



Cíntia Aparecida Pires da Costa

**Radiólise de valina por íons de MeV
analisada por espectroscopia no infravermelho**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Enio Frota da Silveira

Rio de Janeiro
Outubro de 2016



Cíntia Aparecida Pires da Costa

**Radiólise de valina por íons de MeV
analisada por espectroscopia no infravermelho**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Enio Frota da Silveira

Orientador
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Pedro Luis Grande

UFRGS

Prof. Daniele Fulvio

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof^a. Heloisa Maria Boechat-Roberty

UFRJ – Observatório do Valongo

Prof^a. Sônia Renaux W. Louro

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 27 de outubro de 2016.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Cíntia Aparecida Pires da Costa

Bacharela em Física pelo Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2014).

Ficha Catalográfica

da Costa, Cíntia Aparecida Pires

Radiólise de valina por íons de MeV analisada por espectroscopia no infravermelho/ Cíntia Aparecida Pires da Costa; orientador: Enio Frota da Silveira. – 2016.

118 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2016.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Valina. 3. Aminoácidos. 4. Prebiótico. 5. Espectroscopia infravermelha. 6. Íons. 7. Baixa temperatura. 8. Seção de choque. 9. Stopping power. I. Silveira, Enio Frota da. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

À meus pais e meu irmão.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço à meus pais, Elizeu e Marlene, e ao meu querido irmão, Lucas. Que não mediram esforços, financeiros e emocionais, para que eu pudesse investir em meu crescimento profissional. Agradeço também ao meu esposo, Fernando, por toda a paciência e carinho nos momentos mais difíceis. Em especial, pela ajuda em algumas medidas realizadas - que se estenderam durante a madrugada nos fins de semana.

Ao professor Enio Frota da Silveira, pela dedicação, amizade e paciência, muitas vezes necessária, durante a orientação deste trabalho.

À Cássia, pelas sugestões e correções desta dissertação e pela disponibilidade para discussão e interpretação de resultados.

Aos professores Eduardo Seperuelo (IFRJ) e Luiz Mendes (UFBA), pelos valiosos ensinamentos, para que eu fizesse bom uso de todo o aparato experimental necessário para a realização deste trabalho. Também ao Christian Mejía e ao Vinícius Bordalo, pelos ensinamentos e cuidados com a análise dos dados.

À todos os funcionários do laboratório Van de Graaff, em especial Nilton, Sérgio, Edson, Giza e Eduardo. Ao Marinho, pela paciência para resolver os inúmeros problemas de hidráulica que surgiram.

Aos professores do Departamento de Física. Em especial, ao professor Daniele Fulvio, pelas sugestões em relação aos experimentos e à bibliografia. Ao professor Marcelo H. M. da Costa pelo incentivo no ingresso ao mestrado e pela disponibilidade para utilização do perfilômetro e também ao professor Paulo E. L. Costa Ribeiro. Aos técnicos de laboratório Cristina e João Manoel pelo empenho e dedicação.

À minha madrinha Lucianne, por todo o apoio e preocupação. Aos amigos de pós e de graduação. Em especial, Marcelo Lopez, Jean, João e Rhiana, pela solicitude e ajuda na revisão do texto. Ao Douglas e à Paula, pelas fotografias feitas no microscópio óptico. À Neileth, Cesar, Eric e Gil pela ajuda na operação do perfilômetro. Ao Felipe pelas valiosas dicas sobre funções do Origin. À Yaima, Lenin, Guilherme e Rodrigo pela ajuda nos experimentos e pela indicação de referências bibliográficas. Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro sem o qual esse trabalho não seria possível.

Resumo

da Costa, Cíntia Aparecida Pires; da Silveira, Enio Frota (Orientador). **Radiólise de valina por íons de MeV analisada por espectroscopia no infravermelho.** Rio de Janeiro, 2016. 118p. Dissertação de Mestrado-Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A vida pode ter se originado de moléculas prebióticas que aqui chegaram trazidas por corpos extraterrestres. Modelagens necessitam de informações sobre a interação delas com raios cósmicos: rendimentos de *sputtering*, seções de choque de dissociação molecular, parâmetros de modificações cristalográficas. Para este objetivo, os efeitos das colisões de íons leves rápidos com amostras quirais do aminoácido valina são aqui estudados.

Filmes finos de valina, depositados sobre pastilhas de KBr, foram irradiados por feixes de íons de H^+ , He^+ e N^+ com energias de 0,5, 1,0 e 1,5 MeV, produzidos no acelerador Van de Graaff da PUC-Rio. Empregou-se a espectroscopia óptica no infravermelho (FTIR) para analisar os efeitos da irradiação na valina: identificação de produtos, determinação das seções de choque de compactação e de destruição da valina, e taxas de *sputtering*.

Como a radiólise de aminoácidos por feixes iônicos na faixa do MeV tem sido pouco estudada, a metodologia correspondente não estava bem estabelecida. Parte significativa deste trabalho foi dedicada à busca das melhores condições para as medidas. Foram examinados os efeitos provocados pela corrente do feixe, pelo método de preparo do substrato e da amostra, pela espessura e temperatura/recozimento do alvo e por uma eventual dependência deles com a quiralidade. As novas bandas IR da radiólise encontradas são atribuídas ao CO_2 , CO , C_2H_6 , C_3H_8 e a ligações N-H; observou-se que a seção de choque de destruição σ_d^{ap} diminui à medida que a temperatura da amostra aumenta e que ela varia com o *stopping power* aproximadamente como $S_e^{3/2}$.

Palavras - chave

L-valina; D-valina; aminoácidos; prebiótico; espectroscopia infravermelha; íons; baixa temperatura; seção de choque; poder de freamento.

Abstract

da Costa, Cíntia Aparecida Pires da Costa; da Silveira, Enio Frota (Advisor)
MeV ion radiolysis of valine analysed by infrared spectroscopy. Rio de Janeiro, 2016. 118p. MSc. Dissertation-Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

One of the main theories on the origin of life proposes that the falling down of extraterrestrial bodies caused the appearance of prebiotic molecules on Earth. Quantitative development of this model requires information on the interaction between cosmic rays and these molecules; the dissociation and compaction cross sections, and sputtering yields are particularly needed. Aiming this goal, the current work analyses the effects produced by the impact of fast ions on chiral samples of valine.

Valine thin films, deposited on KBr substrates, were irradiated by H^+ , He^+ and N^+ ions with 0.5, 1.0 and 1.5 MeV, produced by the PUC-Rio Van de Graaff accelerator. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was used to analyse the irradiation effects on valine, to identify products and to determine compaction and destruction cross sections and sputtering yields.

So far, amino acid radiolysis by MeV ion beams has been poorly studied and an adequate methodology for this analysis is not yet established. Substantial part of this work was then dedicated on the search of optimum experimental conditions. Effects due to sample thickness, temperature/annealing and chirality, as well as substrate and sample preparation, were studied. It was observed that bands attributed to CO_2 , CO , C_2H_6 , C_3H_8 and $N-H$ links appear in the FTIR spectrum during irradiation and that destruction cross section decreases as the valine temperature increases. Compaction due to irradiation may be affected by chirality. The obtained results suggest that destruction cross sections follow approximately $S_e^{3/2}$, where S_e is the electronic stopping power.

Keywords

L-valine; D-valine; amino acids; prebiotic; infrared spectroscopy; ions; low temperature; cross section; stopping power.

Sumário

1 Introdução.....	11
1.1 A origem da vida.....	11
1.2 Quiralidade e misturas racêmicas.....	13
1.3 Motivação deste trabalho	14
1.4 Objetivos	15
1.5 Apresentação do manuscrito	15
2 Aminoácidos – Considerações gerais.....	17
2.1 Introdução	17
2.2 Classificação	18
2.2.1 Quiralidade.....	20
2.2.2 Importância da quiralidade na Astrofísica.....	21
2.3 Amostras utilizadas	23
3 Técnicas experimentais	26
3.1 Introdução	26
3.2 O Acelerador Van de Graaff	26
3.3 Criogenia e câmara de análise	29
3.4 A medida da fluência do feixe de íons	31
3.4.1 A emissão de elétrons secundários.....	32
3.4.2 Procedimento para a medição da corrente na amostra	33
3.5 Rotina experimental	34
3.6 Espectroscopia infravermelha de transmissão.....	35
3.6.1 Introdução à espectroscopia vibracional	35

3.6.2 Espectroscopia por transformada de Fourier	37
3.6.3 A força da banda : <i>A-value</i>	39
3.6.4 Medida da seção de choque e do rendimento de sputtering por FTIR	40
3.6.5 Poder de freamento eletrônico.....	41
3.7 Preparo de amostras	42
3.7.1 Preparo de substrato	42
3.7.2 Amostras preparadas por prensagem.....	47
3.7.3 Amostras preparadas em solução (<i>spray</i>).....	48
3.7.4 Deposição em vácuo e controle de amostras.....	49
Capítulo 4 Resultados experimentais e discussão	53
4.1 Espectros e absorbâncias IR.....	53
4.1.1 Preparo de amostras	53
4.1.2 Variação de temperatura.....	56
4.1.3 Dependência da radiólise com as características do feixe	61
4.1.4 Isômeros D- e L-valina.....	64
4.1.5 Taxa de sublimação	65
4.2 Redução de dados.....	67
4.2.1 Evolução induzida por diferentes íons	68
4.2.2 Variação das seções de choque com a temperatura.....	75
4.2.3 Variação das seções de choque com a corrente do feixe	79
4.2.4 Seções de choque e espessuras.....	81
4.2.5 D- e L-valina	84
4.2.5 Alanina	88

5 Considerações gerais e perspectivas futuras	89
5.1 Conclusões sobre a metodologia utilizada e sugestões para sua melhoria	89
5.2 Conclusões sobre as medidas da valina.....	92
5.3 Perspectivas futuras.....	94
Referências bibliográficas.....	95
Apêndice I	100
Apêndice II	115

1 Introdução

1.1 A origem da vida

Vivemos na Terra e descobrimos que este planeta se formou há 4,6 bilhões de anos a partir da agregação de pequenos constituintes de um disco denominado protoplanetário. Cerca de 1 bilhão de anos após, os primeiros sinais de vida aparecem. A questão se a origem da vida é endógena ou se ela foi trazida de outros lugares do Universo ainda não foi resolvida. E mesmo que se conclua por sua origem externa, persiste a questão de como ela se formou lá.

Em 1862, o químico Louis Pasteur demonstrou cabalmente a inexistência de geração espontânea. O fato revolucionou as técnicas cirúrgicas, tornando obrigatória a prática de procedimentos de esterilização, mas deixou em aberto a questão da biogênese. Revigoraram discussões sobre a antiga teoria grega de Panspermia, a movimentação de sementes de vida pelo espaço cósmico até que encontrem solo fértil para que a vida prospere. O físico alemão H. von Helmholtz (em 1879) e o químico sueco S. Arrhenius (em 1903) contribuíram ao aperfeiçoamento destas idéias. Porém, duas dúvidas cruciais não explicadas por eles são: como moléculas complexas sobrevivem por tão longo tempo às condições extremamente adversas no espaço e como puderam entrar incólumes na atmosfera terrestre.

Em 1924, o biólogo russo Aleksandr Oparin lança a hipótese de que moléculas prebióticas poderiam ser formadas diretamente na Terra a partir de reações químicas induzidas por relâmpagos e/ou radiação UV solar em uma atmosfera primordial contendo hidrogênio, água, metano e amônia [1]. Em 1929, em trabalho independente, o geneticista inglês John Haldane descreve filosoficamente as mesmas ideias de Oparin [2], mas propondo um sistema químico menos adequado [3]; o princípio básico defendido por ambos é hoje conhecido com Hipótese de Oparin e Haldane. Em 1953, o “Experimento de Miller-Urey” demonstra espetacularmente as previsões de Oparin e Haldane [4] e [5]. O químico americano Stanley Miller, orientado pelo radioquímico e Prêmio Nobel H. Urey, coloca as quatro substâncias em estado gasoso sugeridas por

Oparin em um frasco de 5 litros, no interior do qual faíscas são produzidas. Como resultado, entre outros produtos, a valina e outros 19 aminoácidos primários foram sintetizados. A expectativa de que a vida tivesse começado na Terra aumentou, mas uma nova avaliação em 2008 - com base na informação de que a atmosfera primordial terrestre seria composta principalmente por CO₂, N₂ e H₂O e não pelos compostos do Experimento de Miller-Urey – reduz consideravelmente a produção de prebióticos por este processo. Breve, outros processos devem ser buscados para explicar como a nossa vida se iniciou. [6]

Em 1957, Oparin publicou o livro “The Origin of Life on the Earth”, uma revisão antológica do assunto até aquela época. [7] Entretanto, uma nova página sobre a origem da vida foi escrita em setembro de 1969 com a queda de um meteorito do tipo condrito carbonáceo (um dos mais primitivos materiais do Sistema Solar e anterior ao começo da atual vida terrestre) na cidade de Murchison, Austrália (não confundir com Muchirson Downs, também na Austrália, local da queda de outro meteorito). A análise do seu interior revelou a presença de materiais prebióticos, em particular da valina, entre outros 17 aminoácidos primários [8] e de açúcares [9]. Não só a origem extraterrestre destes compostos ficava comprovada, como também a resistência deles em longas viagens interplanetárias.

Devido às muito baixas temperaturas do meio interestelar ou do Sistema Solar, a síntese de moléculas prebióticas a partir de moléculas menores não ocorre sem que haja um agente indutor ionizante ou catalítico. Raios cósmicos e radiação UV estelar são altamente ionizantes e, por isso, fortes candidatos a serem agentes sintetizadores ou de ruptura. Uma metodologia baseada na colisão de feixes de íons de aceleradores com alvos análogos aos materiais astrofísicos foi então proposta para estudar artificialmente este processo. [10]

A abordagem mais recente de busca de material prebiótico tem sido a análise *in-situ* através de sondas espaciais. Dois exemplos marcantes são os projetos Osiris-Rex (NASA) e Rosetta (ESA). A missão Osiris-Rex, cujo lançamento ocorreu no dia 8 de setembro de 2016, objetiva pousar no asteroide troiano Bennus em 2019 e trazer à Terra algumas amostras; a órbita deste

asteroide é muito próxima à da Terra e acredita-se que ele seja formado com o mesmo material que o terrestre. No Projeto Rosetta, a sonda-mãe foi lançada em 2004, chegou ao cometa Churyumov-Gerasimenko em 2014, orbitando-o até 2016 quando nele pousou. A espectrometria de massa dos gases emitidos pelo cometa identificou uma dúzia de gases orgânicos, em particular quantidades expressivas de vapores de glicina. [11] Após o pouso infeliz da sonda-filha Philae em 12 de novembro de 2014 na superfície do cometa, a própria Rosetta recebeu comandos para dirigir-se contra a superfície do cometa no dia 30 de setembro de 2016, filmando e colhendo dados durante sua queda. Encerrou, assim, suas atividades de forma espetacular.

Por fim, deve ser lembrado que a questão da radiólise de prebióticos não fica restrita a fontes de radiações solar (UV solar ou vento solar) e/ou galácticas (fora do sistema solar). O planeta Terra e os asteroides em geral foram formados há 4,6 bilhões de anos, uma época em que os elementos radioativos eram muito mais abundantes do que hoje. As quatro séries radioativas naturais com número de massa $A = 4n+i$ (onde $i = 0, 1, 2$ e 3) são regidas por núclídeos de meias-vidas longas (expressas em milhões de anos): ^{236}U (24) / ^{232}Th (14000), ^{237}Np (2.2), ^{238}U (4500) e ^{235}U (700). Além de serem fontes de radiação gama, todas estas séries são fontes de radiação alfa de 4 a 9 MeV, possuindo portanto alta capacidade para radiólise. Certamente moléculas prebióticas existentes em épocas primordiais devem ter sido submetidas a fortes doses de radiação. [12] Moléculas orgânicas complexas, uma vez formadas, teriam sobrevivido às condições radiológicas extremas do início do Sistema Solar?

1.2 Quiralidade e misturas racêmicas

Alguns objetos são idênticos às suas imagens especulares, outros não. As letras A, O e M são indistinguíveis de suas imagens especulares. Como as mãos direita e esquerda, as letras N, P ou R não se superpõem às imagens especulares e são chamadas de quirais (mão, em grego). Moléculas quirais apresentam atividade óptica, isto é, seu tipo de estrutura gira o plano da luz polarizada que a atravessa. Se giram esse plano para a esquerda são levógiras (l); se para a direita, como os ponteiros de um relógio, são dextrógiras (d). Uma mistura em que as

concentrações de moléculas l e d são iguais (não induzindo a rotação do plano da luz polarizada) foi chamada de racêmica por Pasteur. Este nome vem de “cachos de uva”, de onde é extraído o ácido tartárico formado pelos dois tipos de cristais. Entretanto, a nomenclatura usual de aminoácidos, definida pela convenção de Fischer, refere-se a D- e L-aminoácidos. Nesta regra, os prefixos D e L (diferentemente de “d” e “l”) estão vinculados à configuração absoluta do açúcar de três carbonos gliceraldeído. Sendo assim, por exemplo, nem todos os aminoácidos D são dextrógiros; detalhes em [13].

Ocorre que as moléculas que participam nos processos biológicos terrestres não formam conjuntos racêmicos. Todos os aminoácidos dos organismos vivos são L, exceto para algumas bactérias; note-se que a estrutura mais comum do ácido desoxirribonucleico é o DNA-B, dextrógiro. Por outro lado, tanto as misturas de aminoácidos formadas no Experimento de Miller-Urey quanto aquelas dos compostos no meteorito de Murchison são racêmicas [8]. O momento e as razões em que as misturas racêmicas formadas foram processadas - resultando que apenas uma espécie quiral fosse biologicamente aproveitada - são ainda objeto de discussão.

1.3 Motivação deste trabalho

Dois conjuntos de informações são necessários para o cálculo da vida média de uma molécula sob irradiação no espaço cósmico: i) as características das radiações capazes de dissociá-la e ii) sua resistência à radiólise, isto é, quais são os valores da sua seção de choque de destruição para cada radiação e energia. As medidas de distribuição dos fluxos de íons, de elétrons e da radiação UV no meio interplanetário vem sendo feitas há décadas, pois se trata de informação extremamente relevante para satélites espaciais, sondas, vôos tripulados e de dados para modelos de astrofísica. Com relação ao segundo conjunto de dados, as informações são escassas; por exemplo, considerando-se apenas os impactos de íons constituintes dos raios cósmicos, é necessário determinar as seções de choque para íons de hidrogênio, hélio,..., e ferro, na faixa de energia do keV ao GeV. Esta é uma tarefa enorme que deve ser levada a cabo por vários grupos de pesquisa e em diferentes laboratórios.

No que se refere a moléculas prebióticas de certa complexidade, medidas de seção de choque de destruição e de rendimentos de *sputtering* são praticamente inexistentes. Deve ser enfatizado que a identificação, por FTIR, dos fragmentos das moléculas prebióticas é difícil, visto que suas bandas vibracionais quase sempre coincidem com as da molécula precursora. O presente trabalho visa obter dados para começar a cobrir esta lacuna, fornecendo suporte quantitativo a modelos de colisões moleculares em sólidos e de interesse astrofísico.

1.4 Objetivos

i) O objetivo final é a compreensão do processo da colisão de íons rápidos com sólidos constituídos por moléculas prebióticas.

ii) Objetivos específicos: estudar a radiólise, o *sputtering* e as modificações cristalográficas da valina por íons de H^+ , He^+ e N^+ com energia cinética da ordem do MeV.

iii) Objetivo metodológico: pesquisar as melhores condições experimentais necessárias para um estudo eficiente do sistema proposto. Restringindo-se à técnica analítica de espectroscopia no infravermelho (FTIR), isto significa determinar: o melhor substrato, a melhor preparação de amostra, o efeito da temperatura da amostra sobre os resultados, a maneira adequada de adquirir os espectros (eliminação da absorção óptica do fundo), efeito da carga do feixe e efeito da quiralidade.

1.5 Apresentação do manuscrito

No Capítulo 2 é feita uma breve revisão de aminoácidos, incluindo a questão da quiralidade. As principais propriedades da valina são listadas.

No Capítulo 3 é descrita a infraestrutura experimental: como produzir feixes iônicos através do acelerador Van de Graaff, como resfriar as amostras em temperaturas criogênicas, os procedimentos para irradiar a amostra e para examiná-la com a técnica de espectroscopia óptica no infravermelho por

transformada de Fourier (FTIR) e as técnicas empregadas para o preparo de filmes de valina.

Capítulo 4 trata dos resultados experimentais obtidos e da redução de dados. Estes resultados são discutidos. Os problemas metodológicos são analisados. Comparações são feitas com modelos teóricos.

O Capítulo 5 relata as principais conclusões e indica perspectivas para trabalhos futuros.

O Apêndice 1 é dedicado ao formalismo matemático. A modelagem para a análise da evolução de populações moleculares por seções de choque é apresentada. Algumas expressões são originais, isto é, foram desenvolvidas para a análise de dados do presente trabalho.

O Apêndice 2 trata resumidamente da difusão do calor gerado no sólido pela passagem de um íon rápido.

O Apêndice 3 apresenta resultados teóricos de poder de freamento eletrônico feitos com o código CasP. [33]

2 Aminoácidos – Considerações gerais

Há mais de 700 aminoácidos conhecidos, porém apenas 20 deles são especiais pelo fato de estarem presentes em células vivas para a síntese de proteínas. [14] Eles desempenham papel fundamental em todas as formas de vida, pois são os constituintes dos peptídeos e das proteínas.

2.1 Introdução

Os 20 aminoácidos de importância biológica são do tipo α -aminoácidos. Eles têm uma estrutura padrão formada por um grupo ácido carboxílico e um grupo básico amino ligados ao mesmo átomo de carbono (o carbono α), Fig. 2.1.

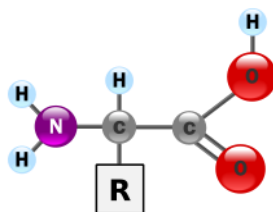


Fig. 2.1: Estrutura geral de um aminoácido. O grupo R, ou cadeia lateral, encontra-se sempre ligado ao carbono α e é diferente para cada aminoácido.

Cada aminoácido é diferenciado de outro por meio da cadeia lateral, ou grupo R, que varia em estrutura, tamanho e carga elétrica, o que influencia sua solubilidade em água.

Os aminoácidos, com exceção da glicina, são quirais: têm estruturas cujas formas apresentam a propriedade de não se sobreporem às suas imagens especulares (aminoácidos D e L). Embora ambas as formas D e L ocorram na natureza, a vida na Terra evoluiu por um caminho em que os aminoácidos das proteínas são em sua maioria da forma L. A razão para essa preferência por L-aminoácidos é, até hoje, desconhecida.

2.2 Classificação

O conhecimento das propriedades químicas dos aminoácidos é fundamental para o entendimento da bioquímica. Em uma primeira abordagem os aminoácidos são agrupados em cinco classes principais baseadas principalmente na polaridade dos grupos R, ou seja, na sua tendência de interagirem com água no pH biológico (próximo de 7,0). A polaridade do grupo R varia de apolar e hidrofóbico até altamente polar e hidrofílico. As cinco classes são mostradas na Fig. 2.2 e são descritas resumidamente a seguir:

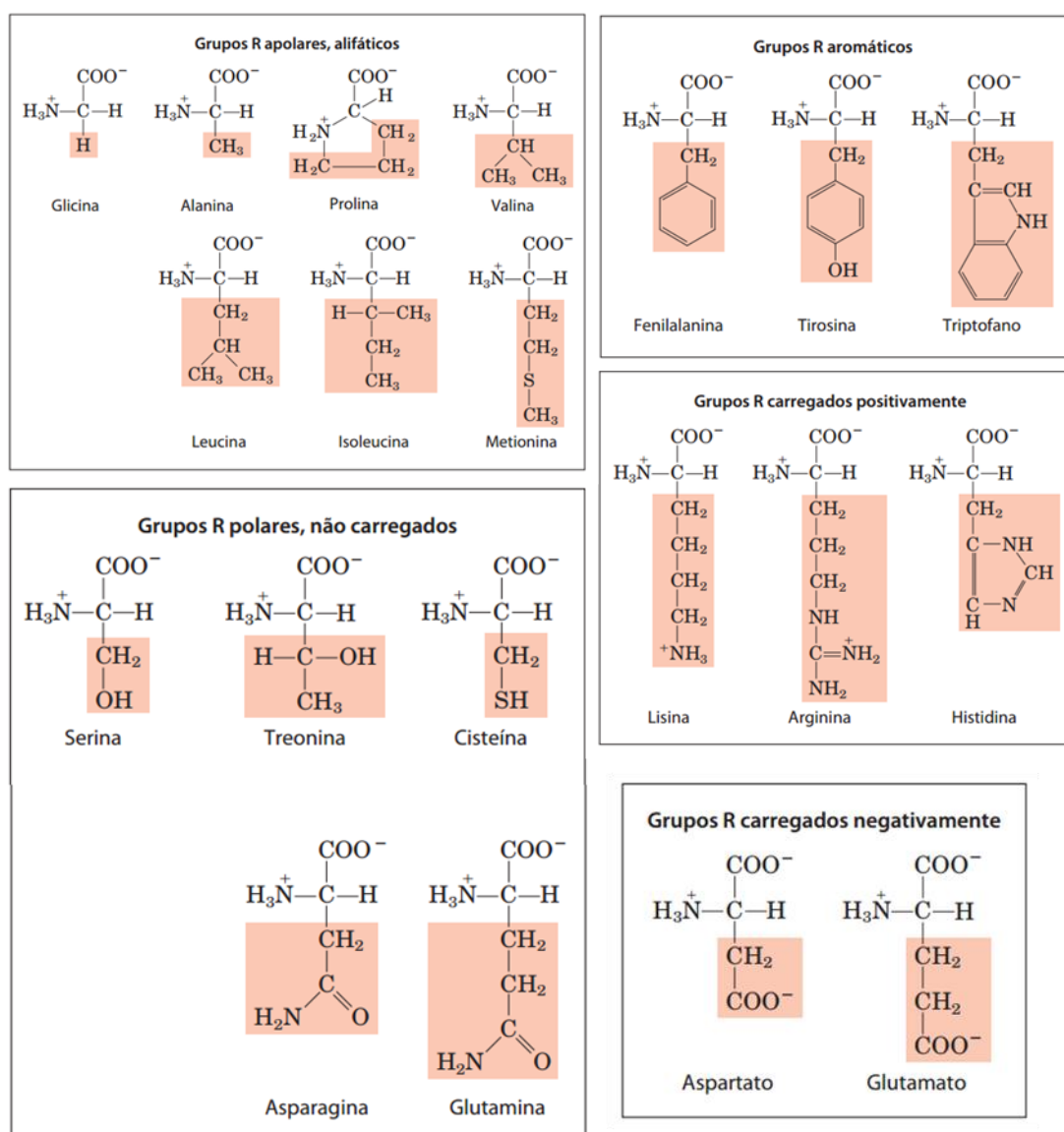


Fig. 2.2: Os 20 aminoácidos constituintes de proteínas. As fórmulas estruturais mostram o estado de ionização que deveria predominar em pH 7,0. As porções não sombreadas são aquelas comuns a todos os aminoácidos; a porção sombreada refere-se ao grupo R. [13]

i) Apolar e alifático – Os grupos R desta classe de aminoácidos são apolares e hidrofóbicos. As cadeias laterais de alanina, valina, leucina e isoleucina tendem a se agrupar dentro das proteínas, estabilizando sua estrutura por meio de interações hidrofóbicas. A glicina possui a estrutura mais simples; embora ela seja formalmente apolar, sua cadeia lateral muito pequena (apenas um átomo de hidrogênio) não contribui significativamente para interações hidrofóbicas. [13]

ii) Aromático – Fenilalanina, tirosina e triptofano, com suas cadeias laterais aromáticas, são relativamente apolares. Todos podem participar em interações hidrofóbicas. O grupo hidroxílico da tirosina pode formar pontes de hidrogênio, e é um grupo funcional importante em algumas enzimas. A tirosina e o triptofano são significativamente mais polares que a fenilalanina. [13]

iii) Polar e não carregado – Os grupos R desses aminoácidos são mais solúveis em água, ou mais hidrofílicos, porque contém grupos funcionais que formam pontes de hidrogênio com água. Esta classe de aminoácidos inclui serina, treonina, cisteína, asparagina e glutamato. [13]

Os grupos R hidrofílicos são majoritariamente carregados positiva ou negativamente. Por isso, podem ser ainda classificados como:

iv) Carregado positivamente – Os aminoácidos nos quais os grupos R tem carga positiva significativa a pH 7,0 são a lisina, a arginina e a histidina. [13]

v) Carregado negativamente – Os dois aminoácidos que possuem grupos R com uma carga líquida negativa a pH 7,0 são o aspartato e o glutamato, cada um deles com seu segundo grupo carboxílico. [13]

Os aminoácidos também podem ser classificados como essenciais ou não essenciais. Os aminoácidos essenciais são aqueles necessários para o funcionamento dos organismos vivos, mas que não são gerados neles/por eles; os aminoácidos não essenciais podem ser sintetizados internamente nos organismos. Ver Tabela 2.1:

Tabela 2.1: Aminoácidos essenciais (os organismos vivos não os sintetizam) e não essenciais (sintetizados internamente).

Essenciais	Não Essenciais
Fenilalanina	Alanina
Histidina	Arginina
Isoleucina	Asparagina
Leucina	Aspartato
Lisina	Cisteína
Metionina	Glicina
Treonina	Glutamato
Triptofano	Glutamina
Valina	Prolina
	Serina
	Tirosina

2.2.1 Quiralidade

Para todos os aminoácidos comuns, exceto a glicina, o carbono alfa é ligado a quatro grupos diferentes: um grupo carboxílico, um grupo amino, um grupo R e um átomo de hidrogênio. O carbono alfa é assim um centro quiral. Em consequência de seu arranjo tetraédrico das ligações orbitais em torno do carbono alfa, os quatro grupos diferentes podem ocupar dois arranjos espaciais únicos, e assim os aminoácidos tem dois estereoisômeros possíveis - são imagens especulares, Fig. 2.3, que não se sobrepõem; as duas formas representam uma classe de estereoisômeros chamados enantiômeros. Todas as moléculas com um centro quiral são também opticamente ativas – isto é, elas giram o plano da luz polarizada. [13]

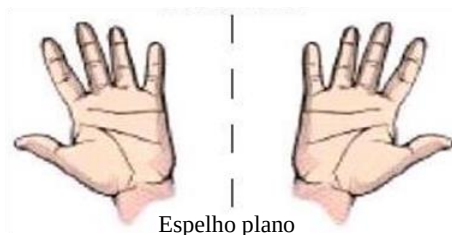


Fig. 2.3: Exemplo de quiralidade. As mãos são quirais; imagens especulares que não podem ser superpostas.

Uma nomenclatura especial foi desenvolvida para especificar a configuração absoluta dos quatro substituintes de átomos do carbono assimétrico. A configuração absoluta de açúcares simples e aminoácidos é especificada pelo sistema D e L, baseados na configuração absoluta do açúcar de três carbonos gliceraldeído, uma convenção proposta por Emil Fischer em 1891. Todos os compostos quirais, estereoisômeros tendo uma configuração relacionada a do L-gliceraldeído são designados L, e os estereoisômeros relacionados ao D-gliceraldeído são designados D. Assim, o grupo carboxílico da L-alanina, por exemplo, ocupa a mesma posição do carbono quiral como faz o grupo aldeído no L-gliceraldeído. Historicamente, as atribuições similares l e d foram usadas como levógiro (que gira para a esquerda) e dextrógiro (que gira para a direita). Entretanto, nem todos os L-aminoácidos são levógiros, e a convenção de Fischer foi necessária para evitar ambiguidades potenciais sobre a configuração absoluta. Pela convenção de Fischer, L e D referem-se unicamente à configuração absoluta dos quatro substituintes em torno do carbono quiral, e não às propriedades ópticas da molécula. [13]

2.2.2 Importância da quiralidade na Astrofísica

No experimento de Miller-Urey, os aminoácidos produzidos formam uma mistura racêmica. Imagina-se que esta propriedade seja geral e que todos os aminoácidos sintetizados por processos não biológicos devam ser misturas dos dois enantiômeros L e D. O fato da vida conhecida utilizar apenas os L-aminoácidos (homoquiralidade) leva à questão de como esta seleção foi feita ao longo da evolução molecular. Imagina-se que a vida tenha ocorrido em um meio quiral já ordenado. Alguns autores sugerem que pequenas diferenças físico-químicas nas propriedades de L- e D-aminoácidos podem ter levado a incorporação de L-aminoácidos pelas primeiras formas de vida. [15]

Uma das teorias para explicar o aparecimento da homoquiralidade prediz que este processo ocorreu em duas etapas: i) um fenômeno causou uma pequena assimetria de quiralidade e ii) um outro mecanismo (autocatalítico) causou a amplificação quiral.

