

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
Programa de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DA INTERAÇÃO DE FÓTONS NA REGIÃO DO  
ULTRAVIOLETA DE VÁCUO COM MOLÉCULAS DE  
INTERESSE BIOLÓGICO EM FASE CONDENSADA.**

Tiago Rodrigues Silveira



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDO DA INTERAÇÃO DE FÓTONS NA REGIÃO DO  
ULTRAVIOLETA DE VÁCUO COM MOLÉCULAS DE  
INTERESSE BIOLÓGICO EM FASE CONDENSADA.**

Tiago Rodrigues Silveira

**Orientador:** Prof. Dr. Ricardo dos Reis Teixeira Marinho

**Co-orientador:** Prof. Dr. Edmar Moraes do Nascimento

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Salvador-2011

*Aos Meus Pais Amados  
E a Minha Família*

**ESTUDO DA INTERAÇÃO DE FÓTONS NA REGIÃO DO  
ULTRAVIOLETA DE VÁCUO COM MOLÉCULAS DE  
INTERESSE BIOLÓGICO EM FASE CONDENSADA.**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em 29 de Julho de 2011

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Ricardo dos Reis Teixeira Marinho

Prof. Dr. Marildo Geraldete Pereira

Prof. Dr. Ossamu Nakamura

## **AGRADECIMENTOS**

Quero agradecer os meus grandes professores que me deram a maior ajuda durante todo esse tempo, Ricardo, Edmar e Fred, não só pela orientação dada, mas também por toda a paciência e atenção e preocupação com a minha formação.

Não posso deixar de agradecer também aos grandes amigos que de maneira direta contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, Tanaka, Osvaldo, Marivaldo, Thiago, Manuela entre outros.

Ao CNPQ por toda ajuda financeira.

E aos meus pais e familiares e a minha namorada. Todos eles somados foram de extrema importância para, mas um fim de uma etapa.

## RESUMO

Existem alguns modelos que tentam explicar como biomoléculas mais simples (por exemplo, os aminoácidos que são à base das proteínas dos seres vivos) teriam sido formadas. Um dos modelos que tentam explicar esta evolução propõe que esses compostos teriam sido produzidos no espaço e trazidos para a Terra pelos impactos de cometas e meteoritos. Esses compostos orgânicos são na maioria moléculas que possuem átomos de carbono que podem se combinar em longas cadeias. Estudos realizados em cometas indicam que estes objetos possuem uma parcela significativa de material orgânico, por exemplo, já foram encontrados desde elementos leves como C, H, O e N até moléculas como cianeto de hidrogênio (HCN), formaldeído (H<sub>2</sub>CO), pirimidinas e polímeros. Como os cometas perdem grãos ao entrarem contato com a atmosfera terrestre eles podem ter desempenhado um importante papel de fontes de moléculas orgânicas para desenvolvimento da vida na era primitiva. Esse modelo tem sido reforçado pela astronomia observacional, que apresentou nos últimos anos resultados de secções de choque destes compostos orgânicos. Desta forma, a produção de filmes orgânicos e sua interação com a radiação ultravioleta de vácuo (UVV) estão relacionadas com o estudo da origem da vida na Terra, que corresponde a um tema de grande interesse na comunidade acadêmica. Este trabalho tem como objetivo principal relatar a produção de filmes do composto orgânico L-alanina através do método *wet powder spraying* (WPS), que consiste em uma técnica de deposição em fase condensada simples e de baixo custo, utilizando para a sua caracterização a espectroscopia FTIR. Estes filmes possuem uma espessura quem podem variar na ordem de nanômetros a vários micrometros, e podem ser usados em diversas áreas da ciência. Em particular apresentamos os espectros FTIR para filmes com espessuras de 5µm, 10µm e 20µm. O controle da espessura dos filmes é fundamental para a etapa posterior deste trabalho, que é o estudo da fotodegradação desses compostos a partir da exposição à radiação UVV.



## ABSTRACT

There are some models that attempt to explain how simpler biomolecules (for example, the amino acids that are the basis of the proteins of living beings) have been formed. One of the models that attempt to explain this evolution suggests that these compounds have been produced in space and brought to the Earth by impacts of comets and meteorites. These organic compounds are in the majority molecules that have at least one carbon atom and can be combined into long chains. Studies of comets indicate that these objects have a significant portion of organic material. For example elements such as C, H, O and N until molecules such as hydrogen cyanide (HCN), formaldehyde (H<sub>2</sub>CO) and polymers. As the comets lose grains when it comes into contact with the earth's atmosphere they may have played an important role as sources of organic molecules in the development of life in primitive times. This model has been enhanced by an observational astronomy, which presented results in recent years, cross sections of organic compounds. At this work, we present, the production of organic films and their interaction with radiation UVV are related to the study of the origin of life on Earth, which corresponds to a topic of great interest in academic community. This work has as main objective to describe the production of films of organic compound L-alanine by means of the method wet powder spraying (WPS), which consists of a technique of deposition in condensed phase simple and low cost, using for its characterization the FTIR spectroscopy. These films have a thickness that they may vary in the order of nanometers to several micrometers, and can be used in various areas of science. In the present study we present the process of film production of L-alanine, or 2-aminopropanoic acid, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>) with different thicknesses. In particular we present the spectra FTIR for films with thicknesses of 5 μm, 10μm and 20μm. The control of the thickness of the films is key to the subsequent stage of this work, which is the study of the photodegradation of these compounds from the exposure to radiation UVV.

## CONTEÚDO

<b>Lista de Tabelas</b>	<b>iii</b>
<b>Lista de Figura</b>	<b>v</b>
<b>1 Homoquiralidade Molecular</b> . . . . .	<b>18</b>
1.1 Homoquiralidade Molecular, Hipótese Terrestre . . . . .	20
1.2 Homoquiralidade Molecular, Hipótese Extraterrestre . . . . .	24
<b>2 Interação da Radiação com a Matéria</b> . . . . .	<b>33</b>
2.1 Laboratório Nacional de luz Síncrotron (LNLS) . . . . .	34
2.2 Radiação Síncrotron . . . . .	36
<b>3 Método de Caracterização</b> . . . . .	<b>41</b>
3.1 Espectroscopia . . . . .	41
3.1.1 Espectroscopia Vibracional . . . . .	44
3.1.1.1 Vibração Para Moléculas Diatômicas . . . . .	46
3.1.1.2 Tratamento Quântico para Vibração de Molécula Diatômica . . . . .	49
3.1.1.3 Tratamento Quântico para Vibração de Moléculas Poliatômicas	53
3.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) . . . . .	55
3.1.2.1 Transformada de Fourier . . . . .	58
<b>4 Dados Obtidos</b> . . . . .	<b>61</b>
4.1 Produção de Filmes Finos . . . . .	61
4.1.2 Aparato Experimental . . . . .	64
4.2 Dados Experimentais . . . . .	68
4.3 Fotodegradação dos Compostos Orgânicos . . . . .	76
4.3.1 Glicina . . . . .	79
4.3.2 DL-valina . . . . .	93

<b>5 Conclusões e Perspectivas . . . . .</b>	<b>105</b>
<b>Referências . . . . .</b>	<b>108</b>

