

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Observatório do Valongo

A Fotodessorção de Íons de Moléculas Orgânicas
Congeladas na Superfície de Grãos de Poeira: Uma Análise
Experimental do Ácido Acético

Autora: Yanna Carolina Martins da Silva

Orientadora: Heloisa Maria Boechat-Roberty

Projeto de Conclusão de Curso para a obtenção do título de
Astrônomo

Março, 2017

Dedicado a Elza, Francisco, Savina. . .

“Sentir com inteligência, pensar com emoção”

Humberto Gessinger

Resumo

A Fotodessorção de Fragmentos Iônicos Provenientes da Molécula de Ácido Acético em Ambientes Circunstelares

por Yanna Carolina Martins da Silva

O objetivo deste trabalho foi simular experimentalmente a interação entre fótons energéticos e moléculas de ácido acético — composto já detectado anteriormente nos meios interestelar e circumstelar — congeladas nas superfícies de grãos de poeira que ocorre em envoltórios de estrelas jovens. Esta interação induz alguns processos fotoquímicos, como fotoionização e fotodessorção de íons moleculares do manto de gelo. Os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) utilizando fótons com energia na faixa de raios X (525 eV — 560 eV) e a técnica de Espectrometria de Massas por Tempo de Voo (TOF-MS). O resultado dos experimentos são espectros de canais por intensidade, que podem ser transformados em espectros de massas dos íons dessorvidos do gelo. Os principais íons produzidos foram H^+ , H_2CO^+ e $CHCO^+$, onde determinamos o rendimento de dessorção (íons/fóton) de cada espécie, bem como suas rotas de produção. Conhecendo o fluxo de fótons emitidos pela estrela em um ambiente circumstelar e características dos grãos de poeira, podemos obter a taxa de produção desses íons nesses ambientes. Como a abundância de uma molécula depende das taxas de formação, destruição e dessorção, estes resultados mostram o quanto o processo de fotodessorção iônica contribui para o enriquecimento molecular em ambientes circunstelares.

Abstract

**The Ionic Fragments Photodesorption from Acetic Acid Molecule on
Circumstellar Environments**

by Yanna Carolina Martins da Silva

The aim of this work was to simulate experimentally the interaction between energetic photons and acetic acid — a compound detected on interstellar and circumstellar environments — frozen on grain mantles, a situation that occurs at young stellar envelopes. This interaction induces some photochemistry processes, like photoionization and photodesorption of molecular ions from ice mantles. The experiments were carried out at the Brazilian Synchrotron Light Source (LNLS) using X-Ray photons (525 eV — 560 eV) and the Time of Flight Mass Spectrometry (TOF-MS) technique. The results of the experiments are spectra of channels versus intensity, that can be transformed into mass spectra of ions desorbed. The main ions were H^+ , H_2CO^+ and CHCO^+ , so that we determine the photodesorption yield (ions/photon) of each ion, as well as their reaction routes. Knowing the photon flux emitted by the star at a circumstellar environment and characteristics of the grains, we can obtain the production rate of the ions in these environments. Since the abundance of a molecule depends on the rates of formation, destruction and desorption, these results show how the photodesorption process contribute to the molecular enrichment on a circumstellar environments.

Agradecimentos

Bom, primeiramente [...] agradeço aos meus professores do Ensino Médio que foram os mais incríveis, como a dupla dinâmica Hécio e Ramon; aos que despertaram em mim o gosto pela ciência, como o maravilhoso Arnaldo, cujo tamanho é proporcional ao seu conhecimento, ao Wagner, pela ternura incondicional e em especial ao querido Franklin, que sempre acreditou na minha capacidade, mesmo quando eu não o fazia. Franklin me apresentou a Olimpíada Brasileira de Astronomia, evento excelente que me fez ter a certeza que queria seguir essa carreira — obrigada aos organizadores da OBA também, vocês foram ótimos!

Aos professores da faculdade, gostaria de agradecer a todos, principalmente aos incríveis Zarro e Boschi, do Instituto de Física, por serem tão prestativos. Ao professor Fraga, também do IF, por me mostrar que sempre podemos nos surpreender positivamente com as pessoas. E do Valongo, não posso deixar de mencionar Gustavo e Karín — cujas aulas foram divinas (apesar dos politropos e IRAF) — que são educadores sensacionais, me espelho em vocês!

Ao meu grupo de pesquisa, obrigada pelas reuniões sempre proveitosas e pela oportunidade de conviver com pessoas tão ávidas por Astroquímica! Em especial, obrigada Edgar e Thiago — esse trabalho também é de vocês! E Rafael, você é brilhante. Obrigada à minha orientadora, Heloísa, por confiar esse projeto tão especial a mim, pela paciência em tirar todas as minhas dúvidas e pelos excelentes cursos, principalmente de Plasma.

Aos meus amigos de Teresina: obrigada às eternas Bad Girls, aos amigos-irmãos: Danilo, Marlisson e Nara, aos que conheci no Sinopse: Naiana, voce mora no meu coração e Yuri, o seu incentivo foi muito importante pra mim.

Aos amigos do Rio: muito obrigada aos colegas do IF (Arouca e Arthur, obrigada por me aturar). Às extintas xavs, vocês foram meu porto seguro por esses meses, muito obrigada! Todos os queridos e amados amigos que fiz na Astronomia, como Eduardo, Albert e Pedro. Aos meus vizinhos e amigos maravilhosos, Marcelo e Dimitri, e às melhores roommates que eu poderia ter: Amanda, Bruna e Maiara, não pensei que encontraria amigas nessa situação tão adversa, mas vocês me provam o contrário a cada dia, muito obrigada!

Aos meus parentes, que não devem ter acreditado que eu escolhi a carreira certa, mas ainda assim me apoiaram: eu consegui, muito obrigada!

À minha família, eu não teria paravras pra descrever o quanto sou grata, muito obrigada pela confiança que vocês depositaram em mim. Mesmo longe, Elza, Francisco

e Savina, vocês viveram junto comigo o meu sonho e essa vitória é mais de vocês que minha. O meu eterno e mais sincero muito obrigada.

Por fim, agradeço a uma pessoa que foi um professor quando eu requeri ajuda com a matéria, foi um colega de trabalho quando eu necessitava de dicas para o projeto, foi um amigo quando eu precisei de conselhos e foi a minha família enquanto eu passei todos esses anos longe de casa. A universidade me trouxe muitas coisas boas e, apesar de tudo, a melhor delas foi você, Felipe. Muito obrigada de todo coração.

Sumário

Resumo	iv
Abstract	v
Agradecimentos	vi
Sumário	viii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
Abreviações	xvi
1 Introdução	1
1.1 Ambientes Astrofísicos	1
1.2 Processos Fotoquímicos em Ambientes Circunstelares	5
1.2.1 Adsorção	6
1.2.2 Excitação e Ionização	6
1.2.3 Dessorção	7
1.3 Motivação do Trabalho	9
1.4 Objetivos	9
1.4.1 Paralelo entre Ácido Acético e Formiato de Metila	9
2 Método Experimental	11
2.1 A amostra de CH_3COOH	11
2.2 Fonte de radiação	12
2.2.1 Modo Single-Bunch	13
2.3 Seleção de massa dos íons dessorvidos	13
2.4 Espectros	14
2.4.1 Janela temporal e tempo de vôo	16
2.4.2 Rendimento Iônico Parcial e Rendimento de Fotodessorção	17
3 Resultados e Discussão	21
3.1 A Molécula de CH_3COOH no Contexto Astroquímico	21
3.1.1 A Abundância dos Isômeros $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ no Contexto Astroquímico	23
3.2 A Fotodessorção do Ácido Acético	24

3.3	Comparação entre Ácido Acético e Formiato de Metila	28
4	Implicações Astrofísicas e Conclusões	33
4.1	Produção de Raios X em Ambientes Circum-estelares	33
4.1.1	IRAS 16293-2422	34
4.2	Conclusões	38
A	Demonstração do número de fótons emitidos no modo single-bunch do LNLS	41
B	Dedução da Relação Entre Tempo de Vôo e m/q	43
C	Tabelas utilizadas no trabalho	47
D	Espectros em todas as energias	51
D.1	525 eV	51
D.2	527 eV	54
D.3	532 eV	57
D.4	532.8 eV	60
D.5	533.5 eV	63
D.6	541.8 eV	66
D.7	544.8 eV	69
D.8	560 eV	72
	Referências Bibliográficas	75

Lista de Figuras

1.1	A formação de uma estrela de tipo solar começa com o colapso de fragmentos de uma nuvem molecular. Durante o colapso, há a formação do disco e <i>outflows</i> . O material remanescente da nuvem molecular é acretaado pela estrela ou dissipado, resultando em uma estrela de pré sequência principal com um disco. Figura adaptada de Oberg (2016).	2
1.2	Esquema que mostra as principais rotas de processamento de gelos interestelares que acontecem em ambientes astrofísicos. Figura adaptada de Burke & Brown (2010).	3
1.3	Tríade de isômeros $C_2H_4O_2$: em A) CH_3COOH , em B) $HCOOCH_3$, em C) $HCOCH_2OH$. Em branco são representados os átomos de hidrogênio, em preto os átomos de carbono e em vermelho os átomos de oxigênio. . .	4
1.4	Ilustração dos processos que podem ocorrer na formação de moléculas orgânicas durante a fase de formação estelar. A densidade e a temperatura são determinantes para a formação molecular mais complexa. Retirado de Oberg (2016).	5
1.5	Representação esquemática dos processos de excitação e ionização de um átomo de carbono.	6
1.6	Probabilidade de ocorrência do processo Auger e de Fluorescência de raios x em função do número atômico. Adaptado de Andrade (2008).	8
2.1	Esquema da câmara de vácuo usada nos experimentos, contendo uma agulha para a entrada da substância, um espectrômetro de massas do tipo TOF, um criostato, e um espectrômetro de massas do tipo quadrupólo. Adaptado de Andrade et al. (2008).	11
2.2	Imagem do anel de armazenamento do LNLS que mostra as linhas de luz em cada tangente do anel. Retirado de http://lnls.cnpem.br/accelerators/accelerator-division/rf/the-rf-systems-at-the-lnls-synchrotron-light-source/	12
2.3	Esquema de um Espectrômetro de Massa por Tempo de Vôo. A região I é chamada de região de interação e extração dos íons, onde os fragmentos iônicos são acelerados por força elétrica. Na região II, dentro do tubo de vôo, os íons viajam a velocidade constante até a detecção ao final do tubo.	14
2.4	Esquema de um detector MCP: as placas são constituídas de lâminas de vidro que contêm canais paralelos e possuem diferenças de potencial entre elas. Mendoza (2014).	15
2.5	Exemplo da calibração de um espectro de canais para tempo de um espectro obtido com fótons de energia de 532 eV.	15
2.6	Exemplo do espectro de intensidade e area dos picos para a energia de 532 eV.	18

2.7	Espectro de CH_3COOH e o gráfico de barras correspondente ao seu Rendimento Iônico Parcial, obtidos na energia de 532 eV.	18
2.8	Espectro de CH_3COOH na parte superior e gráfico de barras correspondente ao Rendimento de Fotodessorção na parte inferior da imagem, obtidos na energia de 532 eV.	19
3.1	Espectros de tempo dos fragmentos obtidos na fotodessorção de ácido acético em todas as energias utilizadas nos experimentos.	25
3.2	Espectro de tempo de alguns dos fragmentos identificados por m/q obtidos através do processo de fotodessorção com fótons de energia 525 eV (em vermelho) e 560 eV (em azul).	25
3.3	Espectro de massas por rendimento iônico parcial dos fragmentos dessorvidos pela interação de fótons de 544.8 eV com gelo de ácido acético.	26
3.4	Rendimento dos fragmentos iônicos das moléculas de formiato de metila gasoso na energia de 285 eV (Fantuzzi et al., 2011) e gelo de ácido acético em 560 eV, em função de m/q . O painel superior mostra a fragmentação do formiato para a excitação da camada C1s, enquanto o inferior apresenta a fragmentação do acético para a camada O1s, pois nossos dados de camada C1s não apresentaram resultados satisfatórios.	29
3.5	Rendimento de fotodessorção dos fragmentos iônicos das moléculas de formiato de metila e ácido acético nas energias de 538 eV (Mendoza et al., 2017 <i>in prep</i>) e 560 eV, respectivamente, ambas na fase condensada, em função de m/q	31
3.6	Rendimento dos fragmentos iônicos da molécula de ácido acético em 310 eV e 560 eV em gás e condensada, respectivamente, em função de m/q	31
4.1	Abundância dos íons H^+ , C_2^+ e H_2CO^+ referente ao fluxo de fótons de 525 eV na protoestrela IRAS 16293-2422 em relação à distância.	37
4.2	Densidade colunar do íon H^+ em função da distância R à protoestrela. Foi considerada uma profundidade óptica igual 1 e uma porcentagem de ácido acético congelado nos grãos de 5%, um valor superestimado.	38
D.1	Espectro obtido no processo experimental de canais versus intensidade, mostrando a janela de 311 ns do single-bunch determinada pela emissão de pacotes de fótons de 525 eV.	51
D.2	Espectro de tempo versus intensidade na energia de 525 eV, onde a cada pico será ajustada uma gaussiana.	52
D.3	Gráfico de barras da área dos picos do espectro de dessorção do gelo de CH_3COOH promovido por fótons de 525 eV em função do TOF dos fragmentos.	52
D.4	Gráfico de barras do rendimento iônico parcial dos fragmentos dessorvidos do gelo de CH_3COOH estimulados por fótons de 525 eV.	53
D.5	Gráfico de barras do rendimento de fotodessorção dos fragmentos iônicos do gelo de CH_3COOH estimulados por fótons de 525 eV.	53
D.6	Espectro obtido no processo experimental de canais versus intensidade, mostrando a janela de 311 ns do single-bunch determinada pela emissão de pacotes de fótons de 527 eV.	54
D.7	Espectro de tempo versus intensidade na energia de 527 eV, onde a cada pico será ajustada uma gaussiana.	54

D.8	Gráfico de barras representativo da área de cada pico do espectro de dessorção do gelo de CH_3COOH promovido por fótons de 527 eV em função do tempo de vôo dos fragmentos.	55
D.9	Gráfico de barras do rendimento iônico parcial dos fragmentos dessorvidos do gelo de CH_3COOH estimulados por fótons de 527 eV.	55
D.10	Gráfico de barras do rendimento de fotodessorção dos fragmentos iônicos do gelo de CH_3COOH estimulados por fótons de 527 eV.	56
D.11	Espectro obtido no processo experimental de canais versus intensidade, mostrando a janela de 311 ns do single-bunch determinada pela emissão de pacotes de fótons de 532 eV.	57
D.12	Espectro de tempo versus intensidade na energia de 532 eV, onde a cada pico será ajustada uma gaussiana.	58
D.13	Gráfico de barras representativo da área de cada pico do espectro de dessorção do gelo de CH_3COOH promovido por fótons de 532 eV em função do tempo de vôo dos fragmentos.	58
D.14	Gráfico de barras do rendimento iônico parcial dos fragmentos dessorvidos do gelo de CH_3COOH estimulados por fótons de 532 eV.	59
D.15	Gráfico de barras do rendimento de fotodessorção dos fragmentos iônicos do gelo de CH_3COOH estimulados por fótons de 532 eV.	59
D.16	Espectro obtido no processo experimental de canais versus intensidade, mostrando a janela de 311 ns do single-bunch determinada pela emissão de pacotes de fótons de 532.8 eV.	60
D.17	Espectro de tempo versus intensidade na energia de 532.8 eV, onde a cada pico será ajustada uma gaussiana.	60
D.18	Gráfico de barras representativo da área de cada pico do espectro de dessorção do gelo de CH_3COOH promovido por fótons de 532.8 eV em função do tempo de vôo dos fragmentos.	61
D.19	Gráfico de barras do rendimento iônico parcial dos fragmentos dessorvidos do gelo de CH_3COOH estimulados por fótons de 532.8 eV.	61
D.20	Gráfico de barras do rendimento de fotodessorção dos fragmentos iônicos do gelo de CH_3COOH estimulados por fótons de 532.8 eV.	62
D.21	Espectro obtido no processo experimental de canais versus intensidade, mostrando a janela de 311 ns do single-bunch determinada pela emissão de pacotes de fótons de 533.5 eV.	63
D.22	Espectro de tempo versus intensidade na energia de 533.5 eV, onde a cada pico será ajustada uma gaussiana.	64
D.23	Gráfico de barras representativo da área de cada pico do espectro de dessorção do gelo de CH_3COOH promovido por fótons de 533.5 eV em função do tempo de vôo dos fragmentos.	64
D.24	Gráfico de barras do rendimento iônico parcial dos fragmentos dessorvidos do gelo de CH_3COOH estimulados por fótons de 533.5 eV.	65
D.25	Gráfico de barras do rendimento de fotodessorção dos fragmentos iônicos do gelo de CH_3COOH estimulados por fótons de 533.5 eV.	65
D.26	Espectro obtido no processo experimental de canais versus intensidade, mostrando a janela de 311 ns do single-bunch determinada pela emissão de pacotes de fótons de 541.8 eV.	66
D.27	Espectro de tempo versus intensidade na energia de 541.8 eV, onde a cada pico será ajustada uma gaussiana.	66

D.28	Gráfico de barras representativo da área de cada pico do espectro de dessorção do gelo de CH_3COOH promovido por fótons de 541.8 eV em função do tempo de vôo dos fragmentos.	67
D.29	Gráfico de barras do rendimento iônico parcial dos fragmentos dessorvidos do gelo de CH_3COOH estimulados por fótons de 541.8 eV.	67
D.30	Gráfico de barras do rendimento de fotodessorção dos fragmentos iônicos do gelo de CH_3COOH estimulados por fótons de 541.8 eV.	68
D.31	Espectro obtido no processo experimental de canais versus intensidade, mostrando a janela de 311 ns do single-bunch determinada pela emissão de pacotes de fótons de 544.8 eV.	69
D.32	Espectro de tempo versus intensidade na energia de 544.8 eV, onde a cada pico será ajustada uma gaussiana.	70
D.33	Gráfico de barras representativo da área de cada pico do espectro de dessorção do gelo de CH_3COOH promovido por fótons de 544.8 eV em função do tempo de vôo dos fragmentos.	70
D.34	Gráfico de barras do rendimento iônico parcial dos fragmentos dessorvidos do gelo de CH_3COOH estimulados por fótons de 544.8 eV.	71
D.35	Gráfico de barras do rendimento de fotodessorção dos fragmentos iônicos do gelo de CH_3COOH estimulados por fótons de 544.8 eV.	71
D.36	Espectro obtido no processo experimental de canais versus intensidade, mostrando a janela de 311 ns do single-bunch determinada pela emissão de pacotes de fótons de 560 eV.	72
D.37	Espectro de tempo versus intensidade na energia de 560 eV, onde a cada pico será ajustada uma gaussiana.	73
D.38	Gráfico de barras representativo da área de cada pico do espectro de dessorção do gelo de CH_3COOH promovido por fótons de 560 eV em função do tempo de vôo dos fragmentos.	73
D.39	Gráfico de barras do rendimento iônico parcial dos fragmentos dessorvidos do gelo de CH_3COOH estimulados por fótons de 560 eV.	74
D.40	Gráfico de barras do rendimento de fotodessorção dos fragmentos iônicos do gelo de CH_3COOH estimulados por fótons de 560 eV.	74

Lista de Tabelas

1.1	Algumas das moléculas de 2 a 8 átomos detectadas no meio interestelar. Adaptado de https://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules	2
2.1	Parâmetros de entrada na simulação do SIMION [®]	16
3.1	Dissociação do gelo de CH ₃ COOH estimulada por fótons de 544.8 eV.	27
3.2	Intensidades relativas (Rendimento Iônico Parcial - PIY) de fragmentos iônicos do formiato de metila gasoso como função da energia do fóton. O erro experimental estimado foi abaixo de 10 por cento. Retirado de Fantuzzi et al. (2011).	29
3.3	Rendimento de fotodessorção (Y) de fragmentos iônicos do gelo de formiato de metila como função da energia do fóton. Entre parênteses são mostrados os erros atribuídos à grandeza. Mendoza et al. (2017) <i>in prep.</i>	30
3.4	Intensidades relativas (Rendimento Iônico Parcial - PIY) do ácido acético gasoso como função da energia do fóton. O erro experimental associado foi abaixo de 10%. Retirado de Pilling et al. (2006).	32
4.1	Valores de luminosidade em raios X moles encontrados por Kastner et al. (2002) e Forbrich & Preibisch (2007).	34
4.2	Fluxo de fótons da protoestrela IRAS 16293-2422 de acordo com a distância ao objeto admitindo-se uma profundidade óptica de 1. Em a) fluxo de fótons de 525 eV, em b) fluxo de fótons de 560 eV.	36
4.3	Taxa de produção de H ⁺ na protoestrela IRAS 16293-2422 nas energias de 525 eV, 541.8 eV e 560 eV.	37
C.1	Todos os íons encontrados neste trabalho. O asterisco significa que o íon foi encontrado naquela energia.	47
C.2	Rendimento de fotodessorção dos íons detectados neste trabalho em todas as energias em função da razão massa-carga.	48
C.3	Parte da tabela resultante da simulação experimental feita no software SIMION [®] com corte em $m/q = 65$	49

Abreviações

BIMA	Berkeley Illinois Maryland Association (Consórcio Berkeley-Illinois-Marylan)
LNLS	L aboratório N acional de L uz S íncrotron
MCP	M icro C hannel P lates (Placas de Microcanais)
MI	M eiro I nterestelar
m/q	Massa-Carga
NEXAFS	N ear E dge X -Ray A bsorption F ine S tructure
OVRO	O wens V alley R adio O bservatory (Radio Observatório de Owens Valley)
PIY	P artial I onic Y ield (Rendimento Iônico Parcial)
PSID	P hoton S timulated I onic D esorption (Dessorção de Íons Estimulada por Fótons)
SGM	S pheroidal G rating M onochromator (Monocromador de Grade Esférica)
TOF-MS	T ime of F light M ass S pectrometer (Espectrômetro de Massas por Tempo de Vôo)
TPD	T emperature P rogrammed D esorption (Dessorção à Temperatura Programada)
Y	Y ield (Rendimento de Fotodessorção)
YSO	Y oung S tellar O bject (Objeto Estelar Jovem)

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo falaremos brevemente dos ambientes em que se dão as interações de interesse nesse trabalho, bem como uma classe especial de moléculas orgânicas relevantes no contexto astroquímico. Também serão apresentados os objetivos do trabalho e algumas das implicações deste estudo. No Capítulo 2, apresento os detalhes da metodologia dos experimentos, técnicas utilizadas e configurações empregadas no laboratório. No Capítulo 3, mostro os resultados experimentais comparados à literatura vigente. No Capítulo 4, exponho aplicações da análise feita para um ambientes circunstelar e serão dadas as ideias finais do projeto.

1.1 Ambientes Astrofísicos

O meio interestelar (MI) é conhecido por abrigar uma rica química, com moléculas contendo carbono, oxigênio, nitrogênio, dentre outros elementos, como podemos ver na Tabela 1.1. Esse fato é surpreendente, uma vez que a quantidade de radiação emitida pelas estrelas poderia fragmentar ou mesmo destruir moléculas mais complexas. Atualmente, sabemos que as moléculas podem ser encontradas em nuvens moleculares, onde estão protegidas, graças à presença de material (poeira e grãos) capaz de absorver a radiação externa, como o ultravioleta (UV).

As nuvens moleculares são frias (~ 10 K) e ricas em moléculas — a presença da maior parte dessas espécies pode ser explicada por reações químicas na fase gasosa entre íons e moléculas. No entanto, a formação de algumas moléculas, como o etanol

TABELA 1.1: Algumas das moléculas de 2 a 8 átomos detectadas no meio interestelar. Adaptado de <https://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>

2 átomos	3 átomos	4 átomos	5 átomos	6 átomos	7 átomos	8 átomos
H ₂	CO ₂	C ₃ O	C ₅	C ₂ H ₄	CH ₂ CHCN	CH ₃ COOH
C ₂	CH ₂	NH ₃	CH ₄	CH ₃ OH	CH ₃ CHO	HCOOCH ₃
CO	HCO	HNCO	HCOOH	CH ₃ CN	CH ₂ CHOH	CH ₂ OHCHO
OH	HCN	H ₂ CO	H ₂ C ₂ O	HC ₂ CHO	CH ₃ NCO	CH ₃ C ₃ N
O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂	CH ₃ O	NH ₂ CHO	CH ₃ C ₂ H	CH ₃ CHNH

(CH₃CHOH) e etilenoglicol (OHCH₂CH₂OH), já detectadas no meio interestelar, não pode ser explicada dessa forma. Uma possibilidade é a formação a partir de radicais em mantos de gelos¹ na superfície de grãos interestelares que residem nessas nuvens (Oberg, 2016).

Uma das maiores questões na área de Astroquímica é a formação e destruição de moléculas na fase gasosa *versus* fase condensada. Um fator muito importante nessa diferenciação é a temperatura, visto que, para valores muito altos, não há como o manto de gelo continuar intacto e as moléculas serão dessorvidas (liberadas) da superfície do grão. Podemos contextualizar esse tema na evolução de uma estrela de massa solar, como mostrado na Figura 1.1.

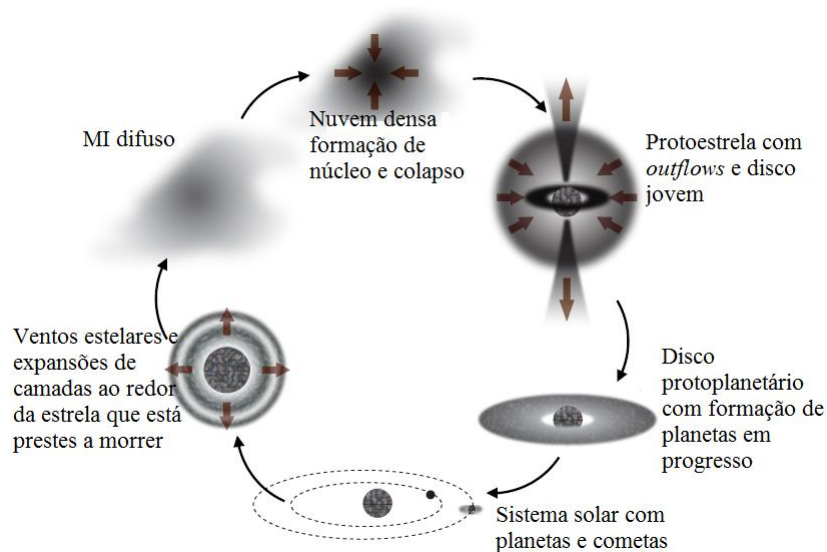


FIGURA 1.1: A formação de uma estrela de tipo solar começa com o colapso de fragmentos de uma nuvem molecular. Durante o colapso, há a formação do disco e *outflows*. O material remanescente da nuvem molecular é acretaado pela estrela ou dissipado, resultando em uma estrela de pré sequência principal com um disco. Figura adaptada de Oberg (2016).

¹O termo *gelo* será usado neste trabalho como um sinônimo para filme molecular, sendo assim, pode ter qualquer composição, e não apenas água.

As protoestrelas permanecem envoltas em materiais como gás, poeira e grãos, e a composição desse material pode variar consideravelmente entre nuvens diferentes e até entre envoltórios de diferentes protoestrelas formadas pela mesma nuvem. Entretanto, Boogert et al. (2015) sugerem que há certas tendências na constituição dos mantos de gelo: o gelo de água² é o mais abundante, seguido por CO e CO₂, mas CH₄, NH₃ e CH₃OH também são detectados em alguns objetos.

