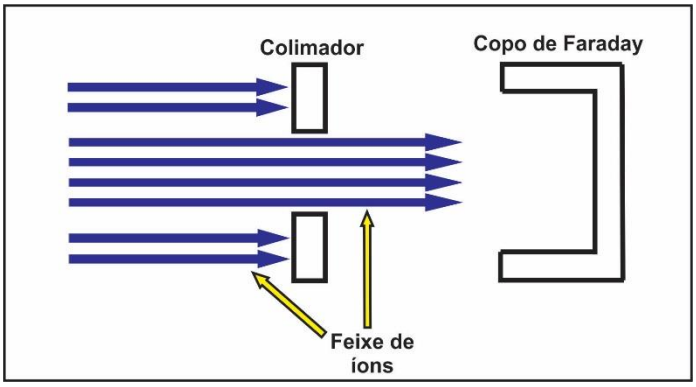


Figura 6: Incidência do feixe de íons sobre o colimador e o copo de Faraday.

3.1.2.2 Fontes de tensão para a eliminação de elétrons secundários.

Um dos processos presentes na interação íon-sólido é a emissão de elétrons secundários; elétrons da banda de condução do colimador condutor ou elétrons das moléculas ionizadas da amostra isolante são expulsos do sólido com dezenas de eV (ver seção 2.1). Para evitar essa perda de carga negativa, a recaptura dos elétrons secundários se faz necessária para a determinação correta da corrente elétrica que incide sobre o alvo. Isso foi feito polarizando positivamente a região condutora do colimador e do porta-amostras, que obriga o retorno dos elétrons emitidos. Essa polarização é realizada por um potencial elétrico de ~100 V gerado por um conjunto de baterias ligadas em série e conectadas entre o copo de Faraday e o integrador de corrente.

3.1.2.3 Determinação da fluência do feixe de íons.

A determinação da fluência do feixe que atinge a amostra (em íons cm^{-2}) é dada por

$$F = \frac{N_A}{S_{irr}}, \tag{3.4}$$

onde S_{irr} é a área (em cm^2) da amostra que foi irradiada e N_A é o número total de íons do feixe que incidiu sobre a amostra, que por sua vez é determinado por

$$N_A = \frac{q_A}{\gamma \cdot e^-}, \tag{3.5}$$

onde q_A é a carga elétrica total (em C) depositada sobre a amostra, e^- é a carga.elétrica elementar ($e^- = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C) e γ é a carga de ionização do íon (por exemplo, se o íon for do tipo "x^+", $\gamma = 1$; se for "x^{++}", $\gamma = 2$; etc).

A carga elétrica depositada tanto sobre o colimador quanto sobre o copo de Faraday é determinada pelo integrador de corrente modelo *ORTEC 439*. Este equipamento, conectado entre a bateria polarizadora e a terra, digitaliza o sinal da corrente que atravessa a bateria (i_C ou i_A), gerando sinais na forma de pulsos de carga. Cada pulso de carga contabilizado pelo integrador representa uma carga igual a 10^{-10} *Coulomb* (este valor é determinado pelo usuário no início do experimento). Com isso a carga elétrica que incide na amostra em um dado intervalo de tempo é dada por:

$$q_A = P_A \cdot 10^{-10}, \tag{3.6}$$

onde P_A é o número total de pulsos de carga depositada na amostra desde o início da irradiação. Substituindo (3.6) e (3.5) em (3.4), tem-se

$$F = \frac{P_A \cdot 10^{-10}}{\gamma \cdot e^- \cdot S_{irr}} \tag{3.7}$$

e utilizando agora a Equação (3.3) em (3.7), é encontrada a expressão geral para a determinação de fluências do feixe de íons:

$$F = \frac{K \cdot P_C \cdot 10^{-10}}{\gamma \cdot e^- \cdot S_{irr}}. \tag{3.8}$$

Por exemplo, para feixes de íons N^+, a Equação (3.8) se torna:

$$F = \frac{K \cdot P_C \cdot 10^{9}}{1{,}6 \cdot S_{irr}}. \tag{3.9}$$

É importante observar que, como foi descrito na Seção 2.8, para cada final de irradiação parcial da amostra, o valor da fluência até aquele momento é determinado.

3.1.3 Espectrômetro de transformada de Fourrier (FTIR)

Os espectros de infravermelho deste trabalho foram obtidos com resolução de 1 cm^{-1} e intervalo espectral de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1}.O espectrômetro utilizado na câmara de análise FTIR da PUC-Rio na VDG é do modelo *FT/IR-4200 FT-IR Spectrometer* fabricado pela *JASCO*. Este é utilizado para analisar as amostras antes e após cada período de irradiação. A Figura 5 apresenta o espectrômetro e como este é acoplado à câmara de análise.

3.1.4 Aquisição de dados

Nos experimentos realizados foram empregados feixes de 1 a 1,5 MeV de H^+, He^+ e N^+, constituídos por projéteis capazes de atravessar a camada de gelo formada em um substrato de brometo de potássio (KBr). Os alvos são mantidos a pressões dda ordem de 10^{-8} mbar e temperaturas na faixa de 10 a 40 K. A aquisição obedeceu ao seguinte procedimento:

- Introduz-se um substrato de KBr puro no porta-amostras;

- reduz-se a pressão dos gases residuais da câmara até atingir valores na ordem de 10^{-8} mbar;

- resfria-se o substrato à temperatura de trabalho desejada e adquire-se um espectro em IR dele (chamado espectro de fundo ou *background*, que será subtraído de todo espectro em IR coletado posteriormente);

- procede-se com a deposição do gás que formará o filme de gelo a ser analisado. Ele é lentamente injetado no interior da câmara através da válvula agulha e se condensa ao encontrar o substrato.

- operar o espectrômetro na função "*Sample monitor*", que adquire espectros em IR em tempo real. A medida qualitativa da espessura da amostra é feita observando o crescimento das bandas de absorbância no espectro em IR: quanto mais altas estas bandas, mais espesso é o filme de gelo depositado;

- com a espessura do filme definida, fecha-se a válvula agulha para obstruir a entrada de gás na câmara;

- aguarda-se um tempo de aproximadamente 40 minutos para a uniformização da temperatura do gelo recém-depositado e adquire-se um espectro IR da amostra (espectro da amostra não irradiada ou virgem);

- irradiações sucessivas são efetuadas, com interrupções em contagens de pulsos de carga pré-determinadas pelo usuário, para permitir a aquisição de espectros IR parciais;

- Encerra-se a irradiação quando os picos em absorbância das bandas nos espectros em IR estiverem com alturas na região do ruído ou então quando a função que descreve a variação da densidade colunar (N) de cada molécula estiver razoavelmente determinada.

3.2 O Acelerador de íons pesados GANIL

Os experimentos de irradiação com feixes de íons pesados (neste trabalho: Xenônio) foram realizados no *Grand Accélérateur National d'Ions Lourds* (Grande Acelerador Nacional de Íons Pesados), *GANIL* em Caen, França. O *GANIL* é um acelerador dedicado à investigação fundamental em Física Nuclear e interdisciplinar e opera sob a direção do *Comissariat à l'Energie Atomique* (*CEA*) e do *Centre National de la Recherche Scientifique* (*CNRS*) da França. Anexo ao *GANIL* encontra-se o laboratório de apoio aos seus usuários denominado *Centre de Recherches sur les Ions, les Matériaux et la Photonique - CIMAP*. Maiores detalhes podem ser encontrados em: (GANIL, 2019a).

Na linha *IRRSUD*, os íons disponíveis são acelerados por um dos ciclotrons (C01 ou C02) com energia de 0,25 a 1 MeV / A com uma medição contínua do fluxo de íons durante a irradiação (GANIL, 2019b). Disponibilizando na sala *IRRSUD* feixes secundários de baixa energia na faixa de 0,3 a 1 MeV/u.

Neste trabalho, o feixe de Xenônio de 90 MeV (~ 0,66 MeV/u) foi produzido na linha de irradiação de baixa energia na linha de luz *IRRSUD* mostrado na Figura 7.



Figura 7: Foto da linha de aceleração *IRRSUD* do *GANIL*.

3.2.1 Câmera de análise experimental

Assim como a câmara de análise em FTIR do Van de Graaff , a do *GANIL* opera com o sistema de incidência normal, tanto para irradiação por íons quanto para o feixe de infravermelho do FTIR. Para isso, o porta-amostras é girado a 90º em cada processo de irradiação ou aquisição de dados, como mostra a Figura 4.

A Figura 8 é a foto da câmara de alto-vácuo (10^{-8} mbar), onde a amostra de gelo é preparada sobre um substrato de iodeto de césio (CsI) fixado em um sistema que gira solidário a um criostato de ciclo fechado de hélio e que é capaz de esfriar o porta-amostra até uma dezena de Kelvin. Ao se introduzir um gás na câmara, ele é dirigido ao substrato de CsI, onde se condensa.

O porta-alvos permite girar a amostra para a irradiação por feixe de íons e para a aquisição de espectros ópticos na faixa do infravermelho (FTIR). Os espectros são tomados antes e após a irradiação. O processo é repetido ciclicamente até que a fluência desejada seja atingida.

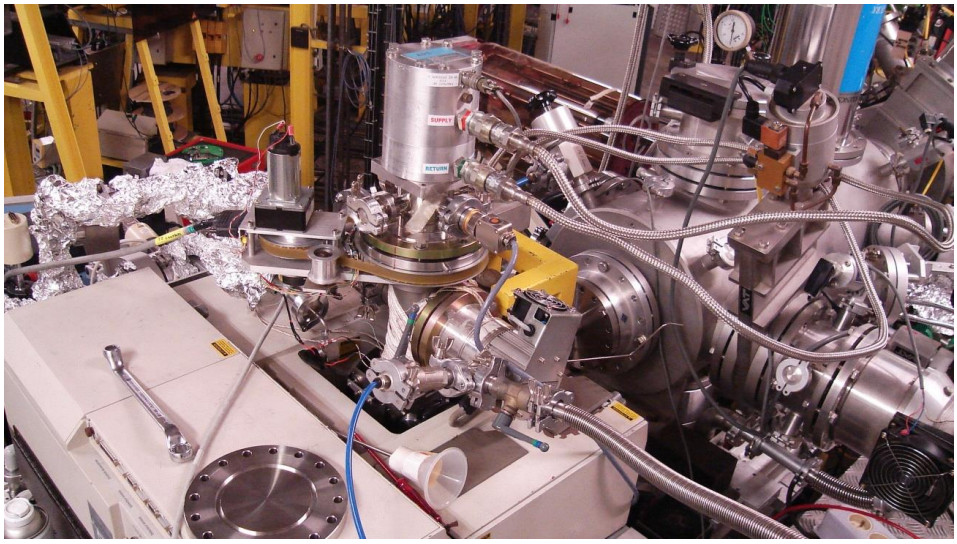


Figura 8: Foto da câmara de análise da amostra irradiada *GANIL*.

3.2.2 A câmara de análise

A câmara é equipada com um criostato capaz de baixar a temperatura até 10-15 K através de ciclos de compressão e de expansão de He. O criostato é do tipo *APD CS 320* fabricado por *NICOLET* e o porta amostras abriga um substrato de CsI ou de KBr de 13 mm de diâmetro e 2 mm de espessura (Figura 9). Os compostos CsI e KBr têm a propriedade ótica de absorver minimamente a radiação infravermelha (*IR*); ele pode ser aquecido por resistores elétricos que, com informações obtidas por sensores térmicos, possibilitam o aumento e o controle da temperatura.

3.2.3 Criostato e o porta-amostras

O conjunto criostato + porta-amostra é inserido através de um flange CF-100 na parte superior da câmara de análise. A soma das alturas do criostato e da câmara de análise é de aproximadamente 55 cm. A extremidade inferior da câmara possui janelas de CsI transparentes à radiação infravermelha, um tubo móvel de 4 mm de diâmetro utilizado para introduzir o gás que será condensado sobre o substrato e uma abertura para permitir a irradiação da amostra. Todo o conjunto está instalado no compartimento da amostra do espectrômetro infravermelho como indicado na Figura 8.

O espectrômetro IR tem dimensões de 70 cm de largura, 70 cm de profundidade e 40 cm de altura. O bombeamento, realizado por uma bomba primária (tipo seca, operando por membrana) e por uma bomba turbo molecular, permite alcançar pressão final de 10^{-7} mbar à temperatura ambiente e 10^{-8} mbar a 12 K.

As amostras serão produzidas in-situ via deposição de gás (puro ou misturado), que se condensa sobre um substrato acoplado ao "dedo frio" de um criostato de Hélio líquido (temperaturas mínimas ~12 K; o intervalo entre 12 e 80 K é o mais desejado, uma vez que compreende a faixa de temperatura que vai das mais baixas do meio interestelar, nuvens densas, até aquelas dos objetos do Sistema Solar), e a temperatura da amostra é controlada por um resistor/sensor de alta precisão (0,1 K).

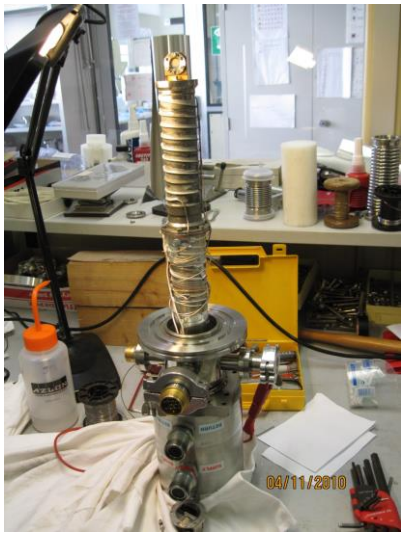


Figura 9: Fotografia do criostato com o porta amostra, que estará ligado a câmara de análise e espectrômetro FTIR.

3.2.4 Pré-câmara e sistema de injeção de gás

A Figura 10 ilustra a pré-câmara onde os gases são inseridos antes de serem injetados na câmara de irradiação. A bomba mecânica realiza bombeamento primário até a pressão de 10^{-2} mbar para, em seguida, a bomba turbo molecular atingir pressão de 10^{-5} mbar. Os gases são introduzidos em dois recipientes diferentes separados por uma válvula: o primeiro recipiente possui volume V_1 = 189,4 cm^3 enquanto que o segundo V_2 = 593,4 cm^3. O volume ocupado pela válvula, chamado volume morto (V_m), é de 9,47 cm^3 e deve ser levado em conta no cálculo do volume total. Os gases foram

inseridos e as misturas preparadas nestes compartimentos para, em seguida, serem condensados sobre o substrato através do tubo móvel de deposição.

Nos experimentos que envolvem substâncias puras foi utilizado o volume total ($V_t = V_1 + V_2 + V_m = 792{,}3\ cm^3$) enquanto que, naqueles que envolveram duas ou mais substâncias, ambos os volumes foram utilizados. A abertura da válvula permite a mistura entre os gases dos dois compartimentos e um sistema de palhetas rotatórias permite acelerar a homogeinização da mistura. A medida de pressão é realizada por um medidor de membrana Barocel localizado no volume V_1.

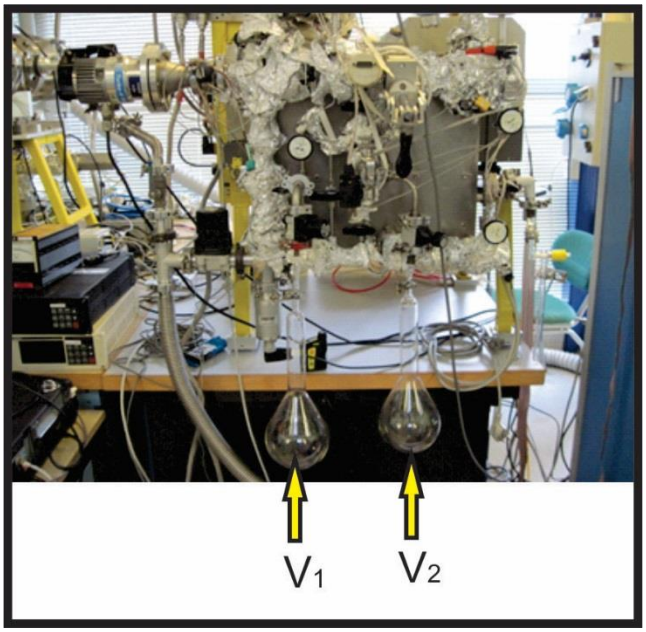


Figura 10: Fotografia do criostato que estará ligado a câmara de análise e espectrômetro FTIR.

O sistema de injeção de gás consiste num conjunto de tubos que conectam, através de válvulas, as garrafas de gases puros à uma pré-câmara misturadora e desta à câmara de análise. Uma micro-válvula de extração *phillips* permite controlar o fluxo de gás durante a deposição e uma válvula de tipo esfera localizada a meio caminho da câmara é acionada para interromper o fluxo e impedir que o gás residual continue a ser depositado dentro da câmara durante a irradiação. O sistema de injeção termina no tubo móvel de deposição, cuja extremidade pode ser aproximada até 3 mm do substrato.

3.2.5 Espectrômetro de transformada de Fourrier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) tem sido usada para analisar a evolução química em função da fluência. No caso do GANIL, a absorbância foi determinada por um espectrômetro FTIR *Nicolet* (*Magna 550*), cobrindo os 4000 - 600 cm^{-1} região com 1 cm^{-1} resolução. Os íons de xenônio não são constituintes comuns dos raios cósmicos, mas podem ser empregados como um feixe eficiente para induzir radiólise (SEPERUELO DUARTE, DOMARACKA, *et al.*, 2010; MEJIA, BORDALO, *et al.*, 2013).

3.2.6 Aquisição de dados

O procedimento de irradiação e de coleta de dados das amostras é realizada em temperatura e pressão controladas pelo criostato e pelo sistema de vácuo da mesma forma que realizado no acelerador da PUC-Rio. Detalhes na Seção 3.1.10 acima.

4 RADIÓLISE NO GELO PURO DE N_2O POR FEIXE DE 1,5 MEV DE $^{14}N^+$

Este Capítulo é baseado na publicação de Almeida (ALMEIDA, PILLING, *et al.*, 2014), na qual se dedica ao estudo da radiólise do N_2O na fase sólida sob influência de feixes de nitrogênio na ordem do MeV. Para tanto, foi realizado o experimento com uma amostra de gelo de N_2O a 11 K, irradiado com feixe de 1,5 MeV de $^{14}N^+$. Esse experimento foi realizado no laboratório Van de Graaff na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio).

4.1 Procedimento Experimental

Os experimentos foram realizados na câmara de análise FTIR do Laboratório Van de Graaff da PUC-Rio (maiores detalhes na Seção 3.1). O gás de N_2O, adquirido da Linde®, tem pureza superior a 99,99% e foi lentamente depositado através da válvula agulha sobre o substrato de KBr previamente resfriado a 10 K pelo criostato.

A amostra de N_2O foi irradiada em fluências crescentes (número de projéteis por centímetro quadrado) do feixe de 1,5 MeV $^{14}N^+$ até a fluência máxima de $1{,}32 \times 10^{13}$ íons cm^{-2} . O fluxo médio de íons na amostra durante os experimentos foi de $3{,}0 \times 10^{10}$ íons cm^{-2} s^{-1}. A análise das amostras, antes e depois de cada período de irradiação, foi realizada através de um espectrômetro FTIR, cujos espectros de infravermelho (IR) foram adquiridos na faixa de 4000-500 cm^{-1} com resolução espectral de 1 cm^{-1}. As pressões típicas na câmara de análise foram mantidas em torno de 2×10^{-8} mbar.

4.2 Resultados e Discussões

4.2.1 Molécula precursora e seus produtos

A Figura 11 representa o espectro IR da amostra, sendo que na Figura 11(a) é apresentado o espectro da amostra virgem (*F = 0*) na faixa espectral de 4000 a 700 cm^{-1}. Este resultado é comparado na Figura 11(b) com o espectro obtido após irradiação da amostra a fluência de 1,3 x 10^{13} íons cm^{-2}. A Figura 11(c) apresenta o mesmo espectro da Figura 11(b), na faixa espectral de 2200 a 700 cm^{-1}, com escala vertical adequada para a melhor visualização dos produtos gerados. Observa-se tanto a diminuição das bandas de absorbância do precursor, indicadas pelos seus respectivos modos de vibração, quanto o surgimento de novas bandas (síntese de novas moléculas) através da radiólise. Observa-se claramente o crescimento dos produtos nesse processo. A Tabela 1 apresenta as bandas espectrais encontradas do N_2O precursor.

A Equação (2.5) foi utilizada para estimar a densidade de coluna inicial do gelo. A banda ν_1 do N_2O (1294 cm^{-1}) foi escolhida como banda de referência, na qual seu valor de força de banda (A_v) é 1,17 x 10^{17} cm molécula^{-1} (FULVIO, SIVARAMAN, *et al.*, 2009). A densidade coluna inicial da amostra de gelo de N_2O foi $N_0 = 4{,}5 \times 10^{18}$ moléculas cm^{-2}. Este valor, juntamente com a massa molar (M = 44 g mol^{-1}) e a densidade de massa (ρ = 1,16 g cm^{-3} (FULVIO, SIVARAMAN, *et al.*, 2009)) do N_2O, foram utilizados para estimar a espessura da amostra de gelo (L, em μm) através da Equação (2.7). A espessura encontrada foi de 2,1 μm.

Para a determinação do *stopping power* do feixe que incide na amostra, foi utilizado o Software SRIM (ZIEGLER, ZIEGLER e BIERSACK, 2010), na qual foi encontrado o valor de S_e = 6,03 x 10^2 keV μm^{-1} para o *stopping power* eletrônico e S_n = 5,3 keV μm^{-1} para o *stopping power* nuclear. A profundidade de penetração do feixe, também determinada pelo SRIM, apresentou valor ~ 4,2 μm. Essa distância, que é duas vezes maior do que a espessura do gelo, garante que a grande maioria dos íons incidentes de N^+ atravessa o alvo de gelo, minimizando assim a implantação de íons no mesmo; isto é, a interação do íon com as moléculas da amostra se dá no regime eletrônico e todas as modificações químicas observadas na composição do gelo são

devidas, em última análise, à energia fornecida pelos projéteis em desaceleração ao longo da trilha do feixe.

A Tabela 2 mostra os novos compostos produzidos na matriz de gelo após sua radiólise. Os compostos são identificados por seus modos normais de vibração de acordo com a literatura. A Figura 12 apresenta o comportamento da área da banda ao longo da fluência durante a irradiação de duas bandas vibracionais do N_2O: ν_3 em 2237 cm^{-1} e ν_1 em 1294 cm^{-1}. Observa-se que, à medida que a fluência do feixe aumenta, as posições centrais das bandas na Fig. 4.2 estão se movendo para números inferiores (*redshift*). Esse comportamento foi previamente relatado em experimentos de irradiação de gelo astrofísico por HUDSON e MOORE, 1995; PILLING, DUARTE, *et al.*, 2010; ALMEIDA, PILLING, *et al.*, 2014. Essas mudanças espectrais foram atribuídas à perda de homogeneidade da matriz de gelo como efeito direto da alteração do meio químico, causada pelos novos compostos produzidos durante a radiólise.

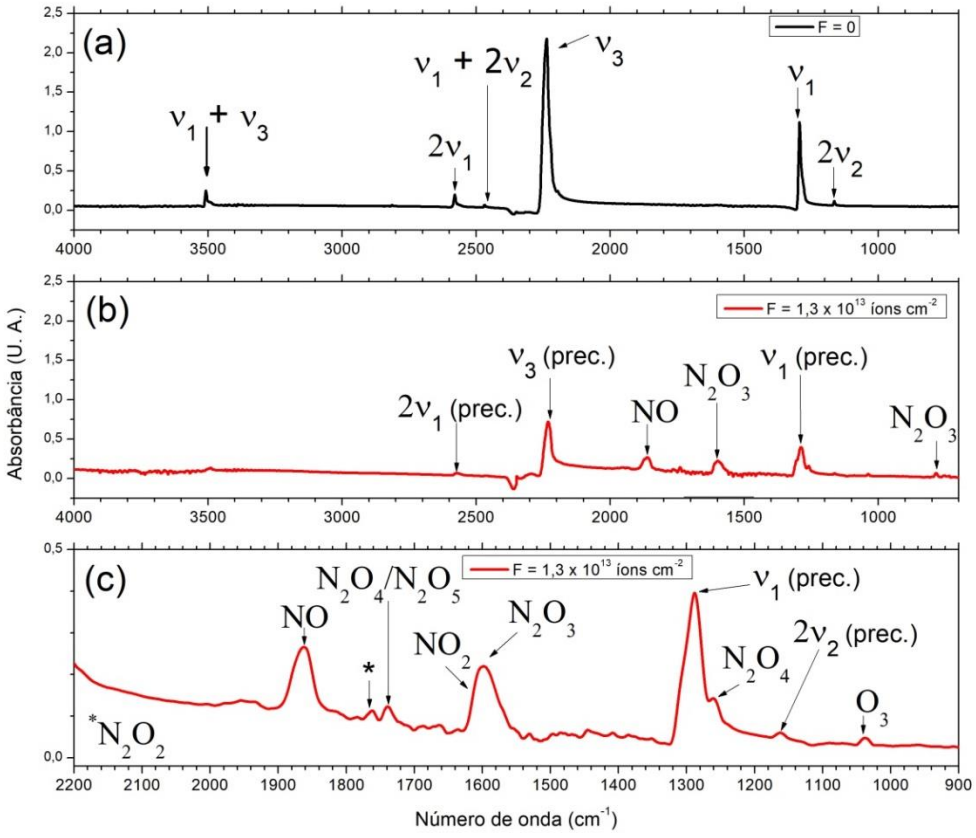


Figura 11: Espectros IR mostrando efeitos de radiólise sobre o gelo de N_2O: (a) espectro do gelo não irradiado de 4000 a 700 cm^{-1}; (b) espectro após a irradiação de 1,3 x 10^{13} íons cm^{-2} de 4000 a 700 cm^{-1} e (c) zoom do espectro (b), na faixa espectral de 2200 a 700 cm^{-1}.
FONTE: ALMEIDA, PILLING, *et al.*, 2014

Tabela 1: Bandas de N_2O observadas por FTIR e apresentadas com sua absorbância e seu coeficiente de absorção (Av) antes da irradiação

Número de onda[a] (cm^{-1})	Número de onda[b,c] (cm^{-1})	Absorbância	Modo de vib.	Força de banda (A_v) (10^{-17} cm moléc.$^{-1}$)
3508	3509[b] 3499[c]	1,91	$\nu_1 + \nu_3$	0,13[a]
2580	2581[b] 2575[c]	2,34	$2\nu_1$	0,16[a] 0,15[b]
2468	2469[b] 2466[c]	0,33	$\nu_1 + 2\nu_2$	0,02[a]
2237	2239[b] 2235[c]	82,50	ν_3	5,69[b]
1294	1295[b] 1291[c]	17,00	ν_1	1,17[a] 1,07[b]
1164	1166[b] 1167[c]	0,40	$2\nu_2$	0,03[a]
588	566[c]	4,31	ν_2	0,30[a]

[a] este trabalho, [b] (FULVIO, SIVARAMAN, *et al.*, 2009), [c] (ŁAPIńSKI, SPANGET-LARSEN, *et al.*, 2001)

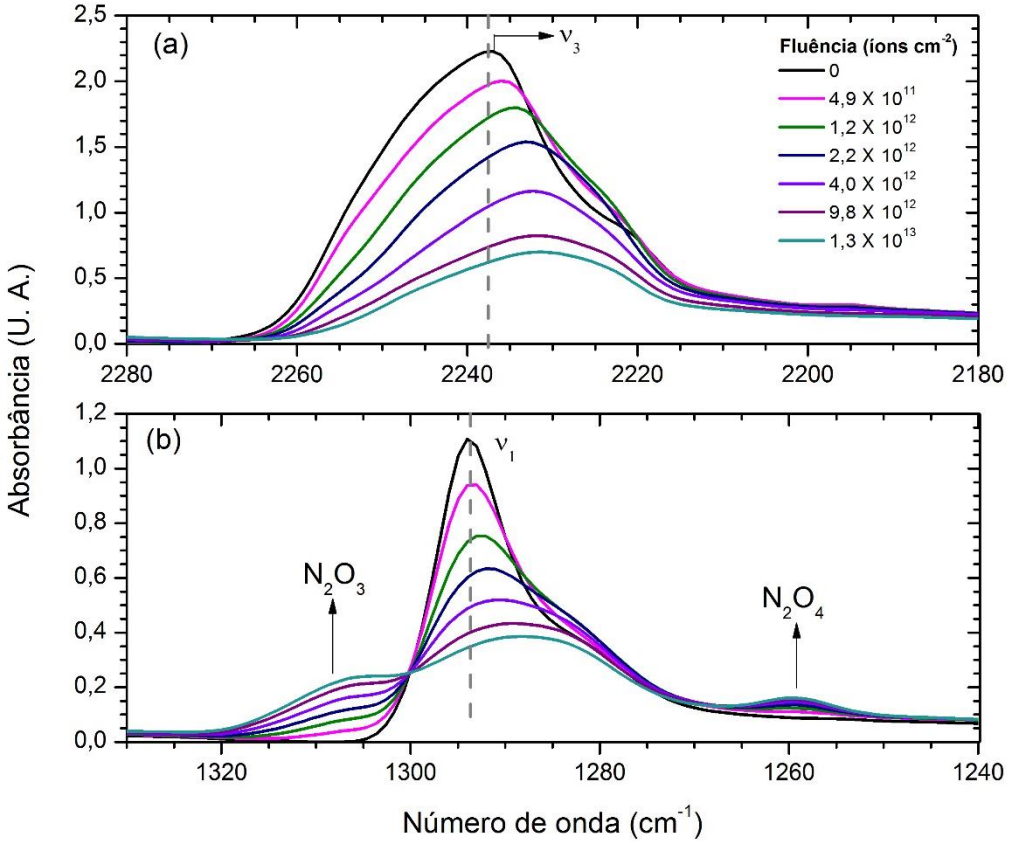


Figura 12: Espectros experimentais de infravermelho obtidos para o gelo de N_2O a 10 K durante a irradiação (fluências de 0 a 1,32 × 10^{13} íons cm^{-2}). (a) Evolução da banda ν_3 a 2237 cm^{-1}; (b) evolução da banda ν_1 a 1294 cm^{-1}, com destaque à formação de duas espécies filhas ao longo da irradiação: N_2O_3 em 1307 cm^{-1} e N_2O_4 em 1260 cm^{-1}.
FONTE: ALMEIDA, PILLING, *et al.*, 2014

Tabela 2: Espécies filhas observadas após a irradiação da matriz de gelo de N_2O com o feixe de íons de N^+ de 1,5 MeV. Suas respectivas classificações, modos vibracionais e posição da banda em números de onda são apresentados, segundo literatura.