## LISTA DE TABELAS

1.1	Espécies moleculares detectadas no espaço até 2006 . . . . .	26
3.1	Faixa de radiação associado a alguns fenômenos físicos . . . . .	43
3.2	Frequências de vibrações e força da constante $k$ para moléculas diatômicas. . . . .	49
3.3	Representação das funções de onda para $v = 0, 1$ e $2$ . . . . .	51
4.1	Fotos de filmes produzidos para duas alturas . . . . .	65
4.2	Dados obtidos para os filmes em laminas de vidro . . . . .	68
4.3	Dados obtidos para os filmes tendo como substrato ZnSe . . . . .	72
4.4	Regressão linear dos pontos da figura 4.13. . . . .	73
4.5	Picos de vibração da L-alanina . . . . .	75
4.6	Assinalamento dos picos da glicina . . . . .	81
4.7	Resultado para a glicina . . . . .	89
4.8	Ordem decrescente de degradação dos picos da glicina . . . . .	90
4.9	Íons que podem ser associados aos picos degradados . . . . .	93
4.10	Atribuição dos picos da DL-Valina . . . . .	95
4.11	Resultado para a DL-Valina . . . . .	101
4.12	Ordem decrescente de degradação dos picos da DL-Valina . . . . .	102



## LISTA DE FIGURAS

1.1	Ilustração de quiralidade molecular . . . . .	18
1.2	Representação esquemática do experimento de Miller-Urey . . . . .	22
1.3	Meteorito Murchison, recheado de aminoácidos . . . . .	25
1.4	Abundância relativa de cianetos e alcanos no cometa Hale-Bopp . . . . .	27
2.1	Espectro eletromagnético . . . . .	33
2.2	Imagem do anel de armazenamento do LNLS . . . . .	35
2.3	Emissão por um elétron em uma órbita circular . . . . .	38
3.1	(a) Aparato experimental da espectroscopia de absorção (b) espectro de absorção do vapor de sódio . . . . .	42
3.2	Variação do momento de dipolo de uma molécula diatômica heteronuclear. . . . .	45
3.3	Modelo de alongamento de uma molécula diatômica. . . . .	46
3.4	Potencial de oscilador harmônico. . . . .	52
3.5	Curva da energia potencial. . . . .	52
3.6	Os níveis de energia dos modos de vibração $\nu_1, \nu_2$ e $\nu_3$ da água . . . . .	54
3.7	Espectroscopia dispersiva. . . . .	55
3.8	Aparato experimental do interferômetro de Michelson-Morley . . . . .	56
3.9	Sequência de passos em um aparelho FTIR . . . . .	57
4.1	Impressões digitais com sangue depositados na telha . . . . .	62
4.2	Aerógrafo . . . . .	64
4.3	Ciclo de fabricação dos filmes finos através da técnica WPS . . . . .	65
4.4	Filmes com alturas de 10 cm, 20 cm, 30 cm e 40 cm. . . . .	65
4.5	Perfilômetro Dektak <sup>3</sup> ST . . . . .	66
4.6	Resposta final do perfilômetro . . . . .	67
4.7	Modelo do espectrômetro FTIR 4100 JASCO . . . . .	67
4.8	Filmes com boa uniformidade (espessura e rugosidade). . . . .	70
4.9	Filmes finos tendo como substrato ZnSe. . . . .	70

4.10	Análise feita no perfilômetro para um filme fino de 20 $\mu\text{m}$ . . . . .	71
4.11	Análise feita no perfilômetro para um filme fino de 10 $\mu\text{m}$ . . . . .	71
4.12	Análise feita no perfilômetro para um filme fino de 5 $\mu\text{m}$ . . . . .	71
4.13	Gráfico mostrando a Rugosidade e espessura X tempo de vaporização . . . . .	72
4.14	Espectro FTIR da L-alanina . . . . .	73
4.15	Espectro FTIR do filme de 20 $\mu\text{m}$ normalizado . . . . .	74
4.16	Espectro FTIR de referência da L-alanina . . . . .	74
4.17	Representação dos modos de vibração . . . . .	75
4.18	Esquema do aparato experimental usado . . . . .	78
4.19	Estrutura molecular da glicina . . . . .	79
4.20	Espectro FTIR da glicina . . . . .	80
4.21	Degradação da área do pico 912 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	82
4.22	Degradação da área do pico 1038,90 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	82
4.23	Degradação da área do pico 1134,50 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	83
4.24	Degradação da área do pico 1414,53 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	83
4.25	Degradação da área do pico 1513,73 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	83
4.26	Degradação da área do pico 1606,59 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	84
4.27	Degradação da área do pico 2903,79 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	84
4.28	Degradação da área do pico 3173,78 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	84
4.29	Degradação da área do pico [1133,94 - 1115,62] $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	85
4.30	Ajuste linear do pico 912 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	85
4.31	Ajuste linear do pico 1038,90 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	86
4.32	Ajuste linear do pico [1133,94 - 1115,62] $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	86
4.33	Ajuste linear do pico 1334,50 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	86
4.34	Ajuste linear do pico 1414,53 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	87
4.35	Ajuste linear do pico 1513,73 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	87
4.36	Ajuste linear do pico 1601,59 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	87
4.37	Ajuste linear do pico 2903,73 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	88
4.38	Ajuste linear do pico 373,78 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	88
4.39	Íons formados devido a interação da radiação com a glicina . . . . .	91
4.40	Estrutura molecular da DL-valina . . . . .	93
4.41	Espectro FTIR da DL-valina . . . . .	94
4.42	Degradação da área do pico 1268,93 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	96
4.43	Degradação da área do pico 1324,86 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	96

4.44	Degradação da área do pico 1358,61 cm <sup>-1</sup> . . . . .	96
4.45	Degradação da área do pico 1413,57 cm <sup>-1</sup> . . . . .	97
4.46	Degradação da área do pico 1500,16 cm <sup>-1</sup> . . . . .	97
4.47	Degradação da área do pico 1593,88 cm <sup>-1</sup> . . . . .	97
4.48	Degradação da área do pico 2576,92 cm <sup>-1</sup> . . . . .	98
4.49	Degradação da área do pico 2964,54 cm <sup>-1</sup> . . . . .	98
4.50	Ajuste linear do pico 1268,93 cm <sup>-1</sup> . . . . .	92
4.51	Ajuste linear do pico 1324,86 cm <sup>-1</sup> . . . . .	92
4.52	Ajuste linear do pico 1358,61 cm <sup>-1</sup> . . . . .	92
4.53	Ajuste linear do pico 1413,57 cm <sup>-1</sup> . . . . .	99
4.54	Ajuste linear do pico 1500,16 cm <sup>-1</sup> . . . . .	99
4.55	Ajuste linear do pico 1593,88 cm <sup>-1</sup> . . . . .	99
4.56	Ajuste linear do pico 2576,92 cm <sup>-1</sup> . . . . .	101
4.57	Ajuste linear do pico 2964,54 cm <sup>-1</sup> . . . . .	101



## 1 Homoquiralidade Molecular.

O estudo relacionado com a evolução dos elementos químicos está ligado ao conceito de quiralidade molecular. O termo quiral em geral é usado para descrever objetos que não podem ser sobrepostos as suas imagens especulares, ver figura (1.1), e os compostos aquirais (não quiral), por outro lado, correspondem a objetos que são idênticos às suas imagens especulares. A quiralidade é um termo derivado da palavra grega para mão (cheir). Na química, quiralidade está relacionada com a propriedade de alguns compostos moleculares, e o seu estudo possui implicações em diferentes áreas da ciência como química orgânica, físico-química, bioquímica, entre outros. Um objeto quiral e a sua imagem especular são designados *enantiomorfos* (termo de origem grega significando formas opostas) ou, quando se referindo a moléculas, *enantiômeros* (D-dextrógiro ou L-levógiro).