A baixas temperaturas (< 20 K), espécies atômicas como H, N, C and O formam moléculas simples em superfícies de grãos e em regiões de alta abundância de hidrogênio, a reação de hidrogenação pode formar moléculas como H₂O, NH₃ e CH₄. Gelos interestelares sofrem mais processamento pela exposição à radiação UV e raios X, além de processos térmicos. Trabalhos experimentais que simulam os mantos de gelos em grãos, mostram que a radiação UV pode dar origem à formação de moléculas mais complexas, como NH₂CHO e C₂H₅OH (Burke & Brown, 2010), de forma que o gelo atua como um substrato, catalisando as reações químicas em sua superfície. Um sumário de alguns dos processos físicos e químicos típicos em gelos interestelares é mostrado na Figura 1.2. Já as altas temperaturas (> 100 K) estimulam a sublimação dos mantos, o que aumenta a abundância das moléculas na fase gasosa.

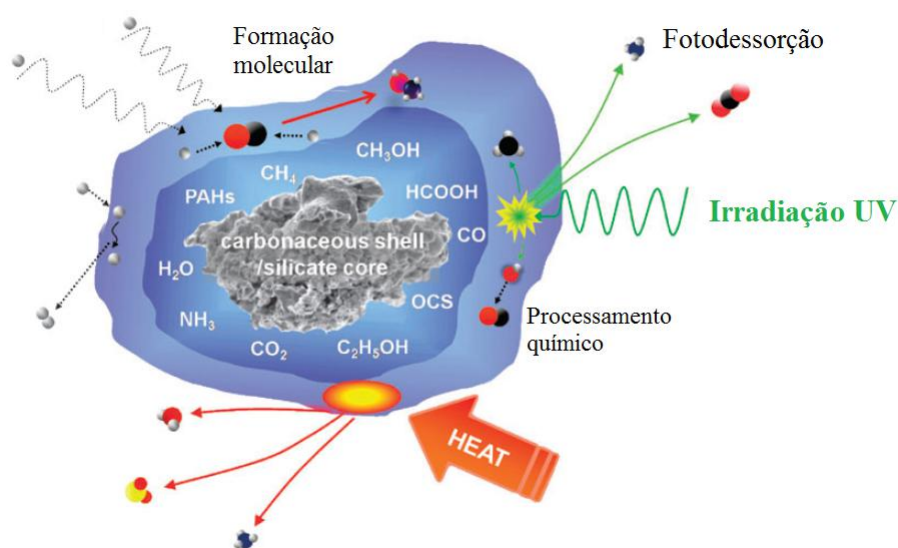


FIGURA 1.2: Esquema que mostra as principais rotas de processamento de gelos interestelares que acontecem em ambientes astrofísicos. Figura adaptada de Burke & Brown (2010).

²Rotineiramente nos referimos a gelos de algumas moléculas, o que significa que essas moléculas foram submetidas a baixas temperaturas e condensaram na superfície de grãos, formando mantos de gelos das mais variadas composições.

Segundo Oberg (2016), o consenso atual é de que as moléculas orgânicas mais complexas são formadas principalmente através da química de gelo em grãos, e esse cenário não ocorre somente em *hot cores* de regiões de formação estelar para estrelas de alta massa. Compostos complexos têm sido detectados em ambientes como a protoestrela de tipo solar e baixa massa IRAS 16293-2422. Foi no envoltório desse objeto estelar jovem que Jørgensen et al. (2012) detectaram pela primeira vez a molécula de glicolaldeído (HCOCH_2OH) próxima a uma estrela de tipo solar. Também nessa região foram detectadas as moléculas de formiato de metila (HCOOCH_3) e ácido acético (CH_3COOH) (Shiao et al., 2010).

As três moléculas citadas acima são isômeras, ou seja, possuem a mesma fórmula molecular mas fórmulas estruturais diferentes (Figura 1.3). O ácido (a), o éster (b) e o carboidrato (c) constituem a primeira tríade de isômeros detectada no meio interestelar.

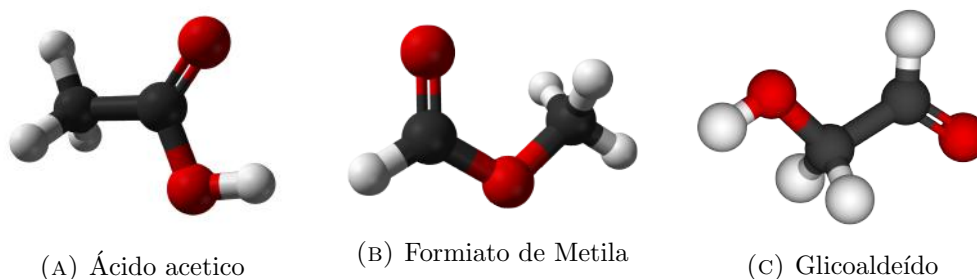


FIGURA 1.3: Tríade de isômeros $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$: em A) CH_3COOH , em B) HCOOCH_3 , em C) HCOCH_2OH . Em branco são representados os átomos de hidrogênio, em preto os átomos de carbono e em vermelho os átomos de oxigênio.

A comparação entre a abundância dos isômeros citados mostra que o formiato de metila é mais abundante que o ácido acético em ambientes interestelares (Remijan et al., 2003) e circum-estelares (Cazaux et al., 2003). Essas duas moléculas, por sua vez, são mais abundantes que o terceiro isômero, glicolaldeído (Bennett & Kaiser, 2007). Curiosamente, o ácido é precursor da glicina — o aminoácido mais simples — assim como o açúcar está para a ribose — componente central do RNA³ (Burke et al., 2015). Entretanto, o éster que é o mais abundante dos três, não é precursor direto de nenhuma molécula biogênica.

³Sigla para Ácido Ribonucleico, molécula responsável pela síntese de proteínas na célula.

1.2 Processos Fotoquímicos em Ambientes Circunstelares

Em ambientes circunstelares, é comum a presença de moléculas nas fases gasosa e condensadas na superfície de grãos. Essa diferenciação pode ser associada à proximidade da molécula com a estrela, de modo que quanto mais distante da estrela, menor a temperatura e maior é a probabilidade de encontrar gelos de moléculas. Assim como a temperatura, a densidade de gás e grãos é um fator determinante para a detecção de moléculas nesse meio. A representação de um ambiente circunstelar com os gradientes de temperatura e densidade pode ser vista na Figura 1.4.

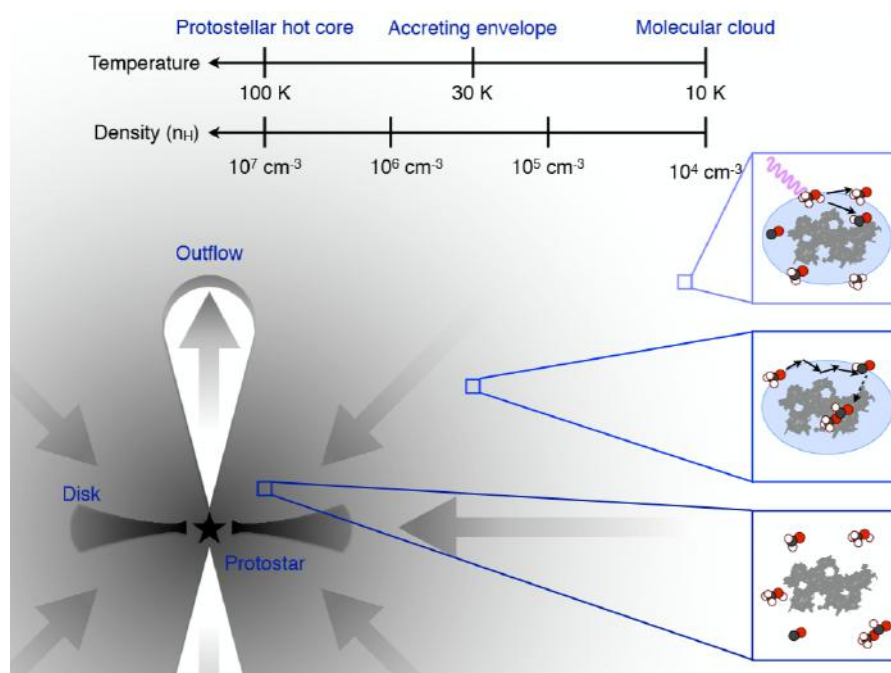


FIGURA 1.4: Ilustração dos processos que podem ocorrer na formação de moléculas orgânicas durante a fase de formação estelar. A densidade e a temperatura são determinantes para a formação molecular mais complexa. Retirado de Oberg (2016).

Como mencionado na seção anterior, os gelos mais simples foram formados por reações de adição de átomos sob o regime de baixas temperaturas em nuvens moleculares. Se eles forem expostos à radiação, ocorre o processo de excitação das moléculas pela luz e, se a energia da radiação for alta o suficiente, as moléculas do gelo podem ser ionizadas ou dissociadas, perdendo um elétron de valência ou sendo quebradas em fragmentos menores. Em alguns casos, ocorre a fotodessorção: o fragmento formado ou a própria molécula são liberados da superfície do grão.

1.2.1 Adsorção

As espécies químicas podem aderir, por forças intermoleculares ou ligações químicas, na superfície de grãos de poeira. Existem dois mecanismos que explicam a adsorção molecular: 1) Langmuir-Hinshelwood (LH), segundo a qual as espécies seriam adsorvidas na superfície dos grãos por mecanismos de fisissorção, cuja força aderente entre as moléculas e a superfície é de tipo Van der Waals; 2) Eley-Rideal (ER), segundo a qual as espécies químicas são adsorvidas na superfície dos grãos por mecanismos de quimissorção, de modo que, na adesão atuam ligações químicas covalentes ou iônicas (Mendoza, 2014).

1.2.2 Excitação e Ionização

Uma ilustração dos processos de fotoexcitação e fotoionização é mostrada na Figura 1.5. Na fotoexcitação, a radiação é capaz de tirar um elétron de uma camada mais interna para uma mais externa. Já na fotoionização, o elétron é liberado completamente do átomo e, como resultado, este fica com um excesso de carga positiva graças à quantidade maior de prótons que de elétrons.

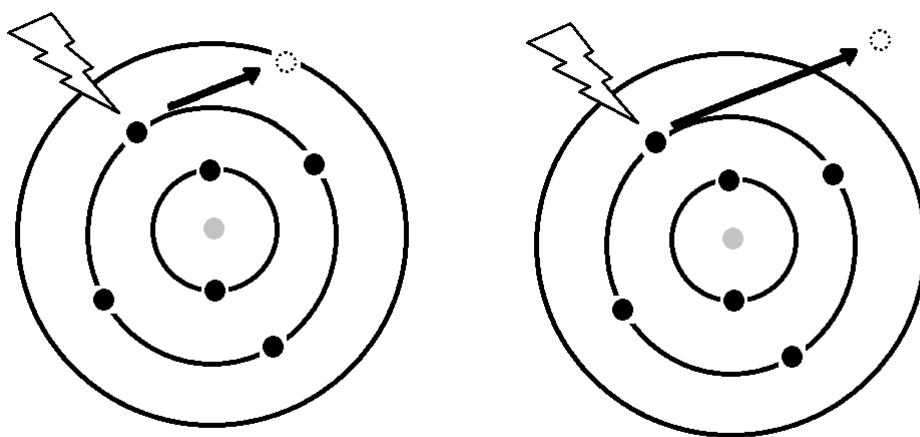


FIGURA 1.5: Representação esquemática dos processos de excitação e ionização de um átomo de carbono.

Os processos de excitação e ionização podem envolver transições dos elétrons de orbitais mais externos ou mais internos. Para radiação de baixas energias, a probabilidade de absorção dos fótons pelos elétrons de valência é grande, diminuindo para energias

maiores. A medida em que se aproxima da energia necessária para excitar os orbitais de camada interna, a probabilidade destes eventos é bastante aumentada (Pilling, 2006).

Em sólidos, quando a absorção e ionização são estimuladas por raios X moles, esses processos podem ser estudados através da técnica NEXAFS (*Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure*). O princípio da espectroscopia NEXAFS é que raios X moles ($h\nu \leq 1500$ eV) podem ser absorvidos por elétrons das camadas internas (camadas 1s) dos átomos que compõem uma dada molécula. Como consequência, os elétrons 1s são excitados para orbitais desocupados (Mendoza, 2014). Após a excitação ou ionização, a molécula é forçada a buscar uma configuração de mais baixa energia, devido ao espaço deixado pelo elétron retirado. Nesse contexto, ocorrem processos de relaxação eletrônica, entre eles o processo Auger e a Fluorescência de raios X (Andrade, 2008).

Quando o átomo é ionizado em uma camada interna, os elétrons restantes se rearranjam para a vacância ser preenchida por um elétron de uma camada mais externa. Essa mudança de camada pelos elétrons gera energia que pode ser liberada como um fóton de raios X - nesse caso o processo é chamado de Fluorescência de raios X. No efeito Auger, um elétron de um orbital mais externo rapidamente preenche a vacância interna e o excesso de energia resulta na ejeção de um segundo elétron Auger. (Pilling, 2006). A probabilidade de ocorrência das transições Auger é favorecida para energias de ligação abaixo de 2 keV. Conforme o número atômico aumenta, a probabilidade de ocorrência do mecanismo Auger diminui e a de Fluorescência de raios X aumenta, como mostra a Figura 1.6.

1.2.3 Dessorção

Partindo do cenário em que a molécula está condensada na superfície de um grão, ela está suscetível a todos os processos descritos acima e à dessorção do gelo em que está inserida. Na Astroquímica, temos dois tipos notáveis de dessorção: térmica e não-térmica (radiativa).

A dessorção térmica tem importância principalmente em ambientes em que a temperatura já é alta o suficiente para iniciar o processo de sublimação do manto de gelo na superfície do grão. Diversos trabalhos exploraram esse tema, inclusive experimentalmente, tais como Collings et al. (2004) e Martín-Doménech et al. (2014), utilizando o

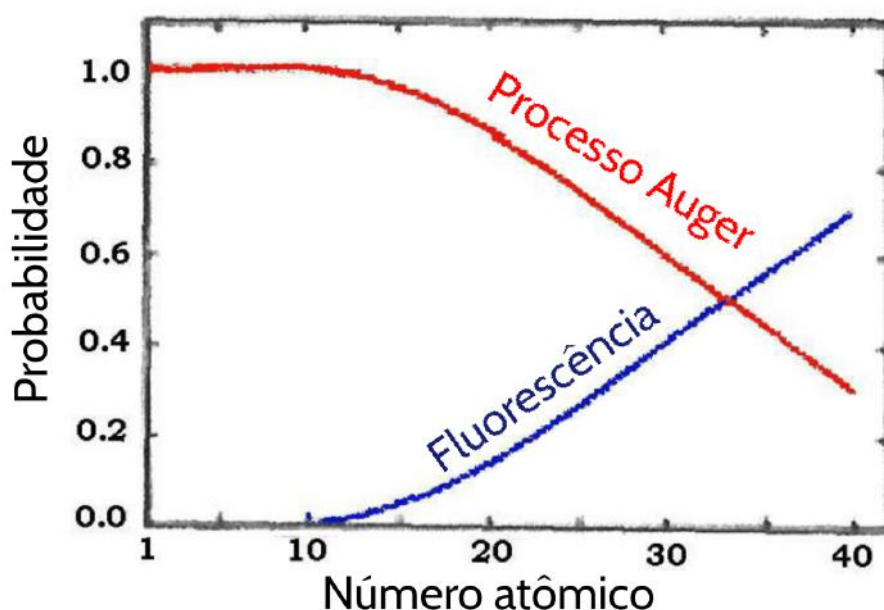


FIGURA 1.6: Probabilidade de ocorrência do processo Auger e de Fluorescência de raios x em função do número atômico. Adaptado de Andrade (2008).

sistema de Dessorção a Temperatura Programada (TPD). Outro trabalho notável que usou essa técnica foi o de Burke et al. (2015), onde a TPD foi empregada na triade de isômeros (ácido acético, formiato de metila e glicolaldeído).

Watson & Salpeter (1972) foram os primeiros a estudar em detalhes o processo de dessorção promovida por radiação (ou fotodessorção) de moléculas da superfície de grãos interestelares. Segundo Greenberg (1973), o termo fotodessorção seria usado para se referir não só à remoção de partículas adsorvidas, como também para a remoção de moléculas da superfície de um sólido. Gersten et al. (1975) descreveram esse processo fisicamente e os autores afirmaram que a dessorção estimulada por fótons era similar à já conhecida na época estimulada por elétrons. Bourdon et al. (1982) determinaram os primeiros valores de seção de choque de fotodessorção e concluíram que esse processo é altamente ineficiente para grãos de poeira interestelar. Já Westley et al. (1995) reportaram medidas do rendimento de fotodessorção de gelo de água por UV e os resultados indicaram que a taxa de fotodessorção é apreciável, podendo determinar o tempo de vida de mantos de gelo em nuvens moleculares densas. Desde então, vários trabalhos abordaram a fotodessorção de moléculas interestelares, como o CO (Öberg et al., 2007) e (Hersant et al., 2009), CO₂ e N₂ (Öberg et al., 2009).

Dentre o conhecimento já obtido de dessorção promovida pela incidência de fótons,

vale ressaltar também os trabalhos de Andrade et al. (2010) e Mendoza et al. (2013), que estudaram a fotodessorção das moléculas de metanol (CH_3OH) e pirimidina ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$), respectivamente, estimuladas por raios X moles realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncroton — um esquema semelhante ao utilizado neste trabalho, como será visto no Capítulo 2.

1.3 Motivação do Trabalho

Como foi mostrado anteriormente, a quantidade e diversidade de ambientes em que moléculas orgânicas são detectadas justifica estudos a respeito dos processos envolvidos na evolução da complexidade dessas moléculas, assim como o resultado entre a interação destas com a radiação estelar.

1.4 Objetivos

Visamos estudar experimentalmente as interações que ocorrem entre a radiação da estrela e as moléculas congeladas na superfície dos grãos de poeira presentes no ambiente circum-estelar. Neste trabalho, substituímos a radiação estelar (contínua) por uma fonte artificial em um laboratório (monocromática) e a molécula utilizada foi o ácido acético — já detectado no meio interestelar por Mehringer et al. (1997) e Remijan et al. (2002), e no meio circum-estelar por Remijan et al. (2005) e Shiao et al. (2010).

Posteriormente ao processo de simulação experimental, foi quantificada a produção dos íons dessorvidos do gelo de ácido acético. Esses íons são fragmentos da molécula de ácido acético que sofreu diversos processos fotoquímicos, como a fotodissociação e a fotodessorção, e foram devidamente identificados através de suas massas. Serão mostradas as rotas de reações mais eficientes para a formação das moléculas identificadas, bem como as reações de destruição mais prováveis para o ácido acético.

1.4.1 Paralelo entre Ácido Acético e Formiato de Metila

Concluída a fase de análise das moléculas produzidas pelo processo de fotodessorção, comparamos nossos resultados aos da molécula isômera de formiato de metila

em energias próximas à energia de ressonância do O 1s. Os dados do HCOOCH₃ foram gentilmente cedidos por Edgar Mendoza e toda a análise de fotodessorção para essa molécula poderá ser encontrada em Mendoza et al. (2017) *in prep.*

Capítulo 2

Método Experimental

2.1 A amostra de CH_3COOH

Estudamos a molécula de ácido acético na simulação experimental. A amostra foi adquirida comercialmente através da empresa Sigma-Aldrich[®] com pureza de 99% e congelada *in situ* numa câmara de vácuo que faz parte do experimento. No interior da câmara foi montado um substrato de ouro, da espessura da ordem de micrômetros, onde as moléculas são adsorvidas devido a um criostato de hélio que mantém a amostra a aproximadamente 137 K. Um diagrama esquemático dessa montagem é mostrado na Figura 2.1.

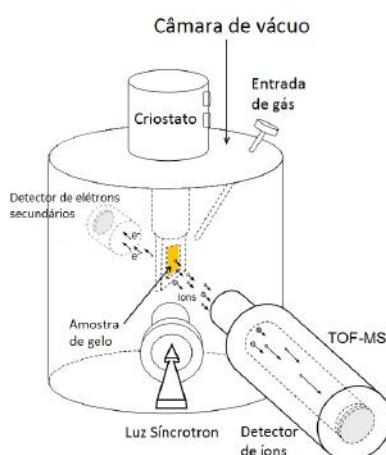


FIGURA 2.1: Esquema da câmara de vácuo usada nos experimentos, contendo uma agulha para a entrada da substância, um espectrômetro de massas do tipo TOF, um criostato, e um espectrômetro de massas do tipo quadrupólo. Adaptado de Andrade et al. (2008).

2.2 Fonte de radiação

A investigação de moléculas congeladas em superfícies pode ser feita através da excitação, ionização, dissociação molecular e, conseqüentemente, a dessorção das espécies neutras ou ionizadas das superfícies, devido à incidência de fótons, elétrons ou íons (Bergantini et al., 2010). Para estudar moléculas congeladas na superfície dos grãos de poeira neste trabalho, foi utilizada a técnica de dessorção induzida por fótons (PSID; Photo Stimulated Ionic Desorption), ou dessorção por raios x.

Os dados foram obtidos em outubro de 2010 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), cujas instalações são mostradas na Figura 2.2. A radiação síncrotron é gerada por elétrons com velocidades relativísticas circulando em linhas de campo magnético. Os elétrons são mantidos em um grande acelerador de partículas, submetidos a um campo magnético de aproximadamente 1.6T. Quando a trajetória dos elétrons é desviada, é emitida radiação eletromagnética tangente à órbita em diferentes frequências, desde o infravermelho até raios x. Por isso, no laboratório são desenvolvidos trabalhos das mais diversas áreas de pesquisa que abrangem todos esses comprimentos de onda. Os nossos experimentos foram realizados na linha de luz de um Monocromador de Grade Esférica (SGM), que seleciona fótons no intervalo de energias entre 250 a 1000 eV, que podem excitar e arrancar elétrons das camadas mais internas do carbono, nitrogênio e oxigênio.



FIGURA 2.2: Imagem do anel de armazenamento do LNLS que mostra as linhas de luz em cada tangente do anel. Retirado de <http://lnls.cnpem.br/accelerators/accelerator-division/rf/the-rf-systems-at-the-lnls-synchrotron-light-source/>

2.2.1 Modo Single-Bunch

A radiação síncrotron possui diversas vantagens, além de ser abrangente ao longo do espectro eletromagnético, ela pode ser pulsada. Esse modo de funcionamento do síncrotron, chamado de Single-Bunch, foi utilizado nos experimentos aqui mostrados. Nele, a cada aproximadamente 311 nanossegundos um pacote de fótons com cerca de 1550 fótons incide sobre a amostra em estudo, induzindo os processos de ionização e dissociação molecular. Mais detalhes podem ser encontrados no Apêndice A.

2.3 Seleção de massa dos íons dessorvidos

Um das técnicas utilizadas na linha SGM do LNLS é a de Espectrometria de Massas por Tempo de Vôo (TOF-MS), que é uma forma de identificar espécies químicas desconhecidas, quantificar seu conteúdo e atribuir propriedades estruturais e químicas de moléculas; uma dessas propriedades é a massa molecular (Avalos-Cascante, 2001).

Um diagrama do espectrômetro é mostrado na Figura 2.3 e as equações que regem todo o processo estão descritas no Apêndice B onde, ao final, têm-se uma relação de proporcionalidade entre tempo de vôo (TOF) e relação massa-carga (m/q).

Para serem analisados pelo TOF-MS, é preciso que os átomos e moléculas estejam ionizados. A técnica do tempo de vôo se baseia em princípios básicos de eletrostática e mecânica, em que íons com massas diferentes levam tempos distintos para serem detectados, mesmo que sejam dessorvidos ao mesmo tempo. Os fragmentos iônicos recebem energia durante a extração, mas como têm diferentes valores de m/q , eles são progressivamente separados em grupos de acordo com a sua velocidade (e, portanto, segundo a quantidade m/q) à medida que atravessam a região livre de campo dentro do tubo de voo até atingirem o detector. Os íons incidem sequencialmente no detector em ordem de valor crescente de m/q , produzindo pulsos elétricos (Martinez-Rodriguez, 2003).

No final do tubo de vôo estão dois detectores de Placas de Microcanais (MCP). As placas são constituídas de lâminas de vidro que contêm micro canais paralelos e possuem diferenças de potencial entre elas. Para cada íon incidente, elétrons secundários são gerados e multiplicados a cada colisão com as paredes do canal, como é visto na Figura 2.4; a taxa de produção de elétrons pode chegar a 10^6 em um intervalo de tempo de 1

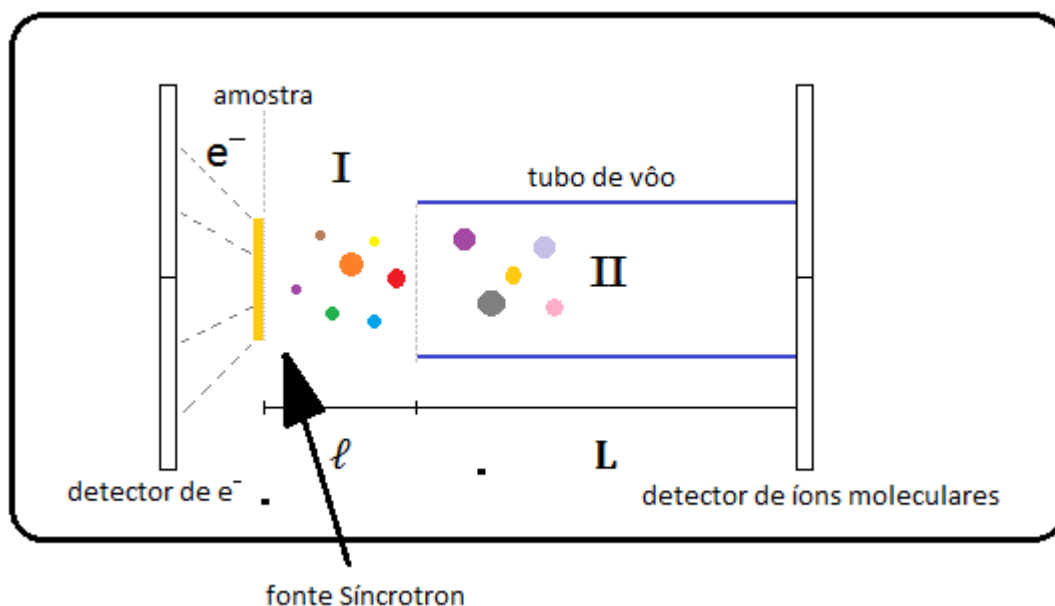


FIGURA 2.3: Esquema de um Espectrômetro de Massa por Tempo de Voo. A região I é chamada de região de interação e extração dos íons, onde os fragmentos iônicos são acelerados por força elétrica. Na região II, dentro do tubo de vôo, os íons viajam a velocidade constante até a detecção ao final do tubo.

nanossegundo. O feixe de elétrons produz um pulso, que é o sinal de saída do detector. Os pulsos são convertidos para tempo em uma placa conversora de pulsos, de forma que o resultado é um espectro, mostrando uma distribuição de contagens em função do tempo de vôo (ou contagens por canal).

2.4 Espectros

Os espectros gerados possuem como abcissa o número de canais e ordenada o número de contagens. O primeiro passo para analisar os dados foi fazer uma calibração de canais para tempo, visto que, no modo single-bunch do LNLS, a janela temporal é de apenas 311 ns, de modo que os íons com tempo de vôo maiores que esse valor aparecerão em janelas posteriores.