Número de onda (cm^{-1})	Modo de vibração	Molécula
1863	Estiramento de monômetro NO[a,b]	NO
1765	ON-NO[a,b]	N_2O_2
1738	estiramento antissimétrico do NO[a]	N_2O_4 / N_2O_5
1710	(B) estiramento antissimétrico do NO[c]	N_2O_5
1260	(B3u) estiramento do NO[a,b,d]	N_2O_4
1613	Estiramento antissimétrico[a,b,c]	NO_2
1038	Estiramento antissimétrico[c]	O_3
1593	Estiramento antissimétrico do NO_2	N_2O_3
1307	Estiramento simétrico do NO_2[e]	N_2O_3
784	Deformação do grupo NO_2[a,b,e]	N_2O_3

[a] (JAMIESON, BENNET, *et al.*, 2005), [b] (DE BARROS, DA SILVEIRA, *et al.*, 2016a), [c] (HISATSUNE, DEVLIN e WADA, 1962), [d] (WIENER e NIXON, 1957), [e] (SHIMANOUCHI, 1977).

4.2.2 Análise e processamento dos dados

A Equação (2.5) afirma que a absorbância integrada (em número de onda) de uma banda está diretamente relacionada com sua densidade colunar. Em particular, esta relação permite determinar a taxa de destruição de N_2O, bem como a taxa de produção e destruição das espécies filhas produzidas (isto é, NO, NO_2, N_2O_2, N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5 e O_3). Levando em conta a fluência do feixe de íons ao longo da irradiação, suas seções de choque de destruição (σ_d para o precursor e $\sigma_{d,i}$ para seus produtos) e as seções de choque de formação ($\sigma_{f,i}$) para os produtos também são determinadas.

Essas quantidades fornecem informações sobre as reações físico-químicas induzidas pela irradiação iônica do N_2O na fase sólida. As seções de choque de destruição e de formação a 11 K também são parâmetros importantes para estimar as meias-vidas dessas moléculas nitrogenadas na fase sólida, encontradas nas densas nuvens moleculares e também em objetos trans-neptunianos (PALUMBO e STRAZZULLA, 2003).

Devido às baixas temperaturas e pressões existentes nas condições astrofísicas, é esperado que os gelos sejam porosos no início de seu crescimento (DARTOIS, DING, *et al.*, 2013). Em laboratório, o fenômeno de compactação é frequentemente identificado nos espectros em IR como uma abrupta queda na absorbância integrada das bandas no início da irradiação, ou seja, medições com fluências mais baixas. Já o

fenômeno da radiólise é verificado através de uma suave diminuição da absorbância integrada ao longo da irradiação. Contudo, estes dois fenômenos ocorrem simultaneamente ao longo da irradiação. A Figura 13 apresenta a evolução da absorbância integrada com a fluência de duas bandas do N_2O. Percebe-se que, no início da irradiação, o fenômeno dominante é o da compactação e, no regime de altas fluências, o fenômeno dominante é o da radiólise.

Para descrever separadamente os fenômenos de compactação e radiólise do gelo, foi utilizada a Equação (2.13). A Figura 13 também mostra os *fittings* da Equação (2.13) para a evolução com a fluência das duas bandas principais do N_2O. A porosidade relativa (ζ) neste experimento apresentou valor negativo, o que significa que ambos os processos, de compactação e de radiólise, ocorreram.

Os valores obtidos σ_c e σ_d para gelo de N_2O a 11 K são mostrados na Tabela 3. Após a determinação da seção de choque de destruição do N_2O (σ_d) através da Equação (2.13), foram calculadas as seções de choque de formação ($\sigma_{f,i}$) e de destruição ($\sigma_{d,i}$) dos produtos da radiólise pelas expressões usuais de densidade de coluna (DE BARROS, BORDALO, *et al.*, 2011a; MEJIA, DE BARROS, *et al.*, 2015). Em outras palavras, os valores $\sigma_{f,i}$ e $\sigma_{d,i}$ são extraídos ajustando a evolução da densidade da coluna $N_i(F)$ através da Equação (2.15), mantendo o valor médio de σ_d fixado.

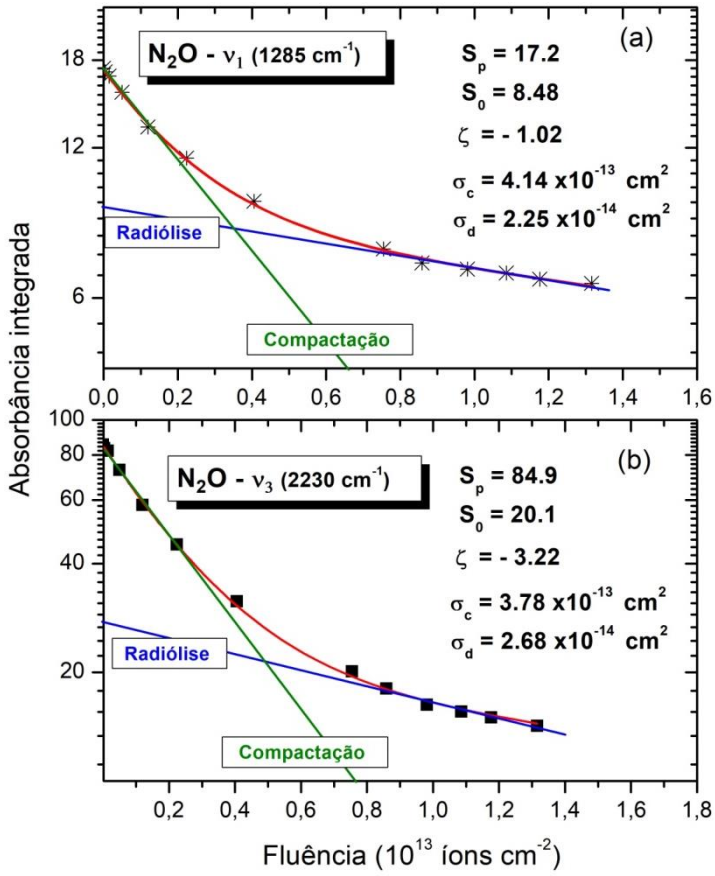


Figura 13: Dependência da absorbância (área da banda em IR) pela fluência do feixe de íons da molécula precursora: (a) absorbância do modo de vibração ν_1; (b) absorbância do modo de vibração ν_3. A Equação 2,13 é usada para ambos os fittings (linhas contínuas). As linhas tracejadas correspondem à compactação e aos efeitos individuais da radiólise.
FONTE: ALMEIDA, PILLING, *et al.*, 2014

Tabela 3: Seção de choque de destruição (σ_d), seção de choque de compactação (σ_c) e porosidade relativa (ζ) para cada modo de vibração observado na matriz de gelo de N_2O a 11 K. Esses valores são determinados pelo fitting da absorbância S(F) através da Equação (2.13).

Modo de Vib.	Núm de onda (cm^{-1})	S_p	S_0	ζ	σ_c (10^{-13} cm^2)	σ_d (10^{-13} cm^2)
$\nu_1 + \nu_3$	3580	1,90	0,45	-3,39	4,7	0,26
$2\nu_1$	2580	2,27	0,76	-1,98	1,9	0,24
$\nu_1 + 2\nu_2$	2468	0,11	0,12	-0,04	2,5	0,25
ν_3	2237	84,9	20,1	-3,22	3,8	0,27
ν_1	1294	17,2	8,48	-1,02	4,1	0,23
$2\nu_2$	1164	0,37	0,25	-2,45	6,8	0,26
ν_2	588	4,11	1,59	-1,58	2,8	0,25

Os valores da seção de choque de destruição do precursor (σ_d) e da densidade de coluna inicial (N_0) utilizados foram os mesmos determinados para a banda principal (ν_1 -

1294 cm^{-1}) do N_2O, cujos valores são, respectivamente, $\sigma_d = 2{,}3 \times 10^{-14}$ cm^2 e $N_0 = 4{,}5 \times 10^{18}$ moléculas cm^{-2}. As densidades de coluna $N_i(F)$ dos produtos também foram determinadas pela Equação (2.15), cujas evoluções com a fluência são mostradas na Figura 14(a). As forças de banda (A_v) dos produtos foram obtidas em literatura (isto é, (JAMIESON, BENNET, *et al.*, 2005; FULVIO, GUGLIELMINO, *et al.*, 2010)).

Os resultados obtidos para as densidades de coluna com a fluência dos produtos são apresentados na Tabela 4. A Figura 14 mostra a relação da densidade de coluna com a fluência do feixe para a banda ν_1 do N_2O e suas respectivas espécies filhas produzidas durante a radiólise do gelo. Observa-se que os valores de $N_i(F)$, de todos os produtos, aumentam linearmente com a fluência do feixe (até $F \sim 0{,}5 \times 10^{13}$ íons cm^{-1}), este fato implica que, até essa fluência limite, os compostos observados são produtos diretos da irradiação do precursor N_2O, e que nenhuma reação adicional entre espécies filhas estão ocorrendo.

Tabela 4: Valores de resistência da banda dos modos de vibração, seções de choque de formação ($\sigma_{f,i}$) e seções de choque de destruição ($\sigma_{d,i}$) das espécies filhas formadas durante a irradiação do gelo de N_2O. Os valores $\sigma_{f,i}$ e $\sigma_{d,i}$ foram obtidos pelo fitting dos dados de $N_i(F)$ através da Equação (2.15).

Espécie	Núm. de onda (cm^{-1})	A_v (10^{-17} cm molec. $^{-1}$)[a]	$N(F)_{final}$ (10^{16} molec. cm^{-2})	$\sigma_{f,i}$ (10^{-14} cm^2)	σ^{eff} (10^{-14} cm^2)	$\sigma_{d,i}$ (10^{-14} cm^2)
NO	1863	0,7	86,5	0,96	8,12	5,9
NO_2	1613	6,3	123,4	2,09	8,79	6,5
N_2O_2	1764	15,0	6,6	0,08	8,78	6,5
N_2O_3	784	6,0	13,1	0,63	8,85	6,6
N_2O_4	1260	8,5	1,7	0,03	2,56	3,1
N_2O_5	1243	7,4	1,2	0,06	3,19	9,4
O_3	1038	1,4	3,8	0,18	8,23	5,9

Como no regime de baixas fluências os traços iônicos não se sobrepõem, a dependência linear da densidade de coluna com a fluência do feixe observada na Figura 14, demonstra que todos os produtos encontrados foram sintetizados diretamente pela radiólise do N_2O.

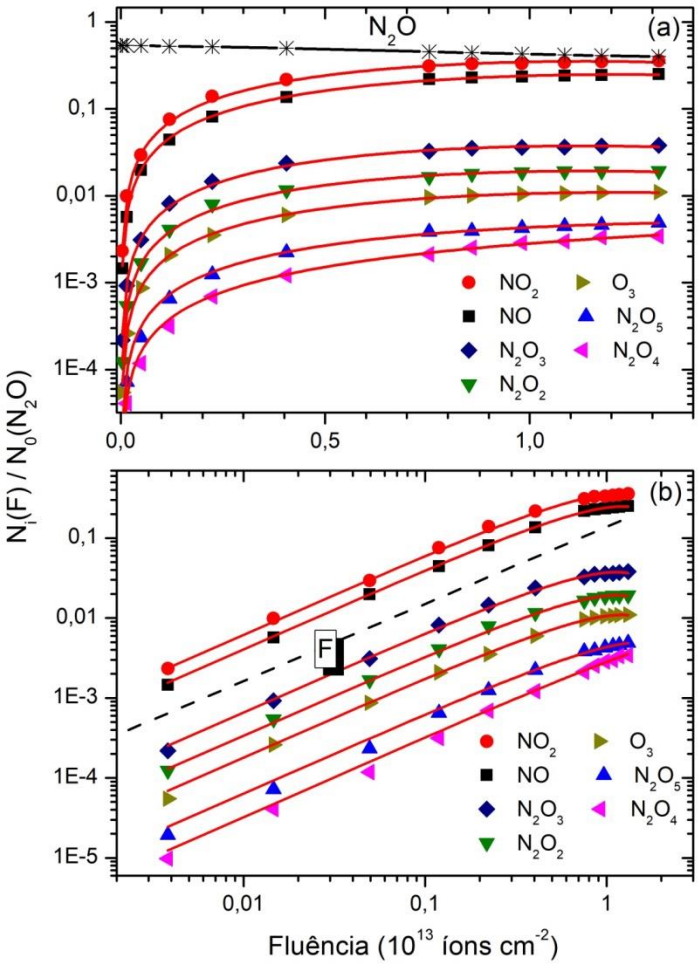


Figura 14: Evolução da razão entre a densidade de coluna das espécies filhas com a densidade de coluna inicial do precursor com a fluência. As linhas contínuas representam os fittings gerados pela equação 4.5. (a) Banda ν_1 da molécula precursora e suas espécies filhas; a escala semilog mostra claramente o nivelamento das bandas no regime de altas fluências. (b) bandas das espécies filhas em escala log-log para expressar a dependência linear com F no regime de baixas fluências.
FONTE: ALMEIDA, PILLING, *et al.*, 2014

Das irradiações de N_2O na fase sólida, os mesmos produtos foram obsevados, seja na irradiação por íons (neste trabalho e (DE BARROS, DA SILVEIRA, *et al.*, 2016a)) ou na irradiação por elétrons (SIVARAMAN, PTASINSKA, *et al.*, 2008). Íons de alta energia são capazes de produzir as espécies filhas com grande seção de choque, evidenciando o fato de que a irradiação com análogos de raios cósmicos pode induzir efeitos físico-químicos em gelos astrofísicos mais eficientemente quando comparados a outras fontes de ionização como elétrons energéticos, UV e raios-X (SIEGER,

SIMPSON e ORLANDO, 1998; SEPERUELO DUARTE, DOMARACKA, *et al.*, 2010; DE BARROS, DOMARACKA, *et al.*, 2011b).

4.3 Conclusões

A partir dos resultados apresentados na Seção 4.3, pode-se chegar as seguintes conclusões:

● Após o impacto do feixe de íons de 1,5 MeV N^+ em um gelo puro de N_2O a 11 K, ozônio e todos os outros seis óxidos estáveis de N_xO_y (x = 1 - 2 e y = 1 - 5) são produzidos como consequência da radiólise do N_2O;

● O óxido de nitrogênio mais abundante gerado é o NO_2, seguido pelo NO, N_2O_3, N_2O_2, O_3, N_2O_4 e N_2O_5;

● A dependência da evolução da absorbância do infravermelho na fluência do feixe é decomposta em dois componentes: um devido à compactação do gelo e outro devido à radiólise; consequentemente, os valores das seções de choque de compactação (σ_c) e de destruição (σ_d) são determinados. Para essas medidas, sete bandas do N_2O foram analisadas de forma independente; todos eles produzem valores de σ_d muito próximos de $0{,}25 \times 10^{-13}$ cm^2. Entretanto, os valores de σ_c obtidos estão compreendidos em uma faixa entre 1,9 e $6{,}8 \times 10^{-13}$ cm^2, indicando que a compactação do gelo afeta diferentemente a absorbância de bandas distintas;

● As seções de choque de formação ($\sigma_{f,i}$) e de destruição, ($\sigma_{d,i}$) das moléculas derivadas produzidas pela radiólise do N_2O na fase sólida são determinadas. As medições mostraram que as densidades colunares de todos os produtos aumentam linearmente no regime de baixas fluências, revelando que todas elas podem ser formadas por um único impacto de íons na matriz de gelo; isso sugere que não ocorram reações adicionais entre os compostos recém-formados.

5 RADIÓLISE EM GELO DE N_2O:CO_2 POR ÍONS PESADOS: SIMULAÇÃO DE EFEITOS DE RAIOS CÓSMICOS

O presente trabalho é parte de um projeto de colaboração iniciado em 2007 entre a PUC-Rio e a *Université de Caen-Basse Normandie* para estudar os efeitos da irradiação de gelos de interesse astrofísico por íons pesados e rápidos. Em uma primeira série de experimentos, foram selecionados gelos puros constituídos de moléculas simples e abundantes no espaço: N_2O e CO_2. Este Capítulo é baseado na publicação de Pereira (PEREIRA, BARROS, *et al.*, 2018).

O dióxido de carbono (CO_2) e o óxido nitroso (N_2O) são moléculas voláteis encontradas no Sistema Solar e no meio interestelar. Assim, espera-se que ambas as espécies moleculares possam se congelar nos grãos de poeira e na superfície dos corpos do Sistema Solar e serem expostos a radiação cósmica. Partindo dessa premissa e visando dar continuidade aos estududos laboratoriais da radiólise em moléculas portadoras de N-O no espaço, este Capítulo tem como objetivo obter uma análise dos efeitos da irradiação de íons em uma mistura de gelo de N_2O:CO_2 (1:2), a 11 K, quando a mistura é irradiada por 90 MeV $^{136}Xe^{23+}$. Os íons de xenônio não são constituintes comuns dos raios cósmicos, mas podem ser empregado como um feixe eficiente induzir radiólise (SEPERUELO DUARTE, DOMARACKA, *et al.*, 2010; MEJIA, BORDALO, *et al.*, 2013).

5.1 Procedimento Experimental

Esse experimento foi realizado no laboratório CIMAP, que opera junto ao acelerador GANIL. Foram utilizadas moléculas de N_2O e CO_2 em uma mistura (N_2O:CO_2), na proporção 1:2. Esta mistura foi condensada a 11 K e irradiada por um feixe de íons pesados de xenônio ($^{136}Xe^{23+}$), com energia de 90 MeV (0,66 MeV u^{-1}). A amostra foi exposta ao feixe iônico ao longo de 10 períodos de irradiação, totalizando ao final a fluência de 2,2 x 10^{12} íons cm^{-2}.

A mistura de N_2O: CO_2 foi condensada em substrato KBr na câmara de alto vácuo, a 10^{-8} mbar, resfriada por ciclo fechado criostato de hélio. Um espectrosctrômetro de infravermelho (FTIR), Nicolet (Magna 550), foi utilizado para analisar a evolução química em função da fluência, cobrindo a região 4000-600 cm^{-1} com resolução de 1 cm^{-1}.

Para a transformação da absorbância, S (medida da área da banda, em moléculas cm^{-1}, da inésima banda (i) observada no espectro IR), em densidades colunares, *N* (em moléculas cm^{-2}), foi utilizada a Equação (2.5). Em geral, *S* e A_v são quantidades que variam com a fluência do feixe (*F*).

Da mesma forma que no caso do gelo de N_2O puro, a espessura (*L*) da amostra foi determinada pela Equação (2.7) e N_0 pela Equação (2.6). A massa molar M para ambas as moléculas, N_2O e CO_2 foi igual a 44 g mol^{-1} e a densidade de massa das substâncias (N_2O e CO_2) puras, na fase sólida, são 1,17 g cm^{-3} (FULVIO, SIVARAMAN, *et al.*, 2009) e 0,98g cm^{-3} (LUNA, SATORRE, *et al.*, 2012), respectivamente. As densidades colunares iniciais de cada precursor (N_0) foram determinadas pela Equação (2.5), na qual duas bandas de cada precursor foram utilizadas como referência: Para o N_2O, foram utilizadas as bandas $\nu_1 + \nu_3$ (3516 cm^{-1}) e ν_3 (2245 cm^{-1}), e para o CO_2 as bandas $\nu_1 + \nu_3$ (3708 cm^{-1}) e ν_3 (2344 cm^{-1}). Para estimar a espessura da amostra foi utilizada a média entre os valores de N_0 das duas bandas de referência de cada molécula: $N_0 = (1{,}5 \pm 0{,}1) \times 10^{17}$ moléculas cm^{-1} para o N_2O e $N_0 = (3{,}4 \pm 0{,}2) \times 10^{17}$ moléculas cm^{-1} para o C_2O. Com base nestes cálculos, a razão molecular inicial medida CO_2/N_2O na mistura é igual a 2,3. Utilizando-se desses valores na Equação (2.7), foi estimado o valor para a espessura total de gelo de $L \sim 0{,}23$ μm.

Os *Stopping powers* eletrônicos e nucleares para 90 MeV $^{136}Xe^{23+}$, determinados teoricamente pelo software TRIM (ZIEGLER, ZIEGLER e BIERSACK, 2010) na mistura do gelo N_2O:CO_2 (1:2), foram: $S_e = 8{,}80 \times 10^3$ keV μm^{-1} e $S_n = 6{,}28 \times 10^1$ keV μm^{-1}, respectivamente. A profundidade de penetração do feixe iônico também é determinada pelo software SRIM, cujo o valor foi ~ 19,3 μm. Esse comprimento é aproximadamente duas ordens de grandeza maior que a espessura da amostra de gelo,

indicando que a grande maioria dos íons de Xe incidentes atravessa o alvo de gelo com velocidades não muito inferiores às do impacto.

5.2 Resultados e Discussões

5.2.1 Bandas no IR das moléculas precursoras

A Figura 15 representa o espectro IR da amostra virgem (F = 0) na faixa espectral de 4000 a 600 cm^{-1}. Este resultado é comparado na Figura 15(a) com o espectro obtido após irradiação da mistura de gelo a fluência de 1 x 10^{12} íons cm^{-2}. A diminuição das moléculas precursoras é claramente observada na Figura 15(b), e a aparência das espécies filhas (produto) é mais bem vista no zoom apresentado na Figura 15(c).

A Tabela 5 apresenta as características espectroscópicas das bandas observadas no gelo não irradiado e atribuídas às duas moléculas precursoras. Os dados incluem as atribuições de vibração, o número de onda e a força de banda (A_v) de cada banda. As bandas apresentadas em negrito foram consideradas bandas de referência para a análise desenvolvida a seguir. A Figura 16 mostra as formas das principais bandas dos precursores evoluindo ao longo da irradiação; como pode ser visto, não é notado nenhum deslocamento horizontal (*shift*) das bandas. A Figura 17 mostra a dependência da absorbância dos precursores pela fluência do feixe: eles coincidem relativamente bem uns com os outros quando normalizados a 1,0 × 10^{11} íons cm^{-2}.

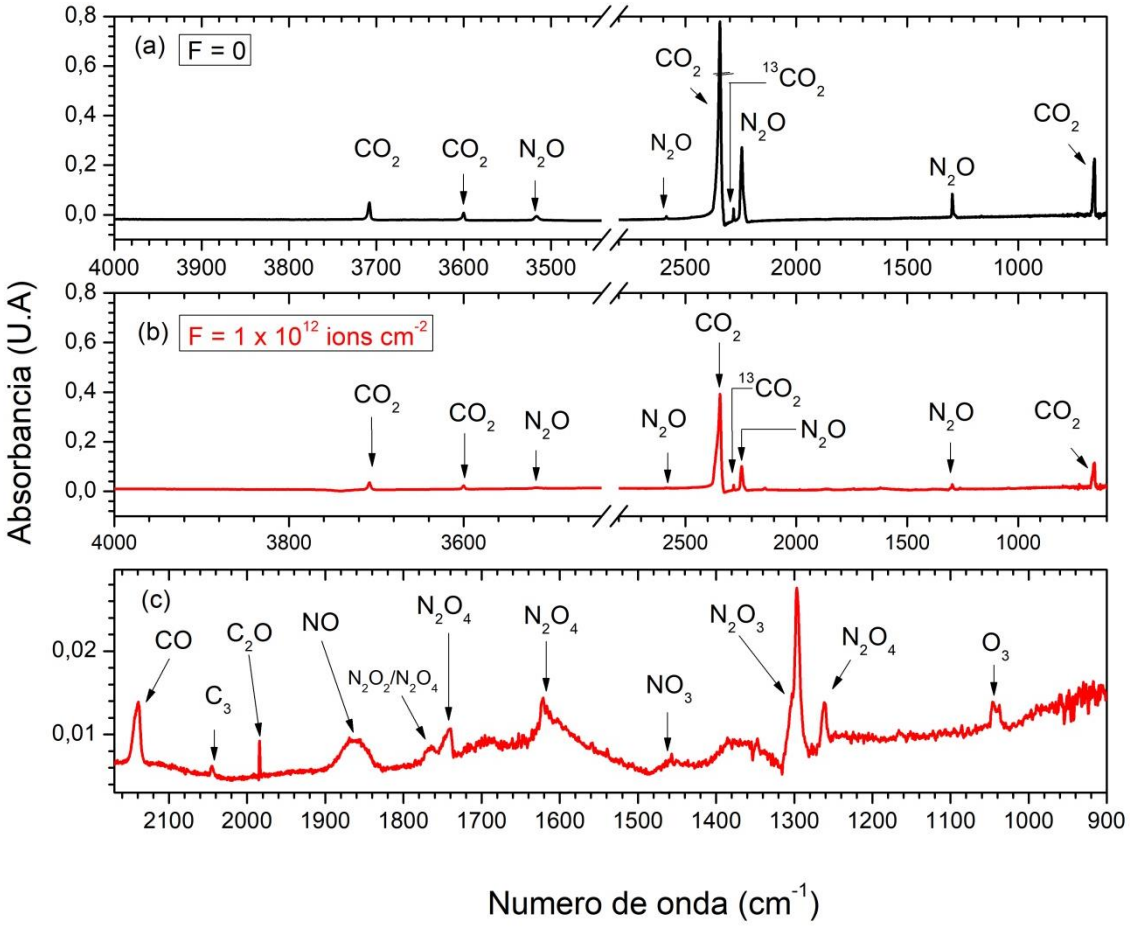


Figura 15: Espectros em IR mostrando efeitos de radiólise sobre o gelo de N_2O:CO_2: (a) espectro da mistura de gelo não irradiado de 4000 a 600 cm^{-1}; (b) espectro após 1,0 × 10^{12} íons cm^{-2}; e (c) zoom do espectro (b), na faixa espectral de 2170 a 900 cm^{-1}. * um artafato do experimento.
FONTE: PEREIRA, BARROS, *et al.*, 2018

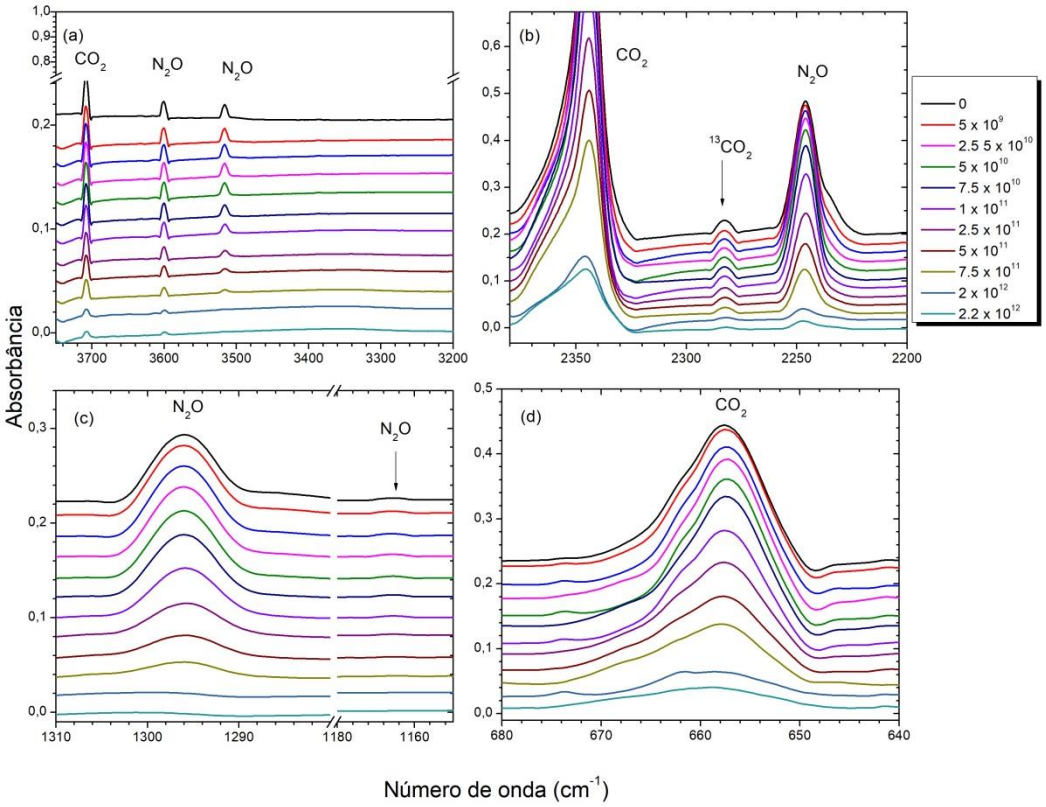


Figura 16: Espectros experimentais de infravermelho obtidos para o gelo de N_2O:CO_2 a 11 K durante a irradiação (fluências de 0 a 2,2 × 10^{12} íons cm^{-2}). Em (a) faixa de 3750 a 3200 cm^{-1}, (b) faixa de 2330 a 2200 cm^{-1}, (c) faixa de 1310 a 1150 cm^{-1} e (d) faixa de 680 a 640 cm^{-1}. A banda de água em 3300 cm^{-1} não foi observada no experimento.
FONTE: PEREIRA, BARROS, *et al.*, 2018

É esperado que os gelos formados no espaço tenham estrutura porosa no início da sua formação. A evolução da densidade da coluna com a irradiação mostrada na Figura 18 não exibe um comportamento que revele a compactação. Com isso, pode-se concluir que a amostra não sofre a radiólise simultaneamente com a compactação: provavelmente a compactação completou seu processo rapidamente no início da irradiação e não pôde ser observado.