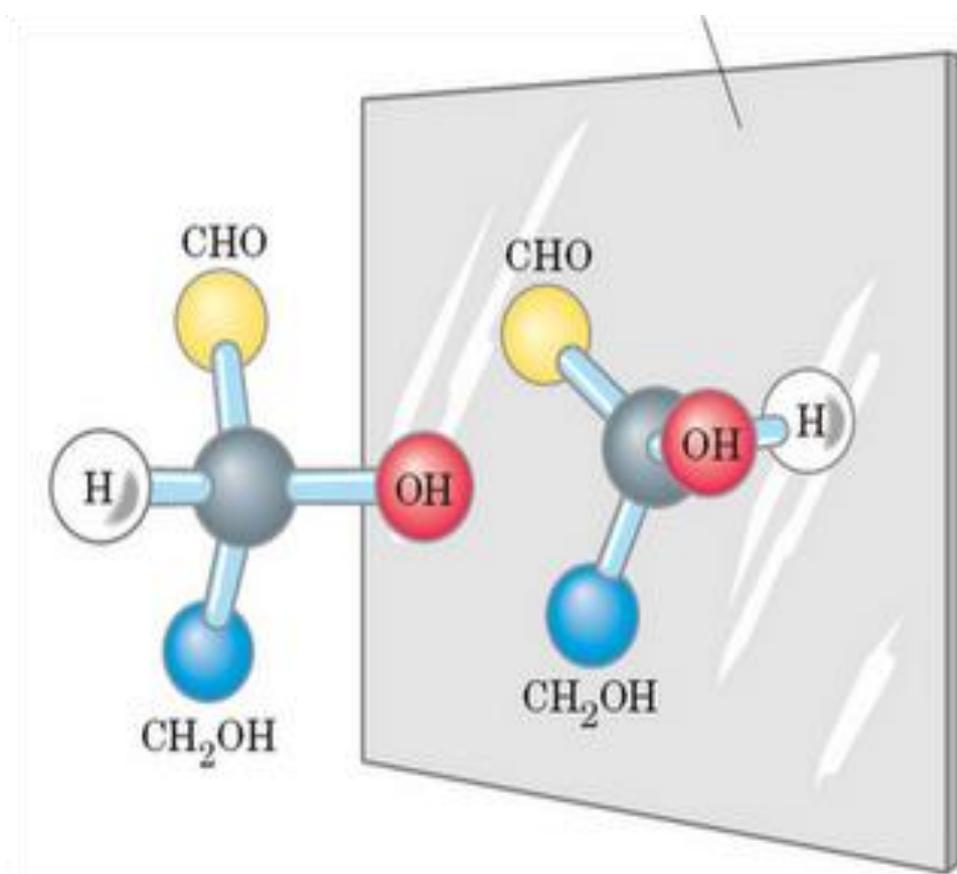


Figura 1.1: Ilustração da quiralidade molecular, evidenciando que esta molécula não pode ser sobreposta. Retirado de fomosplanejados.com.br.

Por anos parte da comunidade científica pensou que a quiralidade na estrutura dos organismos vivos era resultado de uma ocorrência aleatória, que ocorreu há muitos anos atrás na Terra primitiva, inclusive esta idéia faz parte de alguns modelos associados ao tema. A quiralidade é uma propriedade de assimetria importante em vários ramos da ciência inclusive na explicação da evolução química das espécies.

A origem da quiralidade preocupou grandes pesquisadores como Louis Pasteur, que no século XIX efetivamente descobriu a diferença de atividade ótica entre dois enantiômeros, ao publicar que a enzima *Penicillium glaucum* consome mais rapidamente o enantiômero (+) – tartarato de amônio do que o (-) – tartarato de amônio, sendo assim No experimento realizado, ele separou cristais do sal ácido tartárico *racêmico*, que é um composto constituído de quantidades iguais das formas dextrógiro e levógiro, e foi demonstrado que a atividade ótica observada era devido à assimetria molecular correspondente, ou seja, da presença de formas cristalinas e com orientações opostas. Pasteur percebeu que a assimetria molecular é geralmente característica dos organismos vivos [01,02 e 03].

Jean Baptiste Biot, físico francês do século XIX, constatou que inúmeras substâncias orgânicas naturais tinham a propriedade de desviar o plano da luz polarizada, produzindo uma rotação. Isto acontecia para compostos em estado líquido e gasoso, e, portanto seria uma consequência do arranjo molecular dos compostos. Concluiu-se que a configuração geométrica dos ligantes ao carbono na forma de tetraedro produzia tal desvio, ora no sentido horário, ora no anti-horário, em relação ao eixo vertical da luz polarizada. Assim, estes compostos receberam o nome D (dextrógiro) para os desvios a direita e L (levógiro) para os desvios para a esquerda [04].

Um fato muito interessante é que todos os aminoácidos naturais (com exceção da glicina) formadores das proteínas encontradas nos seres vivos possuem a mesma quiralidade. Isto é, só existem aminoácidos naturais de uma das formas, que correspondente à simetria levógira. Porém quando um aminoácido é sintetizado em um laboratório, ambas as espécies (D e L) são produzidas. Nas proteínas dos seres vivos, bactérias, vírus, plantas e animais, os aminoácidos possuem simetria levógira.

A lei da evolução biológica foi desenvolvida por Charles Darwin, que formulou uma teoria para explicar que a evolução da vida ocorre devido a regras de seleção natural e sexual. Logo, os seres vivos, segundo Darwin, são adaptados ao meio em que vivem. Sendo assim, essa teoria corrobora a idéia de que os seres vivos passam por

constantes formas de seleção, sobrevivendo assim os seres mais bem adaptados ao meio em que ele está inserido. O sucesso de uma mutação e uma nova espécie depende, de acordo com Darwin, da sua habilidade de se adaptar ao meio ambiente.

Porém existem estudos que vão contra a idéia proposta por Darwin. Pesquisas indicam que a teoria Darwiniana não funciona para um fluido pré-biótico, ou seja, a teoria não pode explicar porque um dos *enantiômeros* domina a evolução na sua origem a partir de *racematos* (dextrógiro e levógiro em mesma proporção). Logo, a justificativa para a manutenção da vida implica que a homoquiralidade molecular surgiu primeiro, sendo assim a autorreunião das moléculas da vida aconteceu em um fluido quiral ordenado [05].

