



Vinicius Pessanha Rego

Análise por FTIR da radiólise e do sputtering de bases nitrogenadas irradiadas por elétrons de keV sob condições astrofísicas.

Dissertação de Mestrado

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

Orientador: Prof. Enio Frota da Silveira

Co-orientador: Dr. Cíntia Aparecida Pires da Costa

Rio de Janeiro
Abril de 2022



Vinicius Pessanha Rego

**Análise por FTIR da radiólise e do sputtering de
bases nitrogenadas irradiadas por elétrons de keV
sob condições astrofísicas.**

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

Prof. Enio Frota da Silveira

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Dr. Cíntia Aparecida Pires da Costa

Co-orientador

Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen & Centre de Recherches

Prof. Wania Wolff

UFRJ

Prof. Dimas Augusto Morozin Zaia

UEL

Prof. Daniele Fulvio

Instituto Nazionale di Astrofisica

Rio de Janeiro, 26 de abril de 2022.

Todos os direitos reservados.

Vinicius Pessanha Rego

Graduou-se em licenciatura em física pela Universidade Federal Fluminense (2018).

Ficha Catalográfica

Rego, Vinicius Pessanha

Análise por FTIR da radiólise e do sputtering de bases nitrogenadas irradiadas por elétrons de keV sob condições astrofísicas/ Vinicius Pessanha Rego; orientador: Enio Frota da Silveira – Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Física, 2022.

PG 104 f: il. color.; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2022.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Tese. 2. Bases nitrogenadas; 3. FTIR; 4. Irradiação por elétrons; 5. Seção de choque I. da Silveira, Enio Frota. II. da Costa, Cíntia Aparecida Pires. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. IV. Título.

CDD: 530

À minha avó.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos professores Enio Frota da Silveira que por sua dedicação na orientação me inspirou durante a execução do mestrado, bem como ao professor Daniele Fulvio que foi de suma importância na minha decisão por começar o mestrado.

A todos os profissionais do Van de Graaff que, de alguma forma, foram indispensáveis para a minha formação desde a manutenção e serviços gerais do prédio aos técnicos de laboratório, em especial para Nilton Gomes com quem pude aprender sobre válvulas, fuscas e afins.

À Cíntia, por tantas horas de dedicação me explicando cada parte do manuseio do maquinário de laboratório, mas também por ser uma das minhas grandes inspirações durante a jornada.

À Thais Lamas, que foi capaz de me ouvir falar incansavelmente sobre elétrons que batiam em moléculas além de ter lido grande parte do texto para checar os erros de português e formatação.

Aos colegas de grupo, Pablo Ramon Batista Oliveira, Igor Ulrichsen Camargo Pereira e Matheus Seixas Rodrigues com quem pude trocar informações importantes.

À minha família que sempre me acolheu independente das minhas decisões em especial à minha avó, que me ensinou a importância de ouvir crianças falando sobre suas idéias mirabolantes.

Aos professores do Departamento de Física.

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro sem o qual esse trabalho não seria possível.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Resumo

Rego, Vinicius Pessanha, Enio F. da Silveira (orientador). **Análise por FTIR da radiólise e do sputtering de bases nitrogenadas irradiadas por elétrons de keV sob condições astrofísicas.** Rio de Janeiro, 2022. 104p. Dissertação de mestrado- Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A origem da vida ainda é uma questão aberta na ciência. Dentre as possíveis respostas, a panspermia é uma alternativa amplamente discutida. Ao investigar esta possibilidade, o desenvolvimento de modelos que descrevam o comportamento de moléculas interagindo com raios cósmicos são de extrema importância. Para esta finalidade, filmes finos de diferentes espessuras de bases nitrogenadas - adenina, citosina, guanina e timina - foram depositados sobre pastilhas de ZnSe para serem irradiados por elétrons de 1,0 e 0,50 keV. A adenina foi irradiada sob diferentes temperaturas. Após cada irradiação parcial, a espectroscopia óptica na região do infravermelho (FTIR) foi usada para monitorar as modificações nas características espectrais. Observou-se que a seção de choque de destruição das bases nitrogenadas irradiadas é $\sim 10^{-16} \text{ cm}^2$ e, para a adenina, este valor aumenta para temperaturas baixas. Com base nos dados obtidos de glicina, o tempo de meia vida de adenina pura processada por vento solar a 1 UA estimado é de cerca de 40 dias. A seção de choque varia muito pouco quando as espessuras dos filmes são aumentadas de 10 para 30 nm, e os valores encontrados para as quatro bases seguem a ordem: citosina, adenina, guanina e timina, respectivamente, da menos para a mais radioresistente. Para melhor compreender o significado dos resultados experimentais, previsões foram obtidas com o algoritmo CASINO-estendido e apresentam bom acordo se radiólise e sputtering são considerados.

Palavras – chaves: bases nitrogenadas; feixe de elétrons; FTIR; Vento Solar; Origem da vida.

Abstract

Rego, Vinicius Pessanha, Enio F. da Silveira (Advisor). **Radiolysis and sputtering FTIR analysis of nitrogenous bases irradiated by keV electrons under astrophysical conditions.** Rio de Janeiro, 2022. 104p. MSc. Dissertation- Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

The origin of life is still an open question in science. Among the possible answers, panspermia is a widely discussed alternative. To investigate this possibility, the development of models that describe the behavior of molecules interacting with cosmic rays is extremely important. For this purpose, thin films of different thicknesses of nitrogenous bases - adenine, cytosine, guanine, and thymine - were deposited on ZnSe disks to be irradiated by 1.0 and 0.50 keV electrons. Adenine was irradiated under different temperatures. After each partial irradiation, optical spectroscopy in the infrared region (FTIR) was used to monitor changes in spectral characteristics. It is observed that the destruction cross sections of irradiated nitrogenous bases are $\sim 10^{-16} \text{ cm}^2$ and, for adenine, this value increases at low temperatures. In comparison to glycine data, the estimated half-life of pure adenine when processed at 1 au by the solar wind is about 100 days. The cross section varies very little when the film thicknesses are increased from 10 to 30 nm, and the bases follow the order: cytosine, adenine, guanine and thymine, respectively, from the least to the most radioresistant. To better analyze the experimental data, they are compared with predictions obtained with the CASINO-extended algorithm. They are in good agreement if radiolysis and sputtering are considered.

Keywords: nitrogenous bases; Electron beam; FTIR; origin of life; Solar Wind.

Sumário

1 Introdução	23
1.1 Motivações.....	23
1.2 Objetivos do trabalho	24
1.3 Manuscrito	24
2 Revisão da literatura	26
3 Técnicas Experimentais	31
3.1 Introdução.....	31
3.2 O sistema de <i>UHV</i>	31
3.3 O canhão de elétrons	32
3.4 Irradiação de amostras a diferentes temperaturas	35
3.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	37
3.6 A medida da fluência e os elétrons secundários.....	42
3.7 Comparação de métodos de produção de amostra	45
4 Resultados	53
4.1 Introdução.....	53
4.2 Degradação da amostra em função dos modos de preparo	53
4.3 Diferentes bases nitrogenadas	56
4.3.1 Adenina	56
4.3.2 Guanina.....	60
4.3.3 Citosina	63

4.3.4 Timina	64
5 CASINO e CASINO-estendido.....	67
5.1 Introdução.....	67
5.2 Simulação com CASINO da interação de um feixe de elétrons com adenina.....	67
5.3 Energia depositada no alvo	71
5.4 Casino- <i>estendido</i> sem sputtering	73
5.5 Previsões do CASINO- <i>estendido</i> sem sputtering	78
5.6 CASINO-estendido com sputtering.....	81
5.7 Comparativo entre laboratório e simulação	83
6 Discussão.....	86
6.1 Introdução.....	86
6.2 Evolução da densidade colunar de bases nitrogenadas irradiadas por elétrons.....	86
6.4 Diferentes temperaturas	91
6.5 Previsões de CASINO-estendido.....	93
7 Conclusão	98
7.1 Introdução.....	98
7.2 Conclusões sobre as medidas em laboratório	98
7.3 Conclusões sobre o CASINO-estendido.....	100
7.4 Perspectivas	101
Apêndice.....	102

REFERÊNCIAS..... 110

Lista de Abreviaturas

ADE – adenina

AHM - *Aromatic Heterocyclic Molecule*

A– área

S - Absorbância integrada

A_v ou *A-value* – força de oscilador da banda vibracional

ARIBE - *Accélérateur pour la Recherche avec des Ions de Basse Energie*

COMs - *complex organic molecules*

IR - *infra red*

Gy – Gray

ppb – partes por bilhão

HCl – ácido clorídrico

HCN – cianeto de hidrogênio

FTIR – *Fourier-transform infrared spectroscopy*

HV – alto vácuo

UHV – ultra-alto vácuo

Ta – tântalo

V –volts

EA – campo elétrico de aceleração

VEE – tensão de aceleração

V_{es} – Tensão fonte de elétrons

EG – campo elétrico gerado pelo GRID

Vgrid – tensão aplicada ao eletrodo pelo GRID

F – fluência

n– número de elétrons

i – corrente elétrica

t – Tempo

e – Carga elétrica do elétron

abs – absorbância

CASINO – monte CARlo SIMulation of electroN trajectory in sOlids

UA – Unidade astronômica

GANIL - Grand Accélérateur National d'Ions Lourds

E_0 – energia de incidência do feixe de elétrons

R_p – alcance projetado

WR_p – largura da gaussiana no ajuste do alcance projetado

z_0 – profundidade onde ocorre a deposição máxima de energia

z_{stop} – profundidade máxima de ionização

N – densidade colunar

VDG – Van de Graaff

SME - *Sortie Moyenne. Energie*

SW – *Solar Wind*

ZnSe – seleneto de zinco

“Sapere aude”

Immanuel Kant

1 Introdução

1.1 Motivações

Em 1953, o químico americano Stanley Miller e o radioquímico Harold Clayton Urey (Prêmio Nobel de Química, 1934), ao verificar hipóteses propostas sobre uma possível origem de moléculas prebióticas na Terra, projetam um experimento para sintetizar compostos orgânicos a partir de união de água, metano, hidrogênio e amônia. Guiados pelas previsões independentes do bioquímico Aleksandr Oparin (1924) e o biólogo John Haldane (1929), Miller e Urey misturam as quatro substâncias mencionadas, em estado gasoso, dentro de uma grande campânula de vidro, dentro da qual são produzidas faíscas de maneira a simular relâmpagos ocorrendo na atmosfera terrestre primordial.

Desse modo, o resultado surpreendente do experimento é a síntese de muitos aminoácidos tais como a glicina e alanina, compostos orgânicos necessários nos organismos vivos e, naturalmente, de grande importância para o surgimento da vida na Terra. Posteriormente, por meio de análises da litosfera terrestre, foi descoberto que a mistura usada no experimento de Miller-Urey não era a mesma da que deveria haver na atmosfera da Terra primitiva (MILLER, S. L.; UREY, H. C., 1959); em particular, estas condições não eram ideais para o surgimento de moléculas complexas tais como as encontradas em laboratório. Embora seja conhecido que a atmosfera não redutora da Terra diminua as chances de formação de moléculas complexas, a proposta do experimento de Miller-Urey teve seu papel na construção de uma resposta para uma das perguntas mais importantes de todos os tempos: qual a origem da vida?

Em setembro de 1969, na cidade de Murchison, Austrália, foi encontrado um meteorito do tipo condrito carbonáceo, isto é, aqueles que tem alta concentração de carbono em forma de grafite, carbonato e compostos orgânicos. Sua análise revelou a presença de materiais prebióticos de origem extraterrestre, por exemplo, aminoácidos, tais como: valina, glicina, alanina, além de purinas e pirimidinas, tais como: uracila, uma das nucleobases do RNA (CALLAHAN, M. et al., 2011). Esta evidência deixa claro que os materiais mencionados podem ser sintetizados no universo e resistem às condições de temperatura, pressão e irradiação do espaço cósmico.

A procura materiais prebióticos de origem extraterrestre ainda é tema de grande discussão na ciência e as evidências nos apontam para a grande possibilidade de existência de outros tipos de materiais que devam ter sido sintetizados sob condições astrofísicas. Desta forma, para investigar a estabilidade de compostos prebióticos sob radiação ionizante, são realizadas experiências em laboratório sob condições de temperatura e pressão similares às espaciais. O objetivo dessas experiências é determinar suas radioresistências, através de metodologia da análise da colisão de feixes produzidos em aceleradores de partículas com alvos de materiais de interesse astrofísico.

Outras atividades também requerem o estudo da interação da radiação com a matéria, em particular a Radioterapia. Isto significa que, além da Astrofísica, a investigação da degradação de material orgânico exposto à radiação ionizante é crucial em Física Médica.

1.2 Objetivos do trabalho

Os principais objetivos deste trabalho são:

- a. Determinar a seção de choque das bases nitrogenadas: adenina, citosina, guanina e timina, relativas ao DNA para feixes de elétrons de keV;
- b. Determinar, em particular, a dependência da seção de choque desses materiais com a espessura da amostra, com sua temperatura e com a energia do feixe;
- c. Estudar a degradação de amostras através de simulações da interação de feixes de elétrons e compará-la com a obtida experimentalmente. Será usado o código CASINO, estendido por um algoritmo que permita a modificação das condições iniciais da amostra pela radiação;

1.3 Manuscrito

O presente trabalho está organizado e dividido em 7 capítulos. O capítulo 1 será este de introdução. No capítulo 2 “Revisão de literatura” será oferecido um panorama de dados da literatura sobre irradiação de bases nitrogenadas para que se tenha uma análise do estado atual do conhecimento do tema.

O capítulo 3 intitulado “Técnicas experimentais” introduz os métodos, rotinas e técnicas experimentais utilizados para a obtenção de resultados que serão apresentados no capítulo 4. No capítulo 5 “Casino” apresenta-se o algoritmo anexado ao programa CASINO para a simulação dos efeitos da irradiação da adenina. Em seguida, resultados experimentais serão comparados aos resultados teóricos.

Já no capítulo 6, serão apresentadas as discussões mais relevantes sobre os resultados obtidos e será seguido pelo capítulo 7 que oferece conclusões e perspectivas dessa pesquisa.

2 Revisão da literatura

Moléculas heterocíclicas aromáticas são estruturas moleculares compostas por um anel aromático com um ou mais carbonos substituídos por outros átomos, mais comumente por átomos de S, O ou N. Essa espécie molecular é representada pela sigla AHM (*Aromatic Heterocyclic Molecule*) que é a base de diversas estruturas moleculares na natureza responsáveis por processos genéticos, energéticos e estruturais, dentre elas: piridina, furano, triofeno, adenosina, além das bases nitrogenadas: adenina, guanina, citosina, timina e uracila (DENISKO, 2019). Veja a figura 2.1 para a comparação entre anel homocíclico e moléculas heterocíclicas.

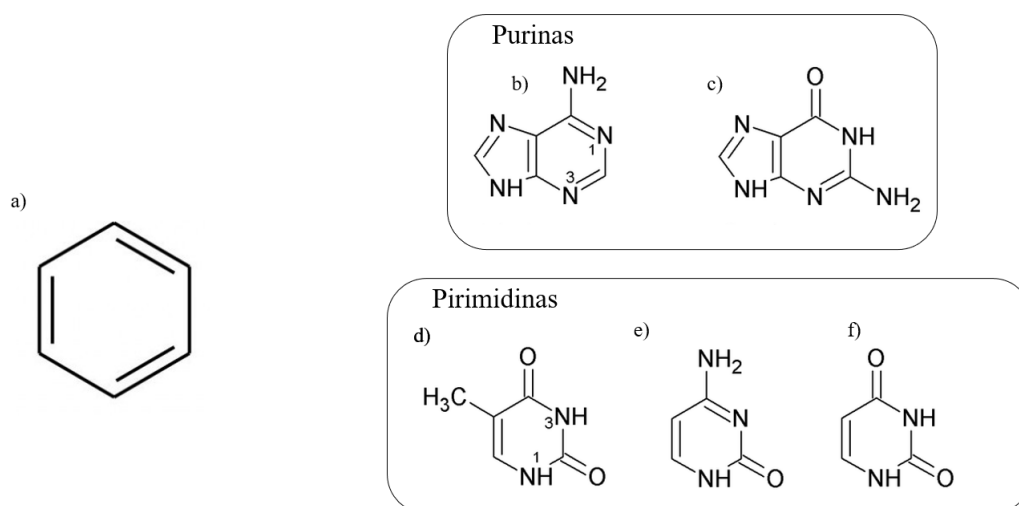


Figura 2.1 – Comparação entre o (a) anel aromático e as bases nitrogenadas (b) adenina, (c) guanina, (d) timina, (e) citosina e (f) uracila diferenciadas em purinas e pirimidinas.

(adaptada de FRANCIS, 2013)

A saber, bases nitrogenadas são AHMs que compõe o Ácido Desoxirribonucleico (DNA) e o ácido ribonucleico (RNA), responsáveis pelo armazenamento e transferência de informações genéticas. O DNA e o RNA são compostos de uma união dos chamados nucleotídeos. Estes, por sua vez, são formados por três grupos: um fosfato, um açúcar e uma base nitrogenada dentre as citadas anteriormente – sendo a ribose para o RNA e a desoxirribose para o DNA, como pode ser visto na figura 2.2. No DNA, as bases nitrogenadas são: adenina ($C_5H_5N_5$), citosina ($C_4H_4N_3O$), guanina ($C_5H_5N_5O$) e timina ($C_5H_6N_2O_2$); já no

RNA, as mesmas bases são utilizadas exceto a timina, que é substituída pela uracila ($C_4H_4N_2O_2$).

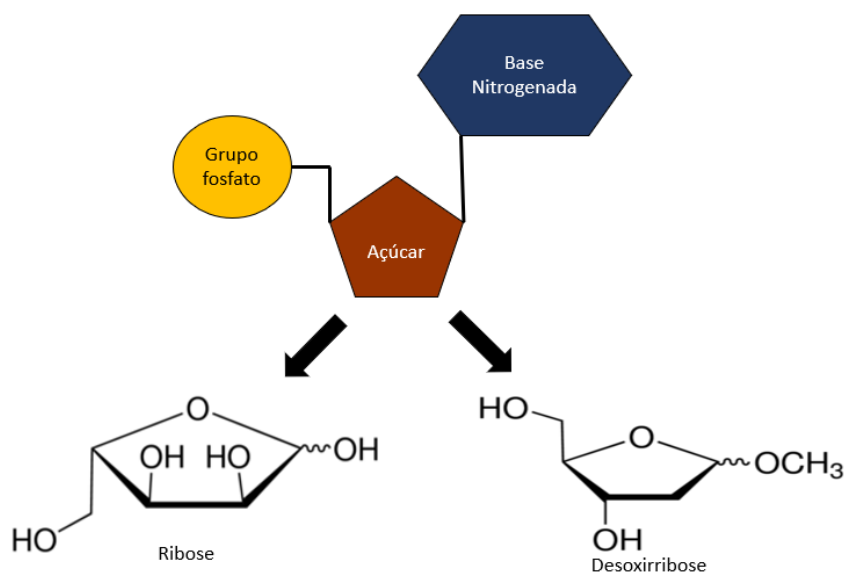


Figura 2.2 – Representação esquemática de um Nucleotídeo. (adaptada de PAES, 2014)

As bases nitrogenadas são divididas em dois subgrupos: purinas e pirimidinas. As purinas, adenina e guanina, são compostas de dois anéis aromáticos, enquanto as pirimidinas, citosina, timina e uracila, são compostas de somente um anel aromático.

Como mencionado no capítulo anterior, apesar de ainda não terem sido detectadas, há fortes evidências de que bases nitrogenadas existam no espaço. Para entender a possibilidade de sua existência, alguns estudos já foram conduzidos a fim de descobrir a durabilidade de tais moléculas sob circunstâncias astrofísicas de pressão, temperatura e radiação.

Peeters et al. (2003), em seus experimentos, irradiaram adenina, uracila e glicina com radiação UV oriunda de uma lâmpada de hidrogênio e com fluxo de 5×10^{14} fótons $s^{-1} cm^{-2}$. As amostras foram sublimadas em vácuo em um forno, condensadas sobre uma janela de CsI a 12 K e analisadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Assim como, Pilling et al (2010), Guan et al. (2010), Muniz et al (2017) e Ada Bibang et al. (2019) que também utilizaram em suas pesquisas a técnica FTIR - a mesma utilizada no presente trabalho - para diferentes amostras e diferentes feixes.

Dentre as moléculas orgânicas complexas (*complex organic molecules* - COMs), Guan et al. (2010) irradiaram as purinas, tais como: adenina e guanina além do aminoácido glicina, com feixes UV. Desse modo, foram comparados os resultados obtidos de laboratório com a ação da radiação UV a 1 UA do Sol, registrada durante a missão ESA BIOPAN 6, em órbita da Terra durante 12 dias. No laboratório, durante 14 h de irradiação das amostras, com espessura de alguns nanômetros com 10,2 eV de UV, a degradação das amostras de adenina e guanina foi baixa, tendo pouca variação de absorbância entre os espectros obtidos. O que pode significar possíveis erros consideráveis nos valores de seção de choque. Além disso, outro fator de atenção que aumenta o erro das medidas em laboratório desse trabalho foi a grande dificuldade de estimar o fluxo de fótons gerados pela lâmpada de UV, muito sensível a variações grandes, como mostra a figura 33 de Guan et al (2010).

Também no trabalho de Pilling et al. (2010) pode-se observar uma clara diferenciação entre as radioresistências nas irradiações por fótons de 150 eV em amino ácidos (glicina, valina e prolina) e em bases nitrogenadas. Com relação à adenina e à uracila, os autores sugerem “[...] que amino ácidos são mais sensíveis a fótons de raios X moles do que bases nitrogenadas.” (PILLING et al., 2010, p. 2218, tradução). Em experimentos feitos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) com bases nitrogenadas, Pilling et al. (2010) adotaram dois métodos de preparo para suas amostras. Um, para irradiações em fase gasosa de adenina, uracila e glicina, as amostras foram vaporizadas em um dispositivo de sublimação (forninho) perto do lugar onde o feixe de raios X moles intercepta o feixe molecular dentro de uma câmara de vácuo. Outro, para a fase sólida, as amostras foram diluídas em água, no caso de amino ácidos, ou em solução de etanol, no caso de bases nitrogenadas. Uma vez homogêneas, as soluções foram evaporadas sobre um substrato de CaF_2 antes de serem introduzidas na câmara de vácuo. Somente amostras com espessuras de até 3 μm foram utilizadas durante os experimentos e foram realizados à temperatura ambiente mesmo sabendo que a temperatura é um fator que altera a quantidade de dano gerada por uma radiação (FRYER et. al, 1991).

Igualmente com amostras sólidas, dois outros trabalhos foram conduzidos no *GANIL* envolvendo bases nitrogenadas: Muniz (2017) e Ada Bibang (2019). Muniz (2017) irradiaram as bases nitrogenadas a baixa temperatura (12 K) com feixes de: Xe^{23+} de 92 MeV, Kr^{33+} de 820 MeV, Ca^{10+} de 190 MeV, Ni^{24+} de 17 MeV, C^{4+} de 12 MeV e U^{32+} de 116 MeV. Vale ressaltar que somente a adenina foi também irradiada a 300 K para fins comparativos. O método de análise durante todo o seu estudo foi FTIR e dois tipos de preparos diferentes foram empregados para a produção de amostras. No primeiro método, chamado pelo autor de “film”, as amostras foram colocadas em um recipiente a vácuo para serem sublimadas e condensadas sobre um substrato de ZnSe. No segundo método, as chamadas “grainy” são os mesmos compostos químicos que foram diluídos, pingados sobre os substratos e secados por evaporação.

De mesmo modo, Ada Bibang et al. (2019) usaram, no *GANIL*, as linhas ARIBE, de 90 keV de O, IRRSUD, de 12 MeV de C e 92 MeV de Xe, SME, de íons pesados 10 MeV/u, e HE, de 70 MeV/u de Fe para irradiar moléculas orgânicas complexas tais como piridina, adenina e glicina, a baixas temperaturas e pressões. Para o estudo de adenina, além das irradiações de diferentes feixes e energias, foram comparados os efeitos das irradiações de adenina pura versus os da adenina coberta por uma camada de gelo de H_2O . Para o tema de bases nitrogenadas, concluíram juntamente a Muniz (2017) que, camadas de gelo de 0,22 μm pouco interferem na radiosensibilidade das amostras de adenina. Tal resultado contrasta com a sugestão de Evans et. al. (2010) que, ao irradiar adenina com elétrons de 5 keV, considera que gelos de grãos interestelares blindem a radiação de outras moléculas.

Embora não tenham feito experimentos a temperaturas diferentes, para testar uma outra possível blindagem à radiação, Evans et. al. (2010) irradiaram adenina de 130 nm de espessura com elétrons de 5 keV, a 10 K, por 3 h, com um fluxo de $1,54 \times 10^{12}$ elétrons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Em seus resultados, amostras de adenina irradiadas com camadas de oxigênio ficam protegidas a ponto de terem menos de 3% de degradação percebidas em seus espectros FTIR. Além disso, comparando seus resultados com previsões feitas por Blanco & García (2007) obtidas por cálculo, a partir de uma regra de aditividade corrigida por triagem (*SCAR*), da seção de choque de espalhamento de elétrons de 5 keV em colisões inelásticas com

adenina em fase gasosa, seus resultados foram muito similares. O trabalho cita outros artigos com cálculos de simulação de danos produzidos por prótons de MeV a partir do impacto de elétrons de keV, fazendo uma relação de como estimar a seção de choque de elétrons de keV a partir de medidas de H^+ de MeV.

Apesar de todos os trabalhos anteriormente citados, cruciais para as pesquisas programadas, ainda há a necessidade de se criar toda uma cultura sobre os efeitos produzidos por diferentes feixes, energias, temperaturas e substâncias; sendo assim, o presente trabalho visa contribuir com informações relativas à irradiação de bases nitrogenadas por elétrons de 100 eV até 1 keV- parte dominante da distribuição de energia do vento solar (MONTGOMERY, 1968) -, em função da temperatura e da espessura de filmes finos e do método de preparo da amostra. Os resultados experimentais (densidades colunares e seções de choque) serão confrontados com previsões teóricas obtidas por um modelo desenvolvido a partir do código CASINO (HOVINGTON, 1997), usado em microscopia eletrônica.

No capítulo que se segue, serão apresentadas as metodologias experimentais utilizadas para a execução do trabalho, como a preparação das amostras, o canhão de elétrons utilizado e o método analítico FTIR.

3 Técnicas Experimentais

3.1 Introdução

Neste capítulo será apresentada uma descrição do aparato experimental utilizado durante o trabalho, bem como as técnicas implementadas para a obtenção dos resultados:

i) o sistema de ultra-alto-vácuo (*ultra high vacuum* - *UHV*) empregado, bem como os dois tipos de porta amostras utilizados para a obtenção da degradação de amostras em diferentes temperaturas;

ii) a produção do feixe de elétrons na faixa de 100 eV até 1 keV;

iii) o método de análise da densidade de coluna das amostras por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);

iv) uma curta revisão sobre elétrons secundários e elétrons retroespalhados, assim como o método de medida de fluência obtido a partir da corrente elétrica na amostra;

v) uma comparação entre amostras de bases nitrogenadas produzidas por dois métodos de obtenção de filmes;

3.2 O sistema de *UHV*

Para a realização dos experimentos de estudos astrofísicos, um dos fatores de grande importância é a similaridade de condições de temperatura e pressão. Para tanto, todas as experiências foram realizadas sob pressões da ordem de pelo menos 10^{-6} mbar. As pressões no meio interplanetário (10^{-12} – 10^{-16} mbar) são bem inferiores a esta, mas seus efeitos sobre a radiólise de materiais pouco diferem daqueles obtidos à 10^{-6} mbar. Com efeito, a pressão não modifica a radiólise dentro da amostra; externamente, o que importa é o livre caminho médio dos elétrons do feixe e este já é bem maior do que a distância entre o canhão e o alvo. Desta forma, a fim de atingir tais pressões, foi utilizado um sistema de bombeamento scroll-turbo. Uma bomba mecânica Edwards XD10 do tipo Scroll seca, isto é, sem óleo para lubrificante nas palhetas de teflon, capaz de abaixar a pressão atmosférica até

valores inferiores a 10^{-2} mbar, e uma bomba turbomolecular da marca Edwards EXT 70/63 que atinge a pressão até cerca de 10^{-9} mbar.

O sistema usado para irradiação de amostras à temperatura ambiente encontra-se representado na Figura 3.1; as bombas citadas anteriormente estão indicadas, assim como o canhão de elétrons com seu controlador, o espectrômetro FTIR e o sensor de pressão tipo Penning e seu controlador.