Utilizando a Equação (2.5) para a determinação das densidades de coluna, para ambos os precursores, e também assumindo a variação de $A_v(F)$ seja insignificante ao longo da irradiação, a curva da densidade de coluna com a fluência é bem representada pela Equação (2.10). Para este trabalho, duas bandas de cada precursor (mostradas na Tabela 5) foram selecionadas como referência, como dito anteriormente, o valor médio destas bandas foi utilizado para a determinação do valor N_0. As evoluções $N(F)$ para as

duas bandas de referência do N_2O e do CO_2, com seus respectivos fittings dados pela pela Equação (2.10), são apresentados na Figura 18. Os valores médios de σ_d e N_0 para cada espécie molecular precursora são então determinados e apresentados na Tabela 6.

A Figura 19 apresenta a evolução da razão de densidade da coluna entre N_2O e CO_2 ($N(N_2O)/N(CO_2)$. Esses dados mostram que o N_2O é destruído mais rápidamente que o CO_2 ao longo do experimento; em particular, a razão da concentração N_2O:CO_2 ao final da irradiação é cerca de 1:8, isto é, 4 vezes menor que a concentração inicial (1:2).

Tabela 5: Características das bandas em IR para a mistura de gelo N_2O:CO_2 a 11 K: assinatura de banda, número de onda e A-value para o gelo não irradiado ($A_v(0)$). Os dados em negrito correspondem às duas bandas de referência para cada precursor.

Moléculas	Modo de vib.	Núm de onda (Este trabalho) (cm^{-1})	Núm. de onda (Literatura) (cm^{-1})	Força de banda (A_v) (10^{-18} cm moléc.$^{-1}$)
CO_2	$\nu_1 + \nu_3$	**3708**	**3708**	**1.4**[a]
CO_2	$2\nu_2 + \nu_3$	3600	3600	0.45[a]
N_2O	$\nu_1 + \nu_3$	**3516**	**3509**	**1.9**[b]
N_2O	$2\nu_1$	2585	2581	1.5[c]
N_2O	$\nu_1 + 2\nu_2$	2471	2468	**2.7**[b]
CO_2	ν_3	**2344**	**2343**	**76.0**[a]
$^{13}CO_2$	ν_3	2282	2283	78.0[a]
N_2O	ν_3	**2245**	**2240**	**56.9**[c]
N_2O	ν_1	1296	1295	10.7[c]
N_2O	$2\nu_2$	1165	1165	0.32[b]
CO_2	ν_2	655	660	11.0[a]

[a] (GERAKINES, SCHUTTE, *et al.*, 1995), [b] (DE BARROS, DA SILVEIRA, *et al.*, 2016a), [c] (FULVIO, SIVARAMAN, *et al.*, 2009)

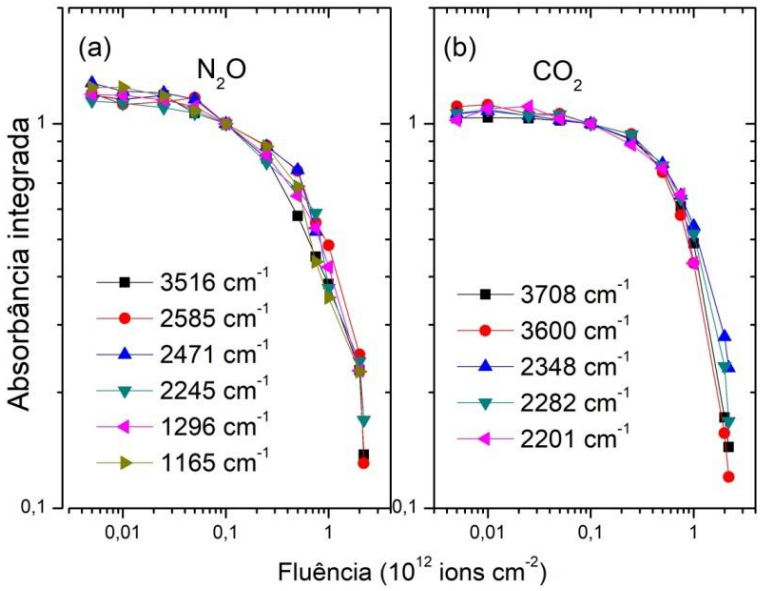


Figura 17: Dependência da absorção das moléculas precursoras pela fluência do feixe. (a) bandas do N_2O; e (b) do CO_2. Para todas as bandas, os dados foram normalizados a $1{,}0 \times 10^{11}$ íons cm^{-2}.
FONTE: PEREIRA, BARROS, *et al.*, 2018

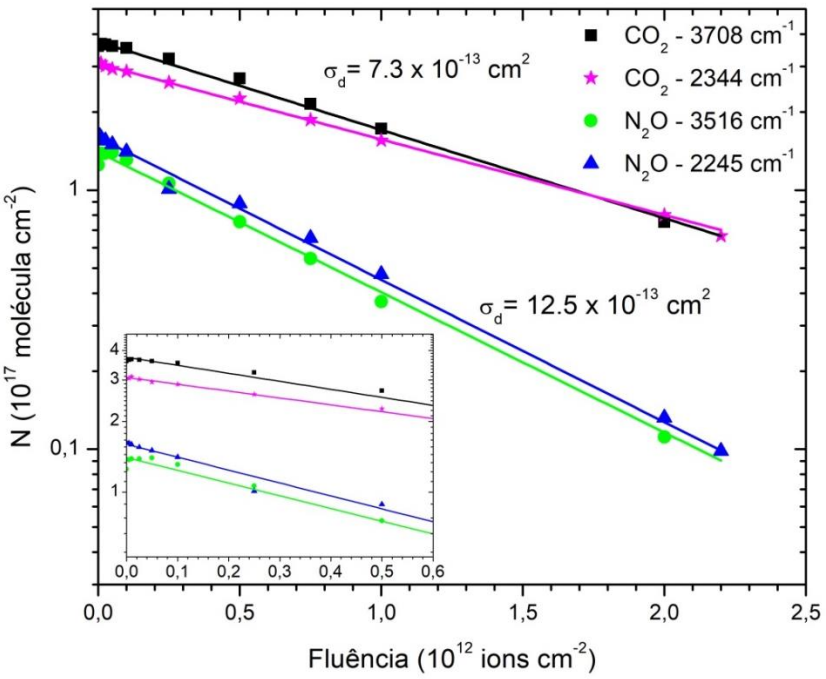


Figura 18: Dependência das densidades de coluna das bandas do N_2O e do CO_2 pela fluência do feixe. Dos dois fittings realizados pela Equação (2.10) (linhas contínuas), a seção de choque de destruição média (σ_d) para cada precursor foi determinada. O gráfico *inset* mostra a evolução de N no início da irradiação.
FONTE: PEREIRA, BARROS, *et al.*, 2018

Tabela 6: Seção de choque de destruição (σ_d), densidade de coluna inicial (N_0) e A_v dos precursores N_2O e CO_2. Duas bandas de referência por espécie precursora são empregadas na determinação de média σ_d e N_0.

Precursor	Banda de referência (cm^{-1})	σ_d (10^{-13} cm^2)	N_0 (10^{17} moléc. cm^{-2})	Força de banda (A_v) (10^{-18} cm moléc.$^{-1}$)
N_2O	3516	12.4	1.4	1.9[a]
N_2O	2245	12.6	1.6	56.9[b]
N_2O média	-	12.5*	1.5	-
CO_2	3708	7.8	3.7	1.4[c]
CO_2	2344	6.7	3.1	76.0[d]
CO_2 média	-	7.3*	3.4	-

[a] (DE BARROS, DA SILVEIRA, *et al.*, 2016a), (DE BARROS, DOMARACKA, *et al.*, 2011b); [b] (FULVIO, SIVARAMAN, *et al.*, 2009); [c] (GERAKINES, SCHUTTE, *et al.*, 1995); [d] (YAMADA e PERSON, 1964); *Valores de σ_d adotados para a determinação da densidade de coluna das espécies filhas.

5.2.2 Contaminantes

Uma descrição detalhada dos contaminantes geralmente presentes neste sistema de análise particular foi realizada por (DE BARROS, MEJIA, *et al.*, 2015). A inspeção do espectro de IR apresentado na Figura 16(a) não revela contaminação por H_2O, uma vez que a sua banda principal a 3200 cm^{-1} não foi observada no gelo não irradiado ou durante a irradiação iônica. A ausência de água também sugere nenhuma contaminação por N_2 e O_2 na superfície da amostra, o que por sua vez indica a existência de pulverização catódica durante a irradiação.

5.2.3 Bandas em IR das espécies filhas

Não foram observadas linhas IR de novos compostos na região espectral compreendida entre 4500 e 2200 cm^{-1}; as bandas das espécies filhas foram observadas em sua totalidade na região espectral entre 2200 e 1000 cm^{-1}. Como exemplo, a Figura 15(c) destaca as novas bandas que aparecem após a irradiação. Todas as bandas em IR atribuídas a espécies-filha estão listadas na Tabela 7.

Para analisar a evolução das características das espécies observadas ao longo da irradiação, algumas faixas espectrais selecionadas são apresentadas na Figura 20. Observa-se que somente a espécie filha NO (1869 cm^{-1}) apresenta deslocamento de número de onda (*shift*) ao longo da irradiação (Figura 20(a)).

As densidades colunares dos produtos também são determinadas pela Equação (2.5), com os respectivos A_v listados na Tabela 7. A Figura 21 compara o comportamento decrescente de ambas as moléculas precursoras (N_2O na Figura 21(a) e CO_2 na Figura 21(b)) com a evolução de suas espécies filhas, ao longo da fluência do feixe.

A evolução das densidades de coluna de cada espécie filha se comporta de acordo com a Equação (2.14), Na qual as seções de choque de destruição e formação ($\sigma_{d,i}$ e $\sigma_{f,i}$) são extraídas. As quantidades σ_d e N_0 foram obtidas anteriormente (ver Tabela 6). A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para todas as espécies filhas, fittadas pela Equação (2.14) e a Figura 22 mostra a evolução da relação ($N_i(F)/N_0$) com a fluência do feixe; as linhas contínuas correspondem aos fittings realizados através da Equação (2.14).

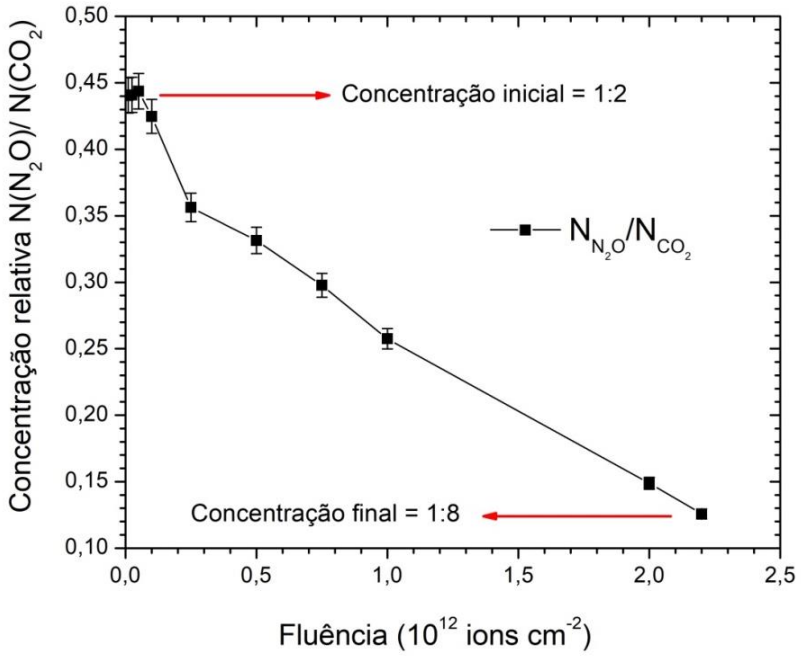


Figura 19: Concentrações relativas da mistura de gelo ao longo da fluência: a concentração final de N_2O é 4 vezes menor do que de CO_2ao final do experimento.
FONTE: PEREIRA, BARROS, *et al.*, 2018

A Tabela 8 apresenta dois valores distintos encontrados para a molécula O_3: uma vez que o precursor que a formou não é conhecido, os valores da seção de choque do O_3 foram calculados para os dois precursores de forma integral e independentemente uns

dos outros, utilizando a Equação (2.14). O valores $\sigma_{d,i}$ para O_3, quando formado 100% pelo N_2O, é igual a $10,5 \times 10^{-13}$ cm^2 e, quando formado 100% pelo CO_2, é igual a $16,9 \times 10^{-13}$ cm^2. Independentemente da proporção correta de precursores na formação de O_3, seu $\sigma_{d,i}$ deve estar compreendido entre esses dois valores.

Tabela 7: Características das bandas em IR para as espécies filha observadas: assinatura, posição de número de onda, comprimentos de onda e A_v.

Molécula	Modo de vib.	Núm de onda (cm^{-1})	Comp. de onda (μm)	Núm de onda (literatura) (cm^{-1})	A_v (10^{-18} cm molécula^{-1})
CO	ν_1	2138	4,7	2139[a]	11,0[a]
C_3	ν_3	2045	4,9	2040[b]	10,0[b]
C_2O	ν_1	1988	5,0	1989[c]	24,0[c]
NO	ν_1	1848 → 1869*	5,3	1869[d]	4,5[b]
N_2O_4	ν_9	1741	5,7	1741[e]	5,0[e]
N_2O_2 / N_2O_4	ν_5	1765	5,7	1764[c]	-
N_2O_4	ν_2	1621	6,1	1628[c]	59,5[c]
NO_3	ν_1	1460	6,8	1471[g]	7,6[g]
N_2O_3	ν_1/ ν_3	1305	7,6	1303[g]	46,3[g]
N_2O_4	ν_{11}	1260	7,9	1262[f]	85,0[f]
O_3	ν_1	1037	9,6	1040[g]	14,0[g]

[a] (PALUMBO e STRAZZULLA, 1993); [b] (SICILIA, IOPPOLO, *et al.*, 2012); [c] (JAMIESON, MEBEL e KAISER, 2006); [d] (FATELEY, BENT e CRAWFORD JR, 1959); [e] (FULVIO, SIVARAMAN, *et al.*, 2009); [f] (GERAKINES e MOORE, 2001); [g] (JAMIESON, BENNET, *et al.*, 2005). *A seta significa o *Blueshift* da banda NO.

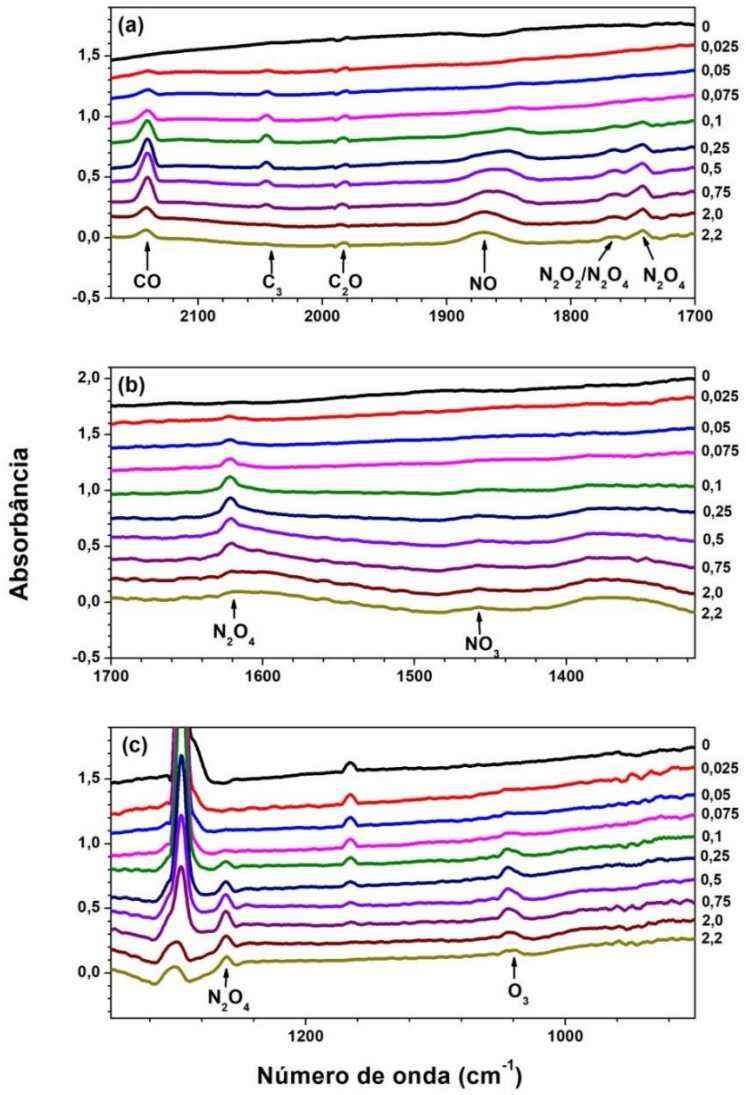


Figura 20: Espectro em IR obtido para a mistura de gelo N_2O:CO_2 a 11 K durante a irradiação (fluências de 0 a 2,2 × 10^{12} íons cm^{-2}). A evolução das espécies filhas é apresentada em: (a) faixa espectral de 2300 a 1700 cm^{-1}, (b) faixa de 1700 a 1315 cm^{-1} e (c) faixa de 1315 a 900 cm^{-1}.
FONTE: PEREIRA, BARROS, *et al.*, 2018

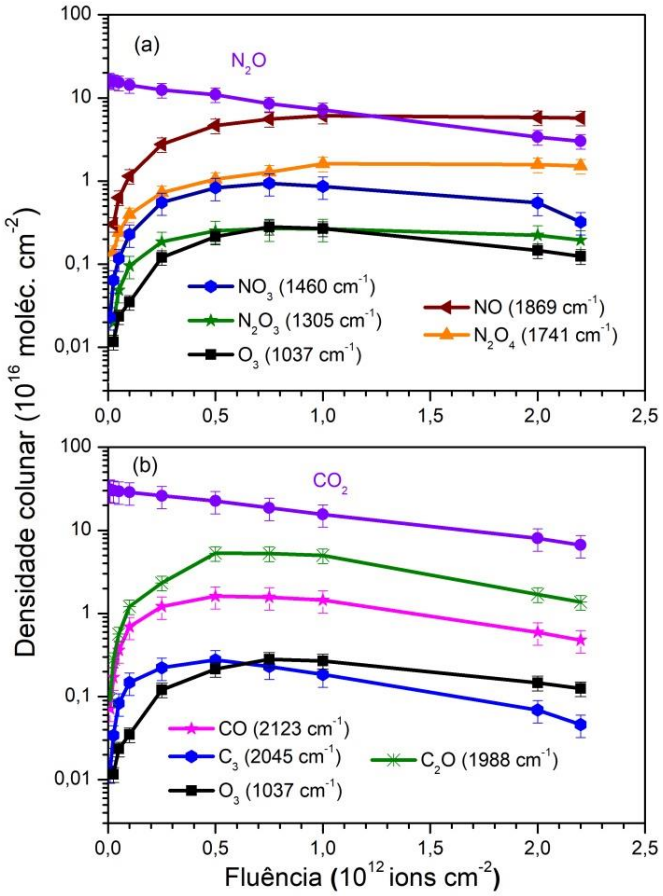


Figura 21: Evolução das densidades de coluna das moléculas precursoras e filhas. (a) para N_2O e seus produtos (b) para CO_2 e seus produtos. As linhas sólidas são guias para os olhos.
FONTE: PEREIRA, BARROS, *et al.*, 2018

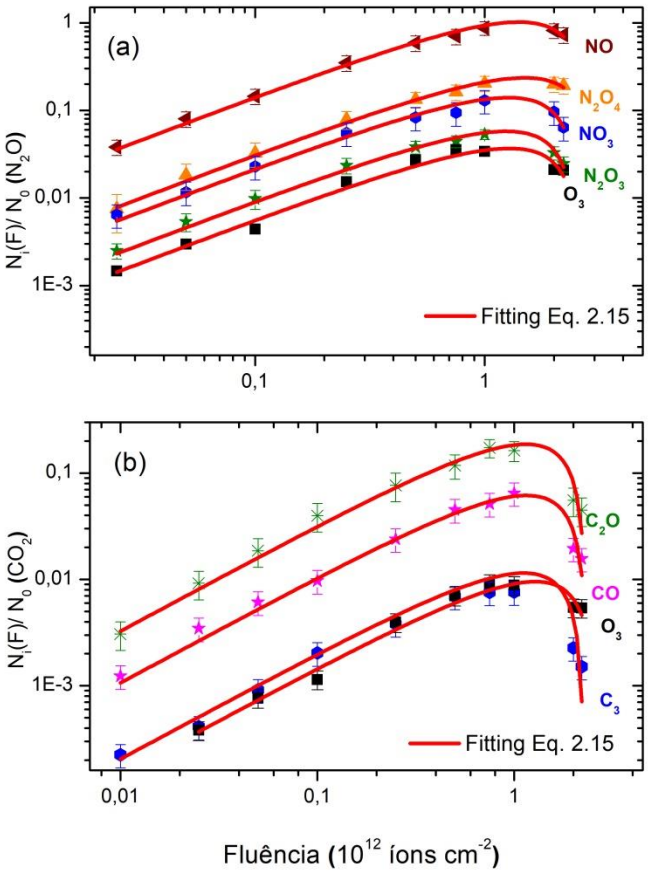


Figura 22: Evolução das densidades de coluna de espécies filhas produzidas pela radiólise de N_2O:CO_2. As curvas sólidas são os fittings realizados através da Equação (2.14). Os dados foram normalizados para N_0 e exibidos em escala log-log para enfatizar seu comportamento linear em baixas fluências. (a) Para espécies filhas N_2O e (b) para espécies filha CO_2.
FONTE: PEREIRA, BARROS, *et al.*, 2018

Tabela 8: Características das espécies filhas formadas na radiólise de N2O:CO2.

Espécie	Núm de onda (cm^{-1})	A_v (10^{-18} cm moléc.$^{-1}$)	$\sigma_{f,i}$ (10^{-13} cm^2)	$\sigma_{d,i}$ (10^{-13} cm^2)
NO	1869	4,5	9,0	3,9
N_2O_4	1741	5,0	2,9	8,4
NO_3	1460	7,6	2,1	13,1
N_2O_3	1305	46,3	2,2	3,1
O_3*	1037	14,0	0,5	10,5
Espécie	**Núm de onda (cm^{-1})**	**A_v (10^{-18} cm moléc.$^{-1}$)**	**$\sigma_{f,i}$ (10^{-13} cm^2)**	**$\sigma_{d,i}$ (10^{-13} cm^2)**
CO	2138	11,0	2,5	35,6
C_3	2045	10,0	0,6	57,2
C_2O	1988	24,0	5,8	25,4
O_3**	1037	14,0	0,2	16,9

***Valores obtidos sob hipótese de que O_3 seja formado 100% por N_2O; **Valores obtidos sob hipótese de que O_3 seja formado 100% por CO_2.**

5.2.4 Radiólise de espécies primárias

Assumindo que o processo de radiólise ocorre efetivamente como descrito no Capítulo 2 e restringindo a discussão atual às energias de excitação, os canais de dissociação das moléculas mais prováveis são: (i) a excitação da molécula primária, inicialmente neutra, gera a dissociação desta em dois fragmentos neutros; (ii) a molécula primária é um cátion instável ionizado isoladamente que se dissocia em um cátion e um fragmento neutro; e (iii) um elétron secundário é capturado por uma molécula que se dissocia em um ânion e uma molécula neutra. As energias de dissociação podem ser usadas como um procedimento para classificar os canais de dissociação preferenciais. As energias de dissociação relevantes para o sistema N_2O + CO_2 estão resumidas na Tabela 9.

Considerando as moléculas do precursor neutras excitadas, as seguintes conclusões podem ser deduzidas desta análise:

(i) a dissociação do N_2O possui maior probabilidade de ocorrência quando comparada com a dissociação do CO_2;

(ii) a dissociação de N_2O em N_2 + O é preferível a NO + N. No entanto, os dois processos são energeticamente competitivos;

(iii) se N_2 é formado, esta molécula é muito estável (ligação tripla);

(iv) a dissociação de CO_2 em CO + O é mais provável que em C + O_2;

(v) se o CO é formado, esta molécula é muito estável (ligação tripla);

(vi) dissociações de CO_2 e N_2O fornecem oxigênio atômico (ativo) no gelo;

(vii) a produção de átomos de carbono livres requer mais energia do que a dos átomos de nitrogênio livres;

(viii) A ionização de NO_2 é mais provável do que a ionização de CO_2.

Em relação às moléculas e fragmentos primários ionizados, deduzimos que:

(i) a dissociação de CO_2^+ é muito mais provável do que a dissociação de N_2O^+;

(ii) as dissociações de CO_2^+ em CO + O^+ e em CO^+ + O são competitivas;

(iii) a dissociação de CO^+ é muito mais provável que a dissociação de CO;

(iv) a dissociação de N_2O^+ em $NO^+ + N$ é mais provável do que em $N_2^+ + O$;

(v) dissociações de N_2^+ e NO^+ são improváveis, pois ambas as espécies são muito estáveis.

Dos resultados experimentais apresentados na Tabela 6, segue-se que a seção de choque de destruição do N_2O é 3 vezes maior que a do CO_2.