Pesquisas recentes em alguns meteoritos ricos em matéria orgânica sugerem que esta preferência foi herdada de materiais que provavelmente tenham vindo do espaço em uma “hipótese extraterrestre”. Em alguns estudos foi encontrado um excesso de L-aminoácidos em alguns meteoritos, tais como o meteorito Murchison, indicando que estes aminoácidos existiram no Sistema Solar antes mesmo de surgir a vida na Terra.

Um dos grandes desafios da ciência é elucidar essas questões, o enigma da homoquiralidade dos seres vivos, dos aminoácidos homoquirais e de toda a estrutura molecular homoquiral. Contudo esta linha é apenas umas das questões em aberto, têm-se ainda outras questões, por exemplo: por que os açúcares que constituem o DNA, com sua dupla hélice também são homoquirais, e de orientação dextrógira, sendo esta orientação oposta a dos aminoácidos. Cabe ressaltar que estas questões estão muito além do escopo deste trabalho.

Nas próximas secções serão discutidas as diferentes hipóteses para a indução de quiralidade molecular, fazendo uma espécie confronto das duas linhas de pensamento, sendo a primeira a hipótese terrestre e a segunda uma hipótese extraterrestre.

## **1.1 Homoquiralidade Molecular, Hipótese Terrestre.**

A evolução de compostos químicos até formarem seres vivos na Terra, pode ser definida como um processo químico que é capaz de transferir uma informação molecular via auto-replicação. A água líquida desempenha um papel importante quando

está se tratando da vida, pois ela é um dos pré-requisitos para a existência dos seres vivos. É um fato que a existência de água no estado líquido depende de condições singulares.

No que diz respeito à evolução química, a vida surge de uma seqüência de passos naturais regida pelas leis física, onde o seu ponto inicial surge da matéria pré-existente. Os seres vivos são organismos que estão em constantes mudanças, ou seja, se reproduzem, sofrem mutações e reproduzem as mutações passando assim por uma espécie de seleção cumulativa.

A formação de moléculas complexas na Terra primitiva no modelo proposto por Miller-Urey, requeria energia de radiação com comprimentos de onda menores que 2200 Å, oriundos de relâmpagos e também do próprio Sol, já que não existia na Terra a camada de ozônio que bloqueava a radiação ultravioleta [06].

O experimento de Miller-Urey, realizado em 1953 por L. Miller e Harold C. Urey foi uma experiência para testar a hipótese de Oparin e Haldane sobre a origem da vida [06, 07 e 08]. Essa hipótese diz que a vida na Terra surgiu há cerca de 3,5 bilhões de anos, surgindo o primeiro ser vivo a partir da combinação de elementos químicos presentes na Terra primitiva. Através dos seus estudos na área da astronomia, Oparin sabia que na atmosfera de Júpiter e de outros corpos celestes, existem gases como o metano, o hidrogênio e a amônia. Esses gases são ingredientes que oferecem carbono, hidrogênio e nitrogênio, sendo a água a fonte de oxigênio. No modelo de Oparin a alta temperatura do planeta, a atuação dos raios ultravioleta e a ocorrência de descargas elétricas na atmosfera (relâmpagos) poderiam ter provocado reações químicas entre os elementos anteriormente citados, essas reações dariam origem aos primeiros aminoácidos. Começavam então a cair às primeiras chuvas sobre o solo, e estas arrastavam moléculas de aminoácidos que ficavam sobre o solo. Com a alta temperatura do ambiente, a água logo evaporava e retornava à atmosfera reiniciando o ciclo que iniciou a vida rudimentar na Terra [06, 09 e 10].

Segundo o modelo proposto por Miller-Urey, as condições na Terra primitiva favoreciam a ocorrência de reações químicas que transformavam compostos inorgânicos em compostos orgânicos precursores da vida. Existem estudos que corroboram a idéia que misturas de aminoácidos se polimerizavam quando aquecidos a 130°C gerando assim proteinóides, que corresponde a uma molécula semelhante às proteínas. Sua estrutura é constituída por aminoácidos ligados aleatoriamente por elos não naturais, que apresentam algumas semelhanças com as proteínas reais.

A aglomeração dos proteinóides em pequenas estruturas teria dado origem aos precursores das primeiras células vivas [07]. Esta experiência tornou-se experiência clássica sobre a origem da vida.

A experiência de Miller-Urey, ver modelo esquemático apresentado na figura (1.2), consistiu basicamente em simular as condições da Terra primitiva. Para isto se criou um sistema fechado, onde foram inseridos os principais gases atmosféricos, tais como hidrogênio, amônia, metano, além de vapor d'água. A fonte de energia foram descargas elétricas. Após ciclos de aquecimento e condensação de água, algumas moléculas orgânicas foram obtidas. Sendo assim foi demonstrado experimentalmente que, nas condições primitivas da Terra, seria possível o surgimento de moléculas orgânicas através de reações químicas na atmosfera. Estas moléculas orgânicas são indispensáveis para o surgimento da vida.

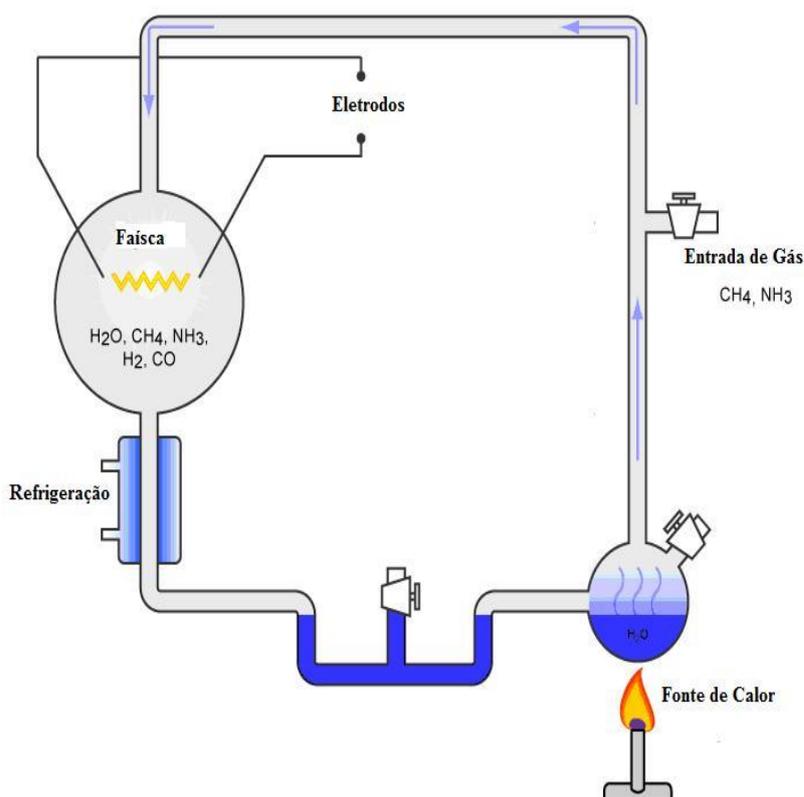


Figura 1.2: Representação esquemática do experimento de Miller-Urey para a produção de moléculas orgânicas em condições abióticas. O ar do aparelho de vidro é evacuado por bombeamento. A água o hidrogênio, o metano e o amoníaco são adicionados ao balão no canto inferior. A água é levada a ferver logo em seguida o vapor de água passa a circular no aparelho. O vapor de água e os três outros gases em seguida enchem a câmara de vidro de grandes dimensões no canto superior. A câmara está equipada com dois eletrodos conectados a uma fonte de alimentação e a ignição é iniciada. O vapor de água e compostos

resultante da ação de faíscas é então condensado pelo sistema de refrigeração e se acumulam na armadilha. Retirado de astro.if.ufrgs.br.

