



Matheus Seixas Rodrigues

**Radiólise da alanina por elétrons de 100 a 1000
eV analisada por espectroscopia no
infravermelho**

Dissertação de Mestrado

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

Orientador : Prof. Enio Frota da Silveira
Co-orientador: Prof. Jorge Albuquerque de Souza-Corrêa

Rio de Janeiro
dezembro de 2021



Matheus Seixas Rodrigues

**Radiólise da alanina por elétrons de 100 a 1000
eV analisada por espectroscopia no
infravermelho**

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

Prof. Enio Frota da Silveira

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Jorge Albuquerque de Souza-Corrêa

Co-orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Luiz Antonio Vieira Mendes

UFF

Profa. Isabel C. S. Carvalho

PUC-Rio

Rio de Janeiro, 09 de dezembro de 2021

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

Matheus Seixas Rodrigues

Recebeu o título de Bacharel em Física pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro em 2019.

Ficha Catalográfica

Seixas, Matheus

Radiólise da alanina por elétrons de 100 a 1000 eV analisada por espectroscopia no infravermelho / Matheus Seixas Rodrigues; orientador: Enio Frota da Silveira; co-orientador: Jorge Albuquerque de Souza-Corrêa. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Física, 2021.

v., 102 f: il. color. ; 30 cm

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

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Alanina;. 3. Radiólise;. 4. Feixe de elétrons;. 5. FTIR;. 6. Simulação Monte Carlo.. I. F. da Silveira, Enio. II. A. Souza-Corrêa, Jorge. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. IV. Título.

CDD: 620.11

Dedico este trabalho aos meus pais que sempre me apoiaram.

Agradecimentos

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

Gostaria de agradecer, primeiramente, aos meus pais que sempre se doaram para que eu tivesse a melhor educação possível. Sem eles e seu apoio, nada disso seria possível. Muitas portas foram abertas com mais facilidade devido aos seus esforços.

Ao meu primo Afonso que torce pelo meu sucesso e faz questão de estar presente na minha vida.

Agradecer à minha namorada, Isadora, que tem me apoiado e sido minha companheira. Você ajuda a deixar a caminhada mais agradável com sua cumplicidade e doçura.

Devo agradecimento aos amigos do grupo que me auxiliaram quando eu estava aprendendo a operar no laboratório. A eles, muito obrigado!

Gostaria muito de agradecer aos meus amigos da PUC que me ajudaram a estudar, tirar dúvidas e prosperar. Mais especialmente, Lucas Nicholas e João Paiva.

E, por último, agradeço aos meus orientadores, Enio e Jorge, por todo o suporte, por todas as conversas e reuniões e pelos ensinamentos.

Mais uma vez, agradeço imensamente ao Enio por me ensinar muito mais do que Física. Com você aprendi a ir para São Paulo de carro, um pouco de francês, que existem vinhos não tão amargos, que o bom humor é fundamental, que orientadores podem dar conselhos de vida, que é possível chegar ao topo e permanecer humilde etc. Sinto-me privilegiado por ter convivido com você durante esses anos.

Resumo

Seixas, Matheus; F. da Silveira, Enio; A. Souza-Corrêa, Jorge.
Radiólise da alanina por elétrons de 100 a 1000 eV analisada por espectroscopia no infravermelho. Rio de Janeiro,

2021. 102p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Compostos orgânicos observados em corpos do espaço interplanetário são de particular importância para revelar os processos físico-químicos que podem estar relacionados com a origem da vida. Aminoácidos, como a alanina, devem ter desempenhado um papel crucial neste processo, uma vez que são componentes básicos das proteínas, constituintes essenciais de todos os organismos vivos. Informações sobre a radioresistência deles são essenciais para o desenvolvimento de modelos sobre como as moléculas prebióticas são formadas ou resistem a viagens no Sistema Solar e além. Em particular, a seção de choque de destruição por impacto de elétrons precisa ser conhecida e o processo da radiólise, entendido.

O presente estudo visa determinar a dependência da seção de choque de destruição da alanina por impacto de feixe de elétrons com energias na faixa de 100 eV até 1 keV para alvos com espessura entre 10 nm e 1000 nm. A degradação da amostra pelo feixe de elétrons foi monitorada por espectroscopia no infravermelho (FTIR). Além disso, são apresentadas simulações feitas pelo método Monte Carlo para irradiações na alanina com feixes de elétrons de 250 eV até 5 keV.

Infere-se pelas simulações do programa CASINO que os parâmetros considerados variam em função de $E^{1,7}$.

Resultados experimentais indicam que a seção de choque de destruição efetiva diminui exponencialmente com a espessura da amostra até atingir um nível de saturação. A seção de choque de destruição efetiva aumenta com a energia incidente segundo a lei de potência $E^{1,76}$.

Determinou-se os valores dos *A-values* para as bandas estudadas, através do método de espectroscopia no infravermelho, e são da ordem de $10^{-18} \text{ cm}^2/\text{molec}$.

Encontrou-se um acordo qualitativo moderado entre os resultados da modelagem com os dados experimentais. Conclui-se que ele será sensivelmente melhorado se for acrescentado o processo de *sputtering* à radiólise analisada.

Palavras-chave

Alanina; Radiólise; Feixe de elétrons; FTIR; Simulação Monte Carlo.

Abstract

Seixas, Matheus; F. da Silveira, Enio (Advisor); A. Souza-Corrêa, Jorge (Co-Advisor). **Infrared spectroscopy of alanine radiolysis induced by 100 - 1000 eV electrons**. Rio de Janeiro, 2021. 102p. Dissertação de mestrado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Organic compounds observed in interplanetary space bodies are of particular relevance for revealing the physical-chemical processes that may be related to life's origin. Amino acids, such as alanine, are supposed to have played a crucial role in this process since they are basic components of proteins, essential constituents of all living organisms. Information about their radioresistance is essential for the development of models on how prebiotics molecules are formed or resist travelling in the Solar System and beyond; in particular the destruction cross-section by electron impact needs to be known and the radiolysis process needs to be understood.

The current study aims to determine the dependence of alanine destruction cross-section on electron beam impact with energies in the range of 100 eV - 1 keV for thickness targets range of 10 nm - 1000 nm. The sample's degradation by the electron beam was monitored by infrared spectroscopy (FTIR). Moreover, simulations performed by Monte Carlo method for alanine irradiation with electron beam energies from 250 eV up to 5 keV are presented.

It is inferred by the CASINO simulations, that the considered parameters vary as a function of $E^{1.7}$. Experimental results indicate that the effective destruction cross section decreases exponentially with the sample's thickness until it reaches a saturation level. The effective destruction cross section increases with incident energy according to the power law of $E^{1.76}$.

The bands' A-values were determined by infrared spectroscopy method and are in the order of $10^{-18} \text{ cm}^2/\text{molec}$.

A moderate qualitative agreement was found between modeling results and the experimental data. It is concluded that it will be significantly improved if the sputtering process is added to the analyzed radiolysis.

Keywords

Alanine; Radiolysis; Electron beam; FTIR; Monte Carlo simulation.

Sumário

1	Introdução	17
2	Generalidades sobre alanina e outros aminoácidos	22
2.1	Aminoácidos	22
2.2	Alanina	25
2.2.1	Transição de Salam	28
3	Materiais e Métodos	31
3.1	Procedimento de Deposição de Filmes de Alanina	31
3.2	Aparato Experimental do Processo de Irradiação	33
3.2.1	Sistema de Vácuo	33
3.2.2	Canhão de elétrons	35
3.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	37
3.4	Espectro Vibracional	41
3.5	Processo de Irradiação	44
3.6	Programa CASINO	48
3.7	Processo de Radiólise	51
3.8	Aplicações Astrofísicas: Cálculo de Meia-Vida da Alanina	52
4	Resultados e Discussão	53
4.1	Simulações por CASINO e por CASINO-estendido	53
4.1.1	Modelagem por CASINO	53
4.1.2	CASINO-estendido	61
4.2	Resultados experimentais	69
4.2.1	Identificação de Bandas da Alanina	69
4.2.2	Determinação experimental da força de oscilador da banda (<i>A-value</i>)	70
4.2.3	Seções de choque	71
4.2.4	Cálculo do tempo de meia-vida da alanina	80
5	Conclusões	82
6	Perspectivas	84
A	Modelagem da degradação da alanina por feixe de e^-	85
B	Espectroscopia de Infravermelho	88
B.1	Momento de Dipolo	88
B.2	Transição entre níveis de energia	88
C	CASINO	90
C.1	Fundamentos	90
C.2	Instruções para execução	90
C.3	CASINO-estendido	92
D	Deposição de Alanina em KBr. Instruções	94

E	Manuseio do Canhão de elétrons. Instruções	95
	Referências bibliográficas	98

Lista de figuras

Figura 1.1	Teorias sobre a origem da vida [2].	19
Figura 2.1	Grupos funcionais de um aminoácido [5].	22
Figura 2.2	Molécula quiral: molécula rotacionada não pode ser sobreposta em sua imagem especular [7].	24
Figura 2.3	L- alanina.	24
Figura 2.4	D- alanina.	24
Figura 2.5	Possíveis estruturas de radical de nitróxido [19].	28
Figura 2.6	dependência do calor específico com a temperatura da D- alanina e L- alanina [23].	29
Figura 3.1	KBr em pó depois de ser retirado da estufa.	32
Figura 3.2	KBr se solidifica na forma de pastilha devido à pressão do êmbolo da prensa hidráulica.	32
Figura 3.3	Suporte com as pastilhas.	33
Figura 3.4	Campânula em vácuo.	33
Figura 3.5	(1) controlador da medida da espessura e (2) Medidor <i>Penning</i> . suporte da balança de quartzo envolto por papel de alumínio.	33
Figura 3.6	(a) Cabeça do criostato acoplado à câmara de vácuo e (b) micrômetros x, y e z usados para movimentar o porta-amostra utilizado para irradiações a temperatura ambiente	35
Figura 3.7	(a) Canhão de elétrons utilizado para irradiação [29] e (b) Montagem do canhão de elétrons no flange.	36
Figura 3.8	Esquema de funcionamento do canhão de elétrons.	37
Figura 3.9	Fonte de alimentação do canhão, sendo visualizado o painel de controle digital da fonte.	37
Figura 3.10	(a) banda Lorentziana com o mesmo número de onda que (b), mas com a metade da largura. Figura adaptada de [31].	39
Figura 3.11	Energia potencial de uma molécula diatômica em função do deslocamento atômico para um oscilador harmônico e um oscilador anarmônico [31].	40
Figura 3.12	Espectro eletromagnético [33].	41
Figura 3.13	(a) estiramento simétrico, (b) estiramento assimétrico, (c) torção, (d) deformação, (e) balanço e (f) abano [34].	42
Figura 3.14	(a) Copo de Faraday e (b) Picoamperímetro.	45
Figura 3.15	Espectro de absorbância IR da alanina não irradiada apresentado em função do número de onda [36].	45
Figura 3.16	Esquema de interações elétron-matéria provenientes do impacto de um feixe de elétrons em um espécime [39].	47
Figura 3.17	Probabilidade de transferir energia potencial a uma dada profundidade.	50
Figura 3.18	Probabilidade de parada dos elétrons a uma dada profundidade.	50

Figura 3.19	Distribuição de energia transmitida em uma amostra de 10 nm.	50
Figura 3.20	Energia retroespalhada em uma amostra de 10 nm.	50
Figura 4.1	Distribuição de R_p para várias energias incidentes.	55
Figura 4.2	Comportamento de z_o , w , R_p e z_{stop} em função da energia.	55
Figura 4.3	Distribuição dos coeficientes CL versus $z/\Delta z$ para diversas energias E_o .	55
Figura 4.4	Profundidade da camada onde o feixe depositou mais energia ao variar seu ângulo de incidência. $E_o = 1$ keV.	57
Figura 4.5	Variação da largura da distribuição em função do ângulo de incidência. $E_o = 1$ keV.	57
Figura 4.6	Alcance projetado em função do ângulo de incidência. $E_o = 1$ keV.	57
Figura 4.7	Posição da profundidade máxima de ionização em função do ângulo de incidência. $E_o = 1$ keV.	57
Figura 4.8	Dependência da distribuição dos coeficientes CL em função da espessura do alvo. $E_o = 1$ keV.	59
Figura 4.9	Energia dos elétrons retroespalhados em função do ângulo de incidência. $E_o = 1$ keV.	59
Figura 4.10	Fração dos elétrons retroespalhados em função do ângulo de incidência. Para pequenos ângulos, o comportamento é quase linear com a $\sec(\theta)$. $E_o = 1$ keV.	59
Figura 4.11	Fração dos elétrons retroespalhados em função da energia incidente em uma amostra de 200 nm de espessura. ângulo de incidência 40° em relação à vertical.	59
Figura 4.12	Fração dos elétrons transmitidos em função da espessura do alvo. $E_o=1$ keV.	60
Figura 4.13	Energia média com que os elétrons são transmitidos em função da espessura do alvo. $E_o=1$ keV.	60
Figura 4.14	Distribuições de energia transmitida para as espessuras de 10, 15, 20, 25, 30 e 40 nm.	61
Figura 4.15	Densidade colunar normalizada em função da fluência.	62
Figura 4.16	Coefficiente de catodoluminescência em função da profundidade na escala (a) semi-log (b) log-log.	63
Figura 4.17	Variação da média da seção de choque em função da energia.	64
Figura 4.18	Coefficientes CL para amostras de alanina em função da espessura para um substrato de KBr de (a) 10 nm e (b) 500 nm.	65
Figura 4.19	Evolução, em função da fluência, das densidades colunares parciais. A média dessas densidades (curva em azul) também é apresentada. (a) $E_o = 0,25$ keV, (b) $E_o = 1$ keV e (c) $E_o = 5$ keV. É crucial constatar que essa média varia com a fluência.	67
Figura 4.20	Dependência da densidade colunar da alanina com a espessura para várias fluências. A descontinuidade vista na 1ª camada é um artefato gerado por CASINO: o CL da primeira camada corresponde à meia camada.	68
Figura 4.21	Espectro da alanina não irradiada.	69

- Figura 4.22 Evolução da absorvância em função da densidade colunar por cm^2 . O coeficiente angular (a menos da constante $\ln(10)$) de cada reta determina o valor do *A-value* correspondente à banda estudada. 71
- Figura 4.23 Espectros da DL-alanina de 30 nm à 300 K com corrente de $1 \mu A$, irradiada por elétrons de 1 keV 72
- Figura 4.24 Sequência de espectros da DL-alanina de 120 nm à 300 K, corrente de $1 \mu A$ e com (a) 1 keV (b) 500 eV e (c) 200 eV. Cada espectro corresponde à irradiação pelo tempo indicado na figura. 72
- Figura 4.25 Sequência de espectros da DL-alanina de 86 nm com feixe de 1 keV, corrente de $1 \mu A$, à 300 K. 73
- Figura 4.26 Sequência de espectros da DL-alanina de 250 nm com feixe de 1 keV, corrente de $1 \mu A$, à 300 K. 73
- Figura 4.27 Ajuste da densidade colunar em função da fluência. Amostra normalizada de 30 nm, à 300 K com feixe e corrente de, respectivamente, 1 keV e $1 \mu A$ 74
- Figura 4.28 Densidade colunar em função da fluência. Amostra normalizada de 120 nm, à 300 K com feixe de (a) 1 keV e (b) 500 eV e (c) 200 eV. 74
- Figura 4.29 Densidade colunar em função da fluência. Amostra normalizada de 86 nm com feixe de 1 keV, à 300 K. 75
- Figura 4.30 Densidade colunar em função da fluência. Amostra normalizada de 250 nm com feixe de 1 keV, à 300 K. 75
- Figura 4.31 Comportamento da seção de choque de destruição efetiva média em função da energia incidente. 76
- Figura 4.32 Comportamento da seção de choque de destruição efetiva média em função da espessura da amostra. 76
- Figura 4.33 Decaimento da densidade colunar em função da fluência. Resultado experimental obtido através da absorvância da banda $1355 cm^{-1}$. Amostra irradiada à 300 K (a) Gráfico em escala linear; energia do feixe fixa e amostras com várias espessuras. (b) Gráfico em escala linear; energia do feixe variável e amostras com espessura fixa de 120 nm. (c) e (d), idem anteriores mas gráfico em semi-log. Linhas contínuas são simulações com CASINO- estendido. 78
- Figura 4.34 (a) fluxo de densidade de elétrons [53] e seção transversal de dissociação integrada calculada em função da energia incidente e (b) densidade da taxa de dissociação em função da energia incidente cuja área representa o parâmetro k. Observe que o dano material máximo ocorre na faixa de 30-300 eV. 81
- Figura C.1 Simulação de uma amostra de alanina de 10 nm e incidência normal com energia de 1 keV. 91
- Figura C.2 Passo a passo para obter a distribuição dos coeficientes CL em função de z. 91
- Figura C.3 Distribuição da probabilidade de parada dos elétrons para uma amostra de 1.000 nm sendo irradiada com um feixe de 1 keV. 91

Figura C.4	Fração dos elétrons retroespalhados em uma amostra de alanina de 10 nm sendo irradiada com um feixe de 1 keV e incidência normal.	92
Figura E.1	Válvulas 1, 4 e de entrada de ar.	95
Figura E.2	Válvula preta numerada como 2.	96

Lista de tabelas

Tabela 2.1	Aminoácidos essenciais e não essenciais.	23
Tabela 2.2	Resumo das concentrações médias de aminoácidos corrigidos em branco de serpentina no extrato de água quente hidrolisado com ácido de 6 moles de HCl dos condritos carbonáceos do tipo Cl Orgueil e Ivuna [4].	26
Tabela 3.1	Diferentes níveis de baixa pressão [27], [28].	34
Tabela 3.2	Penetração dos elétrons em alumínio em função da energia.	46
Tabela 4.1	Evolução dos parâmetros extraídos do CASINO em função da energia incidente.	54
Tabela 4.2	Fração dos elétrons retroespalhados e as respectivas energias.	58
Tabela 4.3	Fração dos elétrons transmitidos e suas respectivas energias médias de transmissão.	60
Tabela 4.4	Dependência da seção de choque de destruição média com a energia do feixe incidente.	64
Tabela 4.5	Dados extraídos do CASINO.	65
Tabela 4.6	Densidades colunares do material processado e do não processado, respectivamente, para uma amostra de 1000 nm de espessura, que corresponde a 96 molec/cm^2 .	66
Tabela 4.7	Atribuição das bandas de DL-alanina. δ -deformação; ν -estiramento; ρ -balanço; ν_s -estiramento simétrico; ν_{as} -estiramento assimétrico; n.o- banda sobreposta [52], [30].	70
Tabela 4.8	Intervalo adotado para obter a absorvância integrada.	70
Tabela 4.9	Seção de choque de destruição efetiva da alanina de 30 nm de espessura, para diferentes bandas, obtida com feixe de elétrons incidente de 1 keV e corrente de $1 \mu A$ à temperatura ambiente.	75
Tabela 4.10	Seção de choque de destruição efetiva da alanina de 120 nm de espessura, para diferentes bandas. Irradiações de 1 keV e corrente de $1 \mu A$ a temperatura ambiente.	75
Tabela 4.11	Seção de choque de destruição efetiva da alanina de 86 nm de espessura, para diferentes bandas, obtida com feixe de elétrons incidente de 1 keV e corrente de $1 \mu A$ a temperatura ambiente.	76
Tabela 4.12	Seção de choque de destruição efetiva da alanina de 250 nm de espessura, para diferentes bandas, obtida com feixe de elétrons incidente de 1 keV e corrente de $1 \mu A$ a temperatura ambiente.	76
Tabela E.1	Parâmetros iniciais.	96

*"Se procurar bem você acaba encontrando.
Não a explicação (duvidosa) da vida,
Mas a poesia (inexplicável) da vida."*

Carlos Drummond de Andrade, *Corpo*.

Lista de Abreviaturas

Gy – Gray

ppb – partes por bilhão

HCl – ácido clorídrico

HCN – cianeto de hidrogênio

KBr – brometo de potássio

FTIR – espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

ALA – alanina

HV – alto vácuo

D – dextrógero

L – levógero

UHV – ultra-alto vácuo

Ta – tântalo

V – volts

E_A – campo elétrico de aceleração

V_{EE} – tensão de aceleração

E_G – campo elétrico gerado pelo *GRID*

V_{grid} – tensão aplicada ao eletrodo pelo *GRID*

F – fluência

n – número de elétrons

A – área

i – corrente elétrica

t – tempo

e – carga elétrica do elétron

abs – absorvância

CASINO – Monte Carlo Simulation of electron trajectory in solids

E_o – energia de incidência do feixe de elétrons

R_p – alcance projetado

W_{R_p} – largura da gaussiana no ajuste do alcance projetado

z_o – profundidade onde ocorre a deposição máxima de energia

z_{stop} – profundidade máxima de ionização

N – densidade colunar

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

SW – *Solar Wind*

1

Introdução

A busca pela compreensão sobre como foi desencadeado o processo que originou o universo atual tem gerado diversas teorias. Dentre elas, a mais aceita até hoje é a teoria anunciada em 1948 (embora, tenha sido proposta em 1920) chamada de teoria do *Big Bang* que, baseando-se em partes na Relatividade Geral do físico alemão Albert Einstein e nos estudos de Edwin Hubble [1] e Milton Humason, astrônomos que demonstraram que o universo não é estático. Pelo contrário, está em constante expansão. Fazendo os ponteiros do relógio voltarem no tempo, é possível concluir que, no início, toda a energia do Universo estava contida em um pequeno volume. Devido a esta expansão, hoje, as galáxias continuam se afastando entre si cada vez mais após a explosão inicial de matéria. Entretanto, tal teoria não explica a origem da vida e, apesar dela ser aceita por cientistas, muito ainda se questiona, debate-se e se pesquisa sobre o assunto.

Se a teoria da Relatividade explica corretamente a interação entre galáxias, mais informação é necessária para explicar a origem da vida e dos seres vivos. Para contribuir no entendimento dessa questão, duas outras teorias surgiram: a abiogênese, também chamada de geração espontânea, e a biogênese. A primeira, apesar de não ser mais cientificamente aceita, perdurou até o século XIX e foi defendida por muitos intelectuais como Platão, Copérnico e até Galileu. Essa teoria defendia que a vida podia se originar a partir de matéria não viva em estado de putrefação. Dessa maneira, antes de 1800, quando ainda não se tinha o conhecimento da existência de células, esta teoria imperou para a explicação de certos fenômenos. A teoria da biogênese, por sua vez, veio para contrapor a crença de que uma matéria bruta (como um pedaço de carne) seria capaz de originar seres vivos (moscas). De fato, dois cientistas, um italiano chamado Redi e outro francês chamado Pasteur, apresentaram evidências irrefutáveis de que os seres vivos surgiam a partir de uma vida pré-existente. E mais do que isso, uma vida surge somente a partir de outra da mesma espécie. Pasteur, em seu conhecido experimento, coloca um líquido nutritivo em um frasco de pescoço longo para, em seguida, aquecê-lo e esterilizá-lo. Um tempo depois, observa-se que o líquido permanece livre de micro-organismos e quando o frasco é quebrado, contaminações são identificadas no caldo. Tais

experimentos que corroboraram a teoria da biogênese foram um marco na história da ciência e acelerou o entendimento humano sobre a origem da vida. Contudo, ainda falha em explicar como a primeira vida surgiu. Em particular, não diz se a mesma é endógena, ou seja, originou-se no planeta Terra ou advém do meio externo e, por essa razão, é exógena.

Outra teoria que visa explicar a origem da vida é a Panspermia. Essa hipótese tem como proposta que a vida existe em todo o universo, que talvez ela não tenha começado na Terra e que os seres vivos que podem sobreviver aos efeitos do espaço tal qual o urso-d'água (animal microscópico mais resistente do mundo, segundo a BBC) que viajaria dormente nos destroços por um longo período de tempo antes desse colidir, aleatoriamente, com outros planetas ou misturar-se com discos protoplanetários de outros sistemas estelares. Dessa maneira, a partir de cometas e chuvas de meteoros na Terra, alguma célula viva contida nesses objetos fecundaria nosso planeta. Embora essa ideia tenha sua primeira aparição antes de Cristo, ela foi aperfeiçoada apenas no século XIX e o físico e médico alemão Hermann Von Helmholtz contribuiu para o aprimoramento da teoria. A Panspermia afirma que seres vivos, precursores de vida ou vírus viajam longas distâncias no espaço, suportando os efeitos de radiação e das baixíssimas temperaturas; a teoria, contudo, não é capaz de explicar perfeitamente como isso é possível.

Como se pode perceber, há algumas teorias sobre a origem da vida na Terra e em outros planetas habitáveis. As teorias mais atuais buscam por alguns ingredientes fundamentais para que exista vida orgânica, são eles: i) a química complexa do carbono, posto que é o único elemento químico (além do silício) capaz de formar cadeias complexas com outras espécies atômicas, causando, assim, uma diversidade eletrônica e energética; ii) a água como meio solvente, porque quase todos os cientistas acreditam que é preciso um meio líquido para manter a complexidade química da vida estável de forma que meios sólidos ou gasosos não seriam suficientes; iii) e energia (por exemplo, a energia solar, que é uma energia termonuclear, é transformada em energia térmica e ao irradiar os planetas, serve como fonte de energia).

Um conjunto de ideias pode ser encontrado resumidamente na Figura (1.1).

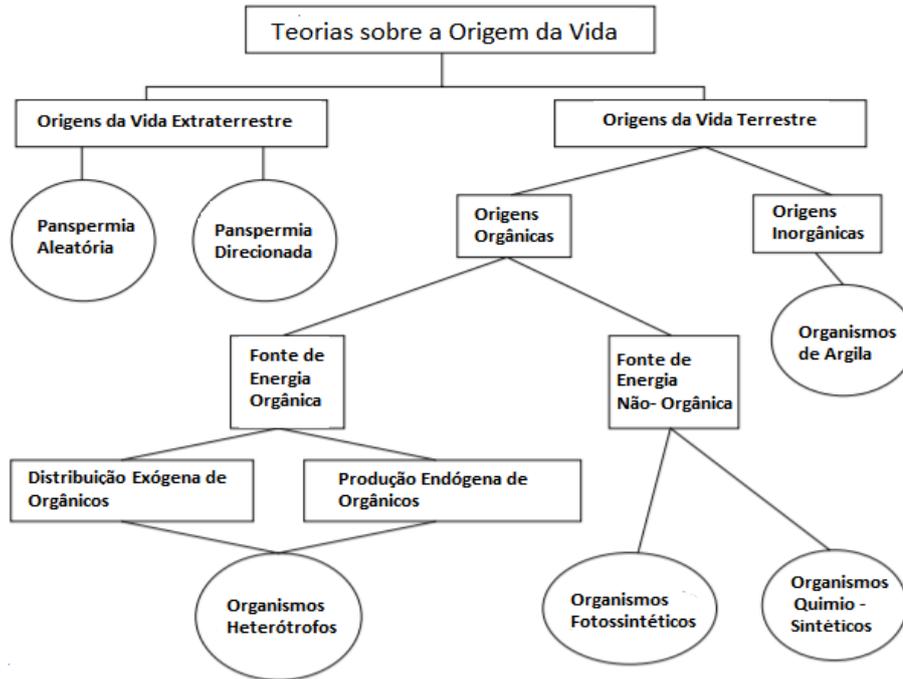


Figura 1.1: Teorias sobre a origem da vida [2].

A descoberta de planetas extra-solares (ou exoplanetas) com uma zona habitável (região ao redor de uma estrela capaz de manter água líquida na superfície de um planeta) sugere que as condições certas de equilíbrio de energia e inventário molecular poderiam produzir vida espontaneamente. A Equação (1-1) governa a maneira como um planeta recebe energia, termaliza-a e a reemite para o espaço até entrar em equilíbrio [3].

$$(1 - a)S_{eff} = 4\sigma T_b^4 \quad (1-1)$$

em que a é o albedo, ou seja, a refletividade de radiação de um corpo celeste. S_{eff} é o fluxo de radiação solar recebida, σ é a constante de Stefan-Boltzmann e T_b^4 é a temperatura de equilíbrio do planeta à quarta potência. Como o planeta recebe energia em um disco de área πr^2 e distribui tal energia por toda sua superfície $4\pi r^2$, os fatores πr^2 se cancelam e é evidente porque a constante de Stefan-Boltzmann fica multiplicada por 4.

A ideia de um planeta prebiótico capaz de sustentar a vida deve ser onipresente. A tentação, no entanto, é presumir que o que se vê hoje tem uma linhagem direta com a Terra prebiótica ou qualquer planeta e este não pode ser o caso. Eventos de extinção em massa estão no registro fóssil na Terra em grande quantidade, não menos do que é o famoso impacto de meteorito que dizimou os dinossauros [2].

A produção endógena de moléculas orgânicas da atmosfera requer um conheci-

mento das fontes de energia presentes nela. Entretanto, a maior energia disponível na atmosfera é a radiação solar, que teria sido emitida, majoritariamente, em comprimentos de onda menores que 300 nm. Devido a esse fato, a fotólise seria possível em grande parte das altitudes, culminando em radicais e moléculas em estados eletrônicos excitados. Esses radicais altamente reativos formariam uma complexa rede de reações químicas em qualquer lugar da pré-biosfera [2]. A segunda fonte de energia na atmosfera seria provida da eletricidade gerada a partir de descargas elétricas (como relâmpagos) e outra fonte significativa de energia seria proveniente de atividades vulcânicas. Os relâmpagos fazem com que a temperatura do ar ao redor deles atinja valores muito elevados, fazendo com que a agitação térmica molecular supere a energia de ligação que mantém os elétrons em torno do núcleo atômico, gerando, assim, um plasma e produzindo um coquetel de moléculas que poderiam iniciar a síntese prebiótica.

Miller [2] realizou os primeiros experimentos de síntese prebiótica simulando relâmpagos, que produziram muitos blocos de construção prebióticos, incluindo aminoácidos. Descargas elétricas atravessaram uma atmosfera primordial que continha CH_4 , NH_3 , H_2O e H_2 . O resultado foi uma grande produção de aminoácidos. Em especial, a concentração da alanina foi de 1,7% [2].