Uma possível via de formação de aminoácidos no espaço é através de reações de síntese em minerais na presença de água (alterações aquosas) induzidas por radiações. Assim, por exemplo, se a radiólise de hidrocarbonetos e de carbonato de amônio for provocada: i) por radiação ultravioleta circularmente polarizada, ii) por luz não polarizada, mas em região com campo magnético estático [15], ou iii) por elétrons polarizados [16], os aminoácidos produzidos não formarão misturas racêmicas.

Outro processo proposto é por segregação na cristalização. Aliás, foi desta forma que a quiralidade foi descoberta por Pasteur: as espécies levógira e dextrógira do ácido tartárico cristalizam-se em cristais diferentes, o que permitiu a separação delas com pinça. No caso do ácido aspártico, a cristalização feita a partir de mistura racêmica quando cristalizada em meio poroso gera segregação. [15]

Estudos sobre irradiações de aminoácidos quirais com feixes iônicos ainda são escassos. Há relatos de degradação de glicina [17] e [18] e também de alanina e fenilalanina [18], a baixa temperatura, por feixe de H^+ de 0.8 MeV. A diferença de energia entre os níveis eletrônicos de moléculas quirais foi estimada como sendo da ordem da de processos que violam a paridade, como no caso de forças fracas no decaimento β . São valores da ordem de 10^{-12} J/mol ou 10^{-17} eV, completamente desprezíveis face às energias transferidas por molécula em uma colisão de íons de MeV. [18a] Não se deve pois esperar que diferenças das seções de choque de destruição possam ser observadas para estes sistemas. Entretanto, sabe-se que L e D-valina cristalizam-se diferentemente, a ponto dos cristais poderem ser distinguidas a olho nu (D-valina apresenta uma textura em escamas). Postulamos que tal diferença estrutural pudesse ser distinguida através da seção de choque de compactação. Essa foi a principal motivação da inclusão da medida de radiólise dos enantiômeros D- e L- valina entre os objetivos deste trabalho.

2.3 Amostras utilizadas

As estruturas dos 20 aminoácidos comuns são mostradas na figura 2.2, e algumas das propriedades dos aminoácidos utilizados como amostras neste trabalho são listadas na tabela 2.2:

Tabela 2.2: Propriedades associadas a dois dos vinte aminoácidos encontrados em proteínas. [19]

Nome/ símbolos	MM (u)	Ocorrência em proteínas (%)	PF (° C)	Densidade (g/cm ³)	Sentido de rotação da luz polarizada*
Alanina Ala ou A	89,08	7,8	258	1,42	D-alanina (-) L-alanina (+)
Valina Val ou V	117,15	6,6	315	1,32	D-Valina (-) L-Valina (+)

* O enantiômero que desvia o plano de polarização da luz polarizada no sentido anti-horário (para o observador recebendo o raio luminoso) é dito levógiro, seu poder rotatório específico é negativo (-). O outro enantiômero do par gira a luz polarizada no sentido horário e o dextrógiro, (+). [19]

As amostras D- e L-Valina (Fig. 2.4) e L-Alanina (fig. 2.5) estão especificamente classificadas por grupos R que são apolares e alifáticos. A alanina é um aminoácido não essencial, enquanto a valina é um aminoácido essencial, não sintetizado naturalmente por organismos vivos.

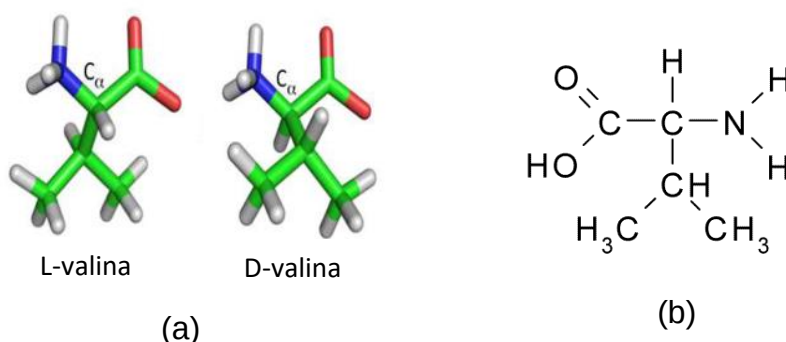


Fig. 2.4: (a) Esquema tridimensional das valinas L e D. (b) Estrutura plana da valina.

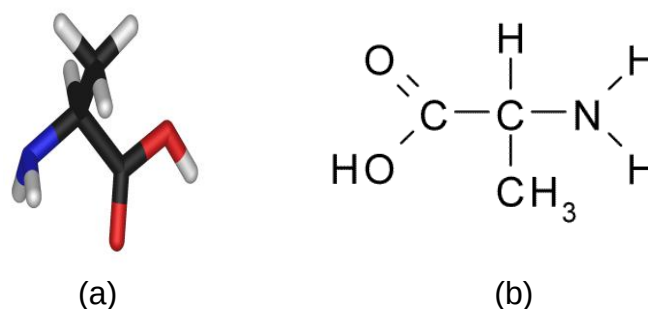


Fig. 2.5: (a) Esquema tridimensional da L-alanina. (b) Estrutura plana da alanina.

A Fig. 2.6 mostra dois espectros da mesma L-valina a 10 e a 300 K. As bandas observadas em cada espectro estão indicadas na tabela 2.3.

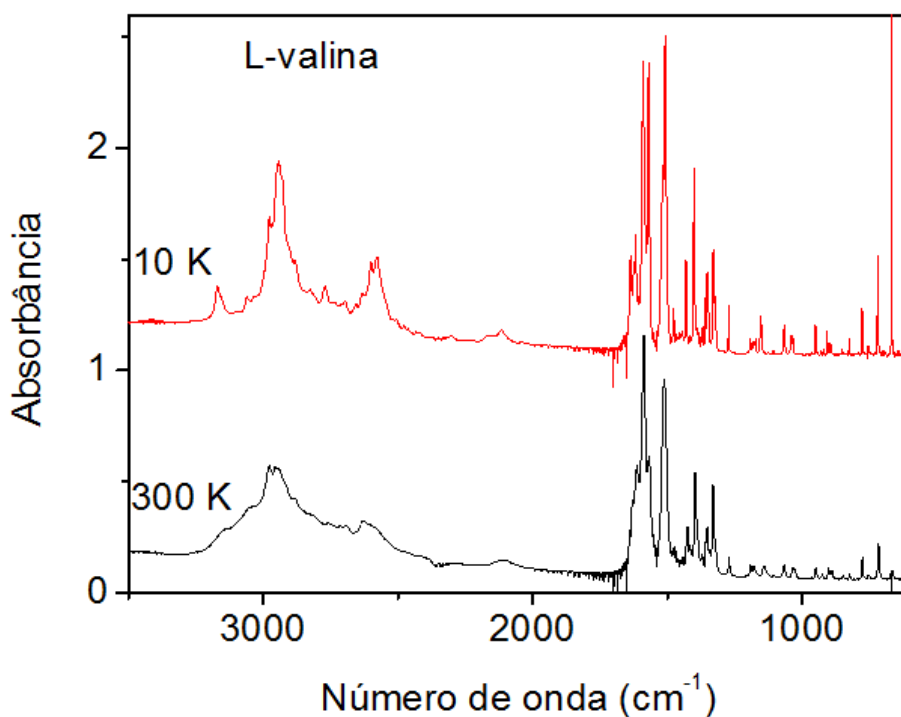


Fig. 2.6: Espectros de L-valina a 10 e a 300 K.

Analisando o espectro a 10 K, foi possível apontar 104 bandas referentes às vibrações entre átomos da valina. Algumas delas foram identificadas consultando a literatura; referências na própria tabela 2.3. O número de bandas assinaladas a 300 K é menor e suas posições no espectro apresentam leves desvios: em geral, o número de onda correspondente à vibração diminui com o aumento da temperatura, o que caracteriza um desvio para o vermelho. Este ponto será melhor discutido na seção 4.1.2.

As bandas destacadas em negrito na tabela 2.3 foram identificadas a partir de uma referência que trata de espectros IR da própria valina, [22]. Enquanto que as demais atribuições de bandas têm um teor de especulação; as outras referências utilizam materiais que têm ligações parecidas com as da valina, porém o ambiente químico é diferente e, portanto, a interpretação indicada na tabela 2.3 pode estar equivocada.

Tabela 2.3: Bandas da L-valina a 10 e a 300 K.

Banda (cm ⁻¹)		Atribuição	Banda (cm ⁻¹)		Atribuição	Banda (cm ⁻¹)		Atribuição	Banda (cm ⁻¹)		Atribuição
10 K	300 K		10 K	300 K		10 K	300 K		10 K	300 K	
3169	3145		2584			1536	1566		1179	1169	CH Bend [22]
3156	3051		2577			1524	1510	C ₃ O ₂ [20]	1171		
3059			2546			1518			1152	1140	CC stretch [22]
3033			2539			1516			1106	1104	NH ₃ [23]
3021			2503			1510			1105		NH ₃ [23]
2995			2477			1505			1069	1066	
2986		C ₂ H ₆ [20]	2462	2463		1477	1473		1066		CH₃ Bend [22]
2976	2977	C ₂ H ₆ [20]	2432			1468		C ₂ H ₆ [20]	1064		CH₃ Bend [22]
2966	2955	C ₃ H ₈ [20]	2418			1453		C ₂ H ₆ [21]	1040	1034	CH₃ Bend [22]
2943	2941	C ₂ H ₆ [21]	2349		Contaminação CO ₂	1444			1035	1028	
2929		CH₂ stretch. assim. [22]	2302			1430	1426	HCH Bend [22]	965	964	NH ₃ [20]
2909			2223			1400	1396	OH Bend + CH Bend [22]	962		
2901			2162	2109	OCN ⁻ [23]	1391	1388	OH Bend + CH Bend [22]	949	947	CN stretch [22]
2883	2881	C ₂ H ₆ [21]	2115		Comb. 2 CH₃	1385		H ₂ CCO [20]	930	929	

					bend [22]						
2845			2040			1373	1369	C ₂ H ₆ [21]	921	924	
2832			1636	1631		1368	1356		917		
2825	2815		1633			1359	1351	CH₃ Bend [22]	906	901	CC stretch [22]
2806			1628			1351	1342		894	889	
2769	2757	N-CH ₂ stretching [20]	1626			1346	1329	HCOCH ₃ [20]	850	849	
2736		C ₂ H ₆ [21]	1624			1328	1320	Stretc CC, OH Bend [22]	825	824	OH Tor [22]
2708			1622			1322			776	776	CO₂ Bend [22]
2696	2687		1617			1319			753	752	HCN [20]
2655			1615	1612	NH₂ scissoring, N-H bending [22]	1275	1271		719	715	
2634	2628		1608		NO ₂ [24]	1272		CH Bend [22]	667	664	CO₂ Bend [22]
2626			1589	1586		1192	1190	C ₂ H ₆ [21]	549		C ₃ O ₂ [20]
2598	2600		1569	1571		1182	1179		546	542	Roc CO₂ [22]

3 Técnicas experimentais

3.1 Introdução

Descreve-se neste capítulo o conjunto dos equipamentos e das técnicas experimentais utilizados para o estudo da radiólise do aminoácido valina:

i) a produção de feixes iônicos de MeV pelo acelerador Van de Graaff (VDG); o transporte do feixe até a amostra; o sistema de varredura do feixe para irradiação homogênea da amostra;

ii) a câmara de análise de ultra-alto-vácuo (UHV) para análise de amostras em temperaturas criogênicas;

iii) a medida da fluência da irradiação por copo de Faraday. Breve revisão de emissão de elétrons secundários.

iv) a medida da absorbância óptica para determinar a densidade colunar da amostra irradiada; o *A-value*. Breve revisão dos fundamentos de espectroscopia por infravermelho, na modalidade de absorção por transmissão e análise por transformada de Fourier (FTIR);

v) comparação entre técnicas de preparo de pastilhas de KBr e de filmes finos de valina depositadas neste substrato: efeitos sobre a textura do filme e sobre a forma da linha de fundo em espectros FTIR.

3.2 O Acelerador Van de Graaff

Os experimentos foram realizados com um acelerador eletrostático linear, do tipo Van de Graaff, modelo KN4000, fabricado pela High Voltage Engineering Corporation, capaz de gerar potenciais elétricos de até 4 MV e produzir feixes iônicos com corrente na faixa do nano ao microampère. [25] O sistema - do acelerador até a câmara de análise, mostrado na figura 3.1 - é constituído por:

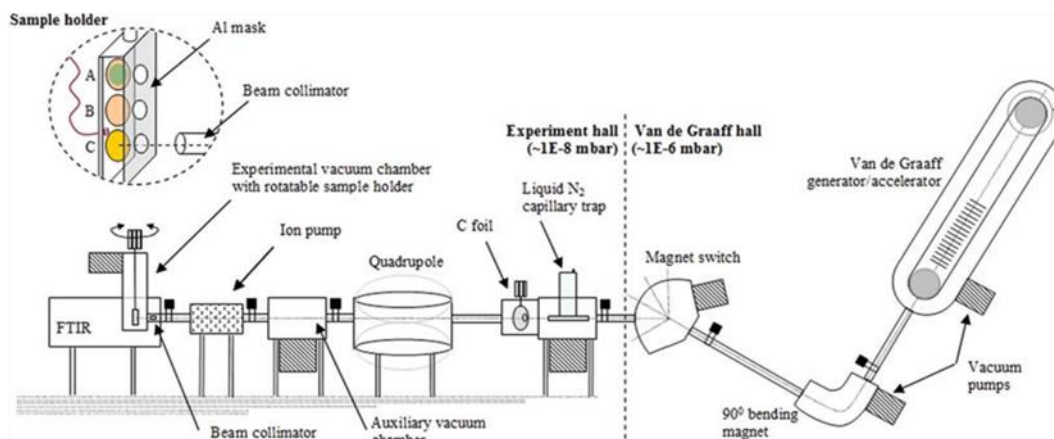


Fig. 3.1: Ilustração do aparato experimental montado no laboratório Van de Graaff – PUC-Rio. [25]

- uma **fonte de íons**, do tipo radiofrequência, capaz de ionizar gases,
- um **tubo acelerador** vertical e seus elementos eletrostáticos focalizadores,
- um **ímã analisador** de 90° para seleção de carga e de momentum do íon acelerado,
- um **quadrupolo magnético** para focalizar o feixe,
- um **ímã distribuidor** que direciona o feixe horizontalmente a sete linhas de análise, posicionadas respectivamente a ângulos de - 45° a + 45°, espaçadas de 15°.
- **câmaras de análise** especializadas das linhas RBS, PIXE, FTIR e MS-TOF.

Bombas mecânicas, difusoras e turbo-moleculares são empregadas na obtenção de ambientes de gás residual em pressões ditas de alto vácuo ($\sim 10^{-6}$ mbar) no interior das canalizações do feixe. No final da linha FTIR, a única utilizada neste trabalho, uma câmara de análise é mantida em pressões de ultra-alto-vácuo (UHV, $\sim 10^{-9}$ mbar) por duas bombas turbo-moleculares e uma bomba iônica.

A unidade **fonte de íons** é constituída de uma ampola de quartzo, no interior da qual é produzido um plasma. Quatro pequenas garrafas metálicas, contendo respectivamente os gases H_2 , D_2 , He e N_2 , pressurizados até ~ 300 psi ~ 20 bar, são acomodadas dentro do terminal de alta tensão. O gás de trabalho é

selecionado através de uma válvula comandada remotamente; ele flui para a ampola de quartzo onde é submetido a campos elétricos oscilantes na faixa de radiofrequência. Os íons positivos do plasma são inicialmente acelerados no plasma no interior da ampola até um canal extrator.

Os íons adentram então o **tubo acelerador**, cuja extremidade de saída está aterrada. As quatro fontes de tensão essenciais para a operação do acelerador estão indicadas na (Fig. 3.2). A fonte BEAM (de até +7,5 kV) cria a diferença de potencial que gera o campo elétrico extrator de íons no plasma; a fonte SOURCE FOCUS (de até +30 kV) cria as condições para focalizar o feixe na entrada do grande tubo acelerador; a fonte TUBE FOCUS (de até -40 kV) é usada para focalizar os íons que serão acelerados em uma fenda na entrada do ímã analisador; a fonte de alta tensão HV (até 4 MV) cria o campo de aceleração.

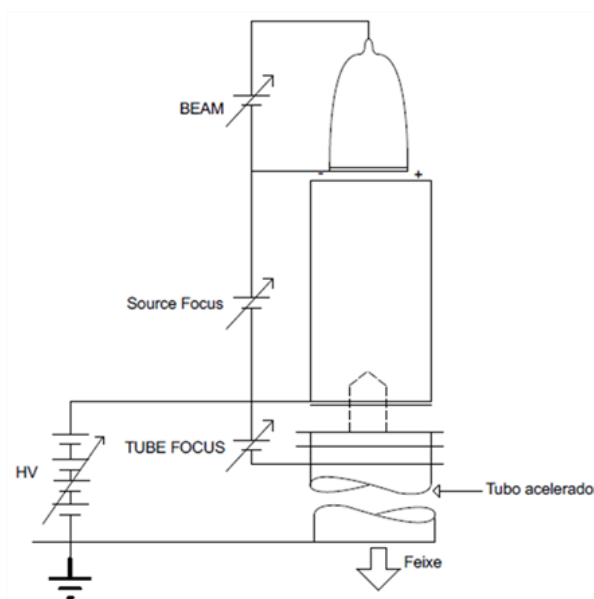


Fig. 3.2: Fontes de tensão usadas na operação do acelerador de íons.

O **terminal de alta tensão**, carregado eletrostaticamente até +4 MV por uma correia isolante, mantém um gradiente de potencial fixo dentro do tubo acelerador. No interior deste produz-se uma força elétrica que, aplicada aos íons, os acelera. No início do tubo acelerador há eletrodos adequadamente dispostos para gerar um campo de focalização. O tubo e o terminal de alta tensão localizam-se dentro de um tanque pressurizado com aproximadamente 14 bar (ou atm) de uma mistura super seca de N_2 e CO_2 , que atua como gás isolante.

O *ímã 90°* desvia o feixe da direção vertical para a horizontal, além de selecionar apenas o feixe com a massa e a energia desejadas. Na realidade o ímã é um filtro de momento linear $mv = \sqrt{2mE}$. O feixe passa por duas fendas antes e depois do ímã, paralelas ao campo magnético na região atravessada pelos íons, que são chamadas de fendas objeto e imagem, respectivamente; as fendas determinam o ângulo de divergência do feixe, assim como sua resolução em energia. Os dois eletrodos da fenda imagem regulam a estabilidade do feixe por meio de um circuito de realimentação que controla alta tensão HV. Isso se faz através da corrente de corona entre o terminal de alta tensão e a terra, que mantém fixa a carga total no terminal e, assim, a tensão HV. Após a análise pelo ímã de 90°, o feixe de íons passa pelo eixo de um duplo quadrupolo magnético para ajuste da óptica iônica. O feixe de íons é defletido a seguir pelo ímã direcionador (*switching magnet*) que, para o presente trabalho, corresponde a 15° à esquerda. A pressão é mantida em torno de 10^{-6} mbar, desde o tubo do acelerador até a válvula pneumática que separa a região de alto-vácuo e a de ultra alto vácuo. Esta válvula encontra-se entre uma bomba difusora, equipada com uma armadilha de nitrogênio líquido, e uma folha fina de carbono que é atravessada pelo feixe, ambas usadas para evitar contaminação de vapor de óleo (de bombas mecânicas e difusoras) na parte de ultra-alto-vácuo. Após a válvula pneumática há outro duplo quadrupolo magnético para ajuste óptico do feixe. Já no interior de uma sala com atmosfera controlada, um par de dipolos magnéticos é usado para: i) centralização vertical do feixe e ii) para varredura vertical do feixe sobre a amostra. O objetivo desta varredura é garantir que o feixe irradie uniformemente todo o alvo; para tanto, a corrente do dipolo magnético varia em forma de “dente de serra” com uma frequência de aproximadamente 1 Hz. A câmara UHV de análise encontra-se a 2,2 m do sistema de varredura.

3.3 Criogenia e câmara de análise

O criostato utilizado, modelo CCS-UHV/204, foi fabricado pela JANIS RESEARCH COMPANY. Seu funcionamento baseia-se no movimento de um pistão no interior de uma cabeça fria a dois estágios que impõe ciclos de expansão e compressão de hélio gasoso. O 1º estágio abaixa a temperatura a 80 K e o 2º

estágio permite variá-la na faixa de 10 - 350 K, estabilizada a 0,3 K. Na extremidade do 2º estágio há um dedo frio de cobre com um sensor térmico embutido e é nele que a amostra deve ser termicamente conectada. O corpo do criostato é preso à câmara de análise através de um flange de inox padrão CF150; um sistema apropriado permite a rotação da cabeça (e da amostra) em torno do eixo vertical que contém o centro da câmara. Como ilustra a Fig. 3.3, um tubo protetor de cobre preso ao 1º estágio recobre um tubo interior também de cobre, parcialmente folheado a ouro, conectado ao 2º estágio. Este tubo protetor envolve as peças do 2º estágio, blindando-as da radiação térmica das paredes da câmara que estão a 300 K. A grande seção transversal da barra que conecta o porta-amostra ao dedo frio garante grande condutividade térmica a ela.

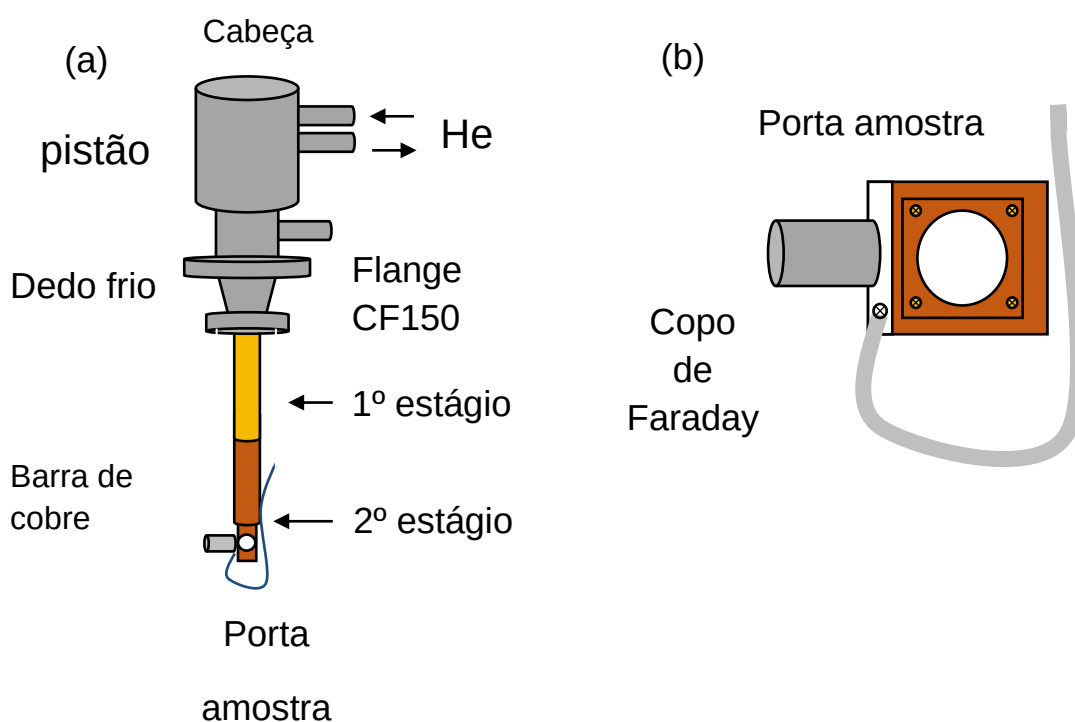


Fig. 3.3: Criostato (a) e porta-amostra (b).

O sensor térmico que é usado para o controle de temperatura está inserido na cabeça do criostato, longe da amostra. Porém, verificou-se em medidas preliminares com um segundo sensor preso ao porta-amostra que a condução térmica na barra de cobre é muito eficiente e é uma questão de tempo (~30 min) para que a amostra atinja uma temperatura muito próxima a da cabeça.

A amostra é preparada fora da câmara e depois fixada no porta-amostra. O resfriamento é feito pelo criostato até a temperatura desejada. O controle da temperatura no dedo frio é conseguido variando-se a potência térmica de um resistor elétrico em contato com ele. A partir da diferença de temperatura entre a desejada e a de um sensor no dedo frio, a tensão elétrica aplicada no resistor é fixada pelo controlador de temperatura, adequando o calor transferido do resistor para o 2º estágio do criostato.

O projeto de câmara de análise UHV para FTIR foi elaborado (Fig. 3.4), com base em similar existente no LNLS em Campinas, e enviado à MDC Vacuum Products para confecção. Sua principal característica é poder ser envolvida por um espectrômetro FTIR para medidas em tempo real de amostras durante a irradiação. O feixe de íons entra por uma porta frontal CF35. A entrada e a saída do feixe de infravermelho na câmara são possíveis graças a duas portas laterais, também com flanges CF35. Nelas, discos de ZnSe transparentes ao IR com 3 cm de diâmetro, fazem a vedação para vácuo.

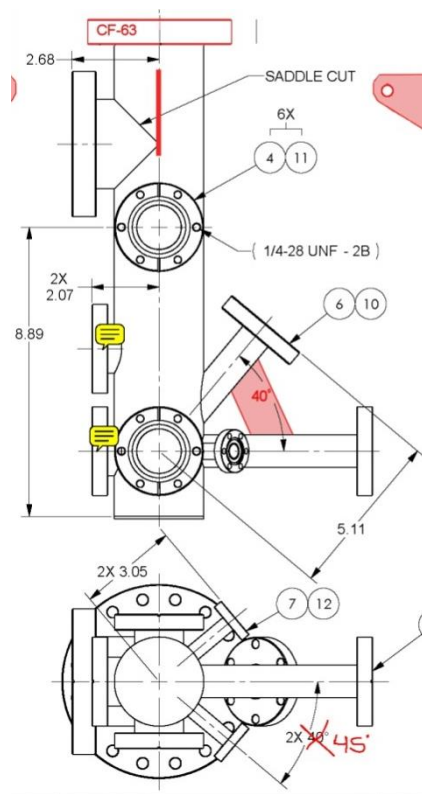


Fig. 3.4: Projeto de câmara de UHV utilizada.

Para irradiações a temperatura ambiente (sem o criostato), foi construído um porta-amostras para até três amostras. As amostras são colocadas sobre pastilhas circulares de KBr com 13,0 mm de diâmetro e com 1 a 2 mm de espessura. Para irradiações a temperaturas criogênicas utiliza-se um outro porta-amostra que comporta apenas uma amostra, Fig. 3.3 (b).

3.4 A medida da fluência do feixe de íons

O que se determina experimentalmente é o produto da seção de choque vezes a fluência do feixe, σF . Desta forma, se houver um erro sistemático na

medida de F , a determinação de σ fica automaticamente comprometida com o mesmo erro.

O método utilizado para o cálculo da fluência foi através da medida da carga depositada pelo feixe em um copo de Faraday polarizado positivamente para não deixar escapar elétrons secundários.

3.4.1 A emissão de elétrons secundários

Quando um feixe iônico de MeV atravessa uma folha (condutora ou isolante), elétrons secundários são emitidos em ambos os lados da folha. [26], [27] e [28]. O número médio de elétrons emitidos por projétil chama-se rendimento de emissão eletrônica secundária total (γ) e depende do material do alvo, do número atômico (Z) do projétil, da sua energia (E) e carga (q), da corrente do feixe e da emissão ocorrer na face de entrada (γ_B) ou de saída (γ_F) do feixe. Os valores típicos para retroemissão (γ_B), para um alvo de alumínio, correntes de dezenas de nA, são: $\gamma_B = 0,97$ para feixe de prótons de 1 MeV e $\gamma_B = 6,5$ para feixe de He^+ de 4 MeV. Estes valores mostram que se a medida da corrente do feixe no copo de Faraday não for bem feita, são esperados aumentos sistemáticos da corrente medida, da ordem de um fator 2 para o feixe de H^+ e de quase uma ordem de grandeza para os feixes de He^+ e N^+ .

Um procedimento eficiente para evitar a medida incorreta da fluência do feixe é através da captura dos elétrons emitidos pelo próprio alvo. Isso pode ser feito instalando-se um copo de Faraday longo (para reduzir o ângulo sólido de escape dos elétrons secundários) ou criando-se um campo elétrico que obrigue o retorno dos elétrons emitidos. O potencial a ser aplicado no alvo depende naturalmente da forma e dimensões do copo de Faraday. Para uma grade aterrada a 1 cm do alvo, foi mostrado que variações de tensões no alvo superiores a 50 V não mais modificavam γ_B . [26]

Nas medidas do presente trabalho, para se obter uma irradiação uniforme do alvo, uma varredura na direção vertical foi imposta ao feixe. Como as bobinas defletoras localizam-se a 2,20 m do alvo, e um colimador de 5,2 mm de diâmetro

foi colocado a 2,20 m das bobinas; uma área de $0,21 \text{ cm}^2$ foi irradiada na amostra. Esta área de $0,21 \text{ cm}^2$ pode ser medida com precisão uma vez que uma região azulada aparece no substrato de KBr irradiado pelo feixe. A corrente i_C coletada no colimador (isolado da terra) e a corrente i_A coletada no copo de Faraday preso no porta-amostra (também isolado da terra) foram medidas simultaneamente durante toda a irradiação e integradas. Para fazer as medidas de corrente corretamente, baterias de 75 V e de 103 V foram respectivamente colocadas em série nos cabos que ligam o colimador e o copo de Faraday à terra passando pelos nanoamperímetros correspondentes.

3.4.2 Procedimento para a medição da corrente na amostra

Se a amostra a ser irradiada fosse condutora, estivesse isolada da terra e estivesse suficientemente polarizada positivamente, as cargas nela depositadas pelo feixe poderiam ser medidas corretamente por um nanoamperímetro. Porém, a valina é isolante e para ser resfriada a 10 K foi colocada em contato térmico com o porta-amostra e este com o dedo frio (aterrado) do criostato. Então o alvo não é bom condutor nem está isolado da terra. Um método indireto de medida de carga teve que ser desenvolvido. O procedimento é relatado a seguir.

- 1- Um copo de Faraday, isolado eletricamente do porta-amostra, foi colocado ao lado da amostra (ver Fig. 3.3). Em um circuito em série, um cabo conecta o copo de Faraday a um dos passadores da câmara e, externamente a esta, à fonte de polarização DC, ao nanoamperímetro e finalmente a um eletrodo aterrado. Girando-se o criostato (e o porta-amostra nele solidário) de 90° , pode-se fazer incidir o feixe de íons no copo de Faraday ou na amostra. Isto significa que, uma vez girado o porta-amostra, um feixe com igual corrente de íons incidirá na amostra.
- 2- O feixe de íons, inicialmente colocado no copo de Faraday, é centrado, focalizado e colocado no modo varredura. A corrente i_A , devida aos íons nele depositados pelo feixe, é lida no nanoamperímetro A (alvo).
- 3- Nas condições acima, mede-se a corrente i_C depositada pelo feixe no colimador nanoamperímetro C (colimador) e determina-se a razão $K = i_A/i_C$.