Para a calibração foi feita uma comparação dos picos semelhantes que determinariam a janela temporal do single-bunch, ou seja, quantos canais seriam equivalentes em tempo à emissão de dois pacotes de fótons subsequentes. Um exemplo desse procedimento¹ é mostrado na Figura 2.5 com o espectro em canais (esquerda) e o espectro

¹Todo o tratamento de dados foi feito no programa ORIGIN[®]

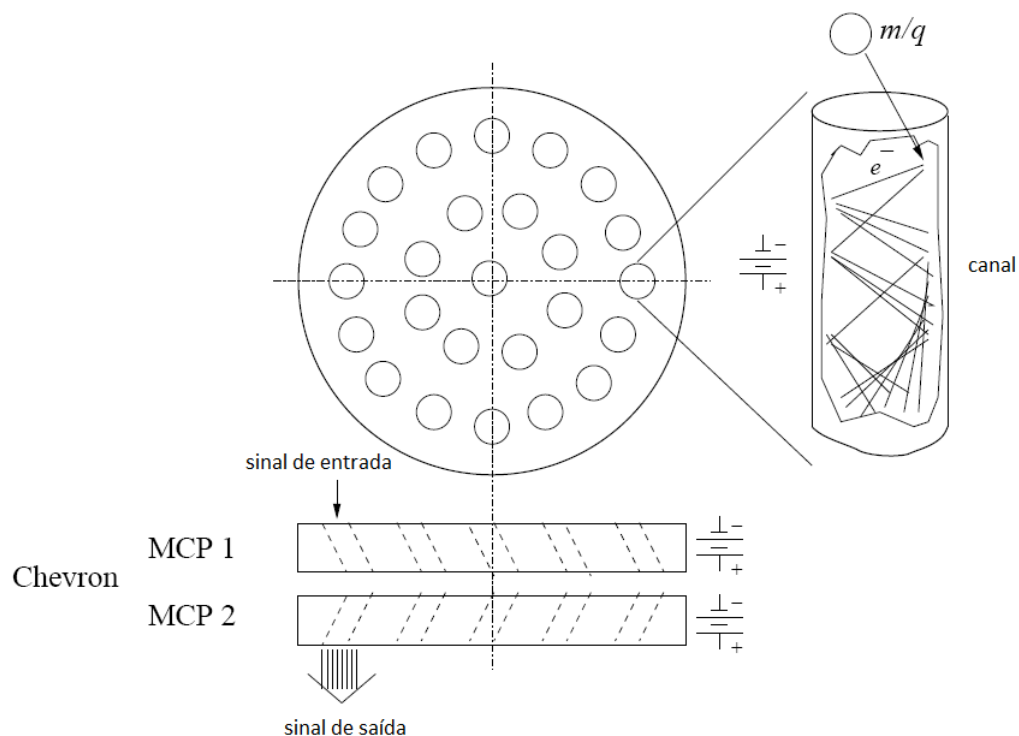


FIGURA 2.4: Esquema de um detector MCP: as placas são constituídas de lâminas de vidro que contêm canais paralelos e possuem diferenças de potencial entre elas. Mendoza (2014).

calibrado em tempo (direita). Nos canais iguais a 19 e 301 é recebido um pacote de fótons em cada, onde no canal 19 a janela de tempo é aberta ($t = 0\text{ns}$) e o pacote recebido no canal 301 fecha a janela de tempo ($t = 310.88\text{ns}$).

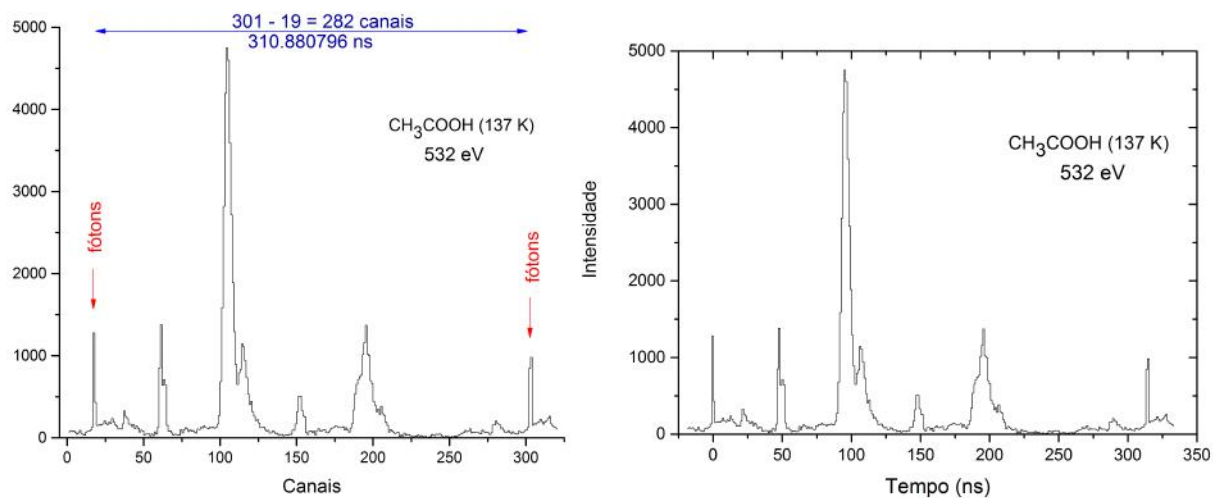


FIGURA 2.5: Exemplo da calibração de um espectro de canais para tempo de um espectro obtido com fótons de energia de 532 eV.

2.4.1 Janela temporal e tempo de vôo

Para determinar os tempos de vôo de cada fragmento iônico nos espectros, foi utilizado o software SIMION[®] que é usado para calcular trajetórias de partículas carregadas em campos elétricos quando é dada a configuração dos eletrodos com suas voltagens e condições iniciais das partículas. Os parâmetros iniciais do software foram as diferenças de potencial em cada região do espectrômetro, bem como seus comprimentos, o intervalo de valores de razão m/q desejado e a posição inicial das partículas; tais parâmetros são mostrados na Tabela 2.1.

Potencial das regiões	4000 V (extração), -190 V (ânodo)
Comprimento das regiões	15 mm (extração), 5 mm (aceleração)
m/q	1 - 200
Posição inicial das partículas	Posição da amostra
Comprimento do tubo de vôo	30 cm

TABELA 2.1: Parâmetros de entrada na simulação do SIMION[®]

O resultado da simulação são razões m/q , TOF e tempos² dados em ns, mostrados na Tabela C.3 do Apêndice C.

Com os dados gerados pelo SIMION[®], é possível identificar cada pico com tempo de vôo característico como um fragmento de razão m/q correspondente àquele TOF. Por exemplo, o fragmento iônico com TOF = 334 ns (valor obtido através da simulação), tem uma $m/q = 1$, equivalente ao íon H^+ e tempo = 23.12 ns. O cálculo do tempo é mostrado na equações a seguir:

$$\text{fração} = \frac{\text{TOF}}{310.880796}. \quad (2.1)$$

Como todos os íons tem um valor de TOF maior que 310.880796 ns, a fração será composta de um número fracionado maior que 1. Para o H^+ :

$$\text{fração} = \frac{334}{310.880796} = 1.0743667. \quad (2.2)$$

²Nesse trabalho, quando nos referirmos a tempo, subentende-se que é o tempo na janela do single-bunch (obrigatoriamente entre 1 e 311 ns). Quando nos referirmos a TOF, será o tempo de vôo total do íon.

O próximo passo é subtrair o número inteiro da fração e o resto dessa diferença é multiplicado ao valor de tempo da janela, 310.880796 ns:

$$1.0743667 - 1 = 0.0743667, \quad (2.3)$$

$$t_j = 0.0743667 \cdot 310.880796 \text{ ns} = 23.119204 \text{ ns}. \quad (2.4)$$

O cálculo acima pode ser estendido a todos os outros íons e a compatibilidade é verificada através da Tabela C.3.

2.4.2 Rendimento Iônico Parcial e Rendimento de Fotodessorção

Com os espectros de intensidade em função do tempo (ou TOF), ajustamos a cada pico representativo dos íons uma função gaussiana a fim de determinar sua área. Os gráficos referentes a esse processo são mostrados na Figura 2.6, onde na parte superior da figura temos o espectro de tempo por intensidade e, na parte inferior, um gráfico de barras de tempo por área.

A partir da área de cada pico podemos derivar duas quantidades: Rendimento Iônico Parcial (PIY) e Rendimento de Fotodessorção (Y).

O PIY é obtido através da expressão indicada na Fórmula 2.5 e indica em porcentagem a contribuição de cada fragmento iônico em relação a todos; essa grandeza será bastante utilizada na comparação dos dados obtidos nesse trabalho com o CH_3COOH na fase gasosa de Pilling et al. (2006) e $HCOOCH_3$ na fase gasosa de Fantuzzi et al. (2011).

$$PIY(\%) = \frac{A_i}{\sum A_i} \cdot 100\% \quad (2.5)$$

Um exemplo do resultado dessa expressão pode ser visto na Figura 2.7.

Já o rendimento (Y), determinado através da expressão mostrada na fórmula 2.6, indica o número de íons dessorvidos por impacto de fótons na amostra. A variável N_b mostra o número de pacotes de fótons que impactam a amostra de ácido acético,

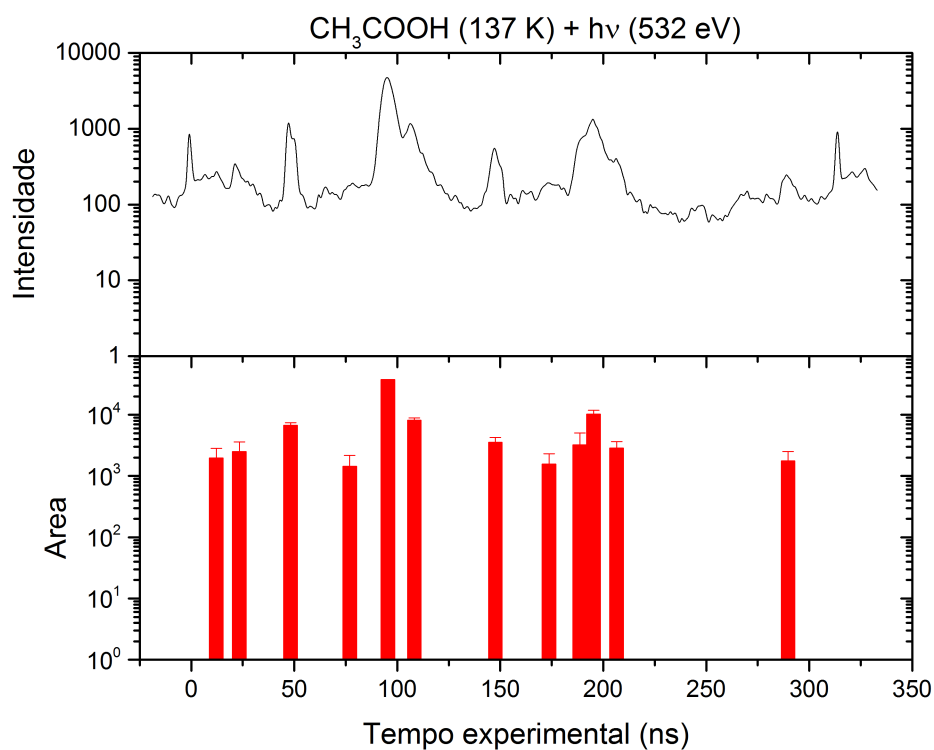


FIGURA 2.6: Exemplo do espectro de intensidade e area dos picos para a energia de 532 eV.

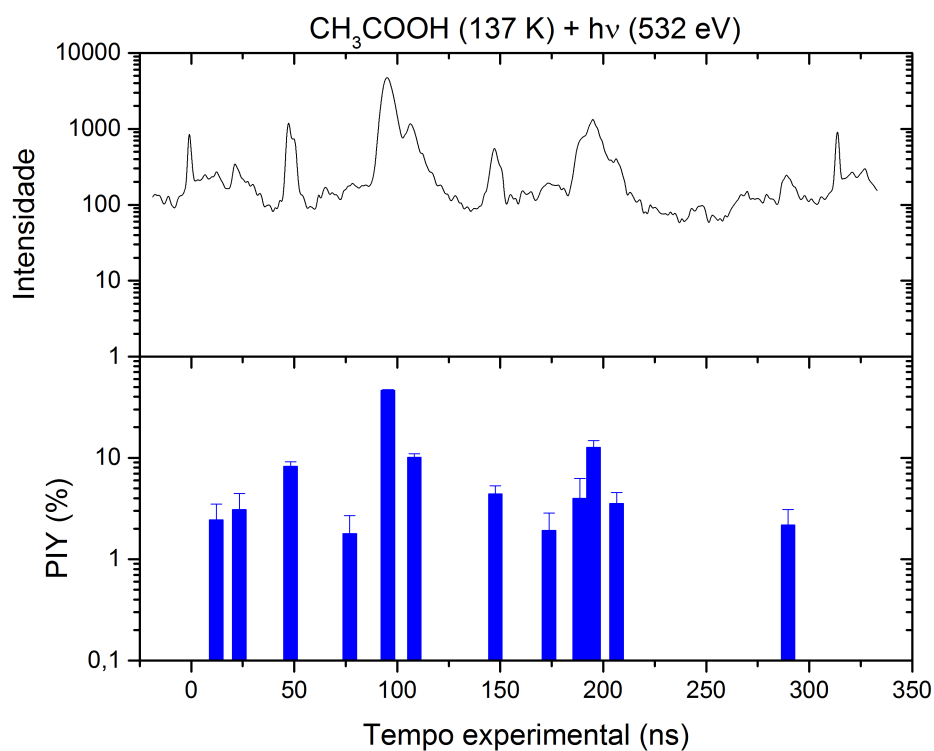


FIGURA 2.7: Espectro de CH₃COOH e o gráfico de barras correspondente ao seu Rendimento Iônico Parcial, obtidos na energia de 532 eV.

enquanto n_{ph} indica o número de fótons em cada um desses pacotes. O rendimento é quantidade usada para a comparação entre a nossa análise e o $HCOOCH_3$ na fase gelo de Mendoza et al. (2017) *in prep.*, mostrada na Seção 3.3.

$$Y(\text{ions/foton}) = \frac{A_i}{N_b \cdot n_{ph}} \quad (2.6)$$

Um outro exemplo da determinação do rendimento de fotodessorção de íons desorvidos do gelo de ácido acético por fótons de 532 eV é mostrado na Figura 2.8.

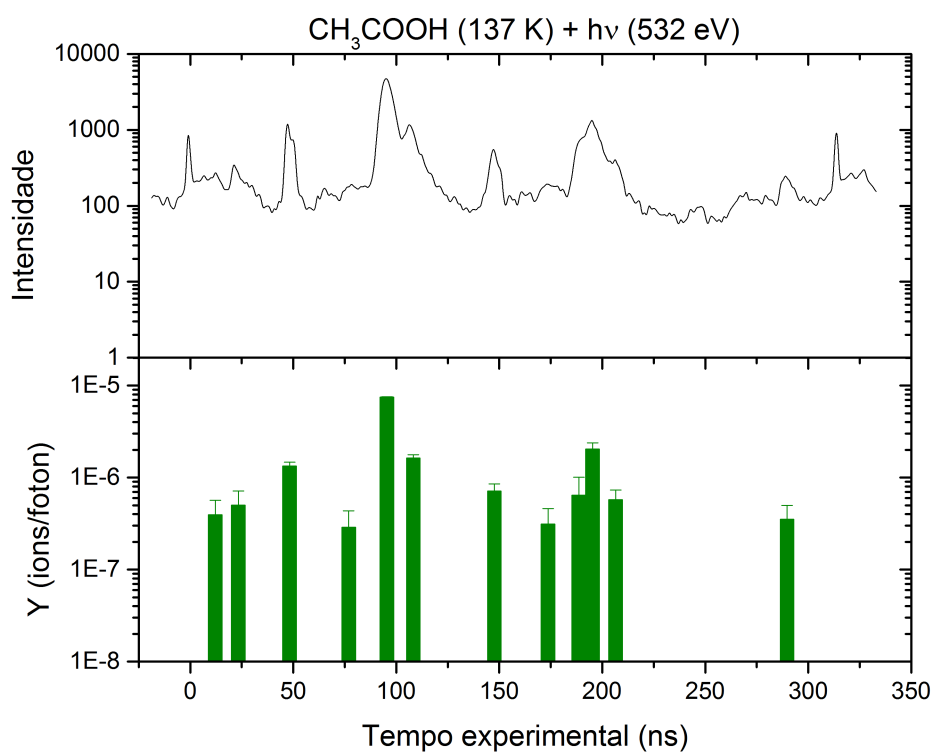


FIGURA 2.8: Espectro de CH_3COOH na parte superior e gráfico de barras correspondente ao Rendimento de Fotodessorção na parte inferior da imagem, obtidos na energia de 532 eV.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Nesse capítulo serão apresentados os resultados da interação entre a radiação de raios x com o gelo de ácido acético. Discutiremos alguns trabalhos da literatura que possuem um contexto similar a este, possíveis rotas de formação e destruição e valores de rendimentos de fotodessorção. Também será comentada a contribuição da dessorção de CH_3COOH na abundância de íons carbonados e oxigenados em ambientes circum-estelares.

3.1 A Molécula de CH_3COOH no Contexto Astroquímico

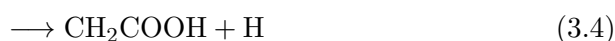
Como dito na Seção 1.1, o ácido acético é a segunda molécula mais simples pertencente à função orgânica dos ácidos carboxílicos. Sabemos que, nos meios interestelares e circum-estelares, ele pode ser formado e encontrado na fase gasosa ou adsorvido na superfície de grãos de poeira (Pilling et al., 2006). A molécula foi primeiramente detectada por Mehringer et al. (1997) através do interferômetro BIMA (Berkeley-Illinois-Maryland Association) e OVRO (Owens Valley Radio Observatory) na região da nuvem molecular de Sgr B2¹. Posteriormente, o composto foi detectado por Remijan et al. (2002) também em Sgr B2 e na nuvem molecular W51e2² por meio dos mesmos instrumentos. A detecção em ambientes circum-estelares foi primeiramente descrita por Remijan et al. (2005), onde o ácido foi encontrado na protonebulosa planetária CRL 618 com o BIMA. Como mostrou Cazaux et al. (2003), CH_3COOH também foi descoberto no envoltório da

¹Uma região brilhante da nuvem de gás molecular Sagittarius B

²Uma região brilhante da nuvem de gás molecular W51

protoestrela IRAS 16293-2422 através do IRAM-30m (Institut de Radioastronomie Millimétrique). Finalmente, a última detecção foi feita por Shiao et al. (2010) nos ambientes descritos anteriormente e na região de G19.61, uma nuvem molecular ultracompacta (*hot cores*).

A interação entre ácido acético e radiação eletromagnética ainda não está amplamente documentada na literatura, especialmente nos menores comprimentos de onda (maiores energias). Entretanto, alguns trabalhos já foram desenvolvidos com radiação no intervalo do UV (ultravioleta). Na fase gasosa, algumas rotas de fotodissociação foram propostas (Fang et al., 2002), mas aparentemente não há uma rota preferencial:



Na fase condensada, Maçôas et al. (2004) observaram as seguintes rotas de reação:

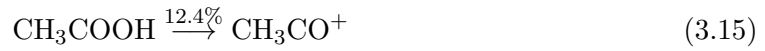


Na faixa de raios x, Pilling et al. (2006) desenvolveram experimentos de incidência de radiação síncrotron no intervalo de raios x moles (100 eV – 310 eV) em moléculas de ácido acético na fase gasosa. As rotas de maior probabilidade de produção de íons em algumas energias são mostradas a seguir.

em 100 eV:



em 200 eV:



em 300 eV:



Ou seja, há uma tendência de maior produção do íon H^+ enquanto a energia é aumentada.

3.1.1 A Abundância dos Isômeros $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ no Contexto Astroquímico

Como citado na Seção 1.1 deste material, no meio interestelar o glicolaldeído é menos abundante que o ácido acético o qual, é menos abundante que o formiato de metila.

Hollis et al. (2000) sugeriram que esse fato está ligado à configuração das moléculas, onde há uma preferência estrutural por C-O-C (formiato de metila) ao invés de C-C-O (ácido acético e glicolaldeído) e que a determinação das abundâncias pode sugerir vestígios das diferentes rotas químicas de formação desses compostos.

As químicas na fase gasosa e de superfície de grãos foram investigadas no trabalho de Laas et al. (2011) para tentar explicar a diferença de abundâncias entre os isômeros, e a fase condensada mostrou-se mais significativa no contexto de formação de dessas espécies.

Lattelais et al. (2009) usaram o Princípio da Energia Mínima (MEP) para mostrar que, na detecção de isômeros, o mais estável é o mais abundante; no entanto a tríade do ácido, éster e açúcar seria uma das exceções ao princípio. Mais tarde, Lattelais et al. (2011) indicaram que pontes de hidrogênio poderiam desempenhar um importante papel no estudo dos isômeros na fase condensada e que processos de adsorção devem ser considerados na interpretação das exceções ao MEP. Seguindo essa ideia, Burke et al. (2015) fizeram experimentos de adsorção e dessorção térmica dos isômeros misturados com água e perceberam que, contrariamente ao acético e ao glicolaldeído, o formiato dessorve como uma substância pura do substrato e a temperaturas mais baixas que as outras duas moléculas, por isso é observado numa diversidade maior de ambientes.

Puletti et al. (2010) sugeriram a isomerização — conversão de uma molécula em seu isômero — do glicolaldeído como explicação para as abundâncias, onde se deve observar se a escala de tempo do ambiente é compatível com o tempo do processo de isomerização.

3.2 A Fotodessorção do Ácido Acético

Nessa seção apresentaremos os resultados da interação de fótons de raios x moles com moléculas congeladas de ácido acético. Os espectros obtidos no processo de fotodessorção são mostrados na Figura 3.1. Nos experimentos foram utilizados fótons com energias de 525, 527, 532, 532.8, 533.5, 541.8, 544.8 e 560 eV (energias essas escolhidas por serem compatíveis aos resultados do espectro NEXAFS). O perfil de fragmentação segue certas tendências, como pode ser constatado na figura a seguir. Existe um pico com tempo de vôo de aproximadamente 25 ns que atinge intensidade máxima em 541.8 eV. Já o pico em 100 ns tem seu ápice na energia de 532.8 eV. Nos espectros de energia

mais baixa, em cerca de 200 ns, percebemos a presença de um pico de grande largura a meia altura, o que merece atenção pois significa que está convoluído a outro pico.

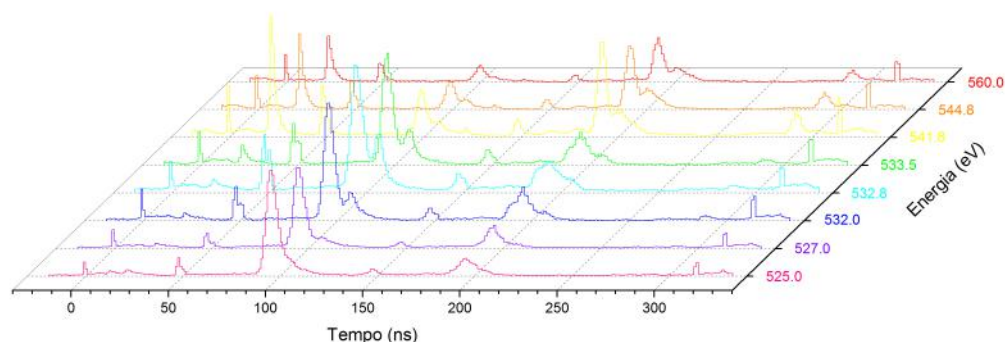


FIGURA 3.1: Espectros de tempo dos fragmentos obtidos na fotodessorção de ácido acético em todas as energias utilizadas nos experimentos.

Na Figura 3.2, são mostrados dois espectros de fotodessorção iônica, resultados da dessorção de fragmentos através de fótons de energias 525 e 560 eV. Vemos que cada pico é identificado como um íon de determinada m/q de acordo com seu tempo de vôo, como mostrado na Seção 2.4.1. Nessas energias, os íons com maiores intensidades são H^+ , como pode ser visto na figura, C_2^+ e H_2CO^+ . No Apêndice D mostramos todos os espectros e gráficos gerados a partir da redução de dados apresentada no Capítulo 2.

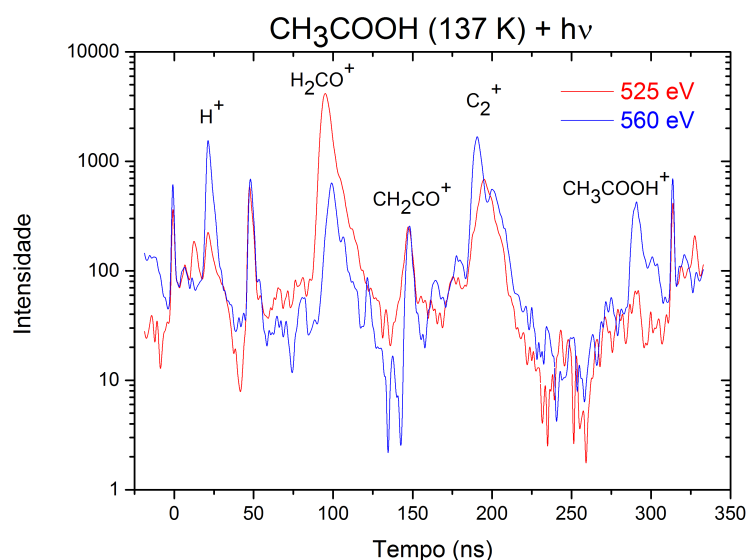


FIGURA 3.2: Espectro de tempo de alguns dos fragmentos identificados por m/q obtidos através do processo de fotodessorção com fótons de energia 525 eV (em vermelho) e 560 eV (em azul).

Na análise qualitativa dos fragmentos dessorvidos foram encontrados 17 íons diferentes, grande parte dos quais é mostrada na Figura 3.3. O comportamento global da fragmentação é de famílias de íons que diferem em apenas um hidrogênio. Ao íon de $m/q = 50$ não foi atribuída identificação.

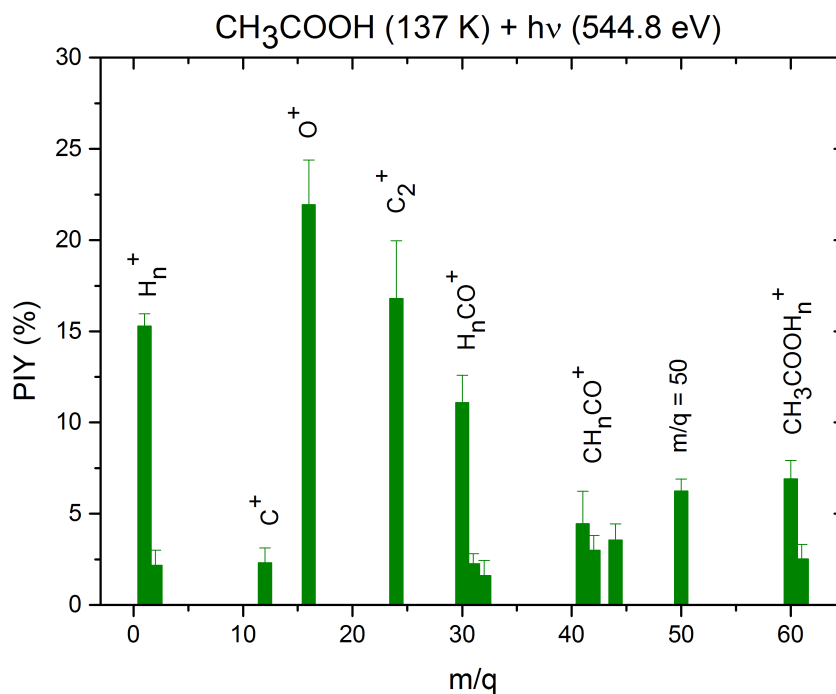


FIGURA 3.3: Espectro de massas por rendimento iônico parcial dos fragmentos dessorvidos pela interação de fótons de 544.8 eV com gelo de ácido acético.