Modelos astrofísicos procuram descrever como as moléculas orgânicas são afetadas e destruídas por partículas do vento solar. Entretanto, como é difícil realizar este estudo no contexto espacial, o presente trabalho tem como objetivo contribuir para este entendimento, seja experimentalmente, seja através de simulações teóricas, especificamente verificando-se o papel dos elétrons do vento solar.

Aminoácidos devem ter tido um papel crucial no processo químico que desencadeou a vida. Em particular, moléculas de alanina foram detectadas em meteoritos como o Murchison, Orgueil e Ivuna apresentando 157 partes por bilhão de L-alanina [4]. Componentes básicos das proteínas, os aminoácidos são essenciais constituintes de todos os organismos vivos. Para se propor modelos sobre como as moléculas prebióticas são formadas ou são capazes de sobreviver a viagens no Sistema Solar e no meio interestelar, as seções de choque de destruição por impacto de elétrons, de íons e de fótons, precisam ser conhecidas. Contudo, o presente trabalho irá focar na ação dos elétrons com energias entre 100 eV e 1,0 keV.

Nessa direção, no capítulo 2 é apresentado um breve resumo sobre a constituição dos aminoácidos. Em seguida, aborda-se uma visão mais estrita sobre a alanina explicando porque ela é importante no âmbito da astrobiologia.

Já no capítulo 3 fala-se sobre o método de preparação da amostra. Este capítulo também aborda a espectroscopia de infravermelho por transformada de

Fourier (FTIR), por fim, mostra como o código de CASINO contribui para o estudo desenvolvido.

No capítulo 4 discute-se os resultados obtidos a partir da irradiação da alanina por elétrons via modelagem por Monte Carlo e os compara com os resultados experimentais. Uma breve discussão é feita a respeito. Uma aplicação astrofísica do estudo feito é o cálculo de meia-vida da alanina no meio interplanetário, o qual também é apresentado no Capítulo 4.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho realizado. Por fim, indicações de algumas perspectivas do assunto abordado são apresentadas no Capítulo 6.

2

Generalidades sobre alanina e outros aminoácidos

2.1

Aminoácidos

Os aminoácidos (aa) são, fundamentalmente, formados por quatro elementos químicos e conectados entre si em uma configuração particular; são eles: carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O) e nitrogênio (N). Os aminoácidos são caracterizados pelo grupo amino primário ($-NH_2$) e o grupo carboxílico ($-COOH$) ligados a um carbono- α , que por sua vez está ligado a um hidrogênio (-H) e a um radical (-R) (Figura (2.1)). Uma cadeia de aminoácidos é constituída por ligações peptídicas, formando as proteínas.

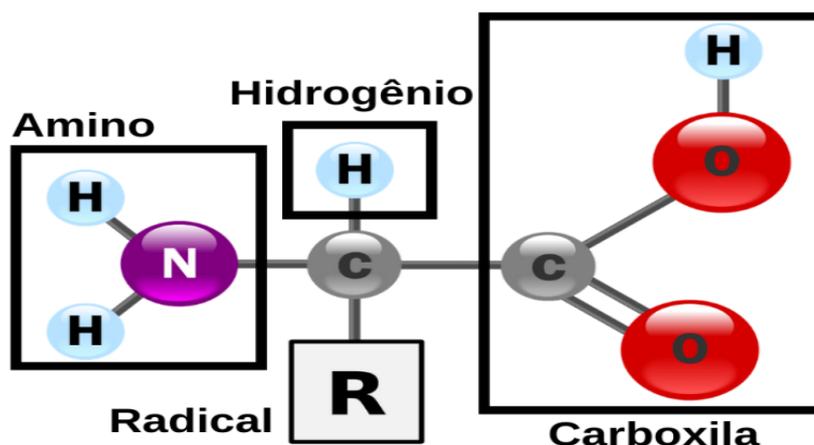


Figura 2.1: Grupos funcionais de um aminoácido [5].

Na natureza já foram descobertos mais de 700 aa e a maioria se apresenta sob a forma α -aminoácido (tem os grupos funcionais carboxila e amino ligados ao mesmo carbono). Contudo, apenas 20 aa (ditos aminoácidos-padrão) encontram-se em células vivas e são os responsáveis por formar blocos de peptídeos ou proteínas com relevância biológica [6]. Aminoácidos são classificados como essenciais ou não essenciais. Os essenciais são necessários para a construção de tecidos, músculos, alguns hormônios e enzimas, mas não são gerados nos organismos vivos. Já os não essenciais são aqueles que

o organismo consegue sintetizar como, por exemplo, a alanina. A Tabela (2.1) exemplifica aminoácidos essenciais e não essenciais.

Tabela 2.1: Aminoácidos essenciais e não essenciais.

essenciais	não essenciais
Fenilalanina	Alanina
Leucina	Arginina
Metionina	Glicina
Treonina	Serina
Valina	Cisteína

Apenas nove aminoácidos-padrão são considerados como tipo essencial, o que significa que não podem ser produzidos pelo próprio organismo e, portanto, devem ser ingeridos na alimentação [6].

O tipo de aminoácido é determinado pela cadeia alifática ou cíclica associada ao radical $-R$. A alanina ($C_3H_7NO_2$) é formada quando $-R$ é representado pelo radical metil ($-CH_3$). Em geral, os aminoácidos têm propriedades quirais, exceto a glicina ($C_2H_5NO_2$), que é o aminoácido mais leve e simples.

Os aminoácidos apresentam algumas características em comum: são incolores que se fundem entre 100° e 200° , em pressão ambiente. A maioria apresenta sabor adocicado, alguns são insípidos e outros, amargos. São insolúveis em solventes orgânicos e em soluções aquosas apresentam alto momento dipolar. Os aminoácidos possuem algumas classificações e a mais simples é no que se refere à sua quiralidade (Figura (2.2)). O conceito de quiralidade é associado ao átomo ligado a quatro grupos substituintes diferentes formando uma simetria tetraédrica. Uma molécula apresentar quiralidade significa que a mesma rotacionada e sua imagem original especular não se sobrepõem, tal qual as mãos direita e esquerda. Moléculas quirais apresentam atividade óptica de tal forma que giram o plano da luz polarizada que as atravessam. Quando giram o plano para a direita são chamadas de dextrógiras (d) e quando para a esquerda, de levógiras (l). Existe ainda uma possibilidade da molécula possuir concentrações iguais tanto de d quanto de l e não produzir o giro no plano. Isto acontece em misturas racêmicas. Quando uma molécula é classificada como aquiral, sua imagem original e sua especular se sobrepõem e não são opticamente ativas.

Além disso, uma nomenclatura especial foi desenvolvida para especificar a configuração absoluta dos quatro grupos substituintes de átomos de carbono assimétricos. As configurações absolutas de açúcares simples e aminoácidos são especificadas pelo sistema D, L com base na configuração absoluta do gliceraldeído de açúcar de três carbonos (uma convenção proposta por Emil Fischer em 1891 [7]). Historicamente, as designações L e D semelhantes foram

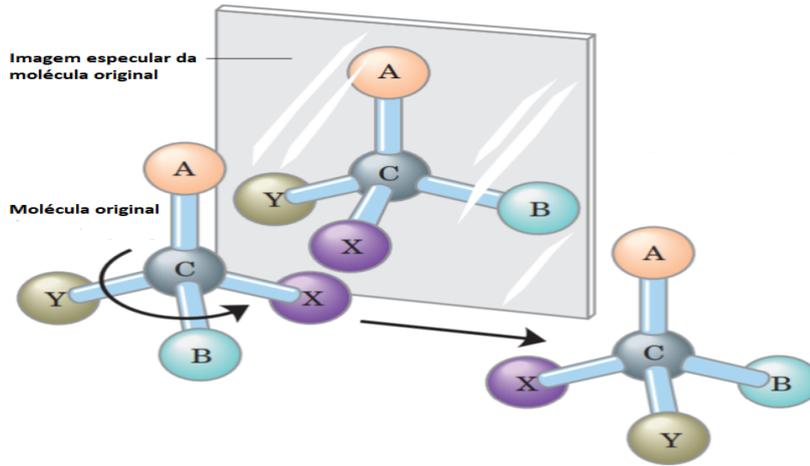


Figura 2.2: Molécula quiral: molécula rotacionada não pode ser sobreposta em sua imagem especular [7].

usadas para levógiro e dextrógiro. No entanto, nem todos os L-aminoácidos são levógiros porque L (Figura 2.3) e D (Figura 2.4) referem-se apenas à configuração absoluta dos quatro substituintes em torno do carbono quiral, não às propriedades óticas da molécula [7].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1921385/CA

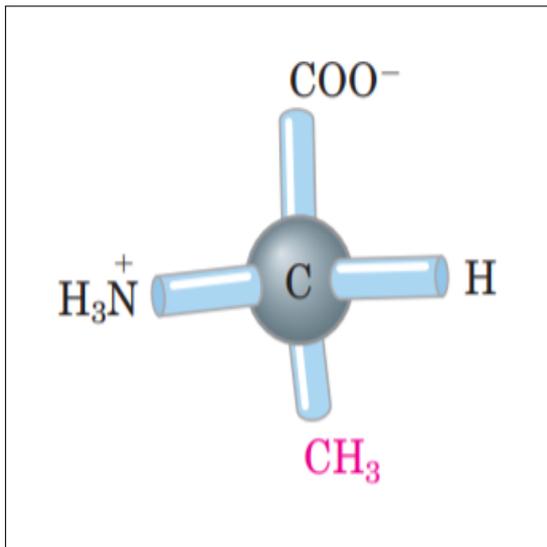


Figura 2.3: L- alanina.

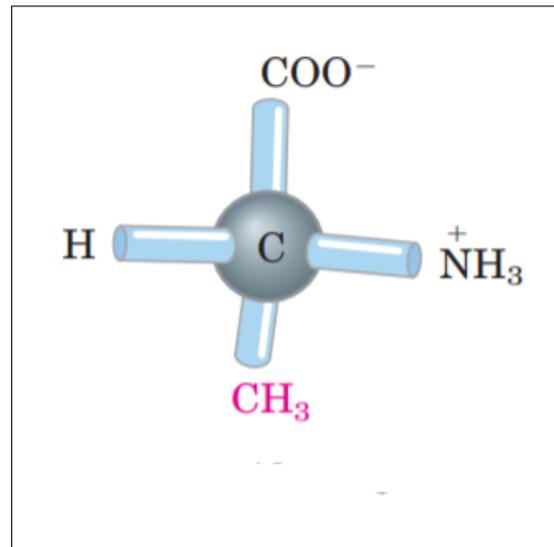


Figura 2.4: D- alanina.

Embora os aminoácidos sintetizados por processos não biológicos sejam misturas dos dois enantiômeros **L** e **D**, a vida como se conhece faz uso da homociralidade e os L-aminoácidos dominam em praticamente 100% dos casos [8], [9].

Outra maneira de classificar os aminoácidos é pelo radical **R**. O conhecimento das propriedades químicas dos aminoácidos é fundamental para a compreensão da bioquímica. Um grupo é o dos hidrofílicos carregados positivamente. [7]

Um aminoácido também pode ser classificado como um α - ou β - aminoácido dependendo se os grupos funcionais carboxila e amina estão ligados a um mesmo átomo de carbono. Quando esta condição se verifica, é chamado de α -aminoácido.

2.2 Alanina

Aminoácidos tanto em solução ou no estado cristalino podem ocorrer como *zwitterions* ou como forma zwitteriônica, isto é, possui cargas opostas em diferentes átomos o que resulta em ser eletricamente neutro e ter um momento dipolar. No estado gasoso ou isolado em uma matriz de gás nobre em baixa temperatura, aminoácidos continuam neutros, tendo momento dipolar muito menor e são muito mais estáveis [10]. Além disso, as formas zwitteriônicas e não zwitteriônicas de aminoácidos mostram diferenças marcantes em relação às suas geometrias e estruturas eletrônicas, e isso reflete diretamente em seus espectros vibracionais.

A alanina (ALA) foi um dos primeiros aminoácidos neutros a ser estudado em fase gasosa por conta do seu espectro rotacional [11]. Um dos primeiros estudos da alanina no estado sólido revelaram uma forma zwitteriônica [11] e ela apresenta, também, uma forma cristalina quando neste estado.

A alanina é importante para astrobiologia, tendo em vista que estruturas como a própria ALA (ou afins) foram encontradas no espaço e isso favorece as teorias que afirmam que blocos formadores de vida se originaram no espaço devido a diversas interações químicas e físicas, como a radiólise, e chegaram ao solo terrestre através de meteoritos [12].

A β -alanina, entre outros aminoácidos, foi encontrada em abundância em dois meteoritos condritos carbonáceos conhecidos como Orgueil e Ivuna [13]. A concentração desta varia entre 600 e 2000 ppb. Foi detectada também, em menor concentração, a α -alanina na ordem de 200 ppb e a presença de mistura racêmica (possui proporções iguais da forma d e l) da alanina sugere que ela tem origem extraterrestre [13].

Condritos carbonáceos representam alguns dos meteoritos mais primitivos no sistema solar, e o mais conhecido é o Orgueil, que é do tipo CI (Condrito tipo meteorito de Ivuna) condrito carbonáceo. O mesmo foi encontrado na França quando caiu em maio de 1864. Por isso, cogitou-se na possibilidade da vida na

Terra ter começado de substâncias vindas do espaço [13].

A partir da análise que consiste em separar vários componentes de uma mistura de substâncias para identificá-los ou quantificá-los, foi encontrado que o extrato de água quente de Orgueil, hidrolisado com ácido de 6 moles de HCl, continha (2052 ± 311) ppb de β -alanina [13]. Outros valores das análises estão dispostos na Tabela (2.2), onde os valores são relatados em partes por bilhão (ppb) em relação à amostra geral.

Tabela 2.2: Resumo das concentrações médias de aminoácidos corrigidos em branco de serpentina no extrato de água quente hidrolisado com ácido de 6 moles de HCl dos condritos carbonáceos do tipo CI Orgueil e Ivuna [4].

tipo	Orgueil	Ivuna
D- Ala	$69,9 \pm 9$	82 ± 22
L- Ala	$69,9 \pm 9$	157 ± 14

A presença de uma mistura racêmica da alanina no meteorito Orgueil indica, por um lado, um provável início de vida no meio extraterrestre, por outro lado, uma origem abiótica, ou seja, não foi formado por organismos vivos. Tal conclusão é consistente com estudos anteriores de aminoácidos neste meteorito, como mostram Kvenvolden *et al.* [14]. Outro estudo conduzido por Iglesias-Groth *et al.* [15] defende que além dos aminoácidos terem sido formados no meio interestelar, eles foram formados em um meio que apresentava excesso enantiomérico (medida de quão pura uma substância é) e, em seguida, foram incorporados em cometas e asteróides durante a formação do Sistema Solar.

Muito se cogita sobre a origem da β -alanina em CI condritos porque nenhum β -aminoácido é produzido via Síntese de Strecker. A síntese de aminoácidos de Strecker é um método para a síntese de aminoácidos pela reação de um aldeído com cloreto de amônia na presença de cianeto de potássio. A reação de condensação produz uma α -amino-nitrila, que é em seguida hidrolisada para dar o aminoácido desejado. Logo, tais elementos devem ser produzidos por uma outra via sintética.

As reações de polimerização de HCN podem prosseguir ao longo de uma ampla gama de temperaturas para produzir glicina e menores rendimentos de alanina. Nenhuma quantidade significativa de qualquer outro aminoácido é produzida a partir da polimerização de HCN [13].

Ehrenfreund *et at.* [13] calculam a razão glicina/alanina (GLY/ALA) no me-

teorito Orgueil e encontram como resultado 5, 1; enquanto em Ivuna tal razão é 2, 6. Isso indica que ambos os aminoácidos podem ter sido produzidos pela polimerização de HCN se o corpo parental CI foi esquentado até elevadas temperaturas.

A mistura de aminoácidos simples encontrada em condritos carbonáceos do tipo CI é interessante no sentido de que geralmente acredita-se que uma grande variedade de aminoácidos é necessária para a origem da vida. Não obstante, entre os candidatos para o primeiro material genético está o ácido nucleico peptídico.

Pelo fato da estrutura do ácido nucleico do peptídeo e da estrutura dos aminoácidos aquirais, como a glicina e a β -alanina, terem sido, possivelmente, trazidos por condritos carbonáceos do tipo CI à Terra primitiva, acredita-se que estes sejam os únicos aminoácidos necessários para a origem da vida [16]. Muito do nosso conhecimento atual da matéria orgânica meteorítica veio através de investigações do condrito carbonáceo de Murchison, de aproximadamente 100 kg e que caiu na Austrália em 1969 [17]. Os aminoácidos foram a primeira classe ¹ de compostos, geralmente associados à vida, que foi identificada de forma inequívoca e quantificada no meteorito. Entre eles, a alanina [17].

Os aminoácidos meteoríticos podem ser divididos principalmente em dois tipos: monoaminoácidos alcanóicos, como a própria alanina, e monoaminoácidos alcandióicos. Uma das características moleculares de cada tipo de composto é que eles exibem uma diversidade estrutural completa, o que significa que todas as formas isoméricas de um determinado aminoácido estão presentes no meteorito.

Alguns trabalhos se dedicaram a estudar a radiólise da alanina empregando a técnica ESR, da sigla em inglês *Electron Spin Resonance*. Koizumi *et al.* [18] estudou a formação de radicais na α -alanina sólida irradiada com íons pesados e constatou que o rendimento dos radicais (número de radicais formados por íon incidente) é constante quando abaixo da fluência crítica que varia de elemento para elemento. Por exemplo, para os íons de argônio este valor é, aproximadamente, 10^{10} íons cm^{-2} e para os íons de carbono, 10^{11} íons cm^{-2} . Para valores de fluência acima da fluência crítica este rendimento diminui.

Raffi *et al.* [19] desenvolveram um estudo para melhor entender o caráter complexo da alanina irradiada e para isso utilizaram o método de *spin trapping* que é um técnica analítica que serve para a detecção e identificação de radicais livres de curta duração através do uso da espectroscopia de ressonância para-

¹Algumas das classes citadas pelo autor são: aminoácidos, ácidos carboxílicos e hidroxíácidos

magnética eletrônica. Este trabalho provou que uma linha no espectro ESR da alanina sólida irradiada pode ser atribuída a mais de um radical: o A1 (Figura 2.5) e o A3 (Figura 2.5). Mesmo que seja produzido em uma proporção muito fraca, em torno de 3%.

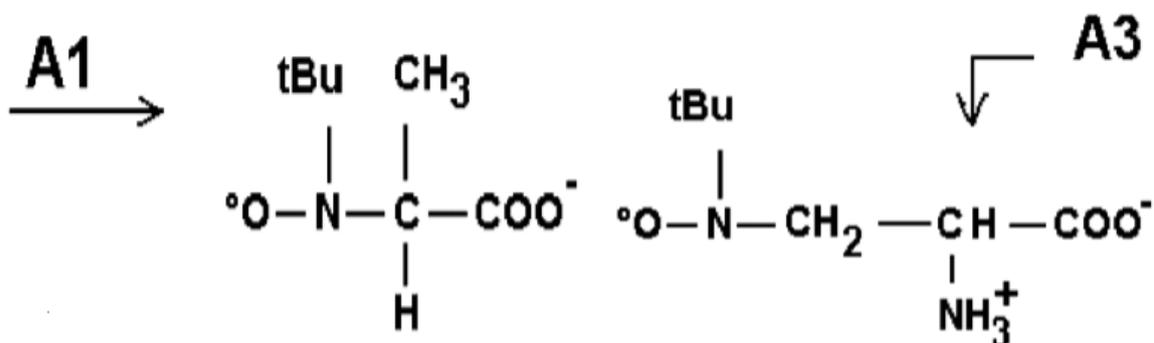


Figura 2.5: Possíveis estruturas de radical de nitróxido [19].

O estudo da radiólise da alanina possui alguns casos práticos como, por exemplo, a determinação da meia-vida da ALA [20] no espaço cósmico, onde grãos e asteroides ficam expostos diretamente à elétrons vindos dos ventos solares. Outras aplicações são diagnósticos com raios-X e radioterapia que geram elétrons secundários dentro do corpo humano [21].

Todavia, existem poucos resultados na literatura sobre a radiólise da alanina com elétrons na faixa de energia de 100 eV até 1 keV. E este trabalho tem como objetivo contribuir para este campo de estudo.

2.2.1

Transição de Salam

Abdus Salam foi o físico que ganhou o Prêmio Nobel em 1979 por contribuições à teoria unificada das interações fracas e também à previsão das correntes neutras fracas.

Sabe-se que L-aminoácidos são os únicos em organismos vivos que conhecemos. E por mais curiosidade que esse fato tenha despertado em vários cientistas, ainda não é possível explicá-lo. Entretanto, há algumas hipóteses para justificar tal acontecimento e as mesmas seguem, basicamente, duas direções: a) a homquiralidade é a consequência de um processo de acaso ou b) é induzida por uma força física assimétrica.

O condensado de Bose-Einstein é um estado da matéria bosônica que, resfriada até temperaturas próximas ao zero absoluto, faz com que os átomos condensem no estado quântico mais baixo acessível. Salam [22] acreditava que esse condensado fosse uma nova abordagem para se obter a homquiralidade. Sua teoria tenta explicar a partir de uma possível transição de fase, nos

aminoácidos, agora chamada de transição de Salam. Ele propôs que fenômenos de cooperação da mecânica quântica e condensação dão origem a uma transição de fase de segunda ordem (em que não ocorre liberação ou absorção de calor). Baseado nas teorias BCS e de gauge, bem como no mecanismo de Higgs, ele calculou a temperatura crítica para que esta transição de fase ocorresse. Uma forma crucial para a temperatura de transição T_c envolve quebra de simetria dinâmica. A partir da teoria de Ginzburg-Landau que pode levar a previsões quanto a classificação do tipo de supercondutor, a temperatura T_c foi determinada através da Equação (2-1)

$$T_c = \frac{\langle \phi \rangle}{10^3} e^{-2/g_{eff}\sigma(1-4\text{sen}^2(\theta))} \cong 250 \text{ K} \quad (2-1)$$

em que ϕ é um campo escalar complexo de Higgs, g_{eff} é a constante de acoplamento atrativa entre elétrons de spin *up* e *down*, θ é o ângulo de Weinberg. Este é um parâmetro das interações eletro-fracas que representa o ângulo em que a quebra espontânea de simetria faz girar o plano original dos bósons e σ é a densidade de estados.

Salam previu que a transição de fase pudesse transformar a D-alanina para L-alanina conforme ocorre a quebra da ligação C_α -H, o átomo de hidrogênio se comportaria como se fosse um supercondutor (Figura 2.6).

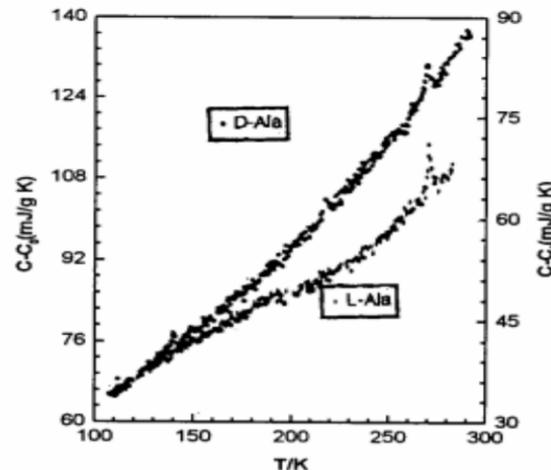


Figura 2.6: dependência do calor específico com a temperatura da D- alanina e L- alanina [23].

Uma melhor maneira de buscar evidências que corroborem o fenômeno observado na Figura (2.6) é baixar a temperatura da DL-alanina, D-alanina e L-alanina cristalinas enquanto monitora-se a atividade ótica quando uma luz polarizada ilumina o aminoácido. Se o vetor de polarização for rotacionado, isso significa que houve transição de fase. Um segundo procedimento, que tal-

vez leve à confirmação da teoria, seria medir diferenças no calor específico e averiguar possíveis anomalias. Um outro caminho é aplicar um campo magnético externo e verificar se há a expulsão desse campo do interior do material. Esse fenômeno é chamado de efeito Meissner e a partir dele calcula-se a temperatura crítica [23].

Fan *et al.* [23] verificaram que o calor específico a pressão constante, c_p , da D-alanina é maior do que o da L-alanina. Em todos os casos, o enantiômero biologicamente dominante apresenta menor energia e o valor de calor específico reflete esse fato. Eles constataram, também, a existência de uma transição de fase em torno de 250 K nos cristais de alanina e que os cristais D-, L- e DL-alanina apresentam comportamentos diferentes de transição.

Enquanto a transição de fase foi verificada, Figureau *et al.* [24] conduziram uma série de experimentos para testar a validade das previsões de Salam. Eles não observaram mudança alguma na rotação ótica após a exposição DL-cistina racêmica e L-cistina a temperaturas variando de 77 K a 0,6 K, portanto, relataram falha na validação das transições de fase induzidas por PVED (*Parity-violating energy difference*) previstas por Salam.

Fan *et al.* [23] afirmam que uma melhor definição da transição de fase de Salam seria: uma transição de fase em que d- e l- enantiômeros exibem comportamento de transição diferentes.

Embora a explicação da homoquiralidade somente via transição de fase não tenha sido comprovada, constatou-se que o efeito da violação de paridade na interação fraca gera diferentes enantiômeros.

Fan *et al.* [23] propõem uma boa maneira de compreender a evolução química da homoquiralidade: inicialmente, D- e L- existem nas mesmas proporções e, devido às correntes neutras fracas, uma pequena diferença entre os enantiômeros é induzida pela PVED. Em seguida, a transição de Salam aumenta a diferença de energia. Portanto, faz com que a quantidade de enantiômeros seja diferente. Após uma dinâmica de desequilíbrio, a matéria orgânica se torna homoquiral apenas no enantiômero L-.

Como a alanina, objeto de estudo do presente trabalho, é quiral, talvez seja possível observar a detecção na mudança de um enantiômero para outro. Contudo, tal verificação não foi aqui feita.

3

3.1 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão abordados os procedimentos para a preparação das amostras, detalhes da câmara de análise equipada com um canhão de elétrons e um espectrômetro no infravermelho FTIR.

3.1

3.1.1 Procedimento de Deposição de Filmes de Alanina

É de uso comum a pastilha de KBr como substrato pelo fato de ser de fácil obtenção, mas, principalmente, por possuir uma taxa de transmitância muito elevada na região do infravermelho (IR) [25]. Tal fato impede que haja bandas desse composto sobrepostas às bandas de alanina. O KBr em pó foi adquirido da empresa ISOFAR com pureza da ordem de 99%.

Para a preparação da pastilha, o KBr em pó foi mantido na estufa (Nova Ética, modelo NE-12083) a 200°C durante 2 horas. Isto foi necessário devido ao fato do KBr ser higroscópico. Caso o procedimento descrito não fosse realizado, as bandas vibracionais da água iriam se sobrepor, majoritariamente, às bandas de 3400 e 1650 cm^{-1} da alanina e comprometer análises feitas *a posteriori*. Assim que retirado da estufa (Figura 3.1), o pó de KBr foi compactado em um pastilhador com auxílio de uma prensa (Figura 3.2) para que ficasse homogêneo e assumisse a forma de uma pastilha de 1 mm de espessura, aproximadamente, e de 13 mm de diâmetro. E este processo de produção de pastilhas foi repetido tantas vezes quanto necessário.

O aminoácido em pó DL-alanina utilizado para o estudo foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich, com pureza > 99%. Filmes foram depositados em vácuo sobre substrato de KBr para análise por espectroscopia infravermelha.



Figura 3.1: KBr em pó depois de ser retirado da estufa.

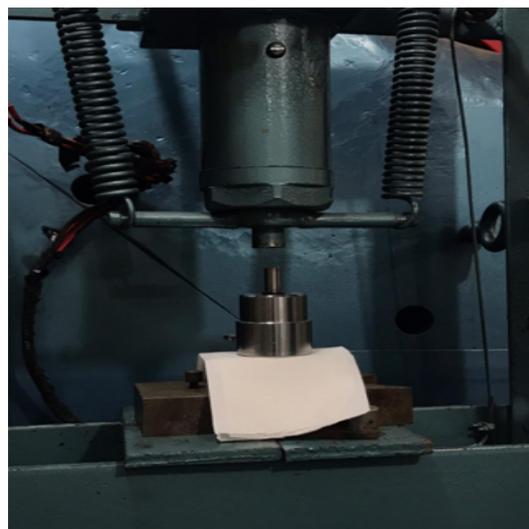


Figura 3.2: KBr se solidifica na forma de pastilha devido à pressão do êmbolo da prensa hidráulica.

Para realizar a deposição foi utilizado um evaporador térmico da Edwards (os substratos foram dispostos como mostra a Figura 3.3). A Figura (3.4) apresenta todo o sistema coberto com a campânula, já sob vácuo para o procedimento de deposição dos filmes de alanina nos substratos de KBr. Uma barqueta de molibidênio contendo a alanina em pó, fica a 10 cm do substrato de KBr, o qual é alocado em um porta-amostra metálico monitorada por um medidor de pressão Penninig (ver Figuras 3.3 e 3.5). A tensão aplicada aos contatos da barqueta é feita a partir de um transformador, gerando uma corrente secundária de ≈ 30 A que, por efeito Joule, aquece a barqueta dando início ao processo de sublimação da alanina. Este procedimento deve ser feito sob vácuo quando a pressão média é cerca de 2×10^{-6} torr.

Uma micro-balança de quartzo é responsável por mensurar a espessura do filme depositado a qual é conectada a um controlador FTM6. Quando a espessura acusada no controlador for próxima a desejada, zera-se a corrente elétrica que atravessa a barqueta pois ainda haverá sublimação por alguns instantes devido à inércia térmica. Dessa maneira, a espessura será próxima do valor pretendido. E para realizar tal passo, basta inserir no controlador de espessura FTM6 (Figura 3.5) a densidade da alanina de $1,42 \text{ g/cm}^3$ [26] e anotar a frequência de vibração do quartzo inicial, pois ao fim do processo a frequência será maior devido ao depósito de alanina no sensor de quartzo ao longo do processo de deposição. Com base nesta variação de frequência, o controlador do sistema informa ao usuário a espessura depositada no substrato.