Esta razão pode ser modificada alterando-se a amplitude da varredura: se K for muito pequeno, o tempo de irradiação aumentará muito (pois a corrente i_A será pequena) e se K for muito grande a precisão da medida na corrente no alvo diminui (pois i_C será pequena e sua medida imprecisa). A partir desse momento, os controles de transporte e focalização do feixe não devem ser mais modificados, do contrário o valor de K pode se alterar.

- 4- A amostra é colocada na posição de irradiação e a série de irradiações é feita. O feixe é interrompido por meio de uma válvula de linha que antecede as bobinas de varredura, para que as correntes i_C e i_A se anulem simultaneamente.
- 5- Terminada a irradiação, uma nova determinação de K é feita para verificar se houve modificação na óptica do feixe durante a exposição da amostra.
- 6- A fluência parcial é calculada medindo-se a carga depositada no colimador durante a irradiação até aquele momento e multiplicando-a por K . Valores típicos de K estão na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Razão K entre as correntes medidas no colimador (i_C) e no alvo (i_A) para os feixes H^+ , He^+ , N^+ e N^{++} . Frequência de varredura = 1 kHz.

Íon	Energia (MeV)	Tensão placas defletoras (V)	$K = i_A/i_C$	Corrente no alvo i_A (nA)
H^+	0,5	0,20	0,10	0,40
	1,0	0,46	0,35	0,70
	1,5	0,70	2,3	0,46
He^+	0,5	0,10	0,13	0,091
	1,0	0,20	0,47	0,24
	1,5	0,40	1,5	1,7
N^+	1,0	3,4	0,053	0,048
	1,5	4,4	0,055	0,028
N^{++}	1,5	3,5	0,2	0,060

3.5 Rotina experimental

A análise das amostras obedeceu ao seguinte procedimento:

- Adquirir um espectro IR do *background* utilizando-se uma pastilha de KBr puro, a 300 K;
- Colocar a amostra no porta-amostra do criostato e adquirir um espectro IR com a amostra à temperatura ambiente. Verificar se a espessura da amostra é adequada; se for, o procedimento prossegue.
- Abaixar a pressão da câmara até $< 10^{-6}$ mbar e, durante o bombeamento, adquirir um novo espectro IR para controle.
- Resfriar a amostra até a temperatura desejada e adquirir o espectro correspondente a fluência nula ($F = 0$). Este espectro é dito “de amostra não irradiada”; ele difere do obtido no passo anterior, pois as larguras das bandas afinam-se devido ao resfriamento da amostra.
- Fazer irradiações sucessivas interrompidas em fluências pré-determinadas e adquirir espectros IR após cada uma delas.
- Encerrar a irradiação quando a fluência final desejada for atingida (ou até que as moléculas precursoras / fragmentos sejam extintos).

Embora seja possível irradiar as amostras e adquirir os espectros com incidência de 45° sem interromper a irradiação, optou-se pela incidência normal em ambos os casos. Isso obriga que o porta-amostra seja girado 90° a cada vez (Fig. 3.5)

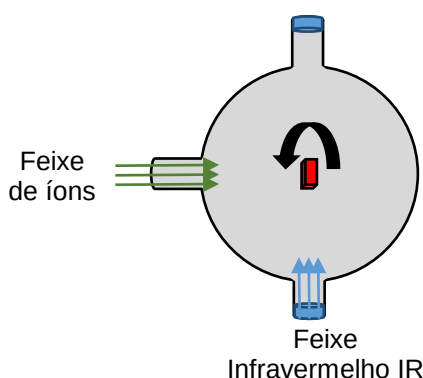


Fig. 3.5: Esquema do interior da câmara de análise.

3.6 Espectroscopia infravermelha de transmissão

3.6.1 Introdução à espectroscopia vibracional

Os espectros de infravermelho são obtidos a partir de absorções ópticas correspondentes às transições entre estados de energia vibracional quantizados. As

vibrações moleculares podem variar do movimento simples de dois átomos acoplados de uma molécula diatômica ao movimento muito mais complexo de cada átomo em uma molécula poliatômica. Moléculas com N átomos têm $3N$ graus de liberdade, três dos quais representam movimento translacional nos eixos x , y e z e três outros representam movimento rotacional em torno destes mesmos eixos. Em consequência, os graus de liberdade restantes fornecem o número de modos vibracionais, $3N - 6$, que é o número de modos que os átomos em uma molécula não linear podem vibrar.

Cada modo vibracional envolve deslocamentos aproximadamente harmônicos dos átomos de suas posições de equilíbrio; para cada modo, i , todos os átomos vibram a certa frequência característica, ν_i . A energia potencial $V(r)$, de um oscilador harmônico é mostrada pela linha tracejada na figura 3.6 como uma função da distância entre os átomos, r . Para qualquer modo vibracional no qual os átomos oscilam com movimento harmônico simples (obedecendo a lei de Hooke), os estados de energia vibracionais, V_{iv} , podem ser descritos pela equação:

$$V_{iv} = h \nu_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.1)$$

onde h é a constante de Planck, ν_i é a frequência fundamental do modo particular, e n_i é o número quântico vibracional do i -ésimo modo ($n_i = 0, 1, 2, \dots$).

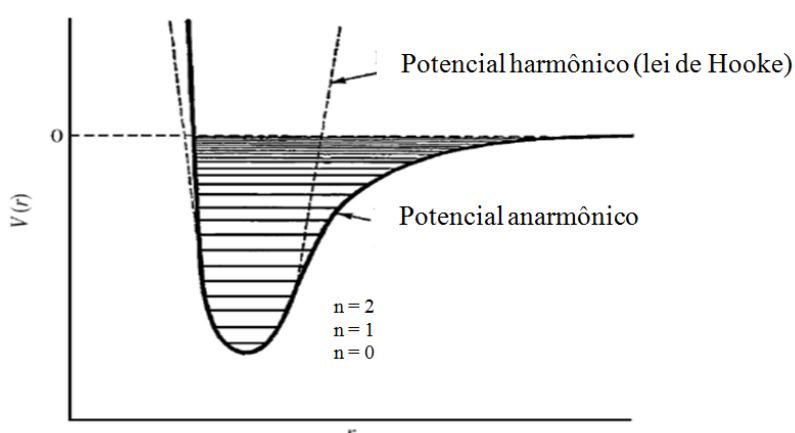


Fig. 3.6: Energia potencial de uma molécula diatômica como função do deslocamento atômico durante a vibração para um oscilador harmônico (linha tracejada) e um oscilador anarmônico (linha sólida). [29]

A diferença de energia para transições entre o estado fundamental ($n_i = 0$) e o primeiro estado excitado ($n_i = 1$) da maioria dos modos vibracionais corresponde à energia de radiação no espectro de infravermelho médio (400 a 4000 cm^{-1}). [29]

Para muitos modos de vibração, poucos átomos têm grandes deslocamentos e o resto da molécula é praticamente estacionária. A frequência de tais modos é característica de grupos funcionais específicos nos quais o movimento é localizado e é minimamente afetado pela natureza dos outros átomos na molécula. Assim, a observação de bandas características em certa região do espectro é normalmente indicativa de um grupo funcional específico da molécula. Esse fato é particularmente importante para moléculas como a valina: vibrações de fragmentos moleculares têm frequências muito próximas de frequências da molécula precursora, o que faz com que bandas IR das moléculas filhas cresçam quase na mesma posição de bandas da precursora, dificultando sua identificação e complicando tanto a observação da fragmentação da valina quanto da produção dos fragmentos.

Uma maneira de analisar esta ambiguidade é procurar por outras bandas moleculares em que esta coincidência não ocorra. Em geral, diferentes espécies moleculares têm conjuntos de modos vibracionais diferentes, com a exceção dos enantiômeros. Assim, o espectro IR completo de uma dada molécula é único e pode ser usado para identificá-la.

3.6.2 Espectroscopia por transformada de Fourier

A espectroscopia infravermelha fundamenta-se na interação da luz infravermelha com a matéria, uma vez que níveis energéticos moleculares são populados por transições vibracionais frequências típicas no infravermelho. Trata-se de uma técnica restrita às moléculas com momento de dipolo não nulo ou que possam gerá-lo seja a partir da própria radiação infravermelha, e até mesmo a partir da interação com moléculas vizinhas. Os níveis vibracionais (equação 3.1) podem ser descritos de maneira simplificada através da aproximação de um

oscilador harmônico quântico. A absorção óptica é ressonante, isto é, para que a luz seja absorvida a molécula precisa receber radiação com a mesma energia (frequência) de uma das transições entre estados correspondentes às vibrações naturais.

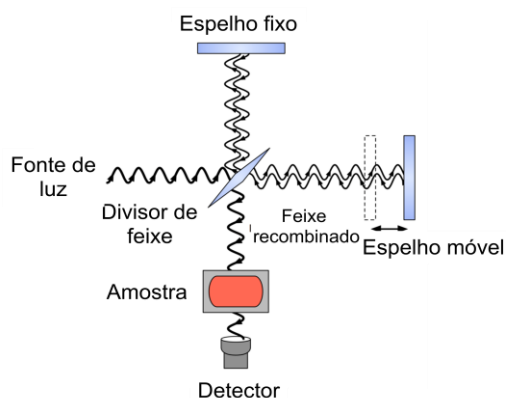


Fig. 3.7: Representação de um interferômetro utilizado na aquisição de espectros IR.

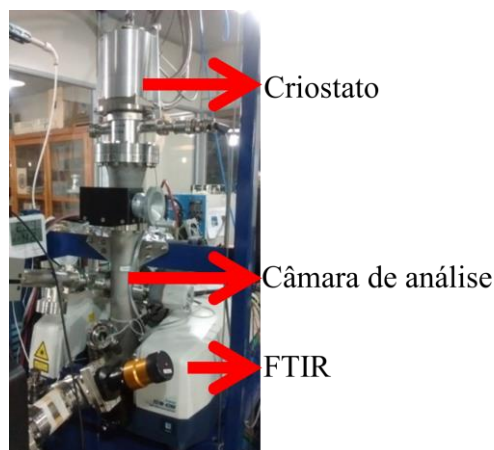


Fig. 3.8: Espectrômetro FTIR – Jasco, modelo 4200 – acoplado à câmara de análise.

Para o estudo dos efeitos da radiação sobre as amostras analisadas neste trabalho, utilizou-se um espectrômetro infravermelho FTIR (*Fourier Transform InfraRed*), fig. 3.8, em modo de transmissão.

Num interferômetro de Michelson adaptado para FTIR, a luz de uma fonte infravermelha policromática é colimada e direcionada a um divisor de feixe, como mostrado na Fig. 3.7. De maneira ideal, metade da luz deve ser refletida em direção ao espelho fixo e metade transmitida em direção ao espelho que se move. A luz é refletida pelos dois espelhos (fixo e móvel) e retorna ao divisor de feixe. Uma vez recombinado, o feixe é focalizado na amostra e, após atravessá-la, é novamente focalizado no detector. Um interferograma é obtido pela variação da diferença de caminho óptico entre os dois braços do interferômetro e pela gravação de sinal do detector para vários valores dessa diferença.

Se a fonte de luz do espectrômetro se estende por uma faixa de frequências, o padrão de interferência será uma integral de cossenos. Como um dos espelhos se move, o padrão obtido é a soma de uma coleção de padrões de interferência monocromáticos - este é o interferograma e sua transformada de Fourier é o espectro. Se o interferograma é medido pela gravação do padrão de

uma dada fonte como uma função da diferença de caminho (translação do espelho), então a operação matemática transformada de Fourier produzirá o espectro. [30]

Dito de outra forma, para cada posição do espelho móvel, a radiação que atinge o detector é uma soma de componentes de amplitudes e frequências diferentes, e para cada frequência existe uma diferença de fase distinta causando um estado diferente de interferência. Este é o interferograma, ou o padrão de interferência – uma soma de ondas senoidais com amplitudes diferentes. A transformada de Fourier do interferograma é o espectro. [30]

3.6.3 A força da banda : *A-value*

Um dos principais objetivos da técnica de espectroscopia infravermelha é relacionar a absorbância óptica com a quantidade de material no caminho óptico da radiação. Isso se faz através da Lei de Beer (também conhecida por Lei de Beer-Lambert) [31]. Para o presente contexto e conforme discutido no Apêndice 1, Seção A1.2.3, é adequado escrevê-la sob a forma:

$$N(F) = (\ln 10) \frac{S(F)}{A_v(F)} \quad A20$$

onde N é a densidade colunar (número de moléculas dentro de uma coluna da amostra com área transversal unitária), S é a absorbância integrada sobre toda a largura da banda de absorção (é a área do pico no espectro IR) e A_v é um parâmetro que depende da banda vibracional da molécula e do meio químico ou cristalino em que a molécula se encontra na amostra. A_v chama-se força da banda (*band strength*) ou mais simplesmente *A-value*. A variável F é a fluência do feixe na amostra, isto é, o número de projéteis que a impactaram por área unitária até o momento da aquisição do espectro IR. Durante a irradiação, $S(F)$ altera-se porque $N(F)$ varia devido ao *sputtering* e às reações químicas, ou porque os dipolos elétricos moleculares variam devido à: i) compactação do material (mudança de porosidade), ii) mudança de fase (mudança de estado cristalino) e iii) variação de abundâncias das espécies químicas vizinhas à molécula que absorve a radiação.

O conhecimento do *A-value* é fundamental para que a espectroscopia óptica possa ser usada na determinação de seções de choque e do rendimento de *sputtering*. Alguns métodos são empregados para a sua determinação, que consiste basicamente em obter a razão entre a absorbância e um valor obtido pela medida da espessura (como interferometria ou perfilometria) ou da massa (como pesagem por balança de quartzo) da amostra. Em geral, considera-se que a amostra é porosa na sua confecção; logo seu *A-value*, A_v^p , corresponde a um estado poroso. A estrutura cristalográfica da amostra irradiada tende assintoticamente para um estado de equilíbrio cristalino/policristalino/poroso cujo *A-value* é A_v^{eq} . Assim, com o aumento da fluência, o *A-value* $A(F)$ do material tem como valor inicial $A_v(F=0) = A_v^p$ e tende para $A_v(F \rightarrow \infty) = A_v^{eq}$, segundo a expressão empírica A22 no apêndice I.

Neste trabalho, o A_v de cada banda da valina (não existentes na literatura) foi determinado através de perfilometria. A espessura de um filme de valina feito por deposição a vácuo sobre ZnSe foi medida, encontrando-se o valor $\ell = 18,7 \mu\text{m} \pm 1$. Considerando que $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ moléculas/mol, que a molécula grama da valina é $M = 117,15$ g/mol e que sua massa específica é $\rho = 1,32$ g/cm³ [19], calcula-se a densidade colunar do filme:

$$N_0 = \frac{\rho N_A}{M} \ell \approx 1,3 \cdot 10^{19} \text{ moléculas/cm}^2$$

Medindo-se a absorbância da banda referência a 949 cm^{-1} , banda isolada e em região sem fragmentos da valina, e aplicando-se a Lei de Beer para ela, encontra-se $A_v^{p(949)} \approx 0,11 \times 10^{-18} \pm 0,1$ cm/molec.

3.6.4 Medida da seção de choque e do rendimento de sputtering por FTIR

Uma vez feita a transformação de absorbância S para densidade colunar N como mostrado na Seção anterior, pode-se medir a taxa de aparecimento/desaparecimento dN de espécies moleculares na amostra para uma dada variação de fluência dF . A taxa dN/dF depende de três contribuições:

- i) moléculas precursoras (aquelas presentes na amostra não irradiada) que se fragmentaram, formando ou não outras moléculas; esta taxa deve ser proporcional ao número total de moléculas na coluna e o coeficiente de proporcionalidade é a seção de choque de dissociação ou de destruição, σ_d .
- ii) moléculas filhas que se recombinaem formando a molécula precursora; este coeficiente de proporcionalidade chama-se seção de choque de formação, σ_f .
- iii) moléculas precursoras, fragmentadas ou não, que são ejetadas da amostra. Este processo se chama pulverização (*sputtering*) e o número médio de moléculas ejetadas por impacto se chama rendimento de pulverização (*sputtering yield*), Y_0 .

A descrição destes três processos deve ser feita para cada espécie química i presente na amostra, o que gera um sistema de i equações diferenciais:

$$\frac{dN_i}{dF} = -\sigma_{d,i} N_i + \sum_{k \neq i} \sigma_{f,ki} N_k - Y_i$$

Soluções deste sistema para casos particulares e relevantes são discutidas no Apêndice 1.

3.6.5 Poder de freamento eletrônico

A taxa de deposição média da energia cinética do projétil ao longo de seu traço no interior de um material é denominada poder de freamento (*stopping power*, S). No caso de projéteis leves com energia de MeV (feixes usados neste trabalho), esta energia é transferida majoritariamente aos elétrons do alvo, daí o nome de *stopping power* eletrônico, S_e .

Os dois programas mais usados para o cálculo do *stopping power* eletrônico são o SRIM [32] e o CasP [33]. No Apêndice 3 são apresentadas as previsões do CasP para a valina, calculadas a partir das colisões atômicas de certos feixes com os átomos de H, C, N e O. O interesse em comparar a evolução das seções de choque e rendimentos de sputtering com S_e e não com a energia dos

projéteis é que, nos processos de colisão, a energia transferida ao alvo é considerada mais relevante do que a energia cinética do projétil. Um modelo de aquecimento térmico do traço, baseado no *stopping power* é sucintamente descrito no Apêndice 2.

3.7 Preparo de amostras

Os aminoácidos L-valina e D-valina estudados foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich, com pureza > 98%, todas as amostras deles foram fornecidas na forma de pó e de escamas finas, respectivamente, e preparadas sobre substrato de KBr para análise por espectroscopia infravermelha.

3.7.1 Preparo de substrato

As pastilhas de brometo de potássio, KBr, são muito convenientes, por duas razões: i) são transparentes à radiação infravermelha, ou seja não absorvem no infravermelho médio (MIR), conseqüentemente, todas as bandas observadas no espectro são devidas à amostra nelas depositadas; ii) são de fácil manuseio.

O procedimento para preparar substrato consiste em:

- Secar o sal de KBr em estufa, a 120 °C por 20 minutos, (KBr é muito higroscópico);
- Compactar em uma prensa hidráulica o sal seco, utilizando um empastilhador (Perkin Elmer). A pastilha resultante, de 13 mm de diâmetro e espessura usual entre 1 e 2 mm é transparente e homogênea porque o KBr se funde sob pressão.

Alguns testes foram feitos para avaliar o conteúdo de água do substrato e otimizar a qualidade das pastilhas produzidas.

Prensagem. Utilizando aproximadamente a mesma quantidade de material, foram prensadas 4 pastilhas de KBr com 153, 305, 458 e 611 kgf/cm². O resultado é mostrado na Fig. 3.9:

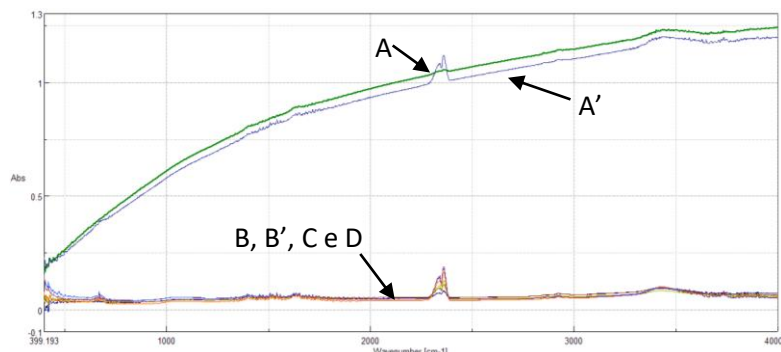


Fig. 3.9: KBr puro prensado com quatro valores de pressão diferentes: A e A' = 153 kgf/cm²; B e B' = 305 kgf/cm²; C = 458 kgf/cm²; D = 611 kgf/cm².

Os espectros A' e B' são referentes às mesmas prensagens de 153 e 305 kgf/cm², mas cerca de duas horas depois, para verificar a absorção de água e CO₂ do ambiente. Nota-se que, exceto para a pastilha de 153 kgf/cm², o espectro de KBr não varia muito se prensado com 305, 458 ou 611 kgf/cm² – o aumento de CO₂, nada tem a ver com a qualidade das pastilhas, mas sim com a entrada de pessoas na sala do espectrômetro. A conclusão deste teste é que a prensagem deve ser feita com, no mínimo, 300 kgf/cm², por mais de um minuto.



Fig. 3.10: Aerógrafo.

Conteúdo de água. Com o auxílio de um aerógrafo mostrado na Fig. 3.10, 1 ml de água foi borrifado sobre as pastilhas de 458 e 611 kgf/cm², que por sua vez estavam sobre uma placa quente a 200 °C, durante 5 minutos. Os espectros resultantes são os seguintes:

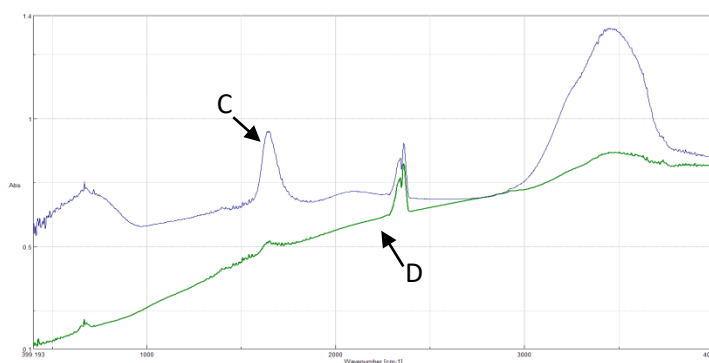


Fig. 3.11: Duas pastilhas diferentes de KBr (458 e 611 kgf/cm²) expostas a água e, em seguida, aquecidas para remoção da mesma.

A figura 3.11 mostra que a pressão aplicada na prensa é um fator importante, pois a pastilha fabricada a 611 kgf/cm² (espectro D, verde) ficou compactada de tal forma que absorveu menos água e/ou liberou mais facilmente a água absorvida.

A pastilha de 611 kgf/cm² não tem picos de água tão evidentes quanto a de 458 kgf/cm². Contudo, percebe-se, que após a deposição de água, o fundo subiu consideravelmente. Uma pastilha de KBr + D-valina (exposta a água como o KBr da figura 3.11) foi colocada em uma estufa, 120 °C, por quase 24 horas, fornecendo o espectro da figura 3.12.

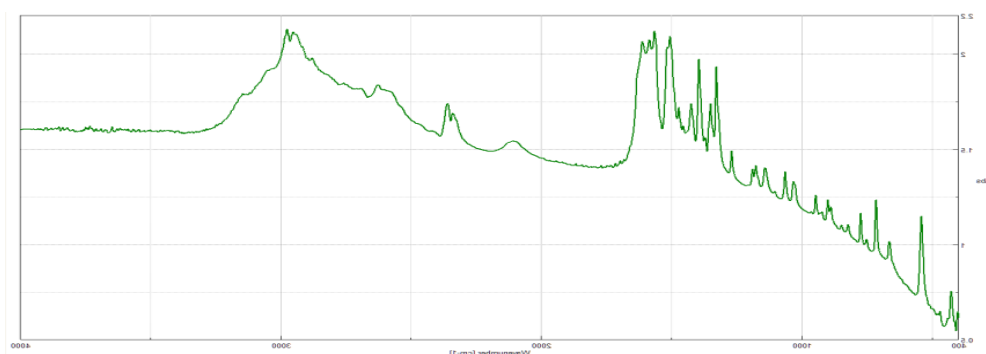


Fig. 3.12: D-valina + H₂O depositados sobre KBr e aquecidos a 120 °C por 24 horas.

A inexistência da banda mais intensa (3240 cm⁻¹) indica ausência de água nesta amostra, mas o fundo ainda continua muito alto. Por essa razão, essa mesma amostra foi reprensada com 611 kgf/cm², obtendo-se:

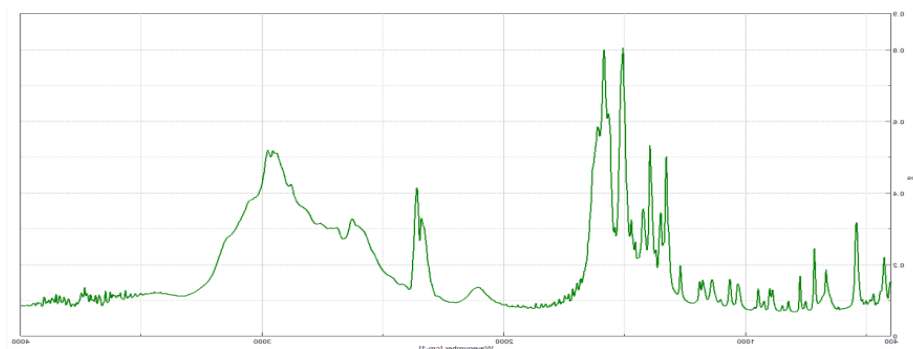


Fig. 3.13: D-Valina reprensada com 611 kgf/cm².

O fundo problemático desapareceu. Aparentemente, a água absorvida pelo KBr deixa-o desordenado e opaco, de forma que o feixe infravermelho é mais absorvido em parte do espectro. Quando essa mesma pastilha é prensada novamente, Fig. 3.13, o material se rearranja voltando a ficar transparente à irradiação infravermelha.

As conclusões destes testes são que quanto maior o valor da pressão aplicada na fabricação do substrato melhor é a pastilha obtida, pois a compactação é tal que absorve menos as contaminações, principalmente de água; e que em casos em que a pastilha de substrato foi contaminada com água é possível recuperar o espectro sem contaminação aquecendo e reprensando a amostra.

3.7.1.1 Variação de fundo devido à irradiação

As figuras 3.14 (a) e (b) representam, respectivamente, os espectros do substrato (KBr puro) antes e depois da irradiação por um feixe de 1,5 MeV de prótons, 10 K e $p \approx 10^{-8}$ mbar.

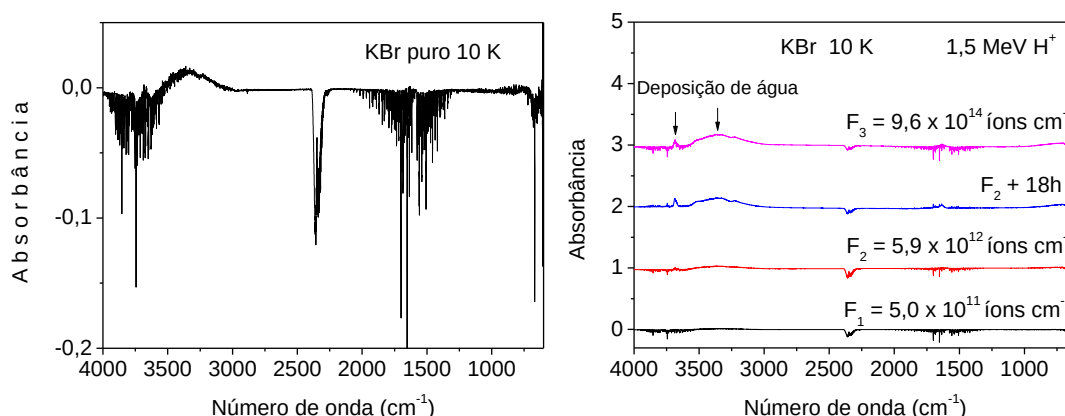


Fig. 3.14: KBr puro, 10 K, irradiado com feixe de 1,5 MeV de H⁺. (a) Espectro com fluência nula. (b) Quatro espectros adquiridos após irradiação do KBr a diferentes fluências.

A banda de grande absorvância que se destaca na figura 3.14 (b) é devida à deposição de água. Ampliando essa região:

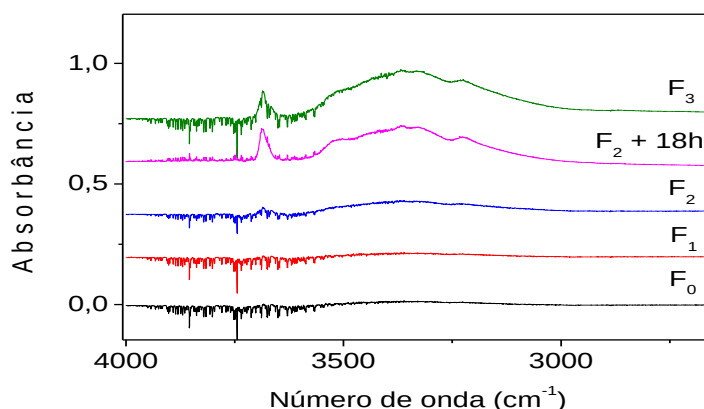


Fig. 3.15: Espectros de KBr irradiado com feixe de 1,5 MeV de H⁺. Zoom na região de maior absorção de água (4000 – 3250 cm⁻¹).

O conjunto das bandas largas ($\approx 3608\text{--}2929\text{ cm}^{-1}$) corresponde a vibrações de estiramento (*stretching*) da água, Fig. 3.15. Enquanto que a banda mais fina, à esquerda, ($\approx 3720\text{--}3619\text{ cm}^{-1}$) é produzida por ligações O-H que balançam na superfície (*free OH stretch dangling bonds*). A região muito ruidosa, de baixo número de onda, dos espectros irradiados ($\approx 1640\text{ cm}^{-1}$), Fig. 3.14, também corresponde à absorção de água. Comparando os espectros obtém-se a taxa de absorção de água, com valores apresentados na tabela 3.2.

$$\gamma = \frac{\Delta S}{\Delta t}$$

Tabela 3.2: Taxa de absorção de água depositada no KBr.

Comparação entre espectros	Fluência (íons/cm ²)	Área (S) (3594-2983 cm ⁻¹)	ΔS	Δt (t ₀ = 0) (h)	γ (un. área/h)
4	0	2,72	2,72	0	-
7 – 4	5,91E+12	16,8	14,1	5,3	2,66
8 – 4	5,91E+12	44,8	42,1	24	1,75
16 – 4	9,59E+14	59,4	56,7	28	2,02
5 – 7	5,91E+12	16,8	9,52	4,8	1,98
				$\gamma_{\text{médio}} = 2,10$	

Os dados da tabela 3.2 mostram uma deposição média ($\gamma_{\text{médio}}$) de água sobre o substrato de KBr. Este teste demonstra que o feixe iônico não modifica o substrato. As modificações ocorridas, provenientes de contaminação (deposição de água), são devidas ao tempo de exposição do substrato a ambiente úmido; apesar de o substrato estar em vácuo e em sala com umidade controlada, a quantidade de água adsorvida pelo KBr não é nula.

Essa conclusão é justificável. Ao se comparar os espectros 'F₂' e 'F₂ + 18h' na Fig. 3.15 - onde o segundo espectro diz respeito à mesma fluência F₂, mas adquirido 18 horas depois, ou seja, não havia feixe de íons neste intervalo - a banda de água cresceu. Logo, como não houve outras modificações no espectro, além do aumento da quantidade de água, constata-se que o feixe não altera o espectro infravermelho do substrato.

3.7.2 Amostras preparadas por prensagem

Com o substrato pronto, deseja-se depositar a amostra a ser irradiada sobre sua superfície. O primeiro método que foi utilizado para fazer essa deposição foi por meio de uma prensa hidráulica.

O procedimento é parecido ao descrito na seção 3.7.1, mas com algumas diferenças sutis:

- Secar o sal de KBr em estufa, a 120 °C por 20 minutos;
- Compactar em uma prensa hidráulica o sal seco, utilizando um empastilhador, $p \approx 305 \text{ kgf/cm}^2$;
- Preparar uma mistura (>100:1) de KBr + valina (a valina pura não permanece fixa sobre o substrato);
- Compactar a mistura em prensa hidráulica com pressão de $\approx 611 \text{ kgf/cm}^2$.

O resultado deste método de preparo é esquematizado na Fig. 3.16 e o espectro correspondente é mostrado em 3.17.