Com base nos dados da Tabela 9, a taxa de destruição mais rápida das moléculas de N_2O pode ser interpretada a partir do fato de que a molécula de N_2O possui uma única ligação N-O, enquanto o CO_2 possui duas ligações duplas (O = C = O). Em outras palavras, a dissociação CO_2 - → CO + O precisa de 7,59 eV para ocorrer, enquanto N_2O - → N_2 + O requer apenas 1,67 eV (PARKES, KEYSER e KAUFMAN, 1967).

Tabela 9: Energias de dissociação e de ionização dos precursores e produtos de CO_2 e N_2O

	Processo	Energia (eV)
Dissociação do precursor neutro	$N_2O^* \rightarrow N_2 + O$	1.67[a]
	$N_2O^* \rightarrow NO + N$	4.90[b]
	$CO_2^* \rightarrow CO + O$	7.59[c]
	$CO_2^* \rightarrow C + O_2$	11.44[c]
Ionização do precursor	$N_2O \rightarrow N_2O^+$	12.89[c]
	$CO_2 \rightarrow CO_2^+$	13.78[c]
Dissociação dos produtos	$NO^* \rightarrow N + O$	2.07[c]
	$O_2^* \rightarrow O + O$	5.07[c]
	$N_2^* \rightarrow N + N$	10.36[c]
	$CO^* \rightarrow C + O$	11.10[c]
Ionização dos produtos	$NO \rightarrow NO^+$	9.26[c]
	$C \rightarrow C^+$	11.25[c]
	$O_2 \rightarrow O_2^+$	12.07[c]
	$O \rightarrow O^+$	13.62[c]
	$CO \rightarrow CO^+$	14.01[c]
	$N \rightarrow N^+$	14.53[c]
	$N_2 \rightarrow N_2^+$	15.58[c]
Dissociação dos precursores ionizados	$CO_2^{+*} \rightarrow CO + O^+$	7.79[c]
	$N_2O^{+*} \rightarrow NO^+ + N$	16.50[c]
	$N_2O^{+*} \rightarrow N_2^+ + O$	18.11[c]
Dissociação dos produtos ionizados	$CO^{+*} \rightarrow C^+ + O$	7.80[c]
	$O_2^{+*} \rightarrow O^+ + O$	18.73[c]
	$NO^{+*} \rightarrow N + O^+$	20.00[c]
	$N_2^{+*} \rightarrow N^+ + N$	20.00[c]

[a] (PARKES, KEYSER e KAUFMAN, 1967), [b] (REUBEN e LINNETT, 1959), [c] (LINSTROM e MALLARD, 2001)

Além disso, o projétil gera elétrons secundários dentro do alvo; se forem capturados por moléculas de N_2O vizinhas, a reação N_2O - N_2 + O^- é desencadeada, aumentando a concentração de N_2O e entregando mais moléculas de N_2 ao redor da trilha do projétil (XIA, WU, *et al.*, 2012). As distintas taxas de destruição podem ser confirmadas pela análise da concentração relativa de mistura de gelo apresentada na Figura 19, onde a concentração da mistura de gelo no final da irradiação é 4 vezes menor do que a concentração inicial.

5.2.5 Radiólise e formação das espécies filhas

Na Figura 22, pode-se observar que as densidades de coluna de todas as espécies produzidas aumentam linearmente no regime de baixa fluência (até F $\sim 5{,}0 \times 10^{11}$ íons cm^{-1}). De fato, no início da irradiação, as trilhas geradas pelo projétil em geral não se sobrepõem. Com isso, os compostos observados no regime de baixas fluências são produtos diretos da dissociação da molécula primária e das reações químicas entre as espécies do produto, que ocorrem apenas dentro das trilhas do projétil. As densidades de coluna dos produtos atingem um valor máximo por duas razões: a diminuição das densidades de coluna dos precursores com o aumento da fluência e também pelo aumento da taxa de destruição das espécies filhas.

A Equação (2.14) prevê que o ponto máximo das densidades de coluna (*Ni(F)*) dos produtos deve ocorrer para todas as espécies em $F_{max} \sim 1/\sigma_d$. Usando as seções de choque apresentadas na Tabela 8, percebe-se que F_{max} é aproximadamente 2×10^{12} íons cm^{-2}. Este é, de fato, o valor de fluência observado para os dados exibidos nas Figura 22(a) e (b). A Tabela 8 também mostra que os valores de $\sigma_{d,i}$ dos produtos de CO_2 são quase uma ordem de grandeza superiores aos das espécies de N_2O. Esta característica é verificada na Figura 21(b), que mostra as densidades colunares dos produtos do CO_2. Duas possíveis explicações para a destruição mais rápida das moléculas de carbono são: (a) a disponibilidade relativamente baixa de átomos de carbono livres na mistura de gelo e (b) que, após ionização, os íons NO^+ possuem uma barreira de dissociação muito maior (20 eV) que os íons CO^+ (7,8 eV), conforme apresentado na Tabela 9.

Tendo em vista que o número total de cada espécie atômica deve ser preservado na radiólise, a soma de todas as seções de choque de formação dos produtos

relacionadas $\sigma_{f,i}$ não deve exceder a secção de choque de destruição de moléculas (DE BARROS, DA SILVEIRA, *et al.*, 2016a; DE BARROS, SILVEIRA, *et al.*, 2016b). Em outras palavras, durante toda a irradiação, o número de átomos de N, C e O existentes nas moléculas dos produtos não pode exceder os contidos nas moléculas primárias dissociadas. Este fato pode ser verificado pela análise do *budget* atômico (BENNETT, JAMIESON, *et al.*, 2006; DE BARROS, BORDALO, *et al.*, 2011a), na qual o número total de átomos rearranjados durante a irradiação deve ser conservado.

A Tabela 10 apresenta o *budget* atômico para a medição atual, onde pode ser observado que a porcentagem de densidade de coluna da espécie de produto não excede a das moléculas primárias carbono e oxigênio. Comparando o comportamento da densidade de coluna das moléculas primárias (N_0 - N) e dos produtos (N_i), ao longo da irradiação, verifica-se também que a densidade de coluna dos produtos não excede as das moléculas primárias. A partir dos dados do carbono apresentados na Tabela 10, pode-se observar que, ao final da irradiação, a densidade de coluna do carbono para todas as espécies de produtos, apresenta apenas 2 % da densidade de coluna destruída do CO_2. A razão para tal discrepância não é clara, mas deve estar relacionada ao fato de que as densidades das colunas das espécies observadas em C alcançam um máximo e depois diminuem com fluência (Figura 22(b)).

Possíveis explicações são:

(i) produção de C e C_2 - estas espécies não podem ser observadas, uma vez que não são ativas por IR;

(ii) produção de C_3 - esta espécie é caracterizada por uma pequena faixa a 2045 cm^{-1}, na qual coincide com a faixa do CO_3, a 2044 cm^{-1};

(iii) a reconstituição de CO_2 a partir de CO + CO ou de C + CO;

(iv) sublimação de CO próximo ao local de impacto do projétil (o gelo de CO sublima a 27 K para altas pressões de vácuo (PONCIANO, MARTINEZ, *et al.*, 2008));

(v) o A_v aqui considerado para a banda CO não é adequado, porque foi determinado para os gelos CO ou CO + H_2O puros (e não para o CO imerso numa matriz N_2O + CO_2); este ponto também é pertinente para o cálculo da seção de choque de formação de CO, que é dependente do Av.

Existe uma pequena discrepância em relação aos dados de nitrogênio: no final da irradiação, a soma das densidades das colunas de nitrogênio devido às espécies de produtos representa 32 por cento da densidade da coluna de nitrogênio resultante da destruição do N_2O. Mais uma vez, uma possível explicação é a produção de N e N_2 - a última espécie possui atividade de IR muito baixa no gelo. Outra explicação é a difusão do N próximo à trilha em direção à superfície do gelo e a dessorção de N_2 ao redor do local do impacto (o gelo N_2 sublima a 37 K) (PONCIANO, MARTINEZ, *et al.*, 2006).

Tabela 10: *Budget* atômico do nitrogênio, carbono e oxigênio para moléculas precursoras e seus produtos: variação de densidade de coluna atômica ($\Delta N = N_f - N_0$, em 10^{16}molec. cm^{-2}) e rendimento atômico (número de átomos destruídos ou produzidos por projétil) em 10^4.

Espécies	Δ*N* Nitrogênio	Δ*N* Carbono	Δ*N* Oxigênio	Produção de Nitrogênio	Produção de Carbono	Produção de Oxigênio
Moléculas precursoras						
N_2O	-30,42	-	-15,21	-13,83	-	-6,91
CO_2	-	-23,91	-47,81	-	-10,87	-21,73
Moléculas formadas (produtos)*						
NO	5,76	-	5,76	2,62	-	2,62
N_2O_4	2,12	-	4,24	0,96	-	1,93
N_2O_2	0,05	-	0,05	0,02	-	0,02
N_2O_4	0,06	-	0,12	0,03	-	0,05
NO_3	0,18	-	0,55	0,08	-	0,25
N_2O_5	3,02	-	7,55	1,37	-	3,43
N_2O_4	0,13	-	0,27	0,06	-	0,12
CO	-	0,48	0,48	-	0,22	0,22
C_3	-	0,14	-	-	0,06	-
C_2O	-	2,74	1,37	-	1,25	0,62
O_3	-	-	0,89	-	-	0,40
Total	9,6	10,8	17,4	4,4	1,5	7,9
				32%	14%	28%

***Para espécies com mais de um átomo de nitrogênio ou oxigênio, a densidade de coluna atômica para cada espécie é obtida pela multiplicação da densidade de coluna pelo número de átomos dessa espécie na molécula.**

5.2.6 Relevância das espécies CN e OCN

As espécies portadoras de CN- e OCN- (por exemplo, CN, XCN, R-OCN, HNC, O=C=N, OC≡N, C≡NO, íons ou radicais) adquiriram interesse astrofísico quando a banda em IR localizada em 2168 cm^{-1} (4,62-μm), descoberta no ISM por (SOIFER, PUETTER, *et al.*, 1979), foi atribuída ao grupo funcional XCN (LACY e POPPER, 1984). Como esses compostos são moléculas primárias de aminoácidos e outras

biomoléculas, seu significado astrobiológico também foi reconhecido (por exemplo, (PALUMBO, STRAZZULLA, *et al.*, 2000)).

A síntese das espécies CN e OCN através da irradiação de misturas de gelo com diferentes feixes de ionização foi realizada em vários laboratórios. Por exemplo, em (PALUMBO, STRAZZULLA, *et al.*, 2000) foram utilizados feixes de íons pesados da ordem do keV, em (MOORE e HUDSON, 2003b) e (GERAKINES, MOORE e HUDSON, 2004) foram utilizadas radiação UV e feixes de prótons na ordem do MeV, enquanto em DE BARROS, DA SILVEIRA, *et al.*, 2016a foram empregados íons pesados na ordem do MeV; todos os pesquisadores acompanharam as reações químicas induzidas com a espectroscopia de FTIR.

MARTINEZ, BORDALO, *et al.*, 2014 bombardearam uma amostra de gelo de CO + NH_3 a 25 K com fragmentos de ^{252}Cf (íons com energia na ordem do MeV), e analisaram os íons dessorvidos com espectrometria de massa de tempo de vôo; eles descobriram que os íons CN^- e OCN^- são abundantemente produzidos e emitidos logo após (picosegundos) o impacto do projétil; de fato, as duas bandas mais intensas no espectro de massa correspondem a essas espécies, demonstrando sua síntese muito rápida. Em uma abordagem diferente, em RAUNIER, CHIAVASSA, *et al.*, 2003 foram produzidos íons contendo OCN pela co-deposição de HCNO e gelo de NH_3 a 10 K, sem irradiação. Dependendo do ambiente químico (mistura de gelo), as bandas em IR das espécies CN e OCN são alteradas; seus números de onda relatados nesses trabalhos estão listados na Tabela 11.

Resulta desta breve revisão que, dependendo da mistura e temperatura do gelo, as espécies portadoras de CN e OCN podem ser produzidas espontaneamente (a partir de HNCO + NH_3), por irradiação (N_2 + CH_4 ou CO + NH_3) ou por irradiação e aquecendo depois (a banda 2168 cm^{-1} OCN aparece do gelo irradiado N_2 + CH_4 + CO depois de ser aquecido até 35 K). Para a mistura estudada no presente trabalho, N_2O:CO_2 (1:2) a 11 K, a formação das espécies CN ou OCN não foi observada. A Figura 23 mostra espectros de IR em faixas espectrais relevantes e, de fato, as bandas de 2165, 2083, 1937 e 1212 cm^{-1} definitivamente não estão presentes. Não foram encontradas bandas no intervalo 645-630 cm^{-1} nos espectros em IR. Infelizmente,

nenhum espectro de infravermelho foi adquirido durante o aquecimento da amostra irradiada, portanto, não sabemos se uma dessas bandas apareceria nestas condições.

As seguintes observações podem ser feitas a partir dos resultados acima.

(i) Uma atomização intensa ocorre no núcleo da trilha do projétil quando os íons pesados com energia na ordem do MeV atravessam os sólidos constituídos por moléculas. Uma vez que o plasma local esfria, os íons e radicais livres devem formar espécies químicas de acordo com as condições termodinâmicas. Em particular, espera-se que espécies de ligação tripla como C≡N e O-C≡N sejam formadas a partir de moléculas contendo C e N presentes no gelo irradiado. De fato, a espectrometria de massa confirma que os ânions CN e OCN são os ânions mais abundantes ejetados após o impactos da ordem do MeV de energia (MARTINEZ, BORDALO, *et al.*, 2014).

(ii) de (i), espera-se observar a formação de CN e CNO, mas isso não ocorreu. Uma questão para a contradição com a discussão anterior é que a grande maioria das moléculas sintetizadas não é produzida na trilha central, mas em torno dela. Nesta região periférica, a temperatura não é tão alta logo após a passagem do projétil.

(iii) assumindo que a química quente é válida ao redor da pista, espera-se que N_2O e CO_2 se dissociem preferencialmente em N_2 + O e CO + O, respectivamente. Como N_2 e CO são moléculas de ligação tripla, a reação química entre ambos não é provável e pode ser negligenciada em relação a outras possíveis reações.

(iv) ao irradiar N_2 + CH_4 + CO a 13 K com prótons de 0,8-MeV, MOORE e HUDSON (Moore & Hudson, 2203b) observaram a formação de HCN e HNCO, mas não o OCN. A banda da espécie OCN só aparece depois de aquecer o gelo a 35 K, quando o HNCO se decompõe. Uma possível explicação para esse achado é que a coleta de OCN é desencadeada pela presença de hidrogênio para a formação do ácido isociânico estável, HNCO; sua decomposição em H^+ + NCO^- é facilmente realizada por aquecimento. No experimento atual, o hidrogênio não está disponível e, portanto, a via acima para a formação de OCN não existe.

Tabela 11: Posição das bandas no Espectro Infravermelho de espécies contendo CN- e OCN- observadas na literatura.

Núm. de onda (cm^{-1})	Espécies	Modo de vib.	Mistura do gelo	Ref.
3565	HNC	Estiramento NH	HNCO	a, b
3365 - 3245	HNCO	ν_{as} estiramento NCO, estiramento NH	HNCO	b
3286 – 3245	HCN	ν_3 estiramento CH	$CH_4 + N_2$ (1:100) N_2 +CO + CH_4 (100:1:1)	a, c
2266 – 2252	HNCO	ν_2 NCO	N_2 +CO + CH_4 (100:1:1)	a, b, c
2168 – 2151	OCN	ν_{as}	N_2 +CO + CH_4 (100:1:1) NH3 + HCN (5:1)	a, c, d, e
2100 – 2096	HCN	ν_2 estiramento CN	NH3 + HCN (5:1) N_2 +CO + CH_4 (100:1:1)	a, e
1942 – 1934	OCN	Σ^{+3} estiramento assimétrico	N_2 +CO (100:1)	a, e
1798	HCN_2 rad	–	N_2 +CO + CH_4	a
1335 – 1300	OCN^-	$2\nu_2$ torção OCN, estiramento NCO	$NH_4^+OCN^-$ em NH3 sólido	b
1212	OCN^-	ν_1 estiramento simétrico OCN	$NH_4^+OCN^-$ em NH3 sólido	b
630	OCN^-	ν_2 torção OCN ν_6 NCO	$NH_4^+OCN^-$ em NH3 sólido	b

[a] (MOORE e HUDSON, 2003b), [b] (RAUNIER, CHIAVASSA, *et al.*, 2003), [c] (DE BARROS, DA SILVEIRA, *et al.*, 2016a), [d] (PALUMBO, STRAZZULLA, *et al.*, 2000), [e] (GERAKINES, MOORE e HUDSON, 2004).

5.2.7 Comparação de resultados entre experimentos com gelos de N_2O

Esta seção é baseada no trabalho de Pereira 2019 (PEREIRA, BARROS, *et al.*, 2019).

Devido ao número limitado de estudos laboratoriais sobre radiólise de gelos de N_2O, foi realizada uma comparação entre os resultados apresentados neste Capítulo, os apresentados no Capítulo anterior e os contidos em de Barros 2016a, onde se realizou a irradiação de N_2O puro com feixe de 90 MeV $^{136}Xe^{23+}$ (DE BARROS, DA SILVEIRA, *et al.*, 2016a). Os três experimentos foram realizados a mesma temperatura e a mesma faixa de pressão.

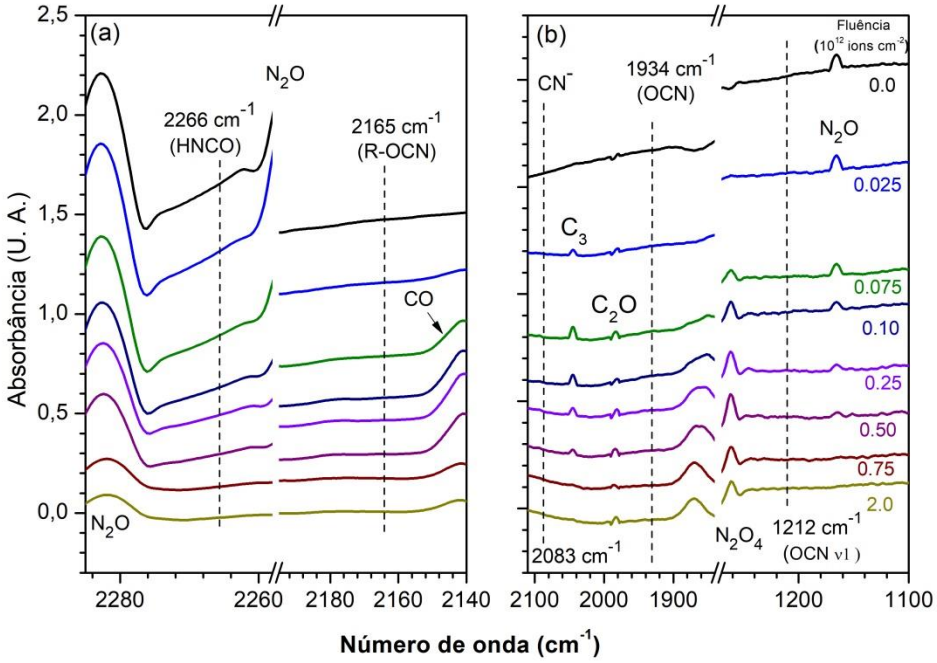


Figura 23: Representação da ausência de espécies contendo CN e OCN no espectro de gelo IR: (a) faixa 2280-2140cm^{-1}, (b) faixa 2110-1100cm^{-1}.
FONTE: PEREIRA, BARROS, *et al.*, 2018

Com o intuito de facilitar a identificação dos dados pelo leitor, os três experimentos comparados foram nomeados aqui da seguinte forma:

● exp. (A): gelo de N_2O puro irradiado por 1,5 MeV $^{14}N^+$ (Capítulo 4 deste trabalho);

● exp. (B): gelo de N_2O puro irradiado por 90 MeV $^{136}Xe^{23+}$ (DE BARROS, DA SILVEIRA, *et al.*, 2016a) e

● exp. (C): mistura de gelo N_2O:CO_2 (1:2) irradiada por 90 MeV $^{136}Xe^{23+}$ (este Capítulo).

A Tabela 12 apresenta uma compilação dos dados aqui comparados, como posição em número de onda, seções de choque de destruição do precursor e seções de choque de formação das espécies filhas.

Tabela 12: Dados experimentais da radiólise de gelos de N_2O e N_2O:CO_2: posições em números de onda e seções de choque para precursores e seus produtos.

Espécies precursoras	Posição (cm^{-1})			$\sigma_{f,i}$ (10^{-13} cm^2)			σ_d (10^{-13} cm^2)		
	A*	B*	C†	A*	B*	C†	A*	B*	C†
N_2O	1294	1293.5	1296	-	-	-	0.23	4.42	12.5
CO_2	-	-	2344	-	-	-	-	-	7.3
Espécies produzidas	**Posição (cm^{-1})**			**$\sigma_{f,i}$ (10^{-13} cm^2)**			**σ_d (10^{-13} cm^2)**		
	A*	B*	C†	A*	B*	C†	A*	B*	C†
NO	1863	-	1869	0.096	-	9.0	0.059	-	3.9
N_2O_2	1764	1766	1765	0.034	0.064	-	0.065	0.94	-
N_2O_4	1738 1260	1740 1259	1741 1260	- 0.003	- 0.025	2.9 -	- 0.031	- 0.42	8.4 -
NO_2/N_2O_4	1613	1613	1621	0.21	1.7	-	0.065	0.76	-
NO_3	-	-	1460	-	-	2.1	-	-	13
N_2O_3	1307 784	1306 784	1305 -	- 0.06	0.38 -	2.2 -	- 0.066	0.53 -	3.1 -
O_3	1038	1039	1037	0.02	0.17	0.5	0.059	1.1	10

***(A): N_2O puro irradiado por 1,5 MeV N^+;*(B): N_2O puro irradiado por 90 MeV $^{136}Xe^{23+}$ (DE BARROS, DA SILVEIRA, et al., 2016a); †(C): N_2O:CO_2 (1:2) irradiado por 90 MeV $^{136}Xe^{23+}$.**

Examinando os dados apresentados na Tabela 12, algumas características podem ser apontadas:

(i) A seção de choque de destruição do N_2O quando irradiado por feixe de Xe (Exp. (B)) é 20 vezes maior que quando irradiado por feixe de N^+ (Exp. (A)). Este fato é atribuído à grande diferença entre os *stopping powers* dos dois feixes;

(ii) Nos Exps. (B) e (C), as amostras foram irradiadas com o mesmo feixe de íons. Surpreendentemente, os valores de σ_d observados em Exp. (C) são 3 vezes maiores que os observados em Exp. (B). isso pode ser explicado pela vizinhança química distinta das duas amostras: o suprimento extra de oxigênio ativo da dissociação do CO_2 do Exp. (C) não existe no Exp. (B). Este aumento da abundância de moléculas de oxigênio no gelo também aumenta o *stopping power* do feixe ($7{,}31 \times 10^3$ keV μm^{-1} para o Exp. (B) e $9{,}36 \times 10^3$ keV μm^{-1} para o Exp. (C));

(iii) As espécies filhas que possuem alta taxa de formação no Exp. (A) são, respectivamente, NO_2, NO, N_2O_3, N_2O_2, O_3, N_2O_5 e N_2O_4. No Exp. (B) estas espécies são, respectivamente, NO_2, N_2O_3, O_3, N_2O_2, N_2O_4 e N_2O_5. Note-se que as espécies

filhas nestes dois experimentos apresentam comportamentos de formação semelhantes: NO_2 é a espécie com maior taxa de formação em ambos, N_2O_3 segue como o segundo mais formado no Exp. (A) e o terceiro mais formado no Exp. (B). No entanto, no Exp. (C) existem diferenças que devem ser consideradas: as espécies filhas que apresentam as principais taxas de formação são, respectivamente, N_2O_4, N_2O_3, NO_3 e O_3.

5.3 Conclusões

A partir dos resultados apresentados e discutidos na seção anterior, pode-se tirar as seguintes conclusões.

● Nenhum dos compostos N-C foi encontrado na radiólise de N_2O:CO_2. Mesmo quando submetendo à radiólise a mistura homogênea, os átomos N e C não reagem entre si, pelo menos significativamente. Em particular, as bandas HNCO a 2266 cm^{-1}, R-OCN a 2165 cm^{-1}, CN- a 2083 cm^{-1}, OCN a 1934 cm^{-1} e 1212 cm^{-1} não são vistos nos espectros apresentados na Figura 23.

● Entre as moléculas que contêm N-O produzidas, o NO e N_2O_4 são as principais espécies produzidas pela irradiação iônica da mistura N_2O:CO_2. A produção de NO é quase uma ordem de magnitude maior que a do N_2O_4.

● A seção de choque de destruição do N_2O é aproximadamente 2 vezes maior que a do CO_2. Este fato pode ser causado pela diminuição do valor inicial na concentração da mistura, nomeadamente 4 vezes menos do que a concentração inicial.

● Entre as espécies de produtos do CO_2, o CO é a principal espécie produzida por irradiação iónica da mistura de N_2O:CO_2. Além disso, a molécula O é disponibilizada pela radiação iônica e forma em particular o O_3.

● A análise do *budget* atômico mostra relação razoável entre os precursores e seus produtos. No entanto, uma discrepância (em um fator de 2 ou 3) é observada para os átomos de nitrogênio e carbono. Isso é atribuído à produção de N_2, que dificilmente é vista na espectroscopia de IR.

Em relação aos resultados apresentados na Seção 5.2.7, pode-se concluir:

● A banda NO_3 (1460 cm^{-1}), identificada no Exp. (C), não foi vista nos experimentos com N_2O puro. Isto pode ser explicado pelo grande suprimento de O_2 contido na mistura de gelo advindos das moléculas de CO_2;

● a seção de choque de destruição do N_2O no Exp. (B) é 20 vezes maior que no Exp. (A). Isso não é uma surpresa, já que o *stopping power* do feixe de Xe é muito maior que o do feixe de N;

● a seção de choque de destruição em Exp. (C) é 3 vezes maior que a obtida no Exp. (B). Isso pode ser explicado pela vizinhança química diferente das duas amostras: a oferta extra de oxigênio ativo da dissociação do CO_2 existente no Exp. (C) faz com que o feixe de íons transfira mais energia para a amostra;

● da classificação das seções de choque de formação dos produtos medidas para os experimentos de N_2O puro (Exps. (A) e (B)), observa-se que elas ocorreram na mesma ordem. Isso significa que os diferentes feixes modificam proporcionalmente seus valores absolutos, mas não os relativos; Em outras palavras, parece que os diferentes feixes não alteram basicamente a química induzida por eles no gelo;

● observa-se que a ordem de formação dos produtos para os experimentos de N_2O puro (Exps. (A) e (B)) foi bem similar, o que significa que os diferentes feixes modificam proporcionalmente seus valores absolutos, mas não os relativos; Em outras palavras, parece que os diferentes feixes não alteram basicamente a química induzida por eles no gelo.

6 RADIÓLISE NO GELO PURO DE C_2H_2 POR FEIXES DE IONS DE ~ 1 - 1,5 MEV

Os Capítulos 4 e 5 apresentam o conjunto de experimentos dedicados à análise do N_2O em fase sólida irradiado por feixes de íons energéticos. Estas análises, realizadas ao longo do meu curso de doutoramento, geraram resultados que trazem a luz novos questionamentos que instigam a vontade do pesquisador de se aprofundar ainda mais neste tema. Partindo desta premissa, tornou-se desejável que um novo conjunto de experimentos dedicados à irradiação de uma nova molécula nitrogenada fosse realizado e assim então foi preparada a montagem experimental do sistema do Laboratório VDG para a realização da irradiação de óxido nítrico (NO) na fase sólida por um conjunto de feixes da ordem do MeV.

Contudo, no período em que este preparo estava sendo realizado, o sistema de criogenia apresentou queda de eficiência: a temperatura mínima alcançada na cabeça do criostato passou a ser de aproximadamente 40 K, temperatura bem acima do valor que o cristato foi projetado para operar (~10 K). Segundo a extrapolação empírica dos dados de pressão de sublimação e de evaporação do NO em função da temperatura de (FRAY e SCHMITT, 2009), a temperatura de sublimação do NO é, à pressão de ultra alto vácuo ($< 10^{-8}$ mbar), ~ 47 K. Esta temperatura é próxima à temperatura limite que o criostato estava operando. Sabe-se que, na condensação, calor é entregue ao substrato que – se não for retirado rapidamente pelo criostato – produz aumento da temperatura na superfície e sublimação. Por esta razão, nesta situação limítrofe e instável, a realização dos experimentos com óxido nítrico se tornou inviável.