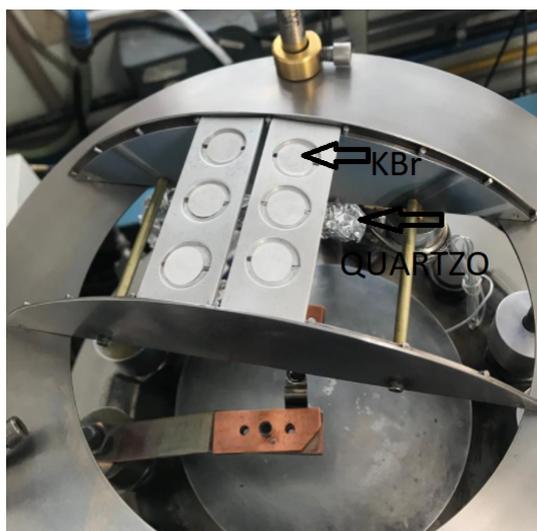


Figura 3.3: Suporte com as pastilhas.



Figura 3.4: Campânula em vácuo.



Figura 3.5: (1) controlador da medida da espessura e (2) Medidor *Penning*. suporte da balança de quartzo envolto por papel de alumínio.

3.2

Aparato Experimental do Processo de Irradiação

3.2.1

Sistema de Vácuo

No meio interplanetário as faixas típicas de pressão e temperatura a que estão submetidos os objetos astrofísicos são, respectivamente, 10^{-14} a 10^{-15} mbar e 10-80 K. A fim de simular parcialmente tal ambiente, uma câmara de aço inoxidável cilíndrica de 3000 cm^3 (Figura 3.6) foi projetada para trabalhar em ultra-alto vácuo (UHV - *ultra-high vacuum*), atingindo uma pressão nominal de 10^{-9} mbar. Esta pressão garante, no interior da câmara, um livre caminho médio de cerca de 70 quilômetros quando o ar está à temperatura ambiente, mais do que suficiente para que o feixe de elétrons chegue ao alvo, dadas as dimensões da câmara. Para obtê-la, o sistema de vácuo vinculado

à câmara é composto por uma bomba mecânica (Edwards, XDS-10) e uma bomba turbo-molecular (Edwards ext 70q63 FC).

Para irradiação de filmes sólidos orgânicos sob diferentes temperaturas, é possível acoplar na câmara UHV uma cabeça criogênica (Janis) que opera entre 300 K e 10 K (Figura 3.6). Também estão conectados a esta câmara o canhão de elétrons utilizado (Ver seção 3.2.2) e um espectrômetro FTIR (Ver seção 3.3). A Figura (3.6-a) mostra a cabeça do criostato no topo da câmara. Vale ressaltar que no criostato, o porta amostra pode apenas conter um substrato por vez a cada irradiação.

Na irradiação a temperatura ambiente, foi utilizado também um sistema porta-amostra (Figuras 3.6-b e 3.14-a) contendo três posições possíveis para se alocar amostras (diferentemente do porta-amostra contendo a cabeça criogênica). No orifício 1, um copo Faraday (FC- veja a Seção 3.5), com o diâmetro de 13 mm, foi introduzido com o objetivo de determinar a corrente do feixe de elétrons incidente na amostra. No orifício 2, foi colocado um disco de KBr prensado (diâmetro = 13 mm), idêntico aos substratos utilizados; isso é feito para a determinação do espectro do substrato, chamado de espectro *background* (ver Seção 3.5).

Finalmente, no orifício 3, a amostra de alanina sobre substrato de KBr é colocada. O alinhamento do suporte da amostra foi ajustado através de uma manopla de eixo-tríplice (escalas x e y de 0 a 25 mm, escala z de 0 a 50 mm). Uma vez centrada a amostra, a rotação do suporte da amostra de 90° em relação à posição em que a irradiação do feixe de elétrons foi feita, coloca a amostra alinhada para análise IR por um espectrômetro FTIR (JASCO FTIR-4100) (Ver seção 3.3).

A pressão é inversamente proporcional ao livre caminho médio e a Tabela (3.1) expressa as diferentes zonas de pressão com os respectivos livres caminhos médios.

Tabela 3.1: Diferentes níveis de baixa pressão [27], [28].

Zona de pressão	Pressões (mbar)	Livre caminho médio
baixo vácuo	pressão atmosférica até 1	0.1-100 μm
médio vácuo	1 até 10^{-3}	0.1- 100 mm
alto vácuo	10^{-3} até 10^{-8}	10 cm- 1 km
ultra-alto vácuo	10^{-8} até 10^{-12}	1- 10^5 km
extremo-alto vácuo (XHV)	abaixo de 10^{-12}	$> 10^5$ km

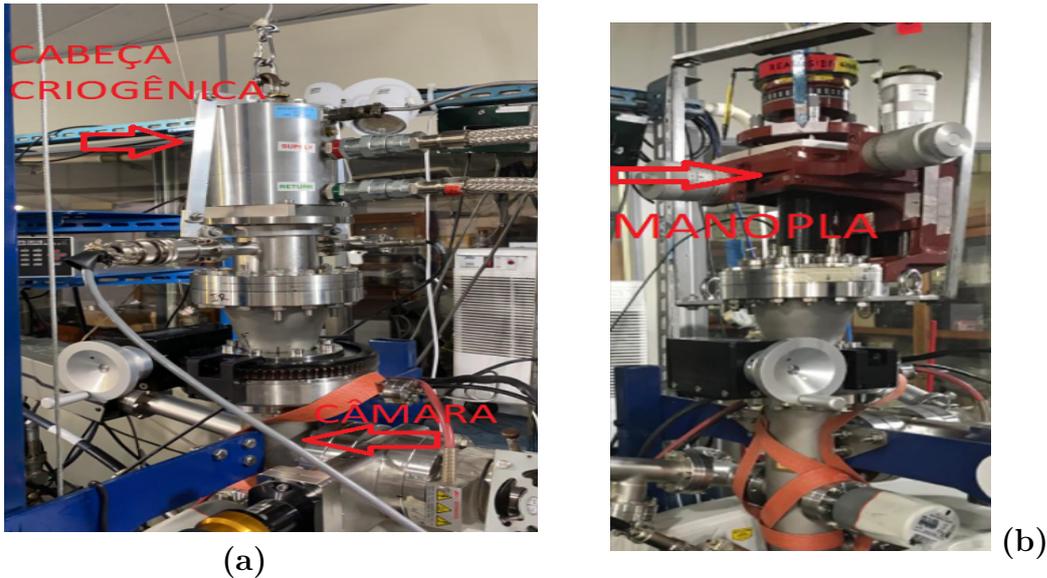


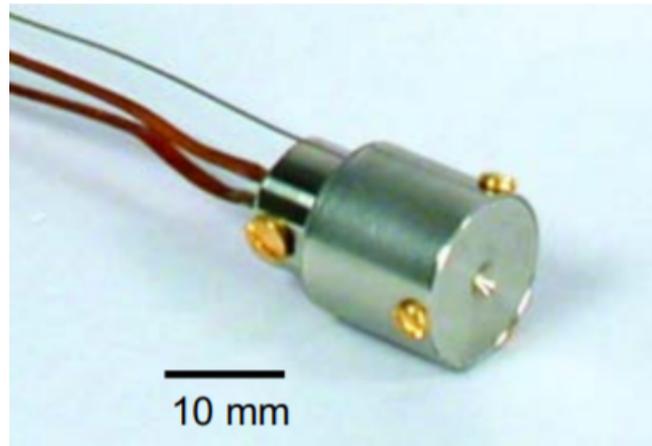
Figura 3.6: (a) Cabeça do criostato acoplado à câmara de vácuo e (b) micrômetros x, y e z usados para movimentar o porta-amostra utilizado para irradiações a temperatura ambiente

3.2.2

Canhão de elétrons

O feixe de elétrons é obtido através de um canhão de elétrons da *Kimball Physics FRA-2X1-2 Electron Gun* (Figura 3.7-a). Na Figura (3.7-b), vê-se o canhão montado no flange, que é conectado à entrada da câmara de vácuo. O conjunto foi projetado e montado no laboratório Van De Graaf. O flange FC 35 foi torneado na oficina mecânica da PUC. Duas hastes de aço foram aparafusadas no flange e servem de guias para o canhão. Uma vez escolhida a posição definitiva do canhão, ele foi fixado e seus eletrodos ligados ao conector do flange.

O canhão é constituído por uma fonte de elétrons livres e um potencial V_{es} (tensão de filamento na Figura 3.8) que varia entre 1,20 e 1,65V que faz passar uma corrente elétrica pelo cátodo, fazendo aquecer o filamento de tungstênio, que por sua vez, aquece um disco plano de tântalo que é um excelente emissor de elétrons. O potencial V_{VG} (tensão de grade na Figura 3.8) cria uma diferença de potencial entre o cátodo e a grade, que acelera os elétrons emitidos continuamente do cátodo aquecido, gerando um campo elétrico que ajuda à formar e focalizar o feixe de elétrons. A tensão de grade possui um intervalo de 0 a 100 V. Já o potencial V_{EE} (Figura 3.8) cria uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo e gera um campo elétrico mais intenso, que varia entre 0 e 1000 V, atrelado a energia final do feixe de elétrons gerado. Entre o ânodo e o alvo não há mais campo elétrico, posto que ambos estão conectados ao mesmo potencial V_{EE} .



(a)



(b)

Figura 3.7: (a) Canhão de elétrons utilizado para irradiação [29] e (b) Montagem do canhão de elétrons no flange.

O canhão é alimentado por uma fonte *Kimball Physics* (EGPS-1011B) como exhibe a Figura 3.9. Detalhes operacionais do canhão e da fonte veja Apêndice E.

Conhecendo-se a distância entre o cátodo e o ânodo, o campo elétrico médio de aceleração é dado pela seguinte equação:

$$E_A = \frac{V_{EE}}{d} \quad (3-1)$$

Durante o processo de aceleração na extração dos elétrons do disco emissor, o feixe colimado atravessa a grade (*grid*). Logo, o campo elétrico médio após a grade é:

$$E_G = \frac{V_{grid}}{d_{grid}} \quad (3-2)$$

O d_{grid} é a distância entre a grade e o ânodo aterrado

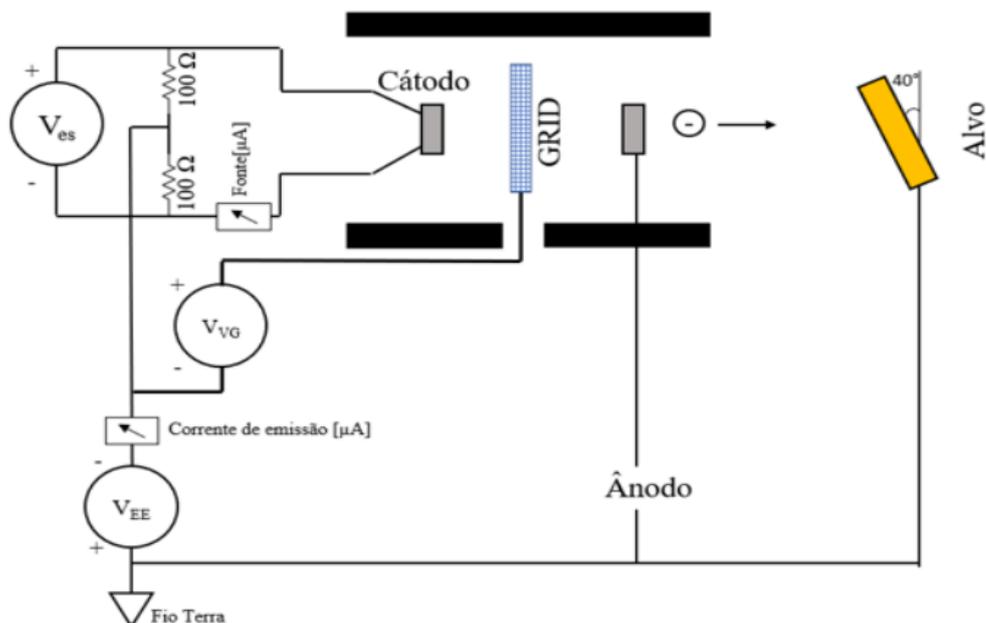


Figura 3.8: Esquema de funcionamento do canhão de elétrons.



Figura 3.9: Fonte de alimentação do canhão, sendo visualizado o painel de controle digital da fonte.

3.3

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

No presente trabalho, a observação em tempo real do efeito da radiação ionizante (feixe de elétrons) sobre a amostra sólida foi feita por um espectrômetro FTIR (JASCO FTIR-4100- veja Figura 3.6-b) na região espectral 400–5000 cm^{-1} . O ângulo do feixe infravermelho incidente na amostra antes/depois do tratamento é perpendicular à superfície da amostra. A identificação dos picos na região espectral considerada foi a partir da base de dados do NIST e do trabalho publicado por Rosado *et al.* [30].

No ano de 1891 o físico Michelson construiu o interferômetro de feixe duplo, e foi neste conceito que muitos outros interferômetros usados para espectro-

metria no infravermelho foram projetados. A espectroscopia no infravermelho é sensível às ligações moleculares e, particularmente, à presença de grupos funcionais na amostra. O interferômetro Michelson é um dispositivo que pode dividir um feixe de radiação eletromagnética em dois caminhos e, em seguida, recombiná-los após a introdução de uma diferença de caminho óptico. O interferômetro mais simples consiste em um divisor de feixes e dois espelhos planos perpendiculares entre si, um dos quais pode se mover ao longo de um eixo perpendicular ao seu plano. O espelho móvel faz com que haja uma diferença de caminho [31].

A espectroscopia no infravermelho tem sido uma técnica robusta para análise de materiais em laboratório há mais de setenta anos. A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier supera a de tipo dispersivo em alguns aspectos, como fornecer um método de medição bem preciso que não requer calibração externa e poder aumentar a velocidade de *scan*, coletando uma varredura a cada segundo, a depender do valor fixado no controlador. Como todas as frequências são medidas simultaneamente, a maioria das medições por FTIR é feita em menor tempo. Além disso, os detectores empregados são muito mais sensíveis, não há fendas muito estreitas e o rendimento óptico é muito mais alto, o que resulta em níveis de ruído muito mais baixos, e as varreduras rápidas permitem a co-adição de várias varreduras, a fim de reduzir o ruído de medição aleatória a qualquer nível desejado. Possui simplicidade mecânica, posto que o espelho em movimento no interferômetro é a única parte móvel do instrumento. Esse instrumento é auto-calibrável. Além disso, o FTIR é uma técnica não invasiva, que permite extrair informação da amostra sem alterá-la ou danificá-la. [32].

Como a distância que um feixe percorre é fixa e a do outro está sempre alterando conforme o espelho se move, o sinal que sai do interferômetro é o resultado desses dois feixes interferindo um com o outro. O conjunto de sinais resultante é chamado interferograma. O interferograma de uma fonte monocromática medido com um interferômetro ideal é dado por:

$$S(\delta) = B(k)\cos(2\pi k\delta) \quad (3-3)$$

Sendo:

δ : retardo da fase de uma onda em relação à outra

$S(\delta)$: transformada de Fourier do cosseno de $B(k)$

$B(k)$: fornece a intensidade da fonte em um dado número de onda k

Os espectros na Figura (3.10) têm perfis Lorentzianos e produzem interferogramas senoidais com uma curva de visibilidade que decai exponencialmente. Quanto mais estreita a largura da banda espectral, maior é a largura da curva

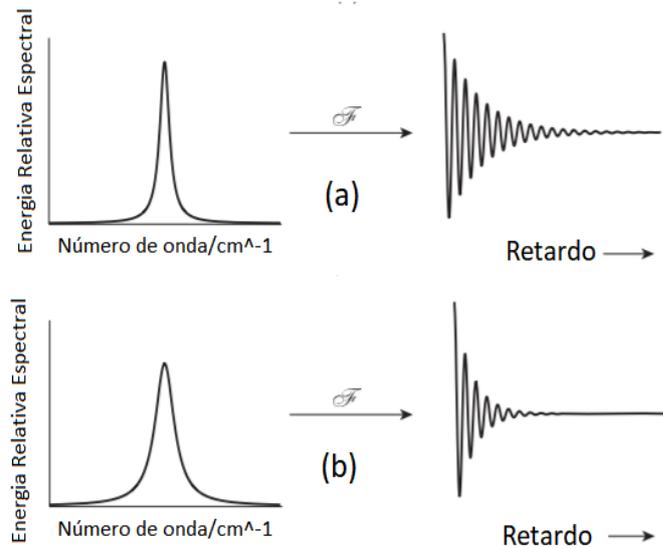


Figura 3.10: (a) banda Lorentziana com o mesmo número de onda que (b), mas com a metade da largura. Figura adaptada de [31].

do interferograma. Para uma fonte monocromática, a curva de visibilidade do interferograma terá um largura infinitamente grande, ou seja, será uma onda de cosseno puro. Por outro lado, para fontes espectrais de bandas largas, o decaimento é muito rápido.

Quando a fonte é um contínuo, a intensidade do interferograma pode ser representado pela seguinte integral:

$$S(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(k) \cos(2\pi k\delta) dk \quad (3-4)$$

que é a metade de um par de transformada de Fourier do cosseno, enquanto a outra metade é

$$B(k) = 2 \int_0^{\infty} S(\delta) \cos(2\pi k\delta) d\delta \quad (3-5)$$

A equação (3-5) mostra que, teoricamente, é possível que se meça o espectro completo com uma resolução infinitamente alta. Todavia, para conseguir tal feito seria necessário medir o espelho móvel até uma distância infinitamente longa com δ variando entre 0 e ∞ . O efeito de medir o sinal em um retardo limitado é fazer com que o espectro tenha uma resolução limitada.

O FTIR consiste, basicamente, de uma radiação infravermelha que atravessa a amostra e parte dessa radiação é absorvida, enquanto a outra parte é transmitida. O espectro resultante representa a absorção molecular. Como cada molécula vibra em modos específicos, por se tratar de uma combinação específica de átomos, o espectro representa a "impressão digital" e a área dos picos é proporcional à quantidade de material presente na amostra [31].

Moléculas com N átomos possuem 3N graus de liberdade. Três dos quais repre-

sentam o movimento translacional em direções mutuamente perpendiculares e três representam o movimento rotacional em torno dos eixos x, y e z não caracterizados como vibração. Assim, os restantes $3N - 6$ graus de liberdade fornecem o número de modos que os átomos em uma molécula não linear pode vibrar. Para calcular o número de modos de vibração de uma molécula poli-atômica, é preciso determinar os modos de vibração ligados aos movimentos de translação, de rotação da molécula ao redor de cada eixo de ligação e de cada átomo em relação aos demais [31][33].

Cada modo vibracional envolve deslocamentos aproximadamente harmônicos dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio. Para cada modo, i , todos os átomos vibram com a frequência característica, ν_i . Para este tipo de movimento pode-se tomar no caso de moléculas próximas ao estado fundamental. A energia potencial $V(r)$, de um oscilador harmônico, como é mostrada pela linha tracejada na Figura (3.11) em função da distância entre os átomos, r . Assim, para qualquer modo vibracional, no qual os átomos oscilam com movimento harmônico simples, obedecendo a lei de Hooke, os estados de energia vibracionais, V_{iv} , podem ser descritos pela equação:

$$V_{iv} = h\nu_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (3-6)$$

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

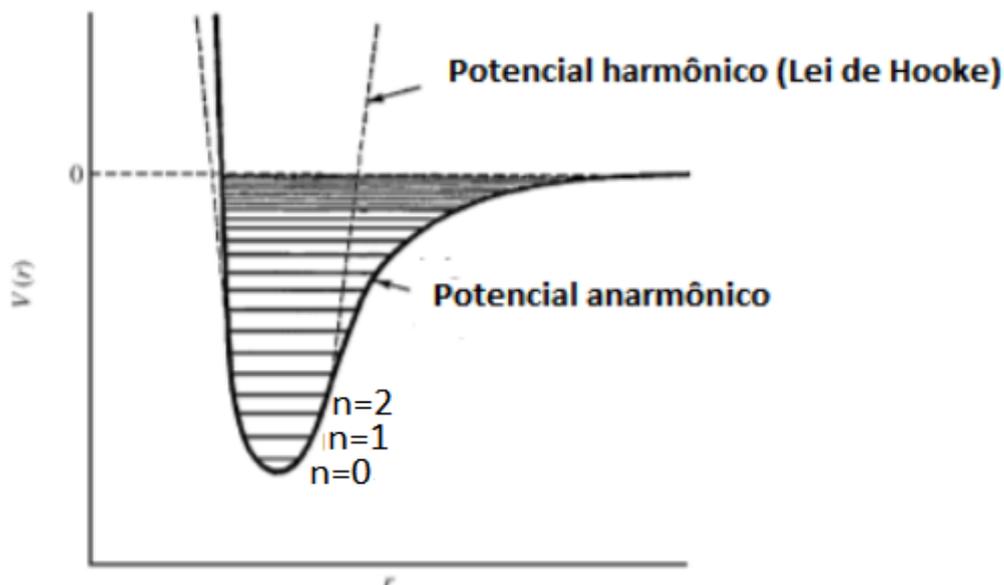


Figura 3.11: Energia potencial de uma molécula diatômica em função do deslocamento atômico para um oscilador harmônico e um oscilador anarmônico [31].

3.4 Espectro Vibracional

O espectro eletromagnético é dividido considerando algumas classes de radiações que vai desde raios gama, passando pelo espectro visível, e estendendo-se até ondas de rádio de acordo com o comprimento de onda. É entre o visível e o micro-ondas que se encontra a faixa do infravermelho (IR) no intervalo de 2 até 15 μm , aproximadamente, veja Figura (3.12).

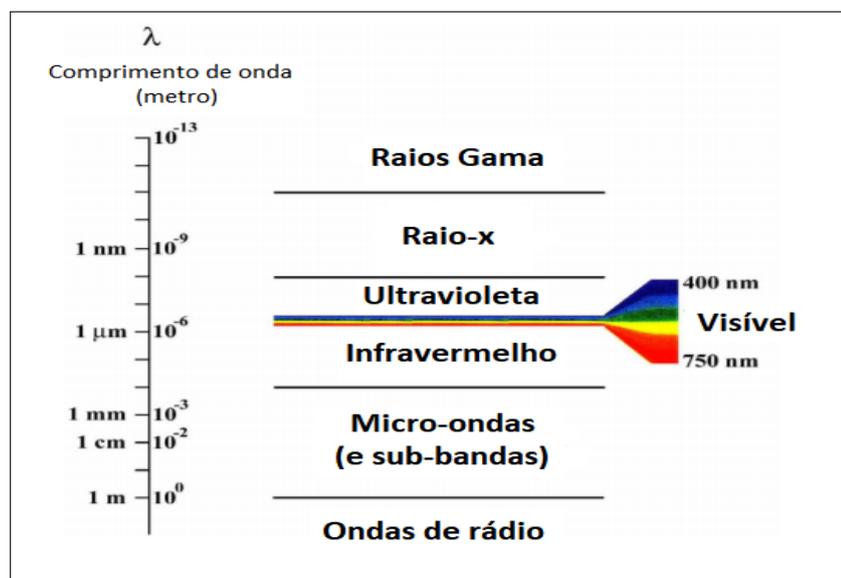


Figura 3.12: Espectro eletromagnético [33].

Quando a radiação atravessa uma substância, sua absorbância depende do comprimento de onda. Em particular, a radiação na faixa do IR tem frequências que coincidem com as de vibrações moleculares, situação em que podem ser absorvidas.

Contudo, não é qualquer espécie molecular que consegue absorver a radiação. Para que isto ocorra é necessário que as moléculas tenham um momento dipolar permanente ou que seja induzido, o qual deve vibrar ao longo de uma ligação química, com isso alterando o comprimento ou o ângulo da ligação entre seus átomos [34].

Existem alguns modos vibracionais: alongamento (*stretching*), torção (*twisting*), deformação (*bending*), balanço (*rocking*) e abano (*wagging*).

No *stretching*, os átomos se movem na direção da ligação, podendo ser um estiramento simétrico (Figura 3.13-a) quando eles se afastam ou aproximam em fase ou assimétrico (Figura 3.13-b) quando um se afasta enquanto o outro se aproxima do centro de massa. Também é observada a alteração do momento polar.

A torção, (*twisting*), é a deformação fora do plano como se observa na Figura

(3.13-c) onde + significa que o movimento está ocorrendo para fora da página, enquanto – representa o movimento para dentro.

A vibração do tipo deformação, (*bending*), altera o ângulo de valência simétrico ao plano e deforma o átomo no plano, como se pode observar na Figura (3.13-d).

Quando a unidade estrutural oscila para a direita e para a esquerda no plano de simetria, chama-se balanço, (*rocking*). É como o movimento de um metrônomo mecânico (Figura 3.13-e).

E por último, o abano, (*wagging*), há oscilação do átomo em um plano perpendicular ao plano de simetria, ou seja, flexão para fora do plano como se nota na Figura (3.13-f).

Vale a pena enfatizar que uma molécula apenas absorverá energia quando a frequência da radiação for igual ou muito próxima à frequência de vibração

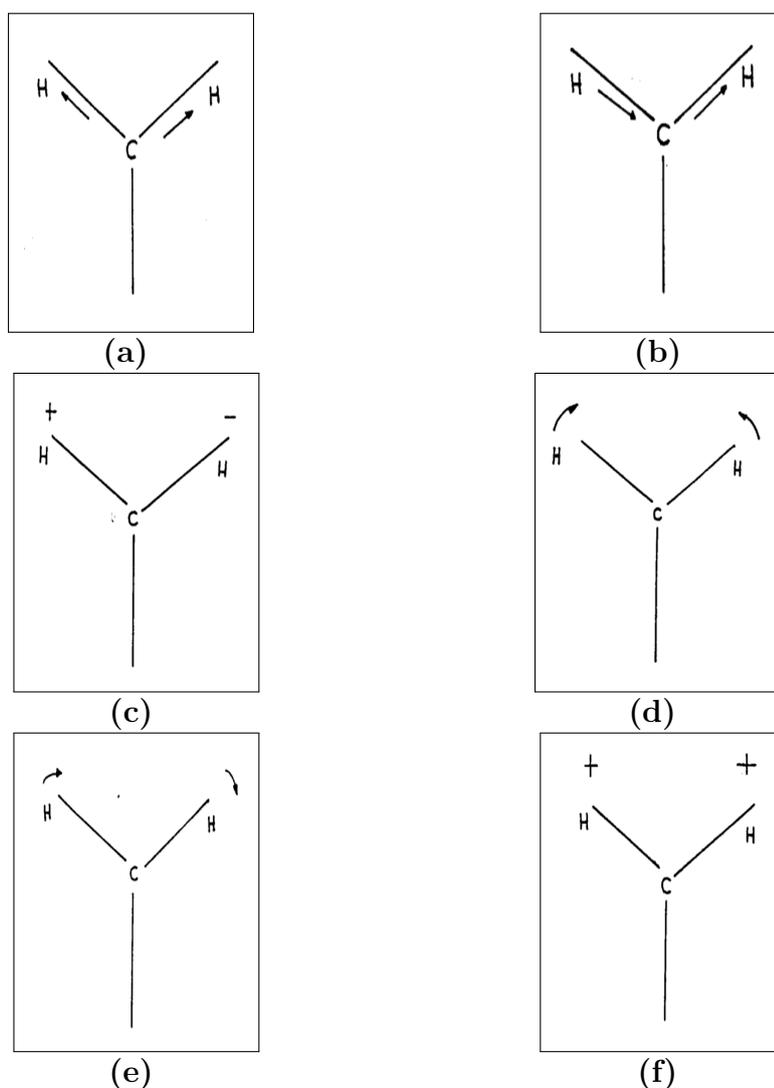


Figura 3.13: (a) estiramento simétrico, (b) estiramento assimétrico, (c) torção, (d) deformação, (e) balanço e (f) abano [34].

natural. Além disso, o momento vibracional ou rotacional causa variação do momento dipolar que é determinado pela posição dos centros de gravidade das cargas elétricas na forma de vibração. Segundo o modo de vibração, como foi ilustrado anteriormente, o campo elétrico oscilante só é absorvido de forma ressonante na mesma frequência de vibração molecular (Ver apêndice B).

Em uma molécula diatômica a frequência da banda de absorção é prevista pela lei de *Hooke* [34]:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad (3-7)$$

Sendo:

K = força restauradora do sistema

c = velocidade da luz

ν = frequência de absorção

m_1 e m_2 = massas dos átomos

3.5

Processo de Irradiação

Filmes de DL-alanina depositados em KBr (para maior detalhamento sobre a metodologia de deposição em vácuo, ver Apêndice D) foram irradiados pelo canhão de elétrons (instruções no apêndice E) com energias de feixe de 100 eV até 1 keV, conforme descrito na Seção (3.2.2). O processo de irradiação foi conduzido no modo *SOURCE* da fonte de alimentação do canhão de elétrons (modo no qual controla-se a tensão da fonte diretamente). A corrente do feixe no alvo foi tipicamente de $1 \mu A$ e uma vez que a área alvo é $\cong 0,21 \text{ cm}^2$, o fluxo de elétrons na amostra de DL-ALA foi de, aproximadamente, $8,9 \times 10^{13} \text{ elétrons/s cm}^2$.

Para que a corrente do feixe de elétrons no alvo seja conhecida pelo usuário, é colocado no porta-amostras um dispositivo, chamado Copo de Faraday, que auxilia nesta função. O copo de Faraday (Figura 3.14-a) é posicionado no porta amostra a fim de simular a amostra que será irradiada. O FC consiste em um cilindro oco de aço inoxidável fechado na base, com uma abertura cuja área é $A=0,26 \text{ cm}^2$ para coletar os elétrons incidentes [35]. Ele se encontra isolado eletricamente do sistema e é polarizado positivamente para não permitir que elétrons secundários escapem e além disso, é aterrado. Através de um picoamperímetro (Keithley, modelo 6485) (Figura 3.14-b) o qual está conectado ao FC, é possível mensurar a corrente do feixe incidente. Conhecer a corrente também fornece um dado importante que será usado posteriormente no cálculo da fluência. A fluência é o número de partículas (elétrons) que atingiram uma determinada área unitária da amostra durante a irradiação.