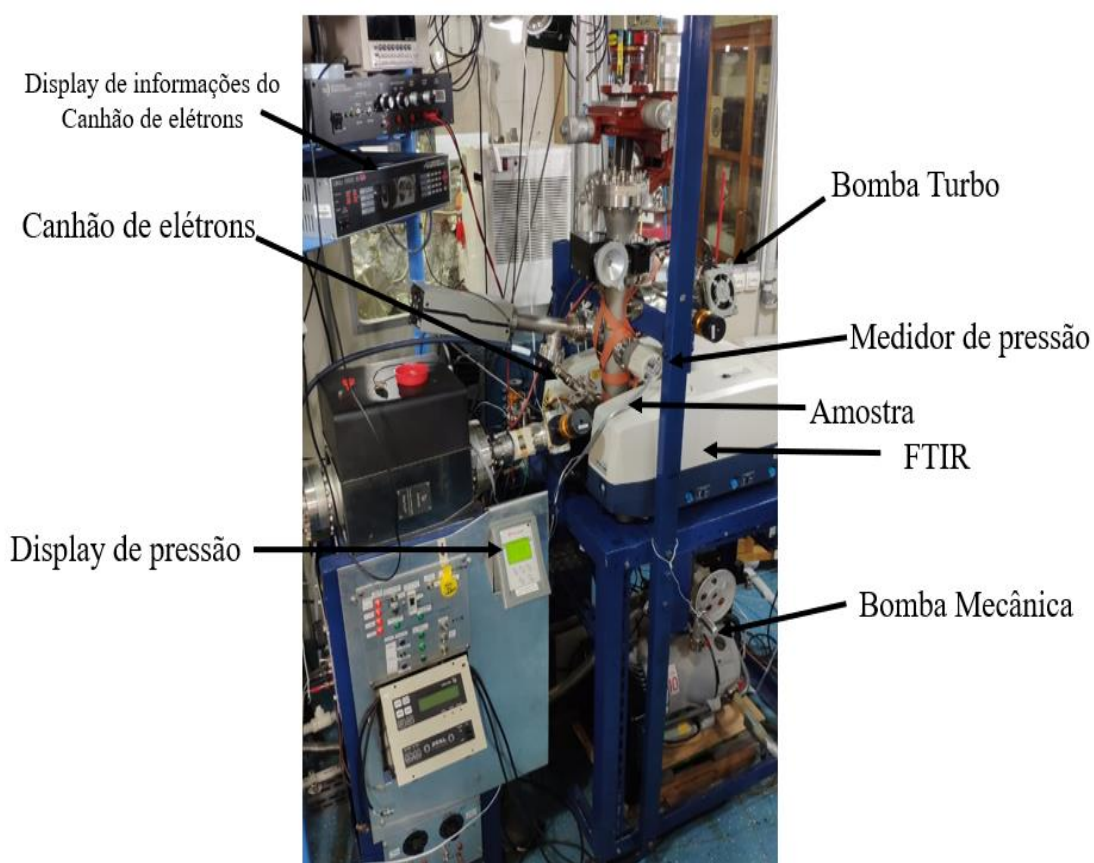


Figura 3.1 – Sistema de irradiação de amostras à temperatura ambiente com os principais componentes indicados.

A câmara abrigando a amostra em seu centro tem um volume de aproximadamente 50 cm³. A obtenção de pressões inferiores a 10^{-6} mbar é fundamental para a operação do canhão de elétrons, descrito na próxima seção.

3.3 O canhão de elétrons

O presente trabalho foi realizado no Departamento de Física da PUC-Rio, em uma das linhas do acelerador de partículas Van de Graaff (VDG). Na câmara de análise foi instalado um canhão de elétrons capaz de produzir feixes de até 1 keV de energia. Para os dados obtidos neste trabalho, o canhão de elétrons foi utilizado, o acelerador VDG permaneceu desligado durante as irradiações e a válvula que permite a entrada do feixe de íons permaneceu fechada para isolar a câmara da canalização conectada ao acelerador. Tal sistema é representado na figura 3.2.

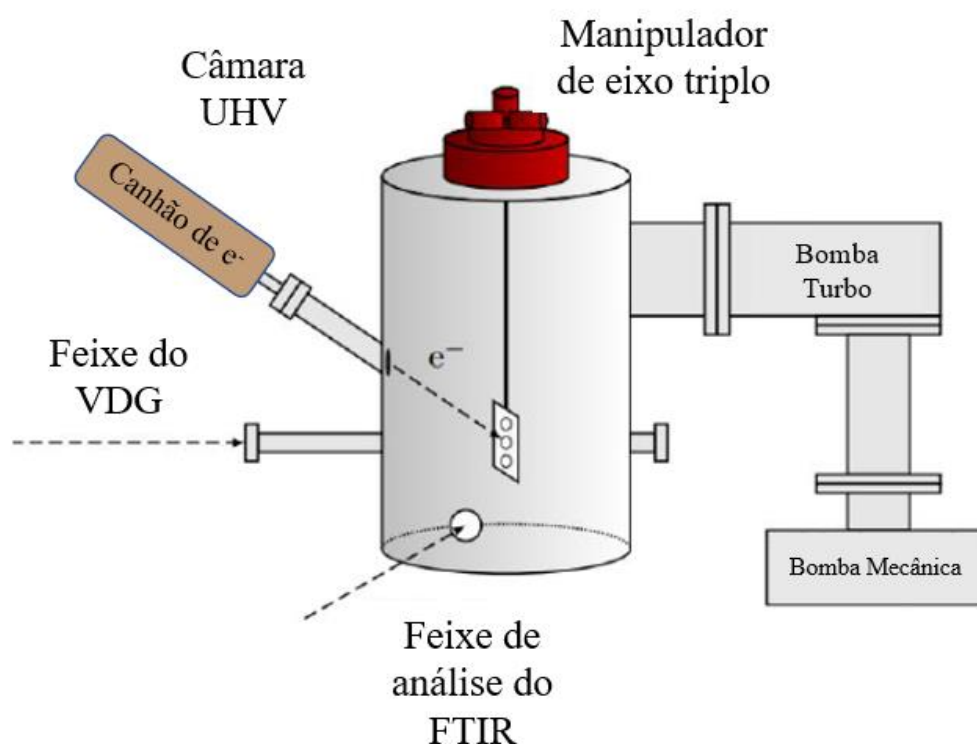


Figura 3.2 – Esquema do sistema de irradiação de amostra à temperatura ambiente.

(traduzido de DA COSTA, 2021)

É importante perceber que o feixe de elétrons está em um plano vertical, fazendo um ângulo de 40° com relação à horizontal, ou seja, o alvo é irradiado com 40° em relação à sua própria normal.

O canhão de elétrons FRA-2X1-2 fabricado pela Kimball Physics gera o feixe por meio de emissão termiônica de elétrons de um cátodo de tântalo, em formato de disco plano, montado sobre um filamento de tungstênio. Este é aquecido

através de uma corrente elétrica que o percorre, criada pela diferença de potencial tensão V_{es} (a fonte de tensão está representada na Figura 3.3).

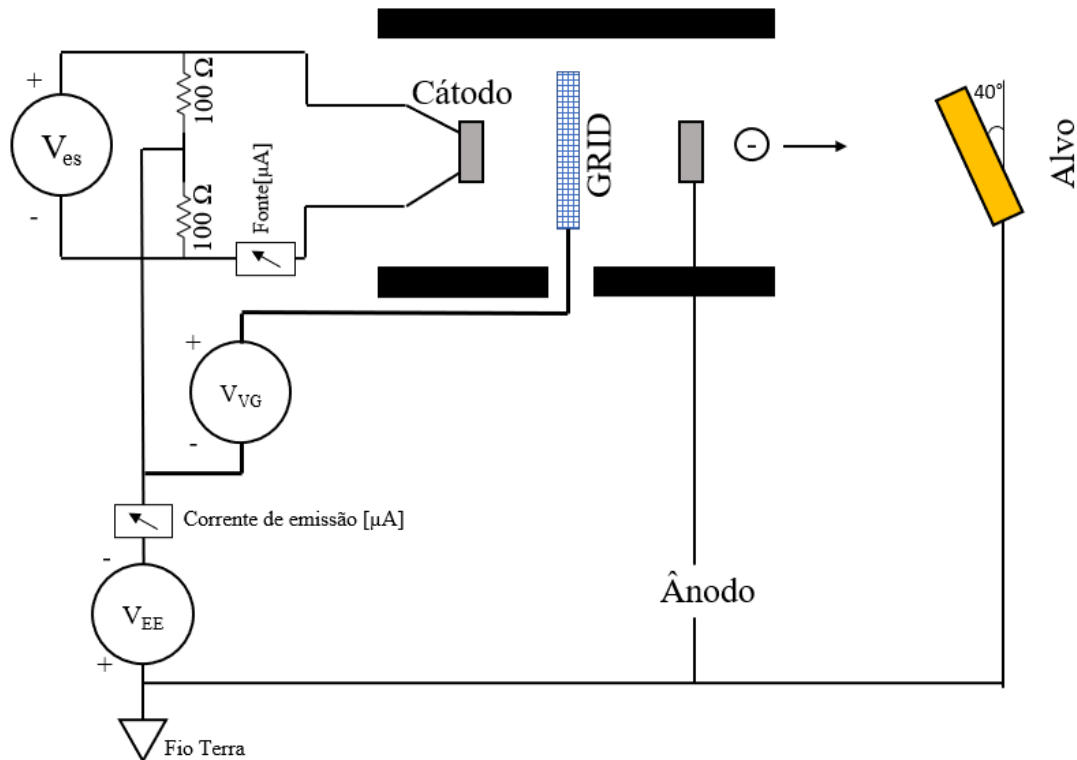


Figura 3.3 – Esquema representativo do circuito do canhão de elétrons. (adaptado de KYMBAL PHYSICS, 2012)

Uma vez que a energia fornecida aos elétrons é maior que a função trabalho do material, estes são ejetados e acelerados por uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, ultrapassando, neste processo, uma grade chamada *Wehnelt* (ou *grid*) com potencial que pode variar de $V_{VG} = 0 - 100$ V em relação ao cátodo. Esta diferença de potencial gera um campo elétrico capaz de alterar a trajetória dos elétrons, propiciando a focalização do feixe. O ponto central do filamento (conectado térmica e eletricamente ao cátodo) encontra-se a um potencial elétrico V_{EE} em relação ao potencial terra; como a amostra também está aterrada, a fonte de tensão define a energia do feixe de elétrons na superfície da amostra.

O feixe, devidamente ajustado, incide no alvo como mostra a figura 3.2. Sendo assim, espera-se que o feixe tenha uma densidade de corrente com perfil

gaussiano; com o auxílio da fonte V_{VG} pode-se controlar a largura da gaussiana. Como as correntes produzidas por este canhão são relativamente altas (até mA) pode-se desfocalizar o feixe de modo que irradie a amostra homogeneamente; devido à incidência inclinada, haverá uma diminuição do fluxo de $\cos 40^\circ$.

3.4 Irradiação de amostras a diferentes temperaturas

Dois sistemas térmicos conectados ao porta amostra foram utilizados para a obtenção dos resultados dos experimentos. Um deles, é utilizado para irradiar amostras à temperatura ambiente, como descrito na figura 3.4, e este movimenta o porta-amostras por um manipulador de eixo triplo; já o outro, sem a possibilidade de movimentação de seu eixo, utiliza-se na irradiação a temperaturas criogênicas, sendo assim, o porta-amostra é termicamente conectado a um criostato modelo CCS-UHV/204, fabricado pela JANIS RESEARCH COMPANY, como está descrito na figura 3.5.

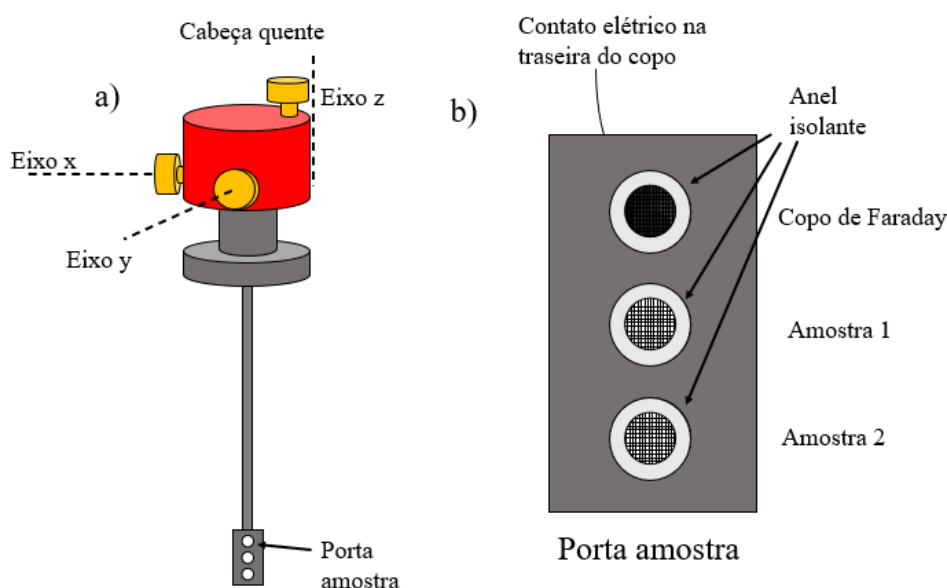


Figura 3.4 – a) Representação do sistema “cabeça quente” (300 K), destacando o manipulador de três eixos de atuação e o porta-amostra; b) Porta-amostra com um gradeamento frontal para escoamento de carga elétrica depositada sobre amostras isolantes.

No sistema de temperatura ambiente, aqui chamado de “sistema quente”, existem três posições com grades frontais de 70% de transmitância para irradiação, como mostrado na figura 3.4. Duas delas são usadas para colocar amostras de bases nitrogenadas para irradiação. A terceira posição é sempre ocupada por um copo de Faraday para medição da corrente elétrica do feixe, que atingirá somente uma amostra por vez. Isso porque o diâmetro do copo de Faraday é igual ao da amostra e a translação não altera o posicionamento deles em relação ao feixe. A medida da corrente que é depositada de forma precisa na amostra é essencial para o cálculo da fluência do feixe, como discutido na seção 3.6.

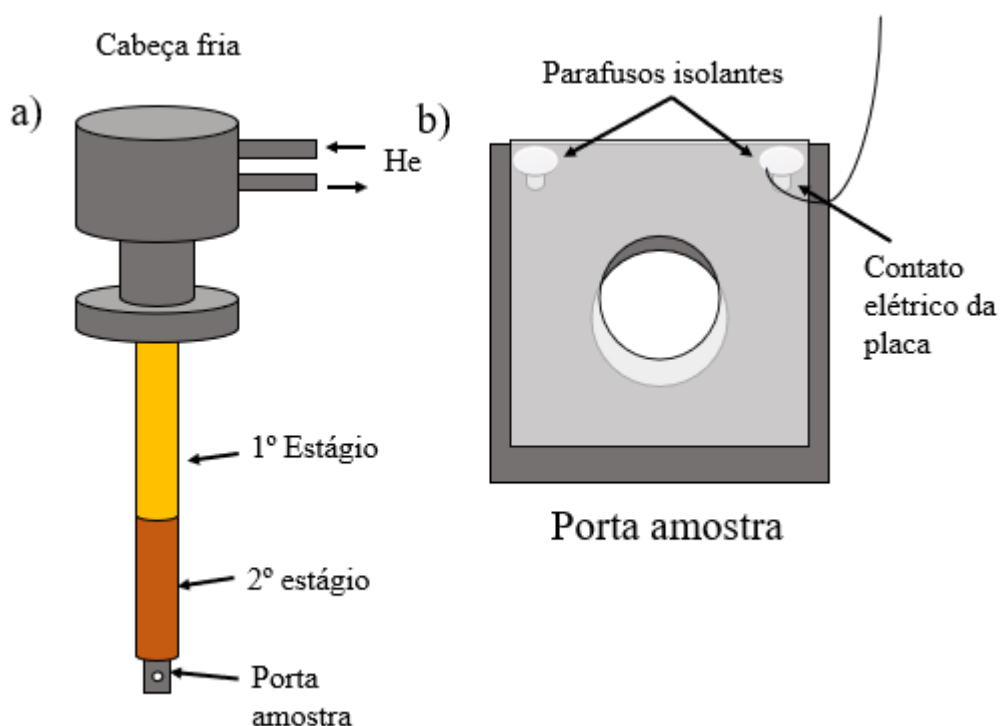


Figura 3.5 – a) Representação do sistema “cabeça fria” (criostato), com destaque aos estágios de resfriamento e do porta-amostra; b) Representação do porta-amostra com placa frontal (semitransparente), isolada eletricamente da amostra para a medição de corrente elétrica do feixe incidente no entorno da amostra.

Tanto no sistema “cabeça quente” quanto no sistema “cabeça frio”, a amostra é colocada presa a um porta-amostra que pode girar em torno de um eixo

vertical: ora a amostra fica perpendicular ao feixe do acelerador vide figura 3.2, fazendo 40° com o feixe do canhão de elétrons, ora fica perpendicular ao feixe do FTIR. Visto que não é possível bloquear ou desviar o feixe oriundo do canhão a rotação de 90° do porta-amostra é importante porque, desta maneira, controla-se o tempo de irradiação da amostra. A diferença básica nestes dispositivos de rotação é que no sistema quente, além de rotacionar, também é possível transladar o porta amostra nas três direções; enquanto no sistema frio, só há a disponibilidade de girá-lo.

No sistema “cabeça frio”, o criostato funciona por meio de processos termodinâmicos de hélio gasoso que, como em máquinas refrigeradoras, executa um ciclo para retirar calor do porta-amostra e transferi-lo para o exterior. Como em um refrigerador, o fluido refrigerante frio de He, passa pelo criostato recebendo calor dos corpos em seu interior. Uma vez recebida essa energia, o fluido vaporiza ainda a uma temperatura baixa. O próximo passo é passar por um compressor, que aumenta a temperatura do gás. Este gás a alta temperatura se encaminha para uma serpentina, onde irá transferir energia para o ambiente na forma de calor e, conseqüentemente, condensar. O líquido então passa por uma válvula expansora, o que o faz executar trabalho e diminuir sua energia interna para passar novamente pelo interior do criostato em um novo ciclo.

3.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O método analítico utilizado neste trabalho é a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (*infra red* - IR), uma técnica analítica não destrutiva para identificação de compostos químicos. Espectroscopia IR é um exemplo de espectroscopia vibracional, porque se baseia na absorção ressonante de radiação eletromagnética com a vibração molecular de grupos funcionais de moléculas. Sendo assim, se a espectroscopia IR é feita por transformada de Fourier (FT), o método é chamado de espectroscopia FTIR.

As vibrações moleculares podem variar desde simples movimentos de dois átomos em uma molécula diatômica, até movimentos muito mais complexos de um grupo poli funcional de moléculas (GRIFFITHS, 2007). Em uma primeira

aproximação, moléculas diatômicas podem ser descritas como um oscilador harmônico com átomos ligados por uma força elástica com energias quantizadas; as frequências dessas oscilações são também quantizadas e expressadas por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \text{ onde } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Eq. 3.1}$$

E as energias da vibração por (COHEN-TANNOUDJI, 1977):

$$E_v = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \text{ com } n = 0, 1, 2, \dots \quad \text{Eq. 3.2}$$

A energia de um fóton pode ser descrita em termos de seu número de onda ($k = 1/\lambda$) e esta é classificada em três diferentes regiões: região infravermelho próximo ($14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), infravermelho médio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) e infravermelho distante ($400\text{-}4\text{ cm}^{-1}$). Uma vez que a energia absorvida é a mesma que a energia de vibração ou rotação, o processo é chamado de ressonância de absorção. As bases nitrogenadas, compostas de H, C, N e O, vibram na região do infravermelho médio que é a utilizada neste trabalho.

Moléculas com N átomos tem 3N graus de liberdade. Visto que 3 destes modos são relativos a vibrações translacionais e outros 3 são rotações em torno de seus próprios eixos, dito isso, pode-se dizer que $3N - 6$ são os modos de vibração de uma molécula não linear (MUNIZ, 2017). Para muitos modos de vibração, alguns átomos têm grandes deslocamentos enquanto o resto da molécula é praticamente estacionária (COSTA, 2016). Isto resulta na frequência de vibração de grupos funcionais onde outros átomos da molécula pouco interferem na natureza do movimento. Portanto, a observação de bandas características do espectro normalmente indica modos de vibração de um grupo específico, permitindo caracterizar ligações moleculares a partir da análise das bandas de um espectro.

Vale ressaltar que uma dificuldade nesta análise é o fato de que as vibrações de fragmentos de moléculas, oriundos de irradiações, podem vibrar em frequências parecidas àquelas de moléculas precursoras, dificultando assim sua identificação.

Para evitar essa condição, bandas onde tal ambiguidade não ocorra devem ser as selecionadas para serem analisadas.

Além de informações para identificação de grupos funcionais, por meio de espectroscopia de infravermelho, também é possível determinar a densidade colunar de uma amostra (N), ou seja, o número de moléculas por centímetro quadrado ao longo de toda sua espessura. A lei de Beer, também chamada lei de Beer-Lambert, descreve uma relação entre a densidade colunar de moléculas e a intensidade de absorção de luz de certa frequência:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\sigma_{ab}(\lambda) N} \quad \text{Eq. 3.3}$$

O espectro infravermelho que atravessa a amostra pode ser construído de algumas formas diferentes: por absorbância (A), por transmitância (T) ou por profundidade óptica (τ).

$$A = \log(I_0(\nu)/I(\nu)) \quad \text{Eq. 3.4}$$

$$T = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \quad \text{Eq. 3.5}$$

$$\tau(\nu) = \ln(I_0(\nu)/I(\nu)) \quad \text{Eq. 3.6}$$

Com algumas transformações, a lei de Beer pode ser apresentada na seguinte forma:

$$N(F) = (\ln 10) \frac{S(F)}{A_v(F)} \quad \text{Eq. 3.7}$$

onde N é a densidade colunar, S é a absorbância integrada sobre toda a largura da banda de absorção, representada pela área do pico no espectro de IR; A_v , também chamado de *A-value* ou força da banda, é um valor de absorbância integrado ao longo da ressonância sobre o número de onda ou comprimento de onda $\int \sigma_{ab}(\lambda) d\lambda$. A variável F é a fluência do feixe, que será apresentada na próxima seção. N, S e A_v , durante a irradiação, dependem da variável F e ao longo deste trabalho, os valores de área dos picos serão plotados em função da fluência do feixe, uma vez que, pela lei de Beer, são diretamente proporcionais à quantidade de moléculas.

Por causa dos fenômenos de destruição e sputtering, pode-se observar no capítulo 4 e mesmo na figura 3.5 que a área das bandas, chamada de *absorbância integrada*, decai durante o processo de irradiação. A evolução da absorbância integrada pode ser descrita pela equação 3.8:

$$S = S_0 e^{-\sigma_d F} \quad \text{Eq.3.8}$$

onde σ_d pode ser entendida como a seção de choque de destruição e S_0 a absorbância integrada inicial da banda.

No presente trabalho, o espectrômetro de radiação infravermelha por transformada de Fourier (*FTIR*) Jasco modelo 4200 foi utilizado e é mostrado na figura 3.1. O equipamento é um interferômetro de Michelson com uma fonte de radiação infravermelha policromática. O feixe oriundo da fonte é dividido igualmente e incidem em dois espelhos perpendiculares entre si: um estacionário e outro móvel, vide figura 3.6. Devido ao movimento relativo entre os espelhos, os feixes se interferem, passam pela amostra para serem detectados e computados em um software que utiliza transformada de Fourier para gerar os espectros.

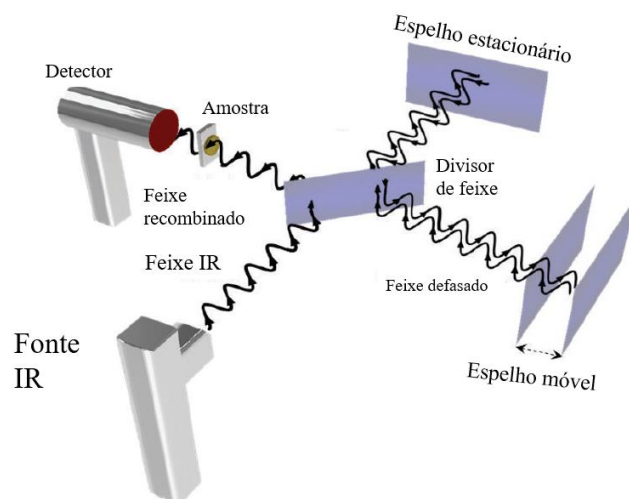


Figura 3.6 – Esquema de um espectrômetro FTIR (Fonte: adaptado de MUNIZ, 2017)

É importante ressaltar que o espectrômetro FTIR não se encontra no interior da câmara de vácuo, ou seja, o feixe IR por ele gerado, atravessa duas janelas de seleneto de zinco e a amostra no centro da câmara. Por isso é importante que seja

feito um espectro preliminar de fundo para subtrair contribuições de moléculas detectadas no ar fora da câmara. Veja o esquema na figura 3.7.

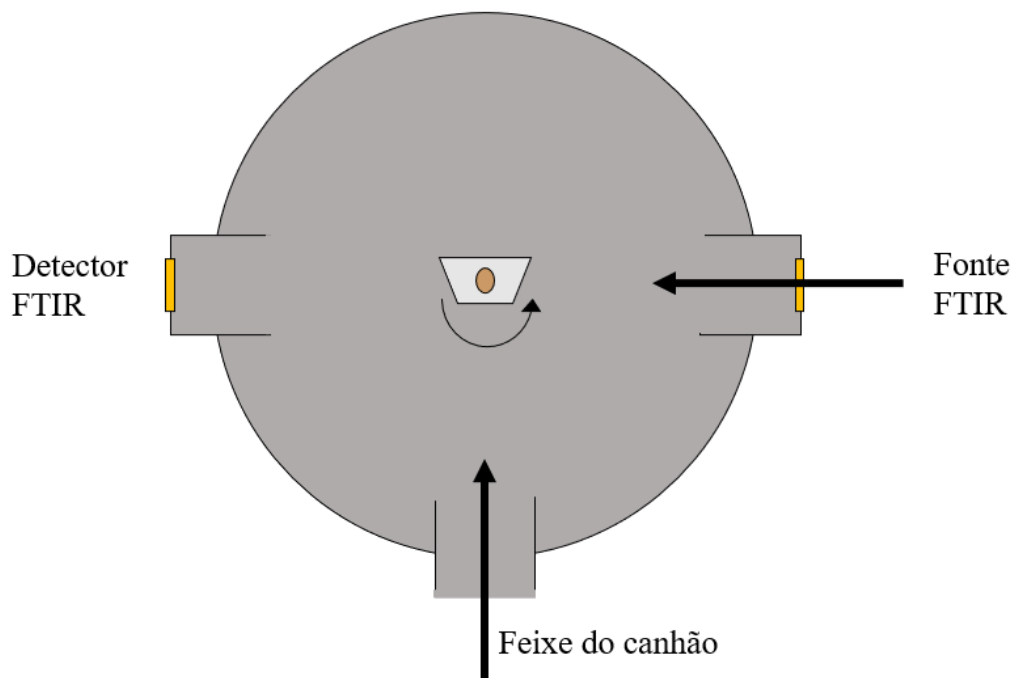


Figura 3.7 – Esquema do feixe do FTIR atravessando a câmara de vácuo.

Visto que as absorções IR não ocorrem só no interior da câmara, bandas de absorção podem se alterar com o tempo e o momento de obtenção do espectro. Em particular, contaminações presentes no ar do ambiente podem gerar bandas nos espectros. Veja a figura 3.8. Os picos referentes a adenina são idênticos nos espectros, só diferindo na região próxima de 2400 cm^{-1} devido ao CO_2 presente no ar do ambiente.

Fica evidente que o aumento do número de scans implica em um aumento no tempo de aquisição do espectro além de captar melhor as vibrações moleculares do vapor d'água presentes da sala, oriunda da respiração, na região de 1700 cm^{-1} . Neste trabalho foi mantido o número de scans em 100 para a otimização com resolução de 1 cm^{-1} .

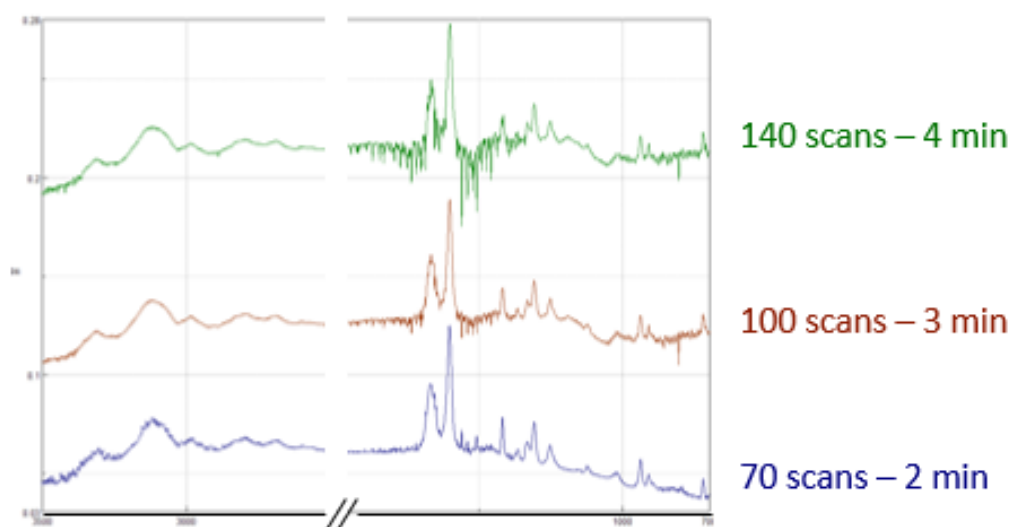


Figura 3.8 – Espectros com resolução de 1cm^{-1} de adenina sublimada em vácuo. Cada espectro foi adquirido com diferentes números de varreduras (*scans*).

3.6 A medida da fluência e os elétrons secundários

A fluência é o número de projéteis incidentes por unidade de área do alvo, ou seja, a razão entre o número de elétrons do feixe que penetram no alvo dividido pela área irradiada A . Como o número de elétrons é determinado pela corrente elétrica do feixe depositada na amostra, sua medida precisa é de suma importância para o cálculo correto da seção de choque.

Nesta seção, serão descritos os métodos para determinar a corrente elétrica nos dois porta-amostras que foram utilizados para a obtenção dos resultados. O objetivo é encontrar a fluência do feixe, de corrente i adentrando na amostra, após um tempo t de irradiação:

$$F = \frac{\# \text{elétrons}}{A} = \frac{\text{carga depositada}}{e A} = \frac{i * t}{1,6 * 10^{-19} * A} \quad \text{Eq 3.9}$$

Onde i é a corrente do feixe, e é a carga elementar do elétron, t é o tempo integrado de exposição da amostra ao feixe e A é a área de impacto do feixe na amostra. O valor assim calculado independe do ângulo de incidência.