Uma vez que nosso interesse é a análise de moléculas de interesse astrofísico, alteramos nosso objetivo para a analise do acetileno (C_2H_2), cuja temperatura de sublimação nas pressões usuais de trabalho foi determinada nesse experimento como 75 K e este gás era disponível em nosso laboratório. Os resultados apresentados neste

Capítulo fazem parte de um trabalho que está sendo desenvolvido para uma publicação futura.

6.1 Procedimento Experimental

Os experimentos foram realizados no Laboratório do acelerador Van de Graaff, da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), utilizando diferentes feixes e energias: 1,0 MeV H^+, 1,0 MeV He^+ e 1,0 e 1,5 MeV N^+. As energias dos feixes foram escolhidas porque as tensões na faixa 0,5 – 2,0 MV são aquelas em que o acelerador opera de forma mais estável. A câmara de análise foi mantida em pressões da ordem de 10^{-8} mbar e o gelo de C_2H_2 à temperatura de 45 K. Um disco de KBr de 13 mm e diâmetro e 2 mm de espessura foi previamente introduzido na câmara de análise para ser resfriado e servir de substrato para gases condensados. Através de uma válvula agulha, o gás C_2H_2 (fornecido pela *Linde*® com pureza maior que 99%) foi injetado na câmara e depositado no substrato para condensação. A espessura da amostra (em μm) foi determinada a partir da medida da absorbância pelo espectrômetro FTIR e com uso da Equação (2.7); os valores da massa molar (M) e da densidade de massa na fase sólida (ρ) do C_2H_2 utilizados considerados iguais a 26,04 g mol^{-1} e 1,16 g cm^{-3}, respectivamente.

O valor de densidade da colunar inicial (N_0) para cada experimento foi determinado pela Equação (2.5), na qual os valores de força de banda (A_v) das bandas foram considerados invariáveis ao longo da irradiação. Essa aproximação é razoável uma vez que – após a compactação (regime de altas fluências) – a densidade da colunar da molécula precursora diminui segundo uma exponencial única em função da fluência. Se A_v variasse em função de algum parâmetro, a taxa de decaimento variaria e densidade colunar não teria este comportamento. A Tabela 13 apresenta parâmetros experimentais relevantes: a espessura das amostras (em μm), a taxa de deposição (em um s^{-1}), o tempo total de irradiação e a fluência máxima atingida.

Tabela 13: Condições experimentais dos quatro experimentos com alvo fino

Feixe	Energia (MeV)	Espessura (μm)	Taxa de deposição (10^{-3} um seg^{-1})	Fluência máxima (10^{14} ions cm^{-2})	Tempo de irradiação (h)
H^+	1	0,71	2,1	4,6	21
He^+	1	0,63	1,8	8,6	10
N^+	1	0,47	1,4	1,9	8
N^+	1,5	0,44	1,3	1,4	3

Foi utilizado o Software SRIM (ZIEGLER, ZIEGLER e BIERSACK, 2010) para a determinação do *Stopping Power* eletônico, nuclear e a profundidade de penetração de cada um dos quatro feixes analisados aqui. A Tabela 14 apresenta estes valores. Comparando os valores de profundidade de penetração com os valores de espessura apresentados na Tabela 13, percebe-se que os feixes atravessaram o alvo. Desta forma, a taxa de transferência de energia do feixe para o alvo (*stopping power*) é aproximadamente constante ao logo de todo o traço nuclear.

Tabela 14: Stopping power e profundidade de penetração (alcance) dos feixes usados nas quatro irradiações com gelo fino.

Feixe	Energia (MeV)	S_e (keV μm^{-1})	S_n (keV μm^{-1})	Profundidade penetração (μm)
H+	1	30,4	0,22	20,63
He+	1	254	0,30	4,38
N+	1	775	9,23	1,94
N+	1,5	931	6,68	2,51

6.2 Resultados e Discussões.

6.2.1 Análise espectográfica da molécula precursora: Filmes finos

A Figura 24 apresenta os espectros FTIR obtidos antes e depois das irradiações feitas com os feixes 1 MeV H^+, 1 MeV He^+, 1 MeV N^+ e 1,5 MeV N^+. As bandas vibracionais do precurssor C_2H_2 encontradas nos experimentos possuem os seguintes números de onda médios: ν_3 em 3225 cm^{-1}, $\nu_4 + \nu_5$ em 1392 cm^{-1} e ν_5 em aproximadamente 764 cm^{-1}. Estas bandas não apresentam formas de pico bem definidas; porém este fato não altera a determinação da absorbância integrada que foi efetuada através da medida da área entre os limites inferior e superior do número de onda. A

Tabela 15 apresenta as características de cada banda do C_2H_2 encontrada, assim como os limites de integração utilizados para a coleta de suas áreas e os valores de força de banda encontrados na literatura.

A Figura 25 apresenta as evoluções das bandas ν_3 e ν_5 do C_2H_2 ao longo das quatro irradiaçoes. Comentários relevantes sobre essas evoluções são:

(i) A banda ν_3 apresenta, para as quatro irradiações, um deslocamento para o azul *(blueshift)*, isto é, em direçao aos números de onda mais elevados;

(ii) embora o deslocamento máximo da banda ν_3 (~ 10 cm^{-1}) seja o mesmo para as quatro irradiações, ele ocorre mais rapidamente naquelas em que o *stopping power* é maior; isso sugere que o término do deslocamento esteja correlacionado com o final da compactação do gelo pelo feixe.

(iii) ao contrário da banda ν_3, a banda ν_5 apresenta um deslocamento para o vermelho *(redshift)*. Sendo o deslocamento máximo da ordem de 15 cm^{-1} para os diferentes feixes;

(iv) pode-se observar que a banda ν_5 possui largura espectral maior que as demais, sendo composta por pelo menos 3 sub-bandas: 770, 761 e 746 cm^{-1}. Estas sub-bandas também são vistas no espectro da amostra irradiada por H^+ (Figura 25).

É possível verificar que o deslocamento da banda pode ser intepretado como resultado do movimento das três sub-bandas, cada uma delas com número de onda fixo, mas com absorbâncias que variam diferentemente com a fluência. Ou seja, ao longo da irradiação, a absorbância da sub-banda localizada a 746 cm^{-1} aumenta enquanto diminuem as absorbâncias das bandas 770 e 762 cm^{-1}, que iniciamente eram dominantes: isto gera um deslocamento do envelope de 767 cm^{-1} para 742 cm^{-1}.

Tabela 15: Posição das bandas, modos de vibração e valores de força de banda do C_2H_2 encontrados na literatura.

Posição (cm^{-1})	Limites de integração (cm^{-1})	Modo de vibração	Atribuição	Referência 1[a] (cm^{-1})	Referência 2[b] (cm^{-1})	A_v[b] (10^{-18} cm molécula $^{-1}$)
3225	3284 - 3176	ν_3	Estiramento CH	3224	3239	16 ± 1.5
1392	1483 - 1315	$\nu_4 + \nu_5$	Combinação C_2H_2	1392	1371	2 ± 1
764	813 - 690	ν_5	Torção CH	773	743	20 ± 3

[a] (CUYLLE, ZHAO, *et al.*, 2014), [b] (KNEZ, MOORE, *et al.*, 2012)

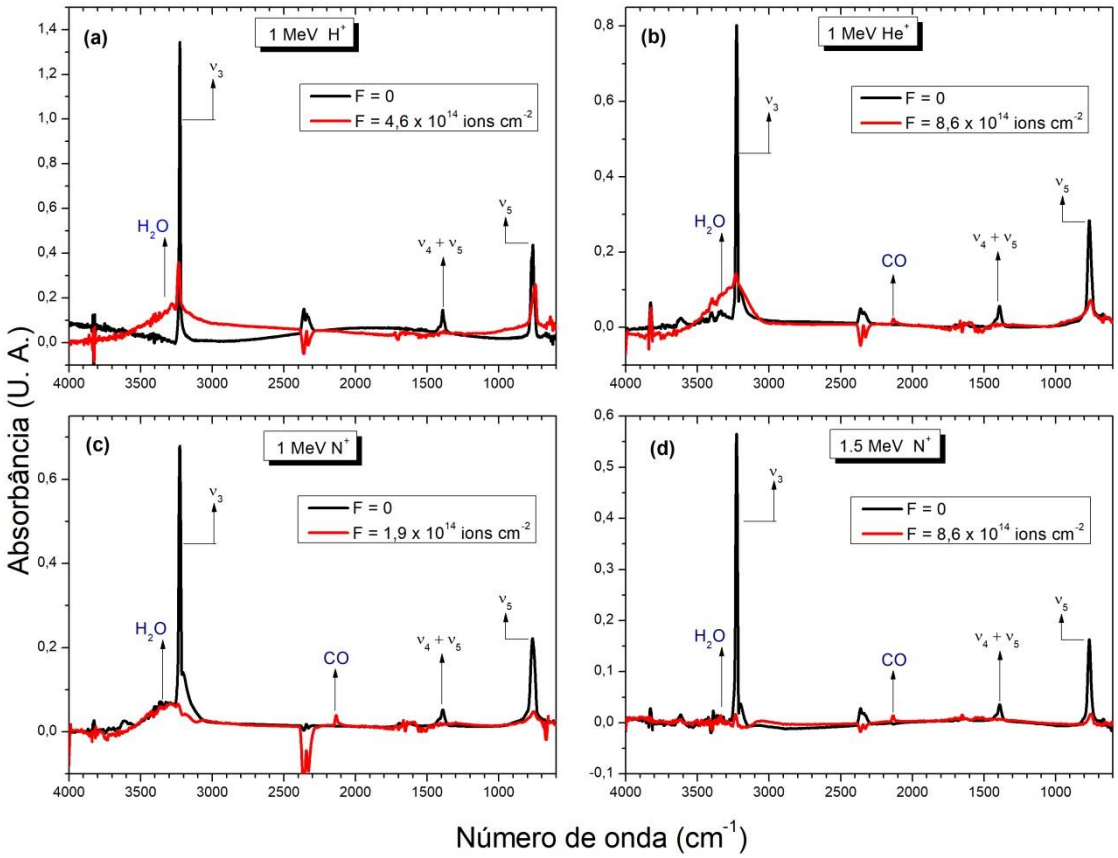


Figura 24: Espectros antes e depois das irradiações dos quatro experimentos com alvos finos: a) 1 MeV de H^+; b) 1 MeV de N^+; c) 1 MeV de He^+ e d) 1,5 MeV de N^+. As moléculas em azul são contaminantes.

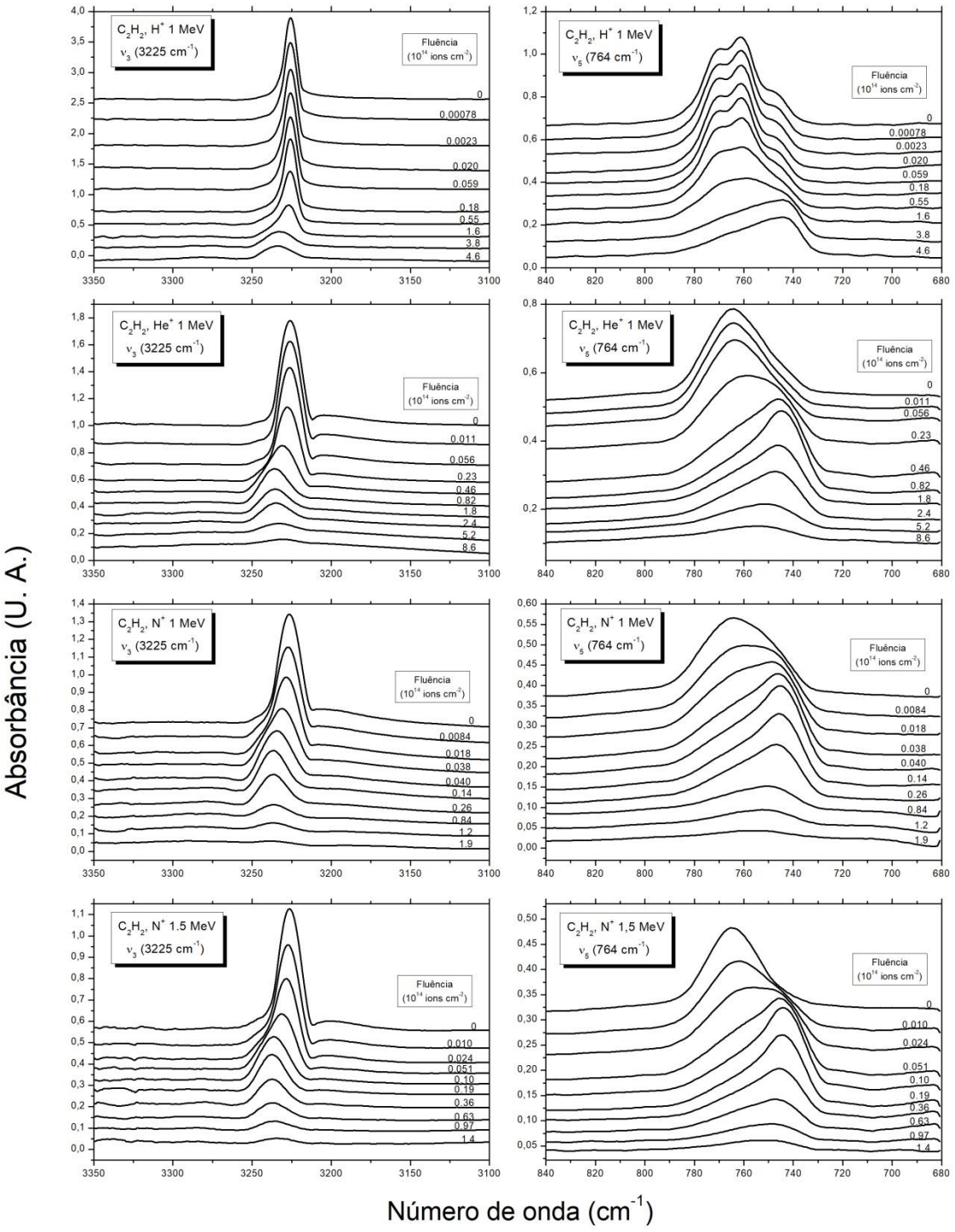


Figura 25: Evolução das bandas ν_3 e ν_5 com o aumento da fluência dos quatro experimentos feitos com filme fino de C_2H_2 condensado.

A Figura 26 mostra a dependência da absorbância integrada (área de banda) com a fluência do feixe para as bandas do precursor. Para a melhor visualização de seu comportamento com a fluência, as absorbâncias integradas foram normalizadas após a compactação da amostra**.** Como os experimentos foram realizados com feixes e energias

diferentes, o processo de compactação ocorre em pontos de fluência distintos para cada experimento. Por esta razão, cada experimento é normalizado em um ponto de fluência diferente. Percebe-se que, para cada irradiação, as absorbâncias decrescem exponencialmente, com taxas (inclinação) bem próximas, o que demonstra que elas se comportam da mesma maneira ao longo da irradiação pelos feixes. Contudo, esta característica não ocorre no experimento com 1 MeV de H^+ (Figura 26(a)), onde as evoluções das bandas com o aumento da fluência têm taxas de decaimento distintas. Este fato será analisado posteriormente**.**

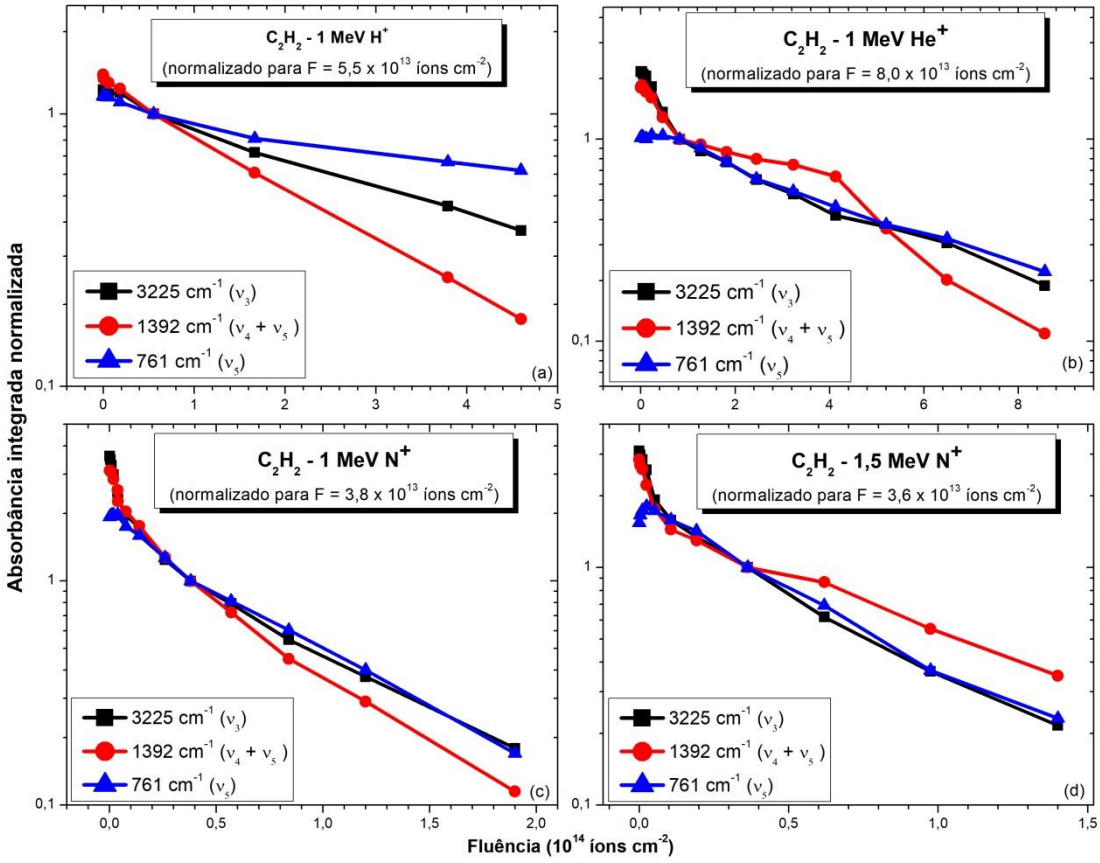


Figura 26: Evolução das absorbâncias integradas com a fluência dos feixes. (a) 1 MeV H^+, (b) 1 MeV He^+, (c) 1 MeV N^+ e (d) 1,5 MeV N^+ com alvo fino. Para todas as bandas, as absorbâncias integradas foram normalizadas na fluência indicada em cada figura.

Com os dados apresentados na Figura 26, pode-se realizar ajustes com funções analíticas das evoluções com a fluência das absorbâncias integradas, determinando assim as seções de choque de destruição e de compactação do C_2H_2 para cada feixe por meio da Equação (2.9).

A banda ν_3 (3225 cm^{-1}) foi escolhida como referência na determinação destes ajustes para os quatro experimentos estudados. A Tabela 16 apresenta os valores das seções de choque de destruição (σ_d), de compactação (σ_c) e os valores da absorbância integrada inicial do gelo compactado (S_0) e da absorbância integrada inicial do gelo poroso (S_p). A Figura 27 apresenta os ajustes da Equação (2.9) para a evolução da absorbância integrada da banda de referência à medida que a fluência do feixe aumenta.

Tabela 16: Seções de choque de destruição e de compactação para as quatro irradiações do C_2H_2.

Feixe	Energia (MeV)	S_0	S_p	σ_d (10^{-14} cm^2)	σ_c (10^{-14} cm^2)
H^+	1	-	13,08	-	0,27
He^+	1	5,13	12,19	0,18	1,7
N^+	1	4,65	8,78	1,49	24
N^+	1.5	4,65	8,36	1,57	21

Ao observar os gráficos da Figura 27, percebe-se que o único experimento a apresentar, em escala semilog, uma evolução retilínea da absorbância (isto é, uma única exponencial) para toda a faixa de fluência estudada foi aquele com o feixe 1 MeV H^+.

Esta característica sugere fortemente que os resultados apresentados na Figura 27(a) correspondem predominantemente ao processo de compactação da amostra e não ao de destruição do precursor C_2H_2. Como justificativa para tal comportamento, pode-se citar duas possibilidades:

(i) o baixo poder de destruição do H^+ quando comparado aos dos outros feixes utilizados, ou seja, o *stopping power* eletrônico do H^+ à 1 MeV é igual a 30,4 keV μm^{-1}, enquanto que para o feixe de He^+, à mesma energia, é igual a 254 keV μm^{-1}, ou seja, um valor 8,5 vezes maior. Isso implica no fato de que o feixe de H^+ não alcançou o regime dominante de radiólise no experimento;

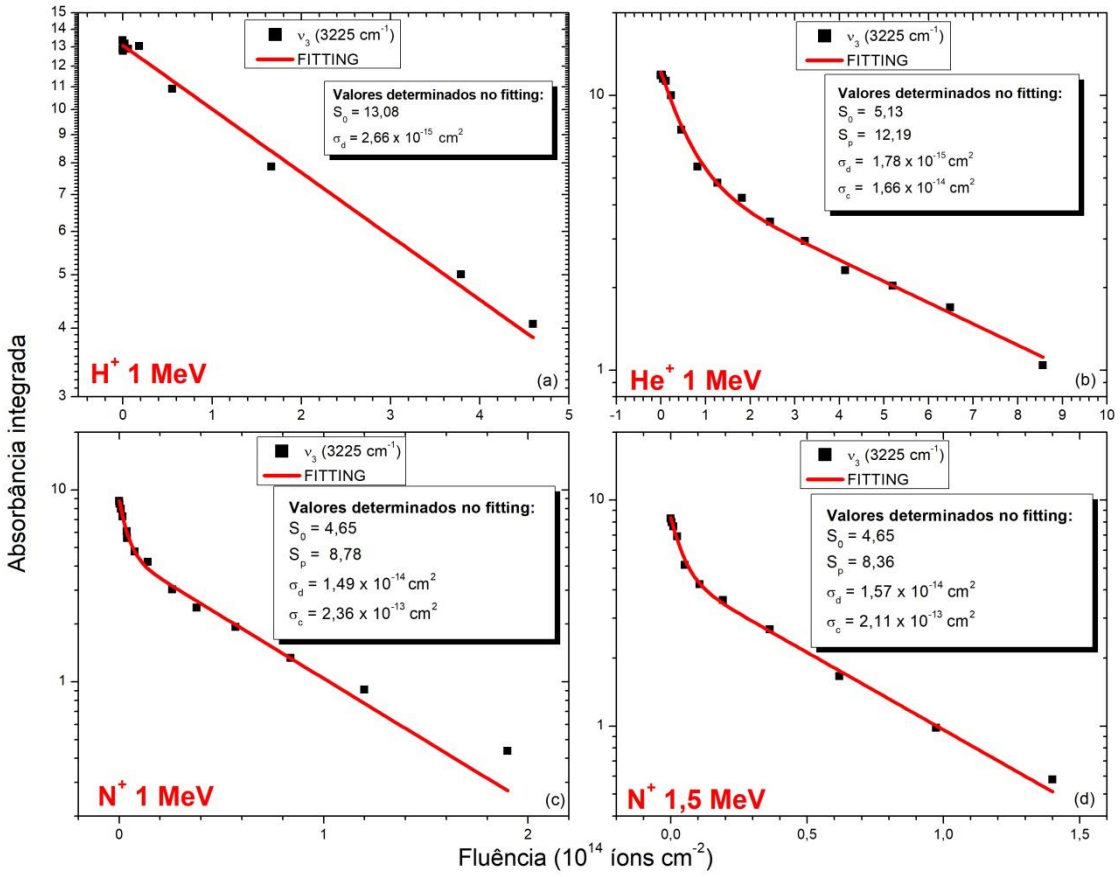


Figura 27: Dependência da absorbância integrada do C_2H_2 com a fluência do feixe. A linha contínua representa o ajuste feito através da Equação (2.13). Os valores das seções de choque de destruição (σ_d) e de compactação, assim como as absorbâncias iniciais do C_2H_2, obtidos pelo ajuste, são apresentados em cada painel.

(ii) ao observar a Figura 26(a), nota-se que existe uma dispersão das taxas de decaimento das três bandas do C_2H_2. O fato pode ser atribuído à dominância do fenômeno de compactação: no regime de baixas fluências a evolução da banda ocorre principalmente pela reorganização espacial das moléculas precursoras (compactação), que afeta a absorção do infravermelho através dos diferentes modos de vibração; por esta razão, as evoluções das moléculas com a fluência geralmente apresentam comportamentos dispersos entre si nesse regime.

A Figura 28 mostra a dependência das seções de choque de destruição obtidas (σ_d) em função do *stopping power* eletrônico S_e. Os valores obtidos da seção de choque de destruição podem ser descritos pela equação:

$$\sigma_d = aS_e^{\,n}, \tag{6.1}$$

onde σ_d é a seção de choque de destruição, a é uma constante que pode depender do tipo do sólido, S_e é o valor do *stopping power* eletrônico do feixe utilizado no experimento e n é a potência determinada pelos dados analisados.

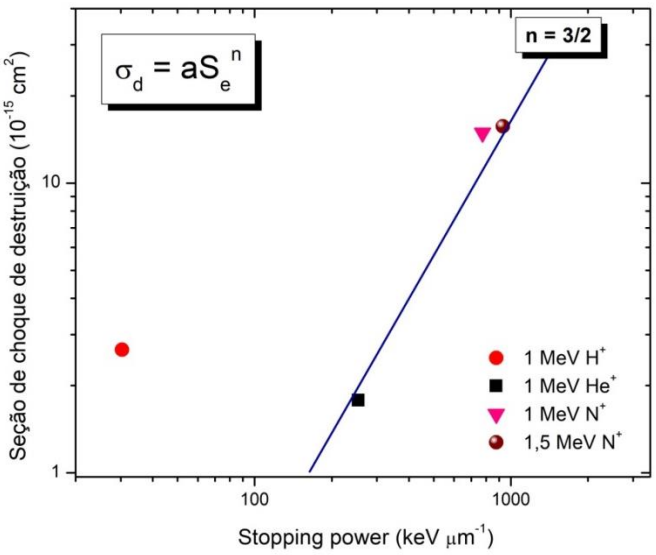


Figura 28: Dependência da seção de choque de destruição (σ_d), em relação ao poder de frenamento eletrônico(S_e) das medições. A linha sólida representa A Lei de Potência (Equação (6.1)) para n = 3/2. O ponto devido à irradiação por 1 MeV H^+ encontra-se bem acima desta previsão empírica, razão a mais para este valor ser atribuído à seção de choque de compactação.

Similarmente ao já observado por (DE BARROS, DOMARACKA, *et al.*, 2011b; MEJIA, BORDALO, *et al.*, 2013; DA COSTA, 2016; ANDRADE, BARROS, *et al.*, 2013), o fator de potência com expoente n ~ 3/2 descreve aproximadamente a evolução dos dados de σ_d em função de S_e, para os gelos puros, misturas etc.

A Figura 29 apresenta essa relação para os quatro experimentos realizados. Pode-se observar, que o experimento utilizando prótons de 1 MeV encontra-se bem distante da reta obtida pela lei de potência utilizando o expoente n = 3/2. Tal fato corrobora com a proposta de que as curvas de evolução das bandas desse experimento representam majoritariamente o processo de compactação. Para a observação dos efeitos da radiólise seria necessário esperar o fim da compactação, exigindo, no caso de feixe de H+, um longo tempo de irradiação da amostra: o experimento descrito foi realizado

em um tempo total de 21 horas e a análise da radiólise demandaria no mínimo o triplo desse tempo.

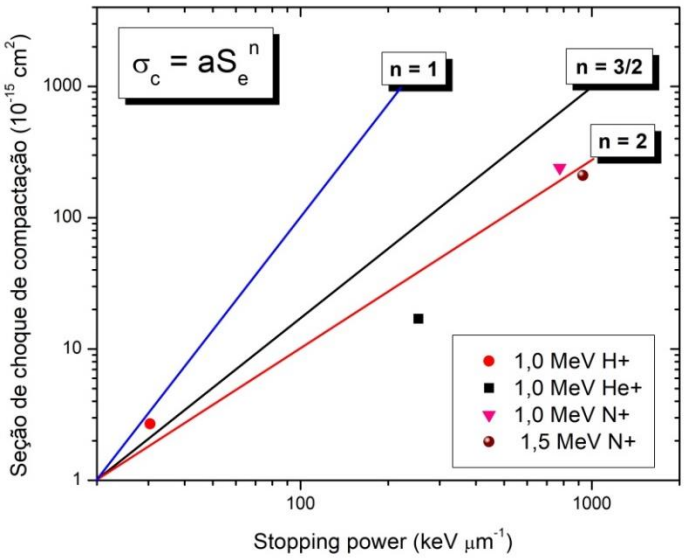


Figura 29: Dependência da seção de choque de compactação (σ_c), em relação ao poder de frenamento eletrônico (S_e) das medições. As linhas sólidas representam a Equação (6.1) para n = 1, n = 3/2 e n = 2, respectivamente.