Fig. 3.16: Esquema de amostra de valina preparada em prensa hidráulica. A região superficial a ser irradiada é uma mistura de valina e KBr.

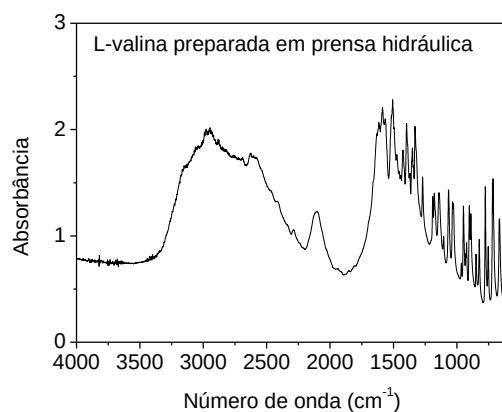


Fig. 3.17: Mistura de L-valina + KBr preparada em prensa hidráulica.

3.7.3 Amostras preparadas em solução (*spray*)

O segundo método de preparo de amostras foi implementado da seguinte maneira:

- Diluir a valina em água, solução de valina com concentração de aproximadamente 0,054 g/ml;
- Posicionar a pastilha de KBr sobre uma placa quente a 200 ° C;
- Borrifar a solução de valina sobre o KBr utilizando um aerógrafo, Fig. 3.10;
- Esperar a evaporação da água, feita pela placa aquecida, obtendo-se assim um filme superficial de valina pura sobre KBr.

A Fig. 3.18 é um espectro resultante do preparo de amostras utilizando este método com *spray* de valina.

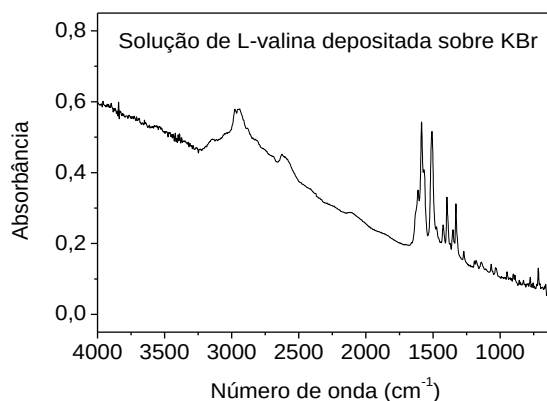


Fig. 3.18: L-valina preparada em solução e borrifada sobre substrato de KBr.

3.7.4 Deposição em vácuo e controle de amostras

Como terceiro método, as amostras foram depositadas no sistema evaporador mostrado na Fig. 3.19. O procedimento consiste em:

- Posicionar as pastilhas de KBr (preparadas segundo 3.7.1) sobre um suporte, Fig. 3.19 (c);
- Inserir o pó de valina na barquinha de Molibdênio, Fig. 3.19 (b);
- Fechar a campânula e evacuar o sistema até $p \approx 10^{-6}$ mbar;
- Sublimar a valina sobre as pastilhas de substrato.

Em vácuo de $\sim 10^{-6}$ mbar, a barquinha de molibdênio é conectada a dois eletrodos para que seja aquecida ao ser atravessada por uma corrente em torno de 5 ampères. A amostra nela contida sublima e se deposita no substrato. Para as amostras deste trabalho, o tempo típico de deposição foi de 20 minutos. A quantidade de material depositada é controlada por uma balança de quartzo que mede a espessura do filme depositado.

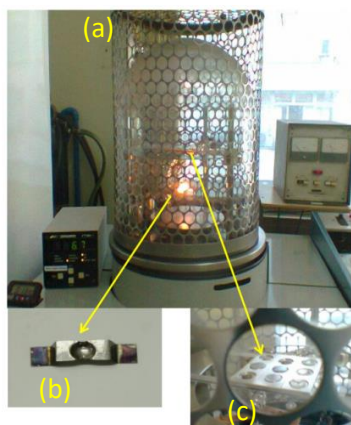


Fig. 3.19: Sistema em que é feita a deposição em vácuo: (a) Campânula de evaporação; (b) Barquinha de Mo – suporte para a amostra a ser depositada; (c) Suporte para as pastilhas de KBr.[34]

Após cada sessão de evaporação é feito um controle FTIR das amostras, para verificar se o espectro corresponde a um filme muito fino ou tão grosso que faça o espectro saturar, como os exemplos da figura 3.20:

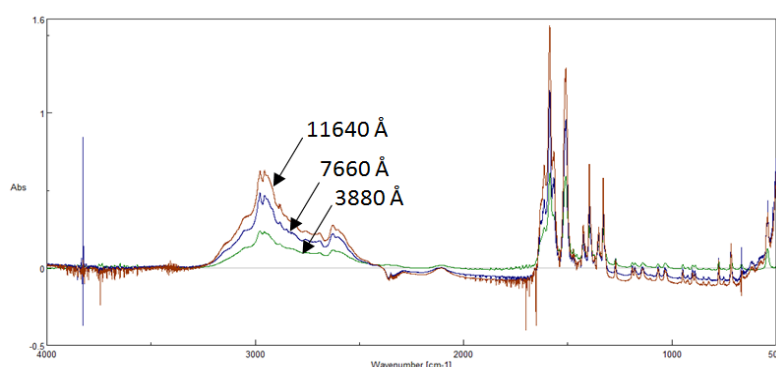


Fig. 3.20: Espectros IR de L-Valina depositada sobre KBr – três espessuras diferentes.

Por motivos práticos (visualização de moléculas filhas durante a irradiação), as amostras padrão foram escolhidas com espessura de 11.640 angstroms, $\approx 1,2 \mu\text{m}$.

A seguir, algumas imagens feitas em microscópio óptico para uma amostra pré e pós-processada por um feixe de He^+ de 1,5 MeV. As estruturas granulares nas imagens não irradiadas – 3.21 (a), (c), (e), (h) e (j) – são da valina e o fundo claro é o substrato de KBr.

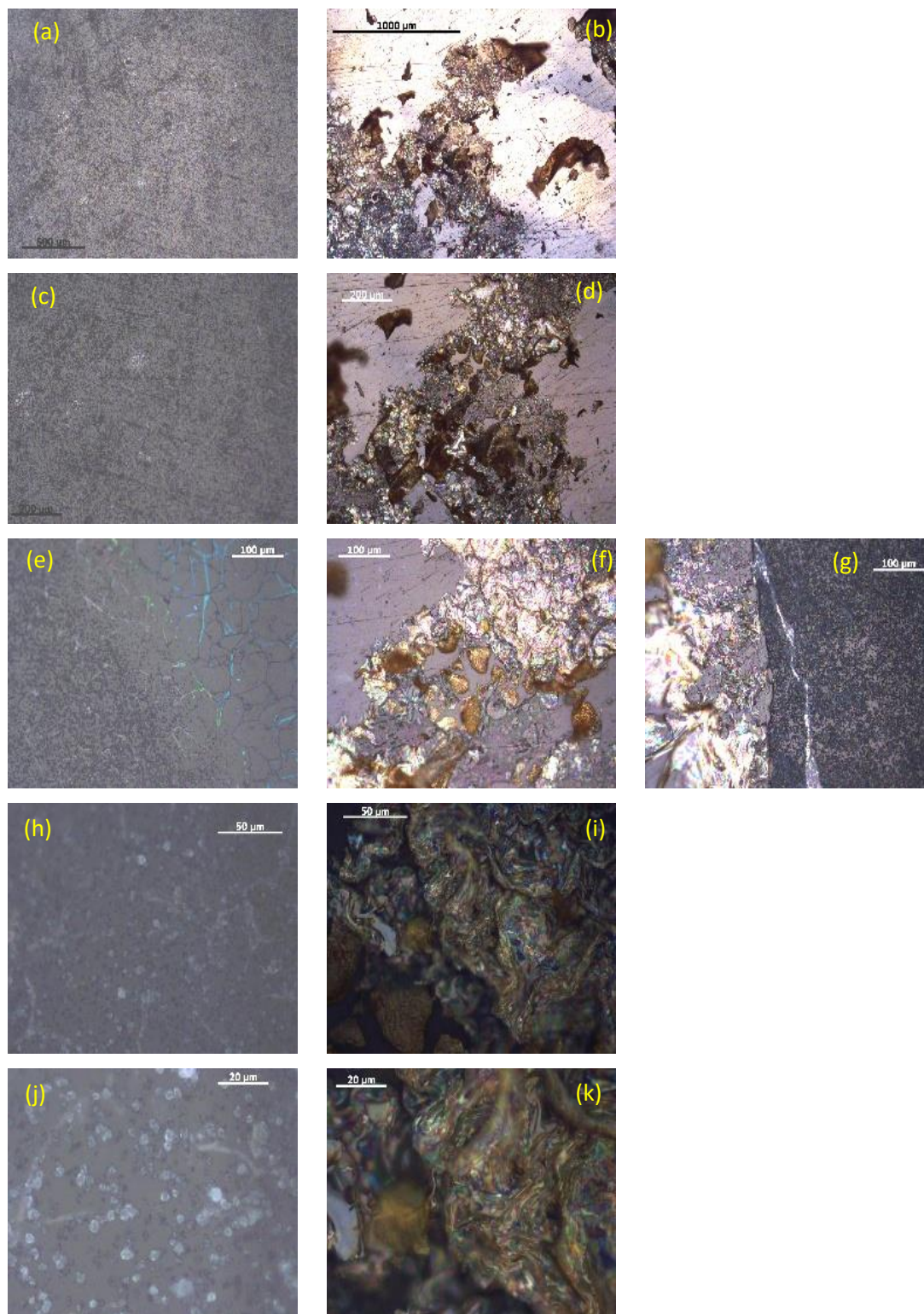


Fig. 3.21: L-Valina observada em um microscópio óptico: (a) Virgem - Imagem ampliada 5x; (b)

Irradiada – ampliada 5x; (c) Virgem – ampliada 10x; (d) – Irradiada – ampliada 10x; (e) Virgem – interface Valina/KBr ampliada 20x; (f) Irradiada – centro ampliado 20x; (g) Irradiada – interface irradiação/área virgem ampliada 20x; (h) Virgem – ampliada 50x; (i) Irradiada – ampliada 50x; (j) Virgem – ampliada 100x; (k) Irradiada – ampliada 100x.

Todas as imagens foram produzidas na parte central do alvo, virgem ou irradiado, exceto as figuras 3.21 (e) e (g). Para a figura 3.21 (e) o espécime estava posicionado para visualização da borda da valina depositada e o substrato. Este desnível originou-se pelo suporte das pastilhas de KBr no evaporador, Fig. 3.19 (c) – o suporte funcionou como uma máscara para a deposição. Já a figura 3.21 (g) mostra a fronteira entre o centro irradiado e a região periférica que permaneceu inalterada, neste caso a máscara foi devida a um colimador que limitava a área de ação do feixe.

A amostra depositada não é um filme uniforme como esperado, mas sim bem granuloso. A olho nu é possível identificar onde a valina está depositada, mas não esta estrutura de grãos que já é percebida na primeira ampliação com o microscópio, fig. 3.21 (a). Na figura 3.21 (j) é bem visível que a deposição formou vários aglomerados de valina como se fossem ilhas isoladas e não uma película uniforme.

No pós-irradiação – fig. 3.21 (b), (d), (f), (g), (i) e (k) –duas características principais devem ser observadas : algumas regiões estão praticamente limpas, sem vestígio do aminoácido e com o substrato totalmente exposto; e algumas regiões possuem um resíduo colorido da valina. O primeiro aspecto é atribuído ao *sputtering*, dessorção do material, e o segundo é a formação de *tholins*, que será discutida na seção 4.1.3.1.

Capítulo 4 Resultados experimentais e discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da variação de parâmetros dos experimentos realizados: o α -aminoácido irradiado, o método de preparo de amostras, a espessura da amostra, a temperatura da amostra, a energia do feixe e o tipo de íon do feixe.

4.1 Espectros e absorbâncias IR

Cada amostra foi submetida a certas configurações experimentais específicas, a fim de se obter alguns resultados de interesse. Nesta seção são expostos os espectros FTIR para cada uma das condições. Nos experimentos realizados neste trabalho, a análise das amostras foi feita com um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier, Jasco - modelo FTIR 4200, na faixa do infravermelho médio (4000 – 400 cm^{-1}). Para as medidas de *background* e aquisição de espectros da valina os seguintes parâmetros foram definidos como padrão: Resolução de 1,0 cm^{-1} ; Número de scans igual a 112; abertura do colimador IR de 3,5 mm; velocidade de escaneamento de 2 mm/s.

4.1.1 Influência do preparo de amostras

Os métodos de preparo de amostras são analisados, bem como a influência de cada método no espectro de infravermelho. É importante assinalar que os substratos de todas as amostras utilizadas foram fabricados da mesma maneira, conforme descrito na seção 3.7.1.

As três técnicas utilizadas foram: i) prensagem em prensa hidráulica, ii) deposição por *spray* e iii) deposição em vácuo. As figuras 4.1, 4.2 e 4.3 são, respectivamente, espectros IR obtidos com os três procedimentos – em todos os casos a amostra encontrava-se a 300 K; são apresentados nas figuras (a) os espectros como foram obtidos, nas figuras 4.1 e 4.2 (b) como eles ficam após a

subtração de uma linha de base e na figura 4.3 (b) o espectro após a subtração da banda de CO₂ gasoso proveniente de contaminação externa à câmara.

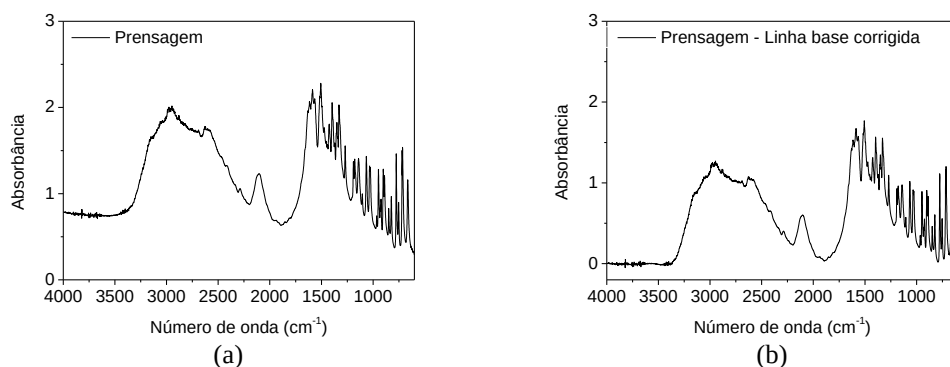


Fig. 4.1: Valina prensada sobre substrato de KBr. (a) Espectro original; (b) Espectro com correção na linha de base.

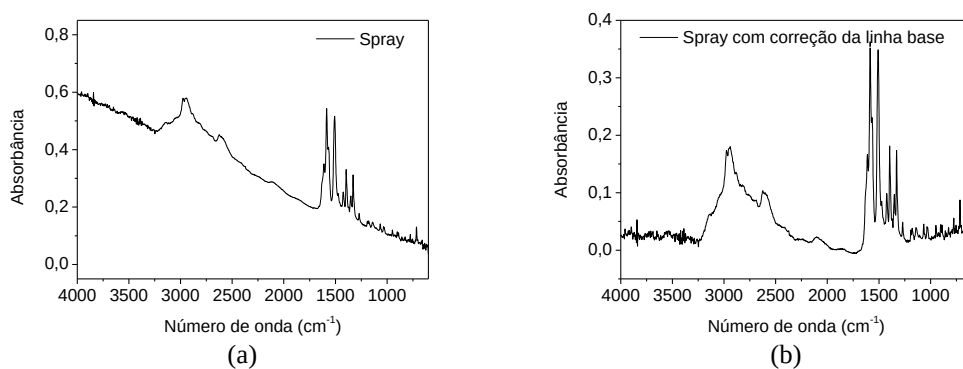


Fig. 4.2: Valina borrifada sobre substrato de KBr. (a) Espectro original; (b) Espectro com correção na linha de base.

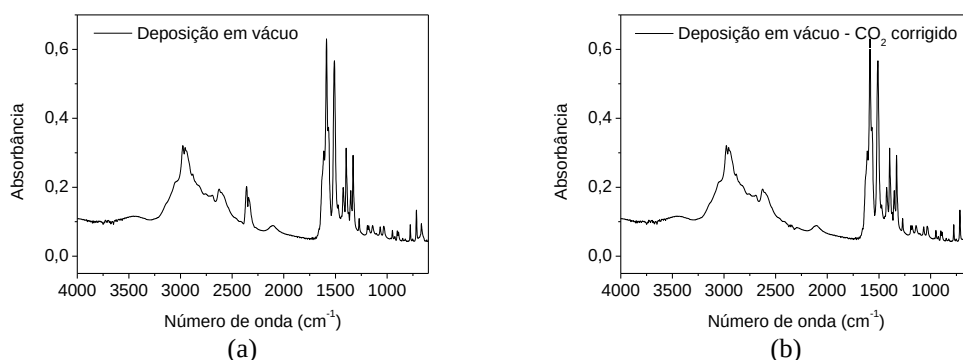


Fig. 4.3: Valina sublimada, em vácuo, e depositada sobre substrato de KBr. (a) Espectro original; (b) Espectro com correção de CO₂ contaminante; não houve correção na linha de base.

Observações relevantes sobre os espectros são:

i) A figura 4.1 (a) mostra um espectro de L-valina preparada em uma prensa hidráulica, descrição em 3.7.2. Percebe-se que, neste método, as bandas não são tão bem resolvidas quanto nos outros dois; a má resolução é possivelmente devida à quantidade de material, que nesse caso foi quase uma ordem de grandeza maior do que a das outras técnicas. Esse procedimento apresenta dois problemas graves: a) como assinalado na seção 3.7.1, o KBr funde ao ser prensado e não há como garantir que a valina fique sobre a superfície do substrato; portanto, se ela adentrar no substrato durante a prensagem mais que a penetração do feixe, a irradiação nunca processará a amostra completamente; b) o controle da quantidade de material da amostra neste método é mais difícil quando comparado às deposições por spray ou por sublimação do sólido em vácuo.

ii) No segundo método, descrito na seção 3.7.3 - figuras 4.2 (a) e (b) – observa-se que o KBr, depois de molhado pela solução do spray, tem seu fundo levantado na região com altos números de onda (lado esquerdo do espectro), mesmo após aquecimento para eliminação de água. Isso se deve à desorganização das moléculas de KBr após sua exposição a um meio aquoso. Ao ser prensado novamente o fundo problemático desaparece (como mostrado na seção 3.7.1 – ver figuras 3.12 e 3.13), ou seja, as moléculas se reorganizam. Contudo, reprensar a amostra não é uma tarefa simples, porque a manipulação da amostra torna-se excessiva (é preciso lixar as bordas da amostra para que ela se acomode novamente no empastilhador e esse processo é uma grande fonte de contaminação). Além do mais, a reprensagem e, conseqüentemente a fusão do KBr, implica de novo na dúvida sobre a posição superficial da valina.

iii) A preparação por deposição em vácuo – figuras 4.3 (a) e (b), detalhes na seção 3.7.4, mostrou-se bastante apropriada. Nesse caso não há água, uma vez que é feita a sublimação do pó de valina, o que dispensa a necessidade de manipular a amostra em solução e evita os problemas decorrentes, como a modificação do fundo no segundo método. Além disso, fica claro que a amostra depositada encontra-se exclusivamente na superfície do substrato.

As figuras 4.1 – 4.3 (b) são correções computacionais de linha de base ou de eliminação de CO₂. Excluindo o primeiro método, os outros dois são comparáveis: os espectros 4.2 (b) e 4.3 (b) não possuem bandas intensas

características da presença de água (3280 cm^{-1} e 1640 cm^{-1}). É importante observar que todas as bandas têm a mesma posição nos dois métodos, como deveria ser. Nota-se, contudo, que a preparação por *spray* produz um espectro mais ruidoso, possivelmente pela existência de algum vestígio de água não eliminada no aquecimento, ou devido à mudança na estrutura cristalina do KBr umedecido.

Pelo exposto, optou-se padronizar o preparo das amostras por deposição em vácuo. Assim, todos os espectros apresentados a seguir são de amostras preparadas com esta técnica.

4.1.2 Variação de temperatura

(i) Amostras não irradiadas

A temperatura escolhida como padrão nos experimentos foi 10 K. Então, após a definição do método de preparo de amostras, o alvo era inserido na câmara de análise, que por sua vez era bombeada até pressões de alto vácuo ($p \approx 10^{-6}\text{ mbar}$). O espectro IR da amostra a 300 K em vácuo é quase idêntico ao espectro da mesma a 1 atm e na mesma temperatura; a diferença é o aparecimento de ruído na faixa de $530 - 400\text{ cm}^{-1}$, atribuído à absorção pelos discos de ZnSe, por onde entra o feixe IR na câmara de análise – figura 4.4.

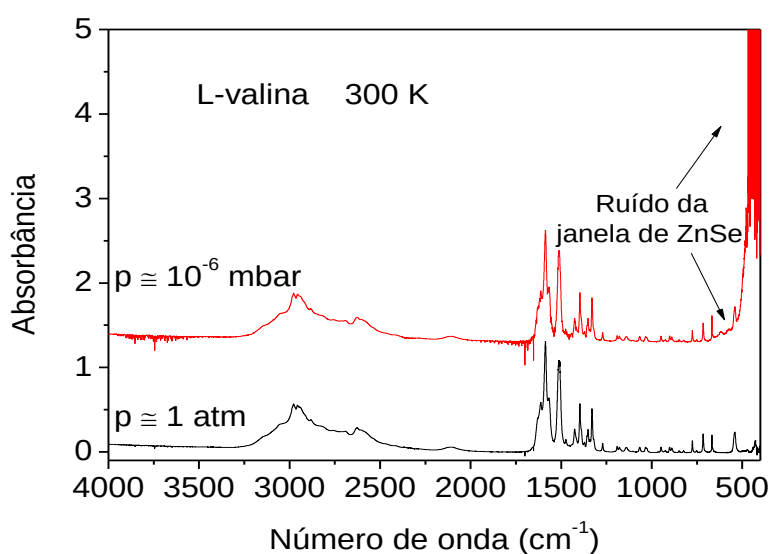


Fig. 4.4: Espectros de L-valina dentro da câmara de vácuo e à pressão atmosférica.

No entanto, a redução da temperatura da amostra de 300 para 10 K provocou uma mudança considerável na forma das bandas nos espectros. A figura 4.5 apresenta quatro espectros da mesma amostra de L-valina, em vácuo, em quatro temperaturas distintas.

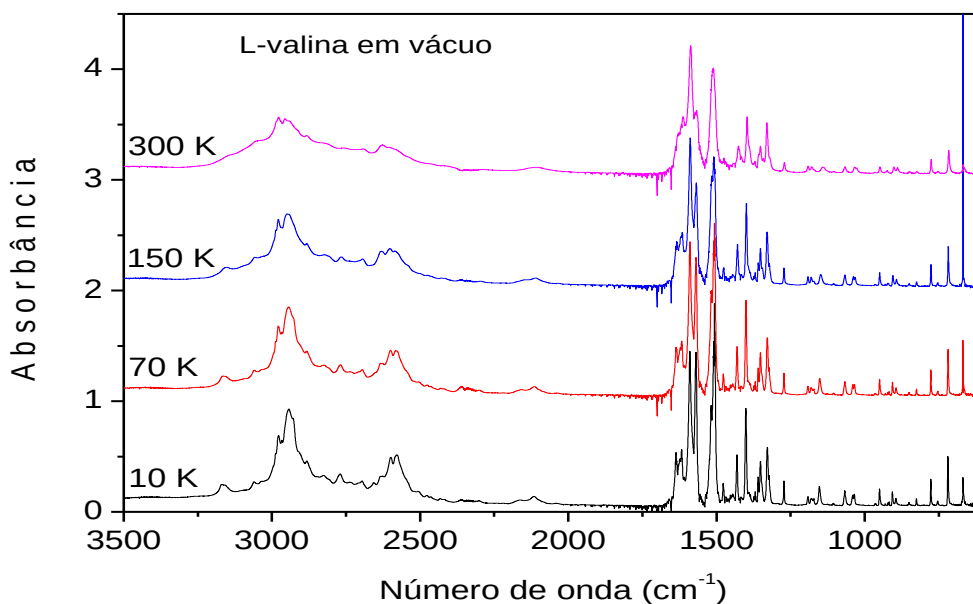


Fig. 4.5: Variação do espectro de valina, em vácuo, com a temperatura.

Nas figuras 4.6 (a), (b) e (c), ao se comparar as curvas de 300 e de 10 K para algumas bandas, observa-se que elas são mais largas e têm leves desvios para números de onda menores (“desvio para o vermelho”) com o aumento da temperatura, ver figura 4.6. Vibrações diferentes têm desvios diferentes com a temperatura, então determinada temperatura pode resolver algumas sobreposições de banda. [35]

Essa modificação no espectro se deve ao efeito Doppler da interação IR com a amostra. Devido às vibrações térmicas das moléculas do alvo, a dispersão de velocidades a 300 K é maior do que a 10 K e assim as excitações ressonantes ocorrem em banda de frequência mais larga. Em consequência, espectros apresentam bandas mais largas, características de pior resolução.

A tabela 4.1 exibe a variação na absorbância S_p de algumas bandas da valina (não irradiada) em função da temperatura. Todas as absorbâncias foram normalizadas pela banda de referência, 949 cm^{-1} . A última coluna representa a taxa porcentual da variação na absorbância entre os espectros de 300 e 10 K. Em casos em que essa taxa é bastante alta, grande cautela é necessária na escolha das bandas a serem analisadas, pois na literatura os valores de A_v (*A-value* ou força da banda – Seção 3.6.3) são, em geral, dados para amostras à temperatura ambiente, valores estes que mudam consideravelmente para certas bandas à medida que a temperatura é alterada.

Tabela 4.1: Variação com a temperatura das absorbâncias correspondentes a algumas bandas selecionadas de valina. S_p é a absorbância da valina porosa (não irradiada e não compactada).

Bandas	$S_p / S_p(949\text{ cm}^{-1}\text{ a }10\text{ K})$				ΔS_p
Número de onda (cm^{-1})	10 K	70 K	150 K	300 K	10 – 300 K (%)
2223	1,6	1,4	0,60	0,21	87
2161	6,3	5,8	4,0	0,58	91
2115	4,6	4,1	2,9	1,8	60
1510	42	42	40	31	27
1271	1,2	1,2	1,0	0,79	35
949	1	0,97	0,81	0,54	46
775	1,1	1,0	1,0	0,91	17

A banda 949 cm^{-1} foi escolhida como referência por ser um pico fino e isolado, Fig. 4.6 (c), em uma região sem bandas de filhos da valina; o que facilita a medida da área da banda e, conseqüentemente, a interpretação de sua evolução com a fluência. O fato de que sua área varia em 46% de 300 a 10 K não é um problema. As análises feitas são, em geral, a temperatura constante, ou seja, qualquer banda poderia ter sido escolhida ao se considerar apenas nesse critério.

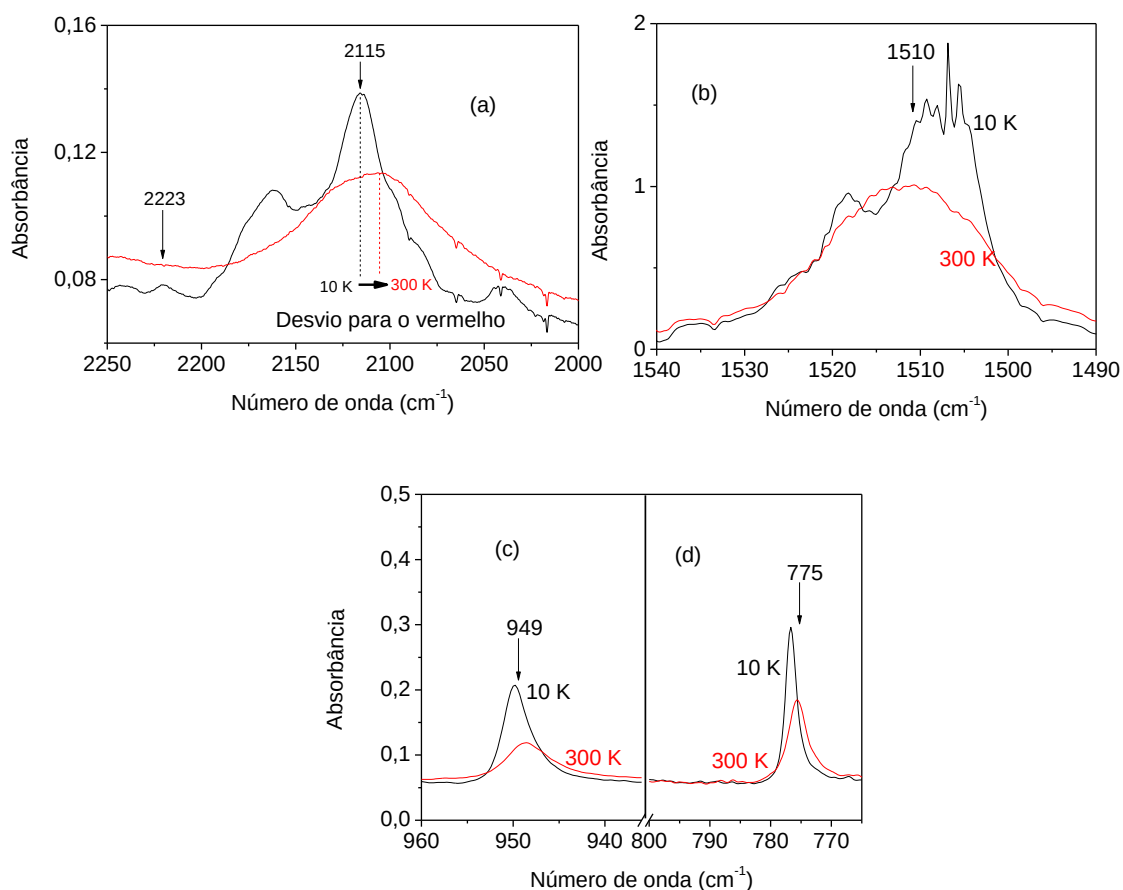


Fig. 4.6: Bandas da valina, em escala ampliada, a 10 e 300 K. Zoom em: (a) 2250 – 2000 cm⁻¹; (b) 1540 – 1490 cm⁻¹; (c) 960 – 930 cm⁻¹; (d) 800 – 765 cm⁻¹.

As figuras 4.6 (a), (b), (c) e (d) apresentam espectros IR na região de algumas bandas listadas na Tabela 4.1, para amostras a 10 e a 300 K. Com o decréscimo da temperatura, as bandas analisadas ficam mais finas e têm sua absorvância aumentada.

Na figura 4.7 a normalização foi feita com o valor máximo absorvância, $S_p(10\text{ K})$, de cada banda obtido com a amostra porosa (não compactada) a 10 K.

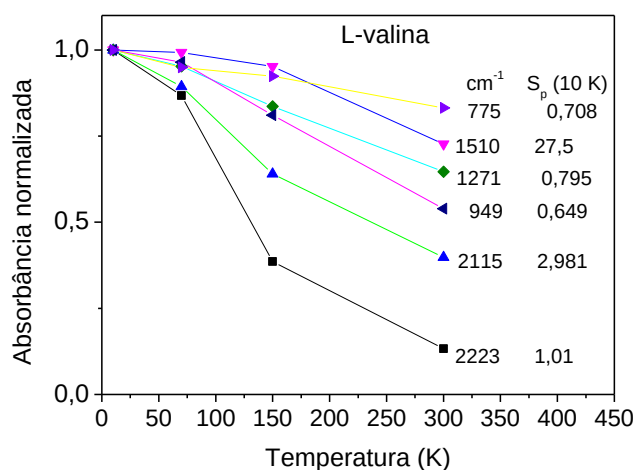


Fig. 4.7: Evolução com a temperatura da absorbância de bandas selecionadas da valina. As absorbâncias foram normalizadas pelo valor da absorbância máxima de cada pico, S_0 (10 K).