Porém, o surgimento da evolução química da vida através de uma explicação da hipótese de Miller-Urey, encontra grandes dificuldades em explicar a homquiralidade molecular dos aminoácidos. A principal é em explicar como os aminoácidos racêmicos, ou seja, metade do tipo L e metade de D, mais tarde se tornariam estruturas homquirais. Sabe-se que é inviável o surgimento da vida com uma mistura racêmica de aminoácidos, sendo um completo absurdo a evolução da vida com tal característica.

Então para ocorrer à evolução química da vida, sem a orientação de quiralidade inicial a vida não teria chances. Uma mistura racêmica de aminoácidos é, portanto, um veneno para a evolução química, pois não há como se formar uma proteína a partir de uma mistura racêmica.

Além do processo de racemização como limite para a origem da homquiralidade terrestre, igualmente temos que as condições primitivas atribuídas a Terra iam de encontro à idéia exposta por Darwin, onde a Terra era um lago calmo e aquecido. Indícios indicam que a Terra pré-biótica tinha uma atmosfera bastante instável [11 e 12].

Um dos pontos cruciais neste período intenso de choques de cometas e asteróides seria a possibilidade de “esterilização” da superfície terrestre e vaporização parcial dos oceanos existentes o que pode ter diminuído o tempo efetivo para a evolução química dos primeiros compostos homquirais na superfície terrestre. Desta forma, os primeiros compostos homquirais somente poderiam ter surgido na Terra quando este período de bombardeamento intenso por cometas e asteróides estivesse se extinguindo [13].

Segundo estudos, o tempo médio que a Terra foi intensamente bombardeada por asteróides e cometas foi de 20 milhões de anos, sendo que estes objetos só deixaram de se chocar com a Terra a cerca de 3.8 bilhões de anos atrás. E por estudos de fósseis há a grande possibilidade de que a vida no nosso planeta tenha pelo menos 3,6 bilhões de anos. Sendo assim, os primeiros organismos vivos teriam ocorrido por volta de 200 milhões de anos, que vai de encontro aos achados arqueológicos de fósseis [14].

Existem outros modelos que tentam explicar a origem da quiralidade molecular baseada em uma hipótese terrestre, estes modelos são: quebra de simetria espontânea

(autocatálise), quebra de simetria espontânea na cristalização, processos assimétricos em minerais de argila e a absorção assimétrica em quartzo.

O quartzo, geralmente achado na natureza como um cristal enantiomorfo bem definido, tem sido investigado como um possível responsável pela origem da quiralidade molecular; as tentativas de verificação desta possibilidade levou a consideráveis investigações que inicialmente levaram a resultados conflitantes. Com o refinamento destes experimentos foi estabelecido que os cristais “D” e “L” de quartzo são de fato capazes de absorver estereoseletivamente enantiômeros D e L de certos aminoácidos sob condições cuidadosamente controladas. Porém, a eficácia do quartzo como agente pré-biótico da homoquiralidade molecular terrestre é invalidada pela distribuição aleatória dos cristais “D” e “L” na superfície da Terra e, o mais relevante, é o fato que os experimentos que demonstram a absorção assimétrica pelo quartzo, necessitam de um controle rigoroso da umidade ambiente. Um pequeno traço de umidade anularia este efeito, visto que tínhamos um ambiente aquoso nas condições pré-bióticas na Terra, qualquer influência do quartzo deve ser descartada [13 e 15].

## **1.2 Homoquiralidade Molecular, Hipótese Extraterrestre.**

É fato que a evolução de compostos químicos fora dos limites da Terra vem sendo estudada com grande frequência nas últimas décadas, este grande interesse está vinculado à detecção de moléculas essenciais para o desenvolvimento da vida.

A busca de aminoácidos e nucleotídeos no meio interestelar tem sido realizada pelo menos nos últimos 60 anos. No entanto, recentemente, alguns traços de aminoácidos simples a glicina foram observados em cometas e em algumas nuvens moleculares associadas com as regiões de formação estelar [16 e 17]. Embora ainda não existam evidências concretas de que exista vida fora da Terra, os elementos básicos para o seu desenvolvimento foram observados no meio extraterrestre como o cianeto de hidrogênio (HCN), formaldeído (H<sub>2</sub>CO) e compostos orgânicos como a glicina [18 e 19]. Entre as diversas moléculas orgânicas que já foram detectadas na parte gasosa de um cometa está a Glicina, que foi recentemente observada no cometa 81P/Wild 2, este composto orgânico foi observado no *star dust* (pó cósmico) em torno do cometa, sendo assim, as medidas foram feitas em fase [18]. Apesar de nenhuma biomolécula mais

complexa ter sido detectada no meio interestelar, a presença da Glicina, o mais simples dos aminoácidos, serve como um indicador da validade da hipótese extraterrestre.

A análise de meteoritos (figura 1.3) no meio interestelar corrobora a idéia de que os compostos orgânicos podem ser sintetizados naturalmente, sem a atuação de seres vivos. Logo se pode afirmar que cometas e meteoritos são fabricas de compostos químicos únicos [20].



Figura 1.3: Meteorito Murchison, recheado de aminoácidos.  
Retirado de secular.com.br.

Até janeiro de 2006, cerca de 143 moléculas já foram detectadas com evidências concretas no espaço. Essas moléculas estão listadas na Tabela 1.1. O número de moléculas complexas detectadas é bem menor do que o número de moléculas simples, essas últimas são extremamente abundantes (cerca de 108 vezes mais abundantes). Cerca de 54% das espécies detectadas são moléculas orgânicas (contém átomos de C e

H) das quais cerca de 32% também contém o átomo de oxigênio, cerca de 35% contém o átomo de nitrogênio.

As moléculas orgânicas são assim chamadas, pois constituem e participam ativamente de sistemas biológicos (orgânicos) sendo essenciais para a origem e manutenção dos mesmos [21]. Esses compostos orgânicos são simplesmente moléculas com o átomo de carbono e hidrogênio, que pode se combinar com outros elementos químicos e formar estruturas complexas [07].

Tabela 1.1: As 143 espécies moleculares detectadas no espaço até 2006. Retirado de [21].