Logo:

$$F = \frac{n}{A} \quad (3-8)$$

em que A é a área irradiada da amostra e:

$$n = \frac{i \times t}{e} \quad (3-9)$$

Logo:

$$F = \frac{i \times t}{A \times e} \quad (3-10)$$

O procedimento de irradiação consiste em alinhar, inicialmente, o canhão de elétrons com o porta-amostra contendo o aminoácido a ser irradiado de forma a maximizar o feixe na amostra. Um *background* é feito em vácuo, para um melhor resultado, ou na janela do porta-amostra. O mesmo identifica os gases presentes na atmosfera local e adsorvidos no substrato. No espectro do aminoácido, as bandas identificadas no *background* serão subtraídas. Salvo o arquivo do espectro do *background*, fazer uma varredura de frequência (*scan*)

com o FTIR e o espectro final será devido apenas à alanina virgem depositada no KBr. A Figura (3.15) ilustra um dos espectros obtidos com esse sistema. Os números de onda em destaque fazem alusão aos que foram utilizados neste trabalho (Tabela 4.8) para a determinação das seções de choque de destruição efetiva (ver Seções 3.7 e 4.2).

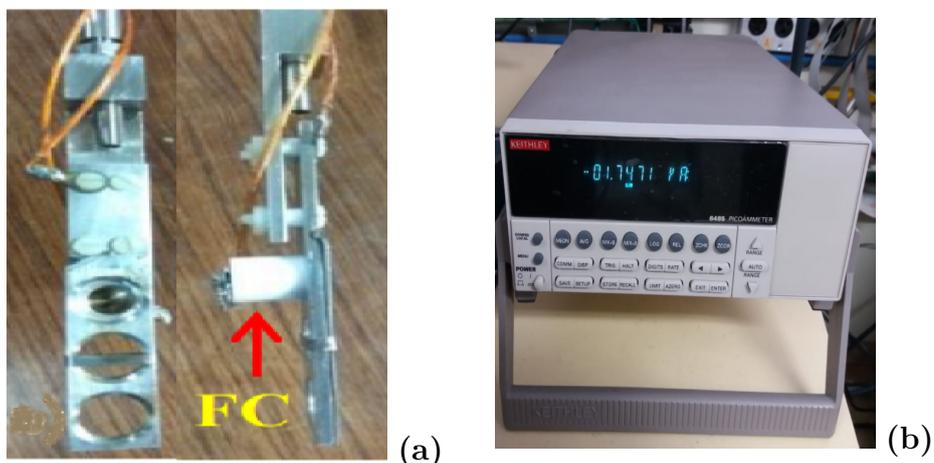


Figura 3.14: (a) Copo de Faraday e (b) Picoamperímetro.

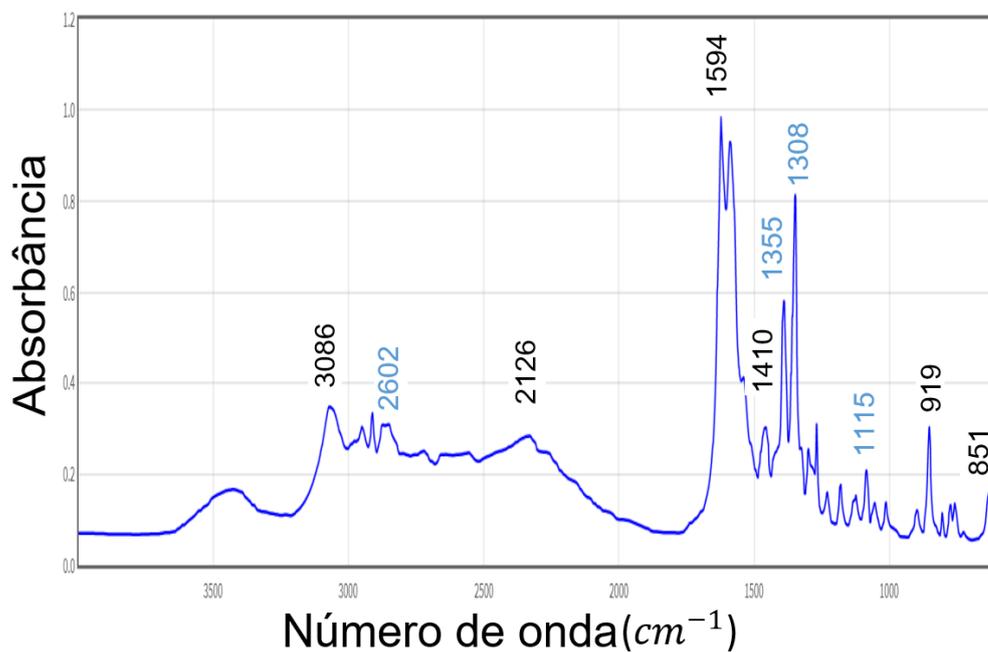


Figura 3.15: Espectro de absorvância IR da alanina não irradiada apresentado em função do número de onda [36].

Para irradiar, seleciona-se na fonte do canhão os devidos valores de:

- I. energia do feixe
- II. tensões de *grid*
- III. corrente de emissão

Executa-se o comando *sample* no FTIR, para obter o espectro da radiólise na amostra. Mede-se o tempo de irradiação para a determinação da fluência.

Havendo vários espectros, desde a alanina virgem até a última irradiação, selecionam-se as bandas de interesse para calcular a absorvância integrada, $S(F)$, em um dado intervalo de número de onda (determinação da área da banda). Os resultados aparecem na forma de um gráfico $S(F) \times F$, sendo F a fluência. Pode-se empregar a lei de Beer-Lambert para transformar a absorvância em densidade colunar $N(F)$ e medir sua evolução.

Uma informação importante é a que relaciona a profundidade máxima em que ocorrem as interações após os elétrons penetrarem em amostras sólidas. A relação empírica que descreve é a equação de Grun, na qual o alcance do elétron na amostra é relacionado com sua energia. Essa profundidade pode ser obtida a partir de outras relações empíricas com parâmetros distintos [37].

$$R_G = 4,57E_o^{1,75} \quad (3-11)$$

Em que R_G é o alcance de Grun em μm e E_o é a energia do elétron em keV. Essa aplicação é válida para polímeros e metais como o alumínio [37], conforme indica a Tabela (3.2):

Tabela 3.2: Penetração dos elétrons em alumínio em função da energia.

$E_o(keV)$	$R_G(\mu m)$
0,55	1,6
1,0	4,6
2,9	29,5

No que se refere aos tipos de interações de feixes de elétrons com a matéria, os mesmos podem ocorrer por meio do espalhamento inelástico quando há colisão com os outros elétrons do átomo [38]. O processo inelástico no qual a energia cinética do elétron é transferida em formas de outras energias, para os elétrons da amostra, sendo que essa não se conserva, é o que está associado a este trabalho. Nesse processo, a produção de raio X, elétrons Auger

e elétrons secundários são também possíveis como esquematiza a Figura (3.16)

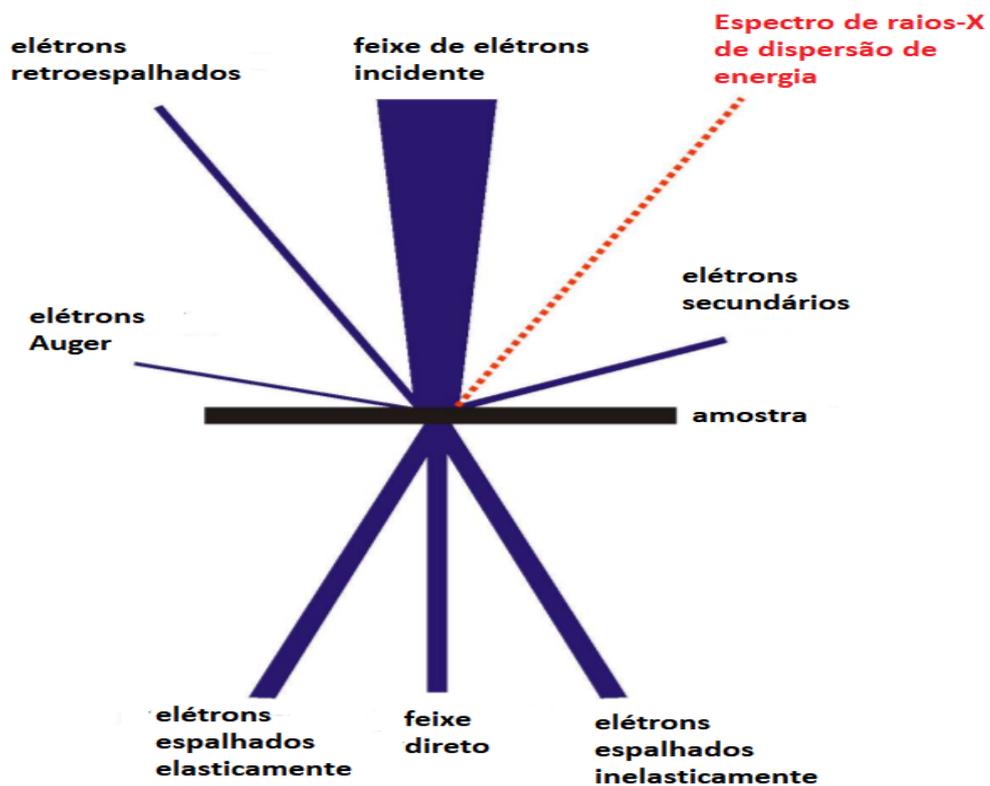


Figura 3.16: Esquema de interações elétron-matéria provenientes do impacto de um feixe de elétrons em um espécime [39].

3.6

Programa CASINO

Para simular a trajetória de elétrons ao penetrar a alanina com e sem substrato, utilizou-se o *software* CASINO [40]. Este programa baseia-se em simulações de Monte Carlo e instruções sobre seu uso estão no apêndice C. O mesmo tem aplicabilidade, em particular, para interação de feixe pouco energético interagindo com sólidos [40]. O propósito é simular trajetórias para representar as condições usadas no laboratório. CASINO foi desenvolvido para a microscopia eletrônica, pois ele informa ao usuário sobre o que ocorre com o feixe no alvo (Ver apêndice C). A microscopia é aplicada em cristais, ligas metálicas [41] ou outros materiais que são pouco destruídos pelo feixe.

Para que o uso deste programa se justifique, parte-se da hipótese de que a luz que o cristal emite quando é irradiado é proporcional à energia que a molécula recebeu a uma certa profundidade. Se o elétron do feixe perde energia, a mesma deve ter sido transferida ao material do alvo. Para amostras cujas moléculas não sofrem degradação, tal energia pode ser usada para esquentar o alvo. Para moléculas orgânicas, embora uma fração pequena da energia se dissipe por meio do calor, é feita a suposição que toda ela cause degradação molecular. Como a glicina necessita uma dose de 10 eV/molécula [42] e a valina, 16 eV/molécula para serem dissociadas [43], considera-se que a energia média necessária para dissociar uma molécula de alanina seja 13 eV/molécula. Um elétron com 100 eV, por exemplo, conseguiria degradar até 7 moléculas. Após um certo número de colisões inelásticas, a energia do projétil diminui para menos que aproximadamente 50 eV, e o projétil passa a sofrer apenas colisões elásticas (ou inelásticas não dissociativas) dentro do alvo. Como o CASINO, através da simulação, informa ao usuário a distribuição de energia ao longo da profundidade, a quantidade de catodoluminescência (CL) é, segundo a premissa, proporcional à energia recebida, como indica a Figura (3.17). Outra maneira de interpretar a colisão elástica é que o cristal absorve uma certa energia e um fóton é emitido na mesma energia, não entrando aqui a discussão de um possível espalhamento.

A Figura (3.18) mostra que os elétrons incidindo com energia E_o penetram em uma amostra de espessura z e, após degradar a superfície, eles iniciam o processo de n colisões até irem perdendo energia ou atravessarem por completo a amostra e serem transmitidos (ver Figura 3.19). Os elétrons que não conseguem atravessá-la terão uma probabilidade de ter seu z máximo maior ou menor a depender da energia inicial.

Parte do feixe incidente, após os projéteis colidirem com a amostra, poderá ser retroespalhado. De fato, a probabilidade disso acontecer vai depender da

espessura z que a amostra possui e para um $z = 10$ nm, a maior energia retroespalhada é, aproximadamente, 600 eV como exhibe a Figura (3.20)

Modelos astrofísicos procuram descrever como as moléculas orgânicas são afetadas e destruídas pelos elétrons do vento solar. Entretanto, como é difícil realizar este estudo no contexto espacial, o presente trabalho tem como objetivo contribuir para este entendimento, seja experimentalmente, seja através de simulações teóricas. Para realizar uma simulação com CASINO, é necessário fornecer o *input* de alguns dados, como o material com o qual se vai trabalhar, qual o substrato utilizado e suas respectivas densidades e espessuras. Após fornecer a energia do feixe, o ângulo de incidência, o número de subcamadas e quantos projéteis se deseja usar na simulação, a execução do programa é iniciada.

Tal modelagem é válida para filmes virgens. Para o CASINO, por mais que a fluência evolua, o filme permanece na configuração "virgem". Esta consideração, *a priori*, soa paradoxal, mas encontra explicação no fato de que as altas fluências servem para fins estatísticos e não para simular a dissociação de moléculas. E cada vez que a irradiação de um alvo virgem é simulada, o programa calcula uma média dos efeitos e fornece um gráfico da distribuição de energia absorvida em função da profundidade. É possível, também, extrair outras informações como a profundidade máxima de penetração do projétil, a profundidade onde a deposição de energia é máxima e a largura da distribuição. Em relação ao ângulo de incidência do feixe, pode-se extrair do CASINO a fração dos elétrons retroespalhados e descobrir sua distribuição de energia.

É possível conhecer a fração de elétrons transmitidos em função da espessura da amostra e a sua distribuição de energia de transmissão. As Figuras (3.17) até (3.19) servem como exemplo de alguns *outputs* para uma amostra de 10 nm sendo irradiada por um feixe de 1 keV com 40° em relação a vertical.

Para filmes muito finos, determina-se o número de projéteis que atravessam e quanto de energia o feixe deposita, através do *stopping-power*. Contudo, quando se lida com filmes espessos, tais cálculos são mais complicados porque os projéteis mudam de direção e energia. Por isto, recorreremos ao método de Monte Carlo. O *software* calcula a energia depositada não importando a trajetória do elétron ou se ele passou mais de uma vez pela mesma camada. A metodologia consiste em dividir um filme espesso em várias camadas de filmes finos.

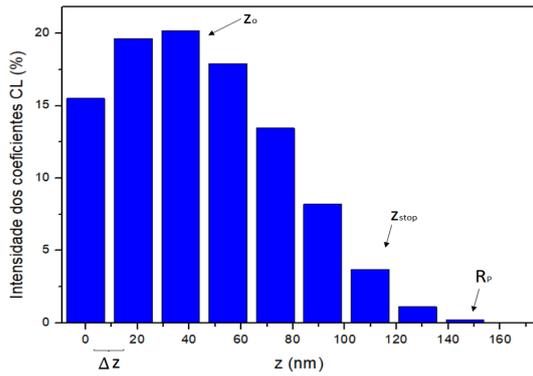


Figura 3.17: Probabilidade de transferir energia potencial a uma dada profundidade.

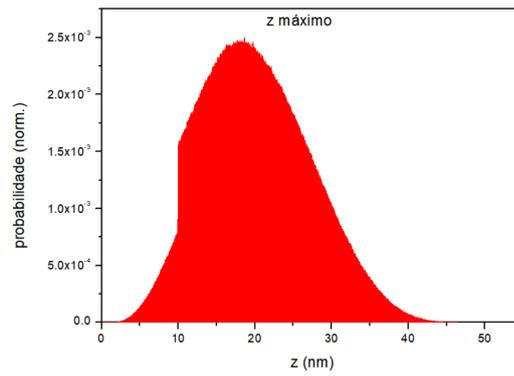


Figura 3.18: Probabilidade de parada dos elétrons a uma dada profundidade.

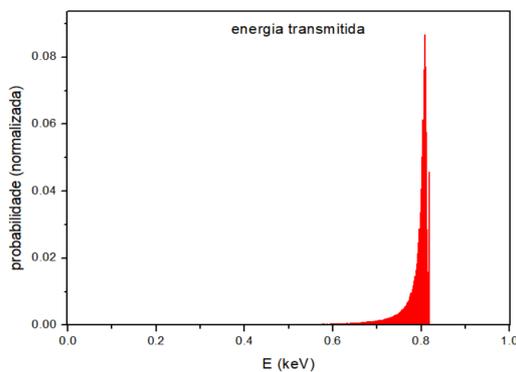


Figura 3.19: Distribuição de energia transmitida em uma amostra de 10 nm.

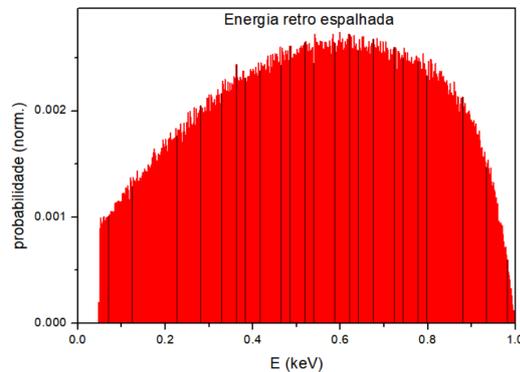


Figura 3.20: Energia retroespalhada em uma amostra de 10 nm.

O físico Max Born propôs que uma aproximação no espalhamento de partículas é precisa se o campo espalhado for pequeno em comparação com o campo incidente e pode ser escrita como [44]:

$$f^{(1)}(\vec{k}', \vec{k}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{x}} V(\vec{x}) d^3x \quad (3-12)$$

em que m é a massa da partícula, $\hbar = h/2\pi$ sendo h a constante de Plank, $\vec{k} - \vec{k}'$ é a transferência de momento e V é o campo incidente. Não obstante, é mais correto utilizar a equação (3-12) para altas energias. No campo das baixas energias, como o presente caso, a aproximação de Born não é válida e passa a prevalecer a seção de choque elástica de Mott (trata-se da colisão entre partículas idênticas; no caso de uma colisão elétron-elétron, isso implica em uma simetrização por conta do princípio da indistinguibilidade) que é adaptada a partir da seção de choque de Rutherford sendo adicionado um termo na equação [45], [46].

É importante mencionar que este *software* não leva em consideração a radiólise, e tampouco o *sputtering*, ou seja, o fato de uma molécula dissociada

originar novas espécies químicas (produtos ou "filhos"). Apesar destas limitações, o CASINO ainda fornece resultados estatísticos relevantes, como até qual profundidade na amostra os elétrons chegam. Mais informações sobre qual é o perfil de deposição de energia pelo feixe ou qual é o número máximo de moléculas que um projétil pode dissociar são apresentadas na Tabela (4.5) da seção (4.1.2).

Como mencionado, CASINO não trata de radiólise. Um modelo para simular a diminuição da densidade colunar em função da fluência está em desenvolvimento e foi descrito pela primeira vez em *Infrared analysis of Valine degradation by keV electrons. Measurements and CASINO-extended model predictions*, aceito para publicação [47], [48]. Por esta razão, este desenvolvimento está sendo chamado de CASINO-estendido.

3.7

Processo de Radiólise

Uma das grandezas físicas mais importantes a serem medidas no processo de irradiação de sólidos por partículas ionizantes, tal como os elétrons ($100 < E < 1000$ eV), por exemplo, é a seção de choque de destruição da amostra (σ_d). Esta seção de choque de destruição pode ser determinada considerando a evolução da sobrevivência molecular em uma abordagem de primeira ordem; dela resulta a equação (A-3):

$$N(F) = N_o e^{-\sigma_d F}$$

em que N_o é a densidade colunar inicial das moléculas que compõem o material irradiado, N é a densidade colunar na fluência F (Ver apêndice A).

No modo transmissão, a radiação no infravermelho atravessa completamente a amostra, sendo absorvida nas regiões irradiadas e não irradiadas (quando o feixe não atravessa completamente a amostra). Neste caso, a lei de Beer-Lambert pode ser usada para transformar as densidades colunares N , em intensidades de absorvância no infravermelho (IR) da seguinte forma:

$$N = \ln(10) \frac{S(F)}{A_\nu} \quad (3-13)$$

Aqui, $S(F)$ é a absorvância de uma dada banda ν e A_ν representa a força de oscilador da banda analisada do composto (*A-value*), sendo associada, portanto, a uma banda molecular específica. Assim, a Equação (A-3) pode ser reescrita como:

$$S_\nu = S_{\nu o} e^{-\sigma_d F} \quad (3-14)$$

Em que $S_{\nu o}$ é a absorvância integrada da banda em $F = 0 \text{ cm}^{-2}$ ($t=0$ min

de irradiação) e S_ν representa a absorvância da mesma banda a uma fluência específica F considerada. De posse da seção de choque de destruição, uma aplicação astrofísica é a determinação da meia-vida de uma espécie molecular ($\tau_{1/2}$) no espaço. Tal assunto é abordado na seção (3.8).

3.8

Aplicações Astrofísicas: Cálculo de Meia-Vida da Alanina

É importante estimar por quanto tempo os compostos orgânicos associados à base da vida podem sobreviver no meio interplanetário ou interestelar, uma vez formados em tal ambiente. A meia-vida de espécies prebióticas, por exemplo, pode ser um bom parâmetro para rastrear essa informação. Dado que aminoácidos, tais como a glicina e a alanina, por exemplo, já foram detectada em objetos que circundam o meio interplanetário, como cometas [49], e em outros corpos que já interagiram com a Terra, como os meteoritos [50], determinar a meia-vida destes compostos no sistema solar é bastante relevante e pode ser estimada da seguinte forma [51]:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (3-15)$$

sendo k a taxa de destruição definida como:

$$k = \iint \frac{d^2\Phi_{SW}(E, \Omega)}{dE d\Omega} \sigma_d^{ef}(E) dE d\Omega = 2\pi \int_0^\infty \Phi_{SW}(E) \sigma_d^{ef}(E) dE \quad (3-16)$$

que representa a taxa de dissociação da alanina no espaço. $\Phi_{SW}(E)$ é o valor médio da densidade do fluxo de elétrons em função da energia E no ângulo sólido $\Omega = 2\pi$, assumindo irradiação em apenas um lado da amostra e $\sigma_d^{ef}(E)$ é a seção de choque de destruição efetiva da alanina em função da energia.

4

Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta, inicialmente, os resultados teóricos obtidos com a simulação por CASINO (Seção 4.1.1) e depois por CASINO-estendido (Seção 4.1.2). Os resultados experimentais são apresentados na Seção 4.2

4.1

Simulações por CASINO e por CASINO-estendido

4.1.1

Modelagem por CASINO

Na simulação que será apresentada, considerou-se um filme de alanina de 1000 nm de espessura sobre um substrato de KBr de 200 nm. A densidade usada para a alanina foi de $1,42 \text{ g/cm}^3$ e para o substrato, $2,75 \text{ g/cm}^3$. O número de projéteis foi de 10 milhões incidindo a 40° com a normal da superfície da amostra.

O feixe incidente com energia E_o deposita essa energia em uma faixa de profundidade que aumenta com E_o , como se vê na Figura (4.1). A distribuição de energia em função da profundidade é caracterizada por um desvio padrão w em torno desta profundidade z_o , Figura (4.2). Para melhor compreender os dados da Figura (4.2), a Tabela (4.1) os apresenta. A medida que a energia do feixe aumenta, z e w aumentam, pois a distribuição vai ficando cada vez mais larga. É bem nítido que w e z_o começam bem próximos para baixas energias e para altas energias a diferença entre os valores começa a aumentar. Foi realizado um ajuste dos valores z_o e de w segundo a equação (4-1):

$$y = Ax^p \quad (4-1)$$

em que A é uma constante, e p é a potência a ser determinada para definir como os parâmetros da Figura (4.2) variam com a energia. Na Figura (4.2) são mostradas as curvas z_{stop} , R_p , w e z_o .

As equações que descrevem este comportamento são:

$$z_o = 7,6E^{1,70} \quad (4-2)$$

$$w = 5,99 \times 10^{-6} E^{1,71} \quad (4-3)$$

Outra pergunta que a simulação nos responde é qual a máxima profundidade para haver ionização. E a resposta é obtida através do parâmetro z_{stop} . Ele cresce com a energia do projétil, chegando a, aproximadamente, 390 nm para um feixe de 5 keV. Ele obedece a seguinte equação:

$$z_{stop} = 24,72E^{1,71} \quad (4-4)$$

A curva superior mostrada na Figura (4.2) nos informa a profundidade onde os projéteis param e mais uma vez nota-se um paralelismo, em escala log-log, na evolução dos quatro parâmetros até aqui discutidos. O parâmetro R_p (*Range projected*) = $z_o + 2w$, definido como a profundidade inferior da região de interface, também obedece a seguinte lei:

$$R_p = 16,98E^{1,68} \quad (4-5)$$

Na Figura (4.1), construída para 5 valores de E_o , os máximos indicam os valores de R_p e, assim como as larguras W_{Rp} . (W_{Rp} é a largura da gaussiana no ajuste da distribuição R_p). Para um feixe de 0,75 keV, por exemplo, é bastante provável encontrar elétrons nas proximidades de 10 nm, enquanto que para 2,5 keV, para 100 nm.

Na Figura (4.3), em escala logarítmica, vê-se que a dependência da energia depositada em $z/\Delta z$ para várias energias incidentes. O CASINO define CL como sendo a razão E_i/E_o , isto é, a razão entre a energia depositada na subcamada i e a energia incidente E_o . Além disso, todas as curvas de energia são bem ajustadas por gaussianas.

Tabela 4.1: Evolução dos parâmetros extraídos do CASINO em função da energia incidente.

E_o (keV)	z_o (nm)	w (nm)	z_{stop} (nm)	R_p (nm)
0,25	1,07	1,07	3,21	2,35
0,5	2,80	3,05	8,91	6,25
0,75	5,26	5,68	16,6	11,4
1,0	8,19	8,93	26,1	17,8
2,5	35,5	40,89	117	78,4
5,0	117	136	389	255

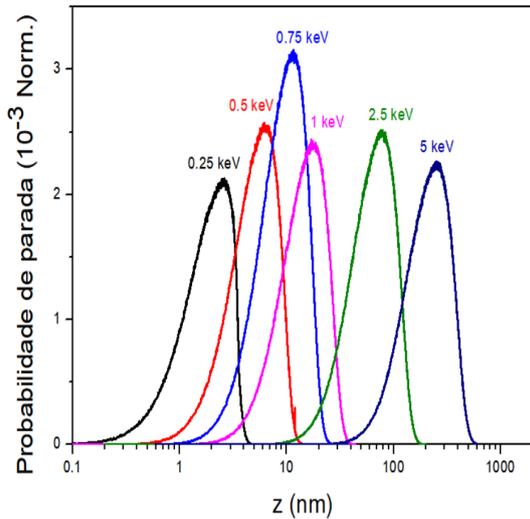


Figura 4.1: Distribuição de R_p para várias energias incidentes.

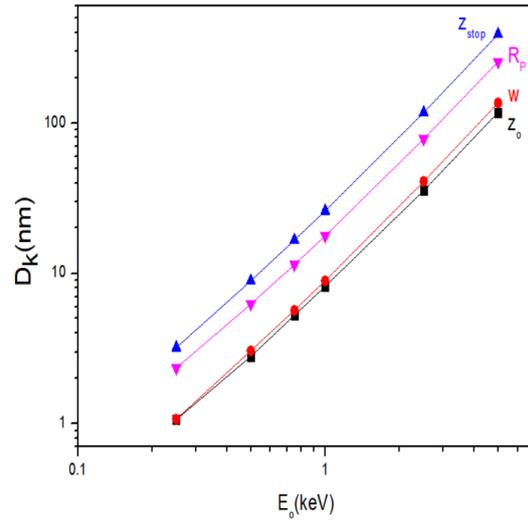


Figura 4.2: Comportamento de z_o , w , R_p e z_{stop} em função da energia.

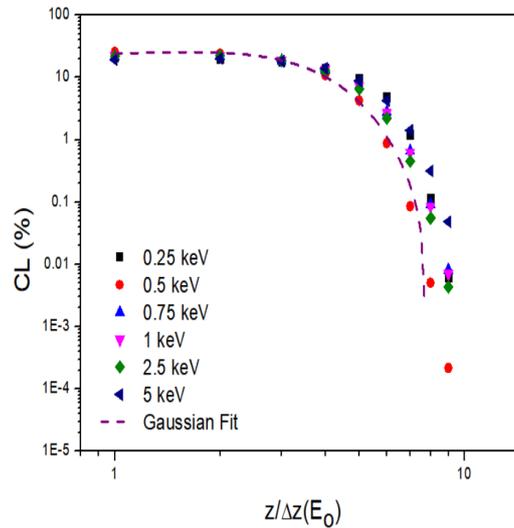


Figura 4.3: Distribuição dos coeficientes CL versus $z/\Delta z$ para diversas energias E_o .

A dependência com outros parâmetros foi estudada fazendo-se simulações para um feixe com energia de 1 keV incidindo em um filme de alanina de 100 nm. Os parâmetros z_o , w , R_p e z_{stop} , assim como a energia retroespalhada e a fração dos elétrons retroespalhados, variam conforme o ângulo de incidência varia. Trajetórias de 10 milhões de projéteis foram simuladas visando a obtenção de um resultado estatisticamente confiável, especialmente para a região da interface da amostra, atingida por uma fração muito pequena dos projéteis que incidem na amostra.