O processo é completamente reversível, como mostra a figura 4.8. O eixo temporal do lado direito, cuja escala é em horas, mostra o intervalo entre a tomada de cada espectro. Em particular, o último espectro foi tomado três dias após o primeiro. Observa-se que, mesmo após resfriamento e aquecimento da amostra, os espectros adquiridos em temperaturas iguais são idênticos.

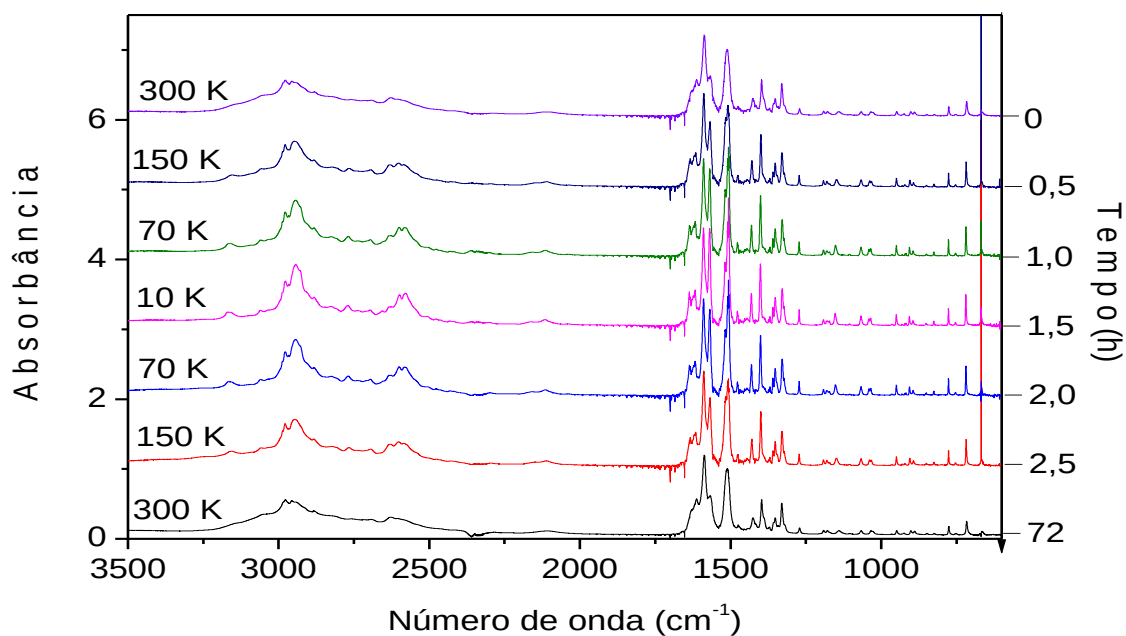


Fig. 4.8: Espectros da mesma amostra de L-valina, em vácuo, resfriada e aquecida.

(ii) Amostras irradiadas

Três amostras foram irradiadas com um feixe de 1,5 MeV de He^+ a 300, 70 e 10 K. Os espectros da figura 4.9 têm a mesma dose, $D = 1,0$ eV/molécula.

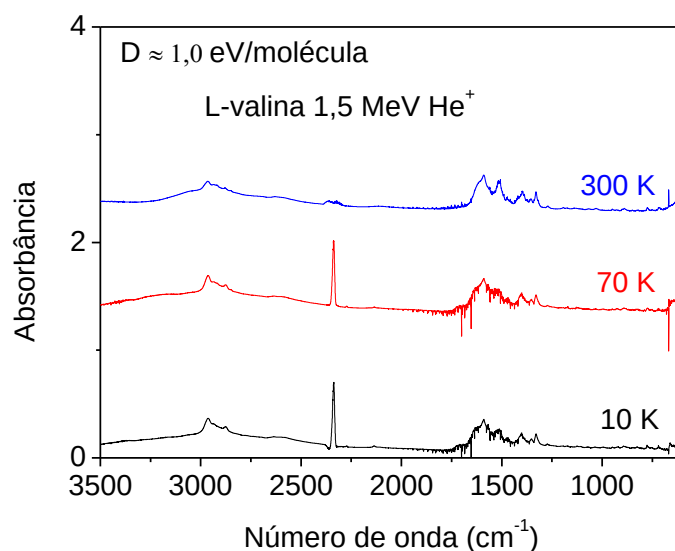


Fig. 4.9: Três amostras de L-valina, 300, 70 e 10 K, irradiadas com feixe de 1,5 MeV de He^+ . Espectros com a mesma dose, $D \approx 1,0$ eV/molécula.

Para os espectros irradiados a diferentes temperaturas, as observações qualitativas que podem ser feitas são:

- As bandas são mais finas em temperaturas mais baixas;
- Apenas a amostra a 300 K não possui a banda de CO_2 (2342 cm^{-1}) – nessa temperatura e com $p \approx 10^{-8}$ mbar, o CO_2 formado pela radiólise não se condensa na valina e desorve-se; bandas de molécula absorvida também não são observadas no espectro porque o CO_2 é rapidamente bombeado pelo sistema de vácuo.

4.1.3 Dependência da radiólise com as características do feixe

Na figura 4.10 são apresentados espectros de três amostras a 10 K com a mesma espessura ($1,2 \text{ }\mu\text{m}$), irradiadas com feixes de 1,5 MeV de H^+ , He^+ e N^+ com a mesma dose, $D \approx 2,0$ eV/molécula. Observa-se a semelhança entre os

espectros e também que, a dose constante, quanto mais pesado for o projétil, maior é a variação da absorbância.

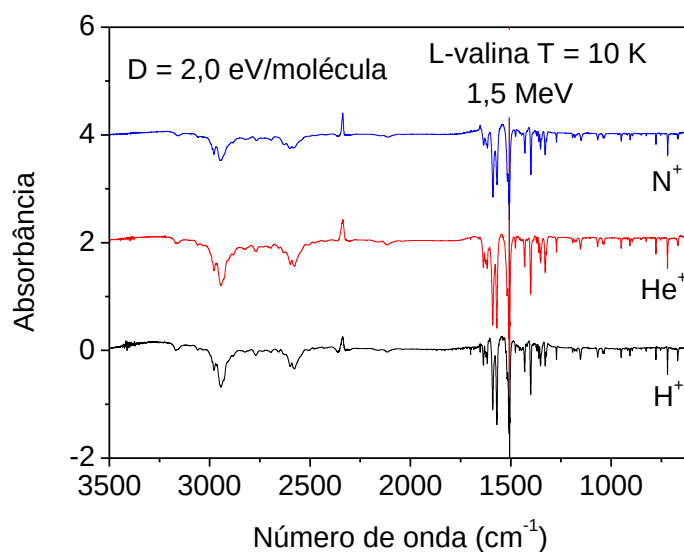


Fig. 4.10: Três amostras de L-valina irradiadas com 1,5 MeV de H⁺, He⁺ e N⁺, $D \approx 2,0$ eV/molécula.

A ser notado na figura 4.10 é que, para alguns experimentos, foi adotada uma metodologia não usual na aquisição dos espectros. Nas primeiras amostras irradiadas em baixa temperatura não foram observadas moléculas filhas; a suspeita era de que os filhos gerassem absorbâncias pequenas, virtualmente invisíveis no fundo de espectros da valina com grande complexidade. Para observar de maneira mais eficiente o surgimento dos produtos da radiólise, o *background* das medidas foi feito sobre a amostra virgem de valina. Assim, ao longo das doses de irradiação as bandas do precursor ficariam negativas (há menos valina com o aumento da fluência F) e os picos de espécies que não estavam presentes em $F = 0$ cresceriam positivamente, como o CO₂ observado na figura 4.10.

4.1.3.1 Tholins e centro de cor

Tholins são moléculas que podem ser formadas pela irradiação de materiais orgânicos por luz ultravioleta, elétrons ou íons. O termo ‘tholin’, assim denominado pelo astrônomo Carl Sagan e pelo bioquímico Bishun Khare em

1978, descreve as substâncias de difícil caracterização obtidas em experimentos do tipo Miller-Urey com misturas de gases que são encontrados na atmosfera de Titan. O tholin possui, usualmente, uma aparência marrom-avermelhada.

A figura 4.11 (a) é um exemplo de tholin formado pela irradiação de uma amostra de L-valina a 10 K, por um feixe de 1,5 MeV de He^+ . A figura 4.11 (b) é a foto da mesma amostra de valina aproximadamente 4 meses após a irradiação. Nota-se que houve desbotamento do tholin, efeito possivelmente devido à exposição à luz ou a temperaturas mais elevadas (amostra armazenada em ambiente com luz artificial, lâmpadas fluorescentes, e a 300 K).

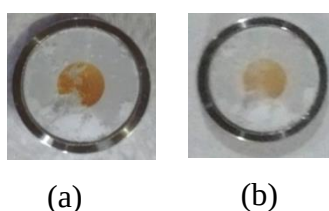


Fig. 4.11: (a) Tholin de L-valina imediatamente após irradiação com 1,5 MeV de He^+ . (b) Mesma amostra 4 meses depois.

Em algumas amostras, a formação de tholins não foi observada, mas sim o aparecimento de uma mancha azulada no substrato. Esse efeito é chamado centro de cor; causado por defeitos produzidos pelo feixe de íons no substrato de KBr, figura 4.12. Este resultado só foi observado em amostras depositadas de valina com espessura muito fina $\sim 700 \text{ \AA}$. O centro de cor também é mais evidente para os feixes de íons mais leves; feixes de H^+ deixam marcas azuis bem fortes no KBr, enquanto feixes de N^+ quase não deixam rastros de seu local de incidência no alvo. Tais características sugerem que a velocidade do projétil é relevante para a produção desse efeito, que desaparece ao se aquecer a pastilha de KBr – o cristal se reorganiza.

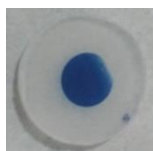


Fig. 4.12: L-valina, $\sim 700 \text{ \AA}$, irradiada com 1,5 MeV de H^+ a 300 K. A mancha azulada, centro de cor, indica o local da amostra atingido pelo feixe.

4.1.4 Isômeros D- e L-valina

Em relação às amostras analisadas, deseja-se determinar se há diferença mensurável entre elas, uma vez que são compostas exatamente dos mesmos elementos químicos, tendo como distinção, *a priori*, apenas a geometria das ligações atômicas. Na figura 4.13 são mostrados dois espectros na faixa do infravermelho médio das amostras D- e L-Valina imediatamente antes da irradiação. As condições experimentais (pressão do gás residual e temperatura da amostra) são: $p \approx 10^{-8}$ mbar e $T \approx 10$ K.

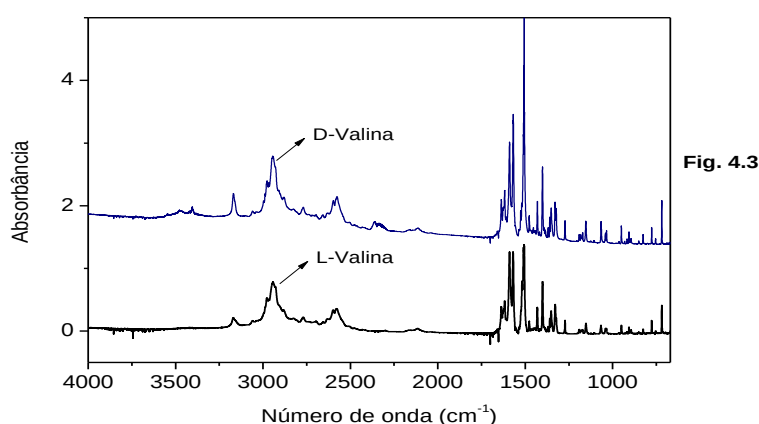


Fig. 4.13: Espectros não irradiados de D- e L-valina a 10 K, em vácuo.

As amostras têm espessuras diferentes (variação de $\sim 50\%$). A absorbância da amostra D-valina na **figura 4.13 foi aumentada propositadamente para melhor comparação com a curva da L-valina**. Pode-se afirmar que os espectros delas são idênticos, uma vez que as diferenças encontradas foram apenas em bandas de contaminantes:

Tabela 4.2: Diferenças entre espectros de valinas D e L da figura 4.13.

Banda (cm ⁻¹)	Presente em D	Presente em L	Significado
3587-3327	✓	-	Contaminação de água
2390-2273	✓	-	Contaminação CO ₂

As bandas diferenciadas na tabela 4.2 são apresentadas nas figuras 4.14 (a) e (b).

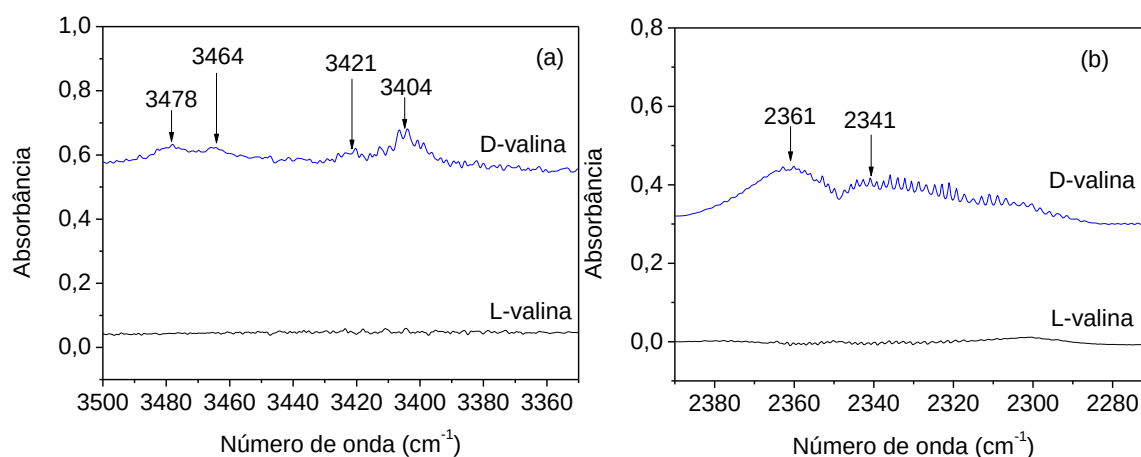


Fig. 4.14: Ampliação de regiões diferentes nos espectros de D- e L-valina. (a) Região com contaminação de água na amostra D-valina; (b) Região com contaminação de CO₂ gasoso também presente apenas na amostra D.

Dessa análise resulta que, por espectroscopia FTIR, não é possível distinguir os dois isômeros **não processados**. Com objetivo de verificar se diferenças poderiam surgir nos dois tipos de valina, pós processamento, uma medida foi realizada. Essas modificações, se existem, são sutis e de difícil observação e serão melhor avaliadas na seção 4.2.4.

4.1.5 Taxa de sublimação

Para verificar a variação de espessura da amostra, devida ao vácuo, uma amostra de L-valina foi colocada na câmara com $p \approx 10^{-8}$ mbar e $T \approx 10$ K. Foram tomados dois espectros com diferença de 3 dias entre eles. A figura 4.15 mostra estes espectros sobrepostos.

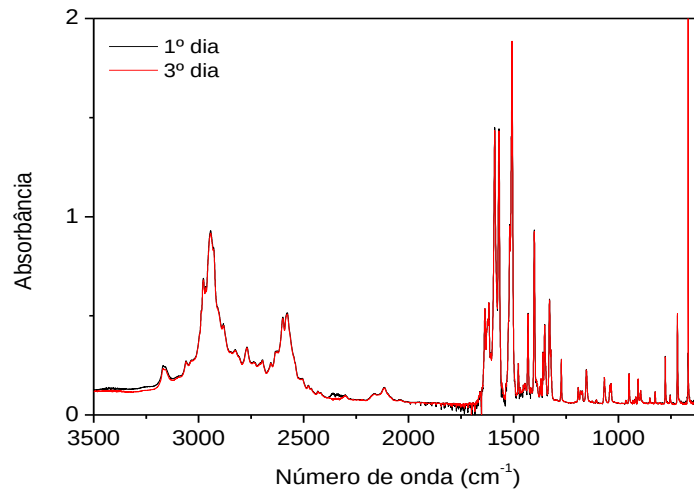


Fig. 4.15: Espectros de L-valina a 10 K, $p \sim 10^{-8}$ mbar, adquiridos com diferença de três dias. Mal se nota alguma diferença entre as curvas.

A figura 4.16 (a) apresenta a subtração do espectro do primeiro dia pelo espectro do terceiro dia. Por definição, a absorvância é o logaritmo da intensidade da luz incidente dividida pela intensidade de luz emitida:

$$Abs_1 = \log \frac{I_1}{I_0}; Abs_3 = \log \frac{I_3}{I_0}$$

Assim,

$$Abs_1 - Abs_3 = \log \frac{I_1}{I_0} - \log \frac{I_3}{I_0} = \log \frac{I_1}{I_3} \quad (4.1)$$

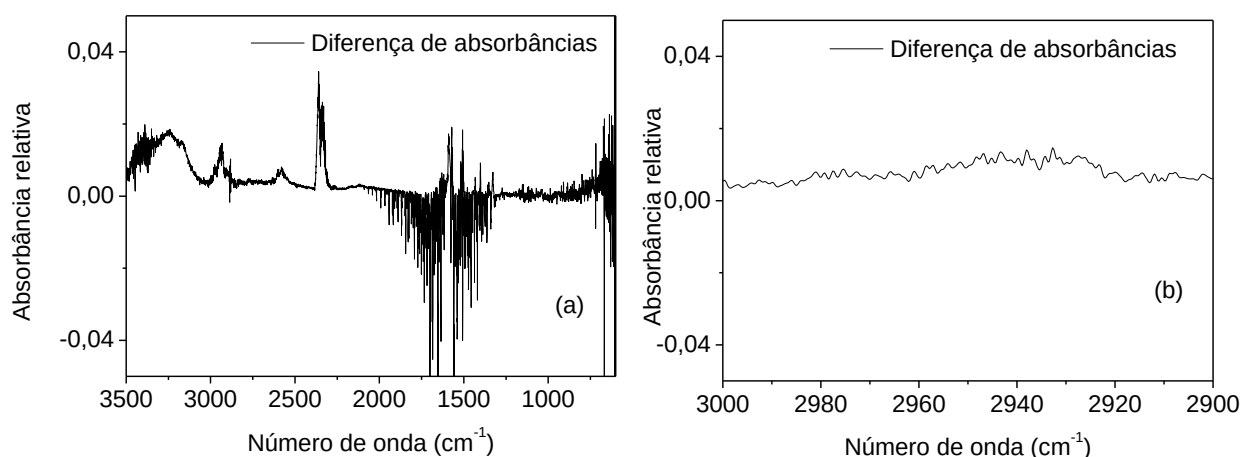


Fig. 4.16: (a) Subtração entre os espectros da fig. 4.15. (b) Zoom de 4.16 (a) em região onde a absorvância da valina é grande entre as curvas.

Portanto, a figura 4.16 permite visualizar a absorvância relativa entre os espectros. É perceptível que os espectros não diferem muito, principalmente nas bandas relevantes do aminoácido, como evidenciado na figura 4.16 (b): banda 3000 – 2900, referente ao estiramento de C-H. As principais diferenças são devidas à contaminação de CO₂ e de água, já mostradas na seção 3.7.1.1. Logo, a sublimação do alvo nessa temperatura é desprezível e não deve ser incluída entre os processos que levam à diminuição da densidade colunar da valina.

4.2 Redução de dados

Quando a valina é irradiada, as absorvâncias das diferentes bandas IR observadas variam em função da fluência do feixe. Nesta seção são mostradas as evoluções das absorvâncias referentes às moléculas do precursor (valina) e dos fragmentos CO₂ e CO. Os demais fragmentos da radiólise (¹³CO₂, C₂H₆, C₃H₈ e NH) terão apenas a sua localização indicada.

4.2.1 Evolução da valina induzida por diferentes íons

O objetivo é avaliar como a evolução da absorção óptica da valina é afetada em função da fluência de diferentes feixes. Mais precisamente, como o tipo de projétil e sua energia afetam a radiólise, o *sputtering* e a compactação durante a irradiação. Desta análise, as seções de choque correspondentes e o rendimento de *sputtering* são determinados. Foram utilizados feixes de H^+ , He^+ e N^+ com energias de 0,5, 1,0 e 1,5 MeV; e um feixe de N^{++} de 1,5 MeV.

i) Molécula precursora

As figuras 4.17 de (a) a (d) mostram a evolução da absorbância da banda de referência, 949 cm^{-1} , de cada amostra de L-valina em função da fluência de cada feixe utilizado. Todas as absorbâncias foram normalizadas, isto é, divididas pelo valor S_p correspondente à absorbância da mesma banda na amostra virgem, não compactada. As amostras têm aproximadamente a mesma espessura, em torno de $1,2\text{ }\mu\text{m}$, e foram irradiadas em condições semelhantes: 10 K e $p \approx 10^{-8}\text{ mbar}$.

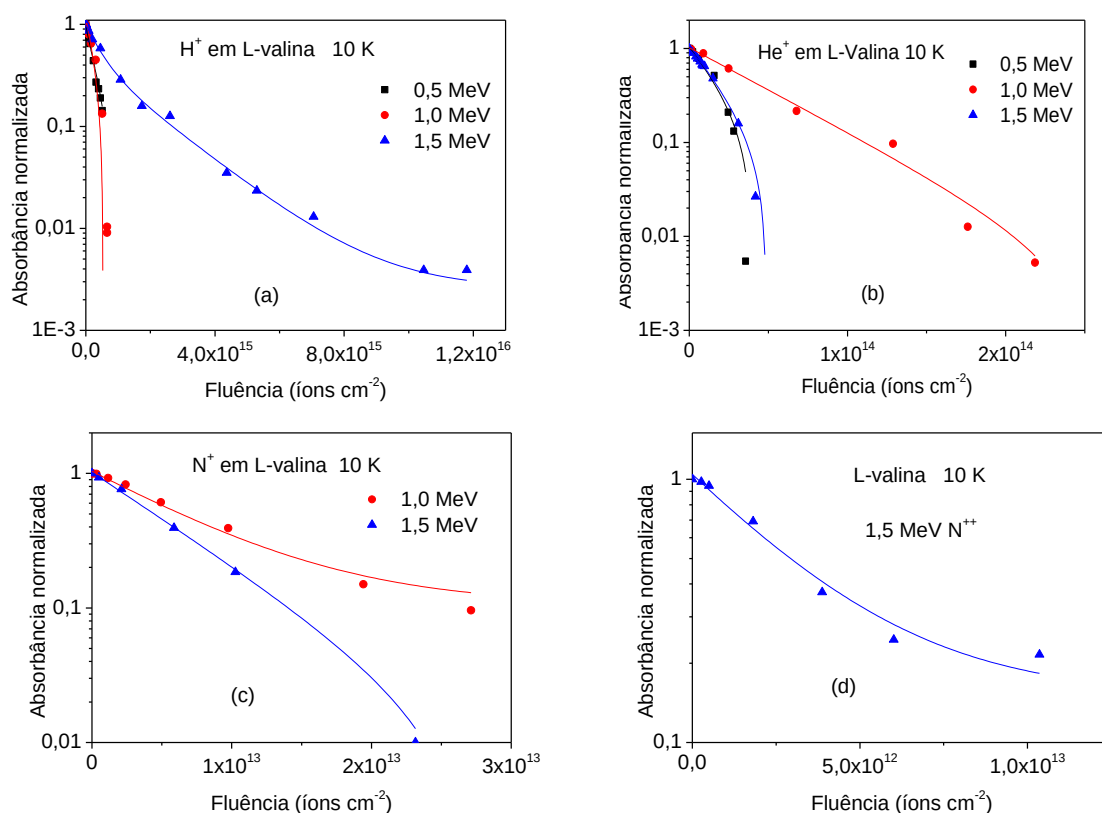


Fig. 4.17: Absorbância normalizada, banda 949 cm^{-1} , em função da fluência; temperatura das amostras igual a 10 K . Energias de 0,5, 1,0 e 1,5 MeV do feixe de (a) H^+ ; (b) He^+ ; (c) N^+ e (d) N^{++} .

As linhas sólidas na figura 4.17 são ajustes feitos com a equação 4.2, de modo que os valores obtidos de $1/t_1$ determinam a chamada seção de choque de destruição aparente, σ_d^{ap} . Enquanto os valores $1/t_2$ determinam a soma da seção de choque aparente com a seção de choque de compactação do alvo, $\sigma_d^{ap} + \sigma_c$. As seções de choque σ_d^{ap} e σ_c estão definidas no Apêndice A1.

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2} \quad (4.2)$$

Tabela 4.3: Seções de choque obtidas nos ajustes na evolução da L-valina em função da fluência.

Projétil	Seção de choque (10^{-14} cm^2)			
	Energia (MeV)	0,5	1,0	1,5
H^+	$\sigma_d^{ap} + \sigma_c$	$2,0 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,1$	$0,22 \pm 0,08$
	σ_d^{ap}	$0,28 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,02$	$0,057 \pm 0,002$
He^+	$\sigma_d^{ap} + \sigma_c$	$4,2 \pm 3$	$2,2 \pm 0,4$	29 ± 1
	σ_d^{ap}	$4,2 \pm 3$	$0,33 \pm 0,03$	$3,7 \pm 0,8$
N^+	$\sigma_d^{ap} + \sigma_c$	-	14 ± 2	71 ± 9
	σ_d^{ap}	-	14 ± 2	13 ± 7
N^{++}	$\sigma_d^{ap} + \sigma_c$	-	-	16 ± 8
	σ_d^{ap}	-	-	16 ± 8

Tabela 4.4: Stopping Power eletrônico dos feixes de H^+ , He^+ e N^+ em valina.

E (MeV)	S_e (eV/(10^{15} átomos/cm 2))			S_e (eV/Å)		
	H^+	He^+	N^+	H^+	He^+	N^+
0,5	4,2	24,2	-	5,35	31,2	-
1,0	2,6	23,7	62,8	3,41	29,3	81,0
1,5	2,1	19,5	79,9	2,67	25,2	103

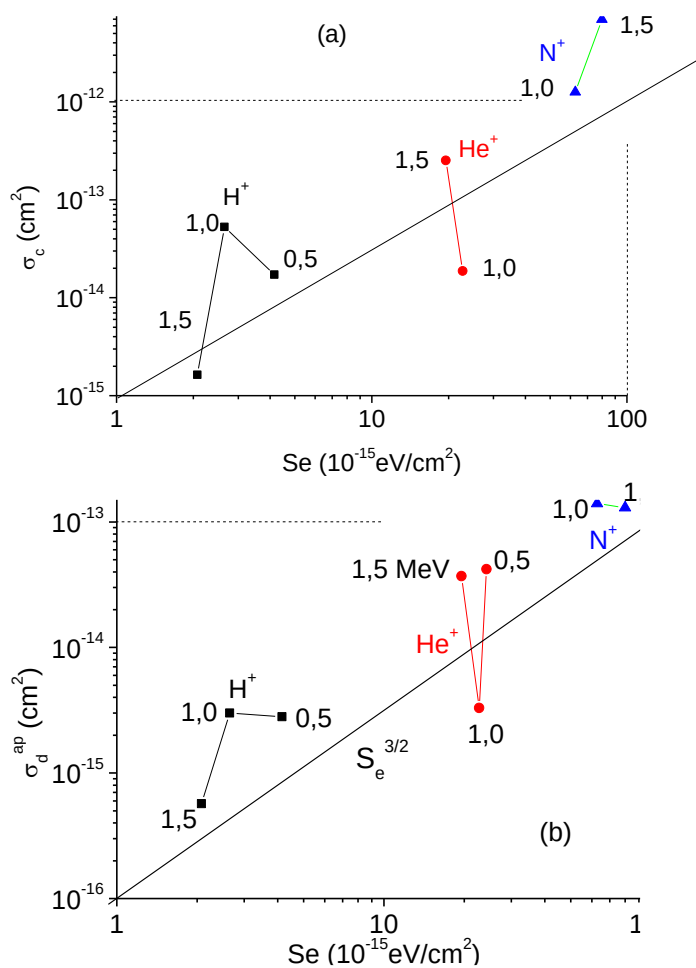


Fig. 4.18: Valores obtidos das seções de choque de compactação (a) e de destruição (b) em função do *stopping power*. A linha cheia corresponde à função $\sigma = k S_e^{3/2}$.

ii) Moléculas filhas

A figura 4.19 é um espectro de L-Valina irradiado a 10 K por um feixe de 1,5 MeV de He^+ ; a fluência do feixe é 2×10^{14} projéteis/ cm^2 . As bandas das espécies filhas se sobressaem, enquanto as bandas da molécula precursora praticamente desapareceram.

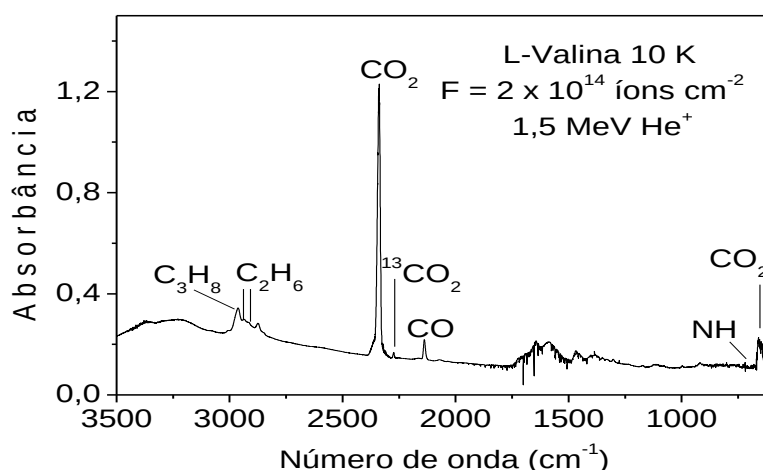


Fig. 4.19: L-valina irradiada com 1,5 MeV de He^+ ; na dada fluência, as bandas de valina já desapareceram.

O produto da radiólise da valina cuja banda mais se destaca na figura 4.19 é o CO_2 (2338 cm^{-1}), que é o único filho observado em todas as medidas a baixa temperatura. Para as três energias de feixes utilizadas, as seções de choque de formação do CO_2 foram determinadas pelos ajustes da figura 4.20, feitos com a equação A4 (aproximação em primeira ordem).