Molécula	Massa	Molécula	Massa	Molécula	Massa	Molécula	Massa
H <sub>2</sub>	2	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	30	N <sub>2</sub> O	44	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	58
H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3	H <sub>2</sub> CO	30	SiO	44	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	58
CH	13	NO	30	HCS <sup>+</sup>	45	NaCl	58
CH <sup>+</sup>	13	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	31	HOCO <sup>+</sup>	45	HNCS	59
CH <sub>2</sub>	14	H <sub>3</sub> CO <sup>+</sup>	31	NH <sub>2</sub> CHO	45	C <sub>5</sub>	60
CH <sub>3</sub>	15	HNO	31	PN	45	CH <sub>2</sub> OHCHO	60
NH	15	CH <sub>3</sub> OH	32	AlF	46	CH <sub>3</sub> COOH	60
CH <sub>4</sub>	16	SiH <sub>4</sub>	32	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46	HCOOCH <sub>3</sub>	60
NH <sub>2</sub>	16	HS	33	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	46	OCS	60
NH <sub>3</sub>	17	HS <sup>+</sup>	33	H <sub>2</sub> CS	46	SiS	60
OH	17	H <sub>2</sub> S	34	HCOOH	46	C <sub>5</sub> H	61
OH <sup>+</sup>	17	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	34	NS	46	AlCl	62
H <sub>2</sub> O	18	C <sub>3</sub>	36	CH <sub>3</sub> SH	48	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	62
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	18	HCl	36	SO	48	HC <sub>4</sub> N	63
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	18	c-C <sub>3</sub> H	37	SO <sup>+</sup>	48	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H	64
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	19	l-C <sub>3</sub> H	37	C <sub>4</sub> H	49	S <sub>2</sub>	64
HF	20	c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	38	NaCN	49	SiC <sub>3</sub>	64
C <sub>2</sub>	24	H <sub>2</sub> CCC	38	C <sub>3</sub> N	50	SO <sub>2</sub>	64
C <sub>2</sub> H	25	HCCN	39	H <sub>2</sub> CCCC	50	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	65
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26	C <sub>2</sub> O	40	HCCCCH	50	C <sub>3</sub> S	68
CN	26	CH <sub>2</sub> CN	40	MgCN	50	FeO	72
CN <sup>+</sup>	26	CH <sub>3</sub> CCH	40	MgNC	50	C <sub>6</sub> H	73
HCN	27	SiC	40	HC <sub>3</sub> N	51	C <sub>5</sub> N	74
HNC	27	CH <sub>3</sub> CN	41	HCCNC	51	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	74
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28	CH <sub>3</sub> NC	41	HNCCC	51	HCCCCCCH	74
CO	28	H <sub>2</sub> CCO	42	c-SiC <sub>2</sub>	52	HC <sub>5</sub> N	75
CO <sup>+</sup>	28	NH <sub>2</sub> CN	42	C <sub>3</sub> O	52	KCl	75
H <sub>2</sub> CN	28	SiN	42	H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	52	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	75
HCNH <sup>+</sup>	28	CP	43	AlNC	53	SiC <sub>4</sub>	76
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	28	HNCO	43	CH <sub>2</sub> CHCN	53	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78
CH <sub>2</sub> NH	29	HNCO <sup>-</sup>	43	HC <sub>2</sub> CHO	54	C <sub>7</sub> H	85
HCO	29	c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	44	SiCN	54	C <sub>8</sub> H	97
HCO <sup>+</sup>	29	CH <sub>3</sub> CHO	44	SiNC	54	HC <sub>7</sub> N	99
HN <sub>2</sub> <sup>+</sup>	29	CO <sub>2</sub>	44	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	55	HC <sub>9</sub> N	123
HOC <sup>+</sup>	29	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	44	C <sub>2</sub> S	56	HC <sub>11</sub> N	147
SiH	29	CS	44	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	56		

Como os cometas perdem grãos ao entrar em contato com a atmosfera terrestre eles podem ter desempenhado um importante papel de fontes de moléculas orgânicas para desenvolvimento da vida na era primitiva [07]. Existem estudos que indicam que moléculas com um número maior de carbono são mais raras de serem encontradas em um ambiente interestelar, sendo assim a abundância de aminoácidos diminui quando sua complexidade aumenta, ver figura (1.4). Este fato pode evidenciar que moléculas mais complexas essenciais para o afloramento da vida na Terra só tenha evoluído aqui na era primitiva [20].

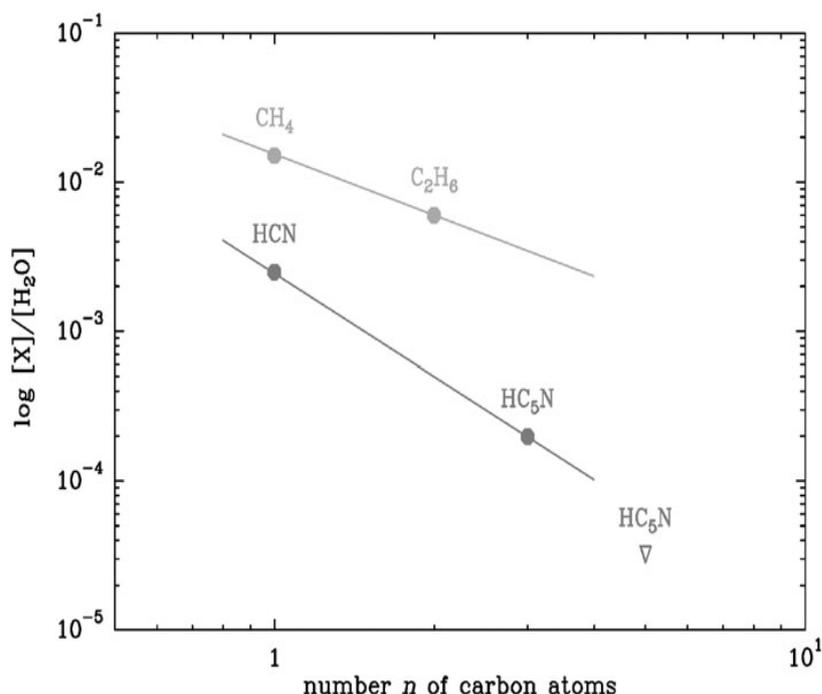


Figura 1.4: Abundância relativa de cianetos e alcanos no cometa Hale-Bopp em função do número de átomos de Carbono. Retirado de [20]

Nesse contexto, temos duas possibilidades para que esses compostos chegassem aqui na Terra primitiva. Uma vertente indica que o sistema solar teria atravessado em algum período da sua vida pré-biótica, uma região do espaço interestelar rica em material orgânico, e sendo assim esses compostos quirais teriam evoluído aqui na Terra primitiva. A outra possibilidade é que estes compostos teriam vindo para na Terra transportados por cometas e asteróides [14].

A hipótese de que cometas e asteróides tenham ajudado no afloramento da evolução química da Terra ganha mais força, quando tratamos do tema quiralidade dos aminoácidos. Pois como já foi discutido na secção anterior, esse ponto é de extrema importância quando falamos da evolução da vida.

A hipótese extraterrestre ganha força, pois ela consegue explicar a existência da quiralidade molecular. Essa hipótese confirma que a indução de quiralidade pode ter sido originada no espaço cósmico, pela ação da luz circularmente polarizada, que seria o agente quiral incidente nos compostos precursores (água, metano, amônia, entre outros).

Sendo assim, a indução de quiralidade pode ter sido originada no espaço cósmico, pela ação da luz circularmente polarizada. Esta poderia ter certo efeito sobre a simetria das moléculas, descrita por Pasteur, em determinadas moléculas. Isto é, no início da formação do planeta, a ação específica sobre o acúmulo de matéria orgânica, sejam aminoácidos, compostos quirais, pó cósmicos, meteoritos e outros materiais vindos do espaço interestelar, provavelmente propiciaram um pequeno excesso de enantiomérico suficiente para a amplificação por evolução química [22].