Lembrando que z_o representa a profundidade em que a deposição de energia é máxima, a Figura (4.4) apresenta como z_o decresce à medida que o ângulo de incidência θ cresce. Observa-se que quando o feixe incide

normalmente ($\theta = 0^\circ$), a penetração é máxima e corresponde a cerca de 12 nm. À medida que o ângulo de incidência aumenta, este valor decresce lentamente no início e mais rapidamente no final, sugerindo uma proporcionalidade com $\cos(\theta)$. A razão pela qual a deposição máxima não ocorre na superfície, nem nas camadas muito profundas é que a ionização máxima em uma colisão elétron-átomo acontece quando a energia do feixe de elétrons é, aproximadamente, 100 eV. Como os cálculos foram feitos com energias incidentes crescentes e maiores que esse valor, a ionização mais provável ocorre em camadas cada vez mais profundas da amostra.

A Figura (4.5) mostra que mudar o ângulo de incidência pouco afeta a largura w (Equação C-1) da distribuição de energia depositada. Isso é uma evidência de que o projétil, após algumas colisões, não consegue permanecer na direção incidente da radiação devido ao seu pequeno momento linear. Elétrons, quando colidem com as moléculas de alanina, mudam radicalmente sua direção de movimento. O mesmo já não acontece com projéteis iônicos, que possuem maior momento linear.

A Figura (4.6) indica que o alcance projetado (R_p) decresce quase linearmente em função do ângulo. Lembrando que R_p representa o alcance em profundidade do elétron, podemos inferir que para um ângulo de incidência crescente em relação à vertical, mais superficial se encontrará o elétron após perder sua energia no sólido. Como foi dito, devido ao seu pequeno momento linear, após uma ou duas colisões, a informação sobre a direção do feixe é perdida, logo há desvio em relação à rota original no interior da amostra. A posição média final depende da trajetória do projétil no sólido.

Na Figura (4.7) podemos ver que os elétrons ionizam pouco nas primeiras camadas para grandes inclinações. Já para $\theta = 0^\circ$, ionizações ocorrem nas camadas mais profundas.

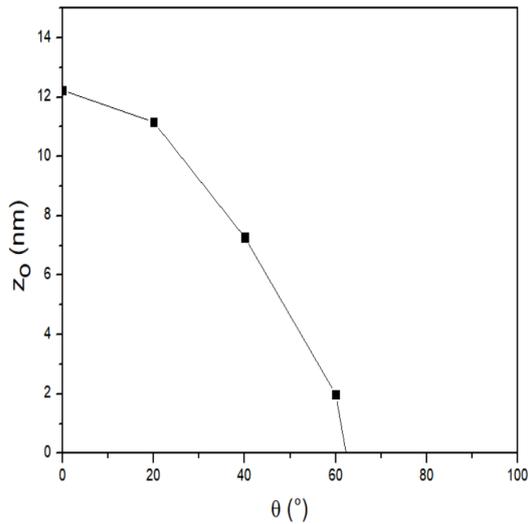


Figura 4.4: Profundidade da camada onde o feixe depositou mais energia ao variar seu ângulo de incidência. $E_o = 1$ keV.

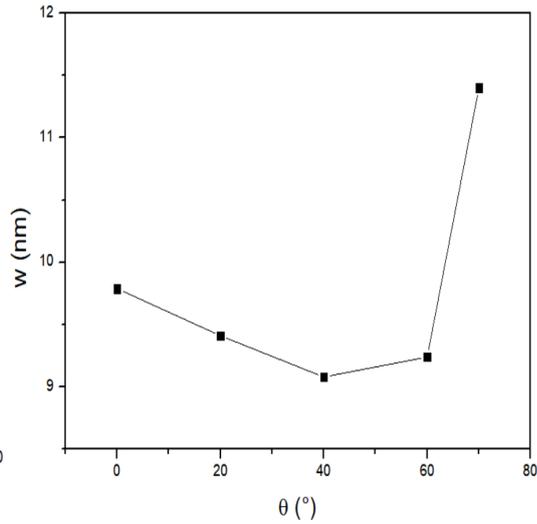


Figura 4.5: Variação da largura da distribuição em função do ângulo de incidência. $E_o = 1$ keV.

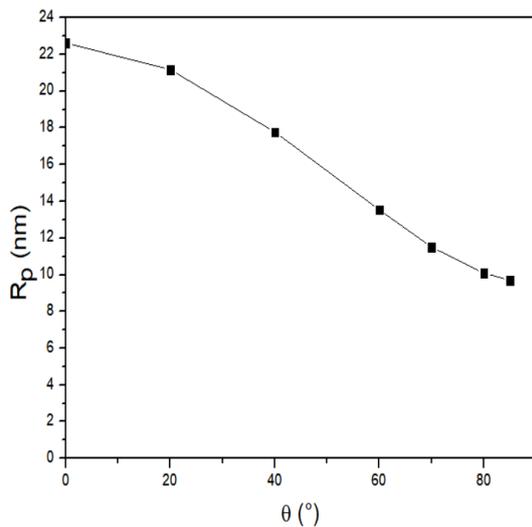


Figura 4.6: Alcance projetado em função do ângulo de incidência. $E_o = 1$ keV.

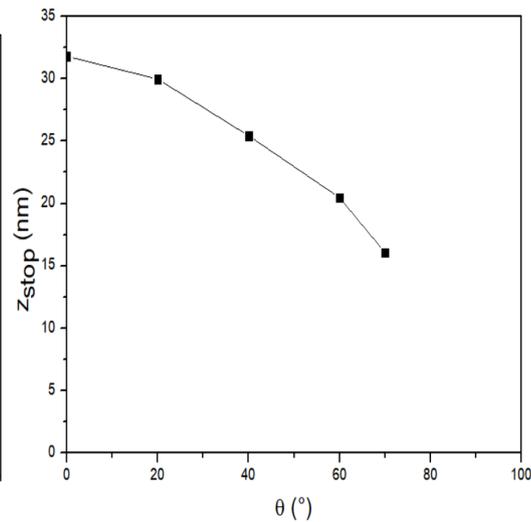


Figura 4.7: Posição da profundidade máxima de ionização em função do ângulo de incidência. $E_o = 1$ keV.

Na Figura (4.8) verifica-se que para valores abaixo de 60° a distribuição dos coeficientes de catodoluminescência é mais simétrica que para grandes ângulos. A partir de 70° , a distribuição dos CL é sempre decrescente (matematicamente isto corresponde a um máximo em z negativo, fora do sólido). Para valores de θ próximos de 90° , mais da metade dos elétrons escapa do sólido. É possível inferir que para o ângulo de 40° a distribuição é bem simétrica, quase gaussiana.

A Figura (4.9) representa a energia dos elétrons retroespalhados em função do ângulo de incidência. Os valores estão dispostos na Tabela (4.2) e analisando-a, vê-se que quanto maior a inclinação, menos energia é depositada na amostra e maior é a energia média dos elétrons retroespalhados. Vê-se, ainda, que de 0 até 40° não há muita variação na energia média retroespalhada. Após 40° uma diferença de 10° já altera mais significativamente a energia média. Para esses elétrons e para todos os ângulos de incidência simulados no CASINO, mais da metade da energia inicial incidente foi perdida.

Os valores na Figura (4.10) apresentam um comportamento quase linear com $1/\cos(\theta)$ para pequenos ângulos de incidência. Os últimos pontos ultrapassam os 50% porque para ângulos rasantes de incidência, quando o elétron colide perto da superfície, a probabilidade de ser espalhado para fora do sólido é praticamente igual a de ser espalhado para o interior dele; ou seja, 50% para cada lado. Se ele escapar, não há possibilidade de que retorne. Ao contrário, se penetra no sólido, há chance de que possa escapar em uma próxima colisão. Somando essas probabilidades, obtém-se uma probabilidade superior a 50%. Este raciocínio não se aplica para incidências normais: na 1ª colisão, a probabilidade do elétron incidente ser retroespalhado é pequena; quanto mais penetra, menor ainda é a chance dele escapar do sólido. A soma dessas probabilidades é menor que 10%. Os valores das frações retroespalhadas para cada ângulo de incidência são apresentados na Tabela (4.2)

Tabela 4.2: Fração dos elétrons retroespalhados e as respectivas energias.

θ (°)	fração dos elétrons retroespalhados (%)	E retroespalhada (eV)
0	7,23	530
20	7,58	527
40	11,2	529
60	21,9	553
70	32,4	589
80	48,2	657
85	59,3	715

Uma amostra de 200 nm de espessura foi irradiada com feixes de diferentes energias incidindo no alvo a 40° com a vertical (geometria usada nas medidas deste trabalho). O resultado é exibido na Figura (4.11), onde se vê que há um aumento na fração dos elétrons retroespalhados de 0,1 até 0,25 keV, quando atinge o valor máximo de quase 12,5%. A partir de 0,25 keV, conforme aumenta-se a energia incidente, a fração dos elétrons retroespalhados decai

até que, para o feixe de 5 keV, a fração correspondente é, aproximadamente, 9%. Dito de outra forma: para energias incidentes na faixa de 100-300 eV, as seções de choque de colisão elétron-elétron são as mais altas e os projéteis colidem majoritariamente nas primeiras camadas e podem ser retroespalhados; para energias mais altas, as primeiras colisões vão ocorrer profundamente, diminuindo a probabilidade do projétil escapar da amostra.

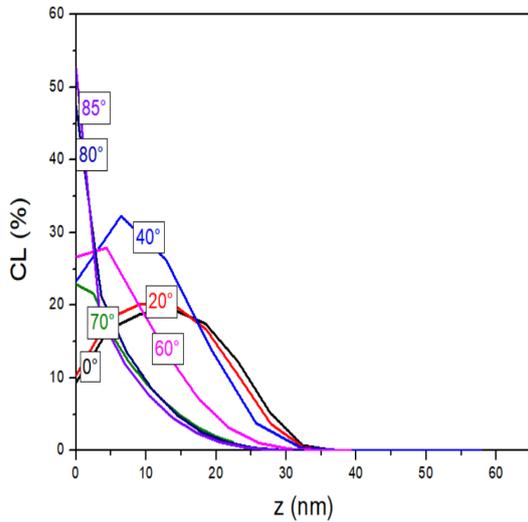


Figura 4.8: Dependência da distribuição dos coeficientes CL em função da espessura do alvo. $E_o = 1$ keV.

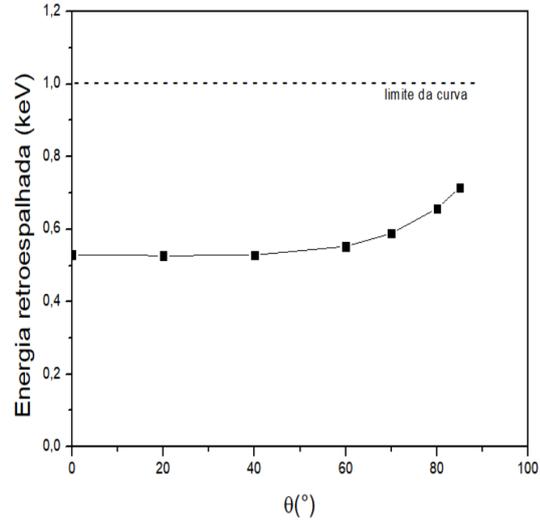


Figura 4.9: Energia dos elétrons retroespalhados em função do ângulo de incidência. $E_o = 1$ keV.

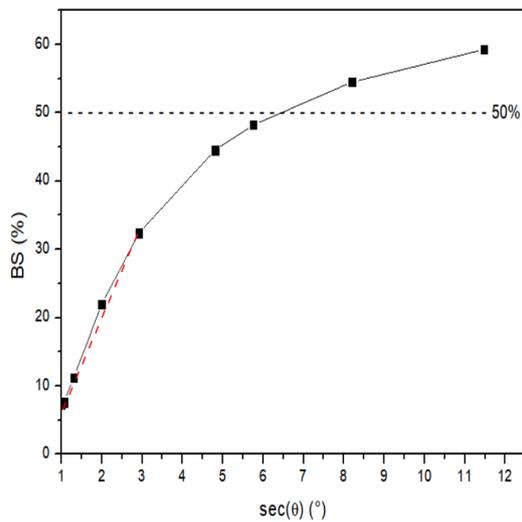


Figura 4.10: Fração dos elétrons retroespalhados em função do ângulo de incidência. Para pequenos ângulos, o comportamento é quase linear com a $\sec(\theta)$. $E_o = 1$ keV.

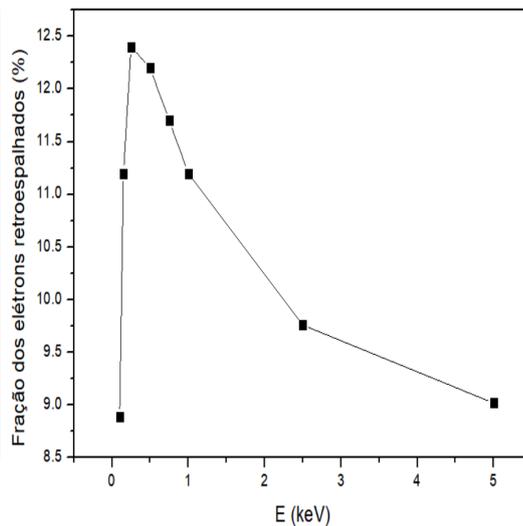


Figura 4.11: Fração dos elétrons retroespalhados em função da energia incidente em uma amostra de 200 nm de espessura. ângulo de incidência 40° em relação à vertical.

Um estudo dos elétrons transmitidos através do alvo de alanina foi feito para diversas espessuras da amostra, desde 10 até 100 nm, com um ângulo de incidência de 0° e para um feixe de 1 keV de energia. A fração de projéteis transmitidos e suas respectivas energias de transmissão são apresentadas na Tabela (4.3).

Tabela 4.3: Fração dos elétrons transmitidos e suas respectivas energias médias de transmissão.

z (nm)	fração dos elétrons transmitidos (%)	energia dos elétrons transmitidos (eV)
10	95,0	741
15	82,7	539
20	62,2	328
25	36,0	158
30	11,0	66,8
40	0,01	48,1
50	0	0
100	0	0

Os dados da Tabela (4.3) são também apresentados nas Figuras (4.12) e (4.13).

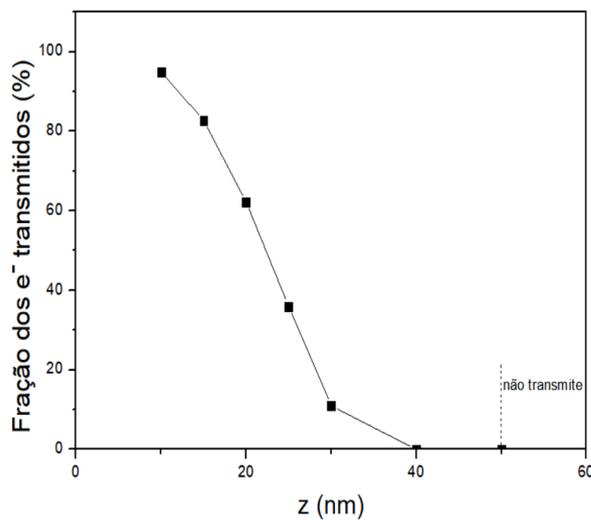


Figura 4.12: Fração dos elétrons transmitidos em função da espessura do alvo. $E_o=1$ keV.

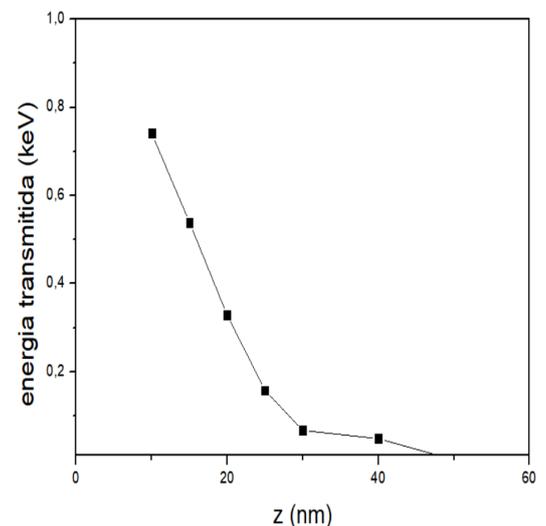


Figura 4.13: Energia média com que os elétrons são transmitidos em função da espessura do alvo. $E_o=1$ keV.

Pelos dados da Figura (4.12), nota-se que, para amostras finas ($z < 30$ nm), os elétrons são transmitidos quase que totalmente. Conforme a amostra fica mais espessa, a fração de elétrons decai até que, com $z \geq 45$ nm, nenhum

projétil a atravessa.

Na Figura (4.14) as distribuições de energia transmitida para as espessuras estudadas são apresentadas. A área sob cada distribuição representa a fração de elétrons transmitidos. Conclui-se que amostras finas transmitem uma fração maior de elétrons do que as espessas. Também é possível inferir que os elétrons são transmitidos com grande parte de sua energia incidente para as amostras mais finas. Por exemplo, quando $z = 10$ nm de espessura, os projéteis atravessam o alvo com aproximadamente 80% da energia original. Isso acontece porque eles sofrem poucas colisões dentro do alvo, com isso, mantém, parte relevante da energia incidente. Os valores das espessuras são os listados na Tabela (4.3).

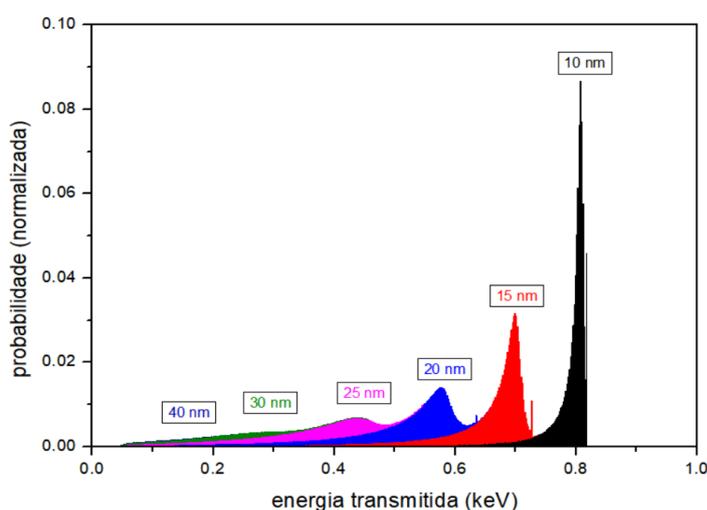


Figura 4.14: Distribuições de energia transmitida para as espessuras de 10, 15, 20, 25, 30 e 40 nm.

4.1.2 CASINO-estendido

Mantendo a espessura do alvo constante, a simulação foi efetuada para energias incidentes de 0,25 keV até 5,0 keV e calculou-se a densidade colunar normalizada para cada energia. Os resultados são apresentados na Figura (4.15) Pode-se notar que há uma sequência definida nas derivadas quando se trata de baixas fluências. A curva de maior derivada é de 0,25 keV, depois 0,5 e por último 5 keV. Apesar do feixe de 5 keV ser o mais energético, o de 0,25 dissocia moléculas de maneira mais eficiente. A justificativa para isto é que o feixe de 5 keV atravessa as primeiras camadas com velocidade relativamente alta e gera poucas dissociações, enquanto um feixe menos energético é menos penetrante e mais destrutivo na superfície. De fato, depois de destruir a maioria das moléculas superficiais, as dissociações cessam porque o feixe não

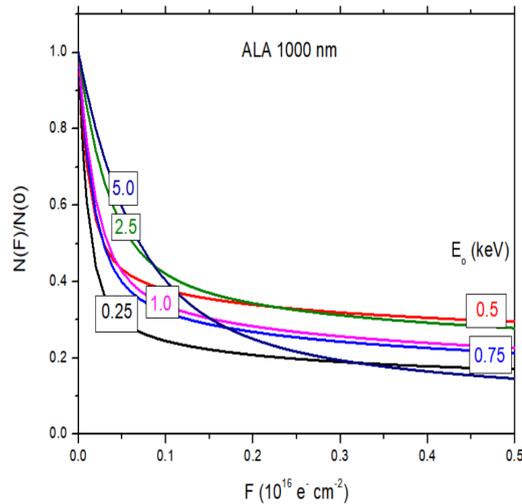


Figura 4.15: Densidade colunar normalizada em função da fluência.

possui energia para penetrar mais no alvo e colidir com moléculas intactas. Por isso, feixes de baixa energia tendem a saturar em altas fluências, porque já destruíram as moléculas superficiais e não atingem as profundas.

A Figura (4.16) é esclarecedora porque nos fornece uma informação experimentalmente inacessível, já que a técnica FTIR não fornece a taxa de destruição camada por camada da amostra. A Figura (4.16) ilustra como é a distribuição de energia depositada em função da profundidade. Um feixe de 5 keV, por exemplo, tem máxima destruição em, aproximadamente, 200 nm de profundidade. Esta informação também é útil para o âmbito da física médica (radioterapia) quando se deseja irradiar um tumor. É importante saber a profundidade em que o feixe fará destruição máxima. Já no contexto astrofísico, sabendo que a distribuição de energia dos elétrons solares apresenta seu máximo em, aproximadamente, 60 eV, a Figura (4.16-a) mostra quão profunda é a penetração deles em alanina pura em semi-log e a Figura (4.16-b), em log-log.

Nas Figuras (4.16-a) e (4.16-b) vê-se que o feixe com energia de 1 keV dissocia mais eficientemente moléculas que se encontram nas vizinhanças de $z = 10 \text{ nm}$. Para verificar se há algum efeito da espessura da amostra, foram feitas simulações, cujos resultados são apresentados na Figura (4.18); onde variou-se a espessura do filme de alanina de 10 nm até 50 nm sobre um substrato de espessura 10 nm. Observa-se que tanto o filme de 10 nm como o de 50 nm indicam que, de fato, quintuplicar a espessura do filme não altera a profundidade em que o feixe é mais degradante (o que poderia acontecer, pois muitos projéteis sofrem retroespalhamento em camadas profundas). Esse resultado corrobora com a expectativa de que a profundidade com maior taxa de destruição de um feixe é função da energia. Como a densidade da alanina é constante e o filme é suposto homogêneo, o ponto mais alto do ajuste gaussi-

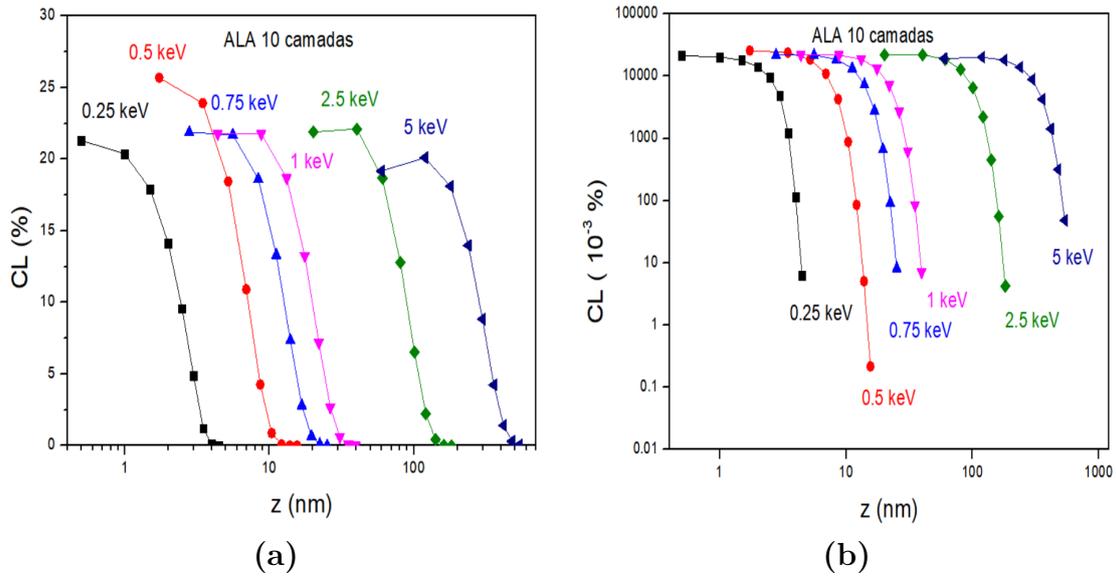


Figura 4.16: Coeficiente de catodoluminescência em função da profundidade na escala (a) semi-log (b) log-log.

ano feito pela Equação (C-1) (Ver apêndice C) apenas sofrerá um deslocamento para maior ou menor profundidade, caso aumente ou diminua a energia incidente, nesta ordem. A Figura (4.18-b) mostra que multiplicando a espessura do substrato em 50x em relação ao valor usado na Figura (4.18-a), não é alterada a profundidade em que o feixe de 1 keV é mais destrutivo. Em particular, vê-se que, no filme de 250 nm de espessura, a distribuição dos CL's é a mesma que a dos filmes mais finos. Para outras energias, o raciocínio é análogo. Os parâmetros do ajuste gaussiano encontram-se na Tabela (4.5) para filmes com a espessura de 1000 nm.

Uma informação de extrema relevância obtida na simulação feita com CASINO- estendido é a taxa com que cada camada é dissociada pelo feixe. A taxa de degradação de cada camada não ocorre em ordem crescente de profundidade. Este fato pode ser bem observado nas Figuras de (4.19-a) até (4.19-c) que descrevem a evolução da densidade colunar das primeiras 10 camadas. A Figura (4.19-a) mostra que a segunda, terceira, quarta e quinta camadas levam menos tempo para ser degradadas do que a primeira. Só a partir da sexta camada, após o máximo da distribuição dos CL's, que há uma sucessão natural. Isso ocorre porque, em filmes espessos, a degradação do feixe dentro da amostra é extremamente inhomogênea. Quando se analisa a Figura (4.19-a), $E_o = 0,25 \text{ keV}$, pode-se fazer a média dessas 10 exponenciais. E conforme a energia vai crescendo, essa média é alterada, pois as subcamadas passam a ser degradadas diferentemente.

A partir da Figura (4.15), encontrou-se a relação entre as energias e suas respectivas seções de choque médias, que estão expressas na Tabela (4.4). Como

cada camada da amostra é degradada de uma maneira diferente e, por conseguinte, possui um σ_i distinto entre uma camada e outra, a seção de choque encontrada a partir do ajuste foi denominada de seção de choque média, $\langle \sigma \rangle$. Segundo a Tabela (4.4) fica claro que conforme a energia incidente aumenta, a seção de choque de destruição diminui até $1,05 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$. Ou seja, o valor da seção de choque diminuiu mais de 78% desde a irradiação com 250 eV. A Figura (4.17) exhibe como $\langle \sigma \rangle$ varia em função da energia.

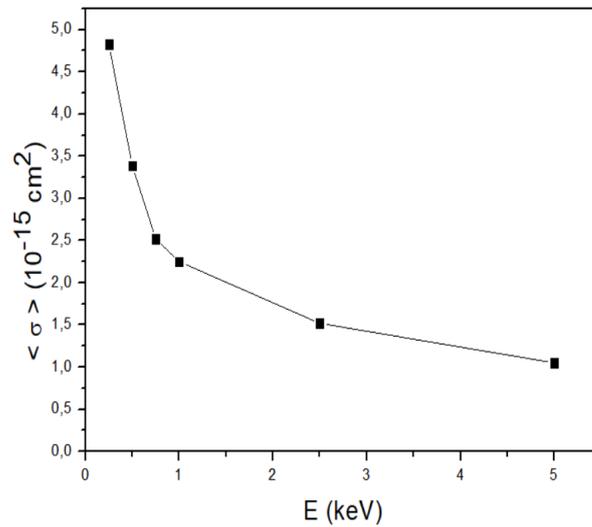


Figura 4.17: Variação da média da seção de choque em função da energia.

Tabela 4.4: Dependência da seção de choque de destruição média com a energia do feixe incidente.

E (keV)	$\langle \sigma \rangle$ (10^{-15} cm^2)
0,25	4,83
0,50	3,39
0,75	2,52
1,0	2,25
2,5	1,52
5,0	1,05

Na Figura (4.19-b), vê-se que, para $E_o = 0,25 \text{ keV}$, a quinta camada é menos irradiada que a mais superficial. Na Figura (4.19-c), $E_o = 0,25 \text{ keV}$, as duas últimas camadas praticamente não são penetradas por elétrons.

Todos os parâmetros anteriormente mencionados variam, aproximadamente, com $E^{1,7}$. Outra informação que pode ser extraída do CASINO e que consta na Tabela (4.5) é o número máximo de moléculas que o feixe pode dissociar por centímetro quadrado de superfície da amostra, $N_{máx}$. Analisando-se as equações (4-2), (4-3), (4-4) e (4-5), $N_{máx}$ também varia com $E^{1,71}$.

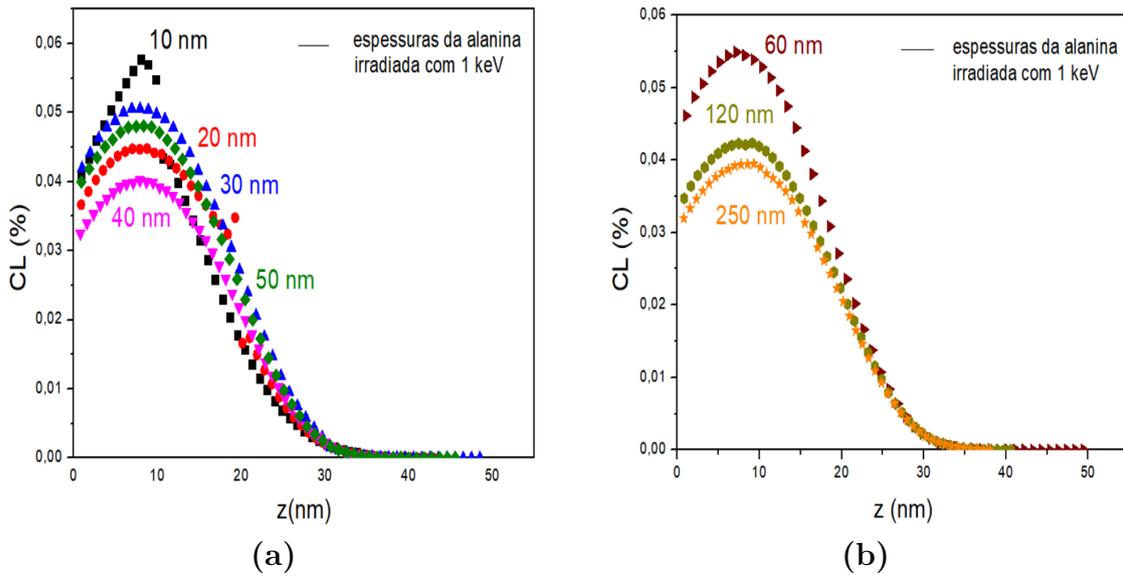


Figura 4.18: Coeficientes CL para amostras de alanina em função da espessura para um substrato de KBr de (a) 10 nm e (b) 500 nm.