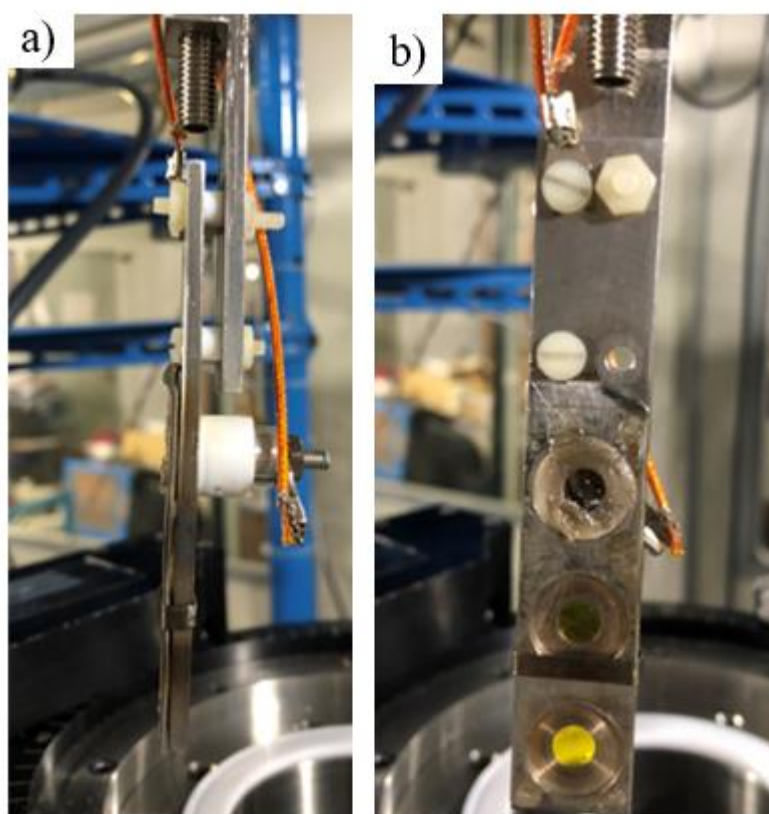


Figura 3.9 – Visão do porta amostra do sistema quente. a) visão lateral e b) visão frontal.

Para o sistema “quente” (porta-amostra só usado a 300 K), antes e depois de cada irradiação de amostra, a corrente elétrica era medida no copo de Faraday (CF), fixado sempre em uma das três posições disponíveis para irradiação, vide figura 3.9. Para fins de controle, a corrente elétrica da placa frontal, isolada eletricamente do copo, foi acompanhada ao longo da irradiação de modo a garantir a estabilidade da corrente elétrica emitida pelo canhão.

Essa medida é alterada pela emissão secundária de elétrons, constituído pela ejeção de elétrons induzida pelo impacto de projéteis em um alvo, seja ele condutor ou não (Rosler, 1991): a corrente medida pelo amperímetro conectado ao objeto irradiado é a corrente do feixe de elétrons menos a corrente a de elétrons secundários.

Já para a medição de corrente elétrica no sistema “frio” (porta-amostra conectado termicamente ao criostato), um colimador metálico foi colocado entre o

canhão e a amostra; ele é constituído por uma placa alumínio com um orifício circular de ~ 11 mm de diâmetro afastada 2,4 mm do porta-amostra e conectado eletricamente a um amperímetro. Devido à direção inclinada de 40° , a placa foi posicionada intencionalmente deslocada para cima de modo que o eixo do feixe de elétrons ficasse alinhado com o centro do colimador e o centro do alvo.

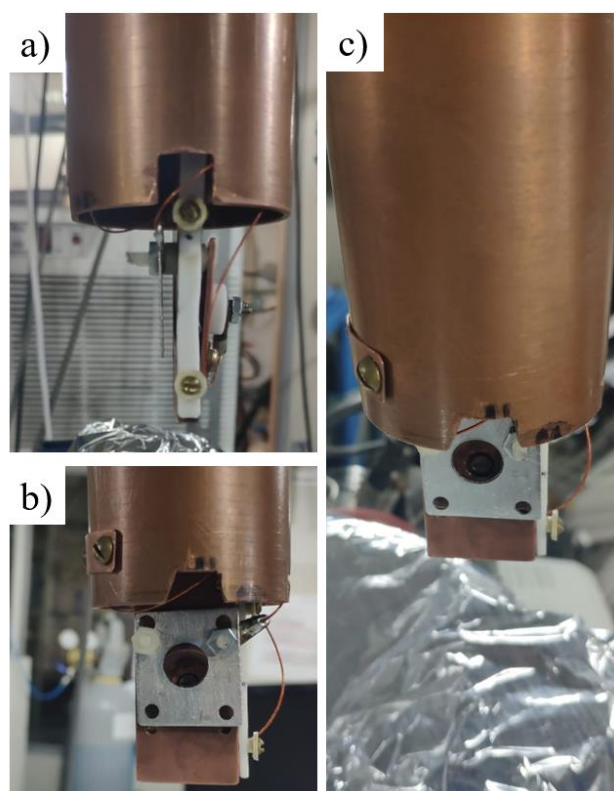


Figura 3.10 – Visão do porta-amostra no sistema frio. a) visão lateral; b) visão frontal; c) visão em um ângulo de 40° .

Como o sistema frio só tem posição para uma amostra por vez, a razão entre as correntes elétricas na placa frontal e em um copo de Faraday posicionado no lugar da amostra foi tomada para as condições de feixe desejado na amostra, como pode ser visto na figura 3.10. O gráfico da figura 3.11 demonstra a estabilidade do canhão depois de ligado por uma hora.

Por conta da corrente secundária de elétrons já mencionada anteriormente, para a medição de corrente elétrica precisa, um estudo aprofundado sobre a

polaridade correta da placa e do copo foi feito e é apresentado no apêndice. Para o gráfico 3.11, note que a placa de medição e o copo de Faraday foram polarizados a + 57,4 V para atraírem os elétrons ejetados.

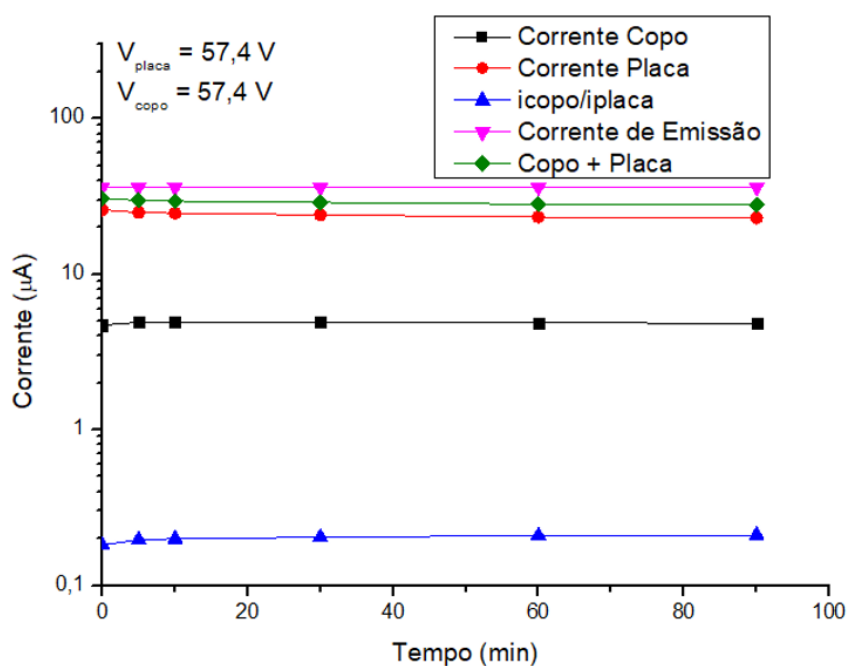


Figura 3.11 – Estabilização do canhão de elétrons depois de 1 hora ligado.

Quanto à estabilidade: o canhão gera feixes com correntes bastante constantes. Entretanto, a soma das correntes elétricas medidas no copo e na placa não é igual à corrente emitida pelo canhão. Visto que a placa e o copo de Faraday estão polarizados, pode-se dizer que esta perda não é relativa à elétrons secundários, mas sim à configuração do feixe que, devido ao seu ângulo de emissão, não atinge somente a placa e o copo, mas também as paredes da câmara.

3.7 Comparação de métodos de produção de amostra

Para a produção de filmes finos de bases nitrogenadas, dois métodos de preparação de amostra foram utilizados. De maneira a diferenciar os métodos, as amostras serão chamadas “*grainy*” e “*film*” segundo a textura

observada em microscópio óptico, como mostra a figura 3.12, e em referência a Muniz (2017). Nos dois casos, os substratos foram pastilhas de ZnSe idênticas e a deposição foi feita à 300 K. Como mostrado na Figura 3.13, é importante ressaltar que todas as bandas têm a mesma posição espectral nos dois métodos. Uma diferenciação na região de 2400 cm^{-1} pela existência de gás carbônico na sala é observada na absorbância de amostras diferentes; ela ocorre porque o feixe infravermelho percorre também um trecho externo à câmara, interagindo com moléculas do ar ambiente como água, N_2 e CO_2 . A presença proveniente da respiração humana é bem evidenciada nas medidas.

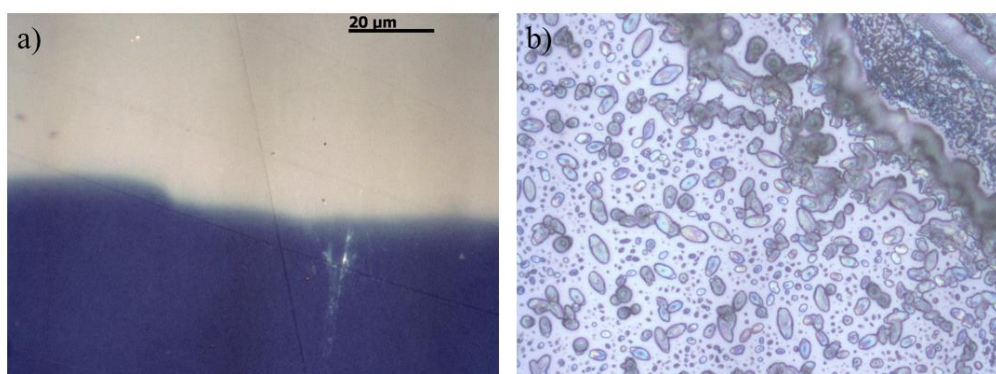


Figura 3.12 – Fotos de espectroscopia de adenina a) “film” e b) “grainy”, não irradiadas.
Amplificação: 100 X.

As bases nitrogenadas sólidas foram preparadas em filmes a partir de um pó com mais de 99% de pureza comprados na Sigma-Aldrich. Em amostras “grainy”, o pó foi dissolvido em uma solução de etanol e água (60,8% etanol em água v/v) em concentrações de adenina de 1 mg/ml. Uma vez homogênea, a solução foi pingada sobre o substrato e este é colocado sobre uma placa quente até sua evaporação.

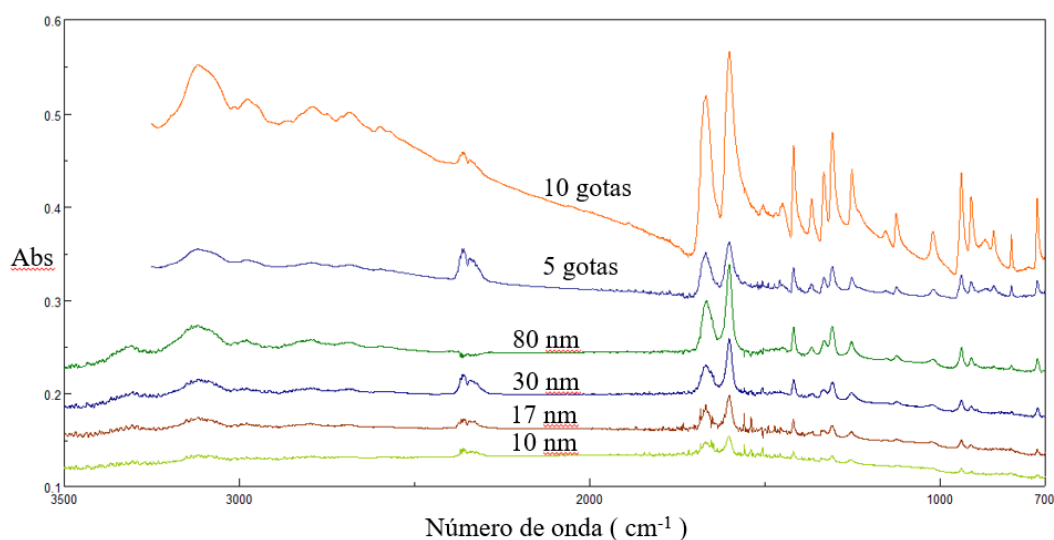


Figura 3.13 – Comparação entre Adenina produzida por evaporação de solução aquosa (2 curvas superiores) e evaporação em câmara de vácuo (4 curvas inferiores).

Já nas amostras “*film*”, as pastilhas de ZnSe são colocadas no interior de uma câmara de vácuo mostrada pela figura 3.14. Uma vez atingidas pressões da ordem de $\sim 10^{-6}$ torr, uma fonte de tensão é ligada para fazer atravessar uma corrente elétrica na barquinha resistiva de modo a esquentar por efeito Joule a base nitrogenada ali colocada, na forma de pó, até que ela sublime. Foram usadas correntes elétricas da ordem de 20 A para a sublimação do pó. O sublimado é lançado balisticamente até o substrato onde se condensa. O substrato encontra-se a 10 cm acima do resistor. O filme fino nele depositado terá sua espessura medida por meio de uma balança de quartzo alocada também no interior da câmara de vácuo.



Figura 3.14 – Câmara de vácuo para preparo de filmes finos de amostras sólidas. O local (barquinha resistiva) onde a adenina em pó foi colocada para posterior evaporação é indicado por uma flecha.

Todos os espectros FTIR obtidos são coerentes com a literatura e apresentam bandas de absorção nos mesmos números de onda esperados (ver base de dados NIST, apresentado na figura 3.15). Porém, os dois métodos apresentam especificidade quanto à medição precisa da espessura da amostra durante a deposição. No método de deposição em *spray* a uniformidade depende da posição e distribuição da solução sobre o substrato.

Já no método *film*, a principal dificuldade fica por conta da posição onde se encontra a balança de quartzo que mede a quantidade de massa depositada. Esta não fica no suporte que contém as pastilhas de substrato e recebe um fluxo diferente de material sublimado. Isso implica que a espessura medida pela balança de quartzo seja sistematicamente menor que a espessura das amostras no substrato.

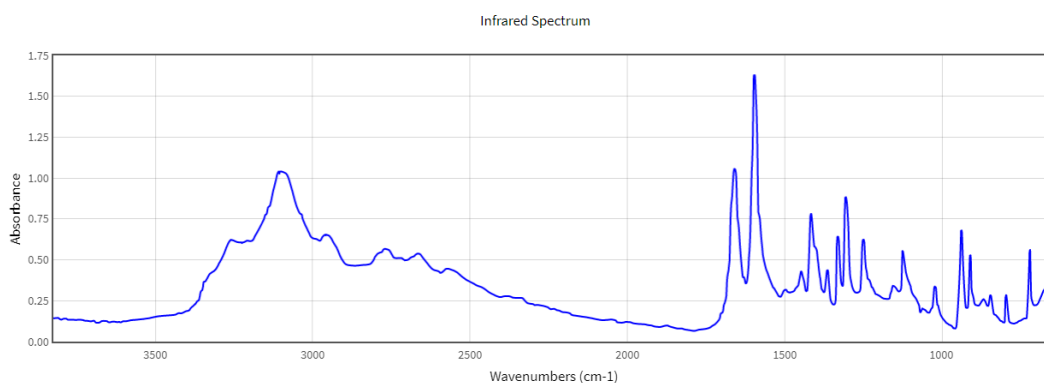


Figura 3.15 – Espectro infravermelho por absorvância da 900 ng de adenina sólida em substrato de 650 mg KBr (fonte: NIST).

A espessura de um filme pode ser calculada a partir de seu espectro de infravermelho. A densidade colunar é a razão entre a quantidade de moléculas por área. Portanto, podemos obter a espessura de um filme a partir da seguinte expressão:

$$N = \frac{N_A \cdot \rho \cdot z}{M} \quad \text{Eq 3.10}$$

onde N é a densidade colunar, N_A é o número de Avogadro, ρ é a densidade de massa da amostra, M é a massa molar da molécula e z é a espessura. Aplicando a lei de Beer-Lambert:

$$z = \frac{M}{N_A \cdot \rho} \cdot \ln(10) S / A_v \quad \text{Eq 3.11}$$

Aqui S é a absorvância integrada da banda e A_v a força da banda que foi obtida de Saïagh et al (2014), Muniz (2017) e Saïagh et al (2015) como mostra a tabela 3.1.

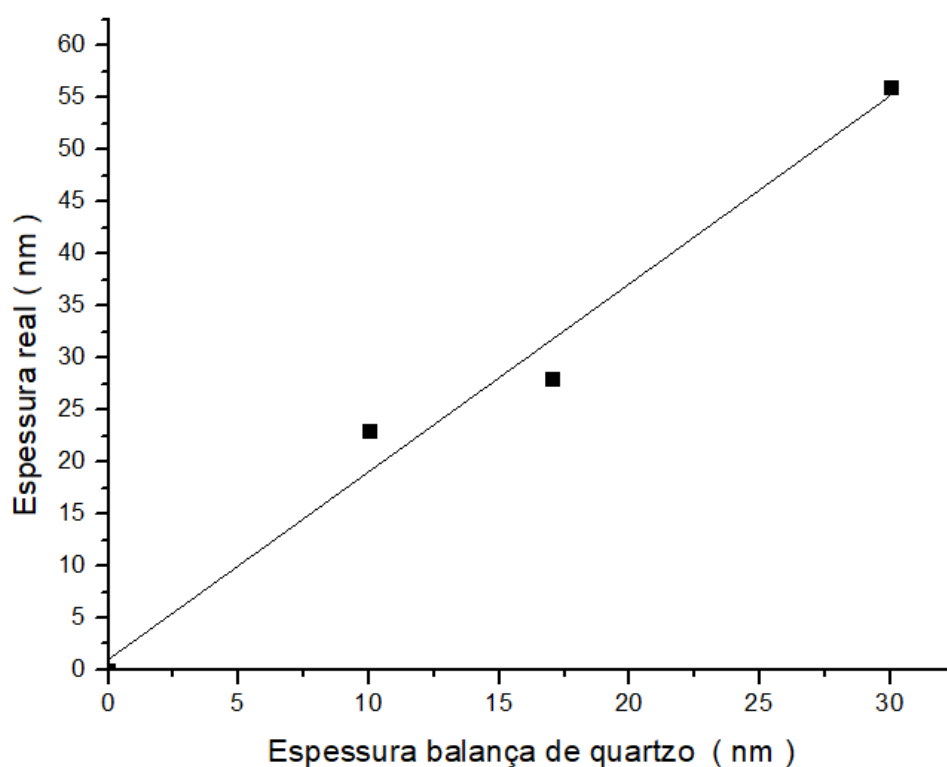


Figura 3.16 – Correlação entre as espessuras medidas pela balança de quartzo e pelo método de lei de Beer-Lambert.

$$z_{lei\ de\ beer} = (1,85 \pm 0,09)z_{balança\ de\ quartzo} \quad Eq\ 3.12$$

As espessuras da adenina “film”, previamente determinadas pela balança de quartzo como 10, 17 e 30 nm, são encontradas pelo outro método como sendo 23, 28 e 56 nm, respectivamente, evidência dos valores sistematicamente menores dados por aquele método. Os dados necessários para a obtenção de valores de espessura estão apresentados na tabela 3.1 e a relação entre espessura medida por balança de quartzo e medida por lei de Beer-Lambert se encontram na figura 3.16, obedecendo à equação 3.12.

Tabela 3.1 – Dados de força de banda para cada base nitrogenada e correção das espessuras.

Base	Espessura - balança de quartzo (nm)	Espessura - por método apresentado (nm)	Força de Banda – A_{value} (cm.molecula⁻¹)	Banda de referência	Ref.
Adenina	30	56	7,9E-16 ± 4%	Entre 3600 e 1970 cm ⁻¹	Saïagh (2014)
	17	28			
	10	23			
Citosina	17	30	8,5E-16 ± 5%	Entre 3600 e 2000 cm ⁻¹	Muniz (2017)
Guanina	29	84	3,43E-16 ± 13%	Entre 3700 e 2120 cm ⁻¹	Saïagh (2015)
	17	40			
Timina	31	-	-	-	Não encontr ado
	18				

As absorbâncias integradas de bandas selecionadas da adenina são apresentadas em função da fluência do feixe na figura 3.17.

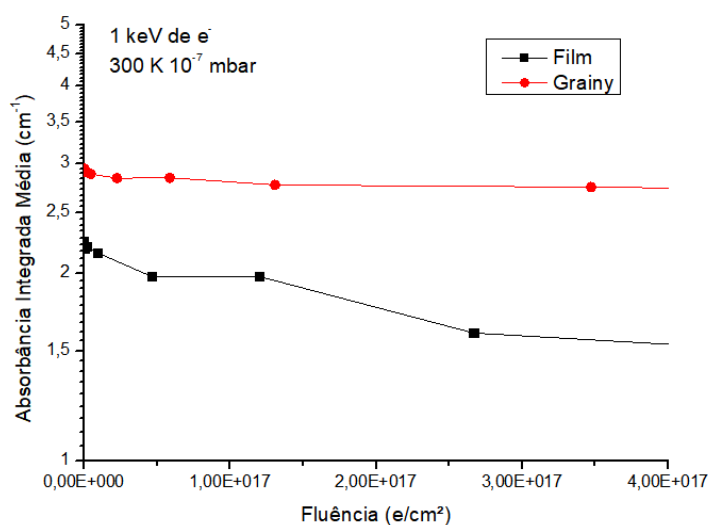


Figura 3.17 – Comparação da degradação da adenina preparada por dois métodos diferentes com um zoom na região de início da degradação.

Dada a boa comparação de inclinação da absorbância, sob as determinadas condições do experimento anterior, entre os dois métodos de preparo somado a maior dificuldade de controle de homogeneidade das amostras *grainy*, o método foi adotado apenas inicialmente, com adenina. Todas as outras bases nitrogenadas do presente trabalho foram preparadas no método por evaporação à vácuo, ou *film* aqui apresentado.

4 Resultados

4.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos a partir de espectros no infravermelho para amostras de diferentes espessuras, preparadas por métodos distintos, irradiadas à diferentes temperaturas e por distintas energias do feixe. Espectros FTIR da adenina, citosina, timina e guanina serão apresentados. A análise da evolução da absorbância de bandas vibracionais em função da fluência permite extrair valores de seção de choque de destruição σ_d destes materiais. É suposto que a absorbância integrada diminua com a fluência F como

$$S(F) = S_0 \exp(-\sigma_d F) + S_\infty \quad \text{Eq. 4.1}$$

4.2 Degradação da amostra em função dos modos de preparo

Os dois métodos de preparo da adenina anteriormente citados na seção 3.7 geraram os espectros FTIR que se encontram na figura 4.1. Ambos os espectros que aparecem na figura foram adquiridos fora da câmara de análise, a 300 K e à pressão atmosférica. Somente as bandas na região de 2300 cm^{-1} diferem muito nos dois espectros que têm todos os picos idênticos. Isto porque a banda citada está relacionada ao gás carbônico presente no ambiente e originário da respiração das pessoas presentes na sala; elas aparecerão em todos os espectros, visto que o feixe do FTIR atravessa o ar ambiente antes e depois de passar pelo interior da câmara e pela amostra.

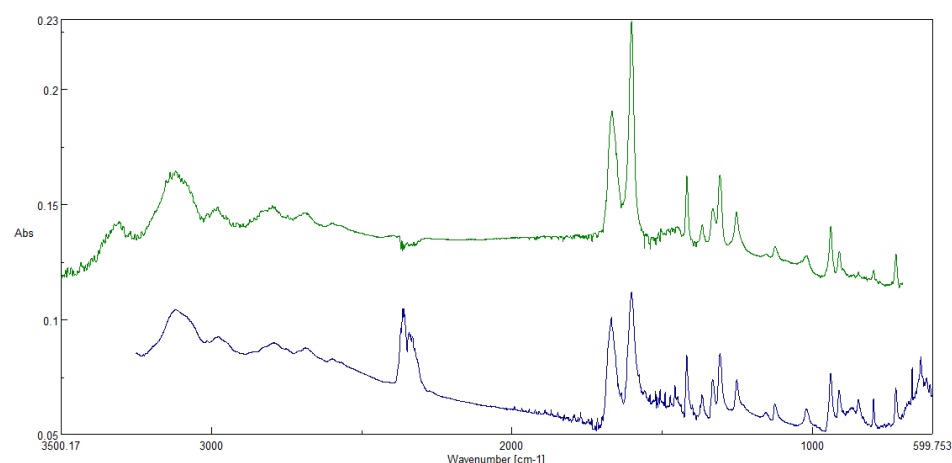


Figura 4.1 - Espectros FTIR da adenina. O superior, em verde, corresponde à amostra preparada por sublimação em vácuo e depositada sobre um substrato de ZnSe; o inferior, em azul, à adenina depositada em solução aquosa ao substrato de ZnSe e depois evaporada em pressão atmosférica.

Visto que as absorvâncias integradas (áreas dos picos) são proporcionais à espessura da amostra, é possível afirmar que as amostras da figura 4.1 têm espessuras que diferem de $\sim 20\%$. Além disso, como descrito no capítulo anterior, as espessuras das amostras *film*, evaporadas à vácuo, são determinadas em valor absoluto a partir da massa depositada em lâmina de quartzo no interior da campânula de alto vácuo e monitorada externamente (balança de quartzo). Portanto, as duas amostras têm espessuras na faixa de 70 – 90 nm.

Embora as bandas das amostras sejam observadas nas mesmas frequências, pode-se notar que as linhas de base do espectro são diferentes, como mostrado na Fig. 4.2. A linha de base correspondente à amostra *film* é decrescente, visto da esquerda para a direita, enquanto o da amostra *grainy* se mantém horizontal. Uma vez que nosso interesse é encontrar a seção de choque de destruição, e estas se caracterizam pela taxa de diminuição da absorvância em função da fluência do feixe, para minimizar a dificuldade de medida de absorvância, a subtração de todos os espectros pelo último é feita. Desta forma o quaisquer problemas com fundo, recorrentes neste trabalho devido às pequenas espessuras utilizadas, são sanados. Este procedimento faz com que analisemos somente a quantidade de material da amostra que foi degradado pelas irradiações parciais.

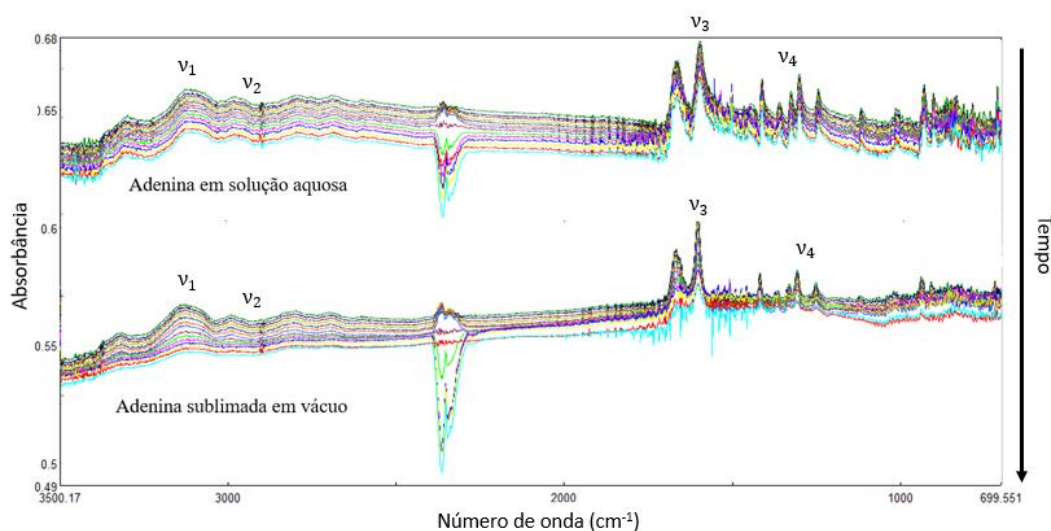


Figura 4.2 – Espectros FTIR correspondentes à irradiação de adenina com elétrons de 1 keV. Os espectros superiores e inferiores correspondem respectivamente à amostra evaporada em solução aquosa e à amostra sublimada em vácuo.

Durante a irradiação das amostras com elétrons de 1,0 keV de energia, os espectros IR evoluíram como mostrado na figura 4.2. As absorvâncias integradas de 4 bandas distintas estão apresentadas em função da fluência na figura 4.3. As bandas analisadas ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 são aquelas relacionadas aos picos: 3126 (C_8H – estiramento), 2733 (C_8H – estiramento), 1596 (CN R(6) – estiramento do anel) e 1311 cm^{-1} (CN R(6) – estiramento do anel), respectivamente (MUNIZ, 2016). As bandas foram escolhidas por serem as mais intensas e são verificadas como adenina a partir da literatura conhecida de suas bandas, vide figura 3.15.