A tabela 4.4 resume os valores das seções de choque de formação, σ_{fi} , do CO_2 obtidos a partir dos ajustes feitos nas figuras 4.20 (a), (b), (c) e (d). De acordo com a equação A4, a seção de choque de formação é o coeficiente angular da reta de ajuste, corrigido pela razão dos *A-values* do pai e filho. As absorvâncias da banda de CO_2 foram normalizadas pelo S_p , de cada medida específica, da banda de referência da valina, 949 cm^{-1} , e assim os valores da tabela 4.4 já levam em consideração o $A_v^{\text{Val}} \approx 0,11 \times 10^{-18} \text{ cm/molécula}$ e o $A_v^{\text{CO}_2} \times 10^{-18} \text{ cm/molécula}$. [36]

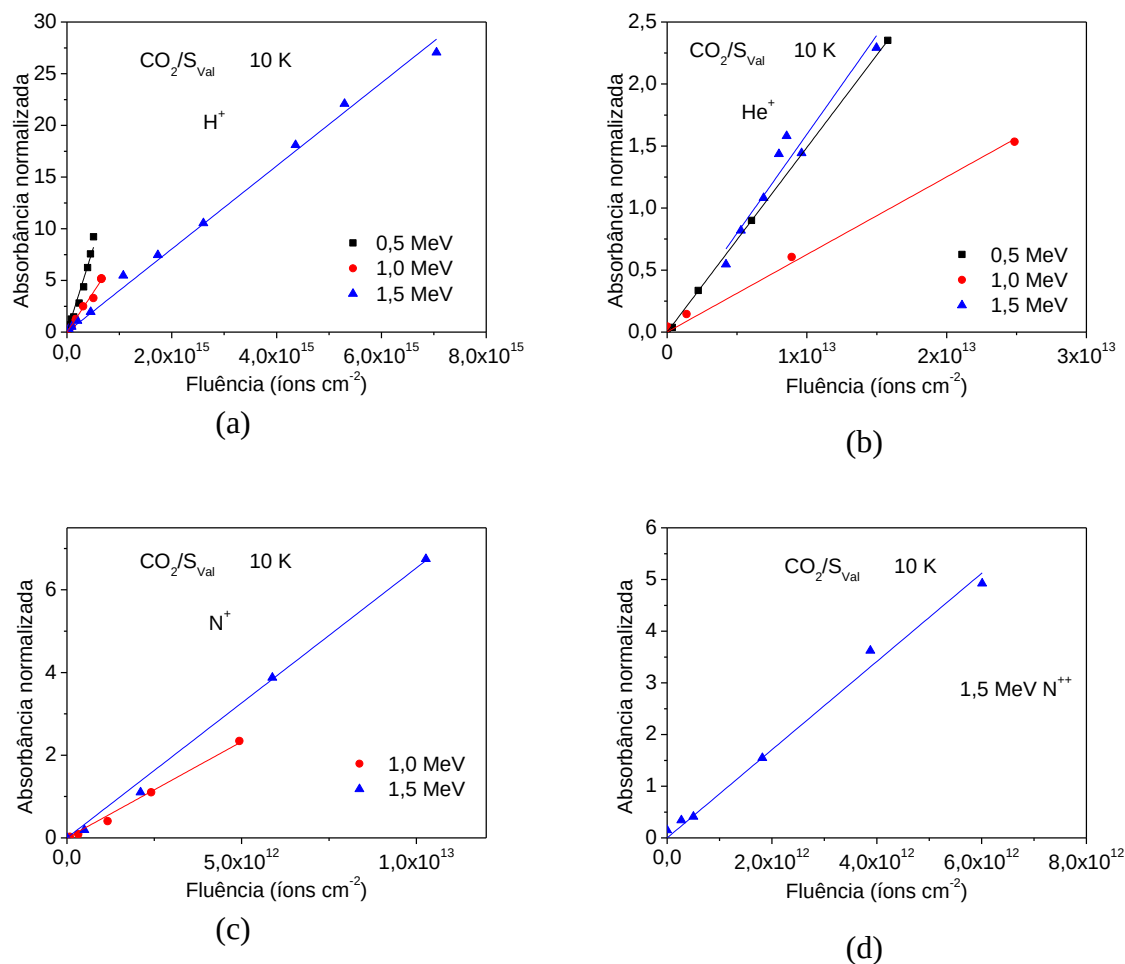


Fig. 4.20: Evolução da absorbância da banda de CO_2 (2338 cm^{-1}) em função da fluência dos feixes de: (a) H^+ ; (b) He^+ ; (c) N^+ e (d) N^{++} .

Tabela 4.4: Seção de choque de formação do CO_2 a partir da radiólise de valina.

Projétil	Seção de choque de formação – $CO_2(10^{-14} \text{ cm}^2)$			
	Energia (MeV)	0,5	1,0	1,5
H^+	σ_{fi}	$0,22 \pm 0,07$	$0,11 \pm 0,02$	$0,056 \pm 0,007$
He^+		$2,1 \pm 0,05$	$0,88 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,6$
N^+		-	$6,6 \pm 1,4$	$6,1 \pm 1,4$
N^{++}		-	-	$0,12 \pm 0,03$

As demais moléculas filhas têm uma particularidade, elas nascem em regiões de bandas do precursor e só foram identificadas porque as absorbâncias de algumas bandas da valina não se anulavam após irradiação com altos valores de fluência, como na figura 4.20.

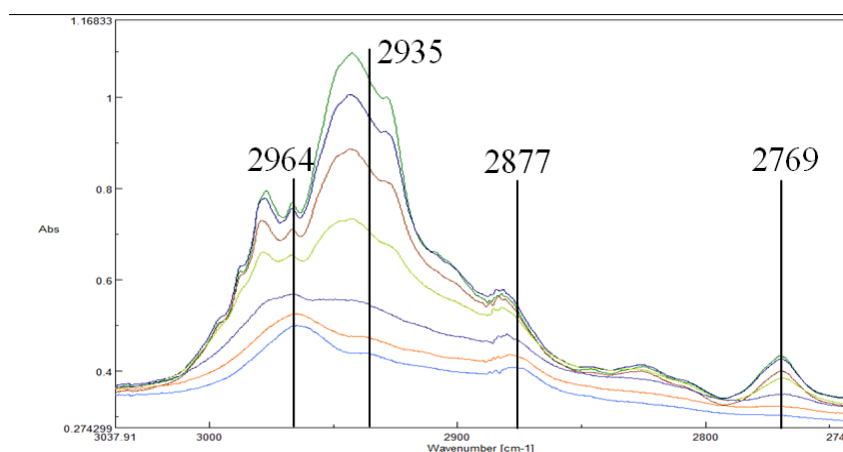


Fig. 4.21: Espectros de L-valina irradiada com 0,5 MeV de H^+ a 10 K; F de 0 a $\approx 5 \times 10^{14}$ íons/cm².

Na figura 4.21, L-valina irradiada com 0,5 MeV de H^+ a 10 K, enquanto o pico 2769 cm⁻¹ da valina é completamente exterminado pela irradiação, outros três picos não desaparecem; são picos de C_3H_8 (2964 cm⁻¹) e C_2H_6 (2935 e 2877 cm⁻¹). [20] e [37]. As áreas dos picos dessas moléculas são complexas de se obter pela difícil separação entre o fim do pico do pai e começo do filho. Então, no presente trabalho, só será tratada quantitativamente a formação de CO_2 , que possui uma banda isolada em uma região sem picos da molécula precursora.

iii) Evolução do CO

A única espécie de terceira geração detectada foi o CO (2137 cm⁻¹) e foi observada em algumas poucas medidas. Nas figuras 4.22(a) – (d) exibe-se o crescimento de CO para cada feixe.

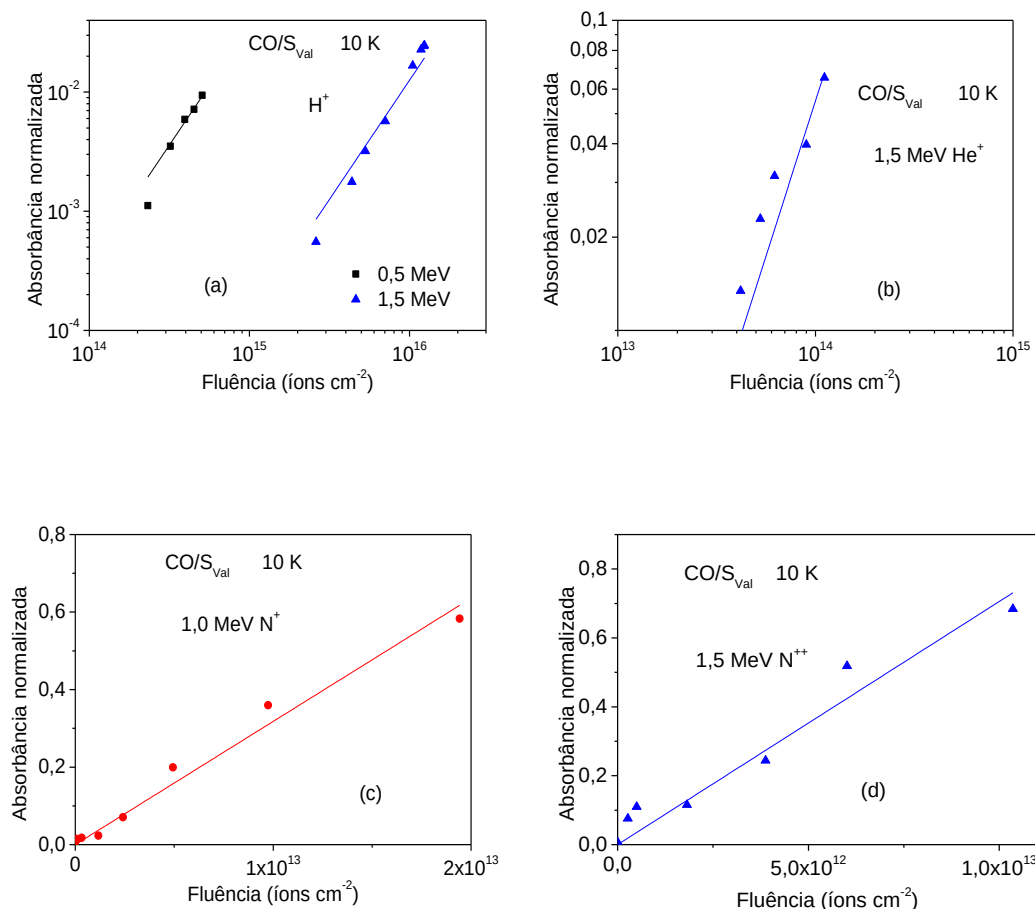


Fig. 4.22: Crescimento de CO proveniente da radiólise de valina por feixes de: (a) H^+ ; (b) He^+ ; (c) N^+ e (d) N^{++} .

É possível distinguir a formação de CO como sendo uma espécie molecular neta, porque seu surgimento ocorre apenas após o início da destruição das moléculas de CO_2 , e também porque sua evolução é proporcional ao quadrado da fluência; por esta razão, os ajustes foram feitos com a equação A7. A partir destas informações, nota-se que no caso dos feixes de N^+ e N^{++} o CO é provavelmente um filho direto da valina e não um produto da quebra do CO_2 ; assim, os ajustes de 4.22 (c) e (d) foram feitos com a equação A4.

A tabela 4.5 apresenta os valores das seções de choque de formação, σ_{fk} , do CO como molécula neta - valores obtidos a partir dos ajustes feitos em 4.22 (a) e (b); e também da formação, σ_{fi} , do CO como filho direto nos feixes de nitrogênio. Novamente as áreas das bandas que estão aumentando foram normalizadas pelo valor da área não irradiada do pico de referência, S_p , em cada

medida. Portanto, é preciso levar em consideração o valor da força da banda, A_v , da valina e do CO; $A_v^{val} = 0,11 \times 10^{-18}$ cm/molécula e $A_v^{CO} = 11 \times 10^{-18}$ cm/molécula, [36], implícitos nos cálculos que determinaram os valores de σ_f na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Seções de choque de formação do CO

Projétil	Seção de choque de formação – CO (10^{-17} cm ²)			
	Energia (MeV)	0,5	1,0	1,5
H ⁺	σ_{fk}	0,033 ± 0,001	-	0,00045 ± 0,00003
He ⁺		-	-	0,50 ± 0,040
N ⁺	σ_{fi}	-	32 ± 1,3	-
N ⁺⁺		-	-	71 ± 5,0

4.2.2 Variação das seções de choque com a temperatura

Os efeitos de um feixe de 1,5 MeV de He⁺ sobre três amostras de L-valina, a 10, 70 e 300 K, são analisados nesta seção. Na figura 4.23, a evolução das áreas da banda 949 cm⁻¹ da valina, para as três temperaturas, é mostrada em função da fluência. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 4.6.

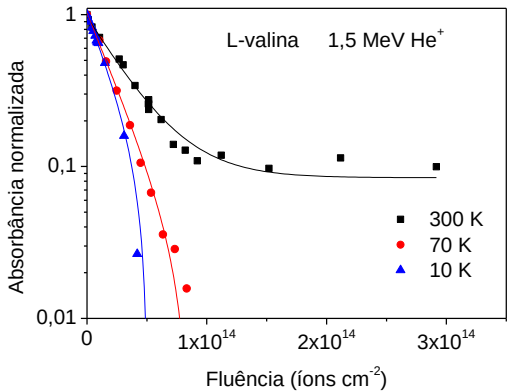


Fig 4.23: Evolução de três amostras de L-valina, com temperaturas diferentes, em função da fluência de feixe de 1,5 MeV de He⁺.

Tabela 4.6: Variação das seções de choque com a temperatura do alvo.

T (K)	1,5 MeV He ⁺	
	Seção de choque da valina (10 ⁻¹⁴ cm ²)	
300	$\sigma_d^{ap} + \sigma_c$	$3,1 \pm 0,4$
	σ_d^{ap}	$3,1 \pm 0,4$
70	$\sigma_d^{ap} + \sigma_c$	$5,0 \pm 0,1$
	σ_d^{ap}	$0,42 \pm 0,07$
10	$\sigma_d^{ap} + \sigma_c$	29 ± 1
	σ_d^{ap}	$4,3 \pm 1$
10 (recozida)	σ_d^{ap}	$3,7 \pm 0,01$

As curvas da Fig. 4.23 foram ajustadas com a equação 4.2, e assim, foram obtidos os valores de σ_d^{ap} e $\sigma_d^{ap} + \sigma_c$ contidos na tabela 4.6.

A amostra irradiada a 300 K foi a única que apresentou duas exponenciais iguais no ajuste. Mesmo em outra banda, mais sensível à compactação (2944 cm⁻¹), duas exponenciais iguais foram observadas. Isso significa, na prática, que o *fitting* poderia ter sido feito com apenas uma exponencial. A dúvida que surge é se essa exponencial única representa apenas a seção de choque de destruição aparente ou a soma $\sigma_d^{ap} + \sigma_c$. No primeiro caso, significa que não existe compactação do alvo à 300 K ou, se existe, σ_c tem valor desprezível quando comparado a σ_d^{ap} . Por outro lado, se a única exponencial observada significar a soma das duas seções de choque, então a amostra a 300 K deveria ser mais fina que as outras; ao mesmo tempo em que se observava uma única exponencial referente à soma $\sigma_d^{ap} + \sigma_c$, a amostra não tão espessa seria compactada e eliminada rapidamente, não era o caso – as espessuras dos três alvos eram muito similares $\pm 10\%$ de diferença. Há também a possibilidade de que a compactação tenha sido muito violenta, quer dizer, nos dois ou três primeiros pontos de irradiação a amostra já tenha sido totalmente compactada e então, o programa de análise não foi capaz de distinguir as duas exponenciais utilizando estes poucos pontos do início. Este problema seria facilmente resolvido no caso em que tivesse sido feito um pré-aquecimento, *annealing* - seção 4.2.2.1 - das amostras antes da

irradiação, pois a compactação não seria feita pelo feixe e logo, a única exponencial observada obrigatoriamente teria que ser devida à dissociação química e ao *sputtering*, σ_d^{ap} .

Embora a evolução da absorbância para a amostra a 300 K sugira que o alvo não foi completamente irradiado, os valores das seções de choque apresentadas na Tabela 4.6 indicam que eles aumentam quando a temperatura decresce. Tal resultado não é esperado, pois: i) quanto maior a agitação térmica em um sólido, maior a taxa de sublimação; ii) não há transferência menor de momento a átomos a baixa temperatura, pois a colisão com íons de MeV ocorre principalmente com elétrons do alvo; iii) em temperaturas criogênicas as oscilações dos átomos são de pequena amplitude, o que favorece sua permanência na molécula ionizada até que uma captura eletrônica a neutralize e impeça a dissociação. Uma explicação para a observação ainda é devida.

A formação de CO₂, como já mencionado, ocorre apenas nas amostras em baixa temperatura, 10 e 70 K. A figura 4.24 é um gráfico do crescimento do CO₂ nos dois casos; nota-se ligeira diferença na formação de CO₂ entre as duas amostras – CO₂ cresce mais rapidamente na amostra a 10 K, resultado que está de acordo com o maior valor de σ_d^{ap} da amostra mais fria.

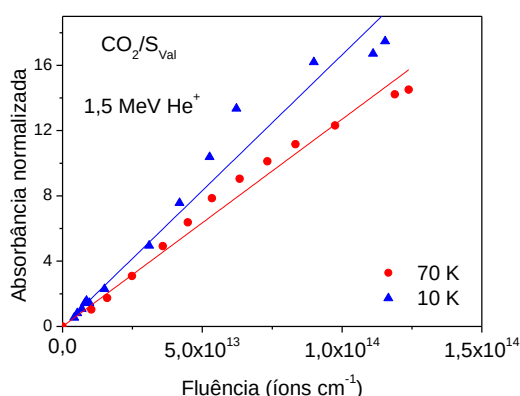


Fig. 4.24: Evolução da absorbância da banda de CO₂ (2338 cm⁻¹) em função da fluência do feixe de 1,5 MeV de He⁺, a 10 e a 70 K.

A tabela 4.7 mostra os valores obtidos nos ajustes dos pontos da figura 4.24. Novamente, os valores de A_v da valina e do CO₂ já estão implícitos no cálculo que permitiu determinar as seções de choque de formação.

Tabela 4.7: Formação de CO₂ da radiólise de L-valina com o mesmo feixe, a diferentes temperaturas.

T (K)	1,5 MeV He ⁺	
	Seção de choque de formação CO ₂ (10 ⁻¹⁶ cm ²)	
300	σ _{fi}	-
70		2,0 ± 0,02
10		2,4 ± 0,05

4.2.2.1 Recozimento do alvo (*annealing*)

Um outro tratamento térmico foi feito sobre uma das amostras. Utilizando uma estufa, uma amostra de L-valina, com espessura ≈ 1,2 μm, foi aquecida a 120 °C durante 12 horas. Então, essa amostra recozida foi inserida na câmara de análise, resfriada a 10 K e bombardeada com um feixe de 1,5 MeV de He⁺. Sua evolução é mostrada na figura 4.25.

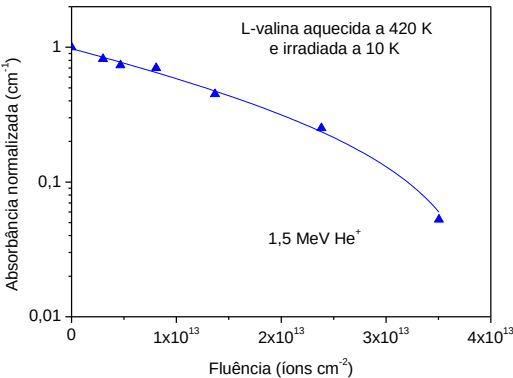


Fig. 4.25: L-valina pré-aquecida (*annealing*) a 120°C, em seguida resfriada a 10 K e irradiada com 1,5 MeV de He⁺.

O recozimento da amostra fez com que a exponencial de compactação, que estava presente em quase todos os outros dados ajustados, desaparecesse. Nesse caso, a compactação que era feita pelo feixe de íons foi realizada pela estufa. Então, a única exponencial observada no ajuste de 4.25 refere-se à radiólise e ao *sputtering* da valina provocados pelo feixe, σ_d^{ap}.

4.2.3 Variação das seções de choque com a corrente do feixe

Ao se apresentar a evolução da absorbância em função da fluência, presume-se que cada impacto seja independente de impactos anteriores recentes; isto é, que cada projétil interaja com moléculas já desexcitadas em região do alvo também já acomodada termicamente. Esta hipótese pode não ser verdadeira, pois a probabilidade de uma interação projétil- molécula excitada depende do tempo de relaxação do traço, do fluxo de projéteis (número de traços formados por unidade de tempo e de área) e do volume do traço ($\sim$ seção de choque de ionização multiplicada pela espessura da amostra).

Os tempos de relaxação térmica do traço são da ordem de $4d^2/\pi^2\kappa$, onde d é a espessura do alvo e κ é a difusividade térmica; para uma amostra isolante de 2 μm , estes tempos são da ordem de 10 μs . [38] Uma corrente de 10 nA sobre um alvo de 1 cm^2 corresponde a um fluxo $\phi \sim 10 \times 10^{-10} \times 10^{19} = 10^{10}$ projéteis $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Para uma seção de choque de destruição/ionização típica de 10^{-14}cm^2 , a área de cada monocamada molecular da amostra modificada pelo feixe em 1 s é $10^{10} \times 10^{-14} = 10^{-4} \text{cm}^2$; em 10 μs , esta área diminui para 10^{-9}cm^2 , valor desprezível face à área da amostra.

Não obstante estas previsões negativas de interferência, foram efetuadas medidas com amostra relativamente espessas (4,7 μm) e correntes diferentes ($i = 2$ e 25 nA) na busca de efeitos. A figura 4.26 mostra os espectros obtidos para a amostra não irradiada e para a irradiada com $i = 25$ nA até a fluência de $F = 2,4 \times 10^{14}$ projéteis/ cm^2 . Neste último, vê-se que a valina foi totalmente degradada; as bandas que são observadas são de moléculas filhas (incluindo os tholins). Interessante notar que não há crescimento da banda de CO_2 , durante toda a irradiação, sugerindo que uma temperatura local mais alta tenha ocorrido, facilitando sua dessorção da amostra. C_3H_8 e C_2H_6 são candidatos a moléculas filhas.

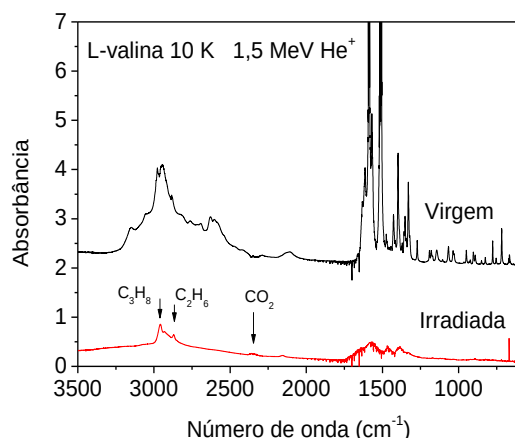


Fig. 4.26: Espectro IR da L-valina obtido com $i = 25$ nA. A linha superior corresponde à amostra virgem e a inferior à amostra irradiada com alta fluência.

A comparação entre as evoluções das absorvâncias (normalizada em $S_p = 1$ para $F = 0$) obtidas para duas amostras com espessuras de 1,2 e 4,7 μm e irradiadas com He^+ com correntes de 2,0 e 25 nA, respectivamente, é feita na Fig. 4.27. Para ambas as medidas, os pontos foram ajustados com uma exponencial simples e com uma exponencial mais uma constante. A seção de choque de destruição aparente para $i = 25$ nA é 40 % menor que a de $i = 2,0$ nA. Esta diminuição, também observada para amostras em temperaturas mais altas (seção 4.2.2), sugere que a corrente alta do feixe aquece a amostra o suficiente para alterar a seção de choque.

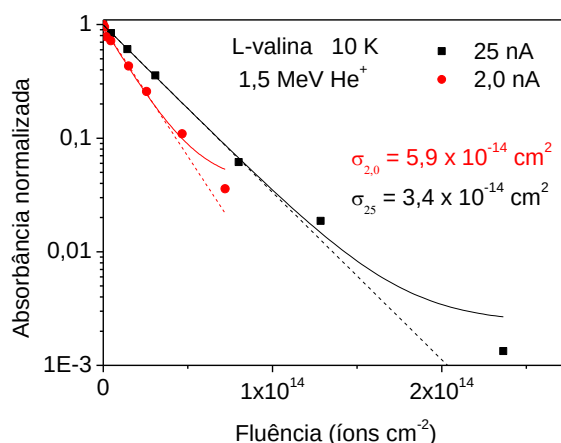


Fig. 4.27: Evolução da absorvância com a fluência para duas correntes do feixe.

4.2.4 Seções de choque e espessuras

Amostras de valina espessas de 3880, 7760 e 11640 Å foram irradiadas com feixe de prótons de 1,5 MeV. A figura 4.28 mostra a absorbância dos três alvos para uma dose $D = 0,5$ eV/molécula. Nos três casos, o feixe atravessa a amostra completamente; observa-se que quanto mais espesso é o alvo, maior é a taxa de destruição de moléculas na irradiação, pois o mesmo projétil interage com um número de moléculas proporcional à espessura da amostra; espera-se que a seção de choque de destruição seja constante (não dependa da espessura) se a energia do projétil não variar muito dentro da amostra.

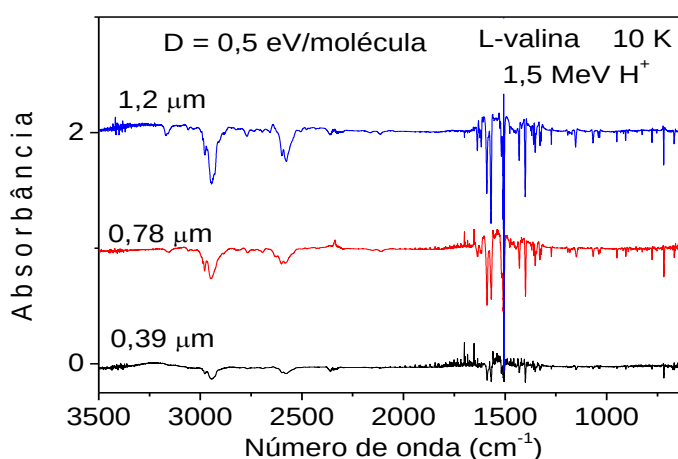


Fig. 4.28: Espectros IR para três espessuras diferentes.

A Fig. 4.29 representa a evolução da absorbância, correspondente à banda 949 cm^{-1} , dessas amostras com espessuras diferentes irradiadas por um feixe de 1,5 MeV de H^+ . As absorbâncias não estão normalizadas, de modo que o primeiro ponto de cada medida denota a diferença entre as espessuras. A Fig. 4.30 mostra a evolução da absorbância da banda $3070 - 2841\text{ cm}^{-1}$ da mesma amostra; nessa banda a compactação é mais visível.

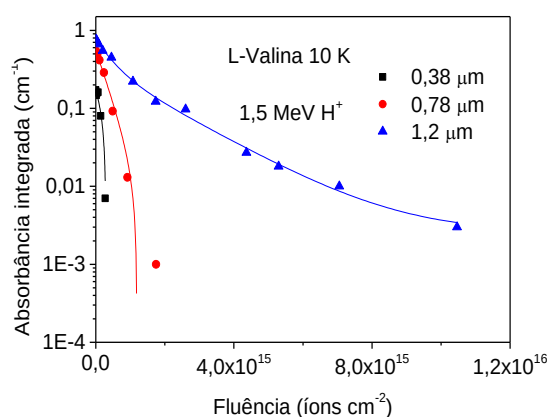


Fig. 4.29: Evolução da absorbância da banda 949 cm^{-1} , para 3 espessuras da amostra.

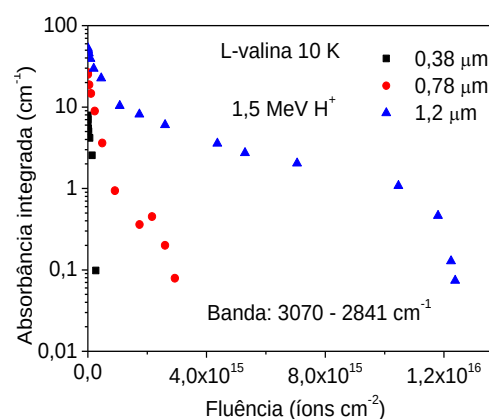


Fig. 4.30: Evolução da absorbância da banda 3070-2841 cm^{-1} , para 3 espessuras da amostra.

A comparação entre as evoluções das bandas 949 e 3070–2841 cm^{-1} de cada amostra, feita através das Figs. 4.29 e 4.30, traz um alerta. As formas das funções a ajustar são bem diferentes e isso leva a valores diferentes de σ_d , σ_c e Y_0 . É plausível que a seção de choque de compactação dependa da banda pois estas correspondem a vibrações moleculares distintas que, por sua vez, podem atenuar-se de forma diferente durante a compactação ou uma mudança de fase cristalina. Mas a seção de choque de destruição e o rendimento de *sputtering*, que são calculados a partir do número de moléculas desaparecidas de valina, devem apresentar os mesmos valores qualquer que seja a banda escolhida para a análise. Caso isso não ocorra, problemas experimentais devem ser procurados (contaminação de outras espécies moleculares, formação de moléculas filhas na mesma banda) ou o modelo matemático que gera a função de ajuste (proposta nas Seções 3.6.4 e 4.2.1) deve ser revisto. Afinal, o modelo empregado assume que as seções de choque de formação e de destruição são constantes ao longo da trajetória do projétil, que as moléculas filhas não reajam quimicamente entre si e que a amostra seja homogênea (não há formação de grãos, por exemplo). Estes quesitos podem ser questionados para amostras muito espessas ou muito finas e principalmente para irradiações muito longas – quando a abundância dos fragmentos torna-se comparável à da molécula precursora. Entretanto, uma análise aprofundada do assunto ultrapassa os objetivos do presente trabalho.

Para fazer uma análise crítica dos valores obtidos nos ajustes, optou-se por verificar se um valor constante de Y_0 podia ser obtido de amostras com espessuras diferentes. Como discutido no Apêndice, Seção A1.2.4, a derivada da absorbância em $F = 0$ é :

$$\left(\frac{dS}{dF}\right)_0 = -\frac{A_v^p}{\ln 10} Y_0 - \left(\sigma_d - \frac{\zeta}{1-\zeta} \sigma_c\right) S_p \quad A29$$

expressão que mostra uma dependência dela com a absorbância S_p , que por sua vez é proporcional à espessura da amostra. Interpreta-se esta expressão dizendo-se que a variação de espessura de uma amostra com espessura infinitesimal ($S_p \approx 0$) é basicamente dada pelo *sputtering* – um fenômeno de superfície que não depende da espessura. As medidas de $\beta = -dS/dF$ para as três amostras de valina mencionadas são apresentadas na Fig. 4.31, em função de S_p .

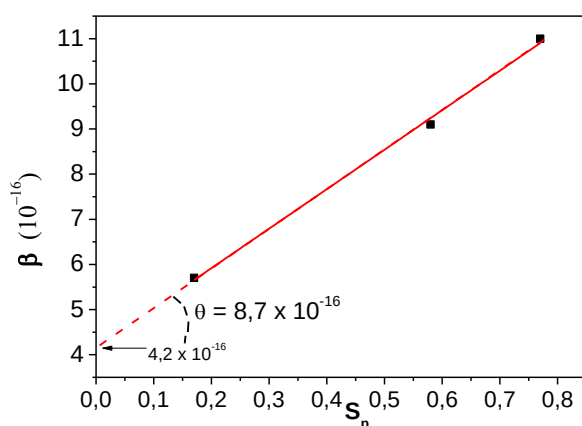


Fig. 4.31: Dependência da inclinação de $S(F)$ com S_p , que é proporcional à espessura do alvo. Maior a espessura, mais rapidamente a absorção varia, pois o mesmo projétil dissocia um maior número de moléculas do alvo.

A figura mostra que efetivamente os três pontos estão alinhados, dando credibilidade à Eq. A29, e permitindo que um valor de Y_0 seja extraído por extrapolação a $S_p = 0$. Este valor foi imposto em novo ajuste de $N(F)$, fornecendo os valores apresentados na tabela 4.8.

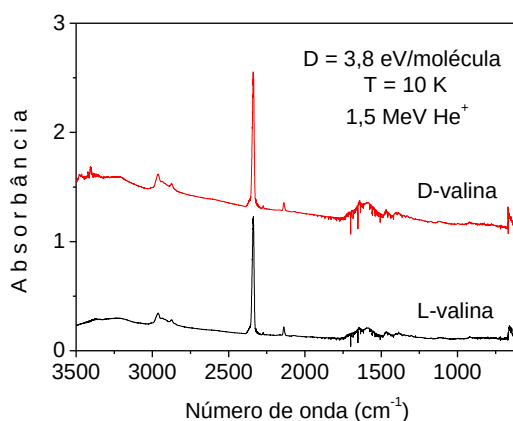
Tabela 4.8: valores de σ_d , σ_c e Y_0 para três espessuras diferentes da amostra

Espessura (Å)	S_p	1,5 MeV H^+ em L-valina a 10 K , banda 949 cm^{-1}		
		$\sigma_d (10^{-14} cm^2)$	$\sigma_c (10^{-14} cm^2)$	$Y_0 \times 10^3$
3880	0,165	0,50	12	6,0
7760	0,544	0,19	0,75	6,0
11640	0,763	ajuste não aceitável		6,0

4.2.5 D- e L-valina

A figura 4.32 mostra dois espectros de cada enantiômero, um de D-valina e outro de L-valina, ambos irradiados pelo mesmo feixe (mesmo dia) de 1,5 MeV de He^+ com dose $D = 3,8$ eV/molécula. As diferenças observadas no espectro são:

- Observa-se uma maior contaminação de água no espectro D-valina, caracterizada pela banda 3600-3050, em especial na região 3600-3325 (*dangling bonds*).
- O fundo inclinado no espectro da amostra D-valina é também devido à contaminação de água, que deixa o KBr mais opaco, como já discutido na seção 3.7.1.
- Em ambas as amostras, as mesmas espécies filhas são formadas; entre elas a banda que mais se sobressai é a do CO_2 .