O último parâmetro da Tabela (4.5) é a seção de choque de destruição média, σ_o , que representa o número de moléculas que são dissociadas, em média, por cada projétil e por número de moléculas precursoras, acessíveis ao feixe, por unidade de área da amostra. Ou seja, enquanto para o feixe menos energético $\sigma_o = 6,24 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, para o feixe mais energético $\sigma_o = 1,03 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$. Apesar do número de moléculas dissociadas tenha aumentado, o número de moléculas dissociáveis aumentou mais ainda. Esta é a razão da seção de choque de destruição diminuir em alvos espessos quando a energia do feixe aumenta.

Tabela 4.5: Dados extraídos do CASINO.

E (keV)	z_o (nm)	w (nm)	z_{stop} (nm)	R_p (nm)	W_{R_p} (nm)	$N_{m\acute{a}x}$ ($10^{16} \text{ molec/cm}^2$)	σ_o (10^{-15} cm^2)
0,25	1,07	1,07	3,21	2,35	0,92	0,31	6,24
0,50	2,80	3,05	8,91	6,25	2,55	0,86	4,50
0,75	5,26	5,68	16,6	11,4	4,63	1,59	3,62
1,0	8,19	8,93	26,1	17,8	7,19	2,50	3,08
2,50	35,5	40,9	117	78,4	31,9	11,3	1,71
5,0	117	136	390	255	105	37,4	1,03

A Figura (4.3) mostra que, a medida que a energia de um feixe de elétrons aumenta, a distribuição dos coeficientes CL_i pouco varia em função de $z/\Delta z$. Isto é, os parâmetros $z_o/\Delta z$, $R_p/\Delta z$ e $w/\Delta z$ não se alteram. A explicação deste fato é que o método Monte Carlo mantém a mesma escala para todos os parâmetros. Em particular, eles aumentam com a energia incidente seguindo a mesma relação de potência: em escala log-log, os parâmetros aumentam pro-

porcionalmente.

Resultados das simulações exibidos nas Figuras (4.19-a), (4.19-b) e (4.19-c) indicam que nem todas as camadas presentes no material foram penetradas pelos elétrons. Por isso, um ajuste de uma exponencial da forma

$$N = N_o e^{-\sigma_m F} + N_\infty \quad (4-6)$$

foi realizado para que se encontre a seção de choque de destruição média. A densidade colunar da matéria não destruída pelos feixes é representada por N_∞ . Transformando a espessura de 1000 nm em densidade colunar a partir da equação análoga a (C-3) obtemos $96,0 \times 10^{16} \text{ mol/cm}^2$. A Tabela (4.6) mostra esta correspondência para várias energias.

Tabela 4.6: Densidades colunares do material processado e do não processado, respectivamente, para uma amostra de 1000 nm de espessura, que corresponde a 96 molec/cm^2 .

E (keV)	$N_{m\acute{a}x}$ ($10^{16} \text{ molec/cm}^2$)	N_∞ ($10^{16} \text{ molec/cm}^2$)
0,25	0,31	95,69
0,50	0,86	95,14
0,75	1,59	94,40
1,0	2,50	93,50
2,50	11,26	84,74
5,0	37,42	58,57

Novamente, os resultados encontrados na Tabela (4.6) estão de acordo com o que já foi mencionado, porque o feixe menos energético tem o maior N_∞ justamente porque os elétrons de menor energia penetram menos profundamente na amostra; na prática, pouco importa para esses projéteis se a amostra tivesse 1000 ou 5000 nm: apenas N_∞ variaria.

A Figura (4.20) permite visualizar quão inhomogênea a degradação ocorre dentro da amostra. Pela Figura (4.20), vê-se que a taxa de degradação máxima ocorre em, aproximadamente, $z_o = 10 \text{ nm}$ e a degradação cessa a partir de $z_{m\acute{a}x} \cong 51 \text{ nm}$.

Há um artefato no CASINO que gera a descontinuidade vista na Figura (4.20) na primeira camada (o CL da primeira camada corresponde à meia camada)

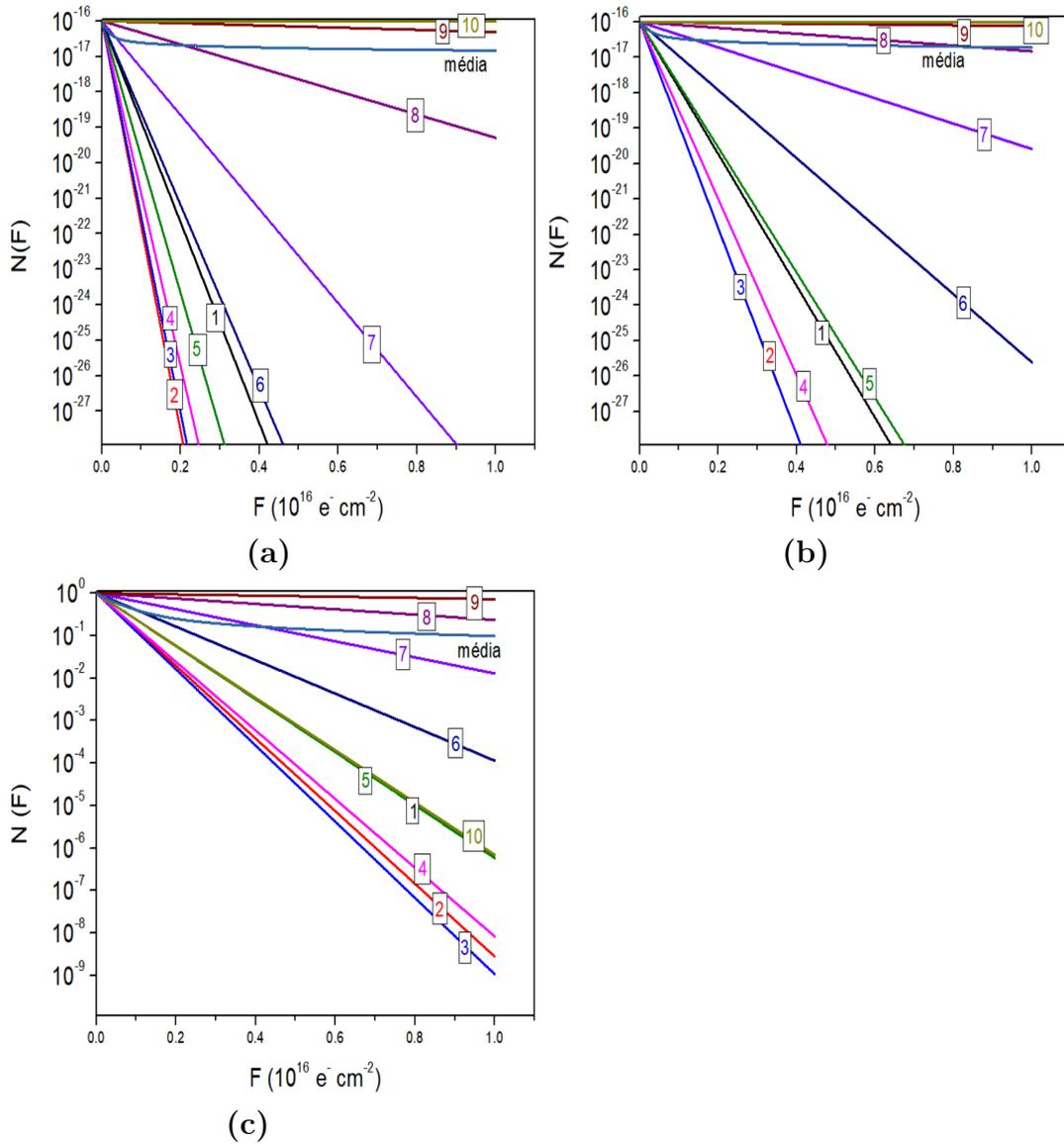


Figura 4.19: Evolução, em função da fluência, das densidades colunares parciais. A média dessas densidades (curva em azul) também é apresentada. (a) $E_o = 0,25$ keV, (b) $E_o = 1$ keV e (c) $E_o = 5$ keV. É crucial constatar que essa média varia com a fluência.

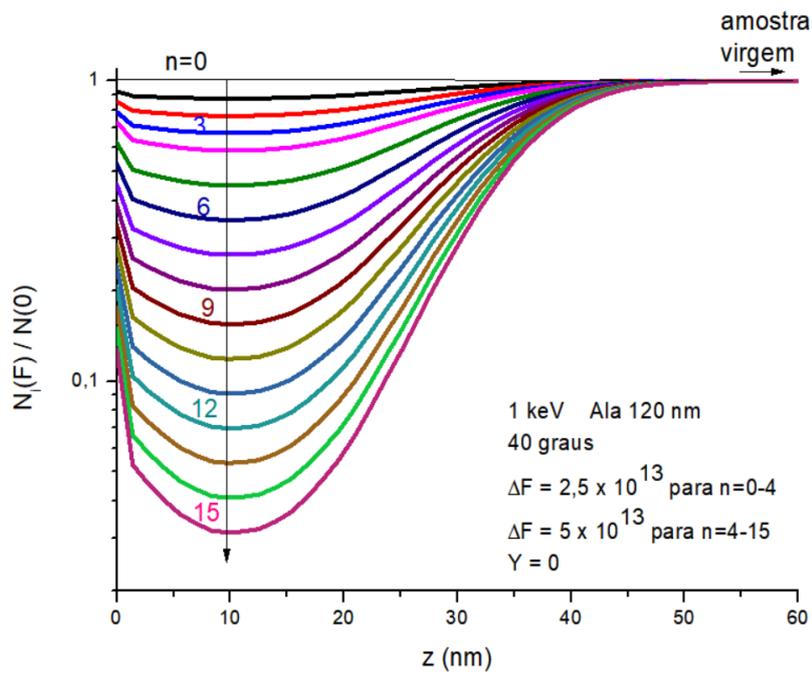


Figura 4.20: Dependência da densidade colunar da alanina com a espessura para várias fluências. A descontinuidade vista na 1ª camada é um artefato gerado por CASINO: o CL da primeira camada corresponde à meia camada.

4.2

Resultados experimentais

4.2.1

Identificação de Bandas da Alanina

A Figura (4.21) representa o espectro infravermelho da alanina virgem de espessura 250 nm. Espectros para outras espessuras analisadas serão apresentados posteriormente.

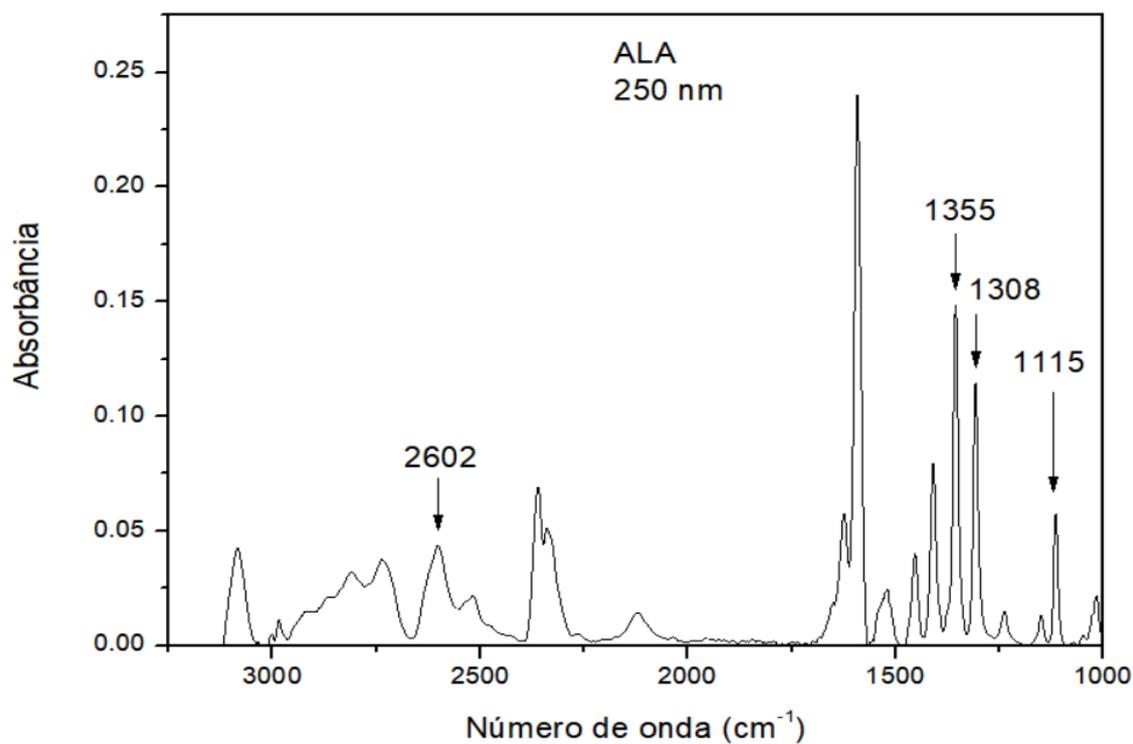


Figura 4.21: Espectro da alanina não irradiada.

No espectro característico da alanina mostrado na Figura (4.21), as bandas identificadas são listadas na Tabela... na Tabela (4.7). Cada banda é caracterizada pelo seu número de onda. Na Tabela (4.8) encontram-se os intervalos adotados para a obtenção das absorvâncias integradas (áreas das bandas).

Tabela 4.7: Atribuição das bandas de DL-alanina. δ -deformação; ν -estiramento; ρ -balanço; ν_s -estiramento simétrico; ν_{as} -estiramento assimétrico; n.o- banda sobreposta [52], [30].

Nome da banda	Número de onda (cm^{-1})
n.o	3086
n.o	2602
n.o	2126
$\nu_{as}NH_3$	1594
ν_sCH_3	1410
ν_sCOO^-	1355
δCH	1308
$\nu C - CH_3$	1115
ρNH_3^+	919
$\nu C - COO^-$	851
δCOO	646
δCOO^-	545

Tabela 4.8: Intervalo adotado para obter a absorbância integrada.

Número de onda (cm^{-1})	Intervalo para obtenção da absorbância integrada (cm^{-1})
2602	2572,09 - 2655,50
1355	1346,07 - 1368,25
1308	1296,41 - 1319,55
1115	1106,94 - 1124,78

4.2.2

Determinação experimental da força de oscilador da banda (A-value)

Utilizou-se uma expressão análoga à (C-3) para converter espessura em densidade de coluna. Em seguida, traçou-se um gráfico de absorbância integrada *versus* densidade de coluna. A força de oscilador de uma banda, comumente chamada de A-value, é determinada pelo coeficiente angular da reta obtida. A Figura (4.22) exhibe o resultado para as quatro bandas estudadas neste trabalho.

Pela Lei de Beer-Lambert (3-13), o A-value é definido como:

$$A_v = \ln(10) \frac{S(F)}{N} \quad (4-7)$$

onde N pode ser determinado, por exemplo, pela equação (C-3).

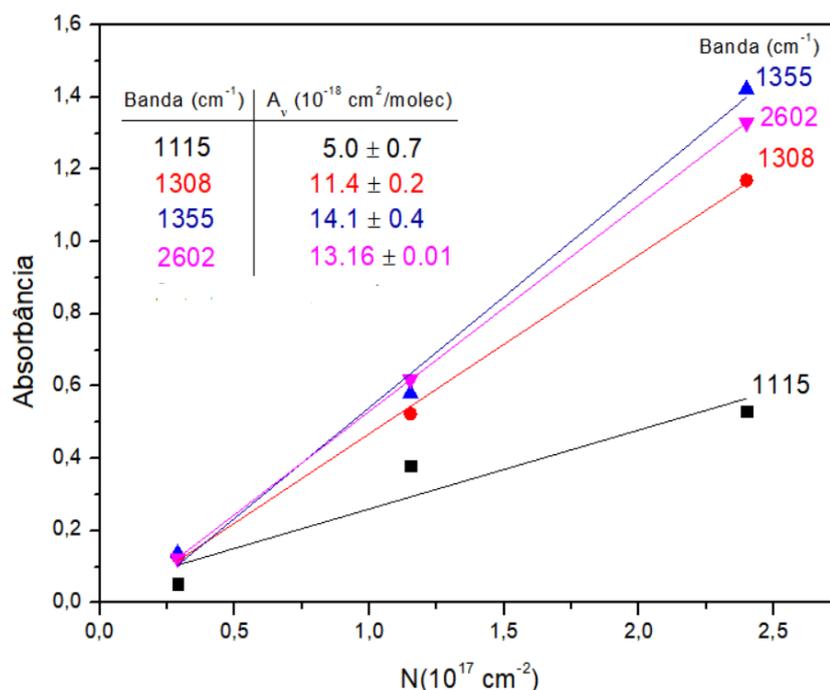


Figura 4.22: Evolução da absorbância em função da densidade colunar por cm^2 . O coeficiente angular (a menos da constante $\ln(10)$) de cada reta determina o valor do *A-value* correspondente à banda estudada.

4.2.3 Seções de choque

Após seguir os procedimentos descritos no Apêndice E, expondo as amostras de diferentes espessuras (30, 86, 120 e 250 nm) ao feixe de elétrons com diversas energias e corrente de $1 \mu A$ (medida previamente no copo de Faraday), espectros foram obtidos através da técnica de FTIR (Ver seção 3.3). As Figuras (4.23)- (4.26) mostram espectros nos quais as absorbâncias das bandas vibracionais decaem conforme a fluência aumenta para cada amostra irradiada. Somente a sequência de espectros da Figura (4.24-a) representa um resultado de uma irradiação realizada com a montagem da câmara criogênica (Figura 3.6-a), embora a irradiação tenha ocorrido em temperatura ambiente. Os demais dados foram adquiridos a partir da montagem experimental apresentada na Figura (3.6-b).

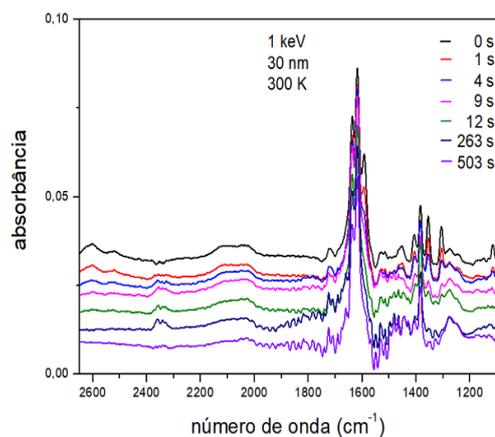
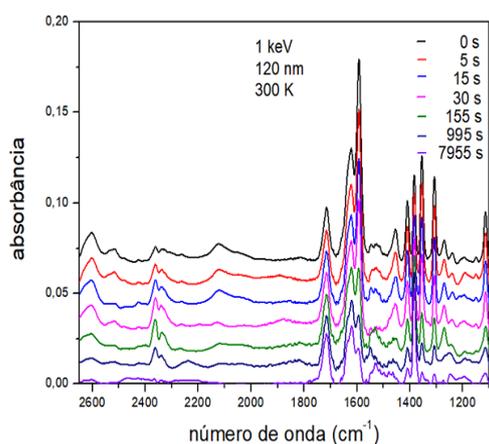
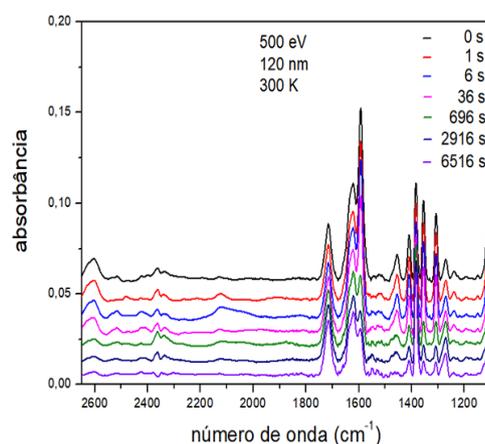


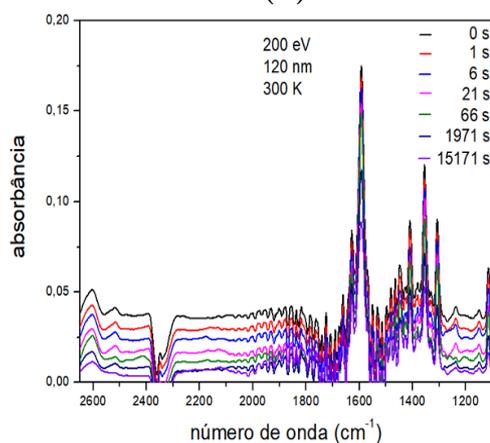
Figura 4.23: Espectros da DL-alanina de 30 nm à 300 K com corrente de $1 \mu\text{A}$, irradiada por elétrons de 1 keV



(a)



(b)



(c)

Figura 4.24: Sequência de espectros da DL-alanina de 120 nm à 300 K, corrente de $1 \mu\text{A}$ e com (a) 1 keV (b) 500 eV e (c) 200 eV. Cada espectro corresponde à irradiação pelo tempo indicado na figura.

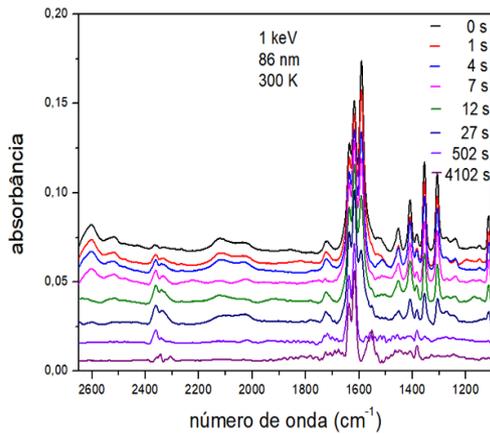


Figura 4.25: Sequência de espectros da DL-alanina de 86 nm com feixe de 1 keV, corrente de $1\mu A$, à 300 K.

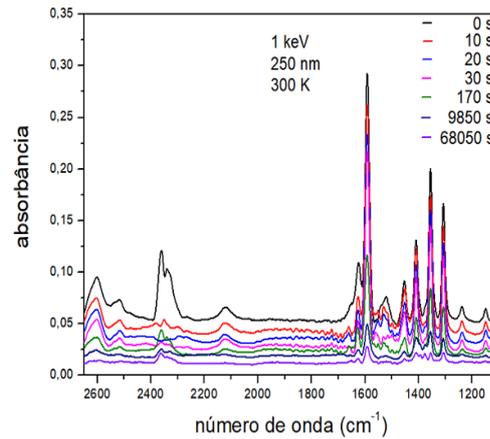


Figura 4.26: Sequência de espectros da DL-alanina de 250 nm com feixe de 1 keV, corrente de $1\mu A$, à 300 K.

A Figura (4.27) exhibe a evolução da densidade colunar em função da fluência, $N(F)$, para alanina de 30 nm de espessura com feixe de $1\mu A$. As Figuras (4.28-a) até (4.28-c) referem-se a uma amostra de 120 nm onde variou-se a energia do feixe com corrente de $1\mu A$. A Figura (4.29) exhibe a evolução de $N(F)$ para uma amostra de 86 nm irradiada por um feixe de 1 keV e a Figura (4.30), para uma amostra de 250 nm, irradiada por um feixe de 1 keV. Ambos os casos com corrente de $1\mu A$. A Tabela (4.9) mostra a seção de choque de destruição efetiva para uma amostra de 30 nm irradiada por um feixe de 1 keV com corrente de $1\mu A$. A Tabela (4.10) mostra a seção de choque de destruição efetiva da alanina de 120 nm irradiada por feixes de 1 keV, 500 e 200 eV com corrente de $1\mu A$. A Tabela (4.11) apresenta a seção de choque da alanina de 86 nm que foi irradiada por um feixe de 1 keV e a Tabela (4.12) mostra a seção de choque da alanina de 250 nm que foi irradiada por um feixe de 1 keV com corrente de $1\mu A$. Em medidas feitas com amostras de 120 nm de espessura mas irradiadas com distintas energias (200, 500 e 1000 eV) a temperatura ambiente, observou-se que conforme a energia aumenta, a seção de choque aumenta, conforme indica a Figura (4.31). Os ajustes feitos em cada função $N(F)$ com a expressão (4-8) forneceram as seções de choque efetivas mostradas nas tabelas mencionadas. Por seção de choque efetiva entende-se a que é extraída experimentalmente através dessa equação.

$$\frac{N(F)}{N(0)} = e^{-\sigma_d^{ef} F} + \frac{N_\infty}{N(0)} \quad (4-8)$$

As seções de choque de destruição da alanina resultantes dos ajustes encontram-se nas Tabelas (4.9)-(4.12).

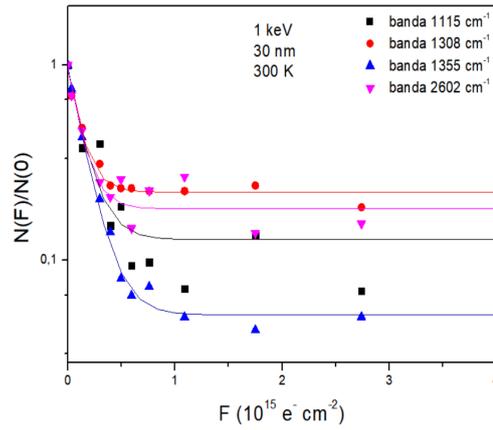


Figura 4.27: Ajuste da densidade colunar em função da fluência. Amostra normalizada de 30 nm, à 300 K com feixe e corrente de, respectivamente, 1 keV e 1 μ A

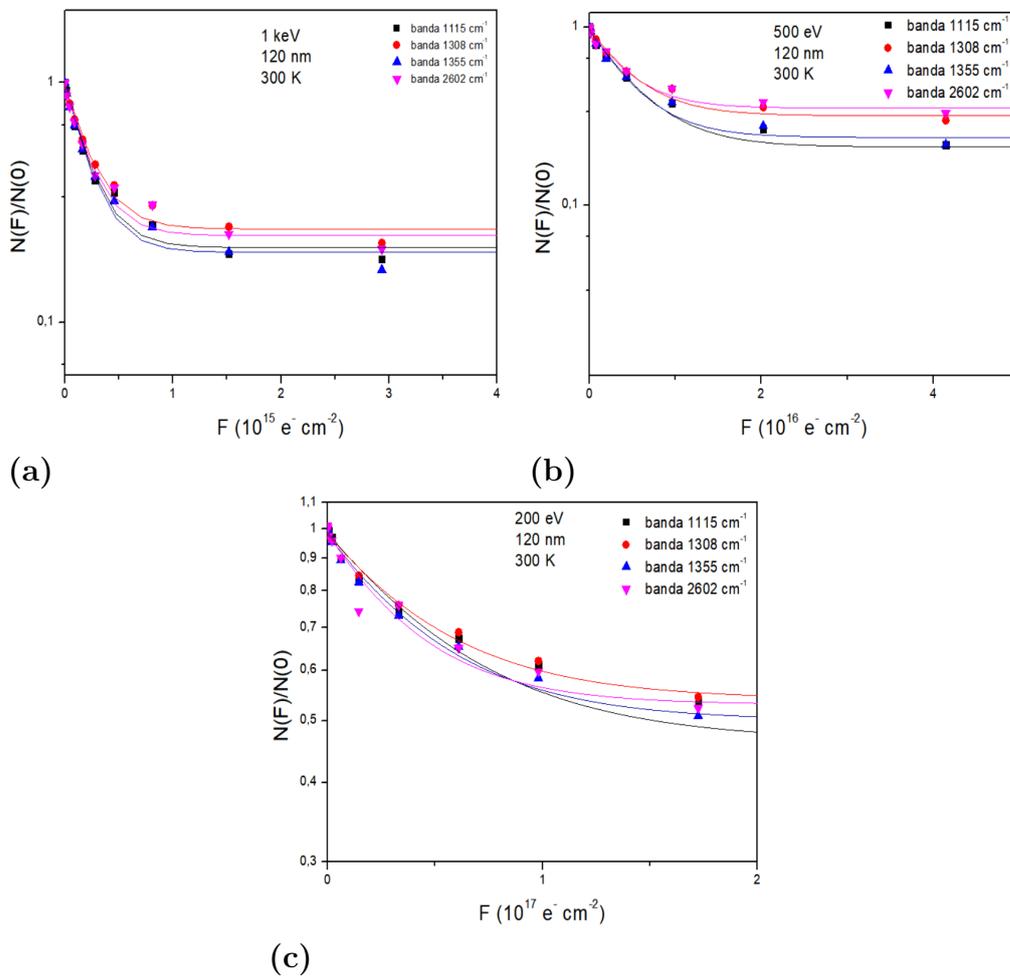


Figura 4.28: Densidade colunar em função da fluência. Amostra normalizada de 120 nm, à 300 K com feixe de (a) 1 keV e (b) 500 eV e (c) 200 eV.

Um esclarecimento: existem seções de choque de ionização, de radiólise, de compactação, entre outras; elas também podem variar com a fluência.

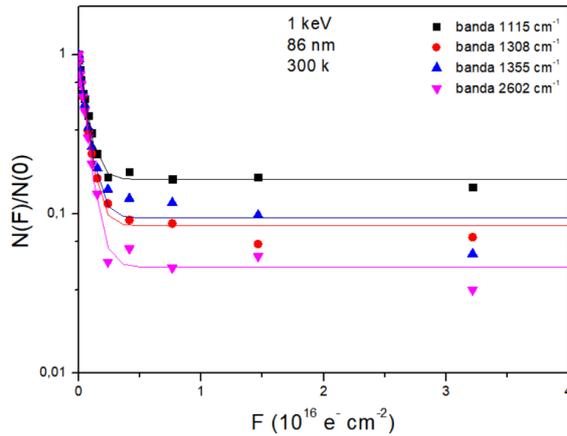


Figura 4.29: Densidade colunar em função da fluência. Amostra normalizada de 86 nm com feixe de 1 keV, à 300 K.