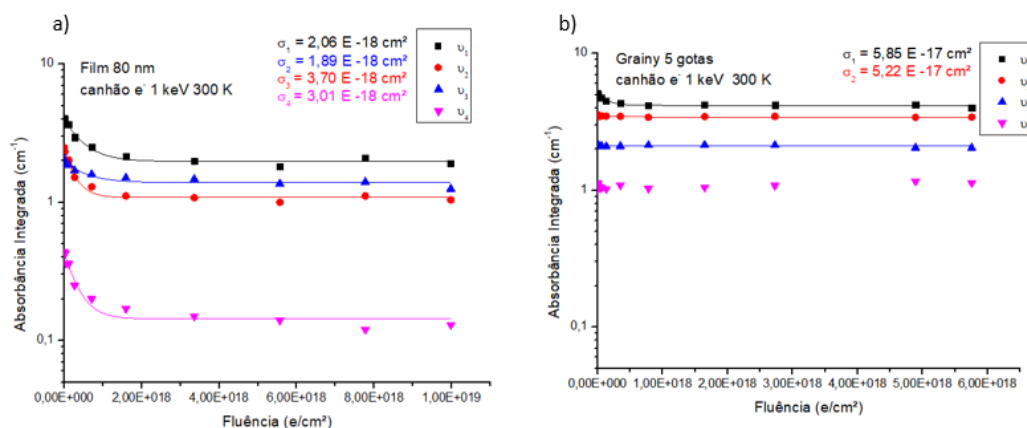


Figura 4.3 – Evolução das absorbâncias integradas de 4 bandas da adenina ao longo de irradiação por feixes de elétrons de 1,0 keV à 300 K e 1×10^{-6} mbar. Os gráficos correspondem respectivamente às duas preparações de amostra: a) sublimação à vácuo, ou film, e b) evaporação de solução, ou grainy. (Simbolos são as medidas e linhas são ajustes exponenciais)

4.3 Diferentes bases nitrogenadas

Foram feitos filmes das bases nitrogenadas do DNA: adenina, citosina, timina e guanina. Nas seções seguintes são apresentadas medidas de cada uma das bases em situações experimentais específicas de espessura e energia do feixe de elétrons.

4.3.1 Adenina

4.3.1.1 Dependência de σ_d com a espessura do alvo e a energia do feixe

Amostras de adenina *film* foram produzidas nas espessuras de 30, 17 e 10 nm e depositadas sobre substratos de ZnSe. As amostras foram colocadas no interior da câmara de vácuo à pressão de 10^{-6} mbar para serem irradiadas com feixes de elétrons de 0,1 até 1,0 keV, à temperatura ambiente.

Quanto maior a espessura, maior o número de moléculas que absorvem a radiação infravermelha por área da amostra depositada, ou seja, maiores as absorbâncias dos picos que aparecem nos espectros FTIR. Isto é devido à diferença entre espessuras das amostras de adenina (figura 4.4) e está de acordo com a lei de Beer-Lambert. Na figura 4.4, os espectros são quase idênticos e foram obtidos com alguns minutos de diferença entre eles. Este tempo faz com que exista uma diferenciação de picos na região de 2300 cm^{-1} oriundos do gás carbônico da respiração dentro da sala.

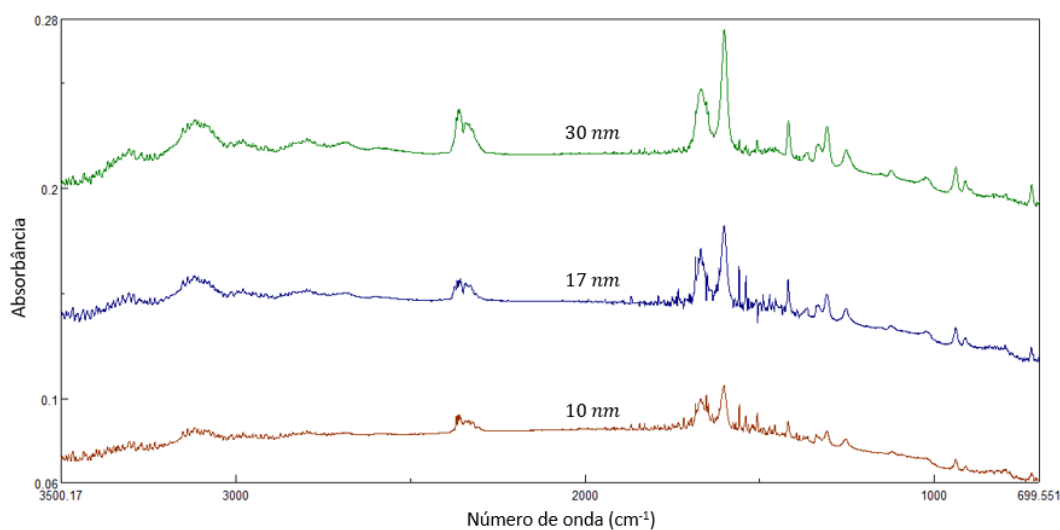
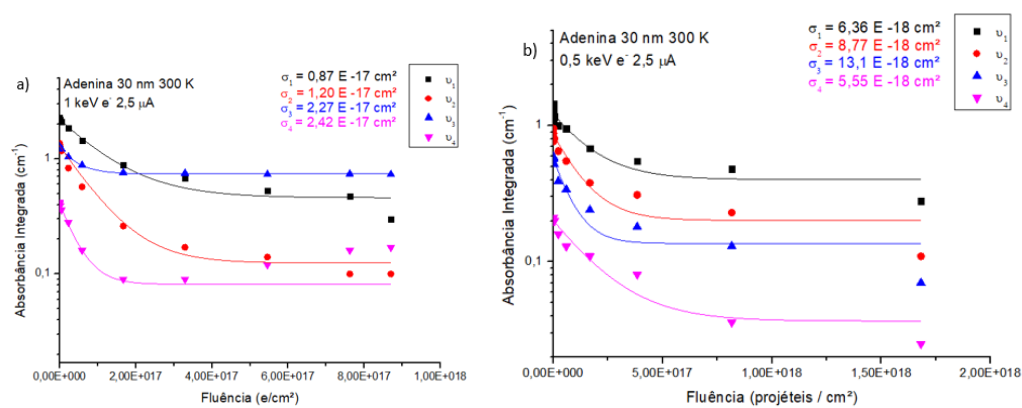


Figura 4.4 – Espectros FTIR de adenina sublimada em vácuo e com espessuras distintas.

As evoluções das absorvâncias integradas de bandas selecionadas foram analisadas em função da fluência do feixe. O procedimento foi descrito na seção 3.6.

À temperatura de 300 K foram irradiadas amostras de 30 nm com 1,0 keV e 0,50 keV, de 17 nm com 1,0 keV e 0,50 keV e de 10 nm com 1,0 keV, 0,50 keV e 0,10 keV. As figuras a seguir mostram as evoluções das bandas selecionadas: ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 .



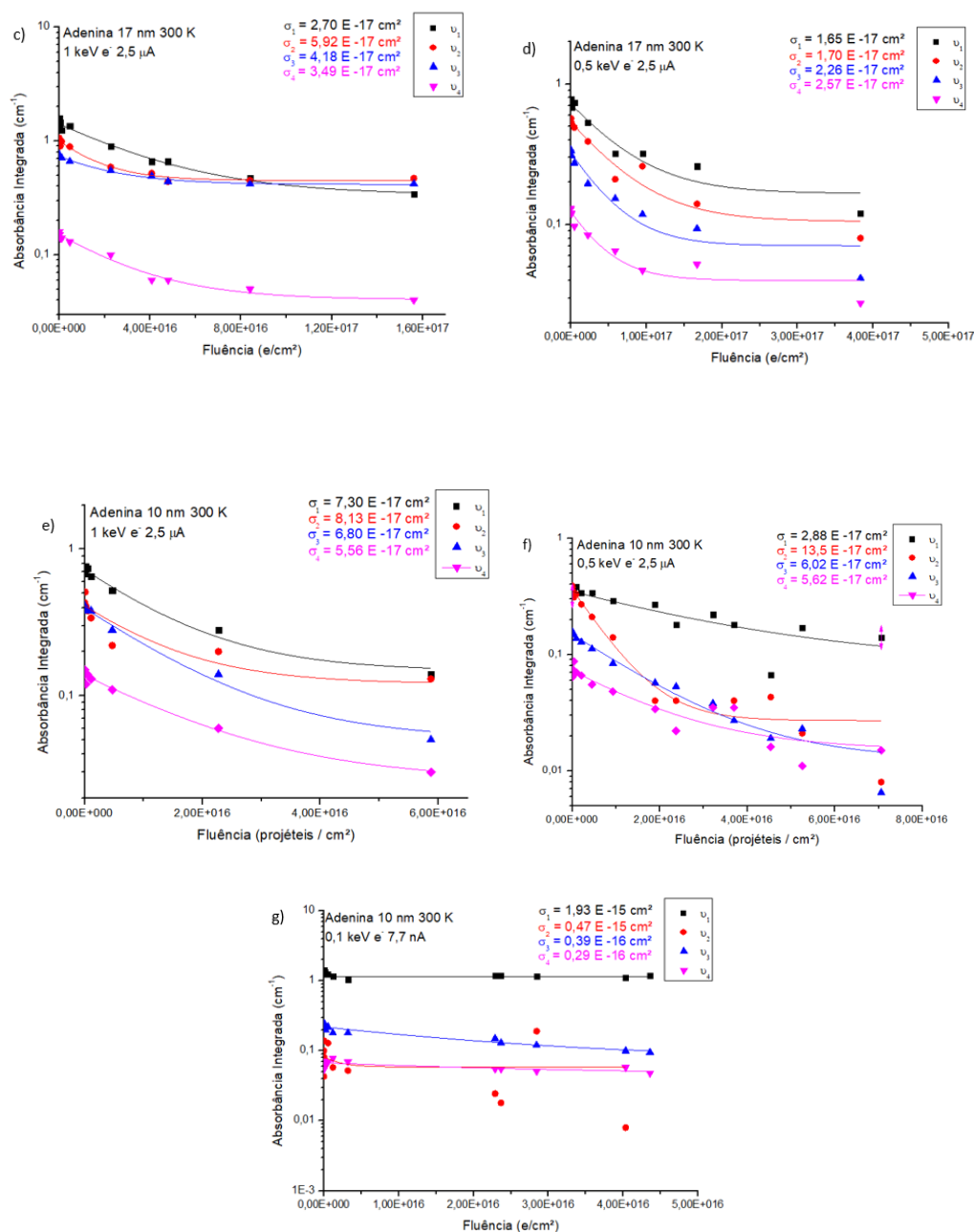


Figura 4.5 – Adenina sublimada em vácuo, *film*, de diversas espessuras irradiadas com elétrons de 1,0, 0,50 e 0,10 keV, à 300 K e à 1×10⁻⁶ mbar.

Notar que há pouca variação entre os resultados obtidos para a seção de choque de cada banda e que, para as amostras mais finas, as absorvâncias de bandas pouco intensas podem sofrer grande influência do fundo, dificultando a análise. Para evitar tais complicações, o procedimento de subtração de espectros foi novamente utilizado para as amostras mais finas.

4.3.1.2 Dependência de σ_d com a temperatura da amostra

Além da dependência da seção de choque com a espessura e energia, a dependência com a temperatura da amostra foi também analisada. Para temperaturas criogênicas, um novo sistema – dito “frio” e mostrado na Fig. 3.5b – foi utilizado para a obtenção das absorbâncias das quatro bandas analisadas na seção anterior: 3126, 2733, 1596 e 1311 cm^{-1} .

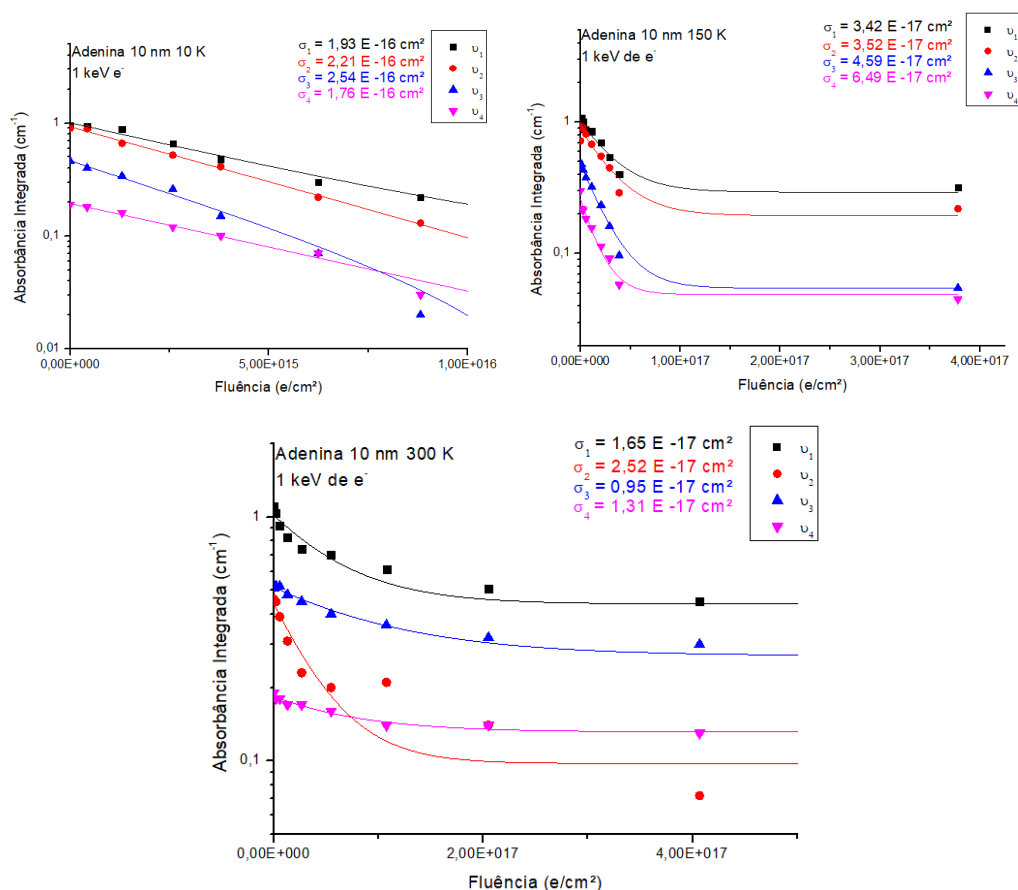


Figura 4.6 – Adenina evaporada à vácuo (*film*) de espessura 10 nm e irradiada a diferentes temperaturas com elétrons de 1 keV.

Todos os experimentos com amostra a diferentes temperaturas foram feitos com filmes de 10 nm de adenina irradiados com energia de 1,0 keV de elétrons. A evolução da seção de choque em função da temperatura da adenina é mostrada nas

três figuras apresentadas em 4.6: aumentando a temperatura, a seção de choque diminui.

Independentemente da temperatura, energia ou espessura, em todos os experimentos com a adenina, as absorbâncias das bandas nunca se anularam no final da irradiação durante a análise de 10 K as absorbâncias tendem a zero após a saturação do espectro, o último foi subtraído dos anteriores para a facilitar a análise. Ou seja, há sempre, ao final das irradiações, uma estabilização das absorbâncias para as quatro bandas analisadas.

4.3.2 Guanina

Amostras de guanina com espessuras de 16,9 nm e 29,9 nm, preparadas por deposição em vácuo, foram irradiadas à 300 K por feixes com energias de 1,0 keV e 0,50 keV.



Figura 4.7 – Espectro *FTIR*, por absorbância, da guanina (Fonte: NIST).

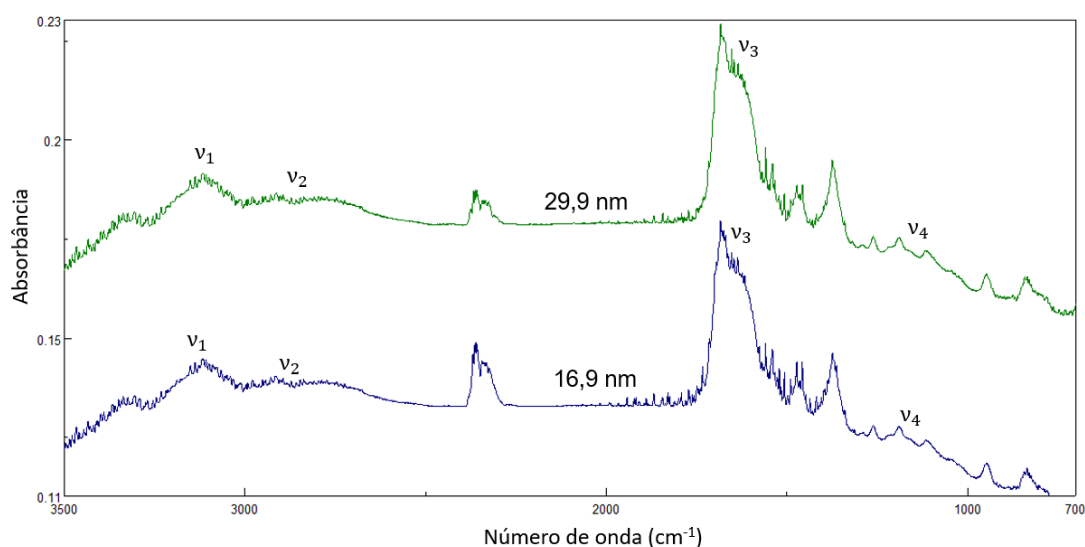


Figura 4.8 – Espectro *FTIR* da guanina de diferentes espessuras à 300 K e 1 atm.

A comparação de um espectro da literatura (NIST), figura 4.7, com espectros aqui obtidos, figura 4.8, mostra similitudes, isto é, que o processo por deposição gera amostras cujos espectros têm bandas da guanina. Isso mostra que o método de deposição escolhido não altera a natureza química da amostra.

Quatro bandas indicadas na figura 4.8 por ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 foram monitoradas durante a irradiação e apresentam padrão de decaimento mostrado na figura 4.9. As bandas foram escolhidas por serem mais intensas e isoladas, além de estarem de acordo com literatura conhecida das bandas vibracionais da guanina.

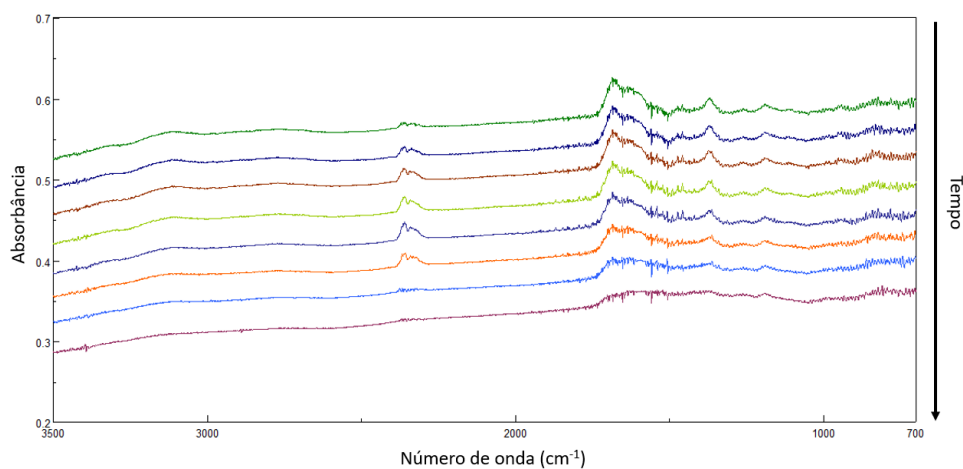


Figura 4.9 – Evolução do espectro IR da guanina de 29,9 nm irradiada com elétrons de 1,0 keV à 300 K.

As bandas analisadas foram aquelas que apresentam absorbâncias máximas em 3114 (NH_2 – estiramento), 2753 (CH – estiramento), 1649 (C=O – estiramento) e 1138 cm^{-1} (C-N=C – dobramento), respectivamente (MUNIZ, 2016). Os dados da figura 4.10 correspondem às irradiações de 29,9 e 16,9 nm de guanina por elétrons de 1,0 e 0,5 keV.

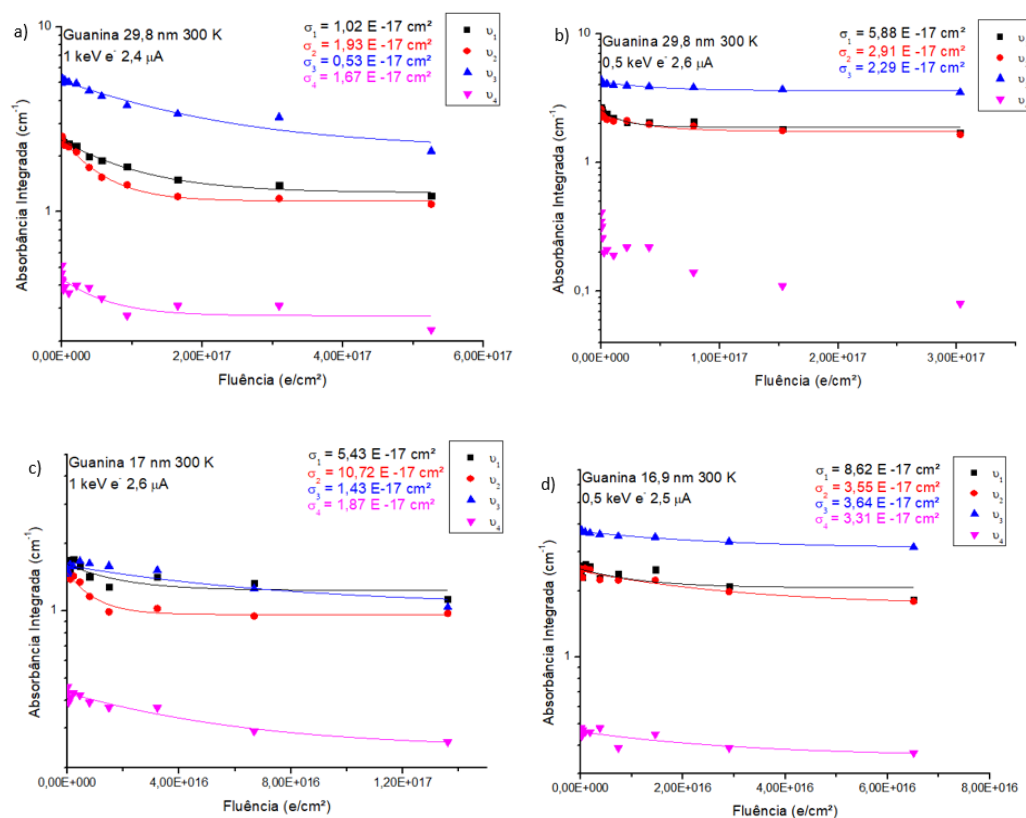


Figura 4.10 – Evolução da absorbância da guanina em função da fluência. As amostras foram depositadas à vácuo com diferentes espessuras e irradiadas por elétrons de 1,0 keV a) e c) e de 0,50 keV b) e d).

4.3.3 Citosina

Igualmente às bases anteriormente citadas, amostras de citosina com 17 nm foram preparadas por evaporação em vácuo, sobre substratos de ZnSe, para serem irradiadas com elétrons de energias de 1,0 e 0,50 keV, à 300 K e à 10^{-6} mbar.

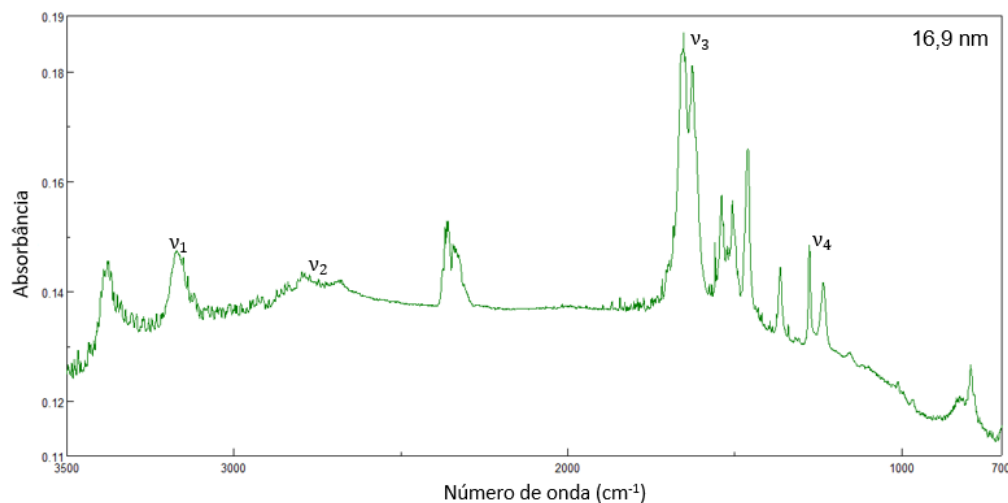
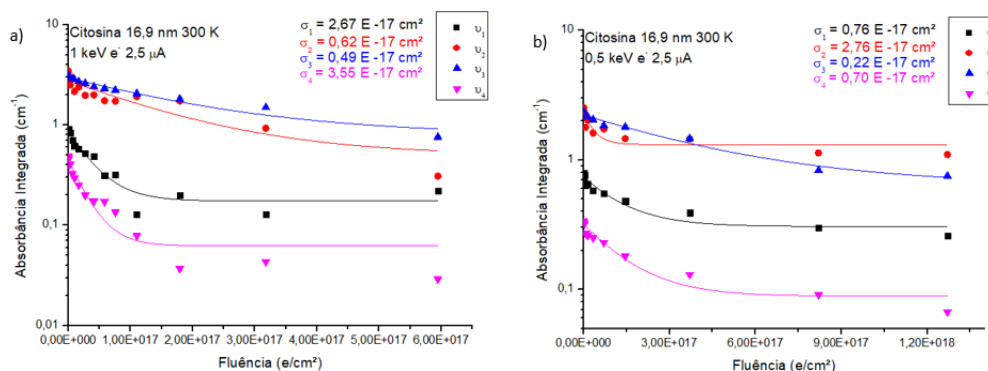


Figura 4.11 – Espectro *FTIR* da citosina à 300 K e à 1 atm.

As absorbâncias de quatro bandas, 3147 (NH_2 – estiramento simétrico), 2798 (CH – estiramento), 1656 (C_2O – estiramento) e 1249 cm^{-1} ($\text{C}_4\text{-N}_4$ – estiramento) (MUNIZ, 2016) respectivamente indicadas por: ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 , mostradas na figura 4.11, foram dispostas em gráficos em função da fluência



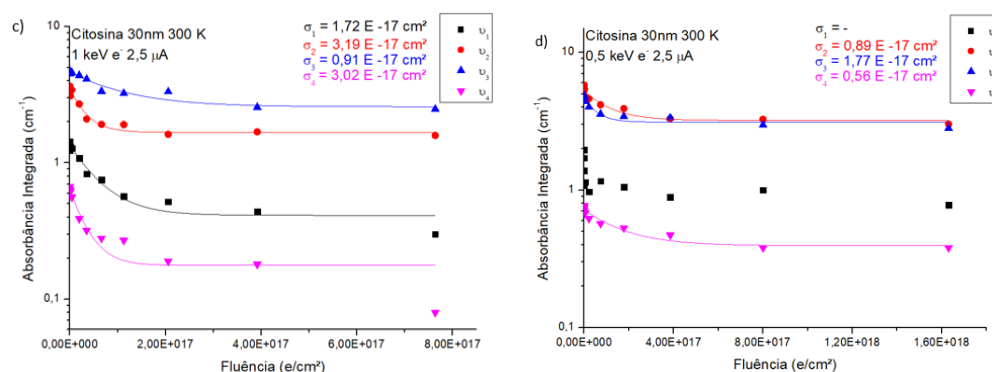


Figura 4.12 – Evolução da absorbância da citosina em função da fluência. As amostras foram depositadas à vácuo com 17 nm e 30 nm de espessura e irradiadas por feixes de elétrons de 1,0 keV a) e c) e 0,50 keV b) e d).

Bem como as bases anteriores, nota-se que a seção de choque se altera pouco, mesmo quando irradiada à energia de 1,0 ou 0,5 keV de elétrons e à temperatura 300 K.

4.3.4 Timina

Amostras de timina com espessuras de 31 e 18 nm também foram preparadas por deposição em vácuo para serem irradiadas com o canhão de elétrons à 1,0 e 0,50 keV, à 300 K e à 10^{-7} mbar.

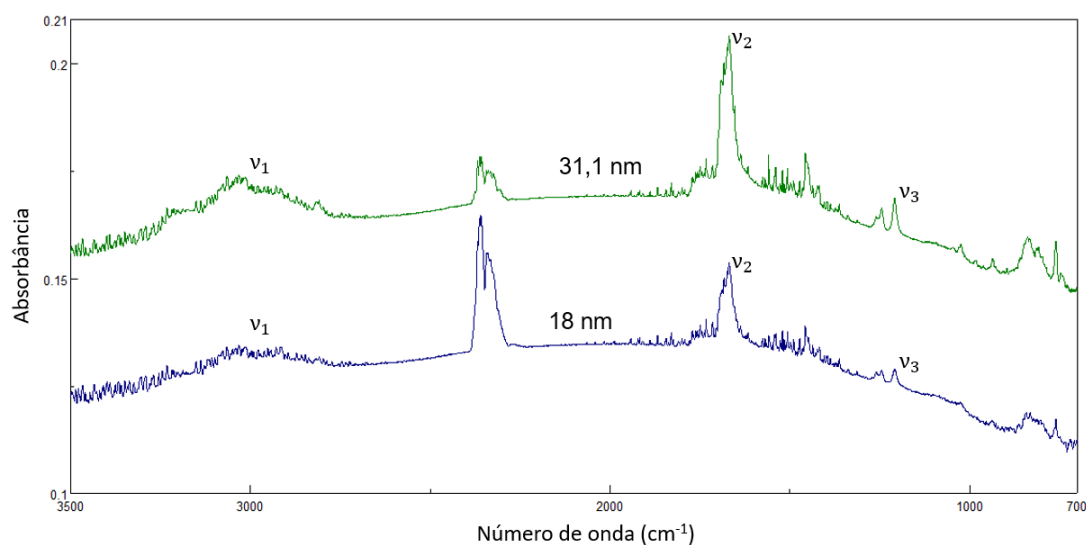


Figura 4.14 – Espectros *FTIR* da timina, obtidos para duas espessuras diferentes, à 300 K e 1 atm.