A Figura 29 mostra o comportamento existente entre a seção de choque de compactação e o *stopping power*. Ao contrário do encontrado na Figura 28 o ponto correspondente à irradiação com H^+ alinha-se razoavelmente com os demais, reforçando o argumento que o valor obtido deva ser devido à compactação. Estes resultados podem ser interpretados de forma que a dependência de σ_c com S_e seja uma lei de potência. Neste caso, o ajuste aponta para um valor de *n* da ordem de 2, o que significa que feixes com alto valor de *stopping power* compactam mais eficientemente do que dissociam moléculas de gases condensados.

6.2.2 Experimento 1,5 MeV N^+ amostra de gelo espessa

Nenhuma banda de produtos da radiólise foi observada nas quatro irradiações analisadas. Este fato é atribuído às finas espessuras dos filmes de gelo depositados no substrato: um filme fino de gelo possui baixa densidade colunar de moléculas precursoras. Estas, por sua vez, quando irradiadas no processo de radiólise, têm uma

taxa de destruição menor do que a taxa de formação de seus produtos. Partindo dessa premissa, pode-se dizer que a produção de moléculas filhas nos experimentos anteriores foram inferiores à resolução que o espectrômetro pôde alcançar.

Para contornar este problema, foi realizado um novo experimento com feixe de 1,5 MeV N^+, mas agora com um filme de gelo uma ordem de grandeza mais espesso que os filmes das irradiações anteriores. O feixe de nitrogênio de 1,5 MeV foi escolhido por três fatores: (i) esta energia já havia sido utilizada em experimentos anteriores, permitindo uma comparação direta com resultados anteriores; (ii) o fato deste feixe ser o de maior *stopping power* entre os feixes já empregados e (iii) íons de N^+ também estão presentes em vento solar e raios cósmicos galácticos. Note-se também que a existência de filmes espessos deve ser o caso mais provável no espaço cósmico, onde é frequente a existência tanto de grãos de gelos quanto de superficies de cometas e de asteróides recobertas com camadas de gelo com dimensões superiores a alguns microns (penetração típica de feixes de MeV, ver Tabela 14).

Para obter um filme com a espessura pretendida, foi depositado o gás C_2H_2 até que as bandas principais (ν_3 e ν_5) ficassem saturadas no espectro em IR coletado em tempo real (ver seção 3.1.4), mas não a fraca banda $\nu_4 + \nu_5$. A espessura determinada para a amostra foi de 7,0 µm (Equação (2.7)) sob uma taxa de deposição de 4,6 x 10^{-3} µm seg^{-1}. A amostra foi irradiada por aproximadamente 20 horas, quando a fluência máxima atingida foi de 4,9 x 10^{14} íons cm^{-2}, sendo o valor determinado de densidade colunar inicial (N_0 = 1,9 x 10^{19} moléculas cm^{-2}) calculado para a banda $\nu_4 + \nu_5$.

6.2.2.1 Dados espectrais e análise

A Figura 30 apresenta os espectros da amostra virgem (F = 0) e irradiada na fluência máxima atingida nesse experimento.

Comparando os valores da espessura do filme com a profundidade de penetração do 1,5 MeV N^+ (ver Tabela 14), verifica-se que o feixe não consegue atravessar toda a dimensão longitudinal da amostra. Esta situação é bastante complicada de ser analisada, já que o efeito de implantação do feixe ocorreu. Este efeito, gera uma transferência de energia no regime projétil-alvo de forma não constante (ver seção 2.2).

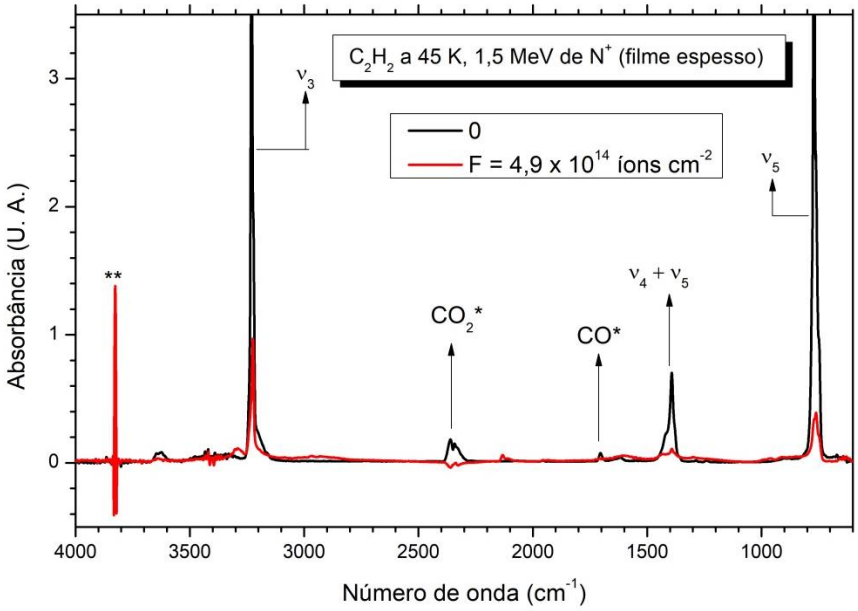


Figura 30: Espectros antes e depois da irradiação do experimento 1,5 MeV N^+ com filme espesso.

As Figura 31 e Figura 32 comparam a evolução das bandas ν_3 e ν_5 com a fluência deste experimento com as do experimento 1 MeV H^+. Percebe-se que, no experimento de 1,5 MeV N^+ com o filme espesso, as bandas centrais de ν_3 e ν_5 são formadas por um conjunto de sub-bandas. Estas foram separadas e classificadas na Tabela 17.

Note que estas sub-bandas apresentam pequenas variações em suas posições vibracionais, possivelmente pelo fato da grande espessura do alvo tornar a amostra inomogênea. Idêntica observação vale para a banda ν_5 do experimento 1 MeV H^+, como pode ser visto na Figura 32(c). Contudo, no regime de altas fluências deste experimento, esta banda apresenta um deslocamento para o vermelho *(redshift)*, fazendo surgir uma nova sub-banda, que foi classificada como ν_{5g} (742 cm^{-1}) na Tabela 17.

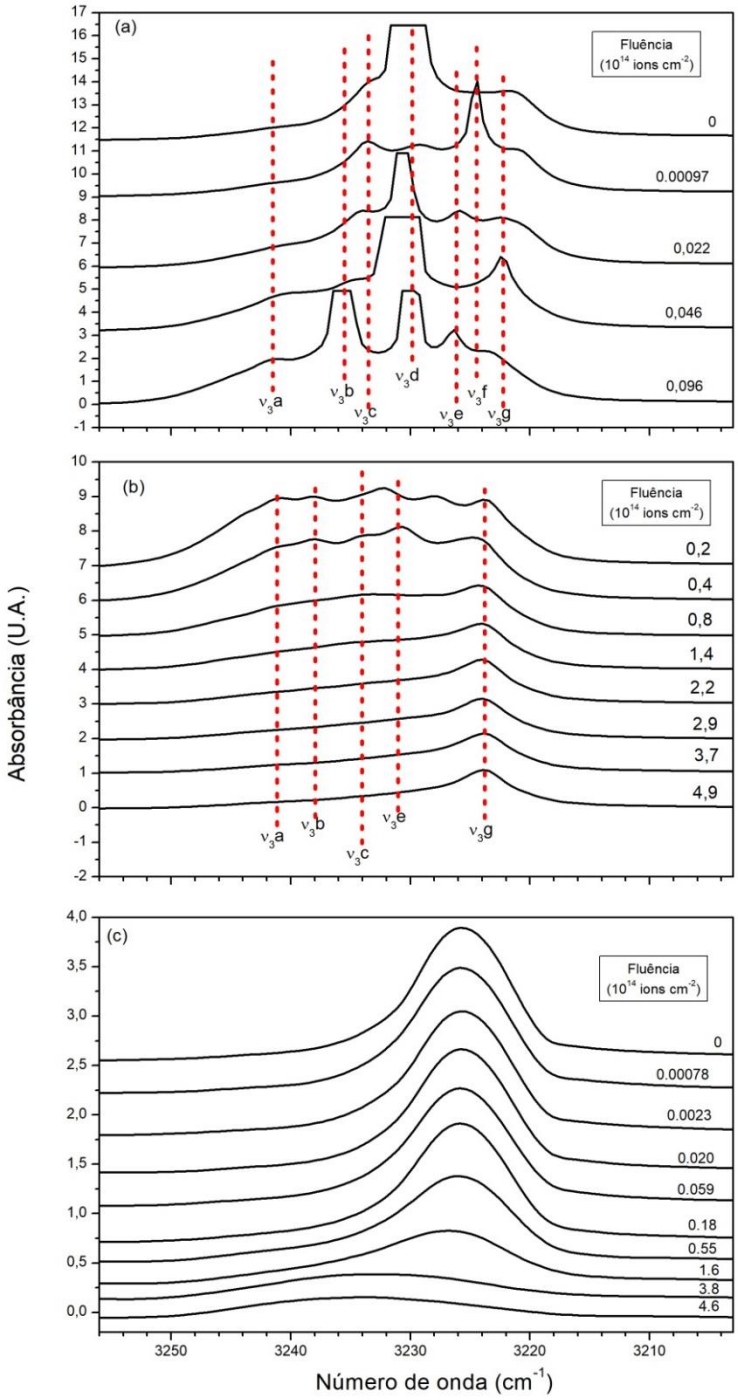


Figura 31: Comparação da banda v_3 entre os experimentos 1,5 MeV N+ filme espesso e 1,0 MeV H+: a) 5 primeiros espectros da irradiação com filme espesso quando ainda havia saturação de bandas; b) espectros com bandas não saturados desse experimento; c) espectros do experimento 1,0 MeV H+.

Esta nova sub-banda não foi vista no experimento 1,5 MeV N^+ filme espesso; uma possível explicação para esta ocorrência pode ser a implantação do feixe no alvo

espesso, que deixa de certa forma "intacta" a parte posterior da amostra, mantendo as características de gelo virgem nesta região. Por esta razão, os espectros do filme espesso não exibem o deslocamento para o vermelho apresentado no experimento com H^+.

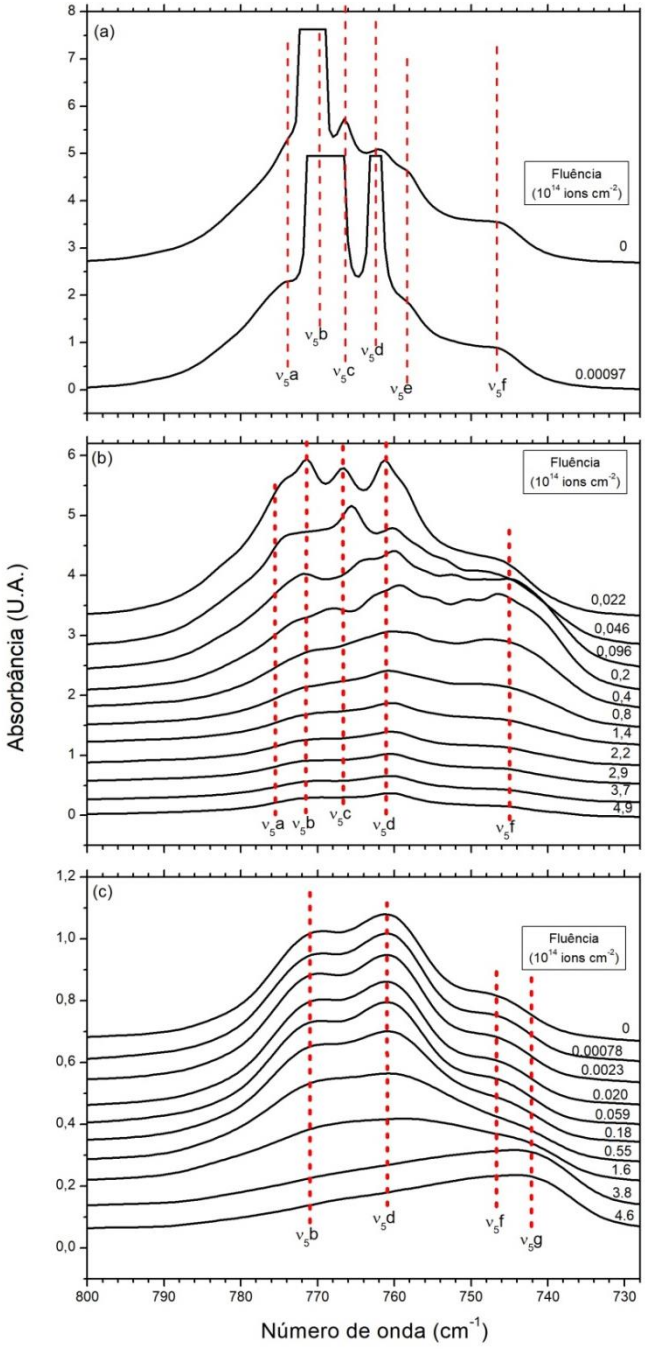


Figura 32: Comparação da banda ν_5 entre os experimentos 1,5 MeV N^+ filme espesso e 1,0 MeV H^+: a) 5 primeiros espectros do exp. Filme espesso quando a banda saturada; b) espectros não saturados desse experimento; c) espectros do experimento 1,0 MeV H^+.

Tabela 17: Posição das sub-bandas de v_3 e v_5 encontrados no experimento 1,5 MeV N^+ filme espesso comparadas com o filme fino de 1,0 MeV H^+.

	Posições v_3 saturado (cm^{-1})	Posições v_3 não saturado (cm^{-1})	Posições v_5 saturado (cm^{-1})	Posições v_5 não saturado (cm^{-1})	Posições v_5 exp. 1,0 MeV H^+ (cm^{-1})
a	3241	3241	773	775	
b	3235	3238	770	771	770
c	3233	3234	766	766	
d	3229		762	761	761
e	3226	3227	758		
f	3224		746	746	746
g	3222	3223			742

A determinação das absorbâncias integradas foi feita respeitando os mesmos limites de integração de cada banda como listado na Tabela 15. A Figura 33 representa a evolução da absorbância integrada com a fluência das três bandas do C_2H_2 observadas (ν_3, $\nu_4+\nu_5$ e ν_5) com dados normalizados para a fluência F = 2,2 x 10^{14} íons cm^{-2}. Os pontos relativos à absorbância integrada em função da fluência dos espectros saturados para as bandas ν_3 e ν_5 (ou seja, fluências iniciais dessas bandas) não foram colocados na Figura 33; para a banda ν_5, os dados foram introduzidos à partir da fluência F = 2,17 x 10^{12} íons cm^{-2} e para a banda ν_3 os dados foram introduzidos à partir da fluência F = 1,94 x 10^{13} íons cm^{-2}. Esses pontos são exatamente aqueles em que as bandas não são saturadas.

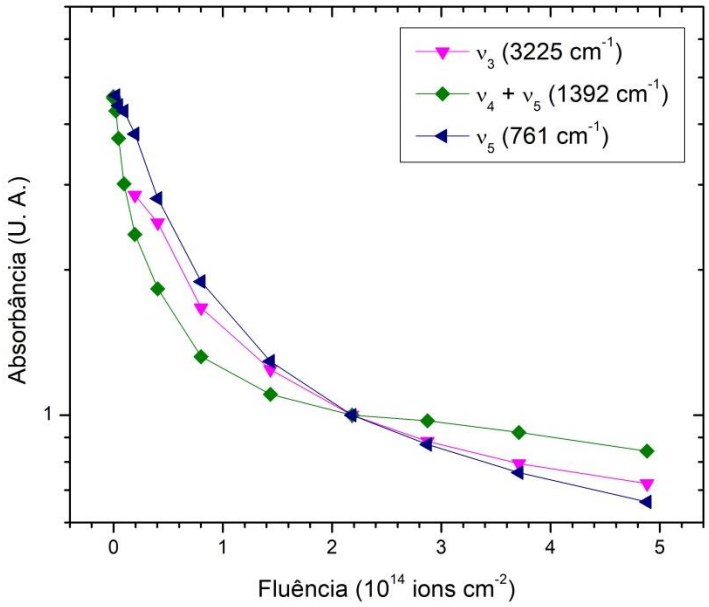


Figura 33: Evolução das bandas de absorbância com a fluência, normalizados para F = 2,2 x 10^{14} íons cm^{-2}, no experimento 1,5 MeV N^+ filme espesso.

Ao comparar as inclinações das curvas apresentadas na Figura 33 com as dos experimentos anteriores, Figura 26(b), (c) e (d), percebe-se que os experimentos com filmes finos apresentam inclinação mais acentuada no regime de altas fluências. A diferença de comportamento entre as curvas dos experimentos de filme fino e espesso pode ser também explicado por conta da implantação do feixe de N^+ na amostra, que mantém uma região da parte posterior do filme de gelo que permanece intacto ao longo do experimento, acarretando em um espectro com características de gelo virgem e irradiado ao mesmo tempo.

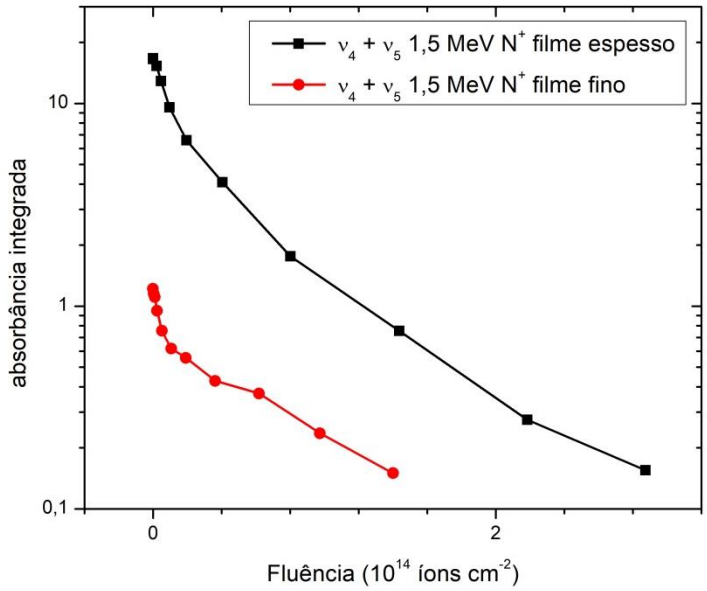


Figura 34: Comparação entre as evoluções da absorbância integrada das bandas $\nu_4 + \nu_5$ dos experimentos 1,5 MeV N^+ e 1,5 MeV N^+ filme espesso, após a subtração da absorbância de fundo no primeiro.

Para eliminar este efeito, foi realizada uma subtração de uma "absorbância de fundo", na qual foi subtraído o valor de 4,34 cm^{-1} da banda $\nu_4 + \nu_5$, escolhida como referência por ser a única banda não saturada. O valor do fundo de absorbância foi estimado em 4,34 cm^{-1} por ser um valor correspondente à densidade colunar N = 5,0 x 10^{18} moléculas.cm^{-2} que é um valor aproximado do que seriam as moléculas do fundo da amostra.

A Figura 34 apresenta a comparação entre a absorbância da banda $\nu_4 + \nu_5$ obtida no experimento 1,5 MeV N^+ com a desta banda já com o fundo subtraído. Observa-se

que, passada a etapa da compactação, a inclinação das bandas são similares: isso indica que apesar da implantação, as seções de choque de destruição médias são aproximadamente iguais.

Com os valores corrigidos pela subtração da absorbância de fundo na banda de referência, foi utilizada a Equação (2.13) para descrever a dependência da absorbância com a fluência do feixe. Os valores encontrados para as seções de choque de destruição (σ_d) e de compactação (σ_c) foram 1,6 x 10^{-14} cm^2 e 8,1 x 10^{-14} cm^2, respectivamente.

Comparando estes valores com os encontrados no primeiro experimento 1,5 MeV N^+ (filme fino) percebe-se que a seção de choque de destruição (σ_d) tem valor próximo ao obtido pelo o filme fino, enquanto que o de compactação apresentou um valor bem diferente. A Figura 35 apresenta o ajuste da Equação (2.13) para a evolução das áreas da banda de referência à medida que a fluência do feixe aumenta.

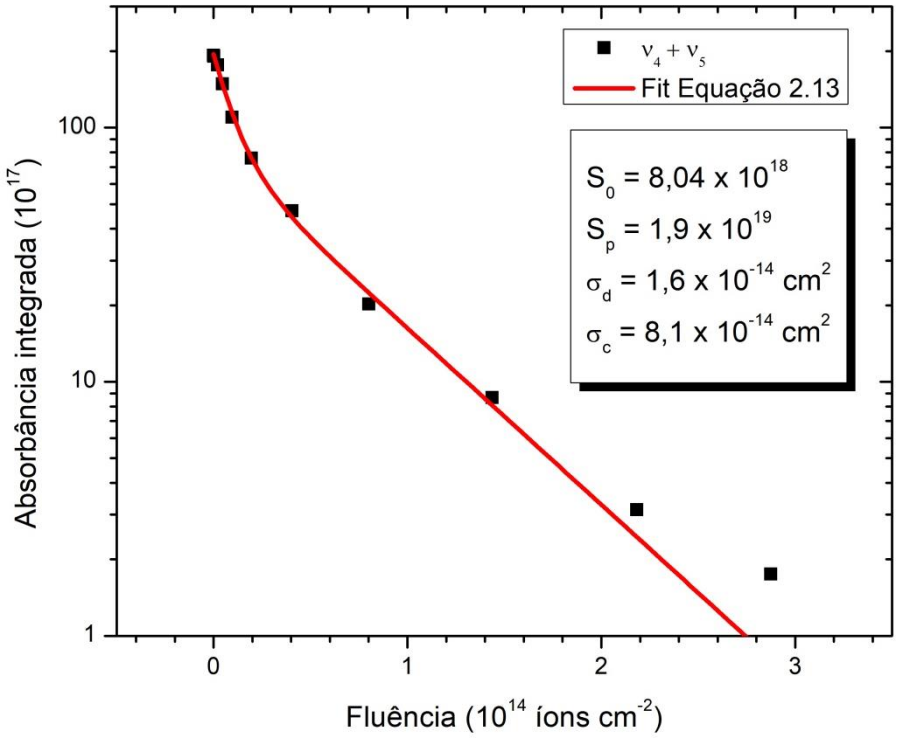


Figura 35: Dependência da absorbância integrada do C_2H_2 com a fluência do feixe através da Equação (2.13) para a banda $\nu_4 + \nu_5$ do experimento 1,5 MeV N^+ filme espesso.

6.2.2.2 Espécies sintetizadas pela radiólise (produtos)

Algumas bandas geradas pelos produtos da radiólise do C_2H_2 foram detectadas neste experimento. A Figura 36 apresenta os espectros obtidos (até F = 4,9 x 10^{14} íons cm^{-2}), na qual pode-se verificar a evolução dos produtos. Observa-se uma banda com número de onda 3282 cm^{-1}, que podemos classificadar como ν_1 do C_4H_4. (KIM e KAISER, 2009). Outras quatro bandas do C_2H_4 foram detectadas ao longo da faixa espectral: ν_7 em 959 cm^{-1}, ν_9 em 3089 cm^{-1}, ν_{11} em 2971 cm^{-1} e ν_{12} em 1435 cm^{-1}.

A banda ν_7 centralizada em 959 cm^{-1} é formada por um conjunto de sub-bandas, cuja absorbância integrada foi obtida pela integração da região espectral compreendida entre 982 e 884 cm^{-1}. A banda ν_4 do CH_4 foi identificada em 1300 cm^{-1} (DE BARROS, BORDALO, *et al.*, 2011a) e a banda ν_{18} do C_3H_6 coincide com o pico visto em 919 cm^{-1} (LINSTROM e MALLARD, 2001). A Tabela 18 apresenta a classificação e as atribuições de todos os produtos encontrados.

A Figura 37 apresenta a evolução da densidade colunar com a fluência das quatro bandas identificadas como pertencentes ao C_2H_4. Nota-se que as curvas dos produtos, tanto no regime baixas quanto o de altas fluências apresentam comportamento similar, como esperado para bandas do mesmo produto.

Entretanto, ao analisar a Figura 37, verifica-se que, no regime de altas fluências, a evolução relativa à banda C_2H_4 em 3089 cm^{-1} possui inclinação maior em comparação à das duas outras bandas do C_2H_4. Esse fato pode ser atribuído ao valor demasiadamente pequeno de sua absorbância integrada; como pode-se ver na Figura 36(a), sua banda é muito pequena em relação às bandas dos outros produtos, produzindo maior erro sistemático na coleta coleta de sua absorbância integrada.

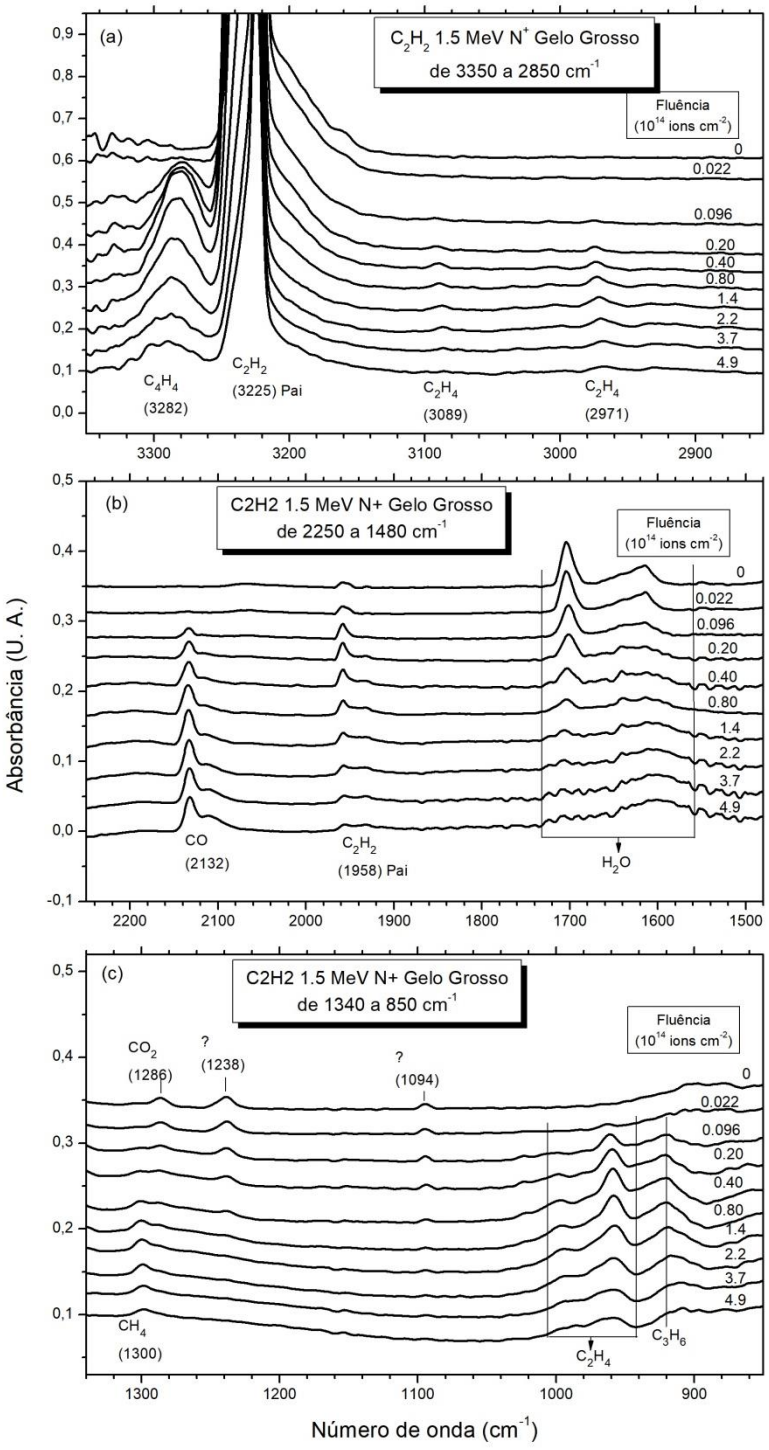


Figura 36: Espectros em IR obtidos para o experimento 1,5 MeV N^+ filme espesso durante a irradiação (0 - 4,9 × 10^{14} ions cm^{-2}). Os produtos são encontrados ao longo de toda faixa espectral. (a) 3350 - 2850 cm^{-1}, (b) 2850 - 1480 cm^{-1} e (c) 1340 - 850 cm^{-1}.