Na Tabela 3.1, mostramos as rotas de dissociação de ácido acético estimulada por fótons na energia de 544.8 eV. Os fragmentos iônicos obtidos possuem $1 \leq m/q \leq 61$.

É de amplo conhecimento que os íons H⁺ e H₂⁺ são detectados por todo o universo. Esse fato está diretamente conectado à abundância cósmica do hidrogênio. Até o ano de 2001, o íon H₃⁺ havia sido detectado somente em atmosferas de planetas gigantes no Sistema Solar. A primeira detecção fora do Sistema Solar foi notificada por Geballe (2001) na galáxia IRAS 08572+3915. Em ambientes circum-estelares, a detecção se deu em um disco protoplanetário ao redor da estrela HD 141569 anunciada por Brittain & Rettig (2002), embora Goto et al. (2005) não encontraram o íon nesse mesmo ambiente.

A primeira detecção da molécula de água em estado excitado foi feita por Liljeström et al. (2002) no envoltório de dois objetos estelares jovens, W51M e Z CMA. Posteriormente, a molécula foi detectada nos mantos congelados de grãos da estrela HD

TABELA 3.1: Dissociação do gelo de CH₃COOH estimulada por fótons de 544.8 eV.

CH ₃ COOH + hν (544.8 eV)	$\xrightarrow{2.35\%}$	CH ₃ COOH ⁺ + e ⁻
CH ₃ COOH ⁺	$\xrightarrow{23.82\%}$	C ₂ ⁺ + 2H ₂ O
	$\xrightarrow{17.92\%}$	H ⁺ + (CH ₃ COO ou CH ₂ COOH)
	$\xrightarrow{15.29\%}$	(CO ₂ ⁺ ou CH ₃ COH ⁺) + (CH ₄ ou O)
	$\xrightarrow{12.57\%}$	H ₂ CO ⁺ + H ₂ CO
	$\xrightarrow{6.97\%}$	H ₃ ⁺ + (CHCOO ou CCOOH)
	$\xrightarrow{3.28\%}$	CH ₂ CO ⁺ + H ₂ O
	$\xrightarrow{2.58\%}$	H ₂ ⁺ + (CH ₂ COO ou CHCOOH)
	$\xrightarrow{2.19\%}$	(CH ₃ OH ⁺ ou O ₂ ⁺) + CO
	$\xrightarrow{1.57\%}$	H ₃ CO ⁺ + COH
	$\xrightarrow{0.83\%}$	CH ₃ COO ⁺ + H
	$\xrightarrow{0.81\%}$	H ₂ O ⁺ + CH ₂ CO
	$\xrightarrow{0.8\%}$	COH ⁺ + H ₃ CO
	$\xrightarrow{1.84\%}$	CH ₃ COOH + H ⁺

122527 (Honda et al., 2009). O íon H₂O⁺ foi encontrado na direção das regiões de formação estelar DR 21, Sgr B2 e NGC 6334 (Ossenkopf et al., 2010) e na região de Órion KL (Gupta et al., 2010).

Modelos preveem que a molécula C₂ deva existir em grande quantidade e em diversos ambientes. Em Souza & Lutz (1977) ela foi detectada na estrela Cygni OB2-12, e Hobbs (1979) detectou o C₂ na região de ζ Persei. Bakker et al. (1996) comprovaram a presença desse composto no ambiente circum-estelar da estrela HD 56126, uma AGB³. Houve uma detecção extragaláctica da molécula na estrela Sk 143 na Pequena Nuvem de Magalhães (Welty et al., 2013).

O íon COH⁺ ou HCO⁺ foi primeiramente detectado no meio interestelar por Huggins et al. (1977) na nuvem molecular de Órion. Posteriormente, o íon foi detectado na região de Sgr A através da mesma transição rotacional J = 3-2 (Sandqvist et al., 1985). Pouco depois, Morris et al. (1987) anunciaram a observação de COH⁺ em OH231.8+42, um *outflow* bipolar ao redor de uma estrela variável. Deguchi et al. (1990) e Tafuya et al. (2007) reportaram a detecção do íon também em regiões circum-estelares, ao redor das nebulosas planetárias NGC 7027 e K3-35.

O formaldeído (H₂CO) é uma das moléculas conhecidas há mais tempo no meio interestelar. Ele foi detectado pela primeira vez em uma série de ambientes: M17,

³Asymptotic Giant Branch - Ramo Assintótico das Gigantes

W3, W49, NGC 2024, DR21, W43, W44, W51, Sgr A, Sgr B2, W33, NGC 6334, Cas A e 3C 123 (Snyder et al., 1969). Apesar da diversidade de pontos de detecção, a observação da molécula ionizada ainda não foi confirmada, mas trabalhos como Dalgarno & Black (1976), Smith & Adams (1977) mostram o quanto esse íon pode contribuir para o enriquecimento do meio interestelar. Já o formaldeído protonado (H_2COH^+ ou H_3CO^+) era previsto estatisticamente frente a abundância de H_2CO (Hoffmann & Schaefer III, 1981) e foi finalmente observado por Ohishi et al. (1996) nas regiões de Sgr B2, Orion KL e W51.

De acordo com o trabalho de Ball et al. (1970), a primeira detecção do metanol (CH_3OH) se deu na região da constelação de Sagittarius. Posteriormente, Barrett et al. (1972) e Robinson et al. (1974) observaram outras transições dessa molécula ainda em Sgr. Atualmente o álcool é encontrado em diversos ambientes circum-estelares, como mostrou o trabalho de Pontoppidan et al. (2003) onde o metanol foi detectado ao redor de estrelas jovens de baixa massa. Diversos trabalhos abordam a hipótese de que *masers* de CH_3OH seriam traçadores da presença de discos circum-estelares (Minier et al., 1998).

3.3 Comparação entre Ácido Acético e Formiato de Metila

Como mencionado na introdução deste trabalho, a molécula de ácido acético possui dois isômeros: o formiato de metila e o glicolaldeído, sendo o primeiro mais abundante no meio interestelar que o segundo.

Já foram desenvolvidos alguns trabalhos com o carboidrato na área de astroquímica experimental (Butscher et al. (2015) e Fedoseev et al. (2015)). O estér também já foi abordado em trabalhos anteriores, como em Fantuzzi et al. (2011), no qual o formiato na fase gasosa foi bombardeado com fótons de raios x moles. Os valores de PIY resultados dessa interação podem ser vistos na Tabela 3.2. Nota-se, por exemplo, que, ao contrário do comportamento da fragmentação do gelo de ácido acético, a produção do íon H^+ diminui com o aumento da energia e, juntamente ao CO^+ , HCO^+ , são os fragmentos mais produzidos.

Podemos comparar os valores de rendimento iônico proveniente do formiato de metila gasoso com os do rendimento iônico do ácido acético na fase condensada, obtidos na Seção 2.4.2. O resultado dessa comparação pode ser visto na Figura 3.4. A produção

TABELA 3.2: Intensidades relativas (Rendimento Iônico Parcial - PIY) de fragmentos iônicos do formiato de metila gasoso como função da energia do fóton. O erro experimental estimado foi abaixo de 10 por cento. Retirado de Fantuzzi et al. (2011).

m/q	Atribuição	PIY (%)	PIY (%)	PIY (%)	PIY (%)	PIY (%)	PIY (%)
		285 eV	291.6 eV	296.5 eV	534.9 eV	540.8 eV	547.4 eV
1	H ⁺	16,4	17,6	22,1	4,7	4,4	4,7
2	H ₂ ⁺	0,4	0,4	0,8	0,2	0,3	0,2
12	C ⁺	8,5	8,4	7,6	6,5	6,6	6,5
13	CH ⁺	7,4	9,5	8,7	7,5	7,3	7,5
14	CH ₂ ⁺	3,7	4,2	6,4	4,8	5,3	4,7
15	CH ₃ ⁺	5,9	4	5,1	4,9	5,6	4,8
16	O ⁺	6,4	4,6	4,1	4,6	4,8	4,5
17	OH ⁺	0,6	0,9	0,7	0,6	0,8	0,7
28	CO ⁺	10,5	13	13,9	19,8	15,9	19,7
29	HCO ⁺	27	29,2	25,4	35,1	42,4	34,9
30	H ₂ CO ⁺	1,3	1,2	0,7	2,2	1,4	2,3
31	H ₃ CO ⁺	6,6	3,4	1,5	4,6	2	1,4
32	CH ₃ OH ⁺	1,2	0,7	0,3	0,9	0,4	0,9
44	CO ₂ ⁺	0,7	0,9	1,6	1,4	2	1,4
45	COOH ⁺	0,4	0,3	0,2	-	-	0,2
60	HCOOCH ₃ ⁺	2,9	1,8	0,7	2,5	1	2,5

de H⁺ e CH₃COOH⁺ ($m/q = 1$ e $m/q = 60$, respectivamente) é semelhante para as duas moléculas nessas energias. O íon mais produzido na fotodissociação do éster é o COH⁺ ($m/q = 29$), enquanto para o ácido é o O⁺ ($m/q = 16$).

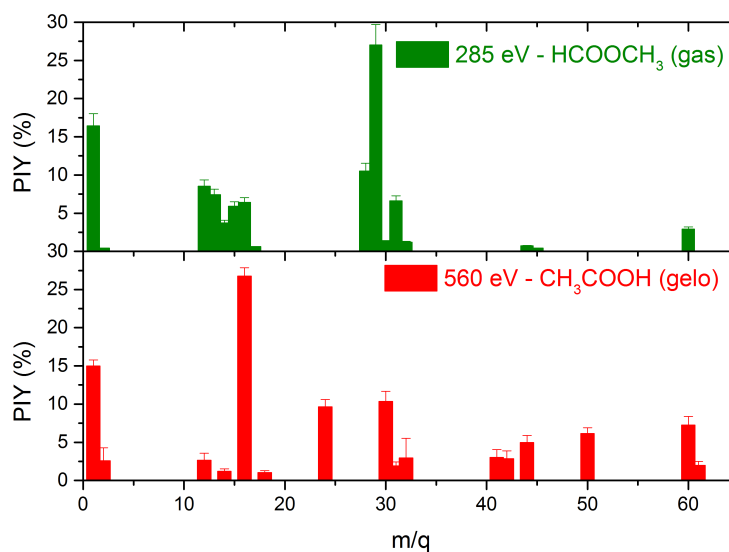


FIGURA 3.4: Rendimento dos fragmentos iônicos das moléculas de formiato de metila gasoso na energia de 285 eV (Fantuzzi et al., 2011) e gelo de ácido acético em 560 eV, em função de m/q . O painel superior mostra a fragmentação do formiato para a excitação da camada C1s, enquanto o inferior apresenta a fragmentação do acético para a camada O1s, pois nossos dados de camada C1s não apresentaram resultados satisfatórios.

O formiato de metila também é citado no trabalho de Mendoza et al. (2017) *in prep*, no qual radiação na faixa de raios x moles é incidida sobre o gelo dessa molécula, um sistema semelhante ao apresentado no Capítulo 2. Os valores de rendimento de fotodessorção do formiato de metila são apresentados na Tabela 3.3.

TABELA 3.3: Rendimento de fotodessorção (Y) de fragmentos iônicos do gelo de formiato de metila como função da energia do fóton. Entre parênteses são mostrados os erros atribuídos à grandeza. Mendoza et al. (2017) *in prep*.

m/q	Atribuição	Y (erY) / 10^7 (ions/foton)	Y (erY) / 10^7 (ions/foton)
		520 eV	538 eV
1	H ⁺	31,33 (17,25)	15,8 (14,54)
2	H ₂ ⁺	17,59 (15,68)	8,44 (1,32)
12	C ⁺	8,59 (4,73)	9,66 (1,51)
14	CH ₂ ⁺	13,44 (8,55)	14,88 (2,32)
16	O ⁺	-	6,01 (0,94)
18	H ₂ O ⁺	8,36 (4,61)	5,7 (0,89)
24	C ₂ ⁺	2,22 (1,22)	6,42 (1,01)
29	COH ⁺	15,92 (8,77)	12,78 (1,99)
30	H ₂ CO ⁺	-	9,99 (1,56)
31	CH ₃ O ⁺	46,86 (8,77)	54,7 (8,53)
41	CHCO ⁺	17,67 (13,77)	135,6 (48,15)
42	CH ₂ CO ⁺	89,68 (49,39)	115,1 (15,93)
45	COOH ⁺	10,71 (8,99)	16,52 (2,58)
50		164,77 (4,83)	281,4 (10,8)
51		5,25 (2,89)	17,05 (2,66)
60	CH ₃ COOH ⁺	25,64 (12,61)	12,32 (1,92)

Analogamente ao caso anterior, podemos comparar o formiato de metila ao ácido acético, ambos na fase condensada, através do rendimento de fotodessorção. Pela Figura 3.5, observamos que o processo de fotodessorção ocorreu de forma semelhante nas duas moléculas, mas com intensidades diferentes.

Por fim, a fotodissociação do ácido acético em fase gasosa foi apresentada anteriormente no trabalho de Pilling et al. (2006). A Tabela 3.4 mostra como o rendimento iônico dos fragmentos (mostrados em função de m/q) varia com a energia. Os íons com produção mais significativa são H⁺, CH₃⁺, CH₃CO⁺ e COOH⁺.

Nas energias de 310 eV para o gás de ácido acético e 560 eV para a molécula congelada, temos que a fragmentação em fase gasosa por raios x é mais eficiente que no gelo, haja vista a formação das famílias já mencionadas na Seção 3.2. Alguns íons são observados nas duas fases, entre eles os mais produzidos são H⁺, O⁺ e CH₃COOH⁺.

A partir da análise desses três casos, podemos afirmar que a interação de raios x moles com moléculas de ácido acético (ou seu isômero, o formiato de metila) é capaz de formar íons carbonados e/ou oxigenados que, novamente por processos fotoquímicos, vão enriquecer o meio onde estão localizados, podendo formar a molécula novamente ou outras mais complexas que o ácido (ou o éster).

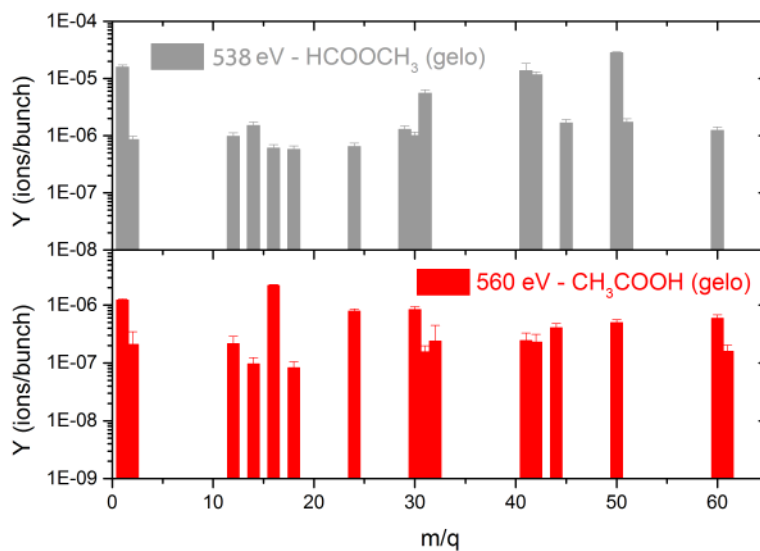


FIGURA 3.5: Rendimento de fotodessorção dos fragmentos iônicos das moléculas de formiato de metila e ácido acético nas energias de 538 eV (Mendoza et al., 2017 *in prep*) e 560 eV, respectivamente, ambas na fase condensada, em função de m/q .

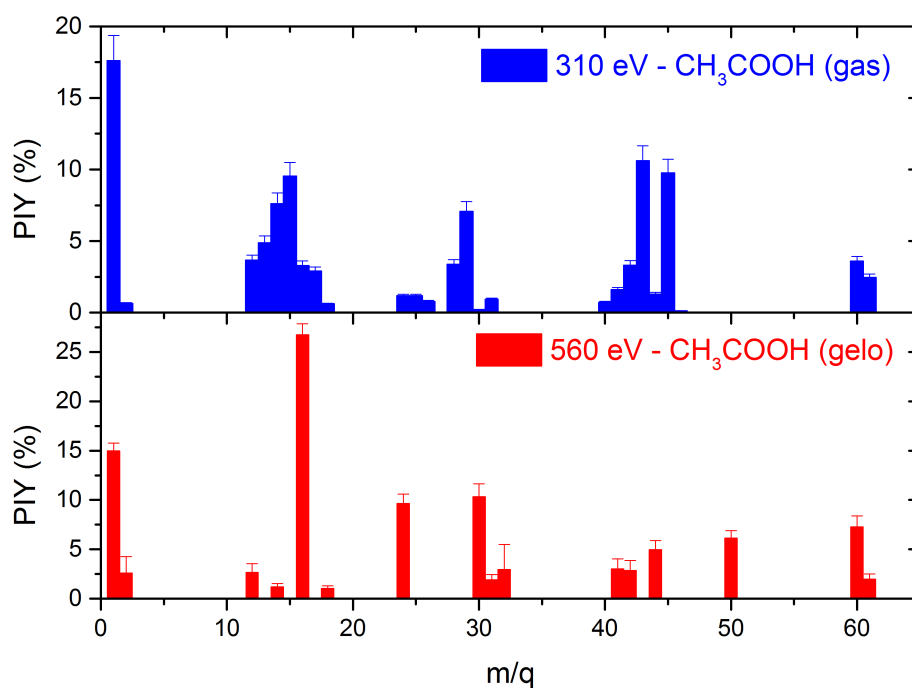


FIGURA 3.6: Rendimento dos fragmentos iônicos da molécula de ácido acético em 310 eV e 560 eV em gás e condensada, respectivamente, em função de m/q .

TABELA 3.4: Intensidades relativas (Rendimento Iônico Parcial - PIY) do ácido acético gasoso como função da energia do fóton. O erro experimental associado foi abaixo de 10%. Retirado de Pilling et al. (2006).

m/q	Atribuição	PIY (%)	PIY (%)	PIY (%)	PIY (%)	PIY (%)
		287.5 eV	288.3 eV	292 eV	300 eV	310 eV
1	H ⁺	10,5	10,6	13,5	16,6	17,6
2	H ₂ ⁺	0,53	0,41	0,58	0,77	0,63
12	C ⁺	2,1	2,08	2,71	3,71	3,66
13	CH ⁺	3,81	3,54	4,2	5,24	4,87
14	CH ₂ ⁺	6,6	6,54	6,84	7,71	7,61
15	CH ₃ ⁺	12,6	12,6	10,9	9,35	9,54
16	O ⁺	2,31	2,29	2,81	3,42	3,28
17	OH ⁺	2,34	2,21	2,91	3,26	2,89
18	H ₂ O ⁺	0,69	0,56	1,43	1,47	0,6
24	C ₂ ⁺	0,63	0,58	1,03	1,5	1,17
25	CHC ⁺	0,89	0,8	1,07	1,5	1,17
26	CH ₂ C ⁺	0,68	0,65	0,84	–	0,77
28	CO ⁺	2,26	2,13	2,69	3,96	3,36
29	COH ⁺	6,32	6,42	6,66	7,15	7,06
30	CH ₂ O ⁺	0,27	0,55	0,22	–	0,21
31	CH ₃ O ⁺	1,42	1,41	1,29	1,43	0,92
40	CCO ⁺	0,54	0,52	0,64	1,15	0,71
41	CHCO ⁺	1,41	1,39	1,49	1,78	1,59
42	CH ₂ CO ⁺	3,7	3,63	3,56	3,21	3,31
43	CH ₃ CO ⁺	16,4	16,7	13,6	10,1	10,6
44	CO ₂ ⁺ ; CH ₃ COH ⁺	1,28	1,34	1,19	1,67	1,28
45	COOH ⁺	14,1	14,1	13,1	11	9,75
46	HCOOH ⁺	0,15	0,16	–	–	0,12
60	CH ₃ COOH ⁺	6,45	6,53	6,03	3,94	3,58
61	(CH ₃ COOH)H ⁺	1,71	2,26	0,21	–	2,45

Capítulo 4

Implicações Astrofísicas e Conclusões

Neste capítulo descrevemos a aplicação dos resultados que foram obtidos no capítulo anterior. Aqui utilizaremos especialmente os valores de rendimento de fotodessorção para derivar o fluxo de fótons em ambientes circumstelares com ácido acético previamente detectado. Com o fluxo de fótons, podemos estimar a taxa de produção de cada fragmento iônico identificado na parte experimental deste trabalho. Por fim, pretendemos determinar como o processo de fotodessorção pode ser significativo na abundância de espécies complexas no meio circumstelar.

4.1 Produção de Raios X em Ambientes Circum-estelares

A formação e evolução de estrelas de baixa massa são geralmente pautadas em termos de processos gravitacionais e hidrodinâmicos. Quando a nuvem molecular colapsa, uma protoestrela é formada no centro enquanto o material ao redor forma um disco de acreção circum-estelar e são produzidos *outflows*¹ bipolares (Feigelson & Montmerle, 1999).

O telescópio Einstein lançado no fim da década de 70, permitiu pela primeira vez a observação de protoestrelas em altas energias, o que ajudou a esclarecer os processos que podem estar por trás da emissão de raios-X em YSO's (objetos estelares jovens).

¹Estruturas de gás e poeira formadas pela pressão radiativa nos pólos de uma estrela jovem

Feigelson & Decampli (1981) observaram 28 estrelas do tipo T Tauri e propuseram que a emissão detectada em raios-X moles se devia a choques entre o vento estelar e o meio interestelar ou da superfície dessas estrelas. Seward & Chlebowski (1982) sugeriram que a emissão em raios X de YSO's na nebulosa da Carina podia ser coronal, mas que não estaria associada a regiões de atividade solar nem a *flares*.

Atualmente, a emissão em raios X é entendida como a emissão térmica de gás rapidamente aquecido a temperaturas da ordem de 10^7 K por eventos magnetohidrodinâmicos, como plasma confinado que pode ser aquecido por eventos de reconexão magnética, frequentemente acompanhados por ejeção de grandes quantidades de matéria (ejeção de massa coronal e partículas solares; Feigelson & Montmerle (1999)). Além disso, raios X podem desempenhar um importante papel no processamento energético de gelos em vários ambientes astrofísicos, como regiões circum-estelares ao redor de protoestrelas e estrelas jovens de tipo solar, especialmente quando o fluxo de raios X é maior que o fluxo no UV (Ribas et al., 2005).

Com o telescópio de raios X Chandra, trabalhos como Kastner et al. (2002) e Forbrich & Preibisch (2007), puderam observar diversas protoestrelas e determinar suas luminosidades integradas na faixa de raios X como pode ser visto na Tabela 4.1.

TABELA 4.1: Valores de luminosidade em raios X moles encontrados por Kastner et al. (2002) e Forbrich & Preibisch (2007).

	Intervalo de observação (eV)	Luminosidade (erg.s^{-1})
Kastner et al. (2002)	200 - 2000	2.3×10^{30}
Forbrich & Preibisch (2007)	200 - 8000	$2.49 \times 10^{28} \leq L_x \leq 4.17 \times 10^{30}$

4.1.1 IRAS 16293-2422

IRAS 16293-2422 (aqui referida como IRAS 16293) é uma protoestrela classe 0 de tipo solar (luminosidade bolométrica de $22 L_{\odot}$) na região de ρ de Ofiúco, a uma distância de 120 pc. Dada sua proximidade e brilho, ela tem sido alvo de estudos que têm modelado sua estrutura física e química. IRAS 16293 tem um grande envoltório de ~ 6000 UA que envolve duas fontes, denominadas I16293-A e I16293-B na literatura, separadas por $\sim 5''$ (~ 600 UA). De um ponto de vista químico, IRAS 16293 pode ser considerada composta por um envoltório externo, caracterizado por abundâncias moleculares baixas, e um *hot corino*, onde a abundância de muitas moléculas é expressivamente maior. A temperatura

na transição entre as duas regiões é estimada em ~ 100 K, que é a temperatura de sublimação dos mantos de gelo nos grãos (Jaber Al-Edhari et al. (2017)).

Segundo Pillitteri et al. (2014), a luminosidade integrada de 0.3 a 8 keV de IRAS 16293 é da ordem de 10^{30} ergs $^{-1}$. Cazaux et al. (2003) encontrou diversas moléculas complexas no envoltório da protoestrela, entre elas, ácido fórmico (HCOOH), acetaldeído (CH₃CHO), éter dimetílico (CH₃OCH₃), formiato de metila e ácido acético.

Andrade et al. (2010) e Mendoza (2014) utilizaram um modelo radiativo para estimar a destruição de moléculas por fótons de raios X em um ambiente circum-estelar. O primeiro parâmetro a ser calculado é o fluxo de fótons dada a luminosidade em raios X do objeto, a uma certa distância R à protoestrela, energia ε dos fótons. Além disso, o fluxo pode ser atenuado de acordo com o ambiente dependendo do valor da profundidade óptica τ :

$$F_x = \frac{L_x}{4\pi R^2 \varepsilon} \exp(-\tau) \quad (4.1)$$

A profundidade óptica pode ser derivada da seção de choque de absorção do ácido acético em raios X moles e da densidade colunar da molécula medida na protoestrela através de:

$$\tau = \sigma^x N_{\text{CH}_3\text{COOH}}, \quad (4.2)$$

no entanto, o ácido acético não é a espécie mais abundante no ambiente, portanto a absorção de radiação não é governada por ele, e sim pelo H_2 . Assim, a Equação 4.2 se torna:

$$\tau = \sigma^x N_{\text{H}_2} \quad (4.3)$$

A densidade de coluna da molécula de H_2 adotada por Cazaux et al. (2003) na direção de IRAS 16293 foi de 7.5×10^{22} cm $^{-2}$. Trabalhos como Gorti & Hollenbach (2004) estimam a seção de choque de absorção do hidrogênio em raios X como sendo da ordem de 10^{-22} cm 2 , de modo que a profundidade óptica na região de raios X moles é aproximadamente igual a 1.

Para o cálculo do fluxo de fótons, será adotado um intervalo de valores para a distância até a local de interesse, de 1 a 500 UA. O resultado em algumas energias pode ser visto na Tabela 4.2.

TABELA 4.2: Fluxo de fótons da protoestrela IRAS 16293-2422 de acordo com a distância ao objeto admitindo-se uma profundidade óptica de 1. Em a) fluxo de fótons de 525 eV, em b) fluxo de fótons de 560 eV.

a) $\tau = 1, \varepsilon = 525 \text{ eV}$		b) $\tau = 1, \varepsilon = 560 \text{ eV}$	
Distancia UA	Fluxo de fotons $\text{fotons cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	Distancia UA	Fluxo de fotons $\text{fotons cm}^{-2}\text{s}^{-1}$
1	$1,55 \times 10^{11}$	1	$1,45 \times 10^{11}$
5	$6,21 \times 10^9$	5	$5,82 \times 10^9$
10	$1,55 \times 10^9$	10	$1,45 \times 10^9$
20	$3,88 \times 10^8$	20	$3,64 \times 10^8$
25	$2,48 \times 10^8$	25	$2,33 \times 10^8$
50	$6,21 \times 10^7$	50	$5,82 \times 10^7$
75	$2,76 \times 10^7$	75	$2,58 \times 10^7$
100	$1,55 \times 10^7$	100	$1,45 \times 10^7$
150	$6,89 \times 10^6$	150	$6,46 \times 10^6$
200	$3,88 \times 10^6$	200	$3,64 \times 10^6$
250	$2,48 \times 10^6$	250	$2,33 \times 10^6$
300	$1,72 \times 10^6$	300	$1,62 \times 10^6$
400	$9,69 \times 10^5$	400	$9,09 \times 10^5$
500	$6,21 \times 10^5$	500	$5,82 \times 10^5$

Com o fluxo de fótons, é possível obter a taxa de dessorção de cada íon dessorvido do manto de gelo do grão através do rendimento de fotodessorção calculado na Seção 2.4.2 por:

$$f_i = F_x Y_i. \quad (4.4)$$

Podemos verificar como o fluxo de íons dessorvidos da superfície do grão varia com a distância à protoestrela pela Figura 4.1.