Alguns pesquisadores propuseram, modelos baseados em dados experimentais, que a quebra de simetria ótica dessas moléculas, no contexto astrofísico, devido à luz circularmente polarizada, pode ser explicado devido à interação destes compostos com alguma fonte de radiação astrofísica [23].

As fontes de luz circularmente polarizada (CPL) na região do ultravioleta são de extrema importância para o entendimento dos mecanismos extraterrestres de origem de compostos homoquirais. Entre as possíveis fontes astronômicas para geração de CPL temos: estrelas de nêutrons, anãs brancas, reflexões e espelhamento por partículas interestelares [24].

Estrelas de nêutrons emitem radiação que permitiria tanto a síntese preferencial como a degradação de enantiômeros específicos de compostos quirais em nuvens moleculares ou em corpos planetários primitivos. Esta hipótese permitiu a busca de excesso de enantiômeros presentes em meteoritos *carbonaceous chondrites* (condrito carbonáceos), uma rara classe de meteoritos enriquecidos de carbono que possuem informações vitais para a evolução de compostos orgânicos em nosso sistema solar. Existem, ainda, estudos teóricos relacionados com a formação de moléculas complexas e também com o excesso de enantiômeros (L) em alguns compostos orgânicos. Foi obtido com sucesso precursores de aminoácidos após o processo de hidrólise ácida. Seguindo esta linha, estes compostos foram formados por simulação em um ambiente interestelar usando partículas com altas energias. Na simulação foram usados grãos de CH<sub>4</sub> ou CO, H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub> submetidos a uma temperatura de 10 K, onde a fonte de radiação utilizada foi um feixe de raios cósmicos com uma energia de 2.8 MeV [12 e 25].

Em estudos recentes, temos a formação de 16 aminoácidos, onde parte deste conjunto são aminoácidos naturais como a alanina, serina e glicina. No trabalho foi usada uma mistura de compostos precursores ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3:\text{CO}:\text{CO}_2$ ) simulando grãos interestelares numa proporção de 2:1:1:1:1. Estes aminoácidos foram formados por incidência de radiação ultravioleta oriundos de uma lâmpada de hidrogênio [26].

Outro estudo importante está relacionado com a produção de um excesso relativo do L enantiômero de 15% dos precursores da alanina e ácido aspártico. Neste trabalho uma amostra contendo  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ , a temperatura ambiente foi submetida à radiação síncrotron onde os fótons possuíam uma energia por volta de 1000 – 1800 eV. Evidenciando que quando estes compostos precursores são submetidos à radiação síncrotron, temos a indução de quiralidade molecular em compostos mais complexos [27].

Para se entender essas diferenças, e também aprofundar o conhecimento em outras questões fundamentais associadas, se faz necessário um estudo sistemático dos processos da fotoestabilidade de moléculas com interesse biológico, em fase condensada em função da radiação incidente em especial da radiação ultravioleta de vácuo que simula a radiação existente no espaço proveniente do Sol e raios X moles.

Experimentos tentando simular um ambiente interestelar, feitos a pressões em torno de  $10^{-6}$  –  $10^{-7}$  mbar trouxeram grandes contribuições para o entendimento dos sólidos moleculares e seus papéis na evolução química dos ambientes astrofísicos [17]. Através de uma combinação entre experimentos de laboratório e observações, foi possível identificar as principais espécies presentes nos mantos de gelo estelar e concluir que ultra vácuo e elétrons podem gerar um número de espécies moleculares mais complexas, de relevância pré-biótica.

No contexto descrito, numa primeira etapa deste trabalho foi necessário construir o equipamento para a produção dos filmes finos dos compostos a serem estudados (inicialmente alguns aminoácidos) e depois caracterizá-los por meio de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de transmissão (espectroscopia FTIR), que consiste em uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente e com bastante precisão.

Neste trabalho, também fizemos um estudo da fotodegradação detalhado do mesmo conjunto de dados já previamente analisado [17]. Contudo na primeira parte da obtenção dos dados foi necessário preparar os filmes finos, e para isso diversos parâmetros foram controlados. Podemos citar, por exemplo: temperatura máxima de

evaporação, sendo que um aumento significativo neste parâmetro pode degradar a amostra, pressão de fundo do sistema de vácuo, tempo de evaporação, posição da evaporadora em relação ao substrato e, finalmente, a dependência da quantidade de vapor de água no sistema na qualidade das amostras produzidas, o sistema foi mantido em vácuo, para simular o máximo possível um ambiente astrofísico e também para minimizar a contaminação dos filmes finos com o ambiente.

Para caracterizar as amostras produzidas, foi usado um espectrômetro FTIR. A escolha deste equipamento é baseada em dois aspectos: espectros dos compostos a serem estudados são amplamente conhecidos e divulgados na literatura científica, além disto, esta técnica permite obter os espectros que serão analisados com a amostra ainda no sistema de vácuo.

Outras técnicas podem ser utilizadas para a caracterização dos filmes produzidos, porém foi escolhida a espectroscopia no infravermelho por que esta técnica permite uma análise da amostra *in situ*, isto é, pode-se analisar as amostras recém produzidas ainda na câmara experimental sem a quebra de vácuo do sistema evitando, desta forma, possíveis contaminações.

Assim, é pretendido acrescentar informações experimentais relacionadas ao entendimento da interação da radiação com a matéria, por meio do estudo da degradação de biomoléculas em função do tempo de exposição das amostras a radiação ultravioleta de vácuo e raios X moles.

No segundo capítulo da dissertação, é feito um estudo independente do tempo para obtermos a seção de choque de processos associados com interação da radiação eletromagnética com a matéria, pois processos de fotoabsorção, fotoexcitação e fotoionização molecular são causados quando a radiação eletromagnética interage com estes compostos orgânicos. Neste mesmo capítulo é feita uma descrição do Laboratório Nacional de Luz síncrotron (LNLS), onde o trabalho experimental foi realizado e também da radiação síncrotron como um todo.

No terceiro capítulo vamos falar sobre a técnica usada para caracterizar os compostos degradados devido à radiação incidente. Essa técnica é a espectroscopia FTIR, sendo que os espectros são como uma impressão digital da molécula, e assim cada elemento atômico pode ser claramente reconhecido pelo seu espectro de transmitância, ou absorbância, associados às vibrações moleculares de cada pico estudado.

O quarto capítulo é destinado aos dados obtidos no nosso trabalho. Isso inclui o estudo para a produção dos filmes finos através da técnica wet powder spraying (WPS), que corresponde a uma técnica bastante simples de produção destes filmes finos. E logo em seguida são realizadas as análises dos compostos orgânicos devido à degradação produzida pela radiação incidente, mensurando assim a taxa de degradação dos picos vibracionais estudados devido a essa radiação incidente. E com isso determinar quais são as estruturas mais resistentes a esse tipo de interação com a radiação ultravioleta de vácuo.