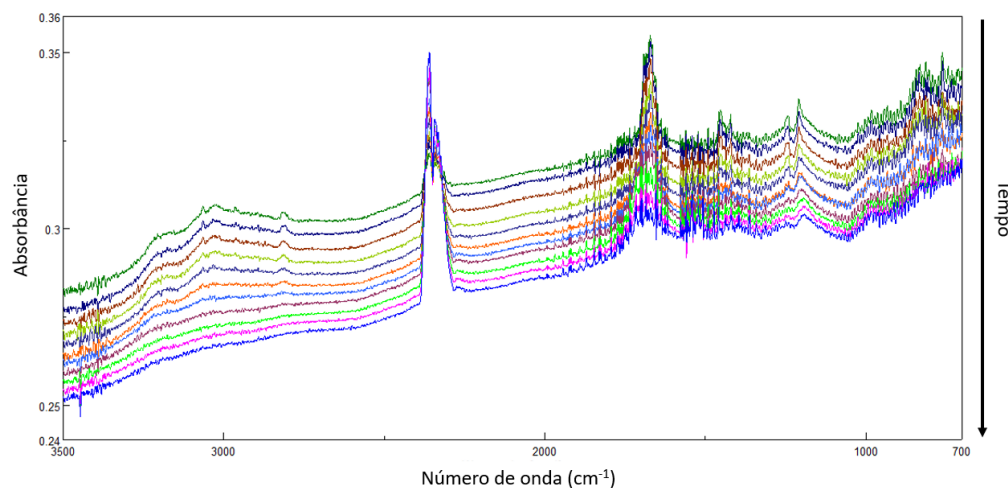
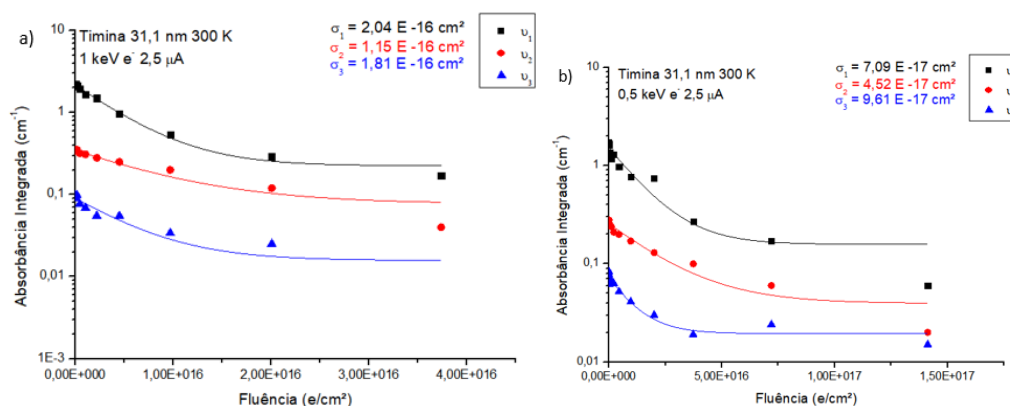


Figura 4.15 – Evolução do espectro IR da timina de 31 nm irradiada com elétrons de 1.0 keV, à 300 K e à 10^{-6} atm.

Para a timina, as três bandas: 3095 (C_6H – estiramento), 2753 (CH_3 – anti-simétrico) e 1669 ($C_5=C_6$ e $C_4=O_8$ – estiramento) (MUNIZ, 2016) foram selecionadas e estão em evidência na figura 4.14 como v_1 , v_2 e v_3 . Nota-se na figura 4.15 que, como esperado, a absorvância da timina diminui com o aumento da fluência.



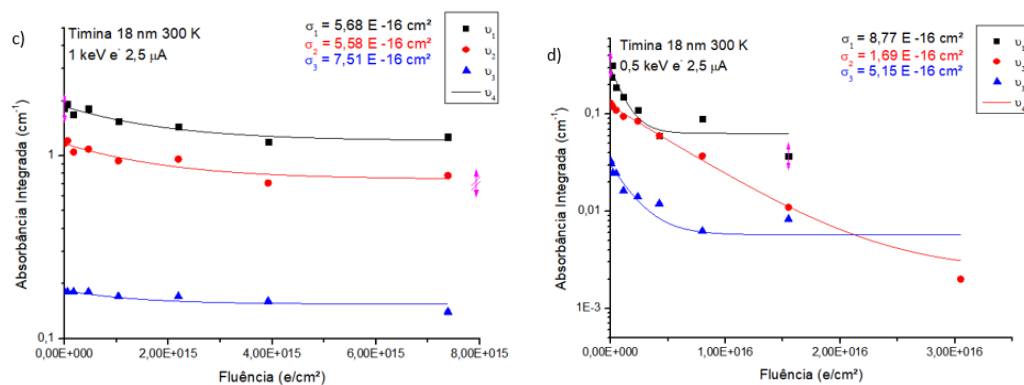


Figura 4.16 – Timina depositada à vácuo com 18 nm e 31 nm de espessura irradiada por elétrons de 1,0 keV e 0,50 keV.

Diferentemente das análises das bases nitrogenadas anteriores, para a timina somente três picos foram analisados. Isto decorre da maior dificuldade em encontrar picos que não sofreram interferência de fatores como fundo e água.

5 CASINO e CASINO-estendido

5.1 Introdução

Neste capítulo o uso do programa de simulação CASINO (<https://www.gegi.usherbrooke.ca/casino/What.html>) será discutido e dirigido para investigar as interações de um feixe de elétrons com a adenina. Embora tenha sido desenvolvido para análises de microscopia eletrônica, o programa fornece informações bastante relevantes para a análise da degradação de amostras (BARNETT, 2012).

Os dados de entrada no programa são os parâmetros que caracterizam o feixe (íon, ângulo de incidência, energia inicial, raio) e a amostra (estequiometria, massa específica, e concentrações no caso de misturas inomogêneas com diversos materiais). Essa variedade de indicadores de feixe e alvo demonstra a grande utilidade do CASINO, em particular para o presente trabalho. É crucial enfatizar que nas simulações com CASINO, o feixe não modifica a amostra: não há mudança de estequiometria e não causa sputtering, radiólise, amorfização, cristalização ou qualquer reorganização molecular. Em outras palavras, CASINO considera o alvo sempre virgem, constituído por um conjunto de átomos não conectados entre si e cuja localização não varia com a fluência; ele não considera as ligações moleculares, embora necessite da densidade de massa e estequiometria da amostra. Para análise de degradação molecular, torna-se necessário acrescentar ao programa um algoritmo capaz de descrever processos que modifiquem a amostra; por esta razão, este formalismo complementar, chamado de CASINO-estendido, é descrito na Seção 5.4. Analisaremos, inicialmente, somente os efeitos de radiólise gerados na amostra, embora saibamos que existem processos de sputtering, difusão e sublimação que também contribuem para a diminuição da quantidade de material no alvo. Ao final, a adição do sputtering é feita para a comparação dos dados obtidos em laboratório com os dados obtidos de simulação.

5.2 Simulação com CASINO da interação de um feixe de elétrons com adenina

Procurando reproduzir as condições experimentais, foram feitas simulações de irradiação de adenina com feixes de elétrons possuindo energias de 0,25, 0,5, 1 e 2 keV, incidindo com um ângulo de 40° com relação à normal à superfície do alvo. Trajetórias de 5×10^6 projéteis foram simulados em alvos com espessuras de 23, 28, 56 e 100 nm. A adenina tem estequiometria $C_5H_5N_5$ e densidade $1,6 \text{ g.cm}^{-3}$.

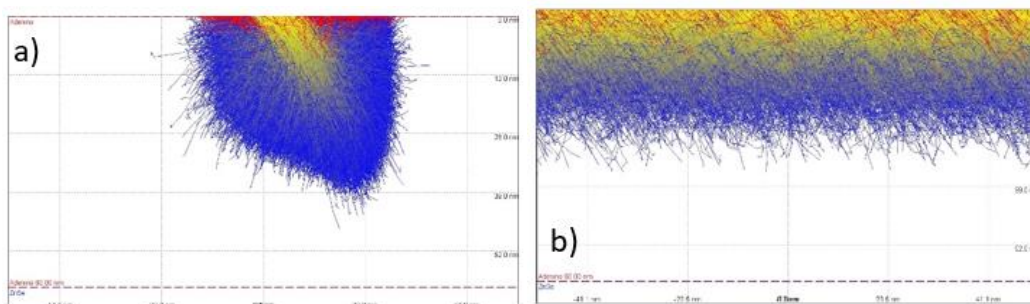


Figura 5.1 – Trajetórias simuladas por Casino em plano XZ perpendicular à superfície do alvo. Um feixe de 5×10^6 elétrons com energia de 1 keV incide a 40° em adenina espessa de 60 nm. Raio de feixe: (a) 10 nm e (b) 10^7 nm. Legenda das cores das trajetórias: amarelo = elétrons com energia próxima à incidente; azul = elétrons de baixa energia; vermelho = elétrons retroespalhados.

A Figura 5.1 mostra trajetórias simuladas de feixe penetrando na adenina: em 5.1a, a envoltória de um feixe inicialmente fino (20 nm de diâmetro) passa a ter um formato abalado dentro da amostra; em 5.1b, mostra-se o resultado de uma irradiação com feixe largo (1 cm de diâmetro). Fica evidente que para haver uma degradação uniforme da amostra analisada por FTIR em laboratório, é necessário um feixe largo o suficiente para irradiar toda a superfície da amostra. Entretanto, do ponto de vista da simulação, sendo um código de Monte Carlo, as trajetórias de cada elétron são independentes entre si, o que, somado ao fato de a amostra permanecer virgem para qualquer fluência, faz com que o raio do feixe seja um parâmetro irrelevante para a determinação da energia depositada em função da profundidade.

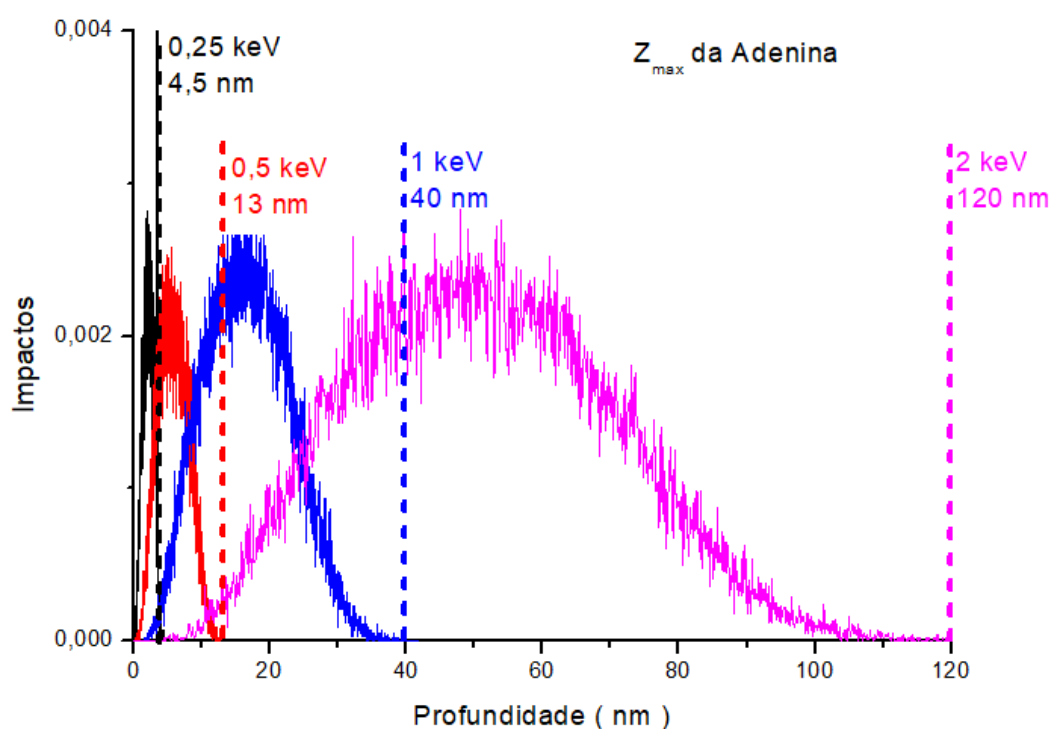


Figura 5.2 – Simulação da profundidade de “parada” de 5×10^6 elétrons em adenina de 500 nm de espessura, para três feixes com energias de 0,25, 0,50 e 1,0 keV, respectivamente.

Um parâmetro importante extraído por CASINO é a profundidade de “parada” z_{stop} , na qual os elétrons do feixe não têm mais energia cinética para ionizar os átomos do alvo (deixando de causar degradação molecular). Por *default*, essa energia cinética é considerada como sendo 50 eV e pode ser alterada no código do programa. As distribuições das posições z_{stop} para os três feixes considerados são apresentadas na Figura 5.2. Ela mostra a profundidade mais provável para a parada como também a profundidade máxima atingida por qualquer projétil, aqui chamada de z_{max} . Ou seja, z_{stop} é o valor médio da distribuição de profundidades e z_{max} é o valor máximo da profundidade; z_{stop} independe do número de projéteis, enquanto z_{max} em geral aumenta (cada vez mais lentamente) com esse número.

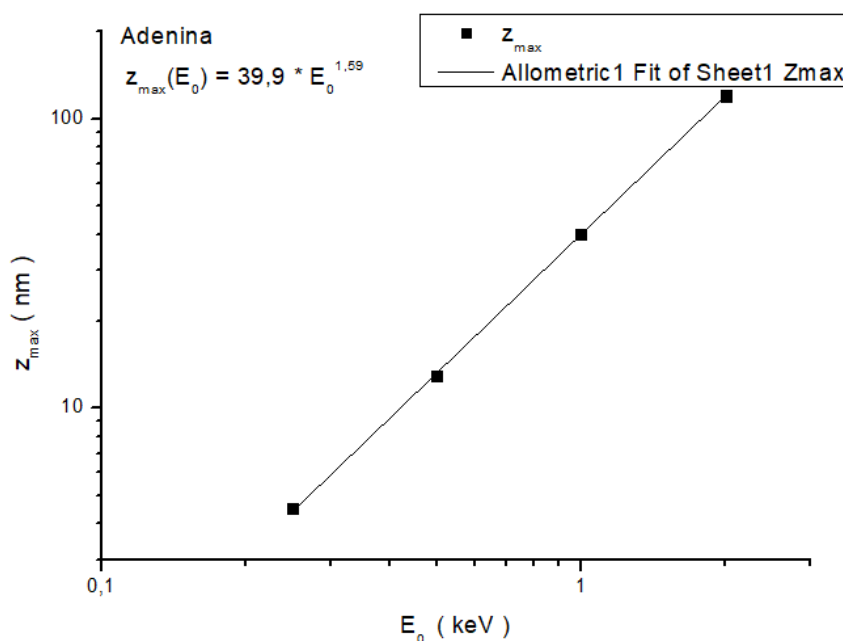


Figura 5.3 – Dependência da profundidade máxima em função da energia inicial do feixe.

Um comportamento característico na profundidade máxima atingida por energia do feixe em função da energia é observado. Esta relação é demonstrada na figura 5.3 e pode ser ajustada pela lei de potência:

$$z_{\max}(E_0) = 39,9 \cdot E_0^{1,59} \quad \text{Eq. 5.1}$$

Na equação 5.1, E_0 é dado em keV e $z_{\max}$ em nm; isto é, 39,9 nm é a previsão da profundidade máxima alcançada por um feixe de 1 keV. Para uma dada energia E_0 e a depender da espessura da amostra simulada, há elétrons do feixe que atravessam o substrato e outros que não o atravessam; consequências deste fato, como a quantidade de energia depositada em amostras de diferentes espessuras, serão discutidas na próxima seção.

5.3 Energia depositada no alvo

A catodo-luminescência (CL) é uma das distribuições calculadas por CASINO que representa o processo físico em que o átomo emite luz após ser excitado por elétrons. Após a emissão, o átomo volta a um estado de menor energia. A amostra é dividida em $i_{\max}$ camadas e para cada camada temos um valor de CL determinado pelo programa. Assumida uma relação proporcional entre CL_i e ΔE_i , a energia depositada em cada camada i , o programa nos fornece um detalhamento do perfil destrutivo do feixe na amostra.

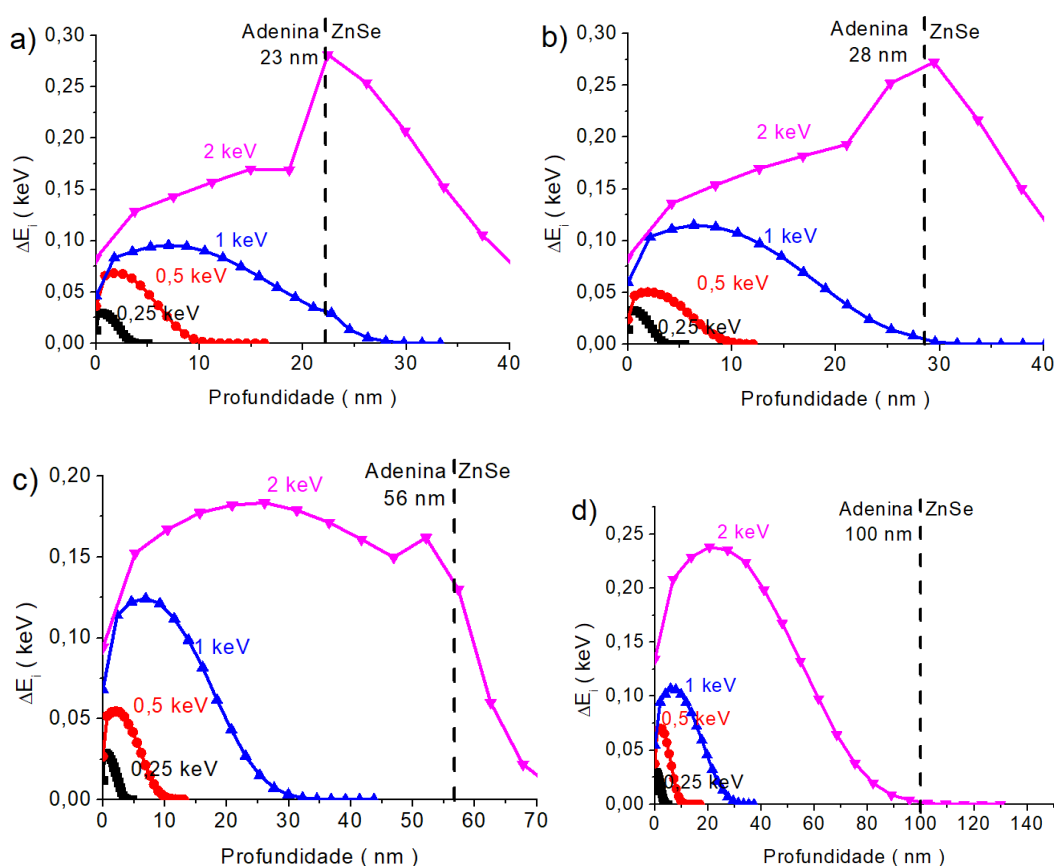


Figura 5.4 – Distribuição de ΔE_i (proporcional à catodoluminescência) em função da profundidade. As simulações correspondem às amostras irradiadas em laboratório, nas quais quatro espessuras distintas de adenina foram depositadas sobre um substrato espesso de ZnSe. As simulações correspondem a quatro feixes com energias distintas.

Os gráficos na figura 5.4 revelam algumas características interessantes da interação feixe – alvo: i) a energia depositada na amostra tem um perfil gaussiano

com a profundidade; ii) exceto para energias incidentes muito baixas, as primeiras camadas não são as mais degradadas ; iii) as camadas mais profundas também não são muito degradadas, uma vez que o fluxo de elétrons nelas é menor daquele nas anteriores, assim como a energia local dos projéteis; iv) a depender da energia E_0 , há amostras que absorvem totalmente a energia do feixe e amostras que são transpassadas pelos projéteis, os quais emergem do alvo com alguma energia cinética.

A energia média depositada na amostra pelos elétrons que a atravessam depende de fatores que podem ser obtidos do CASINO. São eles: o coeficiente de retroespalhamento (bc), a energia média dos elétrons retroespalhados ($\bar{E}_{BC}$) e a dos elétrons transmitidos ($\bar{E}_{TR}$). O produto $bc \cdot \bar{E}_{BC}$ representa a fração da energia cinética do feixe não depositada no alvo, devido aos elétrons retroespalhados; $(1 - bc)$ é a fração dos projéteis que adentram a amostra e não voltam. Se todos estes a atravessarem, $(1 - bc) \bar{E}_{TR}$ é a fração da energia cinética do feixe não depositada no alvo devido aos elétrons que o atravessam. Assim, podemos descrever a energia média depositada no alvo por projétil como:

$$E_{dep} = E_0 - (bc \bar{E}_{BC} + (1 - bc) \bar{E}_{TR}) \quad \text{Eq 5.2}$$

A Figura 5.5 mostra, para amostras com distintas espessuras, a energia depositada, E_{dep} , em cada uma delas em função da energia incidente, E_0 . Nota-se que, para a amostra mais espessa (100 nm, em magenta), a função $E_{dep}(E_0)$ é obviamente uma reta, pois $E_{dep} = E_0 - bc_{coef} \cdot E_{BC}$ visto que a parte relativa à $bc_{coef} \cdot E_{BC}$, aproximadamente constante. Porém, para alvos finos, só parte dessa energia é empregada para degradar a amostra e a função $E_{dep}(E_0)$ pode ser determinada a partir dos resultados mostrados na Figura 5.4. Em particular, para amostras mais finas que 20 nm, menos da metade da energia do feixe é transferida para a amostra.

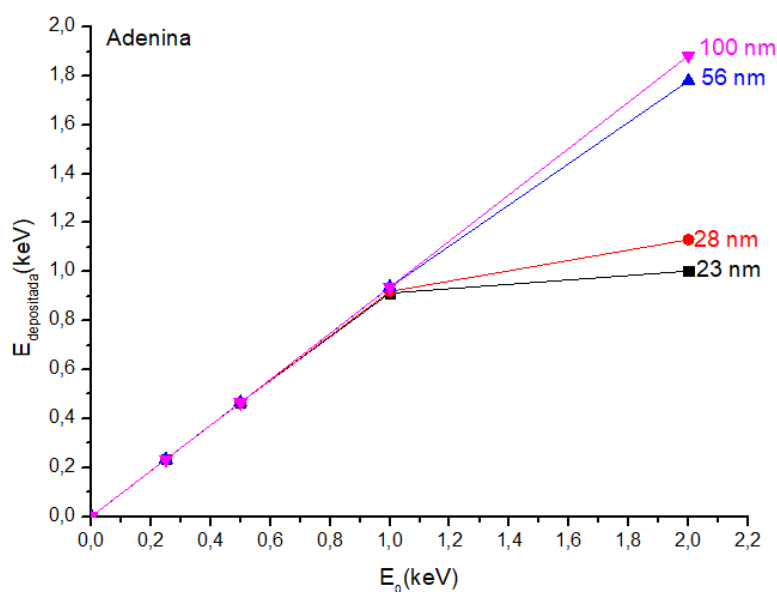


Figura 5.5 – Energia depositada no alvo em função da energia inicial do feixe de elétrons.

5.4 Casino-estendido sem sputtering

Para entender melhor a evolução da taxa de degradação por radiólise do material em função da fluência, neste capítulo o modelo computacional proposto por da Costa (2022) é aplicado. Ele leva em conta a variação da concentração das moléculas (precursoras) com a fluência e permite assim calcular uma seção de choque realista para ser comparada com aquela medida em laboratório.

A seção de choque é uma grandeza de grande importância no formalismo da interação feixe – alvo. Considerando que a energia depositada pelo projétil (Eq. 5.3) e foi utilizada na radiólise do alvo é $f E_{\text{dep}}$ (com $0 < f \leq 1$ e supostamente constante ao longo da irradiação), a seção de choque média σ_0 é definida pela razão entre o número médio de moléculas dissociadas por projétil (razão entre $f E_{\text{dep}}$, a energia do feixe depositada na amostra por projétil, e D_0 , a energia de dissociação por molécula) e o número médio total de moléculas possíveis de serem atingidas pelos projéteis em uma unidade de área (que, no início da irradiação, é N_{max}). Para fluências baixas:

$$\sigma_0 = (f E_{\text{dep}}/D_0) / N_{\text{max}} \quad \text{Eq. 5.3}$$

Para altas fluências, há degradação molecular e o número de percussores decresce; como sua concentração também diminui, a energia depositada e utilizada na dissociação deles também decresce com a fluência. Isso equivale a dizer que o σ_0 varia com a fluência. A energia excedente vai para outros canais, como a degradação dos produtos da radiólise, mudanças cristalográficas e o aumento de temperatura local. O valor f adimensional aqui é introduzido como um parâmetro da razão energética utilizada para a degradação das moléculas.

Para alvos espessos, E_{dep} é praticamente linear com E_0 , porém N_{max} é proporcional a z_{max} , que por sua vez aumenta com $E_0^{1,6}$ (ver Seção 5.2); em consequência, a previsão é que σ_0 decresça com a energia ($\sigma_0 \propto E_0^{-0,6}$). Para alvos finos, a situação é distinta: N_{max} é constante e E_{dep} decresce com E_0 .

A Figura 5.6 mostra indiretamente esta dependência com a espessura: para baixos valores de E_0 , quando o feixe não atravessa nenhuma das amostras, o valor de σ_0 independe da espessura. Para energias altas, σ_0 passa a depender da espessura pois E_{dep} varia com ela. Dito de outra forma: nota-se na Figura 5.6 que - para espessuras da ordem de 100 nm - σ_0 é sempre decrescente com E_0 embora a energia depositada aumente; dada a definição de σ_0 , a explicação é que o feixe não atravessa a amostra e, assim, o número de moléculas atingidas pelo feixe cresce mais rapidamente com E_0 . Para espessuras mais finas, a partir do momento que o feixe começa a ser transmitido, há um ponto de inflexão em $\sigma_0(E_0)$ e σ_0 aumenta.

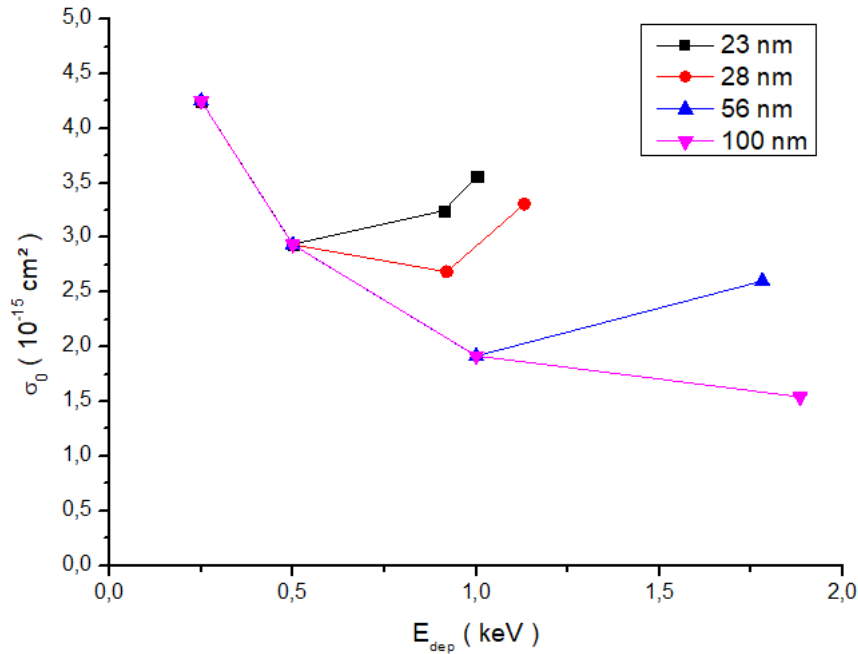


Figura 5.6 – Variação das seções médias de choque (σ_0) em função da energia depositada no alvo para diferentes espessuras.

Para alvos finos, ou seja, aqueles em que todo o feixe atravessa o alvo com pequena redução de velocidade, a seção de choque de destruição é a taxa de destruição das moléculas precursoras da amostra, dividida pelo número de moléculas intactas na região atingida pelo feixe:

$$\sigma(E_0) = \frac{1}{N(F)} \frac{dN}{dF} \quad \text{Eq. 5.4}$$

Para alvos espessos, no decorrer da irradiação, os projéteis colidem com átomos do alvo, variando suas energias, direções e fluências, até que deixem de degradar a amostra quando sua energia se torna inferior a ~ 50 eV. Dada esta dinâmica, o método usado no modelo CASINO-estendido para determinar a degradação da amostra consiste em subdividir a amostra degradada em $i_{\max}$ camadas finas, com a espessura de $\Delta z = z_{\max}/i_{\max}$, para que se possa considerar, em cada uma delas, uma seção de choque (σ_i) específica com a energia depositada em cada subcamada, onde:

$$\sigma_i = \sigma_0 i_{\max} CL_i \equiv \sigma_0 i_{\max} \Delta E_i / E_{\text{dep}} \quad \text{Eq. 5.5}$$

O fator $i_{\max}$ aparece nesta definição para retirar a subjetividade da escolha do número de camadas; de fato, ΔE_i (ou CL_i) decresce com $1/i_{\max}$ quando $i_{\max}$ aumenta. Formalmente, isso é equivalente a obrigar que os CL_i sejam normalizados:

$$\sum_1^{i_{\max}} CL_i = 1 \quad \text{ou} \quad \sum_1^{i_{\max}} \Delta E_i = E_{\text{dep}}, \quad \text{Eq. 5.6}$$

mostrando bem que σ_0 do alvo espesso é o valor médio dos σ_i das camadas finas:

$$\sigma_0(E_0) = \frac{1}{i_{\max}} \sum_1^{i_{\max}} \sigma_i = \frac{1}{i_{\max}} \sum_1^{i_{\max}} \frac{1}{N_i(F)} \frac{dN_i}{dF} \quad \text{Eq. 5.7}$$

Visto que a seção de choque σ_i se refere à subcamada i , o valor de $N_i(F)$ é a densidade colunar do precursor para cada subcamada i . Um alvo virgem homogêneo possui todos os $N_i(0)$ iguais a $N_{\max}/i_{\max}$. Logo, no início da irradiação:

$$\sigma_0(E_0) = \frac{1}{N_{\max}} \frac{\sum_1^{i_{\max}} dN_i}{dF} \quad \text{Eq. 5.8}$$

Formalmente, uma vez mais, esta expressão mostra que, um alvo grosso pode ser considerado um conjunto de alvos finos, onde $\sum_1^{i_{\max}} dN_i$ é a soma de todas as moléculas dissociadas por unidade de área se F for a mesma fluência em todas as subcamadas. Na realidade, isso não ocorre, pois a fluência nas primeiras camadas aumenta devido aos elétrons retroespalhados enquanto a fluência decresce até zero nas camadas profundas. Cabe ao método Monte Carlo corrigir esta situação através da energia depositada em cada profundidade: a variação da fluência está embutida nos CL_i e considera F a fluência do feixe que impacta a superfície da amostra.