Por fim, podemos calcular a taxa de produção de um dado íon de acordo com as características dos grãos presentes naquela região do meio, como a densidade n_{gr} e raio a do grão:

$$R_i = n_{gr} \sigma_{gr} f_i X, \quad (4.5)$$

, onde $\sigma_{gr} = \pi a^2$ e X = porcentagem do grão coberta pela molécula de CH_3COOH .

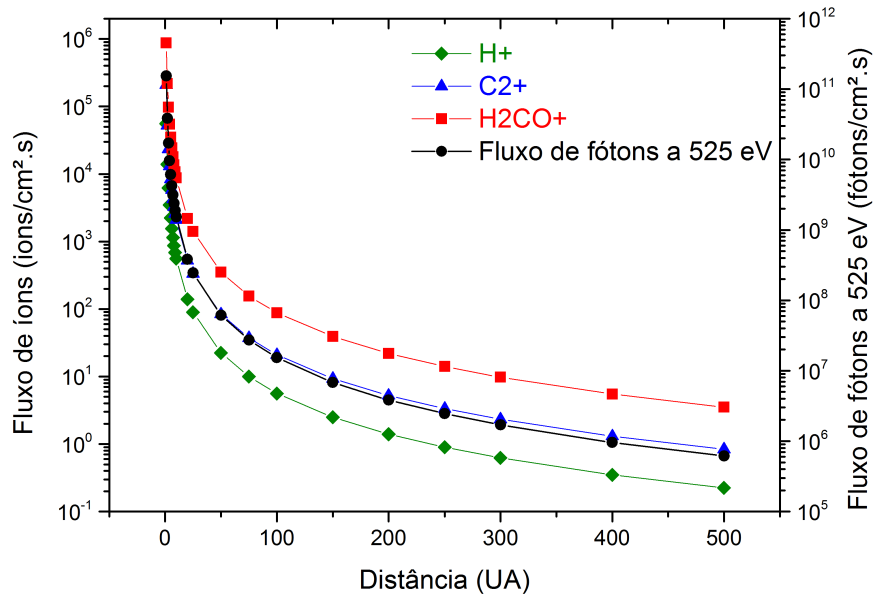


FIGURA 4.1: Abundância dos íons H^+ , C_2^+ e H_2CO^+ referente ao fluxo de fótons de 525 eV na protoestrela IRAS 16293-2422 em relação à distância.

A densidade local foi inferida por Gorti & Hollenbach (2009) e é aproximadamente

$$n_{gr} \approx 4 \times 10^4 \left(\frac{100UA}{R} \right) \text{cm}^{-3}, \quad (4.6)$$

enquanto $a = 1 \times 10^{-5} \text{cm}$ (Andrade et al., 2010), resultando uma área geométrica do grão $\sigma_{gr} = 3.14 \times 10^{-10} \text{cm}^2$. Neste trabalho será adotado que 5% do grão é coberto por CH_3COOH . Na Tabela 4.3 vemos a taxa de produção do íon H^+ .

TABELA 4.3: Taxa de produção de H^+ na protoestrela IRAS 16293-2422 nas energias de 525 eV, 541.8 eV e 560 eV.

Distância UA	Taxa de produção de íons $\text{ionscm}^{-3}\text{s}^{-1}$ (525 eV)	Taxa de produção de íons $\text{ionscm}^{-3}\text{s}^{-1}$ (544.8 eV)	Taxa de produção de íons $\text{ionscm}^{-3}\text{s}^{-1}$ (560 eV)
1	3,51	$2,81 \times 10^1$	$1,11 \times 10^1$
10	$3,51 \times 10^{-3}$	$2,81 \times 10^{-2}$	$1,11 \times 10^{-2}$
25	$2,25 \times 10^{-4}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$7,09 \times 10^{-4}$
50	$2,81 \times 10^{-5}$	$2,25 \times 10^{-4}$	$8,87 \times 10^{-5}$
100	$3,51 \times 10^{-6}$	$2,81 \times 10^{-5}$	$1,11 \times 10^{-5}$
150	$1,04 \times 10^{-6}$	$8,32 \times 10^{-6}$	$3,28 \times 10^{-6}$
200	$4,39 \times 10^{-7}$	$3,51 \times 10^{-6}$	$1,39 \times 10^{-6}$
250	$2,25 \times 10^{-7}$	$1,80 \times 10^{-6}$	$7,09 \times 10^{-7}$
300	$1,30 \times 10^{-7}$	$1,04 \times 10^{-6}$	$4,11 \times 10^{-7}$
400	$5,49 \times 10^{-8}$	$4,39 \times 10^{-7}$	$1,73 \times 10^{-7}$
500	$2,81 \times 10^{-8}$	$2,25 \times 10^{-7}$	$8,87 \times 10^{-8}$

Os dados da tabela acima mostram que há uma diminuição na produção do íon

H^+ à medida em que a distância até a protoestrela é aumentada. Esse comportamento segue o padrão de diminuição no fluxo de fótons, mostrado na Tabela 4.2.

Para expressar nossos resultados em uma quantidade conhecida na Astronomia, determinamos a densidade colunar dos íons dessorvidos. Para isso, avaliamos a taxa de produção dos íon H^+ por um período de 1 ano nas distâncias de 1 a 500 UA da protoestrela IRAS 16293; o resultado é mostrado na Figura 4.2.

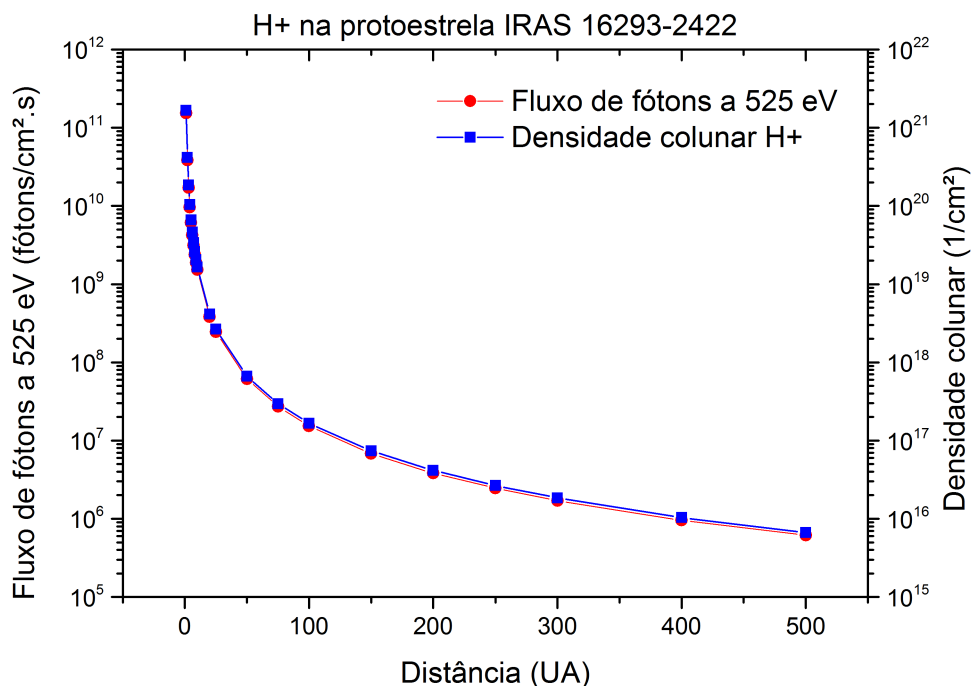


FIGURA 4.2: Densidade colunar do íon H^+ em função da distância R à protoestrela. Foi considerada uma profundidade óptica igual 1 e uma porcentagem de ácido acético congelado nos grãos de 5%, um valor superestimado.

4.2 Conclusões

Estudamos a fotodessorção de fragmentos iônicos do gelo da molécula de ácido acético (CH_3COOH) em energias próximas à energia de ressonância do oxigênio ($525 \text{ eV} \leq \varepsilon \leq 560 \text{ eV}$) através da incidência de raios X moles providos pela linha de luz SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Os fragmentos foram analisados pela técnica de Espectrometria de Massas por Tempo de Voo e chegamos às seguintes conclusões:

- Em todas as 8 energias foram encontrados 17 íons diferentes, 16 deles foram identificados como íons já detectados no meio interestelar ou ambientes circumstelares. Alguns fragmentos estiveram presentes em todas as energias, como o H^+ , H_2CO^+ e CH_2CO^+ (Tabela C.1).
- Os íons mais produzidos de forma global foram C_2^+ , H_2CO^+ e CHCO^+ . Em maiores energias, os fragmentos O^+ e H^+ também obtiveram grande rendimento de fotodessorção (Tabela C.2).
- A comparação entre a fotodessorção das moléculas de ácido acético e formiato de metila mostrou que o processo ocorre de forma semelhante nos dois isômeros, de modo que as famílias de H_n^+ , H_nCO^+ e $\text{CH}_3\text{COOH}_n^+$ aparecem na análise dos dois compostos (Figura 3.5).
- Utilizamos a protoestrela IRAS 16293-2422 como modelo para a nossa análise, graças a sua grande complexidade molecular, onde inclusive foi detectada a molécula de ácido acético (Cazaux et al., 2003). A luminosidade integrada desse objeto na faixa de raios X moles nos forneceu valores para o fluxo de fótons de $10^5 \leq F_x$ fotons $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1} \leq 10^{11}$ para distâncias de 1 a 500 UA, respectivamente, admitindo-se uma profundidade óptica de $\tau = 1$.
- Estimamos a taxa de produção de íons de acordo com as características do ambiente, como a densidade e tamanho dos grãos, e a porcentagem de CH_3COOH em cada grão. Assim como o fluxo de fótons, essa taxa tem o seu valor diminuído com a distância.
- Calculamos a densidade colunar do íon H^+ em uma profundidade óptica igual a 1 para a protoestrela IRAS 16293-2422. À distância de 1 UA, a densidade de coluna integrada em um período de 1 ano do íon H^+ é da ordem de 10^{21} cm^{-2} , compatível com os valores medidos em trabalhos como Cazaux et al. (2003), provando que a abundância do íon pode ser proveniente do processo de fotodessorção de mantos de gelo em grãos circum-estelares.

Apêndice A

Demonstração do número de fótons emitidos no modo single-bunch do LNLS

Os dados aqui mostrados foram obtidos por *private communications* com a Profa. Dra. Diana Andrade do Observatório do Valongo/UFRJ.

No modo multi-bunch do LNLS, em 500 eV, temos 5×10^{10} fótons por segundo atravessando a área da amostra para uma corrente de 100 mA no anel acelerador. Como a relação é linear, no single-bunch com uma corrente de 10 mA, a quantidade de fótons é de:

$$100 \text{ mA} \longrightarrow 5 \times 10^{10} \text{ fotons} \quad (\text{A.1})$$

$$10 \text{ mA} \longrightarrow 5 \times 10^9 \text{ fotons} \quad (\text{A.2})$$

Assim, para o single-bunch, temos 5×10^9 fótons chegando na amostra por segundo. A área do feixe é de $\pm 2 \text{ mm}^2$.

Se temos um bunch a cada 311 ns, em 1 segundo teremos:

$$311 \text{ ns} \longrightarrow 1 \text{ bunch} \quad (\text{A.3})$$

$$10^9 \text{ ns} \longrightarrow 3.21 \times 10^6 \text{ bunches} \quad (\text{A.4})$$

Então, a cada segundo, temos 3.21×10^6 pacotes de fótons chegando na amostra. De forma que 5×10^9 fótons em 1 segundo $\iff 5 \times 10^9$ fótons em 3.21×10^6 bunches, ou:

$$3.21 \times 10^6 \text{ bunches} \longrightarrow 5 \times 10^9 \text{ fotons} \quad (\text{A.5})$$

$$1 \text{ bunch} \longrightarrow 1557 \text{ fotons} \quad (\text{A.6})$$

De forma que são ≈ 1550 fótons por pacote no modo single-bunch do Laboratório Nacional de Luz Síncroton.

Apêndice B

Dedução da Relação Entre Tempo de Vôo e m/q

O Espectrômetro de Massa por Tempo de Vôo é composto por duas partes principais: a região de aceleração e o tubo de vôo. De modo geral, tem-se que a força é descrita por:

$$F = m \cdot a. \quad (\text{B.1})$$

Para a região de aceleração, onde a força atuante é a força elétrica, a aceleração é da forma:

$$F_{ele} = q \cdot E \quad (\text{B.2})$$

$$a = \frac{F}{m} = \frac{q \cdot E}{m}. \quad (\text{B.3})$$

Dessa forma, os íons de massa m e carga q são imediatamente acelerados em direção ao tubo de tempo de vôo através do movimento retilíneo uniformemente acelerado.

Sabendo que a aceleração é a diferencial da velocidade em relação ao tempo, pode-se multiplicar por dt e integrar dos dois lados da equação:

$$\int dt \dot{v} = \int dt \frac{q \cdot E}{m} \quad (\text{B.4})$$

$$\int dv = \frac{qE}{m} \int dt, \quad (\text{B.5})$$

de forma que:

$$v - v_0 = \frac{qEt}{m} \quad (\text{B.6})$$

e o tempo de vôo na região de aceleração do tubo é:

$$t_a = \frac{v - v_0}{E} \frac{m}{q}. \quad (\text{B.7})$$

Se a distância entre a amostra e o tubo de vôo for l e a diferença de potencial for constante e igual a V_a , o tempo de vôo nessa região pode ser descrito por:

$$t_a = \frac{(v - v_0)V_a}{l} \frac{m}{q}. \quad (\text{B.8})$$

Desprezando a velocidade inicial dos íons, a energia com que eles chegam ao tubo de vôo é igual à energia potencial elétrica adquirida pela diferença de potencial entre a amostra e a entrada do tubo, que também é igual a energia cinética, de forma que:

$$E = q \cdot V_a = \frac{1}{2}mv^2 \quad (\text{B.9})$$

e a velocidade é:

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot q \cdot V_a}{m}}. \quad (\text{B.10})$$

Substituindo essa expressão na equação B.8, tem-se:

$$t_a = \frac{v}{E} \cdot \frac{m}{q} = \frac{m}{q \cdot E} \sqrt{\frac{2 \cdot q \cdot V_a}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot m \cdot V_a}{q \cdot E^2}}. \quad (\text{B.11})$$

Como o campo elétrico e a diferença de potencial estão relacionados nessa região por

$$V_a = E \cdot l, \quad (\text{B.12})$$

tem-se que a expressão final para o tempo de vôo dos íons na região de aceleração é dada por:

$$t_a = l \sqrt{\frac{2 \cdot m}{q \cdot V_a}}. \quad (\text{B.13})$$

Para o tubo de vôo, usamos novamente a equação B.10, mas com a diferença de potencial igual a V_t :

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot q \cdot V_t}{m}}. \quad (\text{B.14})$$

Ao longo dessa região, de comprimento L , os íons realizam um movimento retilíneo uniforme. É trivial encontrar o tempo de vôo a partir da equação B.14:

$$t_t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2 \cdot q \cdot V_t}}. \quad (\text{B.15})$$

O TOF dos fragmentos iônicos é calculado pela soma do tempo de vôo na região de aceleração e o tempo de vôo no tubo, ou seja:

$$\text{TOF} = t_a + t_t. \quad (\text{B.16})$$

Finalmente, substituindo as equações B.13 e B.15 na equação B.16:

$$\text{TOF} = l \sqrt{\frac{2 \cdot m}{q \cdot V_a}} + L \sqrt{\frac{m}{2 \cdot q \cdot V_t}} = \sqrt{\frac{m}{q}} \left(l \sqrt{\frac{2}{V_a}} + L \sqrt{\frac{1}{2 \cdot V_t}} \right) = A \sqrt{\frac{m}{q}}. \quad (\text{B.17})$$

Apêndice C

Tabelas utilizadas no trabalho

A Tabela C.1 mostra todos os fragmentos iônicos obtidos no processo de fotodes-sorção da molécula de ácido acético com suas respectivas relações m/q e em que energias foram encontrados.

TABELA C.1: Todos os íons encontrados neste trabalho. O asterisco significa que o íon foi encontrado naquela energia.

m/q	Atribuição	Energia (eV)							
		525	527	532	532.8	533.5	541.8	544.8	560
1	H ⁺	*	*	*	*	*	*	*	*
2	H ₂ ⁺			*	*	*	*	*	*
12	C ⁺						*	*	*
14	CH ₂ ⁺		*	*	*	*			*
16	O ⁺			*	*	*	*	*	*
18	H ₂ O ⁺								*
24	C ₂ ⁺	*	*	*	*	*	*	*	*
28	CO ⁺					*	*	*	*
30	H ₂ CO ⁺	*	*	*	*	*	*	*	*
31	H ₃ CO ⁺						*	*	*
32	CH ₃ OH ⁺				*		*	*	*
41	CHCO ⁺	*	*	*	*	*	*	*	*
42	CH ₂ CO ⁺	*	*	*	*	*	*	*	*
44	CH ₃ COH ⁺	*	*	*	*	*	*	*	*
50		*	*	*	*	*	*	*	*
60	CH ₃ COOH ⁺			*	*	*	*	*	*
61	(CH ₃ COOH)H ⁺	*	*	*	*	*	*	*	*

A Tabela C.2 são listados os valores para o rendimento de fotodes-sorção dos frag-mentos iônicos analisados segundo a energia em raios-X.

TABELA C.2: Rendimento de fotodessorção dos íons detectados neste trabalho em todas as energias em função da razão massa-carga.

m/q	$Y \times 10^7$ (ions/foton)							
	525 eV	527 eV	532 eV	532.8 eV	533.5 eV	541.8 eV	544.8 eV	560 eV
1	3,65	3,06	4,97	6,71	7,34	29,74	19,29	12,13
2	-	-	3,09	3,79	3,59	4,45	2,72	2,08
12	-	-	-	-	-	3,28	2,91	2,13
14	-	2,04	2,86	4,54	3,56	-	-	0,96
16	-	-	6,39	19,99	12,08	43,11	27,71	21,68
18	-	-	-	-	-	-	-	0,82
24	13,67	14,24	20,31	6,44	15,22	14,73	21,21	7,81
28	-	-	-	-	3,86	4,8	-	-
30	57,28	39,52	74,24	77,69	56,85	20,75	13,99	8,37
31	-	-	-	-	-	2,97	2,83	1,54
32	-	-	-	3,74	-	3,4	2,02	2,38
41	14,48	17,29	16,19	36,08	28,01	11,78	5,61	2,43
42	3,69	3,07	7,07	8,45	7,39	6,03	3,77	2,29
44	3,36	4,01	5,69	12,52	6,78	7,7	4,49	4,02
50	4,22	3,51	13,27	20,13	13,64	11,61	7,87	4,97
60	-	-	3,5	4,14	4,19	12,42	8,71	5,88
61	2,92	2,76	3,92	5,82	5,01	4,51	3,17	1,58

A Tabela C.3 mostra o resultado da simulação experimental do SIMION, onde consta a relação m/q do íon, o tempo de vôo e o tempo na janela do single-bunch, ambos em nanossegundos.

TABELA C.3: Parte da tabela resultante da simulação experimental feita no software SIMION[®] com corte em $m/q = 65$.

m/q	TOF (ns)	Janela	Tempo (ns)
1	334	2	23,1
2	485	2	174,1
3	600	2	289,1
12	1228	3	295,4
13	1280	4	36,5
14	1329	4	85,5
15	1377	4	133,5
16	1423	4	179,5
17	1467	4	223,5
18	1511	4	267,5
19	1553	4	309,5
20	1594	5	39,6
21	1634	5	79,6
22	1673	5	118,6
24	1748	5	193,6
25	1785	5	230,6
26	1821	5	266,6
27	1857	5	302,6
28	1891	6	25,7
29	1925	6	59,7
30	1959	6	93,7
31	1991	6	125,7
32	2024	6	158,7
33	2056	6	190,7
34	2087	6	221,7
35	2118	6	252,7
36	2148	6	282,7
37	2178	7	1,8
38	2208	7	31,8
39	2237	7	60,8
40	2266	7	89,8
41	2295	7	118,8
42	2323	7	146,8
43	2351	7	174,8
44	2378	7	201,8
45	2405	7	228,8
46	2432	7	255,8
47	2459	7	282,8
48	2485	7	308,8
49	2511	8	24,0
50	2537	8	50,0
51	2562	8	75,0
52	2588	8	101,0
53	2613	8	126,0
54	2638	8	151,0
55	2662	8	175,0
56	2687	8	200,0
57	2711	8	224,0
58	2735	8	248,0
59	2758	8	271,0
60	2782	8	295,0
61	2805	9	7,1
62	2828	9	30,1
63	2851	9	53,1
64	2874	9	76,1
65	2897	9	99,1

Apêndice D

Espectros em todas as energias

Nesse apêndice serão mostrados os gráficos originados do processo de redução e tratamento de dados comentados no Capítulo 2 para as energias trabalhadas.

D.1 525 eV

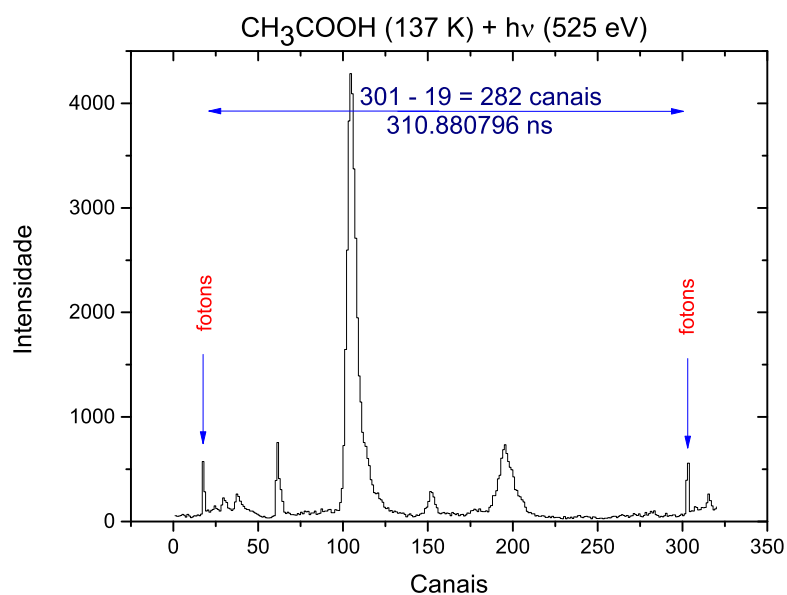


FIGURA D.1: Espectro obtido no processo experimental de canais versus intensidade, mostrando a janela de 311 ns do single-bunch determinada pela emissão de pacotes de fótons de 525 eV.

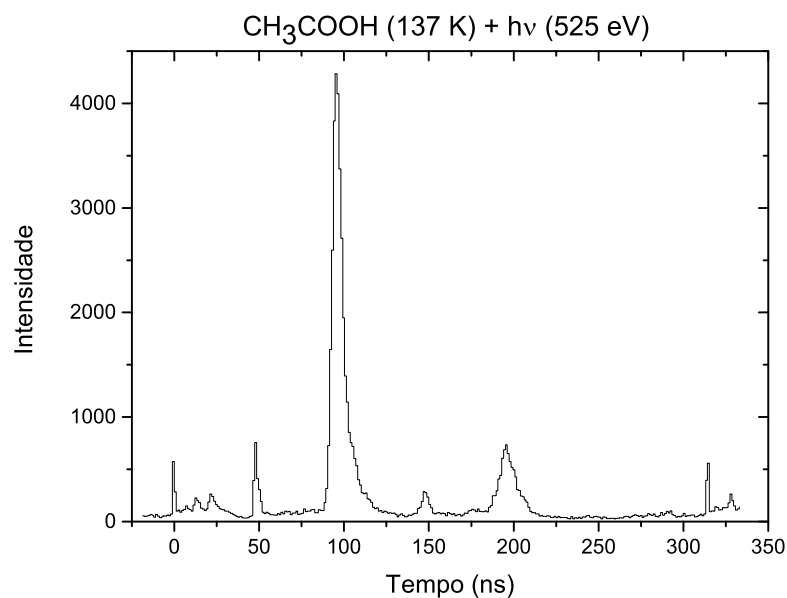


FIGURA D.2: Espectro de tempo versus intensidade na energia de 525 eV, onde a cada pico será ajustada uma gaussiana.

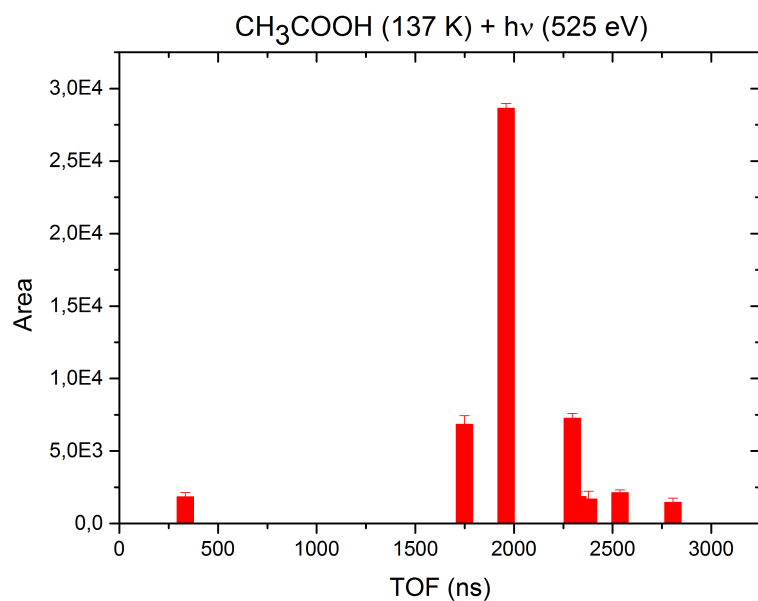


FIGURA D.3: Gráfico de barras da área dos picos do espectro de dessorção do gelo de CH₃COOH promovido por fótons de 525 eV em função do TOF dos fragmentos.

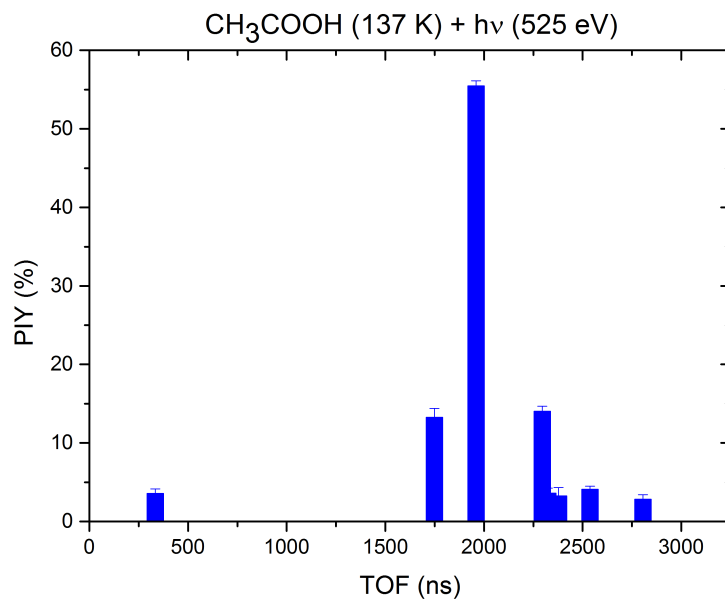


FIGURA D.4: Gráfico de barras do rendimento iônico parcial dos fragmentos dessorvidos do gelo de CH₃COOH estimulado por fótons de 525 eV.