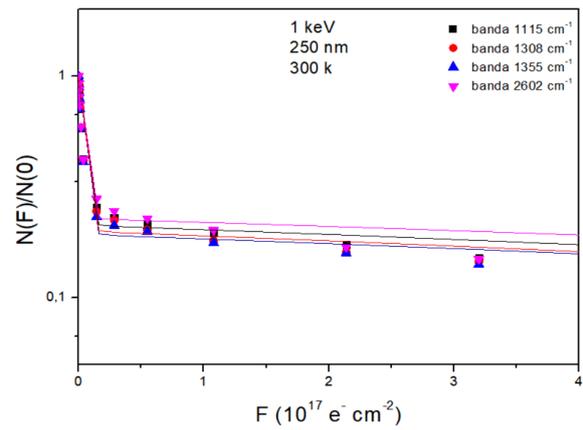


Figura 4.30: Densidade colunar em função da fluência. Amostra normalizada de 250 nm com feixe de 1 keV, à 300 K.

Tabela 4.9: Seção de choque de destruição efetiva da alanina de 30 nm de espessura, para diferentes bandas, obtida com feixe de elétrons incidente de 1 keV e corrente de 1 μA à temperatura ambiente.

Banda (cm^{-1})	$\sigma_d^{ef} (10^{-15} cm^2)$
	1 keV
1115	$7,0 \pm 0,1$
1308	$8,9 \pm 0,1$
1355	$6,6 \pm 0,1$
2602	$8,5 \pm 0,1$
Média	$7,8 \pm 0,1$

Tabela 4.10: Seção de choque de destruição efetiva da alanina de 120 nm de espessura, para diferentes bandas. Irradiações de 1 keV e corrente de 1 μA a temperatura ambiente.

Banda (cm^{-1})	$\sigma_d^{ef} (10^{-15} cm^2)$		
	1 keV	500 eV	200 eV
1115	$0,48 \pm 0,12$	$0,20 \pm 0,12$	$0,02 \pm 0,12$
1308	$0,45 \pm 0,12$	$0,22 \pm 0,12$	$0,02 \pm 0,12$
1355	$0,49 \pm 0,12$	$0,23 \pm 0,12$	$0,02 \pm 0,12$
2602	$0,47 \pm 0,12$	$0,24 \pm 0,12$	$0,03 \pm 0,12$
Média	$0,47 \pm 0,12$	$0,22 \pm 0,12$	$0,02 \pm 0,12$

Em particular, define-se como seção de choque de destruição efetiva (σ_d^{ef}) o resultado efetivo (conjunto) de todas as seções de choque de destruição e determinado experimentalmente a partir do ajuste com a Equação (4-8). É importante salientar que a seção de choque de destruição efetiva varia com a espessura da amostra (30, 86, 120 e 250 nm), mesmo quando obtidas à energia e à temperatura fixas. Resultados para feixes de 1 keV e corrente de

Tabela 4.11: Seção de choque de destruição efetiva da alanina de 86 nm de espessura, para diferentes bandas, obtida com feixe de elétrons incidente de 1 keV e corrente de 1 μA a temperatura ambiente.

Banda (cm^{-1})	$\sigma_d^{ef} (10^{-15} cm^2)$
	1 keV
1115	$1,7 \pm 0,1$
1308	$1,7 \pm 0,1$
1355	$1,6 \pm 0,1$
2602	$1,7 \pm 0,1$
Média	$1,7 \pm 0,1$

Tabela 4.12: Seção de choque de destruição efetiva da alanina de 250 nm de espessura, para diferentes bandas, obtida com feixe de elétrons incidente de 1 keV e corrente de 1 μA a temperatura ambiente.

Banda (cm^{-1})	$\sigma_d^{ef} (10^{-15} cm^2)$
	1 keV
1115	$0,36 \pm 0,12$
1308	$0,35 \pm 0,12$
1355	$0,35 \pm 0,12$
2602	$0,37 \pm 0,12$
Média	$0,36 \pm 0,12$

1 μA irradiando amostras à 300 K são exibidos na Figura (4.32). A seção de choque efetiva, após decair exponencialmente com a espessura até $z \cong 120$ nm, permanece constante para espessuras maiores.

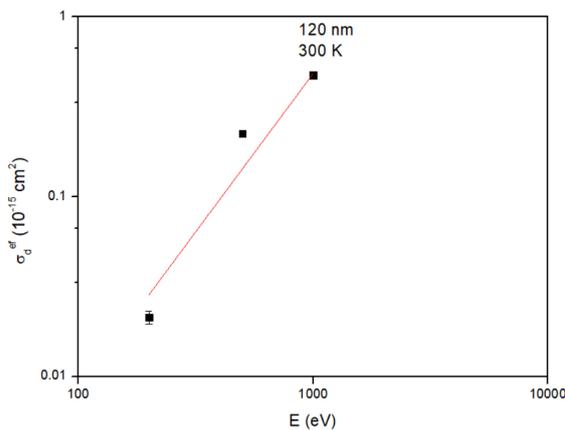


Figura 4.31: Comportamento da seção de choque de destruição efetiva média em função da energia incidente.

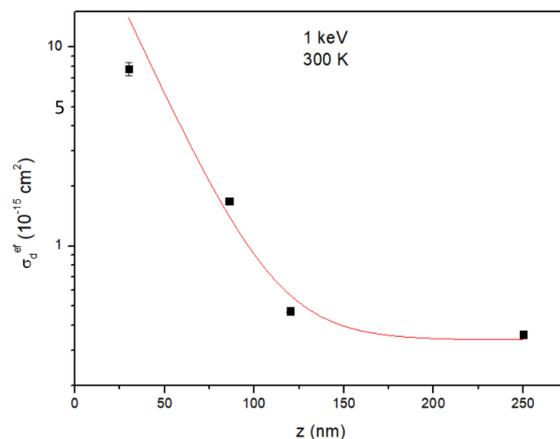


Figura 4.32: Comportamento da seção de choque de destruição efetiva média em função da espessura da amostra.

Pela Figura (4.31) que é a função empírica obtida do ajuste das seções de choque em função da energia do feixe de elétrons temos que:

$$\sigma_d^{ef} = 2,54 \times 10^{-21} E^{1,76} \quad (4-9)$$

em que a unidade da seção de choque de destruição efetiva é cm^2 e a da energia, eV.

Conhecendo-se a equação (4-9), é possível estimar a seção de choque de destruição efetiva por colisão de elétrons em um filme de 120 nm para qualquer energia desejada.

Pela análise, na Figura (4.32), do comportamento da seção de choque relativa a elétrons de 1 keV, nota-se que uma pequena fração do feixe atravessa uma amostra fina de, aproximadamente, 50 nm. Conforme z aumenta de espessura, um fluxo de projéteis atuando nas camadas bem posteriores da amostra é cada vez menor. Um ajuste empírico foi realizado com uma função exponencial e a equação que melhor descreve os pontos na Figura (4.32) é:

$$\sigma_d^{ef} = (5,30 e^{-z/22} + 0,34) \times 10^{-14} cm^2 \quad (4-10)$$

Não se espera variação na seção de choque de destruição efetiva se $z > R_p$.

A seção de choque de destruição efetiva deve variar com a espessura da amostra porque em um filme fino irradiado com 1 keV uma fração desta energia permanece na amostra e a outra parte é transmitida. Para filmes mais espessos, como por exemplo 200 nm, a totalidade de 1 keV é depositada na amostra, embora de forma não homogênea com a profundidade. Como o *stopping-power* do projétil varia dentro do alvo, espera-se que σ_d^{ef} varie também. Comparar diretamente seções de choque da literatura obtidas com amostras de espessuras distintas só deve ser feito se esta característica for levada em conta. Conhecendo-se a dependência da seção de choque de destruição com a espessura, pode-se prever valores para diferentes espessuras.

Cálculos feitos diretamente a partir das simulações de CASINO (Ver seção 4.1.2) preveem que a seção de choque média, $\langle \sigma \rangle$, decai com a energia, o que é antagônico ao encontrado experimentalmente na Figura (4.31). Isso acontece devido ao fato de que o modelo empregado pelo CASINO não considera algumas características típicas de filmes espessos. Quando se aumenta a energia, aumenta-se a profundidade e, conseqüentemente, o volume da região destruída pelo feixe com uma função potencia da Energia ($E^{1,7}$). Dessa maneira, o aumento do número de moléculas desaparecidas que o FTIR acusa não se dá pelo aumento da seção de choque de destruição efetiva, mas pelo aumento da espessura da região irradiada onde mais moléculas são destruídas. Por isso, melhor do que comparar seção de choque efetiva experimental com seção de choque média teórica, é comparar a evolução das curvas $N(F)$ experimental e teórica. Sendo a definição da seção de choque de destruição

efetiva $\sigma_d^{ef} = \frac{\text{número de eventos}}{\text{número de moléculas do alvo} \times \text{fluência}}$, o que a Figura (4.31) evidencia é que este cálculo não leva em consideração que o número de moléculas na região degradada pelo projétil aumenta com a energia. Assim, o aumento do número de moléculas destruídas é atribuído à uma maior eficiência dos projéteis mais energéticos.

Os dados experimentais e da simulação da evolução da densidade colunar em função da fluência foram comparados e analisados para diferentes energias e espessuras como exibem as Figuras (4.33-a) até (4.33-d).

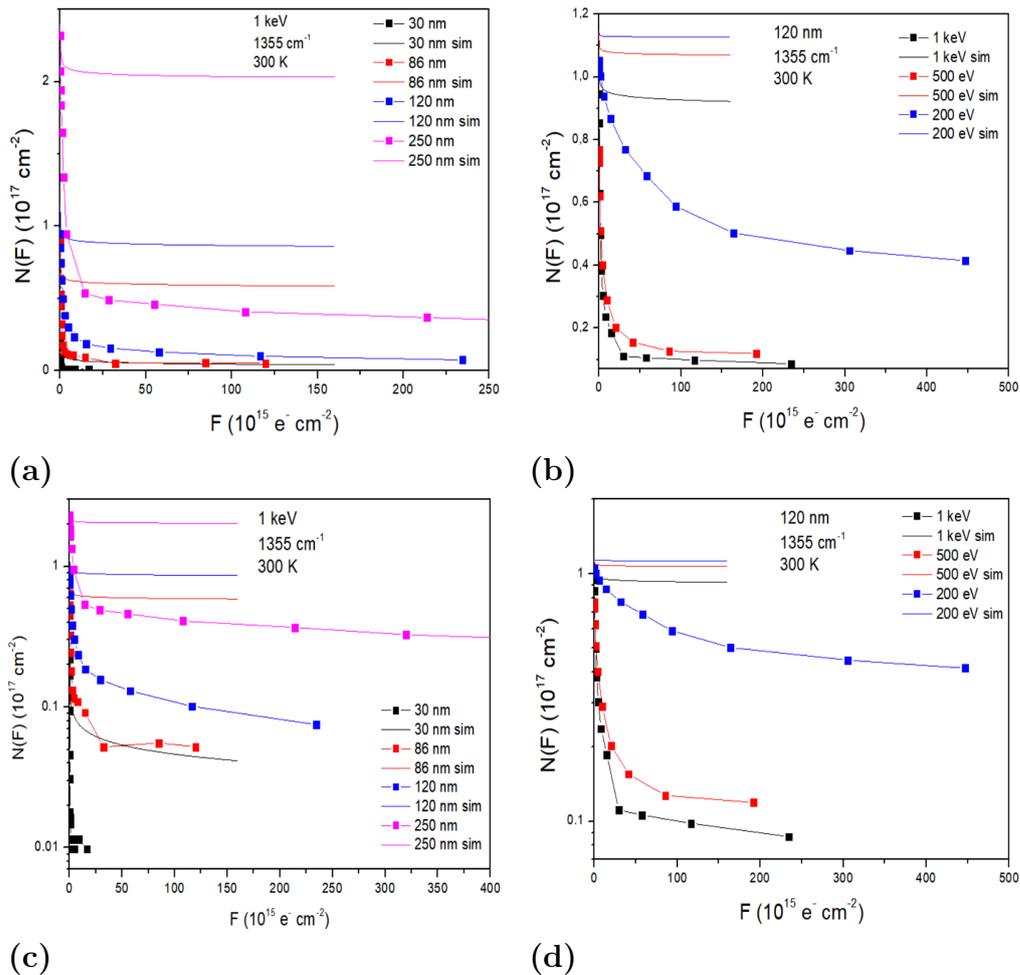


Figura 4.33: Decaimento da densidade colunar em função da fluência. Resultado experimental obtido através da absorvância da banda 1355 cm^{-1} . Amostra irradiada à 300 K (a) Gráfico em escala linear; energia do feixe fixa e amostras com várias espessuras. (b) Gráfico em escala linear; energia do feixe variável e amostras com espessura fixa de 120 nm. (c) e (d), idem anteriores mas gráfico em semi-log. Linhas contínuas são simulações com CASINO-estendido.

A partir da Figura (4.33-a) infere-se que quanto maior a espessura, mais rápida a degradação para fluências abaixo de $5 \times 10^{15} \text{ e}^- \text{ cm}^{-2}$.

Não há dúvida, quando se analisa a Figura (4.33-b), que o alvo é degradado

mais rapidamente quando E_o aumenta. Constata-se isso pela derivada da densidade colunar em relação à fluência, (dN/dF) , maior (em valor absoluto) para energias mais altas. observa-se, também, na Figura (4.33-b) que os feixes cujos elétrons possuem 500 eV e 1 keV de energia degradam o alvo de 120 nm de forma muito semelhante, embora o de 1 keV degrade um pouco mais rápido para uma mesma fluência abaixo $25 \times 10^{15} e^- cm^{-2}$.

As Figuras (4.33-c) e (4.33-d) estão com o eixo $N(F)$ em escala logarítmica, tornando mais evidente que a evolução da densidade colunar em função da fluência tem caráter exponencial. Além disso, sua evolução fica mais fácil de ser analisada.

As Figuras (4.33-a) e (4.33-d) mostram que o CASINO subestima a penetração dos elétrons com um fator que varia com a espessura da amostra. Uma provável razão para tal, é que o programa, em sua forma original, não processa o alvo. Dessa forma, enquanto o número de moléculas precursoras diminui com a fluência sob o efeito da irradiação, nas simulações com CASINO, a estequiometria da amostra permanece constante.

A diminuição do número de precursores pelo feixe incidente é devido à: ejeção dos mesmos (*sputtering*) e reações químicas no interior do alvo induzidas (radiólise).

A contribuição da taxa de ejeção é $(dN/dF)_{sputt} = - Y_o C(F)$, em que Y_o é o rendimento de *sputtering* inicial, para um alvo não processado, e $C(F)$ é a concentração de moléculas precursoras na superfície do alvo e que decresce à medida que a fluência F aumenta. Tanto Y_o , quanto $C(F)$ dependem da energia do feixe, visto que ambos dependem do *stopping power* eletrônico, S_e , dele.

Para elétrons na faixa de 0,2 a 1,0 keV, S_e decresce com E_o . Logo, Y_o deve decrescer, também. Por outro lado, se S_e decresce, a seção de choque da radiólise, $\sigma_d = a S_e$, também decresce e, logo, como $C(F)$ cresce com E_o , não se pode afirmar se o produto $Y_o C(F)$ cresce ou não com E_o .

A contribuição da taxa de radiólise é $(dN/dF)_{rad} = - \sigma_d N$. Ao aumentar E_o na faixa de interesse, S_e e σ_d decrescem. Mas isso ocorre somente na primeira camada do alvo, pois, a partir daí, a energia dos projéteis decresce e σ_d aumenta. Necessariamente, um feixe de mais alta energia vai causar mais dissociações moleculares do que um feixe de baixa energia, mesmo porque ele acaba se tornando um feixe de baixa energia dentro do alvo. É de se prever, então, que a seção de choque efetiva da irradiação aumente com E_o . Entretanto, na definição de seção de choque, o que interessa é a taxa de eventos dividida pelo número $N(F)$ de precursores naquele momento. Na região alcançada pelo feixe, se ele não atravessa o alvo, tem-se: $\sigma_d = (dN/dF)_{rad} / N(F)$. Acontece que, neste último caso, $N(F)$ aumenta com E_o . A teoria de Joy- Luo prevê

que o alcance do elétron é $R_p \cong a E_o^{1.7}$. Isso faz decrescer a seção de choque. Assim, de novo, não fica claro se a razão analisada (σ_d) cresce ou não com E_o . É o conjunto dos 2 processos, radiólise e *sputtering*, que levanta esta dúvida. Como o *sputtering* está sempre erodindo o alvo, o feixe, que tem alcance fixo, atinge progressivamente as camadas profundas intactas e injeta precursores na região em que ele processa o alvo. Isso causa um aumento da taxa dN/dF , pois precursores passam a substituir seus produtos, mais numerosos em alta energia. A seção de choque cresce com E_o .

Esse raciocínio explica também o comportamento observado na Figura (4.33): a simulação CASINO-estendido prevê um N_∞ muito acima do valor experimental. É o *sputtering* que não foi levado em consideração no cálculo. Para $E_o = 1$ keV sobre um alvo de 120 nm, CASINO prevê um alcance de 30 nm, ou seja, o processamento de 25% da amostra. Entretanto, observa-se um processamento dos precursores de 90%, bem acima do erro possível para CASINO, mesmo nestas energias baixas onde o modelo de Joy- Luo é sabidamente impreciso. Outro ponto relevante é que dN/dF é máximo no início da irradiação, tanto pelo *sputtering* quanto pela radiólise. Como mostrado na Figura (4.19), subcamadas internas perto da superfície são rapidamente processadas e o dN/dF de toda a amostra é determinada por elas. Ou seja, são as subcamadas internas próximas à superfície que determinam o σ_d^{ef} medido experimentalmente. O aumento de σ_d^{ef} com E_o está condicionado à chegada nelas de novos precursores, uma consequência do *sputtering*.

4.2.4 Cálculo do tempo de meia-vida da alanina

A Figura (4.34-a) mostra a densidade de fluxo de elétrons dos elétrons interplanetários em $5 - 10^5$ eV durante o período de baixa atividade solar (SW) ($d^2\Phi_{SW}/dEd\Phi$) baseado nos dados publicados por Wang et al. [53]. De acordo com esses autores, as distribuições de fluxo dos elétrons do núcleo e do *halo* ($\approx 99\%$ da população de elétrons em SW) são bem ajustadas por uma soma de perfis gaussiano e lorentziano, enquanto que a distribuição do *super-halo* ($\approx 1\%$ da população de elétrons em SW) é ajustada por uma lei de potência [53]. Observe que o fluxo máximo de elétrons ocorre em ≈ 10 eV. Além disso, a Figura (4.34-a) também exibe uma extrapolação de seções transversais de destruição de ALA em $5 - 10^5$ eV (linha sólida) obtidas a partir do ajuste da função da equação (4-9).

Um gráfico $\Phi_{SW} \sigma_d^{ef} \times E$ foi gerado para o cálculo da taxa de destruição k definida na equação (3-15), sendo apresentada na Figura (4.34-b).

O parâmetro $k = 2,67 \times 10^{-9} s^{-1}$ foi então obtido a partir da equação

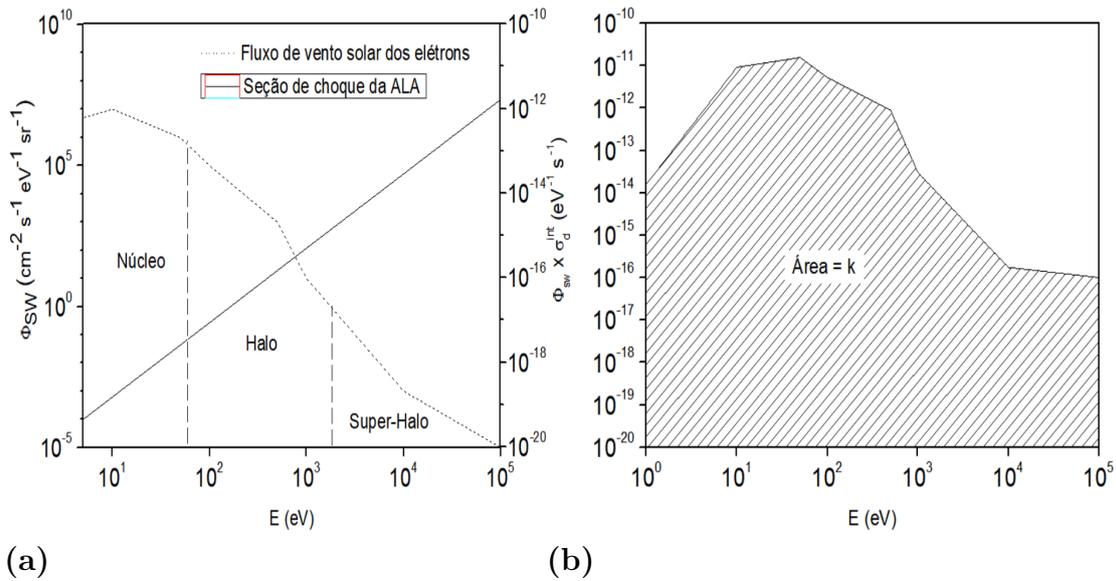


Figura 4.34: (a) fluxo de densidade de elétrons [53] e seção transversal de dissociação integrada calculada em função da energia incidente e (b) densidade da taxa de dissociação em função da energia incidente cuja área representa o parâmetro k. Observe que o dano material máximo ocorre na faixa de 30-300 eV.

(3-16) integrando a função $2\pi\Phi_{SW}\sigma_d^{ef}$ apresentada na Figura (4.34-b) para diferentes regiões de energia. Observe que a maior eficiência em dissociar a molécula de alanina ocorre para elétrons entre 10 e 500 eV com um máximo de cerca de 60eV (Figura 4.34-b).

A meia-vida da alanina foi determinada a partir da Equação (3-15): $\tau_{1/2} = 2,60 \times 10^8 \text{s}$. Este resultado para meia-vida da alanina no meio interplanetário, nas intermediações da órbita terrestre, o que equivale à aproximadamente 8 anos, corresponde à um tempo muito curto em comparação com a evolução do Sistema Solar. É importante ressaltar que o resultado obtido para esta meia-vida foi a partir de uma estrutura de alanina pura em uma superfície a $\approx 300\text{K}$ completamente exposta apenas aos elétrons do vento do solar.

5 Conclusões

Este trabalho tem como objetivo central determinar a seção de choque de destruição efetiva da alanina para diferentes espessuras e energias.

Referente à preparação das amostras, a escolha do uso de KBr como substrato foi satisfatória pelo fato deste material ter excelente transmissibilidade de radiação na faixa do infravermelho. É melhor realizar deposição em vácuo em todas as pastilhas de uma só vez. Dessa forma, obtém-se uma maior homogeneidade entre as espessuras das amostras e facilita a análise posterior na evolução das absorvâncias em função da fluência.

Com relação à análise dos espectros FTIR, bandas de CO_2 foram detectadas nos espectros da alanina devido à concentração do gás na atmosfera em que se encontra no em torno exterior do espectrômetro.

Os valores de *A-value*, para as bandas 1115, 1308, 1355 e 2602 cm^{-1} são, respectivamente: $(5,0 \pm 0,7) \times 10^{-18}$, $(11,4 \pm 0,2) \times 10^{-18}$, $(14,1 \pm 0,4) \times 10^{-18}$ e $(13,16 \pm 0,01) \times 10^{-18} cm^2/molec.$

A seção de choque de destruição efetiva para amostras de alanina aumenta com a energia segundo a lei empírica $\sigma_d^{ef} = bE^{1,76}$ e decai com a espessura segundo a lei empírica $\sigma_d^{ef} = ce^{-z/22}$ até que a partir de, aproximadamente, 120 nm permanece constante para maiores espessuras.

Cálculos baseados no CASINO apresentam concordância moderada entre as curvas experimentais e teóricas, entretanto subestimam a profundidade máxima de penetração no alvo dos elétrons de uma dada energia. Além disso, na curva experimental, a degradação das moléculas ocorre de forma mais eficaz já em baixas fluências ($F < 50 \times 10^{15} e^- cm^{-2}$).

Os parâmetros z_o , w , R_p e z_{stop} têm uma dependência de, aproximadamente, $E^{1,7}$ com a energia.

Quanto maior a inclinação do feixe em relação à vertical, menos energia é depositada na amostra e maior é a energia média dos elétrons retroespalhados. Além disso, nota-se que até os 40°, a energia média dos elétrons retroespalhados não altera muito.

Para baixas fluências ($F < 0,1 \times 10^{16} e^- cm^{-2}$), os feixes menos energéticos processam as primeiras camadas do alvo de forma mais eficiente, embora sejam menos destrutivos nas camadas subsequentes.

As simulações indicaram que conforme a energia incidente aumenta, a seção de choque de destruição diminui. Este resultado difere do que foi apontado pelos dados experimentais, os quais revelaram que a seção de choque de destruição aumenta com a energia do feixe de elétrons incidente.

A profundidade máxima de ionização, z_o , aumenta conforme aumenta-se a energia incidente do feixe. De forma análoga, os parâmetros z_{stop} , R_p e W_{R_p} . $N_{máx}$ é da ordem de 10^{16} mol/cm².

A evolução, em função da fluência, das densidades colunares parciais, demonstra que a degradação dentro da amostra ocorre de forma não homogênea. Os elétrons do feixe alcançam com dificuldade crescente as camadas mais profundas.

Conforme aumenta-se a energia do feixe incidente, o N_∞ diminui pois os elétrons penetram mais no alvo.

O tempo de meia-vida da alanina no espaço interplanetário é da ordem de 10^8 segundos considerando-se as devidas aproximações em relação a um cenário mais realista.

6 Perspectivas

Para dar continuidade ao estudo do efeito da radiação ionizante sobre materiais presentes no espaço, é necessário avaliar como a variação de temperatura influencia a seção de choque de destruição efetiva. Outra informação importante que deve ser calculada é o rendimento de *sputtering* tanto para irradiações feitas à baixas temperaturas ($T < 300$ k) quanto para temperatura ambiente.

Na simulação CASINO, uma vez que já é de conhecimento que ele subestima a penetração dos elétrons no alvo, inserir efeitos de *sputtering* certamente melhorarão a concordância entre a simulação e o experimento.

Tentar entender mais profundamente a razão $\sigma_d = (dN/dF)_{rad}/N(F)$ para melhor interpretar se σ_d cresce ou não com E_o .

Essas medidas contribuirão para o melhor entendimento dos processos fundamentais que estão ligados ao surgimento da vida.

A

Modelagem da degradação da alanina por feixe de e^-

Em um alvo quadrado de lado L (em cm) e de espessura z , constituído por moléculas orgânicas, estão uniformemente distribuídas N_o/cm^2 moléculas. A área de $L^2 cm^2$ é exposta a um fluxo ϕ que corresponde ao número de projéteis por unidade de área e por unidade de tempo e incide de forma perpendicular. Se uma camada desse alvo tiver densidade de massa constante ρ , a densidade colunar N será $N = \rho z mol/cm^2$ [54]. A fluência F é definida como $F = \phi \Delta t$, sendo Δt o intervalo de tempo medido em segundos que a camada do material ficou exposta à irradiação.

Quando um projétil penetra o material, ele gera uma degradação química em um cilindro cuja seção transversal tem uma área $\sigma_d cm^2$ em torno de sua trajetória. Tal degradação é caracterizada pela dissociação molecular podendo originar ou não um rearranjo molecular posterior. Não havendo recombinação, a molécula precursora dá origem a uma molécula filha.

Se a densidade colunar for considerada como o número de moléculas não modificadas pelos projéteis durante um certo tempo de irradiação, então, pela regra da cadeia:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dF} \frac{dF}{dt}$$

como, $\frac{dF}{dt} = \phi$, esta equação se reescreve da seguinte forma:

$$\frac{dN}{dt} = \phi \frac{dN}{dF} \quad (\text{A-1})$$

Em particular, a seção de choque pode se referir à formação ou destruição de uma molécula no material e ela é proporcional à probabilidade com a qual tais processos acontecem quando a camada, também, quadrada é atravessada por um feixe de partículas energéticas. Além disso, cada projétil pode remover um certo número de moléculas ou átomos da superfície através de um fenômeno denominado *sputtering*. O número médio de partículas ejetadas por projétil é chamado de rendimento de *sputtering* $Y(F)$.

Em um processo onde não há *sputtering* e tampouco recombinação das moléculas filhas, ou seja, há unicamente radiólise, a variação da densidade colunar em relação à fluência é:

$$\frac{dN}{dF} = -\sigma_d N \quad (\text{A-2})$$

O termo do lado esquerdo da equação (A-2) é o número de moléculas destruídas pela radiação durante o tempo, N são as moléculas existentes nesse momento e σ_d é a seção de choque de destruição. (A-2) informa que o número que moléculas destruídas pelos projéteis é proporcional ao número total de moléculas. No fim da irradiação, havendo poucas moléculas do precursor, do ponto de vista estatístico seria necessário um grande número de projéteis para destruí-las. A equação (A-2) tem como solução:

$$N = N_o e^{-\sigma_d F} \quad (\text{A-3})$$

Onde N_o é a densidade colunar inicial da molécula precursora do qual o material orgânico é formado: $N(F = 0) = N_o$.

Esse modelo simples não descreve o processo quando ocorre *sputtering*. Neste caso, escreve-se:

$$\frac{dN}{dF} = -\sigma_d N - Y(F) \quad (\text{A-4})$$

Considerando que a superfície só contém a espécie precursora, e se o rendimento for constante, $Y(F) = Y_o$, a equação (A-4) é reescrita como:

$$\frac{dN}{dF} = -\sigma_d N - Y_o \quad (\text{A-5})$$

Multiplicando ambos os lados da equação por σ_d , obtém-se:

$$\int_{N_o}^N \frac{\sigma_d dN'}{\sigma_d N' + Y_o} = -\sigma_d \int_0^F dF'$$

$$\ln \left(\frac{\sigma_d N + Y_o}{\sigma_d N_o + Y_o} \right) = -\sigma_d F$$

$$N + \frac{Y_o}{\sigma_d} = N_o e^{-\sigma_d F} + \frac{Y_o}{\sigma_d} e^{-\sigma_d F}$$

E recombinação os termos da equação acima, a solução da equação (A-5) [54] é:

$$N = N_o e^{-\sigma_d F} - \frac{Y_o}{\sigma_d} (1 - e^{-\sigma_d F}) \quad (\text{A-6})$$

Quando se observa a equação (A-4) atentamente, nota-se que a solução para o caso exclusivo de desorção ($\sigma_d \rightarrow 0$) é $N = N_o - Y_o F$. Então, a população molecular na área L^2 do material orgânico que não foi modificada pelo feixe decrescerá linearmente.