Para alvos espessos, haverá uma região de não processamento do feixe chamada de N_{∞} ou N_{inf} . Podemos relacioná-la com a região processada:

$$N_{\text{amostra}}(F) = N(F) + N_{\text{inf}} \quad \text{Eq. 5.9}$$

O modelo considera então o alvo espesso formado por duas regiões: i) uma processável, subdivida em $i_{\max}$ filmes finos e representada pela densidade colunar $N(F)$, e ii) outra não processável, de “espessura” N_{inf} , não dependente da fluência e

sempre incluída nos espectros FTIR medidos. A soma das duas densidades fornece a densidade colunar total, $N_{amostra}(F)$. Cada filme fino tem espessura de $\Delta z = z_{max}/i_{max}$, uma densidade colunar $N_i(F)$ e uma seção de choque $\sigma_i(E_0) = \frac{1}{N_i(F)} \frac{dN_i}{dF}$. Esta expressão mostra que cada subcamada é degradada exponencialmente com a fluência, mas com taxas diferentes:

$$N(F) = \sum_1^{i_{max}} N_i(F), \text{ onde } N_i(F) = N_{0_i} \cdot e^{-\sigma_i F} \quad \text{Eq. 5.10}$$

Associando as Eqs. 5.9 e 5.10, a previsão é que a evolução da densidade colunar de um filme espesso seja descrita por um somatório de exponenciais mais uma constante N_{inf} :

$$N_{amostra}(F) = \sum_1^{i_{max}} N_{0_i} \cdot e^{-\sigma_i F} + N_{inf} \quad \text{Eq. 5.11}$$

onde N_{0_i} é a densidade colunar inicial da camada i e pode ser calculada a partir do número de Avogadro (N_A), da densidade (ρ) do material, da massa molar (M) e da espessura da subcamada.

$$N_{0_i} = \frac{N_0}{i_{max}} = \frac{N_A \cdot \rho \cdot \Delta z / M}{i_{max}} \quad \text{Eq. 5.12}$$

Como ilustração, a variação da densidade colunar de cada uma das 10 subcamadas em função da fluência pode ser vista na Figura 5.7, onde um filme de adenina de 100 nm de espessura é irradiado com um feixe de 1,0 keV de energia, atingindo uma profundidade máxima de ~ 40 nm. Isso significa que a amostra irradiada apresentará uma saturação a uma profundidade de $100 - 40 = 60$ nm. Dado o caráter gaussiano dos coeficientes de catodoluminescência mostrado na Seção 5.3, as camadas mais destruídas não são as primeiras: as terceira e quarta camadas são as que apresentam as maiores taxas de degradação dN/dF (as maiores inclinações das retas, na figura).

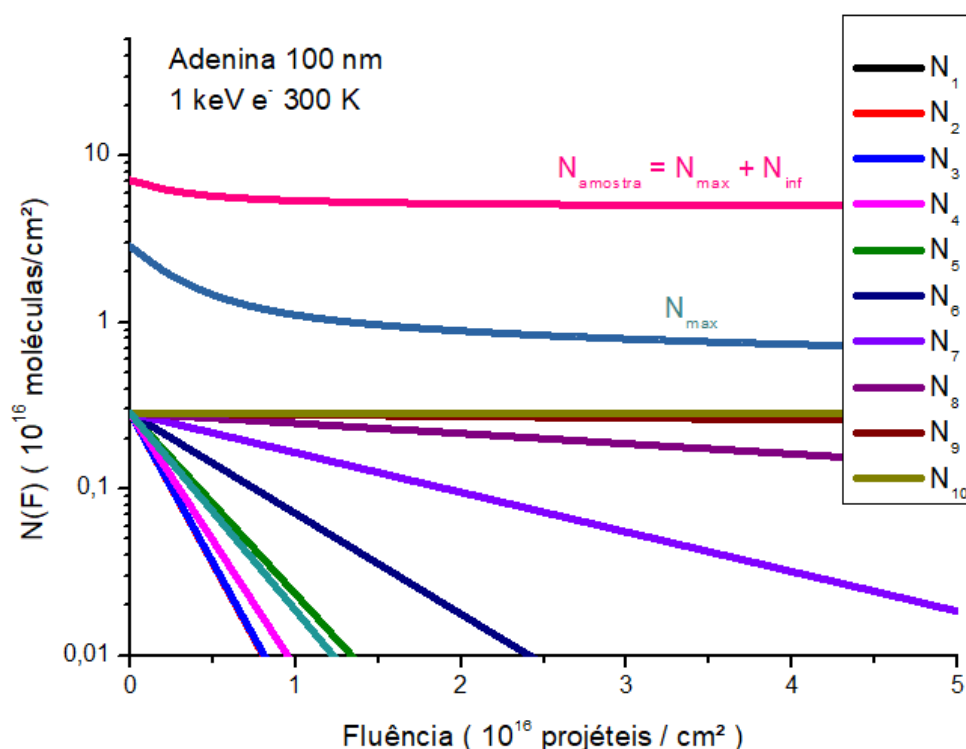


Figura 5.7 – Evolução da densidade colunar em função da fluência de adenina à 300 K com 100 nm dividida em 10 camadas irradiada por um feixe de 5×10^6 elétrons com energia de 1 keV.

Note que $N_i(F)$ das nona e décima subcamadas quase não variam até a fluência de 5×10^{16} projéteis/cm² e são a interface entre as regiões processável e não processável. A densidade colunar dessas camadas é praticamente constante na fluência analisada e se confunde com a contribuição da região virgem (N_{inf}). Isso explica porque, ao se fazer o ajuste dos dados experimentais com a Eq. 4.1, o σ_d obtido se assemelhe à média dos σ_i das camadas intermédias (de alto dN_i/dF), e não coincida com σ_0 que é a média de todos os σ_i .

5.5 Previsões do CASINO-estendido sem sputtering

A degradação de amostras de adenina de 23, 28, 56 e 100 nm pelos feixes de 0,25; 0,50; 1,0 e 2,0 keV foi simulada com CASINO-estendido. Os resultados da simulação mostram comportamentos que podem ser analisados tanto em função da espessura quanto da energia.

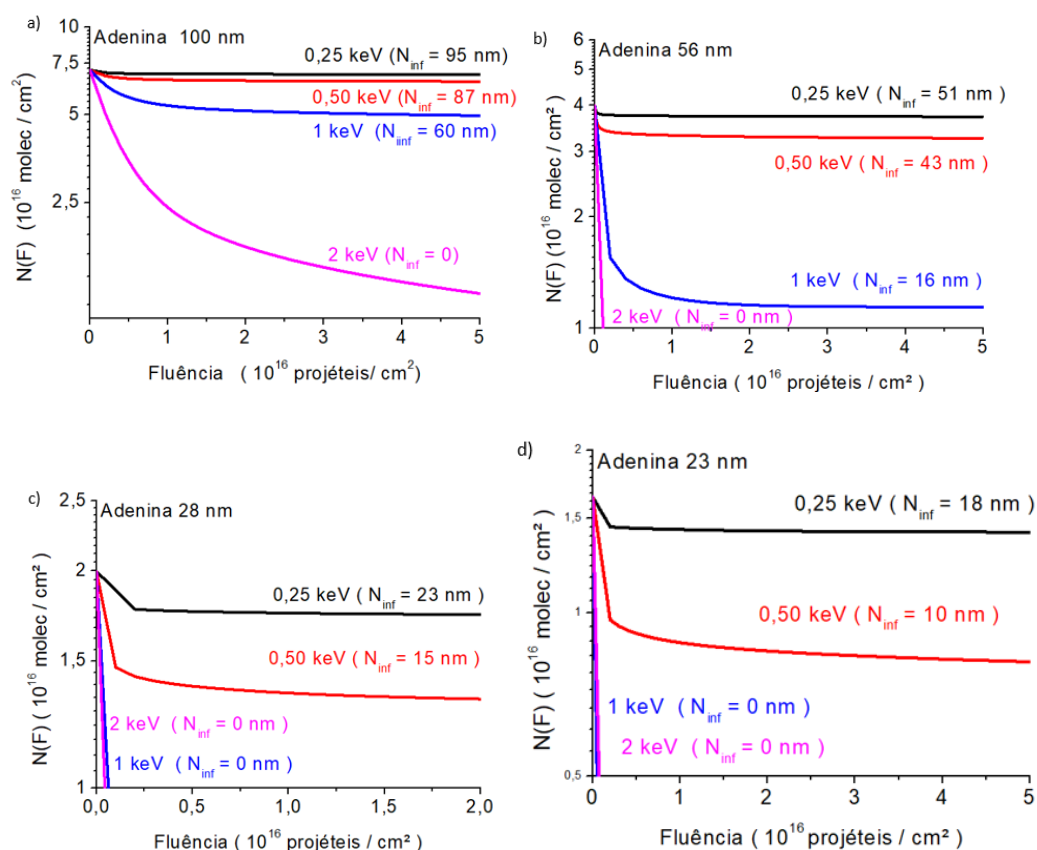


Figura 5.8 – Comparação do efeito da espessura da amostra sobre a evolução da densidade colunar (N_{amostra}) em função da fluência do feixe para diferentes energias do feixe.

As Figuras 5.8a-b mostram que, para as espessuras de 100 nm e 56 nm, os feixes seguem a ordem de: mais energéticos mais destrutivos; para baixas fluências, maior $dN(F)/dF$, maior a inclinação da curva $N(F)$. Entretanto, à medida que a espessura fica menor (Figuras 5.8c-d), o feixe de maior capacidade destrutiva deixa de ser o mais energético (as linhas correspondentes à 1 e 2 keV trocam de posição relativa). Isto se explica quando observamos as curvas de catodo luminescência em função por profundidade, na seção 5.3. Note que, nos alvos mais finos, quanto maior a energia inicial do feixe, menos energia é depositada e, portanto, menor a taxa de degradação por radiólise provocada pelo feixe.

Outro ponto interessante nos gráficos da Figura 5.8, para os alvos nos quais o feixe atravessa a amostra, $N_{\text{inf}} = 0$ e, portanto, mostram a curva ir a zero. Para os

feixes que não atravessam a amostra, a curva satura em um valor N_{inf} constante, característico da região não processada pelo feixe.

A Figura 5.9 apresenta os mesmos dados que a Figura 5.8, mas dispostos em uma configuração diferente. Analisando as curvas encontradas para diferentes espessuras nota-se que em 0,25, 0,50 e 1,0 keV, as curvas apresentam a mesma inclinação. Note que em 0,25 keV, todas as espessuras têm taxas de decaimento muito próximas. Ou seja, como o feixe não atravessa o material, a destruição causada é sempre parecida, independente da espessura. Isto significa que a destruição do feixe é similar nessas energias e grande parte da energia inicial do feixe está sendo utilizada somente para a radiólise do alvo. Entretanto, em 2 keV, o feixe é mais destrutivo em 28 nm e em 56 nm do que em 23 nm. Este comportamento pode ser explicado pelo caráter pouco destrutivo nas camadas iniciais do alvo.

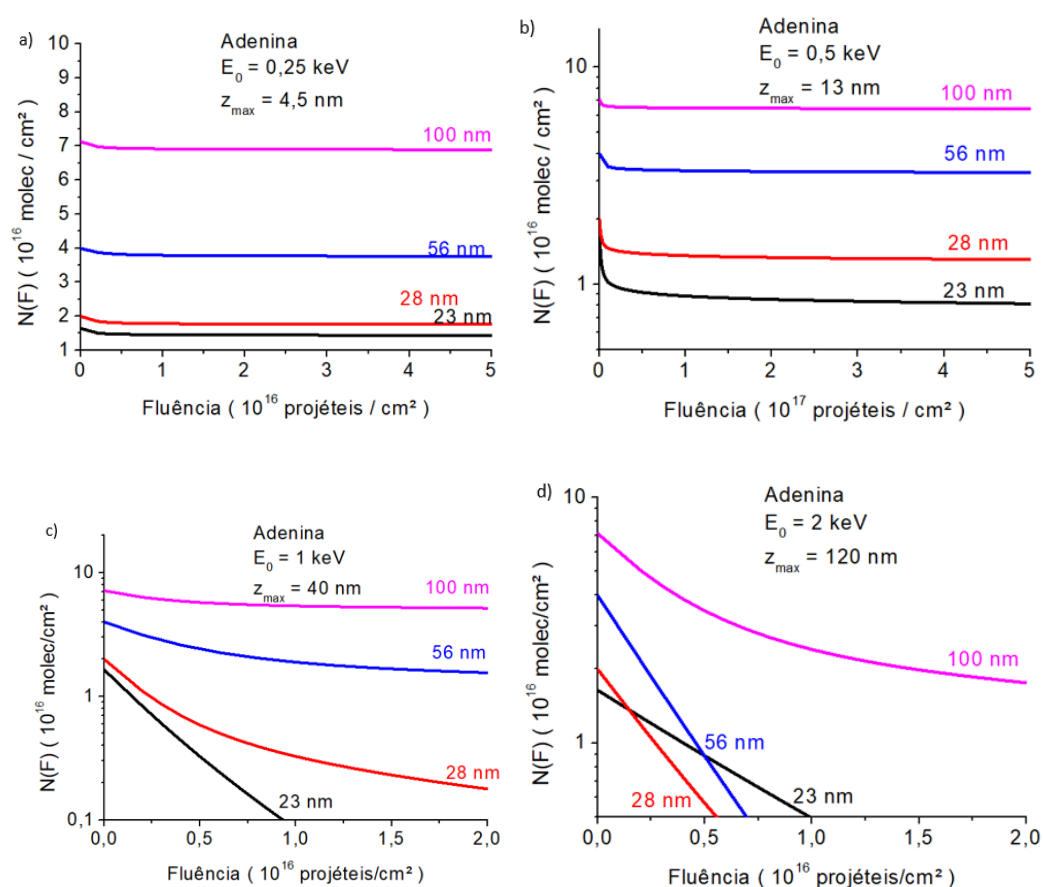


Figura 5.9 – Comparação do efeito da energia do feixe sobre a evolução da densidade colunar ($N_{amostra}$) em função da fluência do feixe para quatro espessuras distintas da amostra.

5.6 CASINO-estendido com sputtering

Para serem comparados com os dados retirados de laboratório, foi adicionado ao CASINO-estendido um algoritmo que leve em consideração moléculas ejetadas da amostra por sputtering.

O algoritmo opera em ciclos simulando a radiólise de toda a amostra na região processada em que os σ_i de cada camada são obtidos a partir dos coeficientes CL_i de CASINO. Após a dissociação parcial das moléculas na camada mais externa, determinada a partir do rendimento de sputtering Y_0 , toda a camada é removida para que um novo ciclo se inicie até que não haja mais material. A sequência ocorre a passos de fluência ΔF que podem ser definidos como a densidade colunar de uma camada dividido pelo rendimento de sputtering Y_0 , ou seja, ΔF significa a fluência necessária para a remoção da camada mais externa. Para descrições detalhadas sobre funcionamento do algoritmo em cada ciclo, leia Pereira, Igor Ulrichsen Camargo (2022), e da Silveira, E. F. (2022).

Para utilizar o programa para simular os efeitos da radiólise e do sputtering no material, as informações sobre os coeficientes de catodoluminescência, oriundas do CASINO e mostradas em 5.4, são necessárias. Tais curvas são ajustadas por gaussianas cujos valores são apresentados na figura 5.10; eles obedecem à lei de potência discutida em 5.1 e são similares aos obtidos por da Costa (2021).

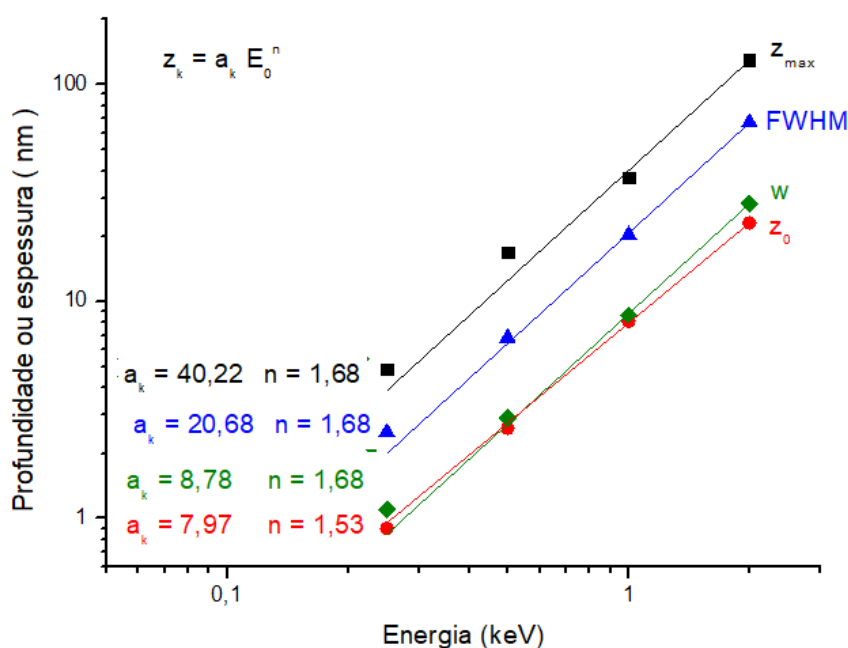


Figura 5.10 – Dependência dos parâmetros da função Gaussiana com a energia.

Simulação feita para a adenina espessa de 100 nm.

Uma vez que os valores da função Gaussiana para uma dada energia de projétil e certa espessura do alvo são introduzidos no programa, sobram apenas três parâmetros livres: Y_0 , f e $z_{\max}$, onde f é a parcela de energia incidente injetada em canais que causarão a degradação molecular. Formalmente, definindo a seção de choque aparente de destruição σ_d^{ap} por $f \sigma_d^{\text{ap}} = f \sigma_d + Y_0/N_0$, o parâmetro f altera o termo devido à radiólise enquanto o parâmetro Y_0 aparece explicitamente na segunda parcela correspondente ao sputtering. Já $z_{\max}$ atua no termo N_0 .

Nestas condições, σ_d^{ap} é o parâmetro relevante na solução da equação 5.4 e a densidade colunar se expressa em função dele:

$$N(F) = N_0 \exp(-\sigma_d^{\text{ap}} F) \quad \text{Eq. 5.13}$$

A densidade colunar evolui com a fluência devido a dois processos: a radiólise, expressa por um somatório de exponenciais (Eq. 5.11), e o sputtering, presente na exponencial através de σ_d^{ap} .

A Figura 5.11 mostra claramente que, para baixas fluências, a radiólise é dominante (é toda a amostra irradiada que se degrada), enquanto em altas fluências,

o sputtering predomina (o interior da amostra já se degradou). Na figura 5.11-a, valores diferentes de Y_0 geram curvas com inclinações distintas. Na figura 5.11-b, nota-se que para mesmo valor de sputtering, a variável f informa como a porcentagem de feixe utilizada em dissociação altera $N(F)$.

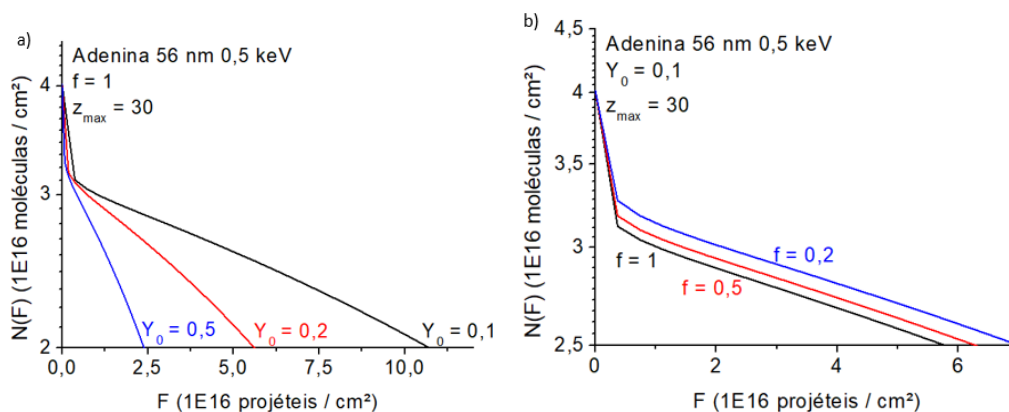


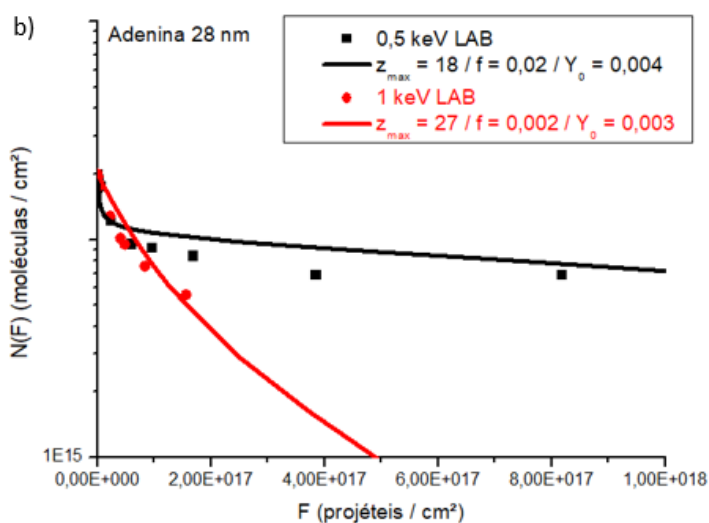
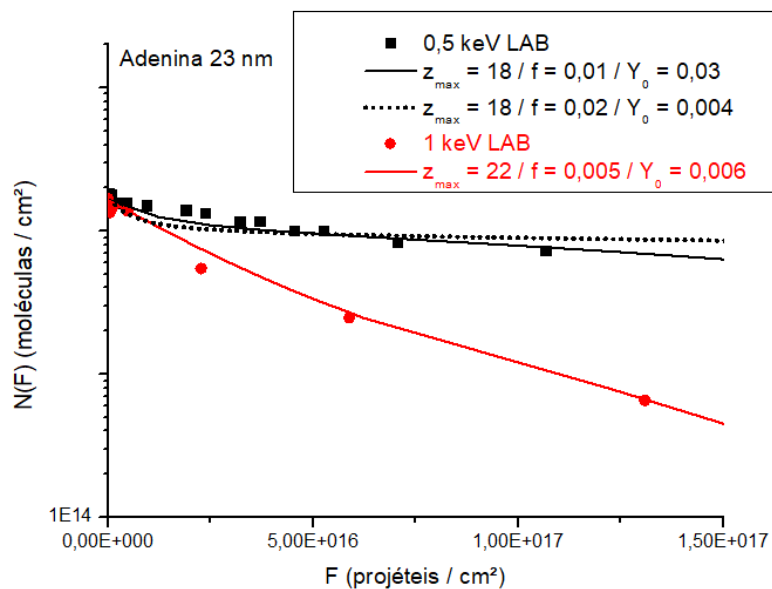
Figura 5.11 – Dependência de $N(F)$ aos fatores f e Y_0 durante a simulação de 56 nm de adenina irradiada por elétrons de 0,5 keV

Em termos de uso funcional do programa, f e Y_0 atuam como parâmetros de ajustes das curvas do programa CASINO-estendido com sputtering. Já $z_{\max}$ é o alcance do projétil dentro do alvo e pode ser visto como o ponto de maior profundidade na curva de catodoluminescência, um valor finito. Note que o ajuste com uma gaussiana, curva que se anula apenas no infinito, não pode a rigor reproduzir um $z_{\max}$ finito. A alteração deste parâmetro atua degradando maior quantidade de material como a figura 5.12 demonstra.

5.7 Comparativo entre laboratório e simulação

Em laboratório foram feitas irradiações, com feixes de elétrons de diferentes energias, em filmes de adenina com diferentes espessuras. Estas espessuras e energias foram mantidas nas simulações feitas com CASINO-estendido. A seguir, usando os dados obtidos em laboratório e na simulação, será feita uma análise comparativa entre as evoluções da densidade colunar em função da fluência.

Nas Figuras 5.12 são confrontados dados de CASINO-estendido e laboratório, da irradiação de filmes com as mesmas condições de espessura e densidade da amostra, bem como, energia e ângulo de incidência do feixe.



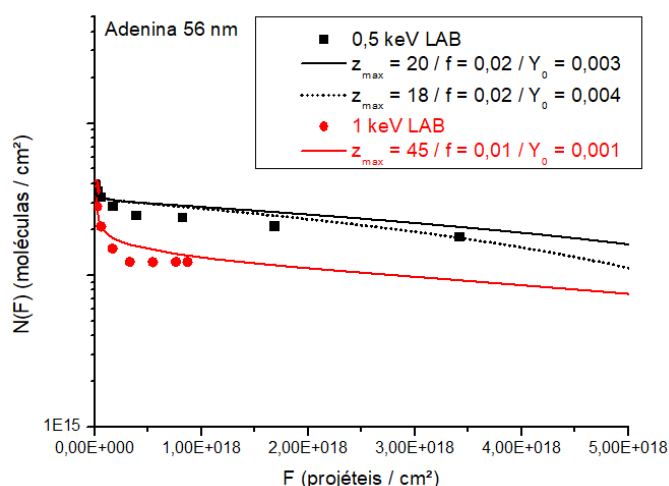


Figura 5.12 – Comparação entre dados experimentais (pontos) e dados simulados por CASINO-estendido (linhas contínuas e pontilhadas) de a) 23 nm, b) 28 nm e c) 56 nm de adenina. Os dados experimentais foram tirados a partir de médias de absorvância de bandas de adenina.

Nota-se que, para a energia de 0,50 keV, os valores de f e Y_0 são muito similares entre si para todas as espessuras, sempre aproximadamente 0,02. Porém, quando a energia passa a ser 1 keV, o valor de f muda drasticamente de 0,5% em 23 e 0,2% em 28 nm para 1% em 56 nm. Isto pode ter relação com a transmissão dos elétrons com 1 keV de energia.

Embora os valores de f pareçam pequenos, uma explicação possível vem da estabilidade da molécula de adenina em função de seu anel aromático. Isto significa que a maior parte da energia depositada na amostra está indo para ionizações não dissociativas. Também em razão de sua estabilidade, pode-se assumir na superfície na amostra haverá pouco sputtering.

As linhas pontilhadas na figura 5.12 b) e c) são dados ajustados com f e Y_0 iguais àqueles na figura 5.12 a). A comparação se justifica porque, baseado na profundidade alcançada por um feixe de 0,50 keV (aproximadamente 13 nm), todas as espessuras deveriam corresponder à mesma quantidade de sputtering e radiólise. O fato então leva a crer que diferentes espessuras produzidas em sublimações à vácuo isoladas possam ter estruturas distintas.

6 Discussão

6.1 Introdução

Ao longo dos capítulos anteriores, resultados obtidos da irradiação das bases nitrogenadas sob diferentes condições de temperatura, espessura, método de preparo e energia foram apresentados, além de um estudo do programa de espectroscopia eletrônica baseado no código CASINO. Neste capítulo, tais resultados serão discutidos e comparados com a literatura.

6.2 Evolução da densidade colunar de bases nitrogenadas irradiadas por elétrons

O objetivo desta seção é determinar como a densidade colunar e a seção de choque de destruição das diferentes bases nitrogenadas: adenina, citosina, guanina e timina evoluem nas irradiações de elétrons de 0,50 e 1,0 keV.

Durante a irradiação das amostras, as absorbâncias das diferentes bandas IR variam em função da fluência de feixe como mostrado no capítulo 4. Nesta seção inicia-se com a discussão sobre o método de obtenção de seção de choque de destruição através do ajuste do decaimento das absorbâncias pela função

$$y = a e^{-\sigma_d F} + y_0 \quad \text{Eq. 6.1}$$

Durante as irradiações de todas as bases nitrogenadas não foram (claramente) observadas bandas geradas por moléculas filhas. Portanto as seções de choque de destruição apresentadas na tabela a seguir são das moléculas precursoras. Como assinalado no capítulo 4, as seções de choque apresentadas na Tabela 6.1 são, para cada irradiação, médias dos σ_d obtidos em ajustes pela Eq. 6.1 das evoluções de densidades colunares de pelo menos 3 bandas de cada base. A esta média, foi dado o nome de sigma médio de destruição ($\langle\sigma_d\rangle$).

Tabela 6.1– Seção de choque para as bases nitrogenadas sobre diferentes condições de temperatura, espessura e energia.

Base nitrogenada	Energia keV	Espessura* nm	Temperatura K	Sigma médio<σ_d> cm²
Adenina grainy	1,0	108	300	5,66E-18
Adenina film	1,0	80	300	2,66E-18
Adenina film	1,0	30	300	1,69E-17
Adenina film	1,0	17	300	4,07E-17
Adenina film	1,0	10	300	6,94E-17
Adenina film	0,5	30	300	8,44E-18
Adenina film	0,5	17	300	2,04E-17
Adenina film	0,5	10	300	7,00E-17
Adenina film	1,0	10	300	1,60E-17
Adenina film	1,0	10	150	4,50E-17
Adenina film	1,0	10	10	2,11E-16
Guanina film	1,0	29	300	1,54E-17
Guanina film	1,0	17	300	4,86E-17
Guanina film	0,5	29	300	3,78E-17
Guanina film	0,5	17	300	4,85E-17
Citosina film	1,0	29	300	2,21E-17
Citosina film	1,0	17	300	3,11E-17
Citosina film	0,5	29	300	1,07E-17
Citosina film	0,5	17	300	1,11E-17
Timina film	1,0	31	300	1,67E-16

Timina film	1,0	18	300	6,26E-16
Timina film	0,5	31	300	7,07E-17
Timina film	0,5	18	300	5,20E-16

**As espessuras aqui relatadas foram aquelas obtidas pela balança de quartzo, exceto a amostra grainy que tem sua espessura dada por lei de Beer- Lambert.*

Podemos perceber que, consistentemente, as seções de choque das bases nitrogenadas aumentam com a energia, como mostra a Figura 6.1 (dados da Tabela 6.1).