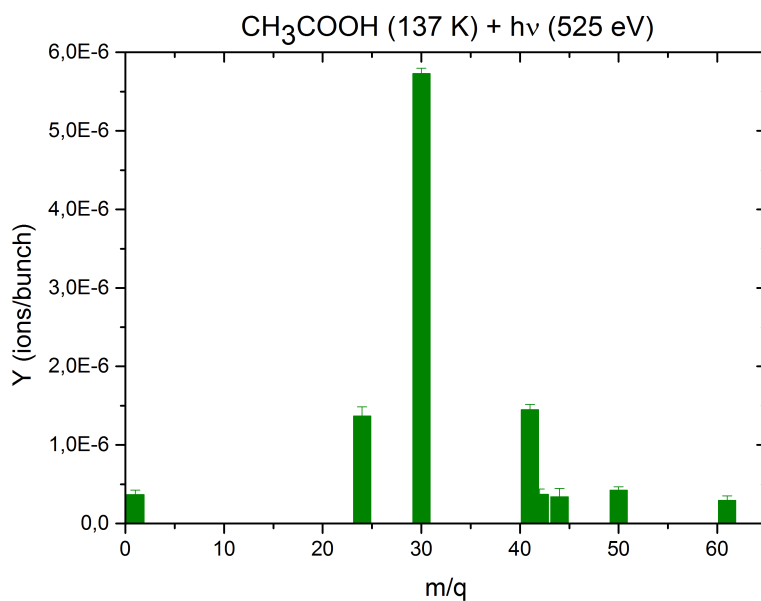


FIGURA D.5: Gráfico de barras do rendimento de fotodessorção dos fragmentos iônicos do gelo de CH₃COOH estimulado por fótons de 525 eV.

D.2 527 eV

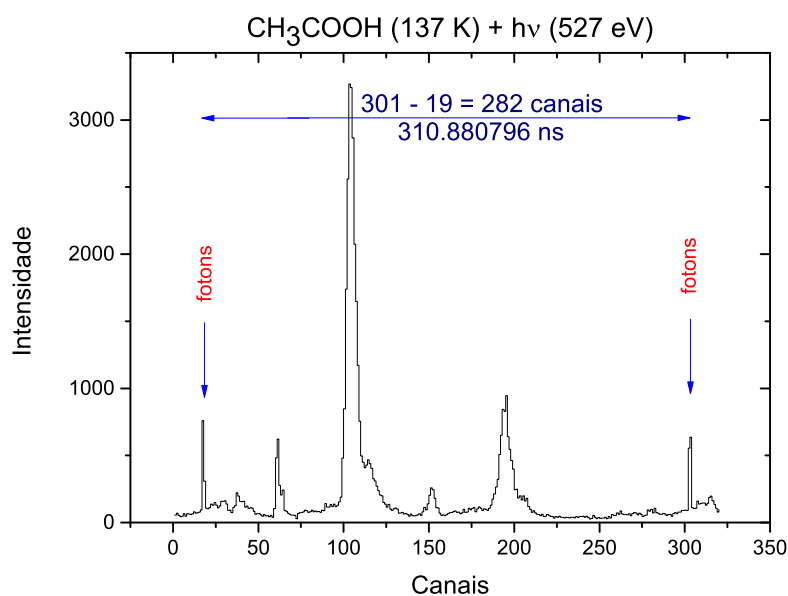


FIGURA D.6: Espectro obtido no processo experimental de canais versus intensidade, mostrando a janela de 311 ns do single-bunch determinada pela emissão de pacotes de fótons de 527 eV.

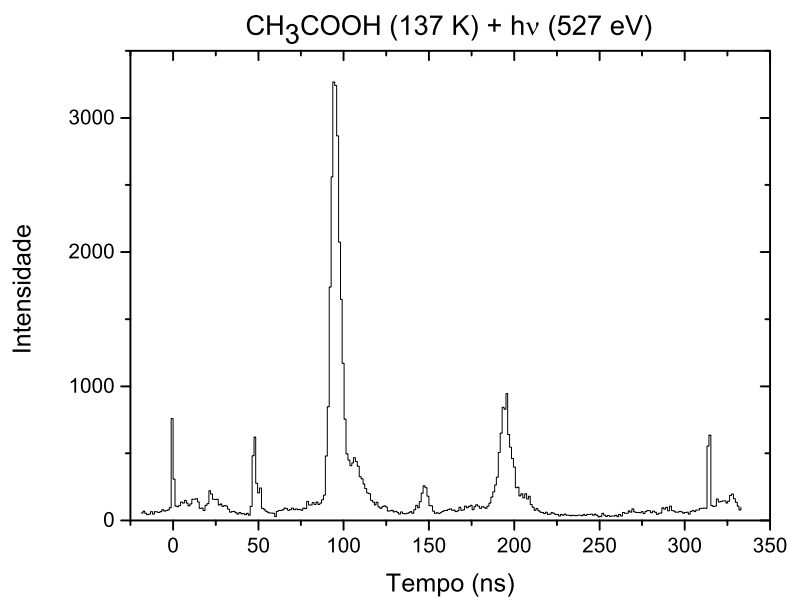


FIGURA D.7: Espectro de tempo versus intensidade na energia de 527 eV, onde a cada pico será ajustada uma gaussiana.

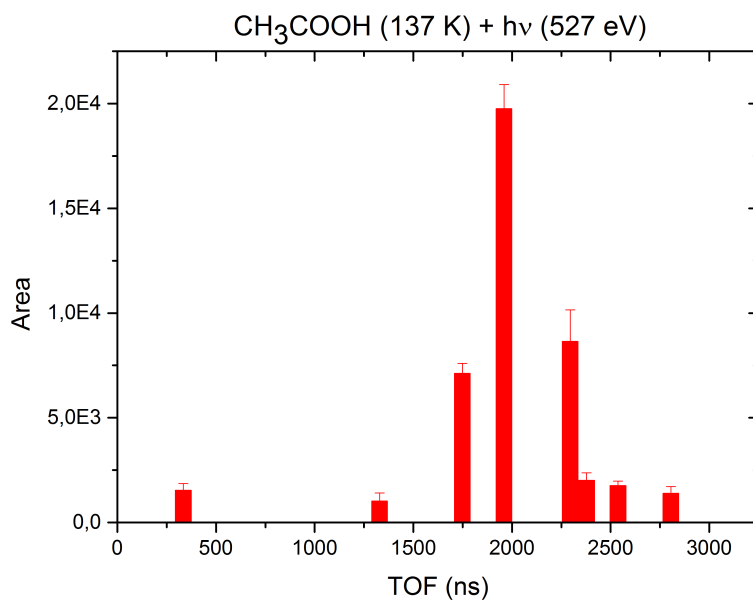


FIGURA D.8: Gráfico de barras representativo da área de cada pico do espectro de dessorção do gelo de CH₃COOH promovido por fótons de 527 eV em função do tempo de voo dos fragmentos.

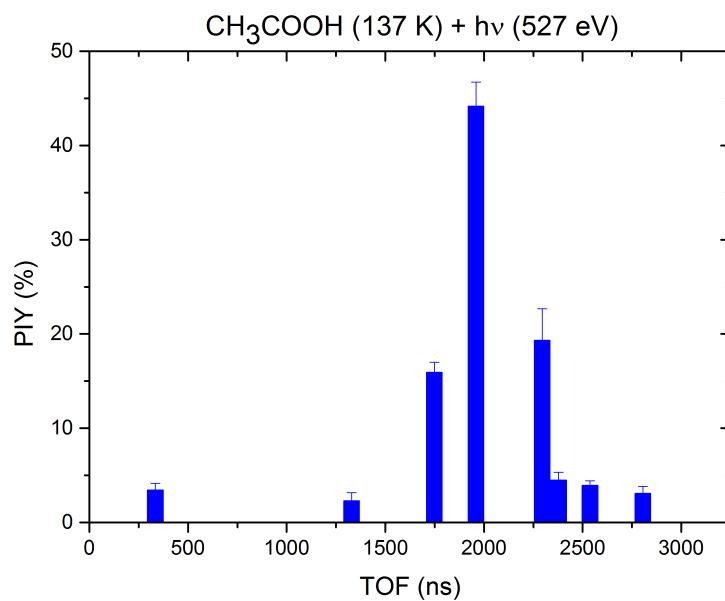


FIGURA D.9: Gráfico de barras do rendimento iônico parcial dos fragmentos dessorvidos do gelo de CH₃COOH estimulados por fótons de 527 eV.

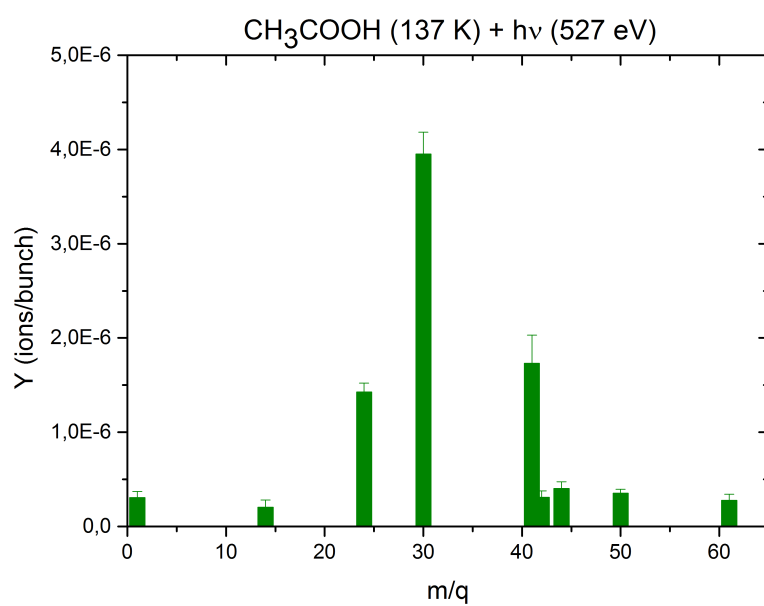


FIGURA D.10: Gráfico de barras do rendimento de fotodessorção dos fragmentos iônicos do gelo de CH₃COOH estimulados por fótons de 527 eV.

D.3 532 eV

Os espectros referentes etapas de tratamento de dados na energia de 532 eV são mostrados nas Figuras D.11, D.12, D.13, D.14 e D.15.

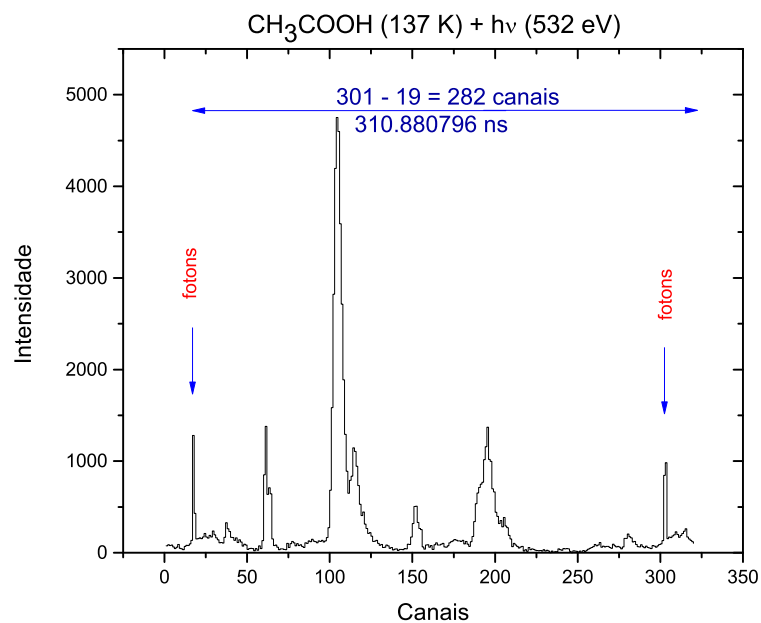


FIGURA D.11: Espectro obtido no processo experimental de canais versus intensidade, mostrando a janela de 311 ns do single-bunch determinada pela emissão de pacotes de fótons de 532 eV.

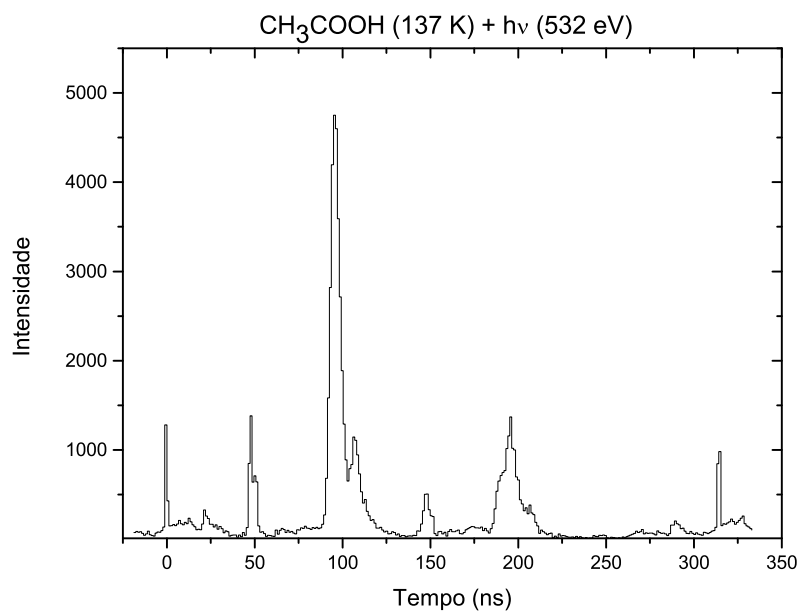


FIGURA D.12: Espectro de tempo versus intensidade na energia de 532 eV, onde a cada pico será ajustada uma gaussiana.

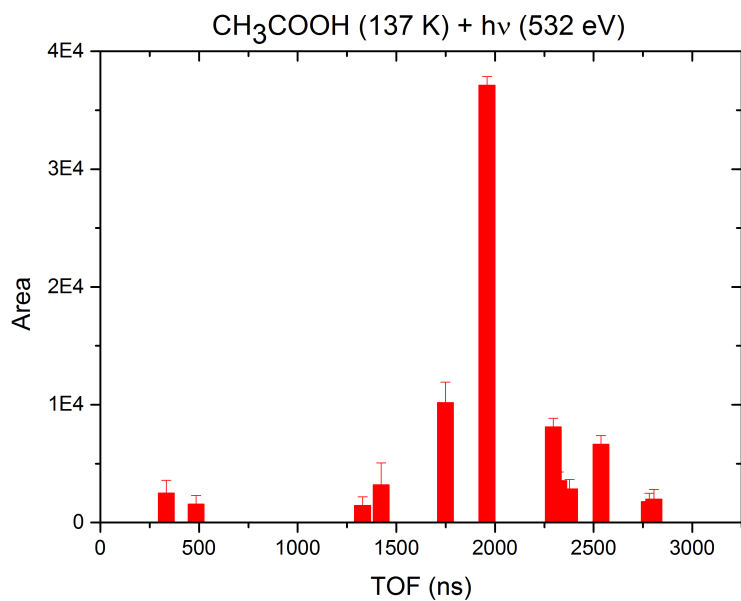


FIGURA D.13: Gráfico de barras representativo da área de cada pico do espectro de dessorção do gelo de CH₃COOH promovido por fótons de 532 eV em função do tempo de voo dos fragmentos.

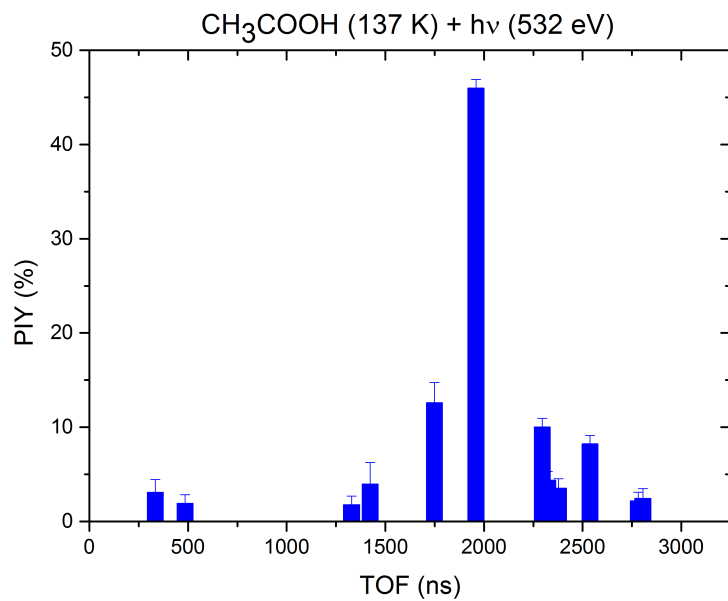


FIGURA D.14: Gráfico de barras do rendimento iônico parcial dos fragmentos dessorvidos do gelo de CH₃COOH estimulados por fótons de 532 eV.

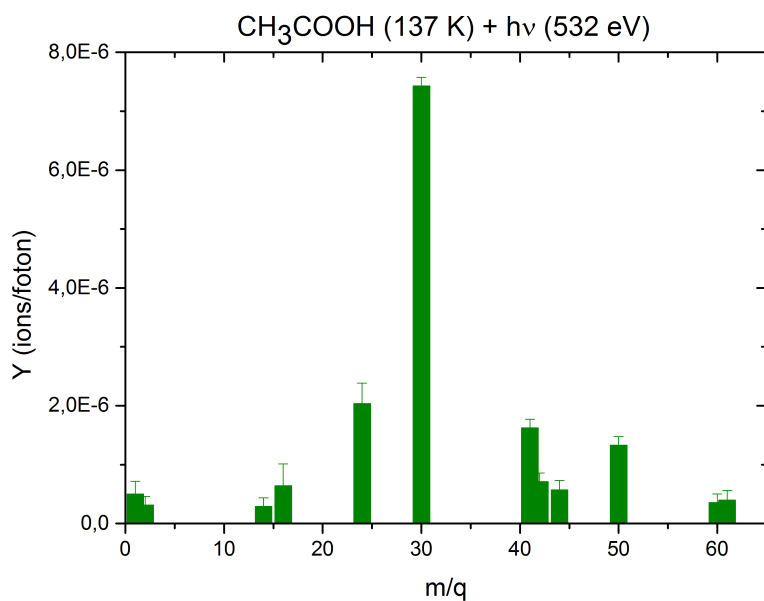


FIGURA D.15: Gráfico de barras do rendimento de fotodessorção dos fragmentos iônicos do gelo de CH₃COOH estimulados por fótons de 532 eV.

D.4 532.8 eV

Os espectros referentes etapas de tratamento de dados na energia de 532.8 eV são mostrados nas Figuras D.16, D.17, D.18, D.19 e D.20.

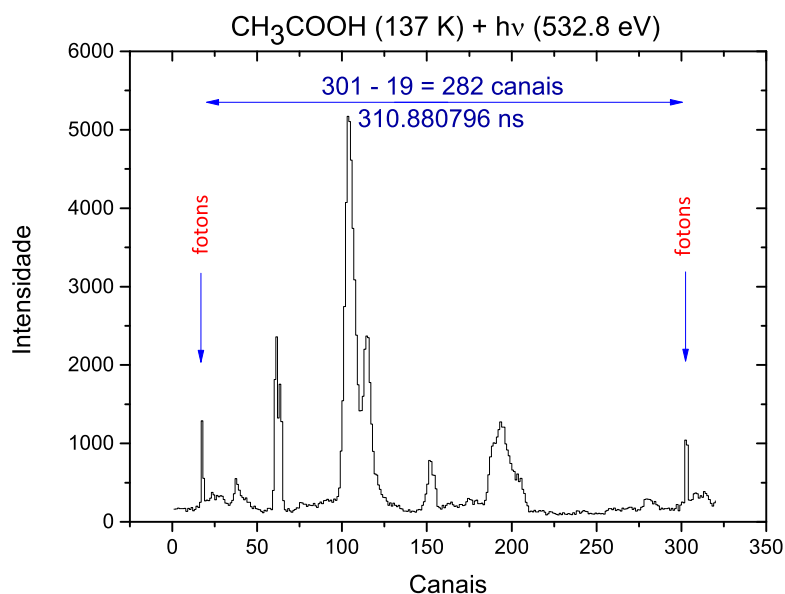


FIGURA D.16: Espectro obtido no processo experimental de canais versus intensidade, mostrando a janela de 311 ns do single-bunch determinada pela emissão de pacotes de fótons de 532.8 eV.

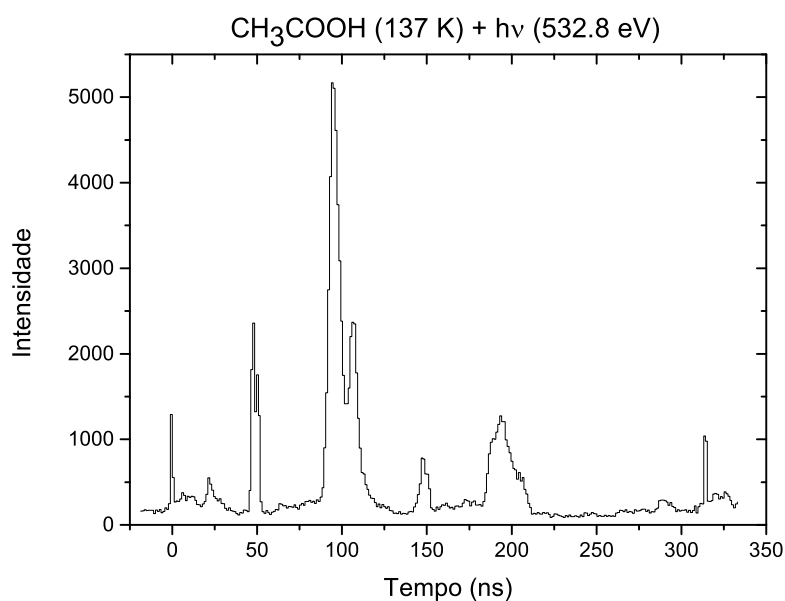


FIGURA D.17: Espectro de tempo versus intensidade na energia de 532.8 eV, onde a cada pico será ajustada uma gaussiana.

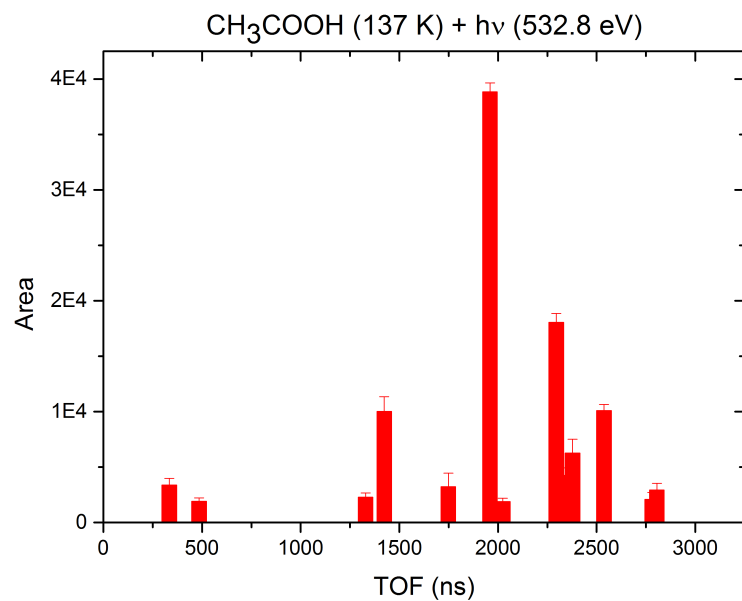


FIGURA D.18: Gráfico de barras representativo da área de cada pico do espectro de dessorção do gelo de CH₃COOH promovido por fótons de 532.8 eV em função do tempo de voo dos fragmentos.

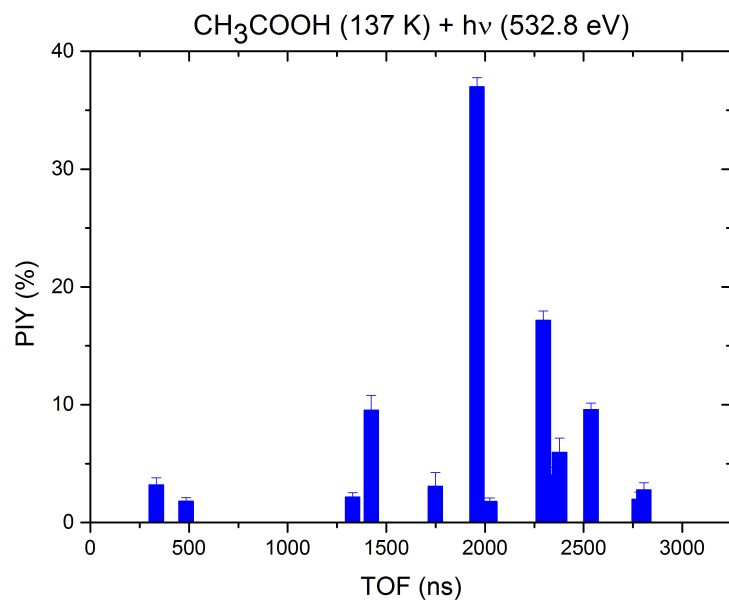


FIGURA D.19: Gráfico de barras do rendimento iônico parcial dos fragmentos dessorvidos do gelo de CH₃COOH estimulados por fótons de 532.8 eV.

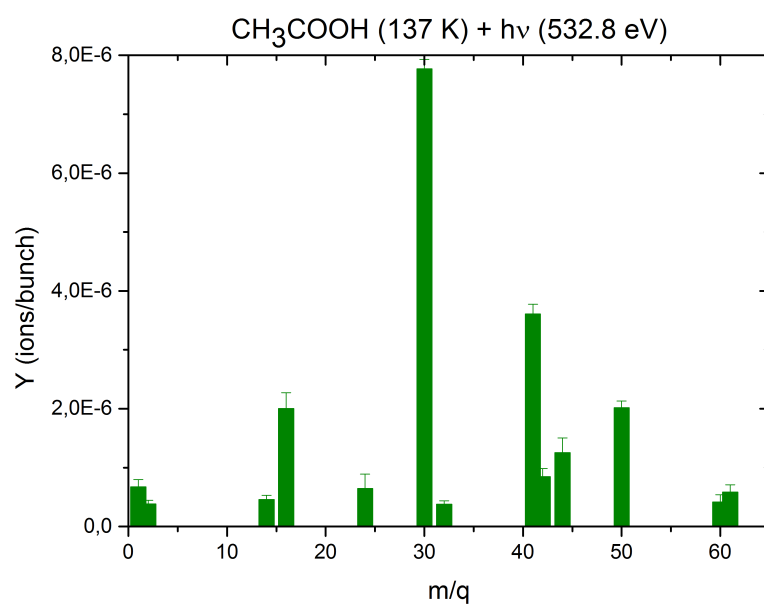


FIGURA D.20: Gráfico de barras do rendimento de fotodessorção dos fragmentos iônicos do gelo de CH₃COOH estimulados por fótons de 532.8 eV.