Tabela 18: Características das banda em IR para os produtos observados no experimento 1,5 MeV N^+ filme espesso: atribuição, número de onda, valor encontrado em literatura e força de banda (A_v).

Molécula	Modo de vib.	Número de onda (cm^{-1})	Número de onda Literatura (cm^{-1})	Av (10^{-18} cm moléc.$^{-1}$)
C_4H_4	ν_1	3282	3284[a]	
C_2H_4	ν_9	3089	3095[b]	2,2[b]
	ν_{11}	2971	2974[c]	6,0
	ν_{12}	1435	1436[b]	3,1[b]
	ν_7	959	951[c]	15,0[d]
CH_4	ν_4	1300	1300[e]	7,7[e]
C_3H_6	ν_{13}	919	919[f]	

[a] (KIM e KAISER, 2009), [b] (MEJIA, BORDALO, *et al.*, 2013), [c] (COWIESON, BARNES e ORVILLE-THOMAS, 1981), [d] (KAISER e ROESSLER, 1998), [e] (DE BARROS, BORDALO, *et al.*, 2011a), [f] (LINSTROM e MALLARD, 2001).

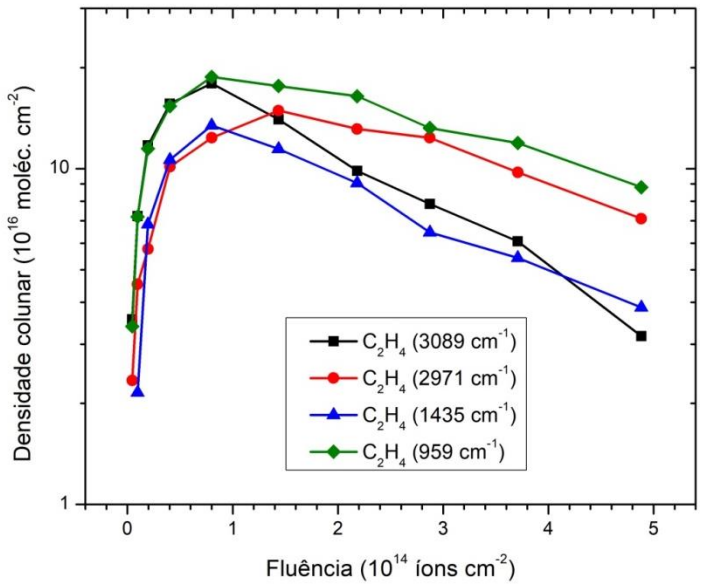


Figura 37: Evolução da densidade colunar com a fluência das quatro bandas do C_2H_4.

As densidades colunares das moléculas-produtos são determinadas usando a Equação (2.5), cujos A_v estão listados na Tabela 18. As bandas identificadas como C_4H_4 (3282 cm^{-1}) e C_3H_6 (3282 cm^{-1}) não tiveram suas densidades colunares determinadas por conta da ausência de seus A-values em literatura. A evolução das densidades colunares de cada produto se comporta de acordo com a Equação (2.14), através da qual as seções de choque de destruição e de formação ($\sigma_{d,i}$ e $\sigma_{f,i}$) são extraídas. As quantidades σ_d e N_0 do precursor foram obtidas anteriormente, a saber σ_d = 1,6 x 10^{-14} cm^2 e N_0 = 1,9 x 10^{19} moléculas cm^{-2}. A Figura 38 apresenta os *fittings* das densidades

colunares com a fluência para as quatro bandas do C_2H_4 e do CH_4, obtidos através do uso da Equação (2.14), e a Tabela 19 apresenta as características dos produtos formados.

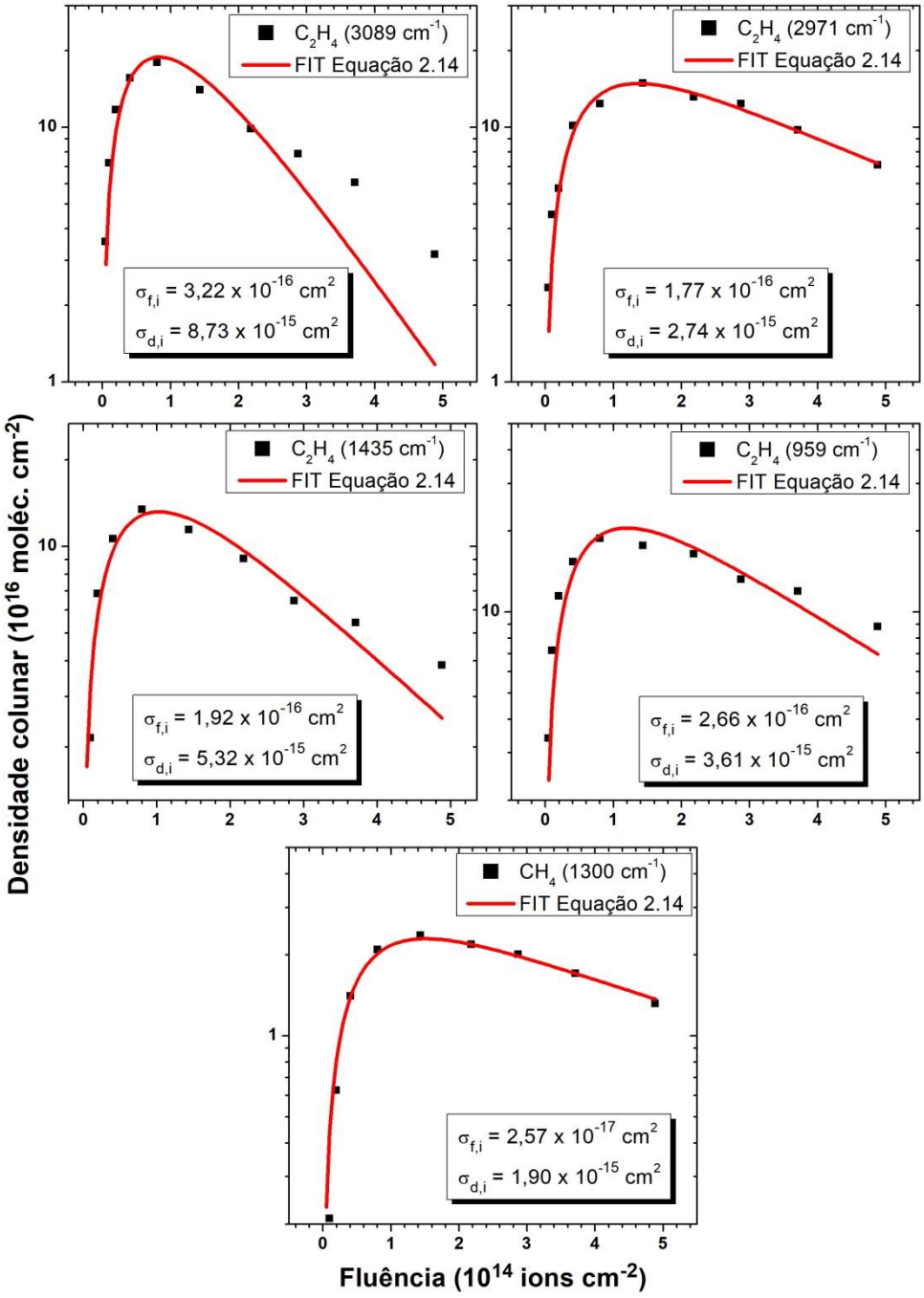


Figura 38: Evolução das densidades de colunas dos produtos por meio da radiólise do C_2H_2. As curvas sólidas são *fittings* realizados com a Equação (2.14).

Como foram identificadas 4 bandas pertencentes ao C_2H_4, o valor atribuído à média das seções de choque de formação e destruição destas bandas também é apresentado na Tabela 19. Nota-se na Figura 38(a) que a banda do C_2H_4 situada em 3089 cm^{-1} apressenta maior inclinação em sua curva no regime de altas fluências, no que acarretou em um valor muito alto de $\sigma_{d,i}$ para esta banda. Como foi dito anteriormente, esta é mais uma consequência do relativamente baixo valor de sua banda de absorbância, que dificulta a coleta dos pontos de absorbancia integrada.

6.2.3 Análise de contaminantes

Em sistemas de análise de alto vácuo (pressões residuais superiores a 10^{-9} mbar), pode-se verificar a presença de contaminantes usuais como: H_2, H_2O, O_2, CO_2 e CO. O espectro em IR adquirido antes da irradiação (Figura 30), no qual o fundo foi subtraído, mostra a presença de CO_2. Uma descrição detalhada de cada uma das moléculas identificadas, como contaminantes, neste experimento é descrita abaixo:

O_2: Oxigênio - encontrado na fase gasosa, sendo uma das moléculas homonucleares diatômicas como o: H_2 e N_2, o O_2 não é ativo no infravermelho (CAIRNS e PIMENTEL, 1965).

CO_2: Dióxido de carbono - A análise por FTIR do CO_2 na fase gasosa mostra os grupos de banda de 2334 - 2362 cm^{-1}, enquanto o CO_2 sólido produz uma banda única e assimétrica em torno de 2344 cm^{-1} (ISOKOSKI, POTEET e LINNARTZ, 2013). De fato, a Figura 39 exibe uma banda a 2338 cm^{-1} que cresce sobre o grupamento de bandas do CO_2 gasoso e que pode ser atribuído ao CO_2 sólido. A absorbância desta banda decresce com a fluência, a qual é melhor vista no espectro adquirido na fluência 1,4 x 10^{14} íons cm^{-2}, mostrado na Figura 39. O CO_2 gasoso, identificado nos espectros IR pelo grupamento compreendido entre 2334 - 2362 cm^{-1}, vem do ambiente do laboratório, expelido pelos usuários.

Na ausência destes junto ao espectrômetro, e ao passo que o experimento avança com o tempo, a concentração do CO_2 diminui no ambiente, suas bandas de absorbância diminuem e, a partir daí, a banda do CO_2 sólido pode ser melhor visualizada. Outra banda do CO_2 com pico centrado em 1286 cm^{-1} pode ser vista na Figura 36(c) (FALK, 1987; ISOKOSKI, POTEET e LINNARTZ, 2013). Verifica-se que a absorbância

integrada desta banda aumenta com a fluência. Acredita-se que a banda do CO_2 observada no espectro virgem Tenha como origem a contaminação deste gás no C_2H_2 proveniente da câmara de mistura.

Tabela 19: Características dos produtos do C_2H_2 formados pela radiólise.

Espécie	Posição (cm^{-1})	A_v (10^{-18} cm molécula $^{-1}$)	$\sigma_{f,i}$ (10^{-16} cm^2)	$\sigma_{d,i}$ (10^{-16} cm^2)
C_2H_4	3089	2,2	3,2	87,0
C_2H_4	2971	6,0	1,7	27,0
C_2H_4	1435	3,1	1,9	53,0
C_2H_4	959	15	2,7	36,0
Média C_2H_4	-	-	2,4	50,8
CH_4	1300	7,7	0,26	19,0

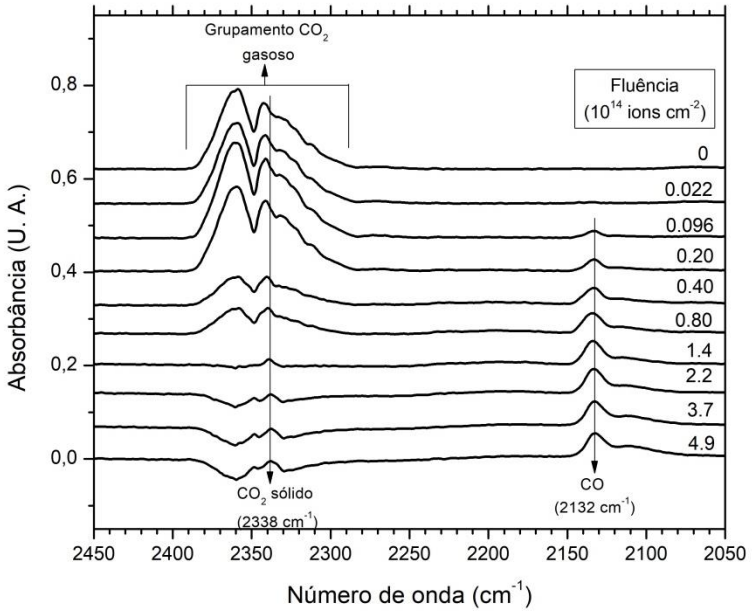


Figura 39: Identificação das bandas de CO_2 sólido e gasoso nos espectros em IR do experimento 1,5 MeV N^+ filme espesso durante a irradiação (0 - 4,9 × 10^{14} ions cm^{-2}).

H_2O: água - Os quatro primeiros experimentos (gelo com filme fino) apresentaram uma larga banda na região 3250 cm^{-1} cuja área diminui com a fluência do feixe. Esta banda foi identificada por DE BARROS, SILVEIRA, *et al.*, 2016b; DE BARROS, BORDALO, *et al.*, 2011a; ÖBERG, FRASER, *et al.*, 2007.

Como ela cresce bem próximo à banda ν_3 do C_2H_2 (3225 cm^{-1}), a banda de água foi subtraída da absorbância integrada desse precursor. Já no experimento com filme espesso, essa banda não foi vista.

A região compreendida entre 1750 e 1300 cm^{-1} apresenta uma sessão ruidosa do espectro. Esta região corresponde à banda da água gasosa, com pico centrado em 1600 cm^{-1} (HAGEN, TIELENS e GREENBERG, 1981). Este ruído advém da possibilidade de um vazamento e com isso a entrada de água gasosa na câmara durante a experiência: as moléculas ficam adsorvidas e não constituem gelo.

Como a banda $\nu_4 + \nu_5$ do C_2H_2 está inserida nessa região, a coleta de suas absorbâncias integradas foram prejudicadas por conta dessas inconstâncias nos espectros, como pode ser observado, por exemplo na Figura 26(b), onde a evolução dessa banda se mostra bem diferente da evolução dos demais precursores. Este problema não foi observado na experiência 1,5 MeV N^+ filme espesso, pois o número de moléculas do precursor depositadas no substrato foi muito maior do que o de moléculas de água presentes.

Ao analisar o experimento do filme espesso (Figura 36), são vistas duas bandas, compreendidas na região entre 1730 a 1570 cm^{-1}. Essa região corresponde a mais uma banda da água (HAGEN, TIELENS e GREENBERG, 1981). O fato de essas bandas baixarem com a fluência mostra que as moléculas de água vieram da câmara de mistura juntamente com o C_2H_2, uma vez que sua concentração não aumentou com o tempo, comprovando que a porção de H_2O veio junto com o C_2H_2 no processo de deposição.

CO- monóxido de carbono: Em quase todos os experimentos, há uma banda crescente centrada em 2132 cm^{-1}. Como pode ser visto nas Figura 24 e Figura 36(b), esta banda não aparece nos espectros do gelo virgem e só surge a partir das fluências iniciais, quando sua absorbância passa a aumentar com a fluência. Esta banda é identificada por (GERAKINES, SCHUTTE, *et al.*, 1995; CUYLLE, ZHAO, *et al.*, 2014) como CO, e sua identificação pode ser confirmada com a destruição da banda CO_2 (centrado em 2341 cm^{-1}) com a irradiação, ou seja, o mesmo é um produto do CO_2.

Ao analisar a Figura 36, nota-se que existem outros dois contaminantes no experimento 1,5 MeV N^+ filme espesso que não foram identificados: o pico centrado em

1238 e em 1094 cm^{-1}, identificados no espectro virgem e suas absorbâncias diminuem com a fluência. A Tabela 20 apresenta as bandas identificadas como contaminantes para o experimento 1,5 MeV N^+ filme espesso.

Tabela 20: Características das banda em IR para os contaminantes observados no experimento 1,5 MeV N^+ filme espesso: número de onda e valor encontrado em literatura.

Molécula	Número de onda (cm^{-1})	Número de onda Literatura (cm^{-1})
CO	2132	2130[a]
H_2O	1613	1600[b]
CO_2	1286	1280[c]
?	1238	
?	1094	

[a] (JAMIESON, MEBEL e KAISER, 2006), [b] (HAGEN, TIELENS e GREENBERG, 1981), [c] (FALK, 1987)

6.2.4 Análise temperatura de sublimação

Como descrito no primeiro parágrafo deste Capítulo, o sistema de criogenia apresentou queda de eficiência: a temperatura mínima registrada na cabeça do criostato passou a ser de aproximadamente 40 K. Com esta limitação no sistema, a identificação da exata temperatura de sublimação do C_2H_2 para as pressões usuais de trabalho (~ 10^{-8} mbar) se fez necessária, uma vez que o não conhecimento deste dado poderia trazer problemas suplementares para este trabalho. Para tanto, foi realizado um experimento sem irradiação na qual foram coletados espectros do C_2H_2 sólido a temperaturas distintas. A seguir, descreveremos o procedimento de medição do espectro sem irradiar.

A pressão no sistema foi mantida na ordem de 10^{-8} mbar e foi coletada uma dezena de espectros IR a temperaturas distintas, na faixa entre 40 e 90 K. O primeiro ponto coletado foi a temperatura de 40 K e o posterior de 60 K. os pontos subsequentes foram coletados após 30 minutos do alcance da temperatura na cabeça do criostato, a fim de que a temperatura na amostra estivesse estabilizada. Verificou-se que a partir da temperatura 75 K, a absorbância das bandas apresentaram um significante decréscimo e, a partir desse ponto, foram coletados espectros a cada 10 minutos.

O gelo sublimou por completo quando a temperatura alcançou 80 K. A Figura 40 apresenta a curva de sublimação para os dados de absorbância integrada normalizados das três bandas principais (ν_3, $\nu_4 + \nu_5$ e ν_5) do C_2H_2 em função da temperatura. Com os resultados apresentados, pode-se concluir que a temperatura relativa ao ponto de sublimação à pressões da ordem de 10^{-8} mbar é de aproximadamente 75 K.

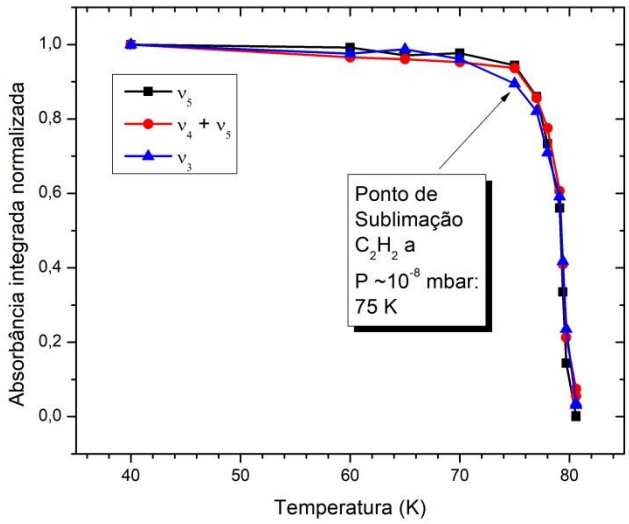


Figura 40: Curva de sublimação do C_2H_2 à pressões da ordem de 10^{-8} mbar. Verifica-se que o ponto de sublimação ocorrem a temperatura de 75 K.

6.3 Conclusões

A partir dos resultados apresentados e discutidos na Seção anterior, pode-se tirar as seguintes conclusões:

● Determinou-se experimentalmente que a temperatura de sublimação do C_2H_2 sólido, quando mantido a pressões da ordem de 1 x 10^{-8} mbar, é de aproximadamente 75 K.

Em relação aos Experimentos iniciais com gelos de filme fino, pode-se destacar:

● Para todos os experimentos realizados, foram encontradas apenas três bandas para o precursor: ν_3 em 3225 cm^{-1}, $\nu_4 + \nu_5$ em 1392 cm^{-1} e ν_5 em 761 cm^{-1};

● a banda ν_3 apresentou deslocamento para números de onda maiores, enquanto que a banda ν_5 apresentou deslocamento para números de onda menores. Esse deslocamento ocorre mais rapidamente naqueles experimentos em que os *stopping power* do feixe são maiores;

● o principal efeito gerado pelo feixe de prótons foi a compactação. Para que fossem observados os efeitos da radiólise, seria necessário um tempo de irradiação da amostra três vezes maior que o tempo de irradiação realizado;

● a aplicação da Lei de potência $\sigma_d = aS_e^{\,n}$, na qual foi utilizado como expoente n = 3/2, valor esse que descreve aproximadamente a evolução dos dados de σ_d em função de S_e (DE BARROS, DOMARACKA, *et al.*, 2011b; MEJIA, BORDALO, *et al.*, 2013; DA COSTA, 2016; ANDRADE, BARROS, *et al.*, 2013), indica que o valor de seção de choque do experimento 1 MeV H^+ fosse de fato compactação, uma vez que esse ponto encontra-se bem distante da curva que descreve essa função com os parâmetros utilizados;

● não foram identificados produtos nos experimentos com gelo de fime fino. Este fato é explicado pelas finas espessuras dos filmes de gelo depositados no substrato, o que acarretou baixa produção de moléculas filhas, isto é, com bandas de absorbância inferiores à sensibilidade do espectrômetro.

Em relação ao Experimento 1,5 Mev N^+ gelo de filme espesso, pode-se destacar:

● As bandas centrais de ν_3 e ν_5 do precursor C_2H_2 são formadas por um conjunto de sub-bandas que variam suas posições vibracionais ao longo da irradiação. Esse fato é atribuído a grande espessura do alvo, que torna a amostra inomogênea;

● os produtos C_4H_4, C_2H_4, CH_4 e C_3H_6 foram observados nos espectros IR;

● o produto C_2H_4 foi caracterizado através de quatro bandas espectrais distintas: ν_7 em 959 cm^{-1}, ν_9 em 3089 cm^{-1}, ν_{11} em 2971 cm^{-1} e ν_{12} em 1435 cm^{-1} e

● foram estimadas as seções de choque de formação e destruição das bandas dos produtos C_2H_4 e CH_4. Onde os valores obtidos foram para as seções de choque de formação: 2,4 x 10^{-16} e 2,6 x 10^{-17} cm^2 e de destruição foram 5,1 x 10^{-15} e 1,9 x 10^{-15} cm^2, respectivamente para C_2H_4 e CH_4.

Para a análise de contaminantes, os experimentos apresentaram contaminações de H_2O e CO_2, que vieram juntamente com o gás do C_2H_2 da câmara de mistura e também contaminação por CO que se formou a partir da destruição do CO_2 pela irradiação ou através da reação $H_2O + C_2H_2$.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O conjunto de experimentos realizados neste trabalho teve como objetivo principal a simulação de eventos que ocorreram ou podem ocorrer em ambientes astrofísicos (como por exemplo o bombardeamento de nuvens moleculares densas por Raios Cósmicos Galáticos no *ISM*). Os principais resultados obtidos foram: (i) a identificação de moléculas destruídas e formadas pela irradiação e (ii) os valores de seções de choque para moléculas expostas à irradiação por feixes de íons leves e pesados, com energias que variam de 1 a 90 MeV.

Através do estudo das irradiações dos gelos contendo as moléculas, N_2O, CO_2 e C_2H_2 mantidos à temperaturas que variam de 10 a 45 K, pôde-se determinar a seção de choque de destruição e compactação dessas moléculas, assim como a seção de choque de formação de seus produtos através do fenômeno de radiólise. Os resultados apresentados aqui mostraram-se satisfatórios, se comparados com os resultados obtidos na literatura.

Os resultados específicos de cada experimento foram descritos ao final dos Capítulos 4, 5 e 6. Entretanto, com base nestes resultados, pode-se pontuar mais algumas considerações e perspectivas a respeito do estudo da radiólise de moléculas sólidas por espectroscopia de infravermelho:

● A espessura da amostra deve ser levada em consideração na escolha do fenômeno a ser estudado: alvos espessos geram densidades colunares maiores, facilitando e/ou permitindo a identificação de um maior número de produtos da radiólise. Já alvos finos, impedem a implantação dos projéteis como, também, permitem a obtenção de seções de choque para uma dada energia do projétil;

● a análise do balanço entre átomos do alvo, apresentado no Capítulo 5, mostrou uma relação razoável entre a destruição de moléculas precursoras e a formação de seus produtos. Foi observado discrepâncias no resultado final do balanço, sendo uma das possíveis explicações para tal fenômeno, a alta produção de moléculas homonucleares neste experimento, uma vez que estas moléculas não são identificadas em espectros no IR. Este fato poderia ser resolvido através da aplicação de outros tipos de análise, como por exemplo, a utilização da espectrometria de massa por tempo de vôo;

● os resultados atestam que íons pesados e com velocidades próximas a velocidade de Bohr possuem, quando comparados a íons leves, um alto poder de destruição e (principalmente) de dessorção ao interagirem com alvos sólidos. Em outras palavras, quanto maior o valor de *stopping power* eletrônico (S_e) do feixe iônico, maior será o rendimento de *sputtering* e mais efetiva será a síntese de produtos na matriz de gelo;

● as seções de choque de destruição apresentam uma dependência do tipo $\sigma_d \; \alpha \; S_e^{3/2}$. Este resultado permite prever a seção de choque de destruição para qualquer tipo de projétil e energia. Como apresentado no Capítulo 6, esta dependência se mostrou correta ao indicar que a seção de choque para o experimento 1 MeV H^+ fosse de fato de compactação;

● foi verificado que o ambiente químico na qual a molécula precursora está inserida influência em sua taxa de destruição pela radiólise: como apresentado na Seção 5.2.7, o valor da seção de choque de destruição do N_2O quando misturado com CO_2 é 3 vezes maior que o obtido por de Barros (DE BARROS, DA SILVEIRA, *et al.*, 2016a) para o N_2O puro;

● em relação à determinação das densidades colunares das moléculas estudadas, foi considerado neste trabalho que as forças de bandas (A_v) dessas moleculas não apresentaram variações ao longo da irradiação. Contudo, como pode ser observado na Figura 37, esta consideração aumenta o erro sistemático relativo à determinação das densidades colunares da molécula C_2H_4. A força de banda de uma molécula pode variar tanto em relação ao estado físico da matéria como ambiente químico de onde esta molécula está inserida. Desta forma, estudos relativos à determinação das forças de banda de moléculas se mostram necessários.

Apresentadas as conclusões, espera-se que o trabalho desenvolvido neste curso de doutoramento possa embasar futuros projetos que venham a oferecer contribuições relevantes na área de instrumentação científica, física atômica e astroquímica.

Novos experimentos são necessários para a melhor compreensão dos mecanismos de formação de moléculas. Partindo dessa premissa, as perspectivas de projetos futuros se direcionam para os estudos da radiólise por FTIR de moléculas como

o óxido nitroso (NO) e misturas de acetileno (C_2H_2) com água (H_2O) e também a utilização da espectrometria de massa por tempo de vôo ^{252}Cf-PDMS-TOF (*Plasma Desorption Mass Spectrometry - Time of Flight*) (GRIFFITHS e DE HASETH, 2007) para a complementação dos estudos realizados neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ACKERMAN, M. **NO, NO_2 and $HN0_3$ below 35 km in the Atmosphere.** J. Atm. Sci., v. 81, p. 579, 1975.

ALMEIDA, G. C. et al. **Photodesorption and photostability of acetone ices: Relevance to solid phase astrochemistry.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 118, p. 6193-6200, 2014.

ANDRADE, D. P. P. et al. **Chemical reactions induced in frozen formic acid by heavy ion cosmic rays.** Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, v. 430, p. 787-796, 2013.

ANDREWS, B.; ANDERSON, A. **Raman and infrared spectra of crystalline dinitrogen tetroxide.** J. Chem. Phys., v. 74, p. 1534, 1981.

BENNETT, C. J. et al. **Laboratory studies on the irradiation of methane in interstellar, cometary, and solar system ices.** The Astrophysical Journal, v. 653, p. 792, 2006.

BENNETT, C. J.; PIRIM, C.; ORLANDO, T. M. **Space-weathering of solar system bodies: A laboratory perspective.** Chemical reviews, v. 113, p. 9086-9150, 2013.

BIELER, A. et al. **Abundant molecular oxygen in the coma of comet 67P/Churyumov–Gerasimenko.** Nature, v. 526, p. 678, 2015.