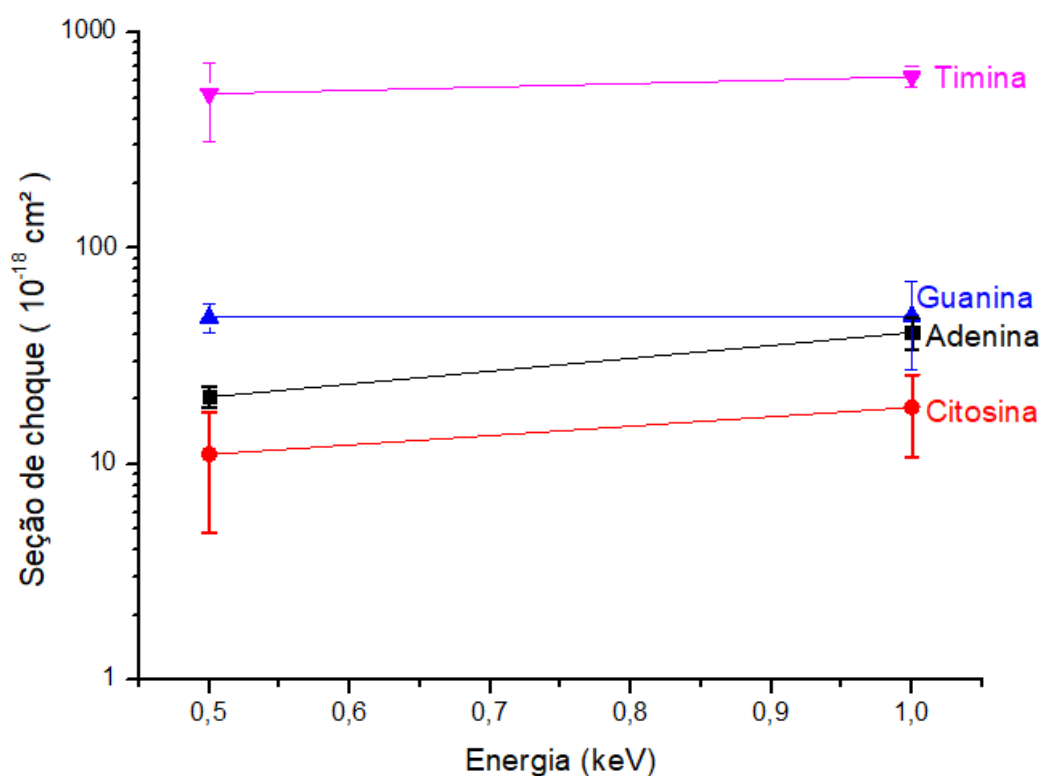


Figura 6.1 – Dependência da seção de choque em função da energia dos elétrons incidentes para as quatro bases nitrogenadas irradiadas. A espessura de 17 nm foi medida pela balança de quartzo.

O valor da seção de choque pouco aumenta quando a energia incidente varia de 0,50 para 1,0 keV. A radioresistência da citosina, adenina, guanina e timina decrescem nessa ordem. Ela está em desacordo com Muniz 2017 que encontra, ao irradiar com íons de 190 MeV de Ca^{10+} a ordem de: citosina, timina, adenina e guanina.

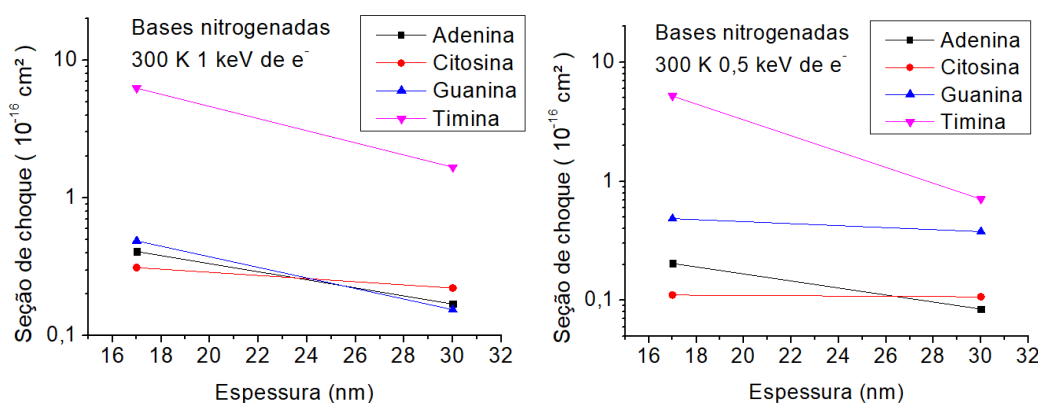


Figura 6.2 – Seção de choque em função da espessura para diferentes bases nitrogenadas.

A adenina foi a base nitrogenada mais analisada experimentalmente neste trabalho. Segue-se uma discussão sobre seu comportamento em função da espessura e temperatura. As Figuras 6.3a e 6.3b resumem os comportamentos da seção de choque de destruição em função da espessura da amostra e da energia do feixe.

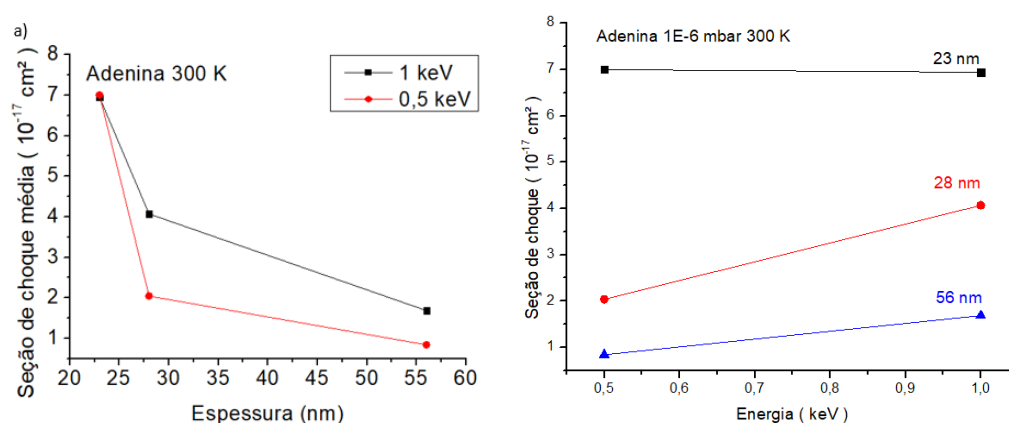


Figura 6.3 – Seção de choque média da adenina experimental em função da: (a) espessura da amostra para 2 energias do feixe e (b) energia do feixe para 3 espessuras. Amostras irradiadas à 300 K.

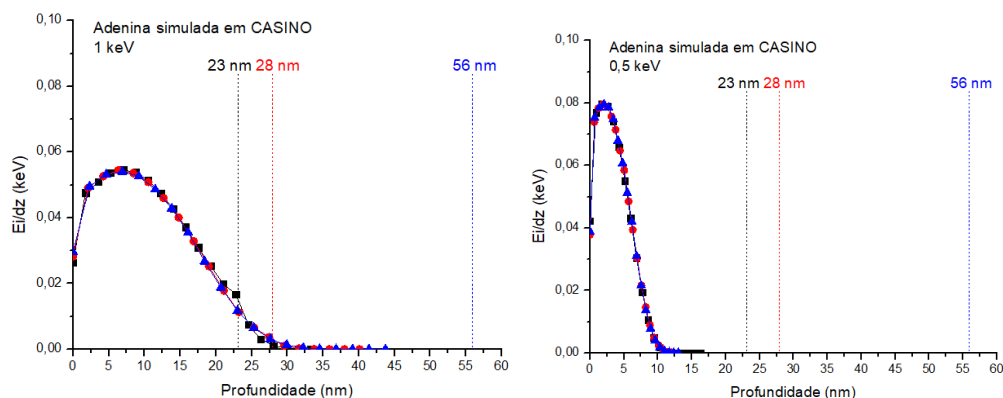


Figura 6.4 – Distribuição da energia depositada em função da profundidade; previsão de CASINO para $E_0 = 1,0$ e $0,5$ keV. Mesmos dados da Figura 5.4, repetidos em formato conveniente. Espessura por cores: preto 23 nm, vermelho 28 nm e azul 56 nm.

A principal informação a ser retirada da Fig. 6.3 é que a seção de choque média diminui com a espessura da amostra e aumenta com a energia do feixe.

O ponto importante a ser destacado é que, para uma dada energia incidente, a distribuição da energia transferida à amostra pouco ou nada depende da espessura da amostra. Para $E_0 = 1$ keV, 97,89% da energia depositada ocorre nos primeiros 23 nm, independentemente de $z_{\max}$. Assim, ao $z_{\max}$ aumentar de 23 para 56 nm, o número de moléculas na amostra dobra, mas apenas 10% delas serão destruídas a mais. Claramente isto significa que a seção de choque cairá a $(100\% / 53 \text{ nm}) / (97,89\% / 23 \text{ nm}) = 44\%$; na Fig. 6.3, o valor da queda é de $4,0 / 7,0 = 57\%$, mostrando uma boa previsão teórica.

O aumento de σ_d com E_0 pode ser analisado com o auxílio da Fig. 6.4 e das Eqs. 5.1 e 5.3. Ao dobrar a energia de 0,50 para 1,0 keV, mantendo a espessura fixa e espessa o suficiente para que o feixe não atravesse, $z_{\max}$ aumenta de um fator 3 (pois $z_{\max} \sim E_0^{1,59}$) e a energia total transferida não se altera. Isso implica em um decréscimo da seção de choque, o contrário do que mostra a Fig. 6.3b. Três explicações podem ser invocadas: i) a previsão Eq. 5.1 de CASINO não é correta (mas isso contraria inúmeros trabalhos que suportam a previsão); ii) outros processos além da radiólise ocorrem (o que é possível, resta ver se eles explicam as medidas) e iii) melhorar o entendimento de CASINO-estendido.

Adotando-se a última abordagem, observa-se na Fig. 6.4 que a diferença principal entre as distribuições de E_i para 0.5 e 1.0 keV em uma amostra espessa de 56 nm é que a primeira está concentrada na região em torno de 3 nm enquanto a segunda tem uma largura e o máximo em valores 3 vezes maiores. Em outras palavras, o dobro da energia distribuída em um volume 3 vezes maior resulta em uma densidade de energia depositada 1,5 vezes menor a 1,0 keV. Esta alta taxa de degradação em um pequeno volume leva a uma exaustão de precursores na região, o que diminui rapidamente a eficiência de degradação geral. Feixes de alta energia se beneficiam dessa característica, o que aumenta a sua seção de choque média em função da energia.

6.4 Diferentes temperaturas

Além das experiências à temperatura ambiente, este trabalho também fez uso de um criostato para atingir temperaturas baixas e investigar o comportamento da seção de choque em função da temperatura. A figura 6.5 mostra este comportamento de quatro bandas de adenina 23 nm para amostras irradiadas a três de temperaturas diferentes.

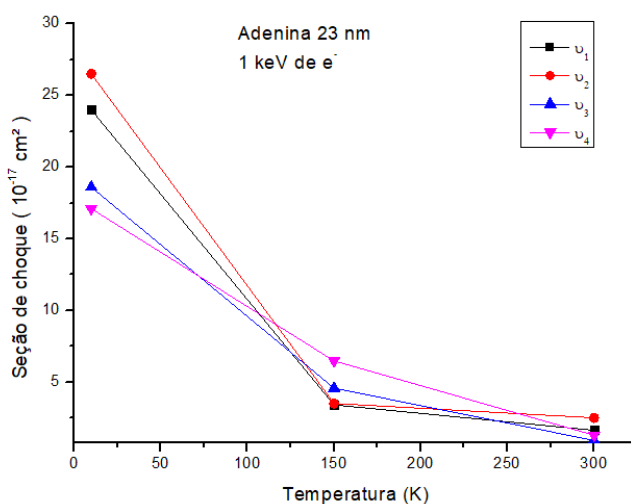


Figura 6.5 – Seção de choque em função da temperatura. Amostras de adenina com 23 nm de espessura irradiadas por 1 keV de elétrons.

Através dos dados apresentados na Figura 6.5, observou-se que, com o aumento da temperatura, as absorvâncias de todas as bandas de adenina diminuem, o que significa que a seção de choque da adenina também diminui com a temperatura da amostra. Se tomada a média das seções de choque obtidas individualmente com a evolução da absorvância das diferentes bandas, podemos quantificar seu comportamento pela expressão:

$$\sigma(T) = 2,32 \cdot 10^{-16} e^{-0,013T} + 1,09 \cdot 10^{-17} \quad \text{Eq. 6.2}$$

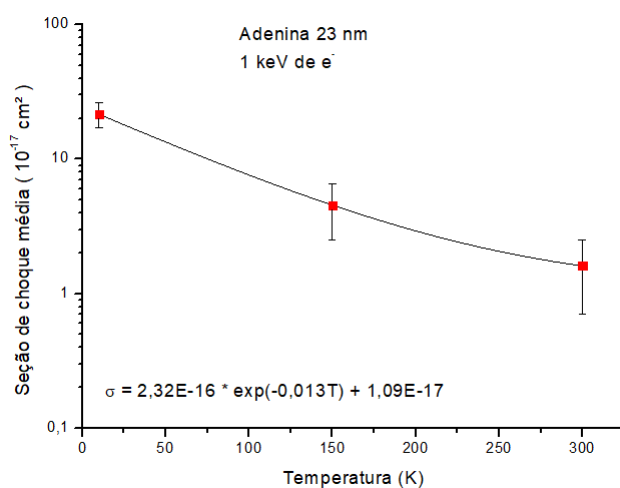


Figura 6.6 – Seção de choque média em função da temperatura da amostra, ajustada por uma curva exponencial.

Embora com apenas valores para três temperaturas, foram testadas outras funções que ajustassem os dados, mas não foram satisfatórias. Por exemplo: uma função polinomial de segundo grau encontrou convergência para os pontos destacados, mas, para tal, a curva obtinha valores possíveis de seção de choque negativos. Portanto a curva que mais parece ajustar os pontos conhecidos é uma exponencial decrescente. Os dados estão de acordo com Ada Bibang (2021) que também encontrou a radioresistência da adenina decrescente para a temperatura, embora tenha usado íons de H⁺ com 0,8 MeV de energia.

6.5 Previsões de CASINO-estendido

Para os resultados apresentados no capítulo 5, o programa de espectroscopia eletrônica CASINO-estendido foi utilizado com um algoritmo especialmente desenvolvido para o estudo da degradação de matéria por meio da irradiação de elétrons. O uso deste programa aporta novas abordagens às questões relativas à seção de choque de uma amostra; nesta seção será feita uma discussão sobre este tema bem como sobre a comparação dos dados de laboratório e de simulação.

Sobre os dados obtidos do CASINO-estendido, podemos afirmar que, desconsiderando outros efeitos, que não a radiólise:

- a) O feixe deposita energia no alvo cuja distribuição tem um perfil gaussiano. Como consequência, a taxa de destruição do alvo é, em geral, maior no interior do alvo do que na sua superfície.
- b) Para amostras mais espessas que o alcance do feixe, as curvas de densidade colunar em função da fluência ($N(F)$) apresentam, em altas fluências, um padrão de saturação, caracterizado por N_{inf} ;
- c) O padrão de evolução de $N(F)$ em função de fluência é determinado a partir de uma somatória de exponenciais, podendo ser aproximado pela soma de duas exponenciais, como mostra a figura 6.7. Em baixas fluências, a parte central da gaussiana é mais eficiente na destruição da amostra (região onde a transferência de energia do projétil para as moléculas precursoras é máxima). Porém, com o aumento da fluência, a concentração de moléculas precursoras na região de maior degradação tende a zero, fazendo com que somente as regiões menos degradadas continuem este processo.
- d) CASINO-estendido não leva em consideração efeitos de temperatura sobre a amostra.
- e) Comparando os resultados obtidos em laboratório com os de simulação apresentados na figura 5.12 nota-se que os valores obtidos para Y_0 são pequenos quando comparados à rendimentos de glicina estimados em 100 moléculas ejetadas por projétil. Os

valores de f são também surpreendentemente pequenos. É importante lembrar que a catodoluminescência, aqui utilizada como proporcional à energia depositada no alvo é um processo físico onde o átomo emite luz após ser excitado por elétrons. Depois da emissão do fóton, o átomo volta a um estado de menor energia. Na radiólise, o átomo se excita muito, geralmente ioniza e causa uma dissociação molecular sem a emissão de luz. Logo os dois processos são competitivos entre si e o valor de f que foi utilizado refere-se à fração da energia incidente que vai para a radiólise e não para a catodoluminescência.

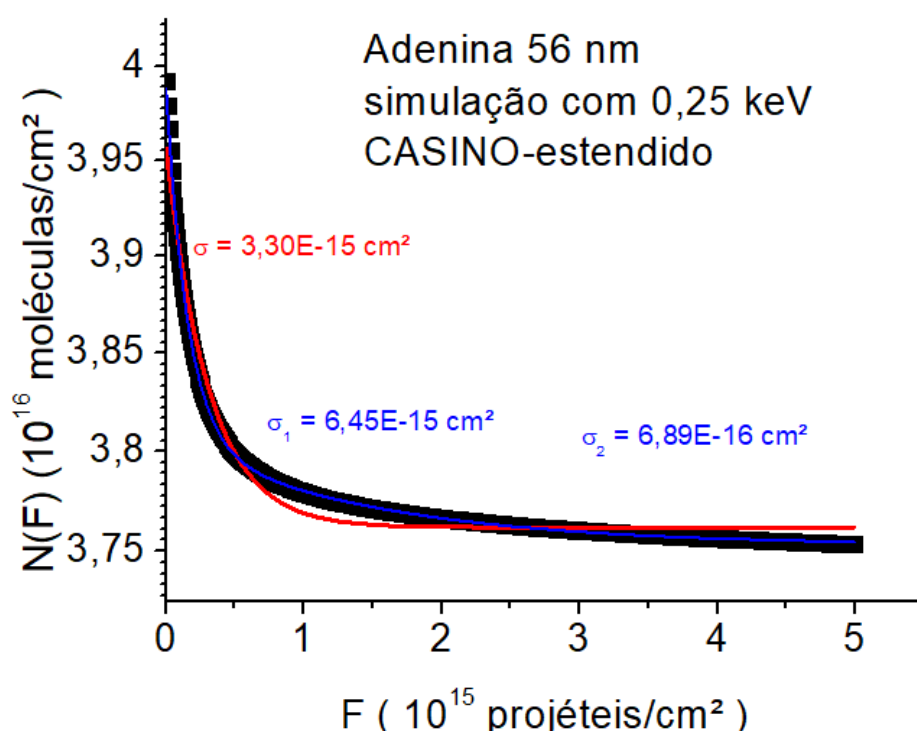


Figura 6.7. – Evolução da densidade colunar em função da fluência para adenina de 56 nm irradiada por 0,25 keV de elétrons (linha com pontos pretos). A sequência de pontos pretos é a previsão de CASINO-estendido sem sputtering, usando uma soma de muitas exponenciais. Os dados são bem ajustados com uma única exponencial (curva e σ em vermelho) e, melhor ainda, por duas exponenciais (curva, σ_1 e σ_2 em azul). A figura demonstra que as duas exponenciais não evidenciam dois processos diferentes e sim degradações em regiões diferentes.

A seção de choque antes encontrada pela equação 6.1 é próxima a de interações colisões binárias e como pôde ser visto, é dependente da energia do feixe. Entretanto, ao longo do caminho da irradiação no interior do alvo, a energia do feixe de elétrons muda em função das colisões e, por consequência, também a seção de choque assumirá diversos valores.

O modelo prevê que, para amostras espessas, a evolução da densidade colunar é descrita por uma soma de contribuições com seções de choque proporcionais à energia depositada em cada uma das subcamadas pré-definidas. A figura 5.7 mostra que a densidade colunar evolui como uma somatória de exponenciais diferentes. De um ponto de vista matemático, podemos nos indagar: quantas exponenciais são necessárias para descrever os pontos experimentais de maneira satisfatória?

A Figura 6.7 e a Tabela 6.2 ajudam a dar uma resposta. Para várias energias e espessuras, resultados obtidos com a Eq. 5.10 e similares aos mostrados na Fig. 6.7 são ajustados uma única exponencial e pela soma de duas exponenciais. A Tabela 6.2 organiza os dados obtidos para ambos os ajustes. Retira-se da inspeção dela que um σ_d único representa um valor próximo da média dos σ_d das duas exponenciais. Deve-se levar em consideração o fato de que a destruição é diferente para diferentes profundidades.

Tabela 6.2 – σ_1 e σ_2 para ajustes com duas exponenciais e σ único para ajuste com uma exponencial obtidos por simulações de CASINO-estendido.

Energia	Espessura (nm)	Sigma 1 (cm ²)	Sigma 2 (cm ²)	Sigma único
2 keV	23	2,23E-15	1,22E-15	1,78E-15
	28	2,15E-15	1,12E-15	1,74E-15
	56	1,68E-15	2,62E-15	2,40E-15
	100	2,40E-15	4,29E-16	1,46E-15
1 keV	23	3,80E-15	1,87E-15	2,88E-15
	28	5,95E-16	3,46E-15	2,00E-15
	56	5,21E-16	2,56E-15	1,58E-15
	100	3,18E-15	4,83E-16	1,78E-15
0,5 keV	23	5,62E-16	4,61E-15	2,30E-15
	28	5,92E-16	5,35E-15	2,56E-15
	56	5,85E-16	5,10E-15	2,46E-15
	100	5,88E-16	5,32E-15	2,54E-15
0,25 keV	23	7,58E-15	8,00E-16	3,89E-15
	28	6,45E-15	7,25E-16	3,42E-15
	56	6,45E-15	6,90E-16	3,30E-15
	100	7,25E-16	6,54E-15	3,44E-15

Uma pergunta relevante é: qual é a importância relativa do sputtering em relação à radiólise para a alanina irradiada com elétrons de 1 keV? A seção de choque aparente de destruição (usada na Eq. 5.13) fornece um critério para a resposta. As contribuições de ambos os processos serão iguais se $f \sigma_d = Y_0/N_0$, o que acontece quando a densidade colunar do filme for $N_0 = Y_0 / (f \sigma_d)$. Para o sistema em questão, temos que $\sigma_d \sim 2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, $f \sim 0,005$ e $Y_0 \sim 0,01$, o que fornece $N_0 \sim 1 \times 10^{15} \text{ molec/cm}^2$ ($z \sim 1 \text{ nm}$). A resposta então é: sputtering por feixe de elétrons é dominante em filmes com algumas monocamadas moleculares; radiólise degrada mais rapidamente filmes espessos.

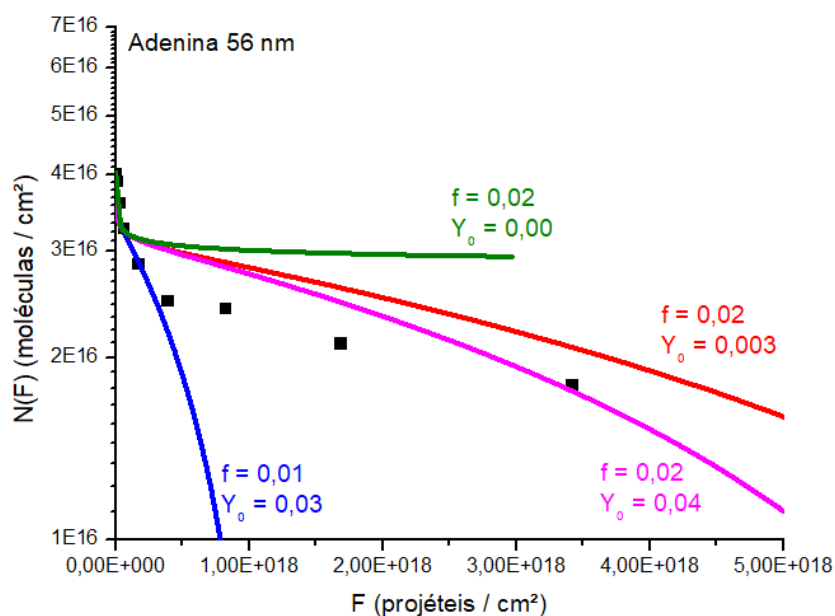


Figura 6.8. – Evolução da densidade colunar em função da fluência para diferentes rendimentos de sputtering prevista por CASINO-estendido com sputtering

Para a adenina irradiada por elétrons, a literatura carece de valores de rendimentos de sputtering para uma análise comparativa. Entretanto, pode-se dizer que, os valores são muito menores do que aqueles encontrados para irradiação de valina por elétrons, da ordem de 10^2 moléculas ejetadas por projétil. A figura 6.8 ilustra a necessidade da utilização do sputtering para a melhor compreensão do processo de degradação da amostra ao longo do experimento. Nota-se que pequenas alterações no rendimento de sputtering (Y_0) alteram consideravelmente o comportamento das curvas no gráfico.

7 Conclusão

7.1 Introdução

Nesta dissertação foi apresentado um estudo do comportamento de bases nitrogenadas de DNA irradiadas com energias diferentes sob distintas condições de espessura, temperatura e método de preparo de amostra. Uma análise mais aprofundada foi feita para a adenina. A seguir, as principais conclusões obtidas são apresentadas, assim como algumas perspectivas desta linha de estudo.

7.2 Conclusões sobre as medidas em laboratório

As conclusões mais importantes deste trabalho são:

- i) O seleneto de zinco é um bom substrato pois além da facilidade em ser limpo e reutilizado para novas irradiações, sua absorção ótica na região do infravermelho médio não apresenta bandas, o que não traz dificuldades para o estudo do material nele depositado. Em adição, o canhão de elétrons utilizado também se mostrou confiável no sentido de manter correntes elétricas estáveis por um tempo superior ao das medidas.
- ii) Preparar amostras em vácuo em uma única deposição garante maior coerência entre as espessuras e com a mesma a textura de material depositado, fato relevante para o estudo de diferentes energias e/ou feixes
- iii) Ao fazer a deposição em vácuo, aplicar cuidadosamente correntes elétricas adequadas para sublimar o pó das bases nitrogenadas. O fato destas serem moléculas muito estáveis, em função de seus anéis aromáticos, faz com que sejam necessárias correntes elétricas muito altas para sublimação. Inversamente, complicações podem aparecer pois, para correntes elétricas muito altas, o pó esquentará a ponto de sublimar camadas inferiores e expulsar as camadas superiores acomodadas na barquinha

resistiva. Neste trabalho, foi colocada uma camada de fibra de vidro sobre o pó para minimizar sua queda lateral.

- iv) As amostras não devem ser muito finas, para que os picos sejam bem definidos, nem muito espessas, gerando saturação de absorbâncias. As absorbâncias aqui recomendadas variam entre 0,1 e 0,2, embora amostras muito mais espessas possam ser produzidas.
- v) Amostras grossas foram as que forneceram absorbâncias com linha de base espectral mais plana. Diminuir a espessura fez com que a linha de fundo fosse cada vez mais inclinada. Para minimizar este efeito, recomenda-se que, ao final da irradiação, os espectros sejam subtraídos pelo último.
- vi) O CO₂ e a água vapor são contaminações que aparecem nos espectros porque o trajeto óptico do feixe infravermelho atravessa a câmara e uma região exterior a ela. Acreditamos que isto pode ser atenuado purgando o espectrômetro constantemente com um gás inerte, como o N₂, que não absorva no infravermelho médio.
- vii) As seções de choque de destruição das bases nitrogenadas medidas encontram-se na tabela 6.1 e são da ordem de 10⁻¹⁶ cm². Elas possuem uma fraca dependência em função da energia do feixe e das espessuras escolhidas para este trabalho. Entretanto, novos dados são necessários para conclusões mais seguras.
- viii) Em relação à dependência com a temperatura, a seção de choque aumenta quando o alvo se encontra mais frio. Este fato está em desacordo com a previsão esperada em comparação a moléculas como glicina e valina, quando irradiadas sob as mesmas condições. Contudo, ele concorda com dados obtidos no GANIL por Ada Bibang (2021) ao irradiar adenina com H⁺ de 0,8 MeV, sugerindo assim que a estrutura das moléculas que a estrutura das moléculas tem uma forte influência sobre os valores de seção de choque mensurados.
- ix) Quando comparadas às medidas de seção de choque de adenina com àquelas obtidas por da Costa (2021) da glicina, sob as

mesmas condições de energia de feixe, a seção de choque da adenina é ~ 10 vezes menor que a glicina. Considerando que o poder de freamento dos elétrons é similar nos dois materiais, tendo como referência as semelhanças de estequiometria, pode-se concluir que a meia vida da adenina é 10 vezes maior que a de glicina. Como esta, quando processada por vento solar à 1 UA é aproximadamente 4 dias, então o tempo de meia vida da adenina, pura, no Sistema Solar e na órbita terrestre, é aproximadamente 40 dias.

- x) A conclusão importante relacionada com o modelo de origem extraterrestre da vida é: aminoácidos e bases nitrogenadas não podem ser transportadas intactas e indefinidamente pelo sistema solar, pois têm meia vida de dias. Para chegarem incolumes à Terra, necessitam estar protegidas por gelos e/ou no interior de grãos, cometas ou meteoroides.