D.5 533.5 eV

Os espectros referentes etapas de tratamento de dados na energia de 533.5 eV são mostrados nas Figuras D.21, D.22, D.23, D.24 e D.25.

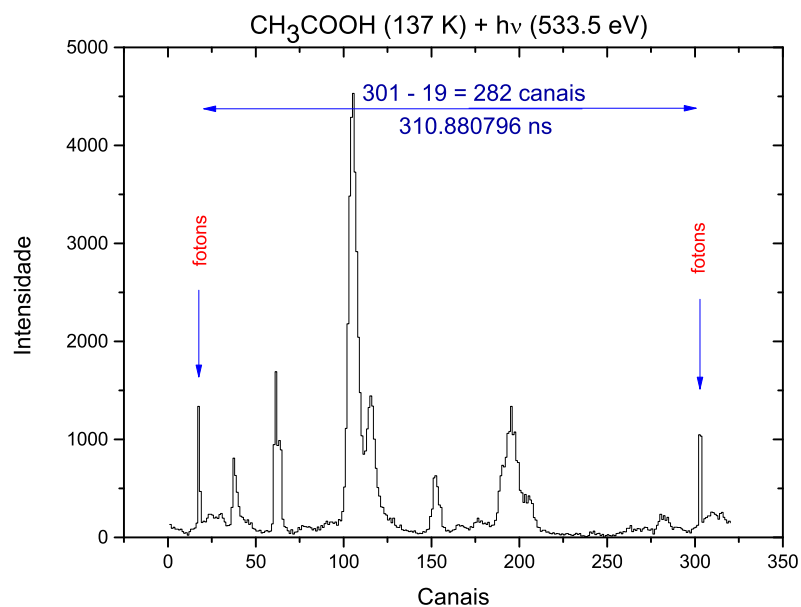


FIGURA D.21: Espectro obtido no processo experimental de canais versus intensidade, mostrando a janela de 311 ns do single-bunch determinada pela emissão de pacotes de fótons de 533.5 eV.

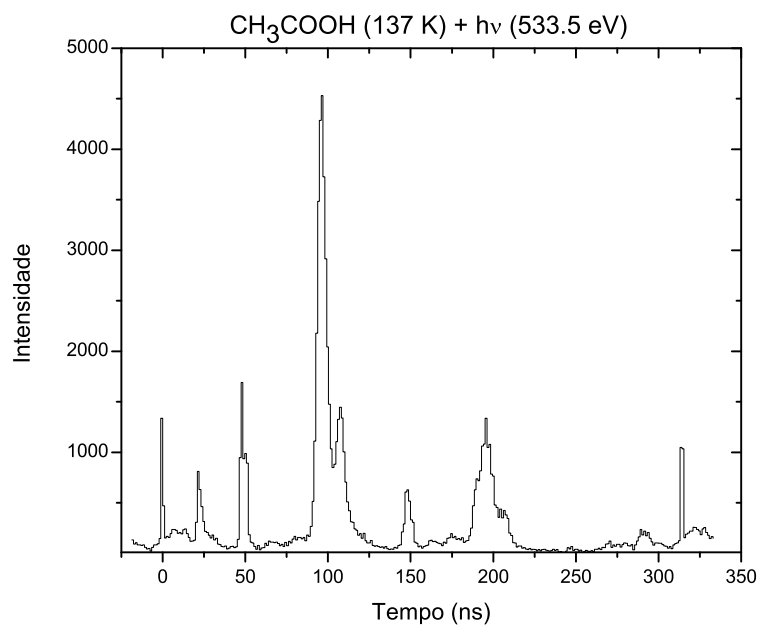


FIGURA D.22: Espectro de tempo versus intensidade na energia de 533.5 eV, onde a cada pico será ajustada uma gaussiana.

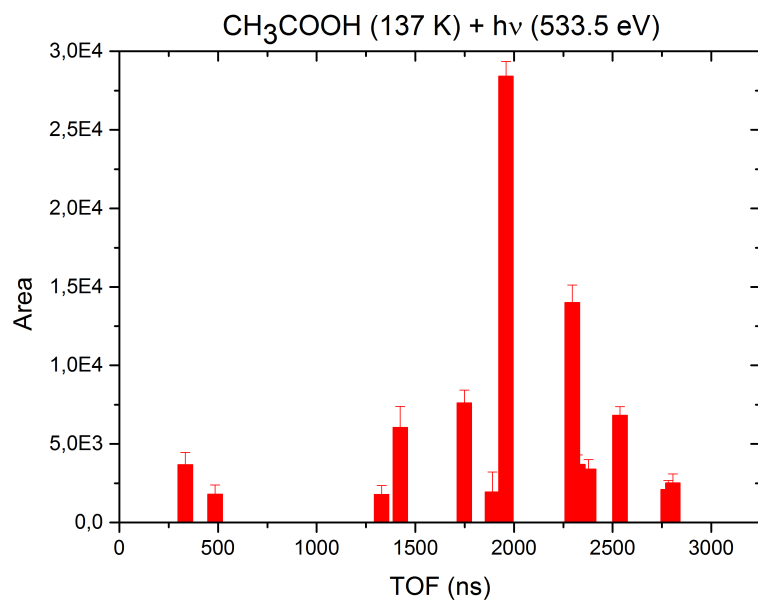


FIGURA D.23: Gráfico de barras representativo da área de cada pico do espectro de dessorção do gelo de CH_3COOH promovido por fótons de 533.5 eV em função do tempo de vôo dos fragmentos.

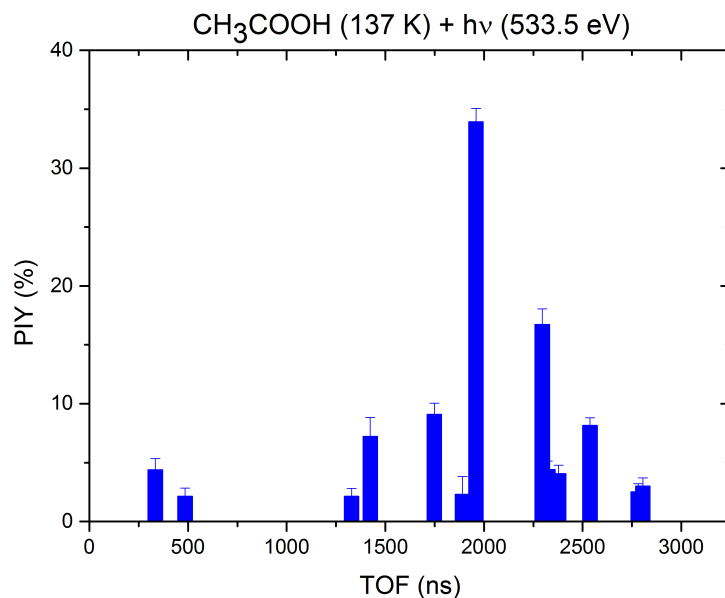


FIGURA D.24: Gráfico de barras do rendimento iônico parcial dos fragmentos dessorvidos do gelo de CH₃COOH estimulados por fótons de 533.5 eV.

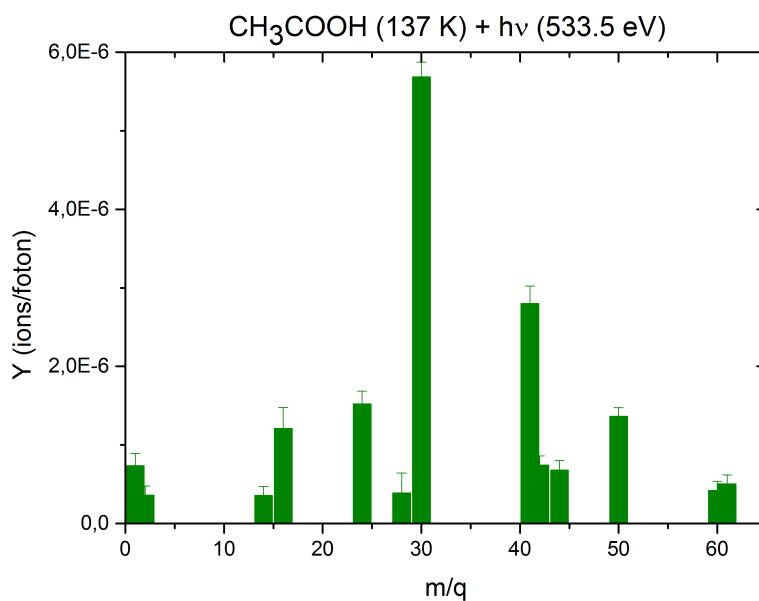


FIGURA D.25: Gráfico de barras do rendimento de fotodessorção dos fragmentos iônicos do gelo de CH₃COOH estimulados por fótons de 533.5 eV.

D.6 541.8 eV

Os espectros referentes etapas de tratamento de dados na energia de 541.8 eV são mostrados nas Figuras D.26, D.27, D.28, D.29 e D.30.

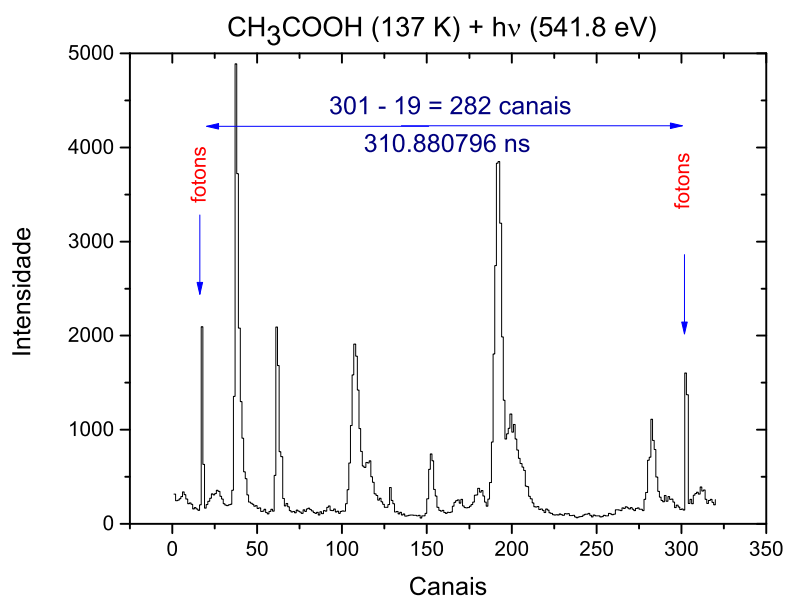


FIGURA D.26: Espectro obtido no processo experimental de canais versus intensidade, mostrando a janela de 311 ns do single-bunch determinada pela emissão de pacotes de fótons de 541.8 eV.

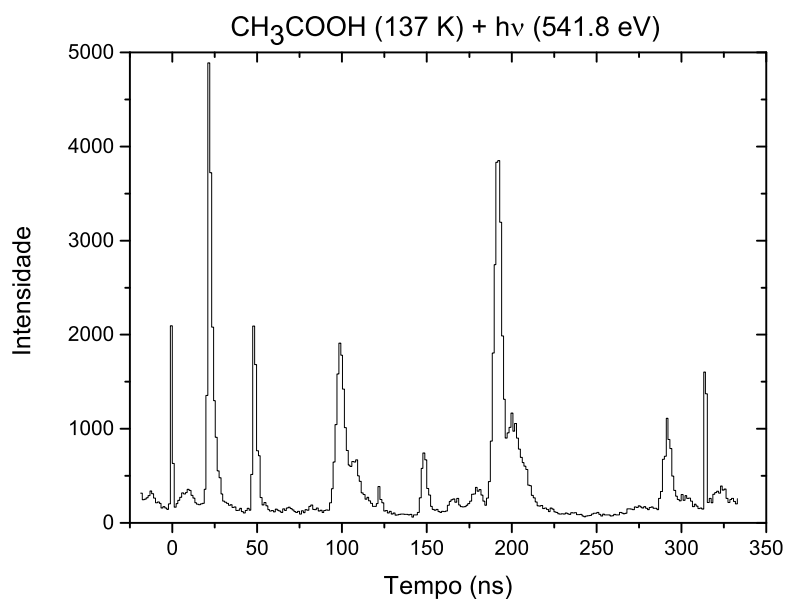


FIGURA D.27: Espectro de tempo versus intensidade na energia de 541.8 eV, onde a cada pico será ajustada uma gaussiana.

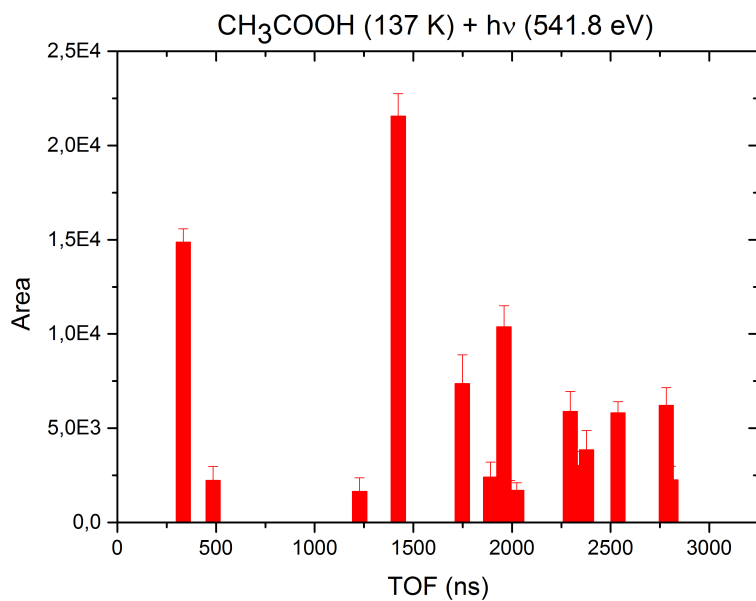


FIGURA D.28: Gráfico de barras representativo da área de cada pico do espectro de dessorção do gelo de CH₃COOH promovido por fótons de 541.8 eV em função do tempo de voo dos fragmentos.

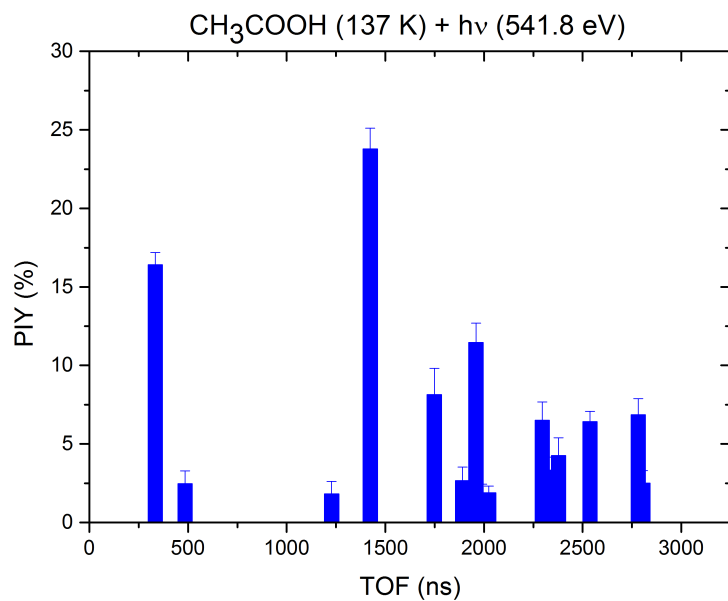


FIGURA D.29: Gráfico de barras do rendimento iônico parcial dos fragmentos dessorvidos do gelo de CH₃COOH estimulados por fótons de 541.8 eV.

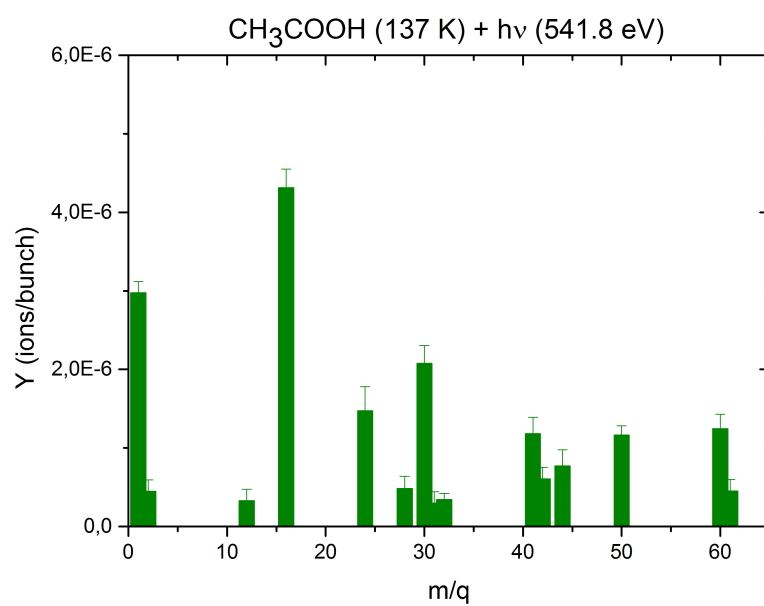


FIGURA D.30: Gráfico de barras do rendimento de fotodessorção dos fragmentos iônicos do gelo de CH₃COOH estimulados por fótons de 541.8 eV.

D.7 544.8 eV

Os espectros referentes etapas de tratamento de dados na energia de 544.8 eV são mostrados nas Figuras D.31, D.32, D.33, D.34 e D.35.

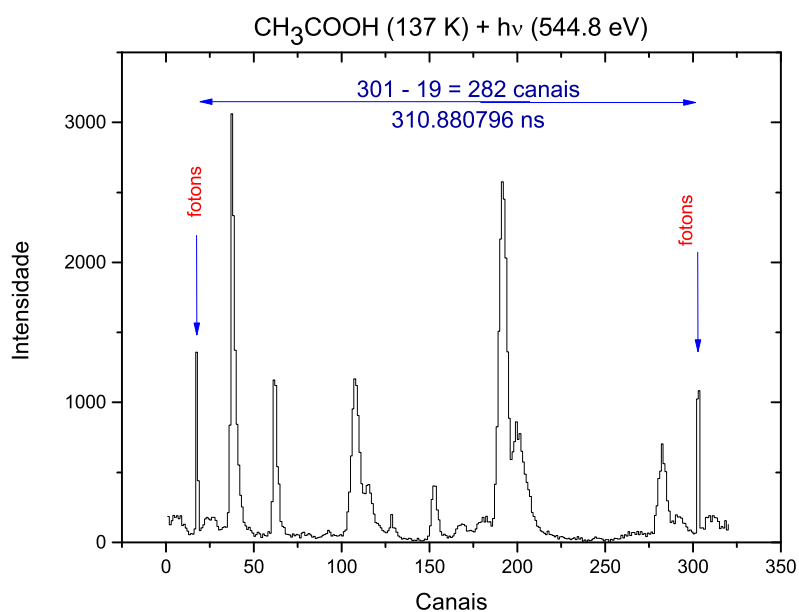


FIGURA D.31: Espectro obtido no processo experimental de canais versus intensidade, mostrando a janela de 311 ns do single-bunch determinada pela emissão de pacotes de fótons de 544.8 eV.

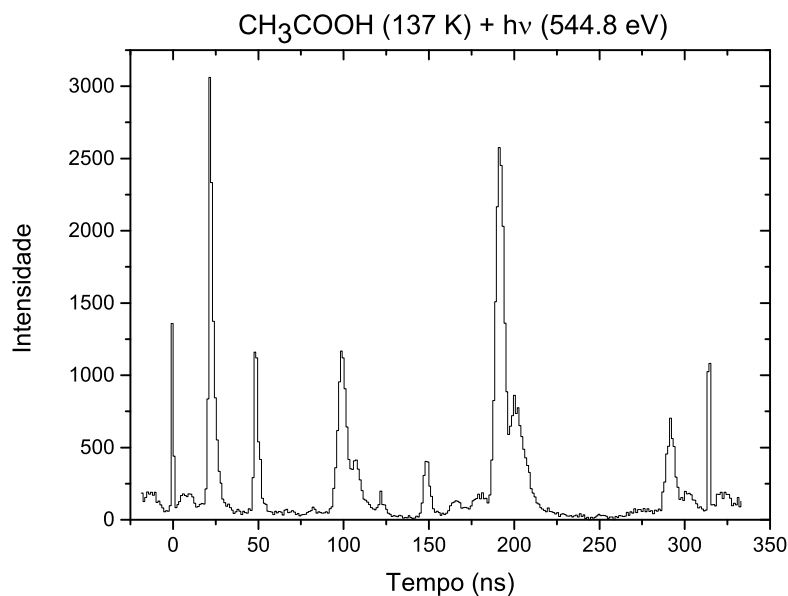


FIGURA D.32: Espectro de tempo versus intensidade na energia de 544.8 eV, onde a cada pico será ajustada uma gaussiana.

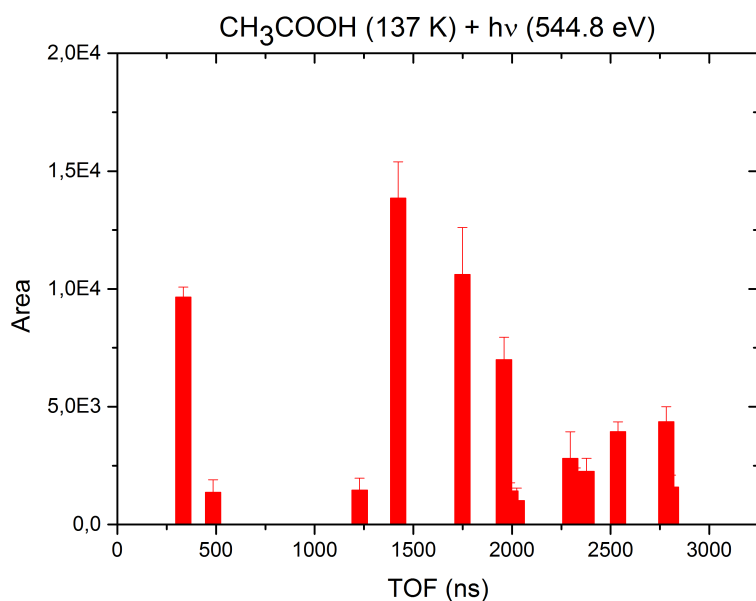


FIGURA D.33: Gráfico de barras representativo da área de cada pico do espectro de desorção do gelo de CH_3COOH promovido por fótons de 544.8 eV em função do tempo de vôo dos fragmentos.

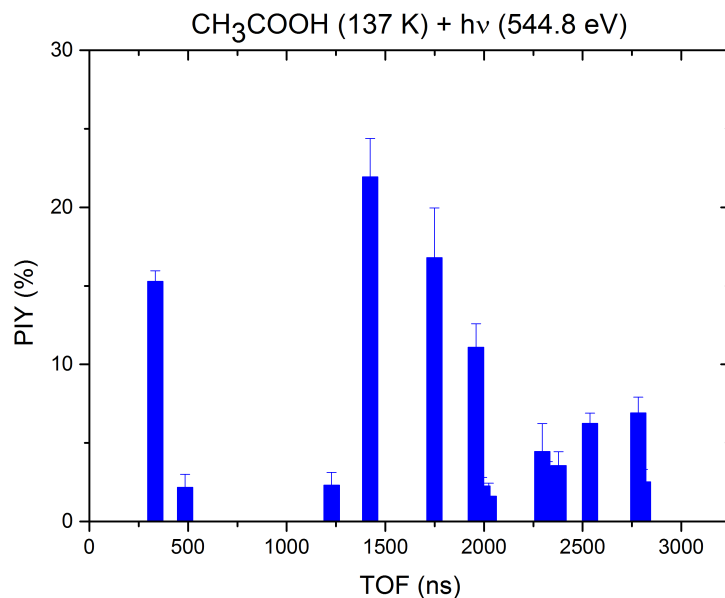


FIGURA D.34: Gráfico de barras do rendimento iônico parcial dos fragmentos dessorvidos do gelo de CH₃COOH estimulados por fótons de 544.8 eV.

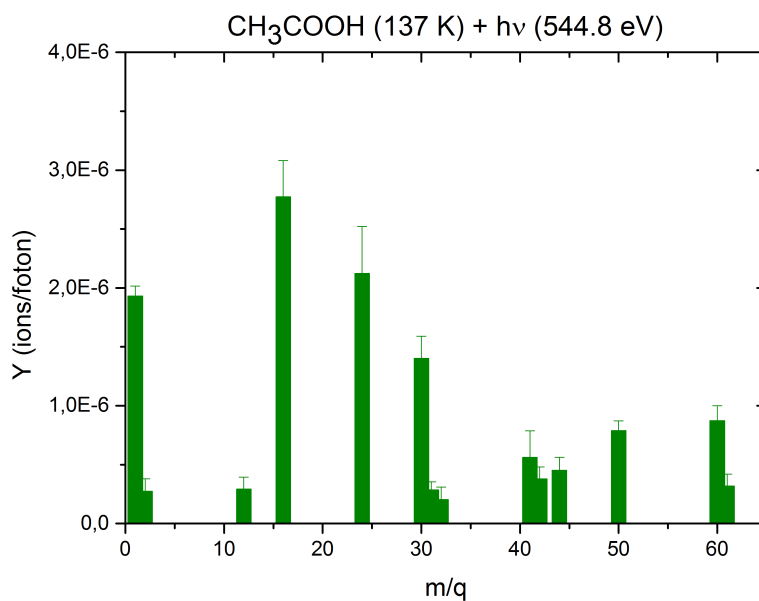


FIGURA D.35: Gráfico de barras do rendimento de fotodessorção dos fragmentos iônicos do gelo de CH₃COOH estimulados por fótons de 544.8 eV.

D.8 560 eV

Os espectros referentes etapas de tratamento de dados na energia de 560 eV são mostrados nas Figuras D.36, D.37, D.38, D.39 e D.40.

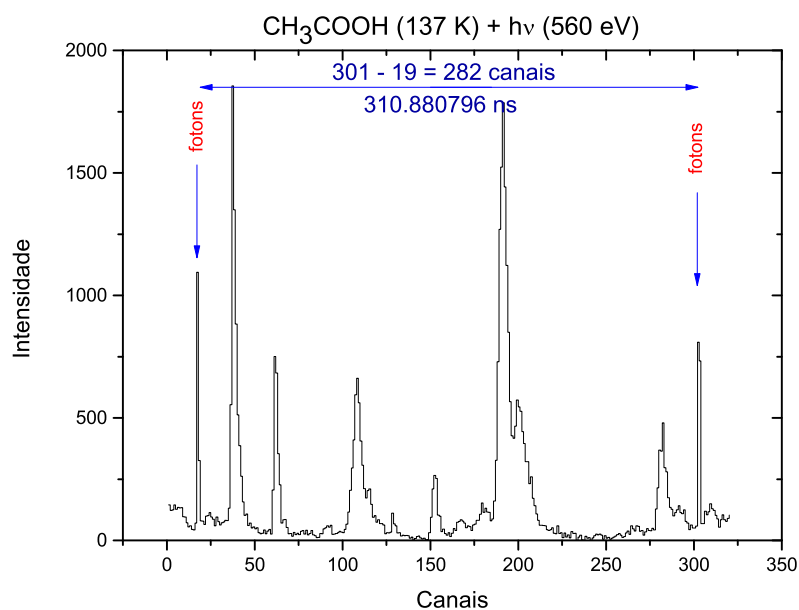


FIGURA D.36: Espectro obtido no processo experimental de canais versus intensidade, mostrando a janela de 311 ns do single-bunch determinada pela emissão de pacotes de fótons de 560 eV.