BODUCH, P. et al. **Chemistry induced by energetic ions in water ice mixed with molecular nitrogen and oxygen**. Astronomy & Astrophysics, v. 544, p. A30, 2012.

BORDALO, V. et al. **Chemical processing of pure ammonia and ammonia-water ices induced by heavy ions**. The Astrophysical Journal, v. 774, p. 105, 2013.

BRINGA, E. M.; JOHNSON, R. E. **Ion interactions with solids: astrophysical applications**. In: _____ Solid State Astrochemistry. [S.l.]: Springer, 2003. p. 357-393.

CAIRNS, B. R.; PIMENTEL, G. C. I**nfrared Spectra of Solid α-and β-Oxygen.** The Journal of Chemical Physics, v. 43, p. 3432-3438, 1965.

CARLSON, R. W. et al. **Hydrogen peroxide on the surface of Europa**. Science, v. 283, p. 2062-2064, 1999.

CHYBA, C. F. et al. **Cometary delivery of organic molecules to the early Earth**. Science, v. 249, p. 366-373, 1990.

COCHRAN, A. L.; COCHRAN, W. D.; BARKER, E. S. **N^+_2 and CO^+ in Comets 122P/1995 S1 (deVico) and C/1995 O1 (Hale--Bopp)**. Icarus, v. 146, p. 583-593, 2000.

COWIESON, D. R.; BARNES, A. J.; ORVILLE-THOMAS, W. J. **The vibrational spectra of ethylene monomer and dimer in argon matrices**. Journal of Raman Spectroscopy, v. 10, p. 224-226, 1981.

CUYLLE, S. H. et al. **Vacuum ultraviolet photochemistry of solid acetylene: A multispectral approach.** Astronomy \& Astrophysics, v. 570, p. A83, 2014.

DA COSTA, C. A. P. **Radiólise de valina por íons de MeV analisada por espectroscopia no infravermelho**. Rio de Janeiro: Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2016.

DARTOIS, E. et al. **Swift heavy ion irradiation of water ice from MeV to GeV energies.** Astron. Astrophys., v. 557, p. A97, 2013.

DE BARROS, A. L. F. et al. **Cosmic ray impact on astrophysical ices: laboratory studies on heavy ion irradiation of methane.** Astronomy & Astrophysics, v. 531, p. A160, 2011a.

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, 2011b.

DE BARROS, A. L. F. et al. **A Simple Model for Ice Compaction Data Induced by Low Energy Ion Irradiation.** Braz. J. Phys., v. 45, p. 195-199, 2015.

DE BARROS, A. L. F. et al. **Formation of nitrogen- and oxygen-bearing molecules from radiolysis of nitrous oxide ices – implications for Solar system and interstellar ices.** Mon. Not. R. Astron., v. 465, p. 3281–3290, 2016a.

DE BARROS, A. L. F. et al. **Ion irradiation of ethane and water mixture ice at 15 k: implications for the solar system and the ISM**. The Astrophysical Journal, v. 824, p. 81, 2016b.

D'HENDECOURT, L. B. et al. **Time dependent chemistry in dense molecular clouds. I-Grain surface reactions, gas/grain interactions and infrared spectroscopy.** Astronomy and Astrophysics, v. 152, p. 130, 1985.

FALK, M. **Amorphous solid carbon dioxide**. The Journal of chemical physics, v. 86, p. 560-564, 1987.

FATELEY, W. G.; BENT, H. A.; CRAWFORD JR, B. **Infrared spectra of the frozen oxides of nitrogen**. The Journal of Chemical Physics, v. 31, p. 204-217, 1959.

FÍSICA PUC-RIO. **ACELERADOR VAN DE GRAAFF**, 2009. Disponivel em: <http://www.vdg.fis.puc-rio.br/ace-vdg/index.html>.

FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B.; WALKER, R. M. **Nuclear tracks in solids: principles and applications**. [S.l.]: Univ of California Press, 1975.

FRAY, N.; SCHMITT, B. **Sublimation of ices of astrophysical interest: A bibliographic review**. Planetary and Space Science, v. 57, p. 2053-2080, 2009.

FULVIO, D. et al. **Novel measurements of refractive index, density and mid-infrared integrated band strengths for solid O_2, N_2O and NO_2:N_2O_4 mixtures.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, v. 72, p. 1007-1013, jun. 2009.

FULVIO, D. et al. **Near-infrared laboratory spectra of H_2O trapped in N_2, CH_4, and CO: hints for trans-Neptunian objects' observations.** Astronomy & Astrophysics, v. 511, p. A62, 2010.

GANIL, **G. A. N. L. IRRSUD**, 2019a. Disponivel em: <https://www.ganil-spiral2.eu/en/scientists/ganil-spiral-2-facilities/experimental-areas/irrsud/>.

GANIL, **G. A. N. L. GANIL SPIRAL2**, 2019b. Disponivel em: <https://www.ganil-spiral2.eu/en/>.

GERAKINES, P. A. et al. **The infrared band strengths of H_2O, CO and CO_2 in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures.** arXiv preprint astro-ph/9409076, 1995.

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

GERAKINES, P. A.; MOORE, M. H.; HUDSON, R. L. **Ultraviolet photolysis and proton irradiation of astrophysical ice analogs containing hydrogen cyanide**. Icarus, v. 170, p. 202-213, 2004.

GRIFFITHS, P. R.; DE HASETH, J. A. **Fourier transform infrared spectrometry**. [S.l.]: John Wiley & Sons, v. 171, 2007.

GUDIPATI, M. S. et al. **Condensed-phase photochemical processes in Titan's aerosols and surface: the role of longer wavelength photochemistry**, 2011.

HAGEN, W.; TIELENS, A. G. G. M.; GREENBERG, J. M. **The infrared spectra of amorphous solid water and ice Ic between 10 and 140 K**. Chemical Physics, v. 56, p. 367-379, 1981.

HERR, K. C.; PIMENTEL, G. C. **Infrared absorptions near three microns recorded over the polar cap of Mars**. Science, v. 166, p. 496-499, 1969.

HISATSUNE, I. C.; DEVLIN, J. P.; WADA, Y. **Vibrational spectrum and structure of N_2O_5**. Spectrochimica Acta, v. 18, p. 1641-1653, 1962.

HUDSON, R. L.; MOORE, M. H. **Far-IR spectral changes accompanying proton irradiation of solids of astrochemical interest.** Radiation Physics and Chemistry, v. 45, p. 779-789, 1995.

HUDSON, R. L.; MOORE, M. H.; RAINES, L. L. **Ethane ices in the outer Solar System: Spectroscopy and chemistry.** Icarus, v. 203, p. 677-680, 2009.

ISOKOSKI, K.; POTEET, C. A.; LINNARTZ, H. **Highly resolved infrared spectra of pure CO_2 ice (15--75 K).** Astronomy & Astrophysics, v. 555, p. A85, 2013.

JAMIESON, C. S. et al. **Investigating the Mechanism for the Formation of Nitrous Oxide In Extraterrestrial Ices.** Astrophys. J., v. 624, p. 436–447, 2005.

JAMIESON, C. S.; MEBEL, A. M.; KAISER, R. I. **Understanding the kinetics and dynamics of radiation-induced reaction pathways in carbon monoxide ice at 10 K.** The Astrophysical Journal Supplement Series, v. 163, p. 184, 2006.

JEWITT, D. C.; LUU, J. **Crystalline water ice on the Kuiper belt object (50000) Quaoar**. Nature, v. 432, p. 731, 2004.

JOHNSON, R. E.; BROWN, W. L. **Electronic mechanisms for sputtering of condensed-gas solids by energetic ions.** Nuclear Instruments and Methods In Physics Research, v. 198, p. 103-118, 1982.

KAISER, R. I.; ROESSLER, K. **Theoretical and Laboratory Studies on the Interaction of Cosmic-Ray Particles with Interstellar Ices. III. Suprathermal Chemistry-Induced Formation of Hydrocarbon Molecules in Solid Methane (CH_4), Ethylene (C_2H_4), and Acetylene (C_2H_2).** The Astrophysical Journal, v. 503, p. 959, 1998.

KIM, Y. S.; KAISER, R. I. **An infrared spectroscopic study of amorphous and crystalline ices of vinylacetylene and implications for saturn's satellite titan.** The Astrophysical Journal Supplement Series, v. 181, p. 543, 2009.

KNEZ, C. et al. **Laboratory IR studies and astrophysical implications of C_2H_2-containing binary ices. The Astrophysical Journal**, v. 748, p. 95, 2012.

KRIM, L. **The NO dimer, ^{14}N and ^{15}N isotopomers isolated in nitrogen matrix: a near, mid and far infrared study.** J. Mol. Struct. , v. 471, p. 267-273, 1998.

LACY, C. L. A. U. D. H.; POPPER, D. M. **Absolute dimensions and masses of eclipsing binaries. IV-EE Pegasi is a triple star.** The Astrophysical Journal, v. 281, p. 268-275, 1984.

ŁAPIńSKI, A. et al. **Vibrations of nitrous oxide: Matrix isolation Fourier transform infrared spectroscopy of twelve N_2O isotopomers.** The Journal of Chemical Physics, v. 115, p. 1757-1764, 2001.

LARA, L. M. et al. **Vertical distribution of Titan's atmospheric neutral constituents.** Journal of Geophysical Research: Planets, v. 101, p. 23261-23283, 1996.

LARSON, H. P.; FINK, U. **Identification of carbon dioxide frost on the Martian polar caps.** The Astrophysical Journal, v. 171, p. L91, 1972.

LEWIS, J. M. T. et al. **Sulfate minerals: a problem for the detection of organic compounds on Mars?** Astrobiology, v. 15, p. 247-258, 2015.

LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. **NIST Chemistry webbook; NIST standard reference database No. 69**, 2001.

LISZT, H. S.; TURNER, B. E. **Microwave detection of interstellar NO**. Astrophysical Journal, v. 224, p. L73-L76, 1978.

LUNA, R. et al. **Density and refractive index of binary CH_4, N_2 and CO_2 ice mixtures. Icarus**, v. 221, p. 186-191, 2012.

MARTINEZ, R. et al. **Production of NH_4^+ and OCN^- ions by the interaction of heavy-ion cosmic rays with CO--NH_3 interstellar ice.** Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, v. 444, p. 3317-3327, 2014.

MATTIODA, A. L. et al. **Mid-Infrared Spectroscopy of Polycyclic Aromatic Nitrogen Heterocycles (PANHS) and their Ions**, v. 107, p. 1486-1498, 2003. ISSN ISSN: 1089-5639.

MCCOMAS, D. J. et al. **Solar wind electron proton alpha monitor (SWEPAM) for the Advanced Composition Explorer.** In: _____ **T**he Advanced Composition Explorer Mission. [S.l.]: Springer, 1998. p. 563-612.

MCCORD, T. B. A. et al. **Non-water-ice constituents in the surface material of the icy Galilean satellites from the Galileo near-infrared mapping spectrometer investigation.** Journal of Geophysical Research: Planets, v. 103, p. 8603-8626, 1998.

MCGONAGLE , D. et al. **Detection of nitric oxide in the dark cloud L134N.** ApJ, v. 359, p. 121, 1990.

MEJIA, C. et al. **Cosmic ray–ice interaction studied by radiolysis of 15 K methane ice with MeV O, Fe and Zn ions.** Mon. Not. R. Astron. Soc., v. 433, p. 2368-2379, 2013.

MEJIA, C. F. et al. **Compaction of porous ices rich in water by swift heavy ions.** Icarus, v. 250, p. 222-229, 2015.

MEJIA, C. F. G. **Estudo dos Efeitos Produzidos no Metano Sólido por Feixes de Íons Pesados Rápidos**. Rio de Janeiro: Tese (doutorado) - Pontificia Universidade Católia do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2013.

MEWALDT, R. A. **Galactic cosmic ray composition and energy spectra.** Advances in Space Research, v. 14, p. 737-747, 1994.

MEWALDT, R. A. et al. **Long-Term Fluences of Solar Energetic Particles from H to Fe**. Space Sci. Rev., v. 130, p. 323 – 328, 2007.

MIYAMOTO, O. **Cross section**, 2017. Disponivel em: <https://www.symmetrymagazine.org/article/speak-physics-what-is-a-cross-section>.

MOORE, M. H.; HUDSON, R. L. **Infrared study of ion-irradiated water-ice mixtures with hydrocarbons relevant to comets.** Icarus, v. 135, p. 518-527, 1998.

MOORE, M. H.; HUDSON, R. L. **Infrared study of ion-irradiated N_2-dominated ices relevant to Triton and Pluto: Formation of HCN and HNC.** Icarus, v. 161, p. 486-500, 2003b.

MOORE, M. H.; HUDSON, R. L.; FERRANTE, R. F. **Radiation Products In Processed Ices Relevant To Edgeworth-kuiper-belt Objects.** Earth, Moon, and Planets, v. 92, p. 291-306, 2003a.

MUMMA, M. J.; CHARNLEY, S. B. **The chemical composition of comets—emerging taxonomies and natal heritage.** Annual Review of Astronomy and Astrophysics, v. 49, p. 471-524, 2011.

NEUGEBAUER, M.; SNYDER, C. W. **Mariner 2 observations of the solar wind: 1. Average properties.** Journal of Geophysical Research, v. 71, p. 4469-4484, 1966.

NOUR, E. M. **Interconversion Studies and Characterization of Asymmetric and Symmetric Dinitrogen Trioxide in Nitric Oxide Matrices by Raman and Infrared Spectroscopy.** J. Phys. Chem., v. 87, p. 1113-1120, 1983.

NOXON, J. R. **Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measured by ground-based absorption spectroscopy**. Science, v. 189, p. 547, 1975.

ÖBERG, K. I. et al. **Effects of CO_2 on H_2O band profiles and band strengths in mixed H_2O:CO_2 ices.** Astronomy & Astrophysics, v. 462, p. 1187-1198, 2007.

OWEN, T.; BAR-NUN, A. **Comets, impacts, and atmospheres.** Icarus, v. 116, p. 215-226, 1995.

PALUMBO, M. E. et al. **ROC≡ N Species Produced by Ion Irradiation of Ice Mixtures: Comparison with Astronomical Observations.** The Astrophysical Journal, v. 534, p. 801, 2000.

PALUMBO, M. E. et al. **H bonds in astrophysical ices.** Journal of Molecular Structure, v. 972, p. 64-67, 2010.

PALUMBO, M. E.; STRAZZULLA, G. **The 2140/cm band of frozen CO-Laboratory experiments and astrophysical applications**. Astronomy and Astrophysics, v. 269, p. 568-580, 1993.

PALUMBO, M. E.; STRAZZULLA, G. **Nitrogen condensation on water ice**. Canadian journal of physics, v. 81, p. 217-224, 2003.

PARKES, D. A.; KEYSER, L. F.; KAUFMAN, F. **Oscillator strength of the resonance triplet of atomic oxygen**. The Astrophysical Journal, v. 149, p. 217, 1967.

PEREIRA, R. C. et al. **Radiolysis of N_2O:CO_2 ice by heavy ions: simulation of cosmic ray effects**. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, v. 478, p. 4939-4951, 2018.

PEREIRA, R. C. et al. **N--O bearing molecules produced by radiolysis of N_2O and N_2O:CO_2 ices.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2019.

PILLING, S. et al. **Radiolysis of H_2O:CO_2 ices by heavy energetic cosmic ray analogs**. Astronomy & Astrophysics, v. 523, p. A77, 2010.

PILLING, S. et al. **The Influence of Crystallinity Degree on the Glycine Decomposition Induced by 1 MeV Proton Bombardment in Space Analog Conditions**. Astrobiology, v. 13, p. 79-91, 2013.

PONCIANO, C. R. et al. **Secondary ion emission from CO_2--H_2O ice irradiated by energetic heavy ions: Part II: Analysis--search for organic ions**. International Journal of Mass Spectrometry, v. 244, p. 41-49, 2005.

PONCIANO, C. R. et al. **Electronic sputtering produced by fission fragments on condensed CO and CO_2.** Journal of the American Society for Mass Spectrometry, v. 17, p. 1120-1128, 2006.

PONCIANO, C. R. et al. **Cluster emission and chemical reactions in oxygen and nitrogen ices induced by fast heavy-ion impact**. Journal of mass spectrometry, v. 43, p. 1521-1530, 2008.

QUIRICO, E. et al. **Composition, physical state, and distribution of ices at the surface of Triton**. Icarus, v. 139, p. 159-178, 1999.

RAUNIER, S. et al. **Reactivity of HNCO with NH_3 at low temperature monitored by FTIR spectroscopy: Formation of NH_4^+ OCN^-**. Chemical physics letters, v. 368, p. 594-600, 2003.

RAUT, U.; BARAGIOLA, R. A. **Sputtering and molecular synthesis induced by 100 keV protons in condensed CO_2 and Relevance to the outer Solar System.** The Astrophysical Journal, v. 772, p. 53, 2013.

REUBEN, B. G.; LINNETT, J. W. **Thermal decomposition of nitrous oxide.** Transactions of the Faraday Society, v. 55, p. 1543-1553, 1959.

RICHARDSON, J. D. **The plasma in the heliosheath**. Twelfth international solar wind conference, AIP conference proceedings, p. 551, 2010.

RUBIN, M. et al. **Molecular nitrogen in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko indicates a low formation temperature**. Science, v. 348, p. 232, 2015.

SEPERUELO DUARTE, E. **Estudo dos efeitos da irradiação de gelos astrofísicos por íons pesados e rápidos utilizando espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier**. Rio de Janeiro: Tese (Doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2009.

SEPERUELO DUARTE, E. et al. **Heavy ion irradiation of condensed CO_2: sputtering and molecule formation**. **Astronomy & Astrophysics**, v. 502, p. 599-603, 2009.

SEPERUELO DUARTE, E. et al. **Laboratory simulation of heavy-ion cosmic-ray interaction with condensed CO**. Astronomy & Astrophysics, v. 512, p. A71, 2010.

SHAW, G. E. J. Geophys. Res., v. 81, p. 579, 1976.

SHEN, C. J. et al. **Cosmic ray induced explosive chemical desorption in dense clouds**. Astron. Astrophys**.**, v. 415, p. 203 – 215, 2004.

SHIMANOUCHI, T. **Tables of molecular vibrational frequencies. Consolidated volume II**. **J. Phys. Chem.**, p. 993-1102, 1977.

SICILIA, D. et al. **Nitrogen oxides and carbon chain oxides formed after ion irradiation of CO:N_2 ice mixtures.** Astronomy & Astrophysics, v. 543, p. A155, 2012.

SIEGER, M. T.; SIMPSON, W. C.; ORLANDO, T. M. **Production of O_2 on icy satellites by electronic excitation of low-temperature water ice.** Nature, v. 394, p. 554, 1998.

SIVARAMAN, B. et al. **Electron irradiation of solid nitrous oxide**. Chemical Physics Letters, v. 460, p. 108-111, 2008.

SOIFER, B. T. et al. **The 4-8 micron spectrum of the infrared source W33 A**. The Astrophysical Journal, v. 232, p. L53--L57, 1979.

STIRLING, A.; PÁPAI, I.; MINK, J. **Density functional study of nitrogen oxides**. J. Chem. Phys., v. 100, p. 2910-2923, 1994.

STRAZZULLA, G. et al. **Ion irradiation of frozen C_2H_n (n= 2, 4, 6)**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 191, p. 714-717, 2002.

STRAZZULLA, G.; PALUMBO, M. E. **Organics produced by ion irradiation of ices: some recent results**. Advances in Space Research, v. 27, p. 237-243, 2001.

TIELENS, A. G. G. M.; HAGEN, W.; OTHERS. **Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles**. Astronomy and Astrophysics, v. 114, p. 245, 1982.

TOAPANTA, P. D. I. **Extensão do modelo de traço nuclear para descrever a dessorção iônica. Aplicação aos agregados de água.** Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). [S.l.]. 2006.

VAN DE GRAAFF PUC-RIO. **ACELERADOR VAN DE GRAAFF**, 2009. Disponivel em: <http://www.vdg.fis.puc-rio.br/ace-vdg/index.html>.

VARETTI, E. L.; PIMENTEL, G. C. **Isomeric Forms of Dinitrogen Trioxide in a Nitrogen Matrix**. J. Chem. Phys., v. 55, p. 3813-3821, 1971.

WARD, P. D.; BROWNLEE, D. **Rare Earth: Why Complex Life is Uncommon in the Universe**. [S.l.]: Copernicus, 2003. ISBN ISBN: 0387952896.

WIENER, R. N.; NIXON, E. R. **Infrared spectrum of dinitrogen tetroxide**. The Journal of Chemical Physics, v. 26, p. 906-908, 1957.

XIA, L. et al. **Imaging the indirect dissociation dynamics of temporary negative ion: $N_2O^- \rightarrow N_2 + O^-$**. arXiv preprint arXiv:1210.2173, 2012.

YAMADA, H.; PERSON, W. B. **Absolute infrared intensities of the fundamental absorption bands in solid CO_2 and N_2O**. The Journal of Chemical Physics, v. 41, p. 2478-2487, 1964.

ZHANG, Y.; LI, Q. S.; ZHANG, S. **Ab initio study for the hydrogen abstraction reaction $C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_4 + H_2$**. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, v. 682, p. 163-170, 2004.

ZHOU, L.; KAISER, R. I.; TOKUNAGA, A. T. **Infrared spectroscopy of crystalline and amorphous diacetylene (C_4H_2) and implications for Titan's atmospheric composition**. Planetary and Space Science, v. 57, p. 830-835, 2009.

ZIEGLER, J. F.; ZIEGLER, M. D.; BIERSACK, J. P. **SRIM--The stopping and range of ions in matter (2010)**. **N**uclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 268, p. 1818-1823, 2010.

ZIURYS, L. M. et al. **Nitric oxide in star-forming regions - Further evidence for interstellar N-O bonds**. ApJ, v. 373, p. 535, 1991.

ANEXO A – ARTIGOS PUBLICADOS

Monthly Notices of the ROYAL ASTRONOMICAL SOCIETY

MNRAS 471, 1330–1340 (2017) doi:10.1093/mnras/stx1438
Advance Access publication 2017 June 9

Processing of N_2O ice by fast ions: implications on nitrogen chemistry in cold astrophysical environments

G. C. Almeida,[1] S. Pilling,[2,3] A. L. F. de Barros,[4,5⋆] C. A. P. da Costa,[1] R. C. Pereira[4] and E. F. da Silveira[1⋆]

[1]*Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rua Marquês de São Vicente, 225, 22453-900 Rio de Janeiro, Brazil*
[2]*Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), 12244-000 São José dos Campos, 1228-900, SP, Brazil*
[3]*Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA-DCTA, São Jose dos Campos, SP, Brazil*
[4]*Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET-RJ), Av. Maracanã, 229, 20271-110 Rio de Janeiro, RJ, Brazil*
[5]*NASA Ames Research Center, Mail Stop 245-6, Moffett Field, CA 94035-1000, USA*

Accepted 2017 June 7. Received 2017 June 1; in original form 2017 March 8

ABSTRACT

Nitrous oxide, N_2O, is found in the interstellar medium associated with dense molecular clouds and its abundance is explained by active chemistry occurring on N_2 rich ice surfaces of dust grains. Such regions are being constantly exposed to ionizing radiation that triggers chemical processes which change molecular abundances with time. Due to its non-zero dipole moment, N_2O can be used as an important tracer for the abundance of N_2 in such regions as well as for characterization of nitrogen content of ices in outer bodies of Solar system. In this work, we experimentally investigate the resistance of frozen N_2O molecules against radiation in attempt to estimate their half-life in astrophysical environments. All the radiolysis products, such as NO_2 and NO, were identified by Fourier transform infrared spectroscopy. The infrared absorbance as a function of fluence is modified by ice compaction and by radiolysis, the compaction being dominant at the beginning of the ice processing. The N_2O destruction cross-section as well the formation cross-sections of the products N_xO_y ($x = 1$–2 and $y = 1$–5) oxides and ozone (O_3) by 1.5 MeV $^{14}N^+$ ion beam are determined. The characterization of radiation resistance of N_2O in cold astrophysical environments is relevant since it yields limits for the nitrogen abundance where the N_2O molecule is used to indirectly derive its concentration. The half-life of solid N_2O molecules dissociated by medium-mass cosmic rays at Pluto's orbit and at the interstellar medium is estimated.

Key words: astrochemistry – ISM: abundances – cosmic rays.

Monthly Notices of the ROYAL ASTRONOMICAL SOCIETY
MNRAS 478, 4939–4951 (2018) doi:10.1093/mnras/sty1519

Radiolysis of N_2O:CO_2 ice by heavy ions: simulation of cosmic ray effects

R. C. Pereira,[1] A. L. F. de Barros,[1,2]★ D. Fulvio,[3]★ P. Boduch,[4] H. Rothard[4] and E. F. da Silveira[3]

[1]*Programa de Pós-graduação em Instrumentação Óptica, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Av. Maracanã 229, 20271-110, Rio de Janeiro, RJ, Brazil*
[2]*Departamento de Física, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Av. Maracanã 229, 20271-110, Rio de Janeiro, RJ, Brazil*
[3]*Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente 225, 22451-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil*
[4]*Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CEA, CNRS, CIMAP, 14000 Caen, France*

Accepted 2018 May 25. Received 2018 May 23; in original form 2018 March 13

ABSTRACT

N-O-bearing molecules are considered to be important primary molecules of complex and prebiotic species in space, and therefore an understanding of the N-O chemistry is a fundamental step in linking the origin and evolution of prebiotic species to the evolution of interstellar and Solar System ices. With this in mind, we have started an extensive program of laboratory work to study and understand the effects of cosmic radiation on N-O-bearing molecules in space. Carbon dioxide (CO_2) and nitrous oxide (N_2O) are volatile molecules found in the Solar System and in the interstellar medium. Thus it is expected that both molecular species may freeze-out on dust grains and the surface of Solar System bodies and be exposed to cosmic radiation. The objective of the present work is to obtain an experimental analysis of the ion irradiation effects in an N_2O:CO_2 (1:2) ice mixture, at 11 K, when the mixture is irradiated by 90-MeV $^{136}Xe^{23+}$. Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR) was the method of analysis used for this purpose. Eight product molecular species have been observed: CO, CO_3, NO, NO_3, N_2O_2, N_2O_3, N_2O_4 and O_3; C–N compounds were not observed. The chemical evolution of the new molecules formed in the sample was followed by estimating the column densities of the primary molecule and products as a function of the beam fluence. This procedure allows the determination of their formation and dissociation cross-sections. The destruction cross-section of N_2O is approximately twice that of CO_2, which results in relatively large quantities of N, O, N_2 and NO molecules in the ice.

Key words: astrochemistry – molecular data – methods: laboratory: molecular – interplanetary medium – Cosmic rays – ISM: molecules .

ARTICLE IN PRESS

Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B xxx (xxxx) xxx–xxx

Contents lists available at ScienceDirect

Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/nimb

N–O bearing molecules produced by radiolysis of N_2O and N_2O:CO_2 ices

R.C. Pereira[a], A.L.F. de Barros[a,b,*], D. Fulvio[c], P. Boduch[d], H. Rothard[d], E.F. da Silveira[c]

[a] Programa de Pós-graduação em Instrumentação Óptica Aplicada, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Av. Maracanã 229, 20271-110 Rio de Janeiro, RJ, Brazil
[b] CEFET/Rj-Departamento de Física, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Av. Maracanã 229, 20271-110 Rio de Janeiro, RJ, Brazil
[c] Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente 225, 22451-900 Rio de Janeiro, RJ, Brazil
[d] Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique, Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CEA, CNRS, CIMAP, 14000 Caen, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Astrochemistry
Methods: laboratory ion irradiation
Circumstellar clouds
Molecules

ABSTRACT

N_2O and CO_2 can be formed in the interstellar space and in ices on the surface of outer solar system bodies, such as Pluto and Triton. Energetic ions can simulate the energy transfer processes that occur by cosmic ray irradiation of interstellar ices, comets, and icy solar system bodies. Proceeding systematic research, pure nitrous oxide (N_2O) ice, and nitrous oxide and carbon dioxide (CO_2) ice mixture were irradiated at 11 K with MeV-nitrogen (N^+) and -xenon (Xe^{23+}) ion beams. The chemical and physical effects induced by ion irradiation on the N_2O ice and the N_2O:CO_2 ice mixture are compared. The formation and dissociation cross sections scale with the electronic stopping power (S_e) roughly as $\sigma \sim a\, S_e^n$, where $n \sim 3/2$. The n power law is helpful for predicting the N_2O formation and dissociation cross-sections for other ion beam projectiles and energies; these predictions will allow estimating the effects of the entire cosmic ray radiation field.