7.3 Conclusões sobre o CASINO-estendido

Degradação de filmes de adenina por feixes de elétrons foi simulada com o algoritmo CASINO-estendido. Pode-se concluir que:

- i) Quando comparado à simulação CASINO-estendido, a aproximação das curvas mostrou coerência e pode-se dizer que as medidas de sputtering foram relativamente pequenas, em acordo com Muniz (2017).
- ii) A adição do algoritmo CASINO-estendido traz uma nova visão sobre o perfil da distribuição energética no interior do alvo, e consequentemente, uma distribuição de seções de choque parciais correspondentes às subcamadas da amostra. Esta nova abordagem leva a conclusão de que, ao ajustar uma curva com um único valor σ_d , este será a seção de choque média de destruição da amostra.

- iii) Para amostras grossas, a radiólise domina o processo de destruição em baixas fluências enquanto o sputtering é mais relevante em altas fluências.
- iv) O sputtering é uma quantidade relativa à interação superficial entre feixe e amostra, o que significa que deve ser independente da espessura da amostra. Isto pode ser visto nas figuras 5.12, onde foram colocados valores iguais de $Y_0 = 0,004$ para as três espessuras em linhas pontilhadas e estas tiveram um bom ajuste em relação aos dados experimentais.
- v) Embora não desprezível, este valor é pequeno em comparação à outras substâncias tais como aminoácidos, por volta de $\sim 1,0E2$ moléculas ejetadas por projétil, da Costa (2021). A figura 6.7 reitera essa afirmação de que, embora pequeno, o valor de rendimento de sputtering. Em outras palavras o sputtering não pode ser desprezado mesmo que tendo valores aparentemente baixos quando comparados à dados da literatura de outros alvos sendo irradiados por elétrons
- vi) Novas medidas experimentais ainda são necessárias para mais comparações com as previsões.

7.4 Perspectivas

Em vista da importância do estudo dos efeitos das radiação ionizante em moléculas orgânicas que possivelmente participaram quimicamente da evolução da vida na Terra, a continuidade deste trabalho para feixes com energias e temperaturas diferentes é desejada.

Em adição, novas degradações de outros materiais por radiação ionizante serão úteis para o desenvolvimento de CASINO-estendido.

Apêndice

Existem alguns métodos para medir a fluência de um feixe. Até 10^6 projéteis por segundo ($10^6 \times 1,6 \times 10^{-19} \text{ C/s} \sim$ corrente de 10^{-4} nA), o uso de detectores MCP (Micro Channel Plates) é o mais prático. Para correntes de nA a μA , o channel electron multiplier (CEM), ou channeltron, é o indicado na sua região de resposta linear. Para correntes superiores ao nA, o copo de Faraday (CF) acoplado em série com um pico- ou nano-amperímetro é o mais simples e foi o usado neste trabalho.

Um complicador no caso do CF é a emissão de elétrons secundários (SEE). Dependendo da energia do projétil (acima do limiar de emissão) e o do material irradiado, elétrons secundários são emitidos pelo alvo no impacto do projétil e a corrente medida no amperímetro (i_A) pode diferir da corrente incidente (i) de até uma ordem de grandeza. No caso de dispositivos multiplicadores de elétrons, cada elétron de $\sim 100 \text{ eV}$ arranca 2 ou 3 elétrons de uma superfície de SiO_2 em cada colisão. Ao contrário, no caso de carbono sp^3/sp^2 estabilizado por sílica, o rendimento de emissão eletrônico (δ) é praticamente nulo.

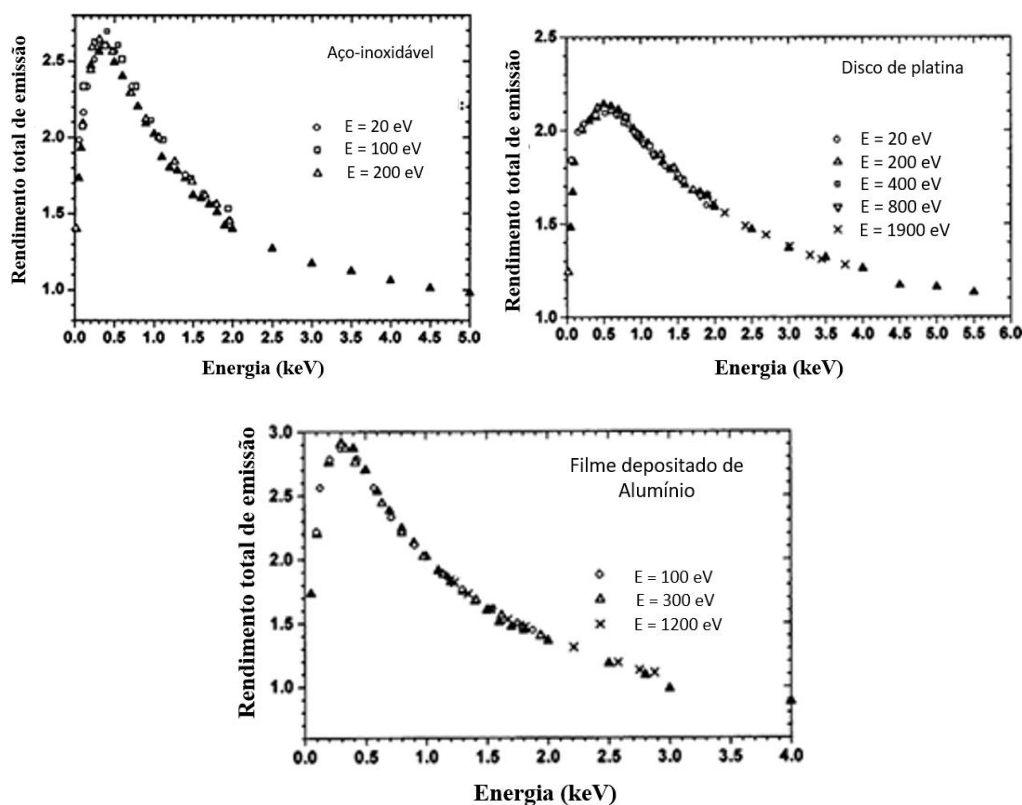


Figura A1 – Rendimento total de emissão em função da energia para diferentes materiais. (ADAPTADO DE: Pintão e Hessel, 2000)

A figura A1, adaptadas de Pintão e Hessel (2000) ilustram como δ varia com a energia incidente para um alvo de alumínio. Note que para energias incidentes de 0,5 – 1,0 keV, região de interesse deste trabalho, δ decresce de 2,8 para 2,0. Para alvos em aço inoxidável os valores são parecidos.

O que estes resultados mostram é que a corrente medida no alvo é $i_{MA} = (1 - \delta) i_{CF}$ onde i_{CF} é uma componente da corrente do feixe que atinge o copo. Como $\delta \sim 2,7$ na região de interesse deste trabalho, espera-se que $i_{CF} \sim -1,7 i$. Ou seja, uma corrente quase um fator 2 maior que a do feixe e com o sinal trocado.

Como o nome indica, copo de Faraday não é uma superfície plana e sim um cilindro cuja altura é pelo menos igual ao diâmetro da boca. O ângulo plano de escape é menor que $\theta_{ecp} = \arctg(R/2/R) \sim 27^\circ$ e o ângulo sólido de escape é menor que $\pi R^2 / 2\pi R^2 = 1/2$. A conclusão é que a forma do CF corrige metade da diferença oriunda dos elétrons secundários se a emissão for isotrópica. A outra metade pode ser corrigida polarizando o CF com um potencial positivo acima da razão E_{ecp}/e , que é a energia máxima de emissão dos elétrons secundários dividida pela carga do elétron.

A distribuição de energia dos elétrons secundários é complexa pois depende do mecanismo da interação. A figura 9.4 de Rösler e Brauer (1991) ilustra essa distribuição para elétrons de 2 keV incidindo em alumínio. O importante é notar que uma tensão de 20 V retém a quase totalidade dos elétrons secundários. Porém, aumentar esta tensão implica em desviar trajetórias de elétrons do feixe, focalizando-o ou desfocalizando-o, e conseqüentemente aumentando ou diminuindo a corrente que incide no CF.

De maneira a contornar a problemática dos elétrons secundários, o “sistema quente”, figura 3.4, e o “sistema frio”, figura 3.5, foram adaptados da maneira indicada para serem utilizados com polarizações oriundas de fontes de tensão

formadas por pilhas em série (baterias), aqui representadas pela fonte V_c , conectados à placa colimadora e ao copo de Faraday, como mostrados na figura A2.

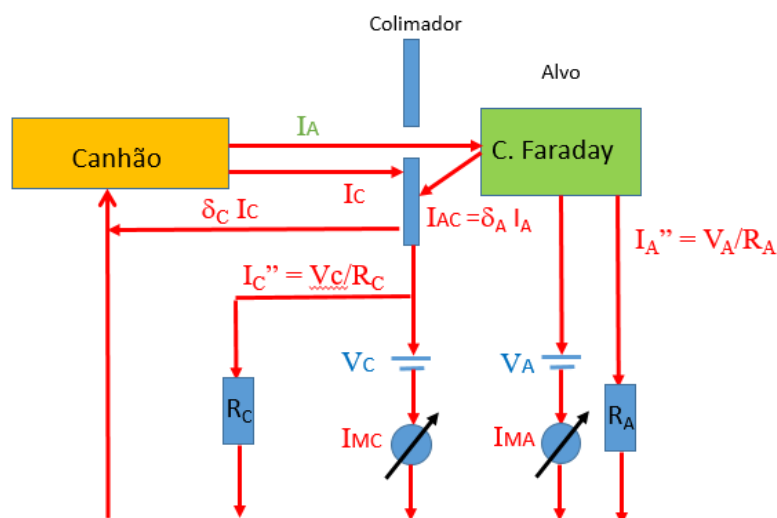


Figura A2 – Esquemas elétricos dos sistema quente e frio.

No sistema quente, colocou-se uma grade frontal nas posições de amostra para que esta, sendo isolante, não acumulasse carga elétrica em sua superfície e criasse um campo elétrico contrário ao sentido da corrente do feixe. Espessuras iguais de adenina foram irradiadas sob os mesmos parâmetros de feixe com e sem a grade para a verificação de possíveis diferenças, veja figura A3. Pode-se notar que, o valor absoluto de absorbância diminuiu com a colocação da grade. Isto é explicado pelo funcionamento do método de análise, FTIR, onde o feixe de infravermelho é refletido pela grade de 70% de transmitância e, portanto, não consegue cruzar a amostra, acusando uma menor quantidade de material.

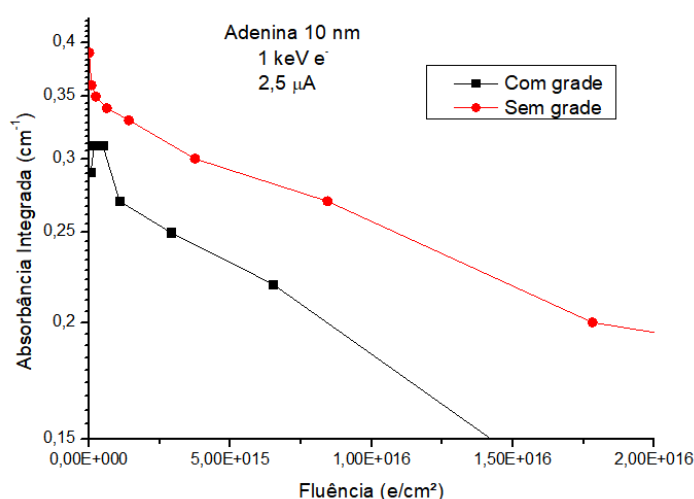


Figura A3 – Comparação entre as evoluções da absorbância nas irradiações de adenina à temperatura ambiente com ou sem grade.

Para garantir que não havia nenhuma corrente de fuga, as baterias foram testadas conectadas à diferentes potenciais para verificação de sua impedância. Seja quando desconectadas da câmara, ou quando conectadas, ao canhão de elétrons desligado, como mostram a figura A4, a resistência das baterias foi da ordem de TΩ. Isto significa que não há corrente de fuga oriunda das baterias, ou do circuito elétrico da câmara de vácuo. As grandes barras de erro nas medidas de 50 V são decorrentes da baixíssima corrente elétrica medida, da ordem de pA.

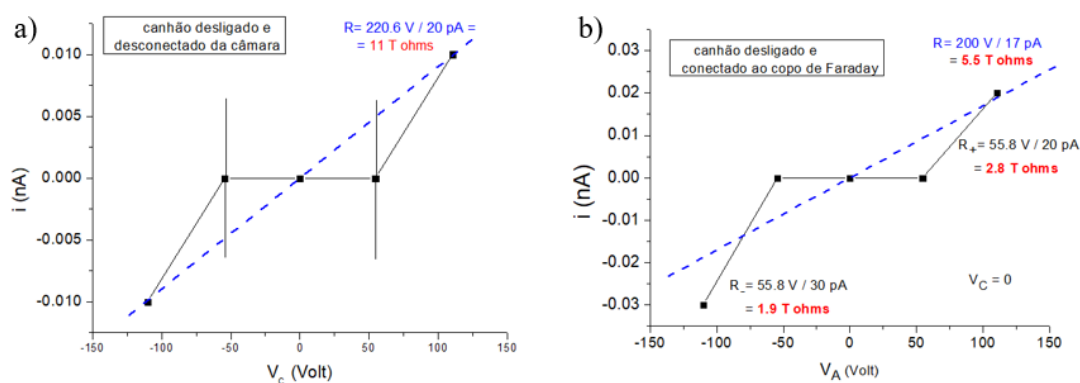


Figura A4 – Testes de impedância das baterias.

Uma vez garantido que as correntes medidas não eram correntes de fuga, o canhão de elétrons foi ligado para a análise do comportamento das correntes medidas pelo copo ou pelo colimador em função do potencial neles aplicado. As Figuras A5 e A6 demonstram o comportamento para duas configurações. Na primeira coluna, o potencial do colimador era alterado com o copo de Faraday aterrado, enquanto, na segunda, a lógica se inverte.

Breve, quer-se que os elétrons secundários que deixem a amostra/copo não sejam contabilizados pela placa colimadora. Para isto, deve-se aplicar uma diferença de potencial entre placa colimadora e copo/amostra que seja capaz de criar um campo elétrico suficiente para recapturar os elétrons secundários.

Note nas figuras A5 e A6 que, na primeira coluna de cada uma, quanto maior o potencial positivo aplicado na placa colimadora, maior a corrente elétrica nesta e conseqüentemente menor a corrente para o copo de Faraday. O que leva a crer que potenciais positivos na placa colimadora defletem o feixe nas proximidades do copo. Entretanto, a variação de potenciais negativos pouco altera a corrente elétrica medida no copo. O que significa que, embora tais valores de potencial de até 50 V sejam capazes de defletir os elétrons, a deflexão do feixe para potenciais negativos cria um campo elétrico capaz de fazer o copo recapturar os elétrons secundários e desta forma há pouca alteração no valor de corrente elétrica do copo de Faraday. Para valores maiores de potencial negativo na placa colimadora, a corrente elétrica diminui consideravelmente, o que se acredita seja decorrente de uma grande deflexão de parte do feixe deixa de atingir o copo.

Figura A5 – Comportamento da corrente elétrica no copo de Faraday e no colimador em função do potencial para o sistema quente.

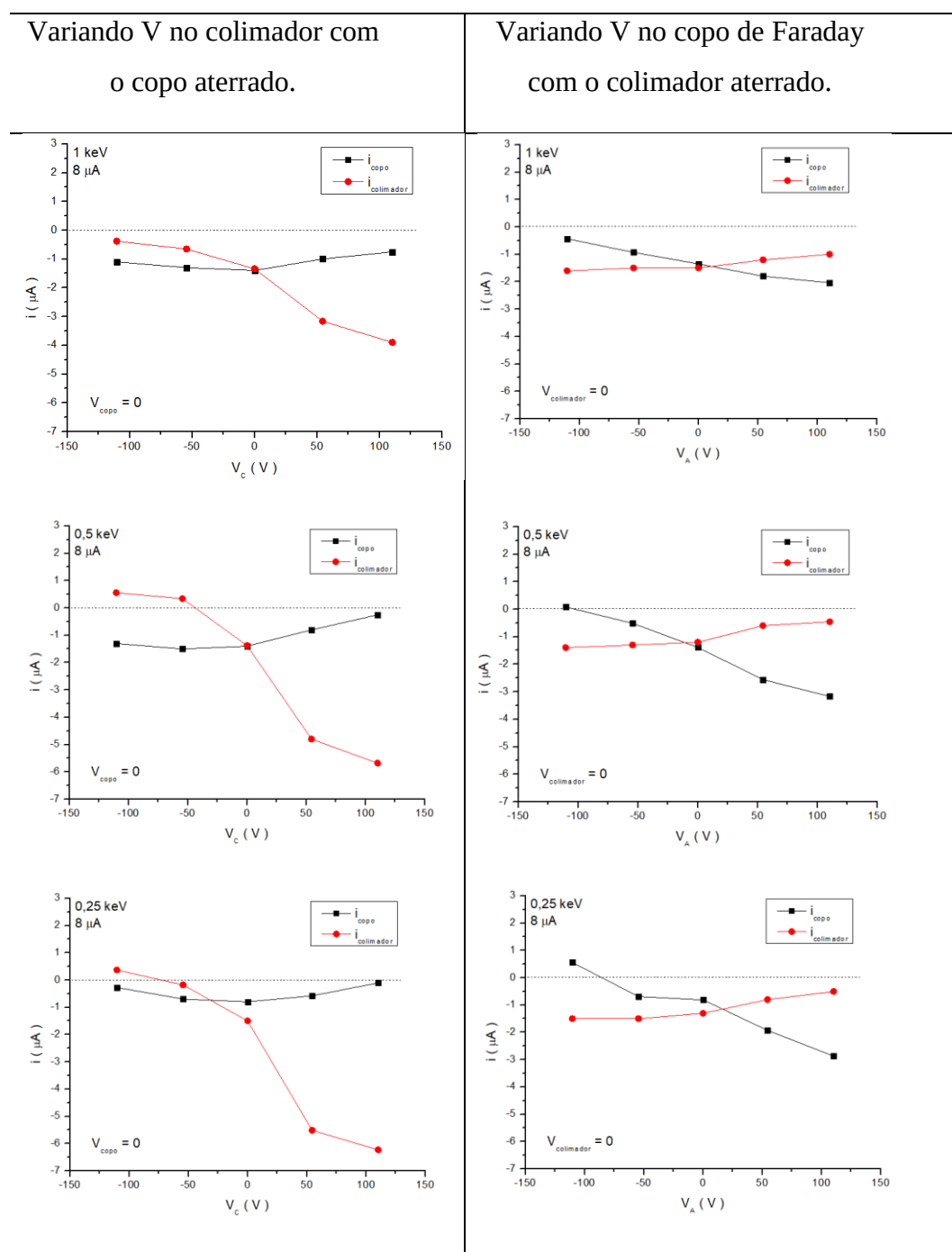
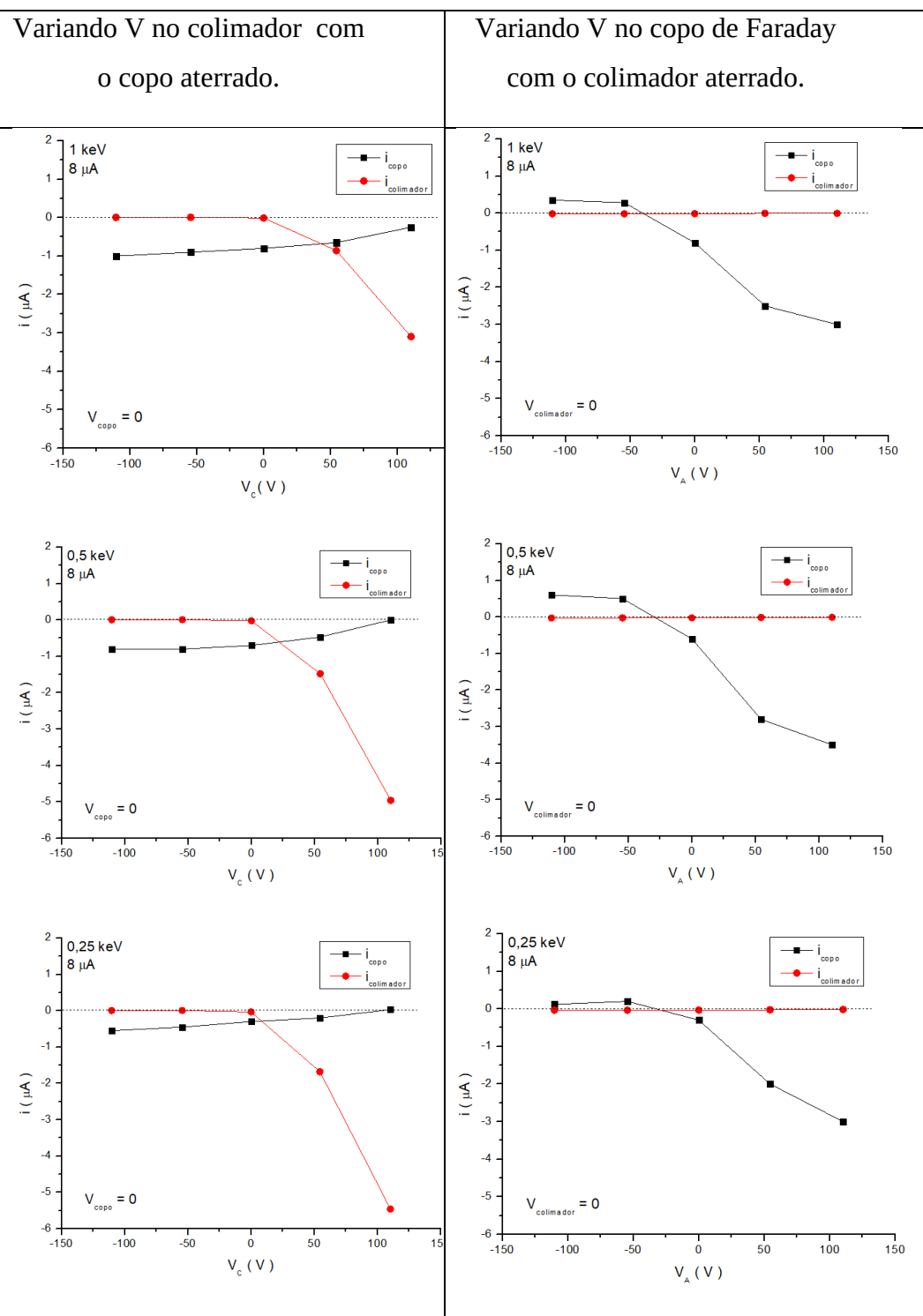


Figura A6 – Comportamento da corrente elétrica no copo de Faraday e no colimador em função do potencial para o sistema frio.



A segunda coluna das figuras A5 e A6 é relativa à variação do potencial elétrico no copo de Faraday com a placa colimadora aterrada. Embora esta seja uma solução para a criação de campo elétrico capaz de aprisionar os elétrons secundários emitidos pelo copo de Faraday, o fato da amostra ser isolante gera uma dificuldade maior em variar o potencial elétrico nela. Ademais é interessante constatar que o comportamento das correntes verifica que mesmo dezenas de volts são capazes de defletir o feixe de até 1 keV de energia e esta deflexão é maior quanto menor a energia do feixe.

Concluindo, a melhor solução para o problema é $V_A = 0$. Como não se aplica V_A no alvo, é melhor não conectar a bateria no copo de Faraday e aterrará-lo através do nanoamperímetro. Este fornece a medida da corrente necessária para o cálculo da fluência.

V_C deve ser negativo suficiente (> 20 V) para impedir que elétrons secundários emitidos pelo copo alcancem a placa colimadora. Embora isso desfocalize o feixe e modifique a corrente na placa colimadora o observado nas tabelas Y e Z mostra que esta corrente deve ser desprezível para o copo de Faraday, porém não para o alvo quando este é colocado. A geometria do atual sistema é ineficiente para fazer com que os elétrons secundários retornem ao alvo. Mas o ponto crucial é: mesmo que não voltem, a fluência medida continua correta.

De qualquer forma, ao se colocar a amostra na posição do copo de Faraday, o valor de V_C não deve ser alterado para que a fluência permaneça a mesma após a troca. O valor de V_C negativo não deve ser muito alto, pois ele diminui a energia do feixe que chega à amostra e a corrente medida no CF.

REFERÊNCIAS

ADA BIBANG, P. C. J. “Molécules organiques complexes sous iriradiatioin : effets de lla matrice et de la température “ Physique. Normandie Université, 2021. Français

ADA BIBANG, P. C. J., et al. “Ion radiation in icy space environments: Synthesis and radioresistance of complex organic molecules”. *Low Temperature Physics*, 45, 590 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5103250>

BLANCO, F.; GARCÍA, G. “Calculated cross sections for electron elastic and inelastic scattering from DNA and RNA bases”. *Physics Letter A* 360 (2017) 707-712

CALLAHAN, M. P. et al. “Carbonaceous meteorites contain a wide range of extraterrestrial nucleobases”. *PNAS*, August 23, 2011, vol. 108, n 34, 13995–13998

COHEN-TANNOUDJI C.; DIU B.; DUI, B.; LALOË F. “Quantum Mechanics” 1977

da COSTA, C. A. P.; SOUZA-CORRÊA, J. A.; da SILVEIRA, E. F. “Infrared analysis of Glycine dissociation by MeV ions and keV electrons” *Monthly notices od the Royal Astronomical Society* 502, (2021), 2105-2119

da COSTA, C. A. P.; SILVEIRA, E. F. da “Radiólise de valina por íons de MeV analisada por espectroscopia no infravermelho” DISSERTAÇÃO DE MESTRADO (2016)

da COSTA, C. A. P.; SILVEIRA, E. F. da “Infrared analysis of Glycine dissociation by MeV ions and keV electrons” 2021 Tese de doutorado Rio de Janeiro

da COSTA, C. A. P.; SILVEIRA, E. F. da “Infrared analysis of Valine dissociation by keV electrons. Measurements and CASINO-extended model predictions” Physics Department, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2021, *Monthly notices od the Royal Astronomical Society*

da SILVEIRA, E. F. “Model on degradation of thick solid molecular targets by energetic ion and electron beams”. Proceedings from XLIV Brazilian Workshop on Nuclear Physics, published by IOP - Institute of Physics in the Journal of Physics Conference Series (2022).

DENISKO, O. V.; KATRITZKY, A. R. "Heterocyclic compound." Encyclopedia Britannica, January 11, 2019.
<https://www.britannica.com/science/heterocyclic-compound>

EVANS, N. L.; BENNETT, C. J.; ULLRICH, S.; KAISER, R. I. “On the interaction of adenine with ionizing radiation: mechanistical studies and astrobiological implications”. The Astrophysical Journal, 730:69 (10pp), 2011

Features and Options on FRA-2X1-2-6313 / EGPS-1011B-1212 Electron Gun and Power Supply System. Kymball Physics, Junho de 2012

FRANCIS, Ziad; STYPCZYNSKA, Agnieszka. (2013). Clustering algorithms in radiobiology and DNA damage quantification
https://www.researchgate.net/figure/Five-nitrogenous-bases-of-DNA-and-RNA-purines-and-pyrimidines_fig1_235921296

GRIFFITHS, P. R.; HASETH, J. A. “Fourier Transform Infrared Spectrometry”, 2007, 2nd ed

GUAN, Y. Y. et al. “UVolution: compared photochemistry of prebiotic organic compounds in low Earth orbit and in the laboratory”. Planetary and Space Science 58 (2010) 1327-1346

HOVINGTON, P.; DROUIN, D.; GAUVIN, R. “CASINO: A New Monte Carlo Code in C Language for Electron Beam Interaction - Part I: Description of the Program” SCANNING VOL. 19 1–14 (1997)

MILLER, S. L.; UREY, H. C. "Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth" Science, 130, 245 (1959)

MONTGOMERY, M. D.; BAME, S. J.; HUNDHAUSEN, A. J. “Solar Wind Electrons: Vela 4 Measurements” vol. 73, nº 15, Agosto 1968, Journal of geophysical research, space physics.

MUNIZ, G. S. V. “Irradiation of aromatic heterocyclic molecules at low temperature: a link to astrochemistry”. Université de Caen Normandie, 2017.

NIST

<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C73245&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC> acesso em 11/05/2021

PAES DE MELO, Bruno; ANDRADE ALMEIDA, Alisson; LEITE, João. (2014). Bioquímica nas Escolas. Uma abordagem lúdica para o ensino médio. https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Estrutura-da-Ribose-e-Desoxirribose_fig37_344194405

PEETERS, Z.; BOTTA, O. “The astrobiology of nucleobases”. The astrophysical journal, 593:L129-L132, 2003

PEREIRA, I. U. C.; SILVEIRA, E. F. da “Radiólise de valina por íons de MeV analisada por espectroscopia no infravermelho” DISSERTAÇÃO DE MESTRADO (2021)

PILLING, D. P. P. et al. “Photostability of gas- and solid-phase biomolecules within dense molecular clouds due to soft X-rays”. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society 411, 2214-2222 (2011)

PINTÃO, C. A. F.; HESSEL, R. “Total Total secondary-electron yield of metals measured by a dynamic method”. Journal of Applied Physics 88, 478 (2000); doi: 10.1063/1.373682

RÖSLER, M et al; “Particle Induced Electron Emission I” springer tracts in modern physics, volume 122 Editor: G Hohler

RÖSLER, M.; BRAUER, W. “Theory of Electron Emission from Nearly-Free-Electron Metals and Electron Bombardment” Springer tracts in modern Physics volume 122 cap 1 DOI:10.1007/BFB0041377 (1991)

SAÏAGH, K. et al. "VUV and mid-UV photoabsorption cross sections of thin films of adenine: Application on its photochemistry in the solar system". Planetary and Space Science 90 (2014) 90-99

SAÏAGH, K. et al. "VUV and mid-UV photoabsorption cross sections of thin films of Guanine and Uracil: Application on their photochemistry in the solar system". ASTROBIOLOGY, volume 15, number 4, 2015 DOI: 10.1089/ast.2014.1196