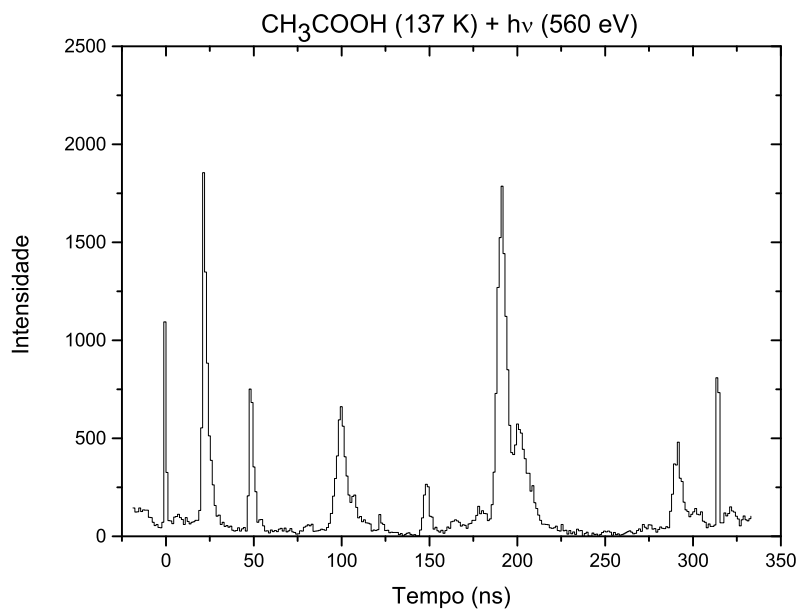


FIGURA D.37: Espectro de tempo versus intensidade na energia de 560 eV, onde a cada pico será ajustada uma gaussiana.

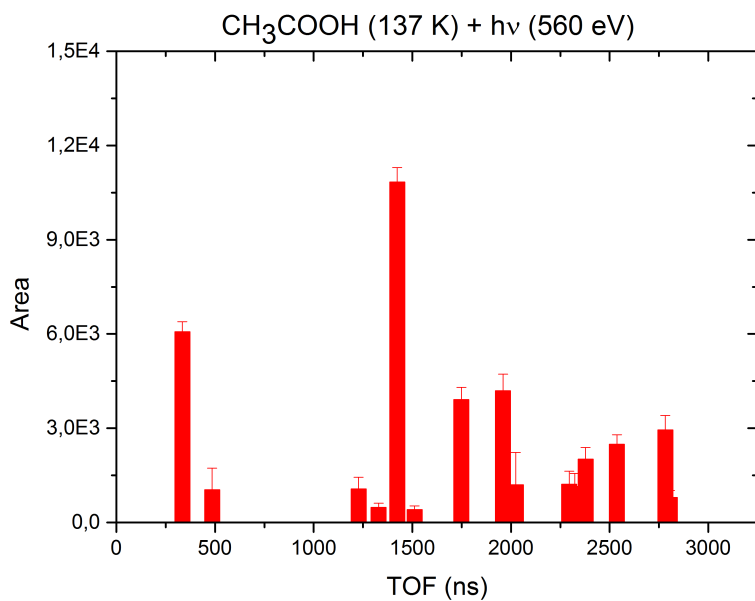


FIGURA D.38: Gráfico de barras representativo da área de cada pico do espectro de dessorção do gelo de CH_3COOH promovido por fótons de 560 eV em função do tempo de voo dos fragmentos.

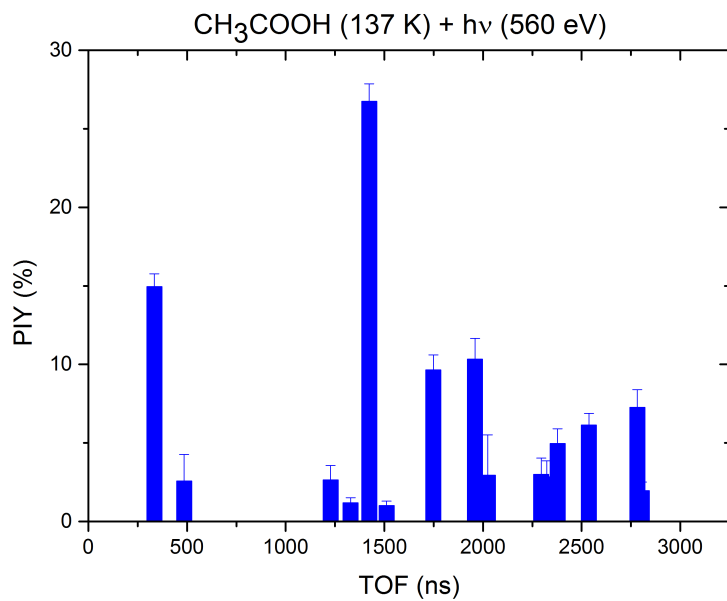


FIGURA D.39: Gráfico de barras do rendimento iônico parcial dos fragmentos dessorvidos do gelo de CH₃COOH estimulados por fótons de 560 eV.

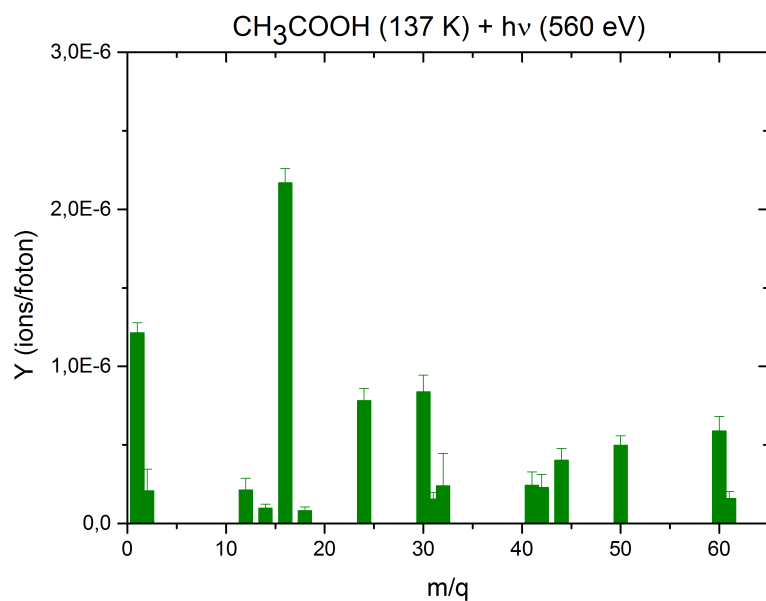


FIGURA D.40: Gráfico de barras do rendimento de fotodessorção dos fragmentos iônicos do gelo de CH₃COOH estimulados por fótons de 560 eV.

Referências Bibliográficas

- D. P. P. Andrade. Dessorção Iônica Induzida em Álcoois e Ácidos: Relevância para Cometas, Superfícies Planetárias e Grãos Interestelares. Tese para obtenção do título Doutor em Ciências. *Instituto de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro*, 2008.
- D. P. P. Andrade, H. M. Boechat-Roberty, E. F. Silveira, S. Pilling, P. Iza, R. Martinez, L. S. Farenzena, M. G. P. Homem, & M. L. M. Rocco. Astrophysical Icy Surface Simulation under Energetic Particles and Radiation Field in Formic Acid. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(31):11954–11961, 2008.
- D. P. P. Andrade, M. L. M. Rocco, & H. M. Boechat-Roberty. X-ray photodesorption from methanol ice. *MNRAS*, 409:1289–1296, 2010.
- F. E. Avalos-Cascante. Development of a Time-of-Flight Mass Spectrometer with a Electrostatic Mirror for PD/LD/MALDI Ion Sources and its Use in the Analysis of Polymers, Biopolymers and Metastable Ions. Thesis submitted for the Ph.D. degree. *Departamento de Física/Escuela Politécnica Nacional*, 2001.
- E. J. Bakker, L. B. F. M. Waters, H. J. G. L. M. Lamers, N. R. Trams, & F. L. A. van der Wolf. Detection of C₂, CN, and NaI D absorption in the AGB remnant of HD 56126. *A&A*, 310:893–907, 1996.
- J. A. Ball, C. A. Gottlieb, A. E. Lilley, & H. E. Radford. Detection of Methyl Alcohol in Sagittarius. *ApJ*, 162:L203, 1970.
- A. H. Barrett, R. N. Martin, P. C. Myers, & P. R. Schwartz. Observations of Methanol in Sagittarius b2 at 48 GHz. *ApJ*, 178:L23, 1972.

- C. J. Bennett & R. I. Kaiser. On the Formation of Glycolaldehyde (HCOCH₂OH) and Methyl Formate (HCOOCH₃) in Interstellar Ice Analogs. *ApJ*, 661:899–909, June 2007.
- A. Bergantini, M. L. M. Rocco, H. M. Boechat-Roberty, C. A. da Silva, S. Pilling, & D. P. P. Andrade. Efeitos causados por elétrons energéticos do vento solar em gelo de metanol: Simulação em laboratório. *X Encontro Latino-Americano de Pós Graduação*, 2010.
- A. C. A. Boogert, P. A. Gerakines, & D. C. B. Whittet. Observations of the icy universe. *ARA&A*, 53:541–581, 2015.
- E. B. Bourdon, R. H. Prince, & W. W. Duley. An experimental determination of the cross section for photodesorption. *ApJ*, 260:909–913, 1982.
- S. D. Brittain & T. W. Rettig. CO and H₃⁺ in the protoplanetary disk around the star HD141569. *Nature*, 418:57–59, 2002.
- D. J. Burke & W. A. Brown. Ice in space: surface science investigations of the thermal desorption of model interstellar ices on dust grain analogue surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(23):5947–5969, 2010.
- D. J. Burke, F. Puletti, W. A. Brown, P. M. Woods, S. Viti, & B. Slater. Glycolaldehyde, methyl formate and acetic acid adsorption and thermal desorption from interstellar ices. *MNRAS*, 447:1444–1451, 2015.
- T. Butscher, F. Duvernay, P. Theule, G. Danger, Y. Carissan, D. Hagebaum-Reignier, & T. Chiavassa. Formation mechanism of glycolaldehyde and ethylene glycol in astrophysical ices from HCO^{ff} and ^{ff}CH₂OH recombination: an experimental study. *MNRAS*, 453:1587–1596, 2015.
- S. Cazaux, A. G. G. M. Tielens, C. Ceccarelli, A. Castets, V. Wakelam, E. Caux, B. Parise, & D. Teyssier. The Hot Core around the Low-mass Protostar IRAS 16293-2422: Scoundrels Rule! *ApJ*, 593:L51–L55, 2003.
- M. P. Collings, M. A. Anderson, R. Chen, J. W. Dever, S. Viti, D. A. Williams, & M. R. S. McCoustra. A laboratory survey of the thermal desorption of astrophysically relevant molecules. *MNRAS*, 354:1133–1140, 2004.

- A. Dalgarno & J. H. Black. Molecule formation in the interstellar gas. *Reports on Progress in Physics*, 39(6):573, 1976.
- S. Deguchi, H. Izumiura, N. Kaifu, X. Mao, Nguyen-Q-Rieu, & N. Ukita. Molecular envelope of the planetary nebula NGC 7027. *ApJ*, 351:522–529, 1990.
- W. H. Fang, R. Z. Liu, X. Zheng, & D. L. Phillips. Photodissociation of Acetic Acid in the Gas Phase: An ab Initio Study. *The Journal of Organic Chemistry*, 67(24): 8407–8415, 2002.
- F. Fantuzzi, S. Pilling, A. C. F. Santos, L. Baptista, A. B. Rocha, & H. M. Boechat-Roberty. Photodissociation of methyl formate in circumstellar environment: stability under soft X-rays. *MNRAS*, 417:2631–2641, 2011.
- G. Fedoseev, H. M. Cuppen, S. Ioppolo, T. Lamberts, & H. Linnartz. Experimental evidence for glycolaldehyde and ethylene glycol formation by surface hydrogenation of CO molecules under dense molecular cloud conditions. *MNRAS*, 448:1288–1297, 2015.
- E. D. Feigelson & W. M. Decampli. Observations of X-ray emission from T Tauri stars. *ApJ*, 243:L89–L93, 1981.
- E. D. Feigelson & T. Montmerle. High-Energy Processes in Young Stellar Objects. *ARA&A*, 37:363–408, 1999.
- J. Forbrich & T. Preibisch. Coronae in the Coronet: a very deep X-ray look into a stellar nursery. *A&A*, 475:959–972, 2007.
- T. R. Geballe. Detection of H₃⁺ in the interstellar medium of IRAS 08572+3915. *ArXiv Astrophysics e-prints*, 2001.
- J. I. Gersten, R. Janow, & N. Tzoar. Theory of photodesorption. *Phys. Rev. B*, 11: 1267–1272, 1975.
- U. Gorti & D. Hollenbach. Models of Chemistry, Thermal Balance, and Infrared Spectra from Intermediate-Aged Disks around G and K Stars. *ApJ*, 613:424–447, 2004.
- U. Gorti & D. Hollenbach. Photoevaporation of Circumstellar Disks By Far-Ultraviolet, Extreme-Ultraviolet and X-Ray Radiation from the Central Star. *ApJ*, 690:1539–1552, 2009.

- M. Goto, T. R. Geballe, B. J. McCall, T. Usuda, H. Suto, H. Terada, N. Kobayashi, & T. Oka. Search for H^+_3 in HD 141569A. *ApJ*, 629:865–872, 2005.
- L. T. Greenberg. Photodesorption from Interstellar Dust Grains. In J. M. Greenberg & H. C. van de Hulst, editors, *Interstellar Dust and Related Topics*, volume 52 of *IAU Symposium*, page 413, 1973.
- H. Gupta, P. Rimmer, J. C. Pearson, S. Yu, E. Herbst, N. Harada, E. A. Bergin, D. A. Neufeld, G. J. Melnick, R. Bachiller, W. Baechtold, T. A. Bell, G. A. Blake, E. Caux, C. Ceccarelli, J. Cernicharo, G. Chattopadhyay, C. Comito, S. Cabrit, N. R. Crockett, F. Daniel, E. Falgarone, M. C. Diez-Gonzalez, M.-L. Dubernet, N. Erickson, M. Emprechtinger, P. Encrenaz, M. Gerin, J. J. Gill, T. F. Giesen, J. R. Goicoechea, P. F. Goldsmith, C. Joblin, D. Johnstone, W. D. Langer, B. Larsson, W. B. Latter, R. H. Lin, D. C. Lis, R. Liseau, S. D. Lord, F. W. Maiwald, S. Maret, P. G. Martin, J. Martin-Pintado, K. M. Menten, P. Morris, H. S. P. Müller, J. A. Murphy, L. H. Nordh, M. Olberg, V. Ossenkopf, L. Pagani, M. Pérault, T. G. Phillips, R. Plume, S.-L. Qin, M. Salez, L. A. Samoska, P. Schilke, E. Schlecht, S. Schlemmer, R. Szczerba, J. Stutzki, N. Trappe, F. F. S. van der Tak, C. Vastel, S. Wang, H. W. Yorke, J. Zmuidzinas, A. Boogert, R. Güsten, P. Hartogh, N. Honingh, A. Karpov, J. Kooi, J.-M. Krieg, R. Schieder, & P. Zaal. Detection of OH^+ and H_2O^+ towards Orion KL. *A&A*, 521:L47, 2010.
- F. Hersant, V. Wakelam, A. Dutrey, S. Guilloteau, & E. Herbst. Cold CO in circumstellar disks. On the effects of photodesorption and vertical mixing. *A&A*, 493:L49–L52, 2009.
- L. M. Hobbs. Interstellar C2 molecules toward Zeta Persei. *ApJ*, 232:L175–L177, 1979.
- M. R. Hoffmann & H. F. Schaefer III. Hydroxycarbene (hcoh) and protonated formaldehyde - two potentially observable interstellar molecules. *ApJ*, 249:563–565, 1981.
- J. M. Hollis, F. J. Lovas, & P. R. Jewell. Interstellar Glycolaldehyde: The First Sugar. *ApJ*, 540:L107–L110, September 2000.
- M. Honda, A. K. Inoue, M. Fukagawa, A. Oka, T. Nakamoto, M. Ishii, H. Terada, N. Takato, H. Kawakita, Y. K. Okamoto, H. Shibai, M. Tamura, T. Kudo, & Y. Itoh. Detection of Water Ice Grains on the Surface of the Circumstellar Disk Around HD 142527. *ApJ*, 690:L110–L113, 2009.

- P. J. Huggins, T. G. Phillips, G. Neugebauer, M. W. Werner, P. G. Wannier, & D. Ennis. Detection of the J=3-2 Lines of HCN, HNC and HCO+ in the Orion Molecular Cloud. In *Bulletin of the American Astronomical Society*, volume 9 of BAAS, page 576, 1977.
- A. Jaber Al-Edhari, C. Ceccarelli, C. Kahane, S. Viti, N. Balucani, E. Caux, A. Faure, B. Lefloch, F. Lique, E. Mendoza, D. Quenard, & L. Wiesenfeld. History of the solar-type protostar IRAS 16293-2422 as told by the cyanopolyynes. *A&A*, 597:A40, 2017.
- J. K. Jørgensen, C. Favre, S. E. Bisschop, T. L. Bourke, E. F. van Dishoeck, & M. Schmalzl. Detection of the Simplest Sugar, Glycolaldehyde, in a Solar-type Protostar with ALMA. *ApJ*, 757:L4, 2012.
- J. H. Kastner, D. P. Huenemoerder, N. S. Schulz, C. R. Canizares, & D. A. Weintraub. Evidence for Accretion: High-Resolution X-Ray Spectroscopy of the Classical T Tauri Star TW Hydrae. *ApJ*, 567:434–440, 2002.
- J. C. Laas, R. T. Garrod, E. Herbst, & S. L. Widicus Weaver. Contributions from Grain Surface and Gas Phase Chemistry to the Formation of Methyl Formate and Its Structural Isomers. *ApJ*, 728:71, 2011.
- M. Lattalais, F. Pauzat, Y. Ellinger, & C. Ceccarelli. Interstellar Complex Organic Molecules and the Minimum Energy Principle. *ApJ*, 696:L133–L136, 2009.
- M. Lattalais, M. Bertin, H. Mokrane, C. Romanzin, X. Michaut, P. Jeseck, J. H. Fillion, H. Chaabouni, E. Congiu, F. Dulieu, S. Baouche, J. L. Lemaire, F. Pauzat, J. Pilmé, C. Minot, & Y. Ellinger. Differential adsorption of complex organic molecules isomers at interstellar ice surfaces. *A&A*, 532:A12, 2011.
- T. Liljeström, A. Winnberg, & R. Booth. First detection of vibrationally excited water masers toward embedded young stellar objects. In V. Migenes & M. J. Reid, editors, *Cosmic Masers: From Proto-Stars to Black Holes*, volume 206 of *IAU Symposium*, pages 55–58, 2002.
- R. Martinez-Rodriguez. Estudo da Emissão de Íons Estáveis e Metaestáveis (LiF)_nLi⁺ Induzida por Fragmentos de Fissão do ²⁵²Cf. Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio. *Departamento de Física/Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro*, 2003.

- R. Martín-Doménech, G. M. Muñoz Caro, J. Bueno, & F. Goesmann. Thermal desorption of circumstellar and cometary ice analogs. *A&A*, 564:A8, 2014.
- E. M. S. Maçôas, L. Khriachtchev, R. Fausto, & M. Räsänen. Photochemistry and Vibrational Spectroscopy of the Trans and Cis Conformers of Acetic Acid in Solid Ar. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(16):3380–3389, 2004.
- D. M. Mehringer, L. E. Snyder, Y. Miao, & F. J. Lovas. Detection and Confirmation of Interstellar Acetic Acid. *ApJ*, 480:L71–L74, 1997.
- E. Mendoza. Estudo Experimental e Observacional de Moléculas Prebióticas em Ambientes Circunstelares. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Observatório do Valongo, Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Astronomia. *Observatório do Valongo/Universidade Federal do Rio de Janeiro*, 2014.
- E. Mendoza, G. C. Almeida, D. P. P. Andrade, H. Luna, W. Wolff, M. L. M. Rocco, & H. M. Boechat-Roberty. X-ray photodesorption and proton destruction in protoplanetary discs: pyrimidine. *MNRAS*, 433:3440–3452, 2013.
- V. Minier, R. S. Booth, & J. E. Conway. Observations of methanol masers in NGC7538: probable detection of a circumstellar disc. *A&A*, 336:L5–L8, 1998.
- M. Morris, S. Guilloteau, R. Lucas, & A. Omont. The rich molecular spectrum and the rapid outflow of OH 231.8 + 4.2. *ApJ*, 321:888–897, 1987.
- K. I. Öberg. Photochemistry and astrochemistry: photochemical pathways to interstellar complex organic molecules. *ArXiv e-prints*, 2016.
- K. I. Öberg, G. W. Fuchs, Z. Awad, H. J. Fraser, S. Schlemmer, E. F. van Dishoeck, & H. Linnartz. Photodesorption of CO Ice. *ApJ*, 662:L23–L26, 2007.
- K. I. Öberg, E. F. van Dishoeck, & H. Linnartz. Photodesorption of ices I: CO, N₂, and CO₂. *A&A*, 496:281–293, 2009.
- M. Ohishi, S.-I. Ishikawa, T. Amano, H. Oka, W. M. Irvine, J. E. Dickens, L. M. Ziurys, & A. J. Apponi. Detection of a New Interstellar Molecular Ion, H₂COH⁺ (Protonated Formaldehyde). *ApJ*, 471:L61, 1996.

- V. Ossenkopf, H. S. P. Müller, D. C. Lis, P. Schilke, T. A. Bell, S. Bruderer, E. Bergin, C. Ceccarelli, C. Comito, J. Stutzki, A. Bacman, A. Baudry, A. O. Benz, M. Benedettini, O. Berne, G. Blake, A. Boogert, S. Bottinelli, F. Boulanger, S. Cabrit, P. Caselli, E. Caux, J. Cernicharo, C. Codella, A. Coutens, N. Crimier, N. R. Crockett, F. Daniel, K. Demyk, P. Dieleman, C. Dominik, M. L. Dubernet, M. Emprehtinger, P. Encrenaz, E. Falgarone, K. France, A. Fuente, M. Gerin, T. F. Giesen, A. M. di Giorgio, J. R. Goicoechea, P. F. Goldsmith, R. Güsten, A. Harris, F. Helmich, E. Herbst, P. Hily-Blant, K. Jacobs, T. Jacq, C. Joblin, D. Johnstone, C. Kahane, M. Kama, T. Klein, A. Klotz, C. Kramer, W. Langer, B. Lefloch, C. Leinz, A. Lorenzani, S. D. Lord, S. Maret, P. G. Martin, J. Martin-Pintado, C. McCoey, M. Melchior, G. J. Melnick, K. M. Menten, B. Mookerjea, P. Morris, J. A. Murphy, D. A. Neufeld, B. Nisini, S. Pacheco, L. Pagani, B. Parise, J. C. Pearson, M. Pérault, T. G. Phillips, R. Plume, S.-L. Quin, R. Rizzo, M. Röllig, M. Salez, P. Saraceno, S. Schlemmer, R. Simon, K. Schuster, F. F. S. van der Tak, A. G. G. M. Tielens, D. Teyssier, N. Trappe, C. Vastel, S. Viti, V. Wakelam, A. Walters, S. Wang, N. Whyborn, M. van der Wiel, H. W. Yorke, S. Yu, & J. Zmuidzinas. Detection of interstellar oxidaniumyl: Abundant H_2O^+ towards the star-forming regions DR21, Sgr B2, and NGC6334. *A&A*, 518:L111, 2010.
- S. Pilling. Fotoionização e Fotodissociação de Ácidos e Álcoois em Regiões de Formação Estelar. Tese para obtenção do título Doutor em Ciências. *Instituto de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro*, 2006.
- S. Pilling, A. C. F. Santos, & H. M. Boechat-Roberty. Photodissociation of organic molecules in star-forming regions. II. Acetic acid. *A&A*, 449:1289–1296, 2006.
- I. Pillitteri, S. J. Wolk, A. Goodman, & S. Sciortino. Smooth X-ray variability from ρ Ophiuchi A+B. A strongly magnetized primary B2 star? *A&A*, 567:L4, 2014.
- K. M. Pontoppidan, E. Dartois, E. F. van Dishoeck, W.-F. Thi, & L. d'Hendecourt. Detection of abundant solid methanol toward young low mass stars. *A&A*, 404:L17–L20, 2003.
- F. Puletti, G. Mallocci, G. Mulas, & C. Cecchi-Pestellini. Large prebiotic molecules in space: photophysics of acetic acid and its isomers. *MNRAS*, 402:1667–1674, 2010.

- A. Remijan, L. E. Snyder, S.-Y. Liu, D. Mehringer, & Y.-J. Kuan. Acetic Acid in the Hot Cores of Sagittarius B2(N) and W51. *ApJ*, 576:264–273, 2002.
- A. Remijan, L. E. Snyder, D. N. Friedel, S.-Y. Liu, & R. Y. Shah. A Survey of Acetic Acid toward Hot Molecular Cores. *ApJ*, 590:314–332, 2003.
- A. J. Remijan, F. Wyrowski, D. N. Friedel, D. S. Meier, & L. E. Snyder. A Survey of Large Molecules toward the Proto-Planetary Nebula CRL 618. *ApJ*, 626:233–244, 2005.
- I. Ribas, E. F. Guinan, M. Güdel, & M. Audard. Evolution of the Solar Activity over Time and Effects on Planetary Atmospheres. I. High-Energy Irradiances (1-1700 Å). *ApJ*, 622:680–694, 2005.
- B. J. Robinson, J. W. Brooks, P. D. Godfrey, & R. D. Brown. Detection of the 3_{1-3} sub 1 /A/ transition of methanol in Sagittarius B2. *Australian Journal of Physics*, 27:865–868, 1974.
- A. Sandqvist, A. Wootten, & R. B. Loren. Detection of HCO^+ ($J=3-2$) in the 2-pc Ring Surrounding Sgr A (West) and Sgr A. In *Bulletin of the American Astronomical Society*, volume 17 of BAAS, page 616, 1985.
- F. D. Seward & T. Chlebowski. X-ray emission from the Carina Nebula and the associated early stars. *ApJ*, 256:530–542, 1982.
- Y.-S. J. Shiao, L. W. Looney, A. J. Remijan, L. E. Snyder, & D. N. Friedel. First Acetic Acid Survey with CARMA in Hot Molecular Cores. *ApJ*, 716:286–298, 2010.
- D. Smith & N. G. Adams. Molecular synthesis in interstellar clouds - some relevant laboratory measurements. *ApJ*, 217:741–748, 1977.
- L. E. Snyder, D. Buhl, B. Zuckerman, & P. Palmer. Microwave Detection of Interstellar Formaldehyde. *Physical Review Letters*, 22:679–681, 1969.
- S. P. Souza & B. L. Lutz. Detection of C2 in the interstellar spectrum of Cygnus OB2 number 12 /VI Cygni number 12/. *ApJ*, 216:L49–L51, 1977.
- D. Tafuya, Y. Gómez, G. Anglada, L. Loinard, J. M. Torrelles, L. F. Miranda, M. Osorio, R. Franco-Hernández, L.-Å. Nyman, J. Nakashima, & S. Deguchi. Detection of HCO^+ Emission toward the Planetary Nebula K3-35. *AJ*, 133:364–369, 2007.

- W. D. Watson & E. E. Salpeter. Molecule Formation on Interstellar Grains. *ApJ*, 174: 321, 1972.
- D. E. Welty, J. C. Howk, N. Lehner, & J. H. Black. Detection of interstellar C₂ and C₃ in the Small Magellanic Cloud. *MNRAS*, 428:1107–1115, 2013.
- M. S. Westley, R. A. Baragiola, R. E. Johnson, & G. A. Baratta. Photodesorption from low-temperature water ice in interstellar and circumsolar grains. *Nature*, 373:405–407, 1995.