**Fig. 4.32:** Espectros de D e L-valina irradiadas pelo mesmo feixe de 1,5 MeV de He^+ .

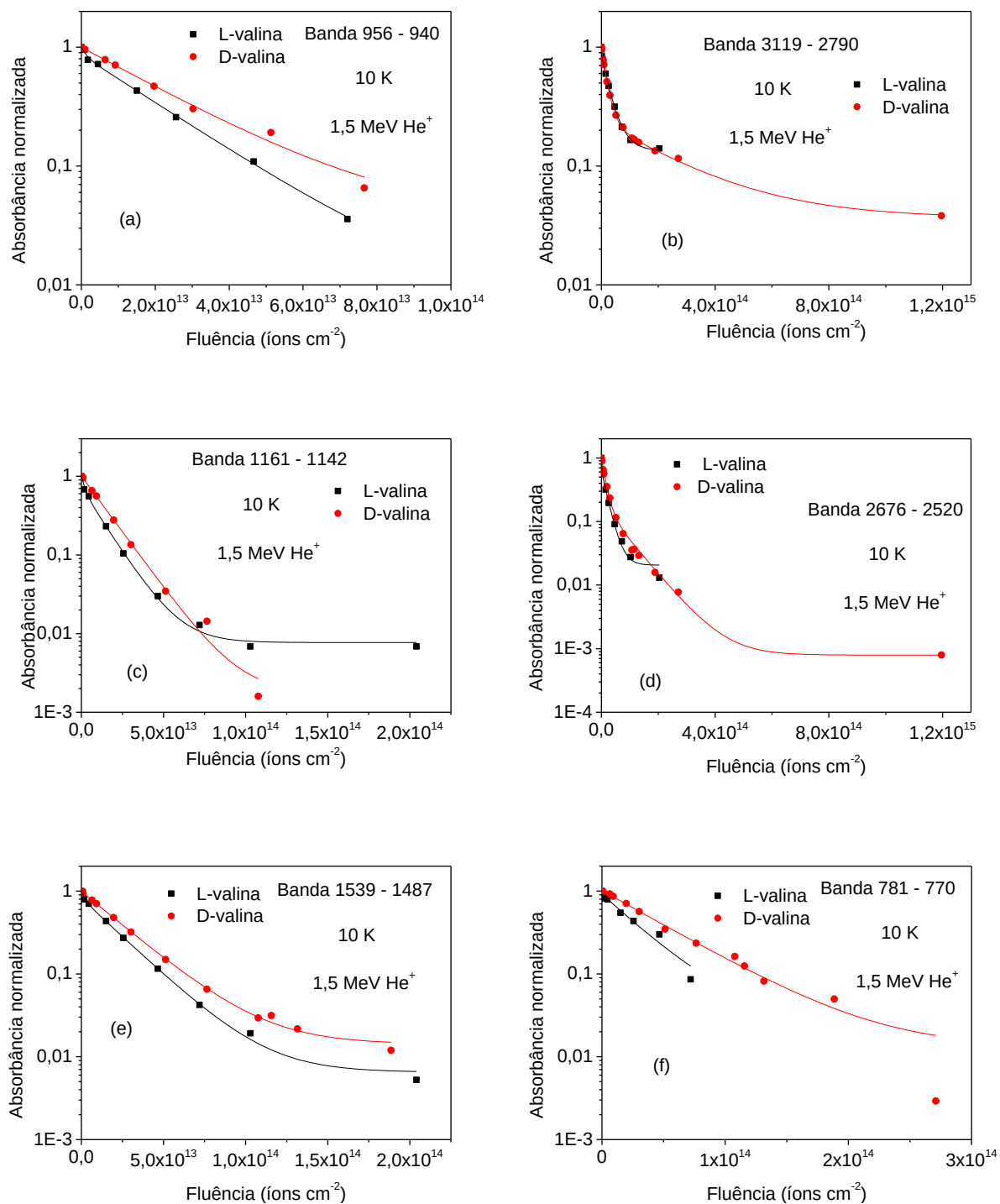


Fig. 4.33: Evolução de bandas selecionadas de D- e L-valina: (a) 956-940 cm⁻¹; (b) 3119-2790 cm⁻¹; (c) 1161-1142 cm⁻¹; (d) 2676-2520 cm⁻¹; (e) 1539-1487 cm⁻¹; (f) 781-770 cm⁻¹.

As Figs. 4.33 (a) – (f) mostram a evolução das absorvâncias normalizadas dos dois enantiômeros. A tabela 4.9 resume os resultados encontrados nos ajustes da figura 4.33.

Tabela 4.9: Resultados obtidos com os ajustes feitos nos dados da Fig. 4.33.

Banda (cm ⁻¹)	L-valina	D-valina
	$\sigma_d^{ap} + \sigma_c$ x 10 ⁻¹⁴ (cm ²)	$\sigma_d^{ap} + \sigma_c$ x 10 ⁻¹⁴ (cm ²)
956 – 940	4,8 ± 0,20	4,0 ± 0,020
3119 – 2790	4,0 ± 0,24	4,5 ± 0,22
1161 – 1142	7,8 ± 1,9	6,7 ± 0,67
2676 – 2520	4,7 ± 1,4	7,1 ± 0,020
1539 – 1487	4,3 ± 0,20	3,8 ± 0,040
781 – 770	3,9 ± 0,10	1,9 ± 0,42

As diferenças entre as seções de choques obtidas, em cada banda analisada, são relativamente pequenas (entre 12% e 40%). Em particular, na Fig. 4.33 (b), os pontos experimentais de D- e L-valina estão praticamente sobrepostos. As curvas da Fig. 4.33 não têm pontos suficientes para um ajuste com duas exponenciais e, assim, para que seja feita a separação entre a seção de choque de destruição aparente de sua soma com a seção de choque de compactação. Na tabela 4.9, os resultados foram atribuídos à soma $\sigma_d^{ap} + \sigma_c$. Estes resultados não indicam claramente alguma diferença entre as destruições dos dois isômeros para esse feixe de íons. Para resultados mais conclusivos alguns cuidados devem ser tomados em experimentos posteriores:

- (i) Garantir que as amostras tenham a mesma espessura;
- (ii) Evitar contaminações em ambas as amostras, principalmente de absorção de água pelo substrato – problema que altera o fundo do espectro;
- (iii) Pré-aquecer as amostras, para que a compactação não seja um problema na análise dos alvos irradiados (como L- e D-valina

cristalizam-se de maneira diferente, pó e escamas respectivamente, a compactação pode ser um fator crítico na avaliação dos dados).

A Fig. 4.34 mostra a evolução do fragmento CO_2 proveniente da quebra dos dois aminoácidos.

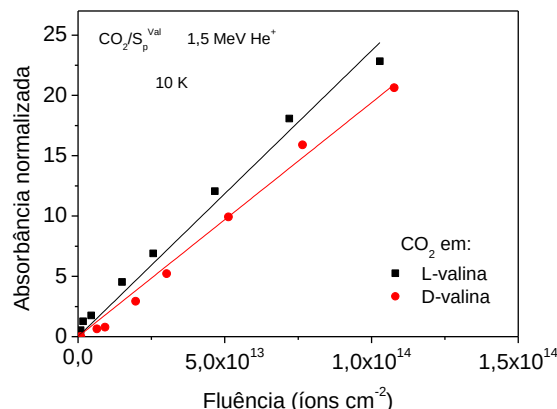


Fig. 4.34: Crescimento da banda de CO_2 (2338 cm^{-1}) em L- e D-valina, a 10 K, irradiadas por um feixe de 1,5 MeV de He^+ .

As seções de choque de formação obtidas foram: $\sigma_{\text{fi}}(\text{D}) = 2,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ e $\sigma_{\text{fi}}(\text{L}) = 3,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Com as evoluções apresentadas na Fig. 4.34 é tentador concluir que a produção de CO_2 é 20% maior na L-valina. Mas se, de fato, a compactação dos dois enantiômeros é diferente, seus *A-values* e consequentemente suas espessuras também são. Essa correção terá de ser levada em conta na análise da produção do CO_2 . Um recozimento prévio das amostras teria evitado essa dificuldade.

4.2.5 Alanina

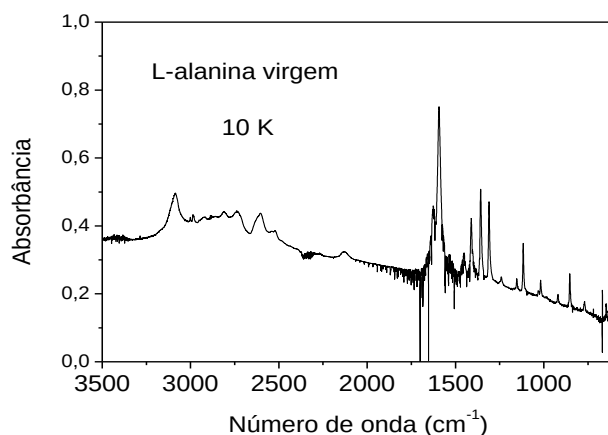


Fig 4.35: Espectro de L-alanina a 10 K.

A título de comparação, uma amostra de L-alanina, Fig. 4.35, foi produzida e analisada em condições similares às da L-valina (amostra irradiada à temperatura de 10 K por 1,5 MeV de He^+). Os resultados são apresentados nas Figs. 4.36 e 4.37 e estão de acordo com os resultados observados por Gerakines [39] $\sigma_d^{\text{ap}} \approx 1,1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$. As evoluções diferentes das absorbâncias (normalizadas em $F = 0$) das bandas 3071-2841 e 928-911 cm^{-1} sugerem que contribuições de fragmentos estão presentes na região 3071-2841 cm^{-1} . A absorbância do CO_2 aumenta linearmente com a fluência F , como no caso da irradiação da L-valina.

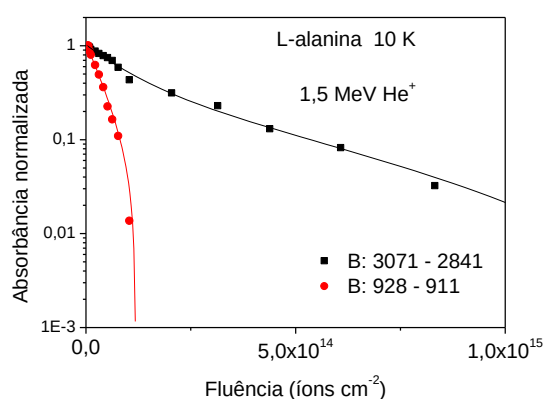


Fig. 4.36: Evolução de duas bandas da L-alanina irradiada com feixe de 1,5 MeV de He^+ .

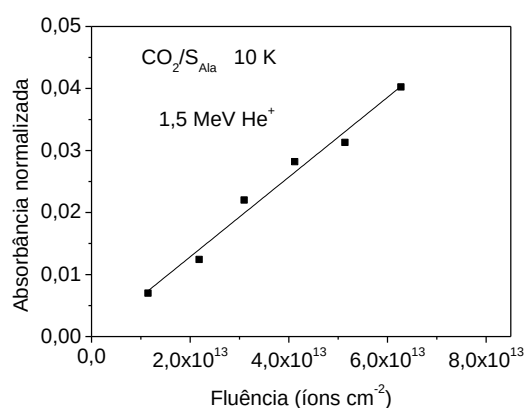


Fig. 4.37: Crescimento da banda de CO_2 proveniente da fragmentação da alanina.

A conclusão desta análise é que os resultados gerais obtidos neste trabalho para a valina podem ser muito provavelmente estendidos para outros aminoácidos.

5 Considerações gerais e perspectivas

Neste capítulo, as principais conclusões deste trabalho serão apresentadas. Elas dizem respeito à busca pela melhor metodologia para o estudo de radiólise de aminoácidos em geral, aos resultados obtidos para a valina em particular e como proceder doravante caso esta linha de pesquisa se revelar promissora.

5.1 Conclusões sobre a metodologia utilizada e sugestões para sua melhoria

O KBr revelou-se ser um bom substrato, no sentido de que seu espectro de absorção óptica na região do infravermelho médio (MIR) não apresenta bandas e, conseqüentemente, não traz dificuldades para o estudo do material nele depositado. Além disso, sob ação de bombardeio iônico, o KBr apresenta as seguintes vantagens:

i) a forma do espectro MIR não se altera; isto é, mesmo havendo implantação nele de 10^{15} projéteis / cm^2 , os defeitos produzidos em sua rede cristalina não modificam seu espectro de absorção nesta faixa de número de ondas.

ii) alterações cristalográficas permanentes (formação de centros de cor) são criadas, deixando bem definida (azulada) a região irradiada. Isto propicia a medição direta da área irradiada, valor necessário para a determinação da fluência.

iii) apresenta fluorescência. Isto facilita efetuar alinhamentos, verificar mudanças de focalização do feixe de íons e acompanhar a varredura dele no alvo.

Alguns procedimentos experimentais verificaram-se úteis:

i) Manter as pastilhas de KBr em ambiente seco, pois ele é higroscópico;

ii) As espessuras da valina depositada não devem ser muito finas (o que gera espectros FTIR ruidosos) nem muito espessas (provocando saturação nas absorbâncias). Absorbâncias entre 0.5 e 1,5 são recomendadas, embora valores 2 ou 3 vezes superiores ainda sejam respondam à Lei de Beer.

iii) Independentemente da motivação astrofísica (temperaturas interplanetária variam de dezenas a uma centena de graus kelvin), a aquisição de espectros FTIR da amostra em temperaturas criogênicas é mais adequada, uma vez que as bandas afinam-se por efeito Doppler e a evolução delas com a fluência pode ser acompanhada com maior precisão.

iv) As amostras preparadas por deposição em vácuo foram as que forneceram espectros com fundo mais plano. Acreditamos que este fato ocorreu por haver menos água na valina depositada.

v) É preferível preparar todas as amostras de uma só vez (em uma única deposição em vácuo, se possível). Isso garante espessuras próximas entre si e mesma textura do material depositado; fica mais fácil, desta forma, observar as diferenças introduzidas pelos distintos feixes na evolução da absorbância.

vi) A evolução da absorbância (ou da densidade colunar da valina) é mais fácil de ser observada para pequenas fluências porque a amostra encontra-se mais espessa. Entretanto, além do *sputtering* e da dissociação molecular, a compactação também participa da variação de absorbância e torna a análise da sua evolução mais complexa. Uma maneira de eliminar a compactação pelo feixe é fazê-la antes, por recozimento; para tanto, deve-se colocar as amostras em uma estufa e aquecê-las a aproximadamente 420 K ($\sim 120^\circ \text{C}$) por pelo menos 1 hora. Para temperaturas mais altas, a taxa de sublimação aumentará.

vii) Diversos fragmentos moleculares da molécula precursora contêm grupos funcionais idênticos à dela própria. Isso significa que algumas bandas IR da valina coincidem com as de seus fragmentos, o que complica bastante a análise. Se a absorção devida a esses fragmentos for comparável à da valina, e pressupondo-se que a seção de choque de destruição seja a mesma para todas as bandas e que as seções de choque de compactação sejam diferentes entre si, um critério para identificar bandas coincidentes com as dos fragmentos é o seguinte:

após sobrepor as curvas de evolução das absorbâncias de diversas bandas da valina, verificar quais as que não apresentam a mesma evolução depois que o processo de compactação terminar: estas devem ter a contribuição de absorção de fragmentos.

viii) O CO_2 é um fragmento muito comum na radiólise de moléculas orgânicas que contêm oxigênio. Por outro lado, o CO_2 é um gás presente na atmosfera em que se encontra o espectrômetro e possui um A-value particularmente alto. As duas contribuições (interna, da amostra, e externa, da atmosfera) se somam e resultados incorretos podem aparecer se os devidos cuidados não forem tomados. Um método eficiente de retirar o CO_2 externo é purgar constantemente a região atravessada pelo feixe de infravermelho por um gás inerte; neste trabalho, utilizamos o N_2 que evaporava da armadilha de nitrogênio líquido. Outro método, baseado em tratamento de dados, é atentar que os números de onda das bandas de absorção do CO_2 gasoso (das quais dois grupos observados em 2334 e 2362 cm^{-1}) são ligeiramente diferentes do CO_2 em sólidos (um grupo assimétrico em 2338 cm^{-1}), conforme mostra a Fig. 6.1.

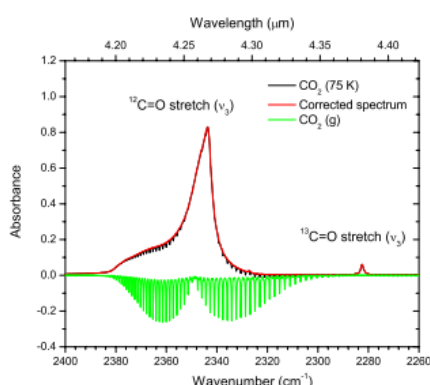


Fig. 6.1: bandas IR do CO_2 . [40]

ix) Uma fonte importante de erro nos cálculos das seções de choque e dos rendimentos de *sputtering* é a medida imprecisa da fluência do feixe de íons. O fato de o alvo ser isolante e de estar em contato térmico e elétrico com um dedo frio aterrado dificulta em muito a medida da corrente do feixe pelo método de copo de Faraday. A instalação futura de um detector do tipo barreira de superfície medindo íons do feixe espalhados por um filme fino antes do alvo pode fornecer uma medida independente da fluência; a calibração neste método pode ser feita com um copo de Faraday (onde os dois problemas acima mencionados não existem) que depois é substituído pela amostra isolante.

5.2 Conclusões sobre as medidas da valina

As medidas de espectroscopia FTIR da valina foram feitas com as finalidades:

- i) determinar as características da sua radiólise, principalmente sua seção de choque de dissociação molecular σ_d sob radiação. Neste trabalho restringiu-se à irradiação da valina por H^+ , He^+ , N^+ e N^{++} com energias da ordem do MeV.
- ii) determinar o rendimento de sputtering Y_0 para os mesmos feixes de íons.
- iii) estudar a evolução das bandas IR durante a compactação por irradiação. Medir a seção de choque de compactação e a porosidade relativa ζ .
- iv) Verificar se a L- e D-valina apresentam seções de compactação diferentes quando observadas por uma mesma banda IR.
- v) Identificar os produtos da fragmentação da valina e, se possível, sua seção de choque de formação.
- vi) Por fim, discutir sobre a qualidade destas medidas, providências futuras e consequências dos resultados aqui obtidos.

Estas questões serão abordadas resumidamente a seguir.

- i) As seções de choque de destruição da valina (dissociação molecular seguida ou não de reação química entre fragmentos) pelos feixes utilizados neste trabalho encontram-se na tabela 4.3. Os valores de σ_d^{ap} são da ordem de 10^{-14} cm^2 . Eles mostram uma dependência moderada com o poder de freamento, isto é, os feixes de nitrogênio são mais destruidores que o de hélio e

hidrogênio. Entretanto a dependência com a energia do feixe não segue o esperado. Estas medidas devem ser refeitas.

ii) o rendimento de *sputtering* para o feixe de H^+ de 1,5 MeV foi determinado para três espessuras da amostra usando a Eq. A29. O método forneceu resultados satisfatórios, como mostrado na figura 4.29. Outros resultados, mostrados na tabela 4.8, não são satisfatórios no sentido de que os valores encontrados não seguem uma relação monótona com Se.

iii) só foi possível determinar o rendimento de *sputtering* e, consequentemente, a seção de choque de destruição σ_d das amostras com espessuras diferentes, citadas no item anterior; para os outros dados o máximo que se pode concluir foram os valores de σ_d^{ap} e σ_c – tabela 4.3.

iv) O efeito da compactação da valina por bombardeio iônico foi visto em quase todos os casos. Valores típicos σ_c são de 10^{-13} cm^2 , uma ordem de grandeza maior que o de σ_d^{ap} . É importante salientar que resultados da literatura mostram que σ_c varia segundo a banda analisada, [41] e [42]. Uma possível explicação é que o modo da vibração que absorve a radiação infravermelha dependa da vizinhança química, ou seja, durante a compactação do material com a irradiação, alguns modos de vibração são menos atenuados que outros. Um caso extremo, observado para gelo de H_2O poroso, a compactação aumenta a absorbância – ou seja, os picos crescem com a fluência, ao invés de diminuir. [43]

v) Foi observado que para algumas bandas analisadas de D- e L-valina, tabela 4.9, os valores das seções de choque variam pouco.

vi) Os fragmentos da valina que foram claramente identificados são CO_2 e CO . Para o feixe de H^+ e de He^+ o aparecimento do CO_2 é observado antes do CO (o primeiro varia com F , o segundo com F^2), indicando que o CO é um fragmento do CO_2 . Para os feixes de N^+ e N^{++} , provavelmente devido a valores de Se maiores, o CO apresenta também uma dependência linear, sugerindo uma formação direta. Quanto aos outros fragmentos, especula-se que sejam C_3H_8 e C_2H_6 , mas sua identificação ainda é incerta. Além disso, pelo fato de crescerem

em região de vibração dos picos da própria valina, não foi feita uma análise quantitativa sobre a formação destes compostos.

Uma crítica final, sobre o conjunto dos resultados, é que as medidas de degradação da valina são longas (1 amostra irradiada por dia), o número de amostras relativamente grande. O estudo sistemático delas exige uniformidade na preparação das amostras e feixe de íons estável e com características similares para as diferentes medidas.

5.3 Perspectivas

Por fim, fica a sugestão de continuidade desta linha de pesquisa, em vista da importância que tem o estudo do efeito da radiação ionizante sobre materiais que se encontram no espaço cósmico e que possivelmente participaram da evolução química que culminou com o aparecimento da vida na Terra e, talvez, em outros planetas.

Desenvolver modelos, fazer simulações numéricas para comparar com resultados experimentais são exemplos de ações futuras. Aumentar a faixa de energia dos projéteis, assim como o número atômico deles são ações experimentais desejáveis.

Referências bibliográficas

- [1] OPARIN, A. I. **Origin of life**. Dover Publications Inc, Nova-York, 1953.
- [2] HALDANE, J. B. S. **The origin of life**. Rationalist Annual Vol. 148, 1929, 3 – 10.
- [3] MILLER, S. L.; SCHOPF, J. W.; LAZCANO, A. **Oparin's "Origin of life"; Sixty years later**. J. Mol. Evol. Vol. 11, 1997, 351.
- [4] MILLER, S. L. **A production of amino acids under possible primitive Earth conditions**. Science, New series, Vol. 117, 1953, 528-529.
- [5] HENAHAN, S. **Exobiology: An interview with Stanley L. Miller**. Disponível em <https://web.archive.org/web/20080518054852/http://www.accessexcellence.org/WN/NM/miller.php>. Acesso em: 10 de setembro de 2016.
- [6] SCHLESINGER, G.; MILLER, S. **Prebiotic Synthesis in Atmospheres Containing CH₄, CO, and CO₂**. J. Mol. Evol. Vol 19, 1983, 383–390.
- [7] OPARIN, A. I. **The origin of life on the Earth**. 3ª edição, Nova York: Academic Press Inc, 1957.
- [8] WOALMAN, Y.; HAVERLAND, W. J.; MILLER, S. L. **Nonprotein amino acids from spark discharges and their comparison with the Murchison meteorite amino acids**. National Academy of Sciences, Vol. 69, 1972, 809-811.
- [9] COOPER, G. et al. **Carbonaceous meteorites as a source of sugar-related organic compounds for the early Earth**. Nature, Vol. 414 (6866), 2001, 879-83.
- [10] STRAZZULLA, G. **Ion irradiation: Its relevance to the evolution of complex organics in the outer solar system**. Adv. Space Res, Vol. 19, 1997, 1077-1084.

- [11] ALTWEGG, K. et al. **Prebiotic chemicals – amino acids and phosphorus – in the coma of comet. 67P/Churyumov-Gerasimenko.** Science Advances, 2, nº 5, 2016.
- [12] IGLESIAS-GROTH, S. et al. **Amino acids in comets and meteorites: stability under gamma radiation and preservation of chirality.** arxiv.org/pdf/1007.4529
- [13] NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger principles of biochemistry.** 4^a edição. Nova York: Freeman, 2005.
- [14] BARRET, G. C.; ELMORE, D. T. **Amino acids and peptides.** Cambridge University Press, 1998.
- [15] DEAMER, D. W. et al. **Intrinsic asymmetries of amino acid enantiomers and their peptides: A possible role in the origin of biochirality.** Chirality, Vol. 19, 2007, 751-763.
- [16] CAMPBELL, D. M.; FARAGO, P. S. **Electron optic dichroism in camphor.** Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. Vol 20, 1987.
- [17] GERAKINES, P. A.; HUDSON, R. L. **The radiation stability of glycine in solid CO₂ – in situ laboratory measurements with applications to Mars.** Icarus, Vol. 252, 2015, 466-472.
- [18] GERAKINES, P. A. et al. **In situ measurements of the radiation stability of amino acids at 15–140 K.** Icarus, Vol 220, 2012, 647-659.
- [18a] MYRGORODSKA et al., **Molecular Chirality in Meteorites and Interstellar Ices, and the Chirality Experiment on Board the ESA Cometary Rosetta Mission,** Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 1402.
- [19] MACEDO, H. **Dicionário de Física.** Nova Fronteira, 1976.
- [20] MOORE, M. H.; HUDSON, R.L. **Infrared study of ion-irradiated N₂-dominated ices relevant to Triton and Pluto: formation of HCN and HNC.** Icarus, Vol. 161, 2003, 486-500.

- [21] de BARROS, A. L. F. et al. **Ion irradiation of ethane and water mixture ice at 15 k: implications for the solar system and the ISM.** The Astrophysical Journal, 2016, 824:81.
- [22] KUMAR, S. **Spectroscopic studies of valine and leucine molecules a comparative study.** Elixir Vib. Spec. Vol 39, 2011, 4996-4999.
- [23] PILLING, S. et al. **Radiolysis of ammonia-containing ices by energetic, heavy, and highly charged ions inside dense astrophysical environments.** Astronomy & Astrophysics, Vol. 509, 2010, A87.
- [24] FULVIO, D. et al. **Novel measurements of refractive index, density and mid-infrared integrated band strengths for solid O₂, N₂O and NO₂: N₂O₄ mixtures.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Vol. 72 (5), 2009, 1007–1013.
- [25] PILLING, S. et al. **The Influence of Crystallinity Degree on the Glycine Decomposition Induced by 1 MeV Proton Bombardment in Space Analog Conditions.** Astrobiology, Vol. 13, 2013.
- [26] da SILVEIRA, E. F.; JERONYMO, J. M. F. **Secondary electron emission from the entrance and exit surfaces of thin aluminium foils under fast light ion bombardment.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 24/25, 1987, 534-537.
- [27] KRONEBERGER K. et al. **Secondary Electron Yields From The Entrance And Exit Surfaces Of Thin Carbon Foils Induced By Penetration Of H⁺, H⁰ And H₂⁺ Projectiles (1.2 MeV/u),** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B29, 1988, 621-626.
- [28] HASSELKAMP D. et al. **Ion Induced Electron Emission From Metal Surfaces,** Nuclear Instruments and Methods, Vol. 180, 1981, 349-356.
- [29] GRIFFITHS, P. R.; HASETH, J. A. **Fourier Transform Infrared Spectrometry.** 2^a edição, Nova Jersey: Wiley-Interscience, 2007.
- [30] WOLFE, W. L. **Introduction to Imaging Spectrometers.** Washington: SPIE Press, 1997.

- [31] ALCIDES, O. (Olweiler), **Físico-Química, UFRGS.**
- [32] ZIEGLER, J. F. <http://www.srim.org/>
- [33] SCHIWIEZ, G.; GRANDE, P. https://www.helmholtz-berlin.de/people/gregor-schiwietz/casp_en.html
- [34] PEREIRA, J. M. S. **Análise de meteoritos por espectrometria de massa (252Cf-PDMS) e por espectroscopias de Raios X e de infravermelho (XRD, XRF, PIXE, FTIR e Raman).** Março, 2015. 152f. PUC-Rio.
- [35] KATON, J. E. **Chemical applications of low temperature infrared spectroscopy – an overview.** Oxford, Ohio 45056.
- [36] GIULIANO, B. M. et al. **Interstellar ice analogs: band strengths of H₂O, CO₂, CH₃OH, and NH₃ in the far-infrared region.** Astronomy & Astrophysics, 2014.
- [37] NIST; <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74986&Type=IR-SPEC&Index=1>.
- [38] COLLADO, V.M. et al. **Ion desorption from frozen H₂O irradiated by MeV heavy ions.** Surface Science, Vol. 569, 2004, 149–162.
- [39] GERAKINES, P. A. et al. **In situ measurements of the radiation stability of amino acids at 15 – 140 K.** Icarus, Vol. 220, 2012, 647-659.
- [40] ISOKOSKI, K.; POTEET, C. A.; LINNARTZ, H. **Highly resolved infrared spectra of pure CO₂ ice (15–75 K).** A & A, Vol 555, 2013.
- [41] ANDRADE, D. P. P. et al. **Chemical reactions induced in frozen formic acid by heavy ion cosmic rays.** MNRAS **430**, 787–796 (2013).
- [42] MEJÍA, C. F. G. **Estudo dos efeitos produzidos no metano sólido por feixes de íons pesados e rápidos.** Tese de doutorado, PUC-Rio, Maio de 2013.
- [43] MEJÍA, C. F. G. et al. **Compaction of porous ices rich in water by swift heavy ions.** Icarus, Vol. 250, 2015, 222-229.

- [44] SEPERUELO, E. D. **“Estudo por espectrometria de infravermelho dos efeitos da irradiação de gelos astrofísicos por íons pesados e rápidos”**. Tese de Doutorado, PUC-Rio, Agosto de 2009.
- [45] A. L. F. de Barros, E. F da Silveira, D. Fulvio, H. Rothard, and P. Boduch. **Ion irradiation of ethane and water mixture ice at 15 k: implications for the solar system and the ism**. The Astrophysical Journal, 824:81 (14pp), 2016.
- [46] CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. **Conduction of Heat in Solids**. Oxford, Clarendon Press, 1986.

Apêndice I

Modelagem por seções de choque para a evolução de populações moleculares

A1.1 Modelagem de reações químicas (radiólise)

Seja um alvo quadrado de área $L^2 \text{ cm}^2$ onde estão N_0 / cm^2 moléculas uniformemente distribuídas. Nele são lançados F íons / cm^2 . Cada impacto em um sítio virgem causa uma degradação química em uma área de $\sigma_d \text{ cm}^2$. Esta destruição molecular é constituída de dissociações das moléculas do alvo (**precursoras**), seguidas ou não de rearranjo delas formando uma ou mais espécies químicas (moléculas **filhas i** e **netas ik**)

População das moléculas precursoras:

Determinação do número de moléculas $N(F)$ que não são modificadas pelos projéteis

Para baixa fluência, isto é, $\sigma_d F \ll 1 \text{ cm}^2$, todos os impactos farão provavelmente modificações em lugares que não se superpõem e $\sigma_d N_0$ moléculas serão atingidas por impacto; logo, $N(F) \sim N_0 (1 - \sigma_d F)$.