Existe uma outra situação onde o feixe de elétrons incidente atravessa a amostra e modifica a densidade de coluna da molécula pai por meio de três

processos. São eles, dissociação, dessorção e recombinação. Desse modo, pode-se equacionar o rendimento de dessorção de íons da seguinte maneira [55]:

$$\frac{dN}{dF} = -\sigma_d N - Y(F) + \sum_k \sigma_{f,k} N_k \quad (\text{A-7})$$

Aqui, $Y(F)$ é o rendimento de *sputtering* da molécula pai, $\sigma_{f,k}$ é a seção de choque de formação dos filhos de espécie k e N_k é a densidade de coluna dessa mesma espécie. Nos primeiros momentos de irradiação, cada projétil atinge o alvo em uma região virgem e temos o caso anterior $Y(F) = Y_o$. Contudo, para fluências maiores, as trajetórias dos projéteis se sobrepõem e a molécula pai começa a ter sua abundância decrescida, logo $Y(F) = \frac{N}{N_o} Y_o$. Para valores de fluência não muito altos temos que $N \gg N_k$ e a equação (A-7) pode ser escrita como segue [55]:

$$\frac{dN}{dF} = -\left(\sigma_d + \frac{Y_o}{N_o}\right) N \quad (\text{A-8})$$

Fazendo $\sigma_d^{ap} = \sigma_d + \frac{Y_o}{N_o}$ ser a seção de choque aparente de destruição, ou seja, que considera tanto a dissociação quanto o *sputtering* na equação (A-8), obtém-se:

$$\frac{dN}{dF} = -\sigma_d^{ap} N$$

Efetuada o procedimento análogo à equação (A-5), tem-se como solução:

$$N = N_o e^{-\sigma_d^{ap} F} \quad (\text{A-9})$$

B Espectroscopia de Infravermelho

B.1 Momento de Dipolo

Existem moléculas que não possuem momento de dipolo permanente e outras tem momento dipolar resultante igual a zero. Quando uma molécula de monóxido de carbono, por exemplo, está na presença de um campo elétrico externo com polaridade positiva, o átomo de **C** irá se mover obedecendo a direção do campo para uma das extremidades. Para um campo externo negativo, o processo é análogo [54].

A molécula passa a vibrar com a mesma frequência do campo elétrico a qual está exposta por conta da transferência de energia da radiação eletromagnética para a vibração molecular. E o momento de dipolo acaba sendo induzido devido à assimetria na distribuição de carga que todo esse processo causa [54].

Tanto o monóxido quanto o dióxido de carbono têm seu momento dipolar resultante variando com a distância interatômica. Isso é o mesmo que escrever:

$$\frac{\partial \mu}{\partial r} \neq 0 \quad (\text{B-1})$$

As vibrações que satisfazem a equação (B-1) são consideradas vibrações ativas no infravermelho. Já as que não satisfazem, são denominadas inativas no infravermelho [54].

Moléculas diatômicas mononucleares, ou seja, possuem dois átomos e um núcleo assim como N_2 e H_2 possuem vibrações inativas no infravermelho de tal modo que somente as diatômicas heteronucleares apresentam absorção no infravermelho. Para observar tais bandas, é necessário recorrer a uma outra técnica como, por exemplo, a espectroscopia Raman.

B.2 Transição entre níveis de energia

Os átomos de uma molécula vibram somente em frequências específicas devido à quantização das energias vibracionais; um dos fatores que determinam essas frequências é o tipo de ligação que uma molécula apresenta.

As frequências de vibração correspondem a níveis de energia que são representados por números quânticos vibracionais ν [54]. Quando se tem $\nu = 0$, o

átomo está em seu estado fundamental e quando um fóton tem energia suficiente para induzir a mudança de estado, ele passa para o primeiro estado excitado com $\nu = 1$. Todavia, uma molécula pode passar do estado fundamental para o segundo estado excitado quando ocorre transições harmônicas. À temperatura ambiente, a grande maioria das moléculas se encontra no estado fundamental.

A equação que relaciona a diferença de energia vibracional de uma molécula com o número de onda é [54]:

$$\Delta E_{vib} = hck \quad (\text{B-2})$$

em que h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e k é o número de onda.

A radiação IR pode excitar duas ou mais vibrações concomitantemente. Para que isso ocorra, basta que um fóton tenha um número de onda superior ou equivalente ao somatório das vibrações simétrica e assimétrica. A banda resultante da soma é chamada de banda de combinação [54].

C

CASINO

C.1

Fundamentos

CASINO é um programa Monte Carlo que simula as trajetórias do feixe de elétrons dentro de sólidos, sem modificá-los. As trajetórias dos elétrons são independentes umas das outras. O alvo não se degrada quimicamente com a fluência.

C.2

Instruções para execução

Para a obtenção dos parâmetros disponibilizados nas tabelas (4.5) e (4.6), alguns cálculos foram feitos.

Após dar *run* na simulação e a mesma for concluída, o CASINO gera uma imagem como mostra a figura (C.1). Em seguida, se o usuário clicar em *CL by Z* como indica a imagem (C.2), irá obter a figura (3.17) e a partir dela é feito um *fitting* gaussiano cuja equação é:

$$y = y_o + \frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2\left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2} \quad (C-1)$$

onde A é uma constante.

E a partir dele, obtém-se x_c que é a profundidade em que a deposição de energia é máxima e w que representa a largura da distribuição.

Para a distribuição de R_P , *range* projetado, clicar em *Distribution* na figura (C.2) e em seguida, $z_{máx}$. Uma imagem como a (C.3) é gerada.

Para descobrir a fração de elétrons retroespalhados para um dado ângulo de incidência do feixe, é preciso consultar o CASINO na parte inferior da tela em *Backscattering Coefficient* como indica a figura (C.4). Nesta simulação se pode ver que tal fração é 6,38%, aproximadamente.

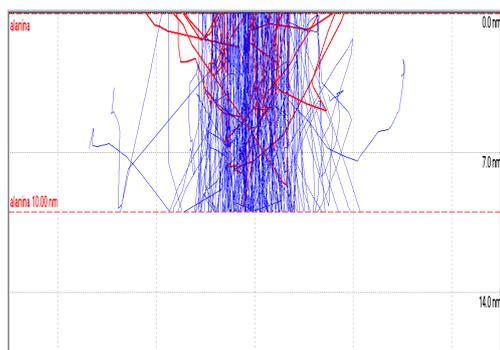


Figura C.1: Simulação de uma amostra de alanina de 10 nm e incidência normal com energia de 1 keV.

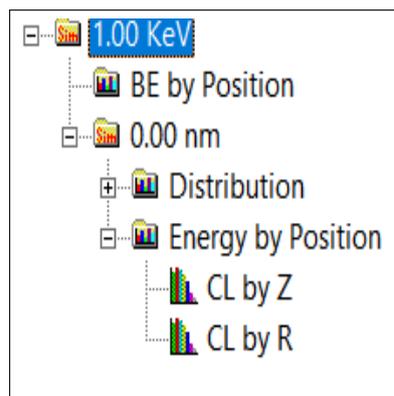


Figura C.2: Passo a passo para obter a distribuição dos coeficientes CL em função de z .

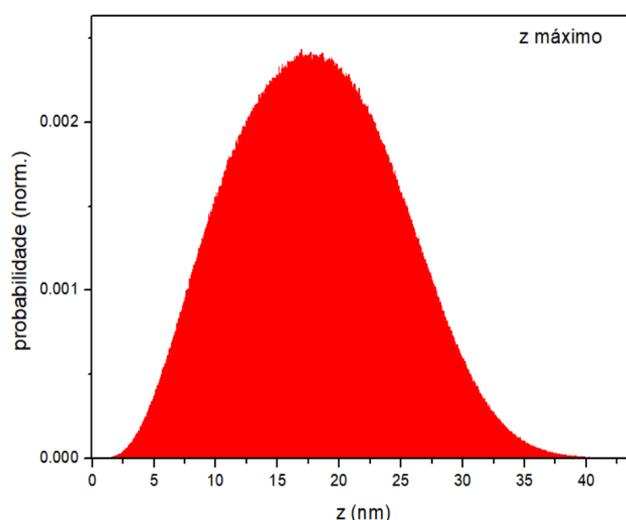


Figura C.3: Distribuição da probabilidade de parada dos elétrons para uma amostra de 1.000 nm sendo irradiada com um feixe de 1 keV.

Como o usuário já obteve a porcentagem dos elétrons que foi retroespalhada, é possível enriquecer ainda mais a informação conhecendo a distribuição de energia dos mesmos. Para tal, é necessário abrir a aba *Distribution* como mostra a imagem (C.2) e, em seguida, selecionar *Backscattered Energy*. Tão logo o gráfico da distribuição de energia abrir, é só realizar a integração do espectro para saber a energia média retroespalhada.

Para conhecer a fração de elétrons transmitidos na amostra, novamente tendo como base a imagem (C.2), selecionar *Distribution* e, posteriormente, em Z_{max} . Feito isso, basta integrar o espectro para conhecer a porção de elétrons transmitidos.

Para descobrir a energia dos mesmos, após selecionar *Distribution*, selecionar

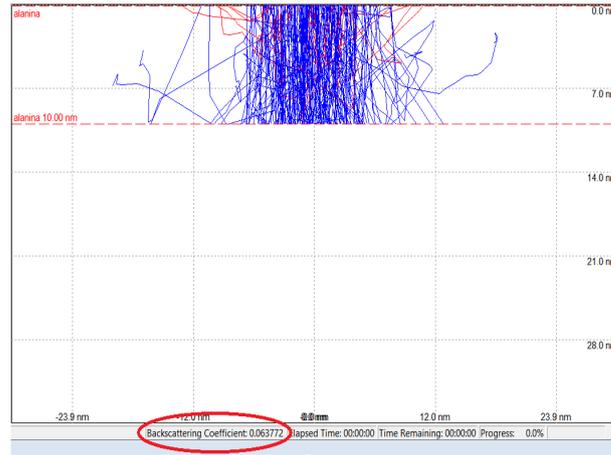


Figura C.4: Fração dos elétrons retroespalhados em uma amostra de alanina de 10 nm sendo irradiada com um feixe de 1 keV e incidência normal.

Transmitted Energy e mais uma vez realizar a integração do espectro.

C.3 CASINO-estendido

As definições a seguir não constam no programa CASINO. Elas são apresentadas aqui e em [47].

Em posse dos dados obtidos na seção C.2, define-se a máxima profundidade de ionização, z_{stop} :

$$z_{stop} = z_o + 2w \quad (C-2)$$

Esta grandeza está relacionada com o número máximo de moléculas que o feixe pode dissociar, $N_{máx}$:

$$N_{máx} = \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) z_{stop} \quad (C-3)$$

Onde $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ moléculas/mol, a massa específica ρ vale $1,42 \text{ g/cm}^3$ e a molécula grama da alanina $M=89,08 \text{ g/mol}$.

A seção de choque média, σ_o , ao dar início à irradiação é:

$$\sigma_o = \frac{E_o/D_o}{N_{máx}} \quad (C-4)$$

onde E_o é a energia depositada na amostra por cada projétil, D_o é a energia necessária para dissociar uma molécula de alanina e estima-se que seja, aproximadamente, 13 eV/molec .

Para calcular a seção de choque de cada camada, σ_i , basta lançar mão da variável recém calculada:

$$\sigma_i = \sigma_o \times i_{max} \times CL \quad (C-5)$$

Onde i_{max} é o número de camadas escolhidas no eixo z para a simulação e

CL são os coeficientes de catodoluminescência que informam a distribuição de energia depositada ao longo da profundidade da amostra de alanina.

Uma vez que a seção de choque de cada uma das i camadas do alvo é conhecida, pode-se calcular a densidade de coluna ou densidade colunar de cada camada, N_i , ou seja uma grandeza que mede a quantidade de matéria presente em uma dada fluência. O cálculo é tal que:

$$N(F) = \Sigma N_i = \Sigma N_{oi} e^{-\sigma_i F} \quad (C-6)$$

Foi feito um somatório de exponenciais, ou seja:

$$\sum_{i=1}^{i_{max}} N_i$$

Para que o resultado na imagem (4.15) fosse encontrado.

Para uma amostra com uma dada espessura z , em nanômetros, consegue-se converter em $N(F)$ através de uma equação análoga à (C-3). Basta utilizar a espessura z no cálculo.

Para conhecer a quantidade de matéria não processada, N_∞ , basta subtrair:

$$N_\infty = N_{sp} - N_{máx} \quad (C-7)$$

D

Deposição de Alanina em KBr. Instruções

Para realizar a deposição, em vácuo, de alanina no substrato, as pastilhas de KBr são dispostas em um suporte como indica a Figura (3.3). A deposição é feita dentro da campânula de um aparelho chamado de evaporadora, como mostra a Figura (3.4). O pó do material a ser sublimado é colocado dentro da barquinha situada a uns 10 cm das pastilhas. O interior da campânula deve estar devidamente limpo para evitar contaminações. Uma vez abaixada a campânula, pode-se começar a baixar a pressão. Verificar se a válvula de entrada de ar está completamente fechada. Em seguida, ligar o disjuntor geral da evaporadora, girar completamente a válvula que se encontra na parte superior da bomba mecânica para acioná-la, posicionar a válvula de reversão na posição alto-vácuo e medir a pressão indicada no Pirani. Uma pressão satisfatória é abaixo de 0,13 mbar. Com a intenção de garantir uma estabilidade na pressão aferida anteriormente, posicionar a mesma válvula em pré-vácuo e mais uma vez certificar-se de que a pressão não variou muito. Caso esse seja o caso, voltar para a posição alto-vácuo. Refrigerar a bomba difusora abrindo os dois registros de água, um deles vai refrigerar a própria difusora e o outro, a balança de quartzo usada para medir a espessura do filme de alanina. O suporte do quartzo, fios e dutos de água estão envoltos por papel de alumínio como se vê na Figura (3.5). Apertar *reset*, ligar a bomba difusora e aguardar o aquecimento da mesma que ocorrerá em, aproximadamente, 30 minutos. Para garantir que a pressão na câmara esteja equalizada com a da difusora, voltar a válvula de reversão para pré-vácuo. Entretanto, a mesma não poderá ficar muito tempo nesta posição posto que a bomba difusora deixa de ser bombeada pela mecânica. Caso a equalização não se verifique, alternar a posição da válvula de reversão entre alto-vácuo e pré-vácuo de 5 em 5 minutos, aproximadamente, até que as pressões se igualem. Tão logo igualadas, comutar a válvula para a posição "alto-vácuo" e abrir lentamente a válvula borboleta. A partir desse ponto, a câmara começa a ser evacuada pela bomba difusora. Por fim, ler a pressão no medidor Penning e aguardar que seja inferior a $6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$: quanto mais baixa a pressão melhor, devido ao maior livre caminho médio obtido dentro da campânula e menor contaminação por deposição.

E Manuseio do Canhão de elétrons. Instruções

É altamente recomendável o uso de luvas durante o manuseio de peças no interior da câmara de vácuo.

Verificar o aterramento dos conectores frontal e lateral para ter certeza que o sistema esteja isolado, situação crucial para que os resultados obtidos sejam fidedignos com a experiência. Antes de iniciar o bombeamento do ar na câmara, recomenda-se verificar se a válvula de entrada de ar, representada na figura (E.1), está completamente fechada. Do contrário haverá entrada de gás e a pressão dentro da câmara não abaixará. Uma vez que a verificação foi feita, deve-se atentar para outras 4 válvulas que aparecem nas imagens (E.1) e (E.2).

As válvulas 1 e 2 permanecerão abertas durante o experimento para que as bombas mecânica e turbo consigam bombear a câmara. As válvulas 3 e 4 devem ficar fechadas pois dão acesso a uma parte do sistema não utilizado no presente trabalho. Assim que as válvulas estiverem devidamente posicionadas,



Figura E.1: Válvulas 1, 4 e de entrada de ar.

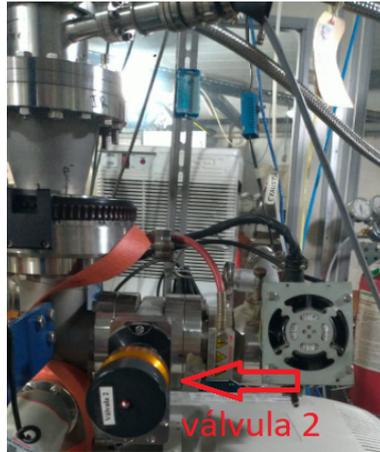


Figura E.2: Válvula preta numerada como 2.

já é possível armar o circuito, pressionar *reset*, ligar o circuito e por último, a válvula solenoide. Tão logo essa válvula for acionada, a pressão no interior da câmara baixará para valores próximos de 10^{-2} mbar. Com essa pressão atingida e estabilizada, já é possível ligar a bomba turbo-molecular. Para que a pressão atinja um nível aceitável para ligar o canhão, são necessárias algumas horas e pressões da ordem de 10^{-6} ou até 10^{-7} mbar são alcançadas. O ideal é que o sistema seja ligado a pressões abaixo de 4×10^{-6} mbar, mais especificamente.

Para ligar a fonte, aperte o botão *power* posicionando-o na posição *on* (luz verde acende). A luz *interlock* piscará. Caso isso não ocorra, recomenda-se desligar a fonte imediatamente. Por último, o painel de controle também acende. Em seguida, ligar o botão *high voltage* para que uma luz vermelha acenda no canto inferior esquerdo do painel da Figura (3.9). Caso a luz "zero" acenda, deve-se desligar a alta tensão imediatamente; algo anormal acontece.

No que tange ao painel, inicialmente os valores estarão zerados. Se os parâmetros já estiverem armazenados, o usuário pode apertar *resume*. Para alterar as opções de programação, apertar *menu*. Para configurar novos parâmetros, fazer as modificações e apertar *store*.

Para selecionar a energia com que se deseja trabalhar, apertar o botão *energy* e ir aumentando paulatinamente até o valor desejado para não danificar a fonte do canhão. Na tabela a seguir há valores iniciais recomendados para a boa preservação do aparelho:

Tabela E.1: Parâmetros iniciais.

E	500 eV
Grid	5 V
Source	1,2 V

Para que o filamento se aqueça, ligar o botão *source* e deixar que, gradativamente, a tensão de filamento se ajuste. No modo ECC (*Emission Current Control*) ON a fonte estabiliza a corrente. É importante que a tensão máxima não ultrapasse 1,75 V, enquanto a corrente máxima de emissão (*emission*) deve ser 500 μA .

Após ter inserido os valores indicados pela Tabela (E.1), recomenda-se aguardar no mínimo 20 minutos para que o canhão estabilize.

Para a visualização dos valores mencionados anteriormente, veja a Figura (3.9): Após o uso, para desligar o canhão, apertar, inicialmente, o botão vermelho chamado *shut down* e aguardar que todos os parâmetros retornem para zero. Colocar o seletor ECC no modo *off* e, posteriormente, desligar o botão de alta tensão. Em seguida, desligar o botão *power*. Aguardar em torno de meia hora para o filamento esfriar e desligar a bomba turbo. Esperar que seu motor pare de girar por completo e isso pode levar cerca de 20 minutos; desligar a bomba mecânica; desligar a válvula solenoide e desligar o circuito de alimentação. Para abrir o sistema, aumentar lentamente a pressão no interior da câmara até que iguale com a pressão atmosférica.

Referências bibliográficas

- [1] HUBBLE, E.. The motion of the galactic system among the nebulæ. *Journal of the Franklin Institute*, 228:131–142, 1939.
- [2] SHAW, A. M.. *Astrochemistry: From Astronomy to Astrobiology (2006)(en)(344s)*. Wiley, illustrated edition edition, 2006.
- [3] WALKER, D. H. . R. R. . J.. *Fundamentos de Física. Óptica e Física Moderna - Volume 4*, volumen 4. LTC, 2016.
- [4] GEJVALL, TORBJÖRN; LÖFROTH, G.. **Radiation induced degradation of some crystalline amino acids**. *Radiation Effects*, 25, 01 1975.
- [5] DIGITAL, F.. **O que são aminoácidos e qual sua importância para a nossa saúde**. Disponível em: <https://farmaceuticodigital.com/2020/09/o-que-sao-aminoacidos-e-qual-sua-importancia-para-a-nossa-saude.html>. Acesso em 18 março 2021.
- [6] G. C. BARRETT, D. T. E.. *Amino Acids and Peptides*. Cambridge University Press, 1 edition, 1998.
- [7] DAVID L. NELSON, M. M. C.. *Lehninger Principles of Biochemistry*. W. H. Freeman, fourth edition edition, 2004.
- [8] DEAMER, D. W.; DICK, R.; THIEMANN, W. ; SHINITZKY, M.. **Intrinsic asymmetries of amino acid enantiomers and their peptides: A possible role in the origin of biochirality**. *Chirality*, 19(10):751–763, 2007.
- [9] RODRIGUES, J. A. R.. **Evolução biomolecular homoquiral: a origem e a amplificação da quiralidade nas moléculas da vida**. *Química Nova*, 33:1175 – 1185, 00 2010.
- [10] REVA, I.; STEPANIAN, S.; PLOKHOTNICHENKO, A.; RADCHENKO, E.; SHEINA, G. ; BLAGOI, Y.. **Infrared matrix isolation studies of amino acids. molecular structure of proline**. *Journal of Molecular Structure*, 318:1–13, 1994.

- [11] BLANCO, S.; LESARRI, A.; LÓPEZ, J. C. ; ALONSO, J. L.. **The gas-phase structure of alanine.** *Journal of the American Chemical Society*, 126(37):11675–11683, 2004. PMID: 15366915.
- [12] BERNSTEIN, MAX P; DWORKIN, J. P. S. S. A. C. G. W. A. L. J.. **Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues.** *Nature*, 416, 2002.
- [13] EHRENFREUND, P.; GLAVIN, D. P.; BOTTA, O.; COOPER, G. ; BADA, J. L.. **Extraterrestrial amino acids in orgueil and ivuna: Tracing the parent body of ci type carbonaceous chondrites.** *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 98(5):2138–2141, 2001.
- [14] KVENVOLDEN, KEITH; LAWLESS, J. P. K. P. E. F. J. P. C. K. I. R. M. C.. **Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the murchison meteorite.** *Nature*, 228, 12 1970.
- [15] IGLESIAS-GROTH, S.; CATALDO, F.; URSINI, O. ; MANCHADO, A.. **Amino acids in comets and meteorites: Stability under gamma radiation and preservation of chirality.** 07 2010.
- [16] MILLER, S. L.. **The mechanism of synthesis of amino acids by electric discharges.** *Biochimica et Biophysica Acta*, 23:480–489, 1957.
- [17] SEPTON, M. A.. **Organic matter in carbonaceous meteorites: past, present and future research.** *Philosophical Transactions Mathematical Physical Engineering Sciences*, 363:2729–2742, 2005.
- [18] KOIZUMI, H.; ICHIKAWA, T.; YOSHIDA, H.; NAMBA, H.; TAGUCHI, M. ; KOJIMA, T.. **Radical formation in the radiolysis of solid alanine by heavy ions.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 117(4):431–435, 1996.
- [19] RAFFI, J.; TALBI, S.; DOLO, J.-M.; GARCIA, T. ; KISTER, J.. **Advances in solid alanine radiolysis understanding.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69(3):904–910, 2008.
- [20] KIM, Y.. **The half-life of alanine aminotransferase and of total soluble protein in livers of normal and glucocorticoid-treated rats.** 1969.
- [21] BECKHAM, W. A.. **Secondary electron scatter in radiotherapy: implications for treatment fields in proximity to the lens of the eye and the testes.** 1993.

- [22] SALAM, A.. **Chirality, phase transitions and their induction in amino acids**. Physics Letters B, 288(1):153–160, 1992.
- [23] B. FAN, W. W.; WEI, M.. **Salam phase transition in protein amino acids: Implication for biomolecular homochirality**. ChemInform, 34, 2002.
- [24] BOUKENTER, A. F. E. D. A.. **Can biological homochirality result from a phase transition?** Origins of Life, 25:211–217, 1995.
- [25] **Kbr potassium bromide**. Disponível em: <https://www.spectral-systems.com/wp-content/uploads/2014/04/KBr-TDS-6-13-14.pdf>. Acesso em 02 agosto 2021.
- [26] MACEDO, H.. **Dicionário de Física**. Nova Fronteira, 1 edition, 1976.
- [27] CHAMBERS, A.. **Modern Vacuum Physics**. Masters series in physics and astronomy. Chapman Hall/CRC, 1 edition, 2005.
- [28] JENNINGS, S.. **The mean free path in air**. Journal of Aerosol Science, 19, 1988.
- [29] KIMBALL PHYSICS. **5 eV to 1000 eV Wide-Angle Low-Energy Electron Beams from a Compact Source**, 2015.
- [30] ROSADO, M. T. S.; DUARTE, M. L. R. ; FAUSTO, R.. **Vibrational spectra (ft-ir, raman and mi-ir) of - and -alanine**. Journal of Molecular Structure, 410-411:343–348, 1997. Molecular Spectroscopy and Molecular Structure 1996.
- [31] PETER GRIFFITHS, J. A. D. H.. **Fourier Transform Infrared Spectrometry**. Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications. Wiley-Interscience, 2 edition, 2007.
- [32] CORPORATION, T. N.. **Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry**. 2001.
- [33] RICHARDS, A. A.. **Alien Vision: Exploring the Electromagnetic Spectrum with Imaging Technology**. SPIE Press, 2nd edition edition, 2011.
- [34] E DR. PETER JÜRGEN TATSCH, D. F. D.. **Medidas para Caracterização e Análise de Materiais**. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2000.

- [35] KIMBALL PHYSICS. **MODEL FC-73A FARADAY CUP.**
- [36] OF STANDARDS, N. I.; TECHNOLOGY. **Nist livro de química na web.** Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=B6009914&Mask=80#IR-Spec>. Acesso em 10 fevereiro 2021.
- [37] DROBNY, J. G.. **Radiation technology for polymers.** CRC Press, 1 edition, 2003.
- [38] International Atomic Energy Agency. **High-dose dosimetry STI/PUB-671,** Viena, 1985.
- [39] KRUMEICH, F.. **Properties of Electrons, their Interactions with Matter and Applications in Electron Microscopy.** Laboratory of Inorganic Chemistry, Zurich.
- [40] **Casino.** Disponível em: <https://www.gel.usherbrooke.ca/casino/>. Acesso em 25 fevereiro 2021.
- [41] (AUTH.), N. D. K.. **Nanomechanical and Nanoelectromechanical Phenomena in 2D Atomic Crystals: A Scanning Probe Microscopy Approach.** Springer Theses. Springer International Publishing, 1 edition, 2018.
- [42] 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 of the Royal Astronomical Society, 502(2):2105–2119, 01 2021.
- [43] DA COSTA, C. A. P.; MUNIZ, G. S. V.; BODUCH, P.; ROTHARD, H. ; DA SILVEIRA, E. F.. **Valine radiolysis by h+, he+, n+, and s+ mev ions.** International Journal of Molecular Sciences, 21(5), 2020.
- [44] J.J., S.. **Modern Quantum Mechanics and solutions for the exercises.** 1993.
- [45] 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, 19(1):1–14, 1997.
- [46] DROUIN, D.; HOVINGTON, P. ; GAUVIN, R.. **Casino: A new monte carlo code in c language for electron beam interactions—part ii: Tabulated values of the mott cross section.** Scanning, 19(1):20–28, 1997.

- [47] DA COSTA, C. A. P.. **MeV ion and keV electron irradiation effects on prebiotic materials: radiolysis and sputtering.** PhD thesis, Pontifícia Universidade Católica, 2021.
- [48] DA COSTA, C. A. P.. **Infrared analysis of valine degradation by keV electrons. measurements and casino-extended model predictions.** Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, p. 1–13, 2021.
- [49] ELSILA, J. E.; GLAVIN, D. P. ; DWORKIN, J. P.. **Cometary glycine detected in samples returned by stardust.** Meteoritics & Planetary Science, 44(9):1323–1330, 2009.
- [50] BADA, O. B. D. P. G. G. K. J. L.. **Relative amino acid concentrations as a signature for parent body processes of carbonaceous chondrites.** Origins of Life, 32:143–163, 2002.
- [51] BENNETT, CHRIS J.; PIRIM, C. O. T. M.. **Space-weathering of solar system bodies: A laboratory perspective.** Chemical Reviews, 113:9086–9150, 2013.
- [52] CAO, X.; FISCHER, G.. **Infrared spectra of monomeric l-alanine and l-alanine-n-d3 zwitterions isolated in a kbr matrix.** Chemical Physics, 255(2):195–204, 2000.
- [53] WANG, L.; LIN, R. P.; SALEM, C. P.; MARC LARSON, D. E.; YOON, P. H. ; LUHMANN, J. G.. **Quiet-time interplanetary \approx 2-20 keV superhalo electrons at solar minimum.** The Astrophysical Journal, 753:L23, 2012.
- [54] DUARTE, E. S.. **Estudo Por Espectrometria De Infravermelho Dos Efeitos Da Irradiação De Gelos Astrofísicos Por Íons Pesados E Rápidos.** PhD thesis, Pontifícia Universidade Católica, 2009.
- [55] ANDRADE, D. P. P.; DE BARROS, A. L. F.; PILLING, S.; DOMARACKA, A.; ROTHARD, H.; BODUCH, P. ; DA SILVEIRA, E. F.. **Chemical reactions induced in frozen formic acid by heavy ion cosmic rays.** Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 430(2):787–796, 01 2013.