Se $\sigma_d F \sim N_0$, a superposição de locais será frequente; o número de moléculas dN atingidas entre os tiros F e $F + dF$ será proporcional a σ_d e também ao número de moléculas não atingidas:

$$\frac{dN}{dF} = -\sigma_d N, \text{ cuja solução é } N(F) = N_0 \exp(-\sigma_d F) \quad A1$$

Hipóteses:

- i) a superfície atingida foi completamente modificada.
- ii) a área modificada por impacto é constante e igual a σ_d
- iii) não há recombinação dos filhos para regenerar o precursor
- iv) não há *sputtering* ou sublimação

Notar que:

- i) não importa a forma da superfície modificada, só a sua área σ_d .
- ii) a condição de que a área modificada por impacto é constante e igual a σ_d só é válida para baixas fluências.
- iii) para altas fluências, a área disponível para ser modificada é menor que σ_d e diminui sempre. Em consequência, $N(F)$ tende assintoticamente para zero: a amostra nunca seria completamente destruída em uma medida real.

População das moléculas filhas:

O número de moléculas $N_i(F)$ filhas i que são criadas a partir da degradação das moléculas precursoras obedece a:

$$\frac{dN_i}{dF} = +\sigma_{f,i}N(F) - \sigma_{d,i}N_i \quad A2$$

cuja solução é:

$$N_i(F) = N_0 \frac{\sigma_{f,i}}{\sigma_d - \sigma_{d,i}} [\exp(-\sigma_{d,i}F) - \exp(\sigma_d F)] \quad A3$$

Para $\sigma F \ll 1$, a expansão em Taylor ($\exp(x) = \sum_n x^n/n!$) de A3 fornece:

$$N_i(F) = N_0 \sigma_{f,i} F - \frac{1}{2} N_0 \sigma_{f,i} (\sigma_d + \sigma_{d,i}) F^2 + \frac{1}{6} N_0 \sigma_{f,i} (\sigma_d^2 + \sigma_d \sigma_{d,i} + \sigma_{d,i}^2) F^3 \quad A4$$

Equação que mostra que se a irradiação foi realizada com baixa fluência, só σ_f pode ser determinado; se com fluência média, só σ_f e a soma $\sigma_d + \sigma_{d,i}$ podem ser determinados; se com alta fluência, A3 ou A4 determinam σ_f , σ_d e $\sigma_{d,i}$ univocamente. O valor σ_d tem que ser compatível com o obtido com A1.

Determinação do número de moléculas $N_{ik}(F)$ das netas: ($pai \rightarrow i \rightarrow k$)

$$\frac{dN_{ik}}{dF} = +\sigma_{f,k}N_i(F) - \sigma_{d,k}N_k \quad A5$$

cuja solução é:

$$N_{ik}(F) = N_0 \frac{\sigma_{f,i} \sigma_{f,k}}{\sigma_d - \sigma_{d,i}} \left[\frac{\exp(-\sigma_{d,i} F) - \exp(-\sigma_{d,k} F)}{\sigma_{d,k} - \sigma_{d,i}} - \frac{\exp(-\sigma_d F) - \exp(-\sigma_{d,k} F)}{\sigma_{d,k} - \sigma_d} \right] \quad A6$$

Para $\sigma F \ll 1$,

$$N_{ik}(F) = N_0 \sigma_{f,i} \sigma_{f,k} F^2 / 2 \quad A7$$

Se a mesma espécie final for a filha j ($\sigma_{f,j}$) e a neta k ($\sigma_{f,i}$, $\sigma_{f,k}$),

$$N_j(F) + N_{i,k}(F) = N_0 \left[\sigma_{f,j} F + \frac{1}{2} (\sigma_{f,i} \sigma_{f,k} - \sigma_{f,j} (\sigma_d + \sigma_{d,j})) \right] F^2 \quad A8$$

Como $\sigma_{f,i} \leq \sigma_d$, esta função apresenta necessariamente um máximo se $\sigma_{d,i} \neq 0$.

A1.2 Modelagem de fenômenos físico-químicos (sputtering, sublimação)

Para estes fenômenos, tem-se que incluir a dimensão profundidade do alvo. N passa a ser chamado de densidade colunar mas continua a ser expresso em moléculas/cm². Não serão tratados individualmente, mas incluídos na radiólise.

A1.2.1 Sublimação e deposição

São dois fenômenos físico-químicos que dependem do tempo t e da temperatura T. A taxa total de deposição e sublimação, L, relaciona-se com F através do fluxo $\phi = F/t$ do feixe:

$$\frac{dN}{dF} = -\sigma_d N + L \quad A9$$

Como não houve deposição de valina durante a irradiação e como a sublimação dela é desprezível em pressões de 10⁻⁶ milibar e em temperaturas abaixo de 300 K, L = 0 para as medidas feitas neste trabalho. As expressões anteriores se aplicam.

A1.2.2 Sputtering

Se o rendimento de *sputtering*, Y_0 , não depender das espécies químicas na superfície da amostra, a densidade colunar total N_T decresce com taxa constante $dN_T/dF = Y_0$.

A amostra esta será totalmente pulverizada na fluência final

$$F_{fim} = \frac{N_0}{Y_0} \quad A10$$

Considerando explicitamente o rendimento de sputtering $Y(F)$ do precursor, eq A1 deve contemplar o desaparecimento por radiólise e por pulverização:

$$\frac{dN}{dF} = -\sigma_d N - Y(F) \quad A11$$

Três funções $Y(F)$ serão analisadas:

a) $Y(F) = Y_0$, ou seja, é constante pelo fato da superfície só conter a espécie precursora.

b) $Y(F) = Y_0 N(F) / N_0$, quando o rendimento de sputtering do pai segue a densidade colunar

c) $Y(F) = Y_0 C(F) / C_T \approx Y_0 N(F) / (N_0 - Y_0 F)$,

quando $Y(F)$ segue a concentração relativa C/C_{Total} do precursor na superfície da amostra.

a) Para $Y(F) = Y_0$, a solução de A11 é [44]:

$$N(F) = N_0 \exp(-\sigma_d F) - \frac{Y_0}{\sigma_d} (1 - \exp(-\sigma_d F)) \quad A12a$$

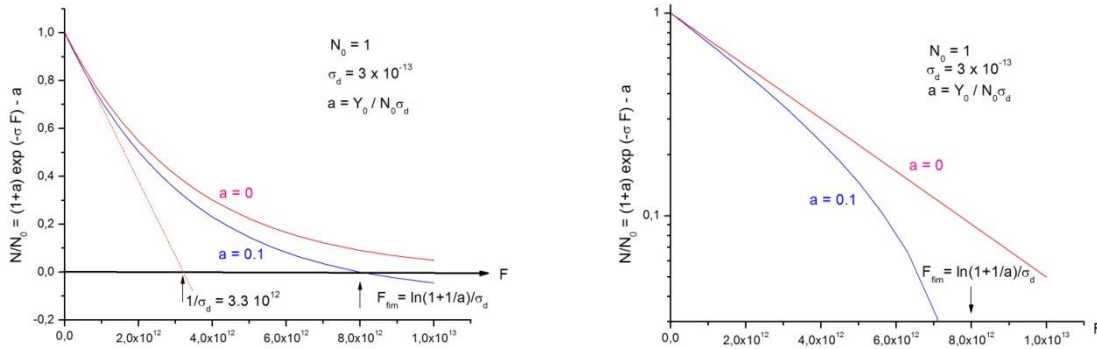
ou

$$N(F) = (N_0 + \frac{Y_0}{\sigma_d}) \exp(-\sigma_d F) - \frac{Y_0}{\sigma_d} \quad A12b$$

Ao contrário da previsão A1, na equação A12 $N(F)$ se anula em valor finito de F dado por: $F_{fim} = \ln(1 + N_0 \sigma_d / Y_0) / \sigma_d$; (para amostras finas : $F_{fim} \sim N_0 / Y_0$). O coeficiente angular de $N(F)$ neste ponto coincide com A10:

$$\frac{dN}{dF}(N_{fim}) = Y_0 \quad A13$$

As figuras a seguir mostram o efeito do rendimento de sputtering Y_0 (nulo e não nulo) sobre a forma da função A12, apresentados em escalas linear (à esquerda) e semilog (à direita).



b) Para $Y(F) = Y_0 N(F) / N_0$, a função $Y(F)$ decresce porque o precursor fica cada vez mais protegido pela crescente abundância dos filhos no seu entorno. Considera-se que $Y(F)$ seja proporcional ao que resta do precursor na amostra e [41]:

$$\frac{dN}{dF} = -(\sigma_d + \frac{Y_0}{N_0})N \quad A14$$

Agora um decréscimo exponencial mais rápido ocorre, como se houvesse uma seção de choque de destruição aparente maior, dada por $\sigma_d^{ap} = \sigma_d + Y_0/N_0$:

$$N(F) = N_0 \exp(-(\sigma_d + \frac{Y_0}{N_0})F) \equiv N_0 \exp(-\sigma_d^{ap} F) \quad A15$$

Por esta expressão, os parâmetros σ_d e Y_0 não podem ser determinados isoladamente. Notar que a amostra será consumida em tempo infinito ($F_{fim} \rightarrow \infty$), o que indica que esta expressão não deve ser adequada para altas fluências. Havendo radiólise em cascata até os filhos atômicos, estes não sofrem dissociação química e seu rendimento de sputtering aumenta sempre, deixando de proteger os precursores.

c) $Y(F) = Y_0 N(F) / (N_0 - Y_0 F)$. Esta expressão é a mais realista por considerar a abundância do precursor na superfície no momento do impacto. No caso anterior, $N(F)$ é comparado à N_0 , a “espessura” inicial da amostra. Aqui, ele é comparado com a “espessura” ($N_0 - Y_0 F$) na fluência F . Expressando-se a partir da concentração $C(F)$ do precursor e da total:

$$C(F)/C_T = C(F)/[C(F) + \sum_i C_i(F)] = N(F)/[N(F) + \sum_i C_i(F)] \sim \sim N(F)/(N_0 - Y_0 F).$$

Supondo que o sputtering não seja muito sensível às mudanças químicas do alvo, tem-se:

$$\frac{dN}{dF} = -\sigma_d N - \frac{Y_0}{N_0 - Y_0 F} N \quad A16$$

[42] mostrou que A16 tem solução analítica:

$$N(F) = (N_0 - Y_0 F) \exp(-\sigma_d F) \quad A17$$

Equação que mostra que, nestas condições, $N(F)$ também se anula na fluência $F_{fim} = N_0/Y_0$.

No final do processo da destruição completa da amostra, o coeficiente angular de A17 é:

$$\frac{dN}{dF}(F_{fim}) = Y_0 \exp(-\sigma_d \frac{N_0}{Y_0}) \quad A18$$

Para amostras finas ($N_0 \ll \sigma_d Y_0$), este resultado concorda com A13 e mostra que a derivada não depende de σ_d . Para amostra espessas, ele permite calcular σ_d :

$$\sigma_d = \frac{1}{F_{fim}} \ln \frac{Y_0}{dN/dF_{fim}} \quad A19$$

Para irradiações que não destruam a amostra até o final, pode-se usar o fato de que A15 e A17 se equivalem em primeira aproximação em F ; mas diferem em 2ª aproximação. A17 tem o termo $- 1/2 Y_0^2/N_0 F^2$ a mais que A13. Isto demonstra que as contribuições do sputtering e da dissociação química não podem ser discriminadas em irradiações muito curtas. É necessário que sejam suficientemente longas para permitir observar a quebra de um decaimento de $N(F)$ puramente exponencial.

Ver também a análise feita para alvos granulados no final da Seção A1.4.

A1.2.3 Cristalização e compactação

A estrutura cristalina de uma amostra sólida depende como ela é preparada. Além disso, ela se altera com mudanças posteriores de temperatura, o que ocorre com mudanças de temperatura e com o bombardeio por feixe de íons. A reorganização molecular em uma mudança de fase no sólido altera as condições de vibração de ligações químicas e, em consequência, modifica a absorção óptica no infravermelho – isto é, a força da banda (A -value). No caso de análise da evolução química por FTIR, a modificação do A -value dá a falsa impressão de que a taxa de dissociação química é diferente. Então a variação do A -value tem que ser analisada simultaneamente com a radiólise.

A relação entre a densidade colunar $N(F)$ e a absorbância integrada $S(F)$ é dada pela Lei de Beer:

$$N(F) = (\ln 10) \frac{S(F)}{A_v(F)} \quad A20$$

Se a amostra não irradiada é amorfa ou porosa, sua absorbância escreve-se $S(F=0) = S_p$ e o A -value correspondente é A_v^p ; este valor vai se alterar com a irradiação.

Se a amostra é cristalina, escreve-se $S(F=0) = S_0$; seu A -value varia pouco com a irradiação e tende para o valor de equilíbrio A_v^{eq} . Como $N(F)$ não muda em uma transição de fase, tem-se necessariamente que:

$$\frac{S_p}{A_v^p} = \frac{S_0}{A_v^{eq}} \quad A21$$

Empiricamente mostrou-se que, para amostras porosas, $A_v(F)$ tem a seguinte dependência com a fluência [45]:

$$A_v(F) = \frac{1 - \zeta \exp(-\sigma_c F)}{1 - \zeta} A_v^p \quad A22$$

onde σ_c é a seção de choque de compactação e ζ é a porosidade relativa definida como

$$\zeta = \frac{S_0 - S_p}{S_0} \quad A23$$

Os três casos de *sputtering* tratados em A1.1.2 serão analisados a seguir:

a) Para $\mathbf{Y(F)} = \mathbf{Y_0}$, a substituição de A20 e A22 em A12a fornece:

$$S(F) = [S_p \exp(-\sigma_d F) - \frac{Y_0 A_v^p}{\sigma_d \ln 10} (1 - \exp(-\sigma_d F))] \frac{1 - \zeta \exp(-\sigma_c F)}{1 - \zeta} \quad A24$$

b) Supondo $\mathbf{Y(F)} = \mathbf{Y_0 N(F) / N_0}$, a substituição de A20 e A22 em A15 fornece:

$$S(F) = S_p \exp(-\sigma_d^{ap} F) \frac{1 - \zeta \exp(-\sigma_c F)}{1 - \zeta} \quad A25a$$

ou ainda,

$$S(F) = S_0 \exp(-\sigma_d^{ap} F) - (S_0 - S_p) \exp(-(\sigma_c + \sigma_d^{ap}) F) \quad A25b$$

Nesta última expressão, o primeiro termo corresponde à radiólise e o segundo à compactação da amostra. Para uma amostra cristalizada por recozimento, $S_p = S_0$ e o segundo termo é nulo.

c) Supondo $\mathbf{Y(F)} = \mathbf{Y_0 N(F) / (N_0 - Y_0 F)}$, a substituição de A20 e A22 em A17 fornece:

$$S(F) = (S_p - \frac{A_v^p}{\ln 10} Y_0 F) \exp(-\sigma_d F) \frac{1 - \zeta \exp(-\sigma_c F)}{1 - \zeta} \quad A26$$

A1.2.4 Evolução de S(F) para baixas fluências

Para baixas fluências ($\sigma_c F \ll 1$), S(F) pode ser expandido em Taylor:

$$S(F) \approx S_p + \left(\frac{dS}{dF}\right)_{F=0} F + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2S}{dF^2}\right)_{F=0} F^2 \quad A27$$

e, em primeira ordem, A22 pode ser escrita como

$$A_v(F) \approx \left[1 + \frac{\zeta}{1-\zeta} \sigma_c F\right] A_v^p = \left[1 + \frac{S_0 - S_p}{S_p} \sigma_c F\right] A_v^p \quad A28$$

a) Para $\mathbf{Y(F)} = \mathbf{Y_0}$, A24 e A27 fornecem:

$$\left(\frac{dS}{dF}\right)_0 = -\frac{A_v^p}{\ln 10} Y_0 - \left(\sigma_d - \frac{\zeta}{1-\zeta} \sigma_c\right) S_p \quad A29$$

que, usando A20, é equivalente à derivada de $N(F)$ em $F=0$:

$$\frac{dN}{dF} = -Y_0 - \left(\sigma_d - \frac{\zeta}{1-\zeta} \sigma_c\right) N_0 \quad A30$$

A comparação de A30 com A11 mostra que se a compactação não for levada em conta, um efeito ilusório em σ_d aparece, alterando-o de $(\Delta S/S_p)\sigma_c$. Note que dN/dF tem uma dependência linear em N_0 , mostrando que experiências com diferentes espessuras iniciais (N_0) permitem a determinação inambígua de Y_0 .

b) Para $\mathbf{Y(F)} = \mathbf{Y_0 N(F) / N_0}$, A25 e A27 fornecem:

$$\left(\frac{dS}{dF}\right)_0 = -\left(\sigma_d^{ap} - \frac{\zeta}{1-\zeta} \sigma_c\right) S_p \quad A31$$

Nestas condições, dN é proporcional a N_0 e não é possível fazer a separação entre Y_0 , σ_d e σ_c : os efeitos deles são semelhantes e experimentalmente se mede a soma deles.

c) Para $\mathbf{Y(F)} = \mathbf{Y_0 N(F) / (N_0 - Y_0 F)}$, A26 e A27 fornecem o resultado A29. Para baixa fluência, os dois modelos a) e c) são equivalentes.

A1.3 Interpretação geométrica das seções de choque

O conceito de seção de choque é útil no estudo de colisão de feixes com partículas-alvo. Para um determinado tipo de interação (dissociação, espalhamento, captura, etc.), a seção de choque σ quantifica o número de eventos bem sucedidos por partícula-alvo e por fluência (isto é, por projétil/área). Ex.: $\sigma_d = dN/(N dF)$. Sendo a seção de choque uma área, pode-se *imaginar* que ela represente a área de um círculo, no plano na amostra, centrado na trajetória de um dos projéteis. Se a trajetória pudesse ser translada dentro desse círculo, o evento continuaria a ocorrer.

Embora a seção de choque informe sobre a média da distribuição dos eventos em torno da trajetória, ela não informa sobre a forma da distribuição geométrica deles. Exemplo: Seja a molécula ABC; se a seção de choque de sua quebra em AB+C for o dobro daquela em A+BC, não significa que o produto C se espalhe em uma área duas vezes maior que aquela em que A se alojará. Se A for um átomo de hidrogênio e C um átomo de Fe, a medição fornece que $\sigma_f(H) = \frac{1}{2} \sigma_f(Fe)$; apesar disto, os átomos de H deverão se difundir para regiões mais afastadas do centro do traço que os átomos de Fe.

A1.3.1 Modelo geométrico das seções de choque de destruição do filhos

Para buscar uma correlação entre a seção de choque $\sigma_{d,i}$ e a distribuição espacial das moléculas filhas i , alguns pontos devem ser notados:

- i) espera-se uma distribuição de simetria cilíndrica para a abundância da espécie molecular i em torno de cada traço.
- ii) na dedução das equações A1 e A3, nenhuma restrição (ou informação) foi dada sobre a forma da superfície modificada, usou-se apenas o valor de sua área, σ_d .
- iv) Expandindo-se A3, obtém-se:

$$N_i(F) = N_0 \sigma_{f,i} F \left[1 - \frac{1}{2} (\sigma_{d,i} + \sigma_d) F \right] \quad A32$$

expressão que mostra que o 1º termo corresponde diretamente à formação da espécie filha, enquanto o 2º termo descreve sua destruição. A quantidade $\sigma_{f,i}$ corresponde ao número de moléculas i formadas pelo projétil e que sobreviveram. A quantidade σ_d representa a radiólise do precursor e $\sigma_{d,i}$ representa a radiólise da espécie filha previamente formada. Entretanto, na eq. A2 não consta o desaparecimento da espécie i

por reação química com produtos formados em *outro* traço, circunstância que pode se tornar dominante em irradiações com alta fluência.

- v) Os processos mencionados no item anterior sobre reações químicas entre filhos podem ser tratados adicionando-se termos cruzados $N_k N_j$ em A2:

$$\frac{dN_i}{dF} = +\sigma_{f,i}N(F) - \sigma_{d,i}N_i - N_i \sum_{k \neq i} \gamma_{k,i} N_k + \sum_{k \neq i} \sum_{j \neq i} \eta_{kj,i} N_k N_j \quad A33$$

A1.4 Modelagem para amostras não homogêneas.

Efeito do feixe de íons

É comum que amostras exibam granulosidade. Pode a modelagem feita para amostras homogêneas ser aplicada para inhomogêneas?

Seja $n(x,y,F) = \int C(x,y,z,F) dz$ a densidade colunar na área $dx dy$, na posição de coordenadas x e y , de uma amostra já submetida à fluência F um feixe de partículas uniforme. $C(x,y,z,F)$ é a concentração do precursor na amostra, que é atravessada completamente pelo feixe.

Neste volume vale:

$$\frac{dC}{dF} = -\sigma_d C \quad \text{e} \quad C(x,y,z,F) = C_0(x,y,z) \exp(-\sigma_d F) \quad A34$$

$$n(x,y,F) = \int C(x,y,z,F) dz = \int C_0(x,y,z) \exp(-\sigma_d F) dz = [\int C_0(x,y,z) dz] \exp(-\sigma_d F) =$$

$$n(x,y,F) = n_0(x,y) \exp(-\sigma_d F)$$

Sobre uma área unitária $A = L^2$, a densidade colunar média é:

$$\overline{N(F)} = (1/A) \int \int_A n(x,y,F) dx dy = (1/A) [\int \int_A n_0(x,y) dx dy] \exp(-\sigma_d F)$$

$$\overline{N(F)} = \overline{N_0} \exp(-\sigma_d F) \quad A35$$

Esta expressão mostra que o efeito de cada interação feixe-molécula é independente e que rugosidades ou poros na amostra não alteram a radiólise se A40 vale para cada interação. Claro, se houver implantação do projétil ou se a velocidade v_p dele variar, esta dedução não é mais válida pois $\sigma_d = \sigma_d(v_p) = \sigma_d(x,y,z)$ e a exponencial não pode ser retirada da integral.

Com relação ao *sputtering*, a situação é mais complexa, uma vez que Y depende do ângulo de incidência do projétil e o ângulo médio de ataque varia com a rugosidade (ou granulação) da amostra. Se estes não variarem com a fluência dos íons, Y será constante até que falhas apareçam e o feixe comece a atingir o substrato sem interagir com a amostra. Quando isto ocorrer, o valor médio de Y sobre toda a área irradiada tenderá para zero e $N(F)$ diminuirá com taxas decrescentes até a destruição completa da amostra.

Um outro cenário - mais realista - é a ocorrência de alvos granulados. A taxa de sputtering local é aproximadamente $Y(\Theta) = Y_0/\cos \Theta$ onde Θ é o ângulo do projétil com a normal ao grão no ponto de impacto. Em um modelo com grãos esféricos de raio R , pode-se mostrar que $\langle Y(\Theta) \rangle$ sobre o grão $= Y_0 \ln(\sec(\Theta))$, que diverge quando $\Theta \rightarrow \pi/2$. Ou seja, cada grão é rapidamente destruído pelo feixe devido aos impactos tangenciais. Espera-se, pois, que as equações A12, A14 e A16 não sejam válidas para amostras granuladas. Isso deve ser particularmente crítico para fluências muito altas, quando a amostra estiver muito fina.

Efeito do feixe infravermelho

A lei de Beer-Lambert estipula que a queda relativa do fluxo luminoso $d\phi$ é proporcional à espessura atravessada dz , ou:

$$d\phi(z) / dz = - \mu(z) \phi(z)$$

O fluxo transmitido em uma espessura $h(x,y)$ é $\phi(x,y,h) = \phi_0 \exp(-\int_h \mu(z) dz)$

O coeficiente de atenuação μ é proporcional à concentração C : $\mu(z) = \varepsilon C(z,F)$

Admitindo-se que: $C(z,F) = C_0(z) \exp(-\sigma_d F)$, a absorvância (eq. A16) :

$$\begin{aligned} A(z,F) &= -\log(\phi(z)/\phi_0) = -(1/\ln 10) \ln(\phi(z)/\phi_0) = -(1/\ln 10) \int_h \mu(z) dz = \\ &= -(1/\ln 10) \varepsilon \left[\int_h C_0(z) dz \right] \exp(-\sigma_d F) = -(1/\ln 10) \varepsilon C_0 h(x,y) \exp(-\sigma_d F) \end{aligned}$$

Considerou-se, para simplificar, que

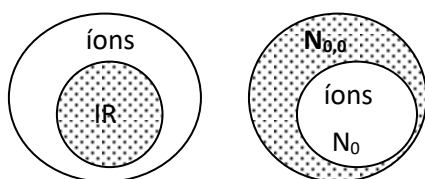
$$C_0(z) = C_0; \int_h dz = h(x,y); \quad \bar{h} = \iint_A h(x,y) dx dy$$

$$\overline{A(F)} = \overline{A_0} \exp(-\sigma_d F) \quad A36$$

Resultado que também mostra que as equações obtidas servem para a análise FTIR em amostras com superfícies rugosas ou granuladas.

Efeito do desalinhamento entre os feixes de íons e o infravermelho

Em princípio, a região analisada pelo feixe infravermelho IR deve estar no interior da irradiada, como mostra a figura abaixo à esquerda. A questão é como se apresentam os dados analisados caso suceda o inverso, mostrado na figura à direita?



Seja uma região irradiada de forma arbitrária e de densidade colunar N_0 no interior de uma região analisada $N_{0,0} + N_0$. Durante a irradiação, obviamente $N_{0,0}$ permanecerá constante e na região processada verificar-se-á $N(F) = N_0 \exp(-\sigma_d F)$.

A absorbância medida será:

$$S_{\text{medido}} = S_{0,0} + S_0 \exp(-\sigma_d F). \quad A37$$

Haverá pois um fundo $S_{0,0}$ que permanece mesmo com irradiações muito longas. O ajuste dos pontos experimentais pela função A50 fornecerá todavia o σ_d correto. O problema ocorrerá se houver recombinação dos produtos com formação da molécula precursora; neste caso A37 também descreverá aproximadamente este processo e não será possível reconhecer se $S_{0,0}$ corresponde a pais nunca destruídos ou regenerados. O melhor é ter a situação da figura à esquerda.

A1.5 Modelagem matemática da evolução da absorbância integrada.

Como a técnica analítica empregada é a espectroscopia por infravermelho, a grandeza extraída experimentalmente é a ABSORBÂNCIA da amostra em função do número de onda. Esta curva é o espectro óptico, na faixa do infravermelho médio para as medidas deste trabalho. Integrando esta grandeza sobre o intervalo do número de onda correspondente a uma dada banda, encontra-se a ABSORBÂNCIA INTEGRADA, $S(F)$, chamada coloquialmente de área da banda ou área do pico de uma amostra que foi irradiada com uma fluência F . A densidade colunar $N(F)$ é proporcional a $S(F)$, conforme mostrado pela eq. A20, mas uma primeira dificuldade de fazer esta correspondência vem fato do coeficiente de proporcionalidade variar com F se ocorrer mudança de estrutura cristalina na amostra. Outra dificuldade aparece se a região analisada pelo feixe infravermelho não estiver contida na região processada, situação em que a eq. A37 deve ser levada em conta.

Para os casos analisados neste trabalho, os dados experimentais da valina foram ajustados por uma função que é a soma de uma constante y_0 com – no máximo – três exponenciais decrescentes:

$$S(F) = y_0 + \sum_{i=1}^3 C_i \exp(-\alpha_i F) \quad A38$$

a) se houvesse apenas **radiólise** em uma amostra corretamente irradiada:

$$y_0 = C_2 = C_3 = 0 \quad ; \quad C_1 = S(0) = A_v N(0) / \ln 10 \quad ; \quad \alpha_1 = \sigma_d \quad A39$$

b) havendo **radiólise** e **sputtering** (eq. A12b):

$$C_2 = C_3 = 0 \quad ; \quad y_0 = -A_v Y_0 / \sigma_d \ln 10 \quad ;$$

$$C_1 = S(0) = A_v (N(0) + Y_0 / \sigma_d) / \ln 10 \quad ; \quad \alpha_1 = \sigma_d \quad A40$$

c) havendo **radiólise**, **sputtering** e **compactação** (eq. A24):

$$y_0 = -\frac{A_v}{\ln 10} \frac{Y_0}{\sigma_d} \frac{1}{1-\zeta} \quad C_1 = \frac{1}{1-\zeta} \left(S_p + \frac{Y_0 A_v^p}{\sigma_d \ln 10} \right) \quad \alpha_1 = \sigma_d \quad A41$$

$$C_2 = \frac{\zeta}{1-\zeta} \frac{Y_0 A_v^p}{\sigma_d \ln 10} \quad \alpha_2 = \sigma_c$$

$$C_3 = -\zeta C_1 \quad \alpha_3 = \alpha_1 + \alpha_2 = \sigma_c + \sigma_d$$

Obs: se $\sigma_c \gg \sigma_d$, $C_3 = 0$, $C_1 = \frac{1}{1-\zeta} (S_p + \frac{Y_0 A_v^p}{\sigma_d \ln 10})$ $\alpha_1 = \sigma_d$

$$C_2 = -\zeta C_1 = -\frac{\zeta}{1-\zeta} (S_p + \frac{Y_0 A_v^p}{\sigma_d \ln 10}) \quad \alpha_1 \sim \sigma_c$$

A42

- d) se a amostra **não for corretamente irradiada**, haverá ambiguidade na determinação de Y_0 .

Apêndice II

Modelagem de aquecimento térmico do alvo pelo feixe

A2.1 Temperatura máxima do traço nuclear

Um modelo térmico simples pode ser estabelecido com as seguintes hipóteses:

- 1- a velocidade de relaxação térmica no sólido é muito menor do que a velocidade do projétil iônico. Um próton de 1 MeV tem uma velocidade de 2×10^7 m/s e atravessa uma molécula de valina de diâmetro médio igual a 0,7 nm em 3×10^{-17} s.
- 2- a taxa de energia transferida para o sólido é a taxa de perda de energia cinética do projétil. Ou seja, a energia depositada em um cilindro de altura Δx em torno do traço é $Q = S \Delta x$, onde S é o poder de freamento.
- 3- A energia é transferida uniformemente dentro de um cilindro de raio R e que contém uma massa Δm por comprimento Δx .
- 4- Toda a energia é convertida em calor. Isto é, não há transição de fase do sólido nem variação de energia interna (não há excitações atômico-moleculares, nem reações químicas). O aumento de temperatura ΔT no cilindro será dado por $Q = \Delta m c \Delta T$, onde c é o calor específico do alvo.
- 5- O sólido é homogêneo. Logo, $\Delta m = \rho \Delta V = \rho (\pi R^2 \Delta x)$

Nestas condições, pode-se escrever que $Q = S \Delta x = \Delta m c \Delta T = \rho c \pi R^2 \Delta x \Delta T$, donde:

$$\Delta T = \frac{S}{\rho c \pi R^2}$$

Deve ser notada nesta expressão a proporcionalidade da temperatura máxima com o poder de freamento, e também a queda rápida dela com o quadrado do raio.

Admitindo-se que a área aquecida é dada pela seção de choque de destruição, e que para a valina $\rho = 1,32$ g/cm³ e $c = 831$ J / kg. K , obtém-se:

Projétil (1.0 MeV)	S (keV / μ m)	ΔT (K)
H ⁺	34,1	5.000
He ⁺	293	42.700
N ⁺	810	120.000

Estes valores indicam que mesmo que o volume do sólido que recebe a energia seja 10 vezes maior, as temperaturas locais ainda são altas.

Para saber a duração do pulso térmico, o transporte de energia tem que ser levado em conta.

A2.2 Difusão térmica

Uma descrição mais fina do processo térmico é obtida considerando-se a equação de transporte sem fontes térmicas:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho c} \nabla^2 T$$

onde k é a condutividade térmica [46]

Sua solução para um meio infinito e com um pulso térmico em t=0 na trajetória do projétil é:

$$\Delta T(r, t) = \frac{S \rho c}{4\pi k t} \exp\left(-\frac{\rho c r^2}{4k t}\right)$$

Função que corresponde a uma distribuição de temperatura do tipo pulso térmico que se propaga radialmente com velocidade $v = \sqrt{\frac{k}{\rho c t}}$. A temperatura

máxima da distribuição é $t_{\max} = \frac{\rho c r_{\max}^2}{4k}$. Para a valina, considerando $\rho_d = \pi r_{\max}^2$

e $k = 0,5$ W/m.K, encontra-se $t_{\max} = 0.5$ ps. Este valor não depende de S e diminui com a condutibilidade térmica.