## 2 Interação da Radiação com a Matéria.

O estudo da interação da radiação com a matéria é importante para o desenvolvimento deste trabalho, uma vez que processos de fotoabsorção, fotoexcitação e fotoionização molecular são causadas quando a radiação eletromagnética interage com átomos ou moléculas [28]. Neste capítulo será descrito os processos básicos de interação da radiação eletromagnética com a matéria. Na Figura (2.1) é apresentado um esquema do espectro eletromagnético e as dimensões associadas às diferentes faixas de energia da radiação.

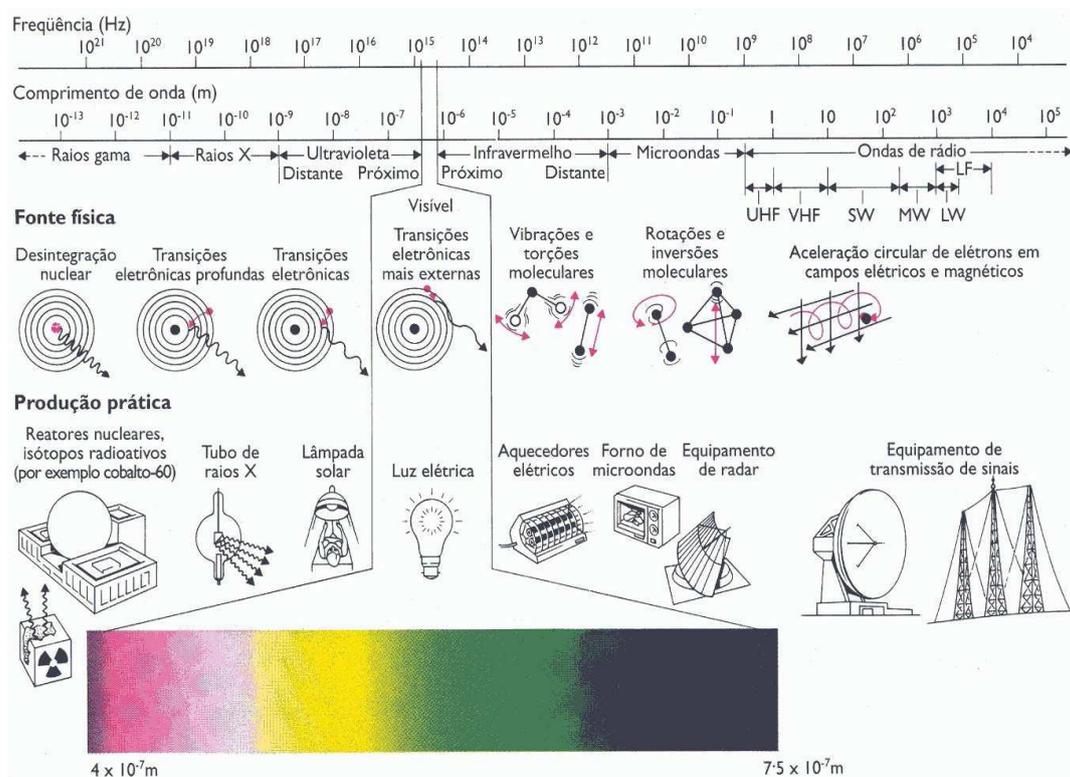


Figura 2.1: Espectro eletromagnético. Retirado de static.infoescola.com.

Neste trabalho é realizado um estudo independente do tempo para obtermos a seção de choque de processos associados à interação da radiação com a matéria na região do ultravioleta de vácuo ( $\lambda = 10^{-7} - 10^{-8} \text{ m}$  ou 10-40 eV) a raios-X moles ( $\lambda = 10^{-9} - 10^{-10} \text{ m}$  ou 40-1500 eV). Existem duas maneiras de tratar esta interação: uma quântica, quando consideramos tanto a matéria (molécula) como a radiação (fótons) quanticamente e outra semi-clássica, quando consideramos a radiação classicamente e a matéria quanticamente [29].

Na primeira seção deste capítulo iremos falar um pouco do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e também da radiação síncrotron.

## **2.1 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).**

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) é uma instituição aberta, multidisciplinar e multiusuários, vinculado ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) e operado pela Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Síncrotron (ABTLus) por meio de contrato de gestão com o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT).

O LNLS abriga a única Fonte de Luz Síncrotron da América Latina até o momento, um conjunto de instrumentações científicas que permite a aplicação de estudos na faixa espectral que vai do infravermelho a raios-X e o Centro de Nanociências e Nanotecnologia Cesar Lattes (C2Nano). Mantido com recursos financeiros do Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), o laboratório possui uma infraestrutura que vai além das linhas de luz com estações experimentais instaladas na fonte de luz síncrotron até microscópios eletrônicos de alta resolução, microscópios de varredura de ponta e espectrômetros de ressonância magnética nuclear e outras instrumentações de uso científico.

Utilizado pela comunidade científica e tecnológica, esse complexo de pesquisa tem contribuído para o avanço do conhecimento em áreas estratégicas como nanociência, materiais avançados, fármacos e energias alternativas, e para a formação de recursos humanos, desde o nível de iniciação científica até o pós-doutorado.

O LNLS conta com uma equipe de cientistas que desenvolvem projetos nas áreas de Física, Química, Engenharia dos Materiais, Meio Ambiente e Ciências da Vida, entre outras, e abriga mais de 1.500 pesquisadores de todo o País e da América Latina envolvidos em 400 estudos que resultam em aproximadamente 250 artigos publicados em revistas científicas indexadas [30].

O LNLS foi construído com tecnologia nacional e inaugurado no ano de 1997. O laboratório possui um canhão de elétrons que fornece os elétrons a serem acelerados, até uma energia de 120 MeV, por um acelerador linear (LINAC), subterrâneo, que possui 18 m de comprimento. Após serem acelerados pelo LINAC, os elétrons são injetados em um acelerador circular (BOOSTER), com 34 m de perímetro, e novamente

acelerados até atingirem 500 MeV , quando são injetados no anel de armazenamento. Inicialmente, os elétrons são acelerados no anel de armazenamento, até atingir a energia de operação 1,37 GeV , quando passam a orbitar pelo anel. A corrente nominal dos elétrons, atingida logo após a injeção, é 200 mA. Para este valor de corrente, a perda de energia por volta nos dipolos é 114 KeV , e a potência total irradiada nos dipolos é 11,4 KW. O tempo de vida do feixe é aproximadamente 15h. O anel de armazenamento possui três possíveis modos de operação: os modos de emissão alto, normal e baixo. Os parâmetros listados acima são característicos do modo normal de operação [30].

O anel de armazenamento de elétrons tem 29,7 m de diâmetro e 93,2 m de comprimento, toda a estrutura do hall experimental principal do LCLS, pode ser vista na figura (2.2). Este anel possui: uma câmara de vácuo, onde os elétrons circulam, mantida entre  $10^{-9}$  e  $10^{-11}$  mbar , 6 seções retas, ligadas entre si através de eletroímãs, responsáveis por curvar a trajetória do feixe no acelerador, fazendo com que a radiação seja gerada, uma cavidade de radiofrequência que pode acelerar ou repor a energia perdida pelos elétrons na forma de radiação [30].

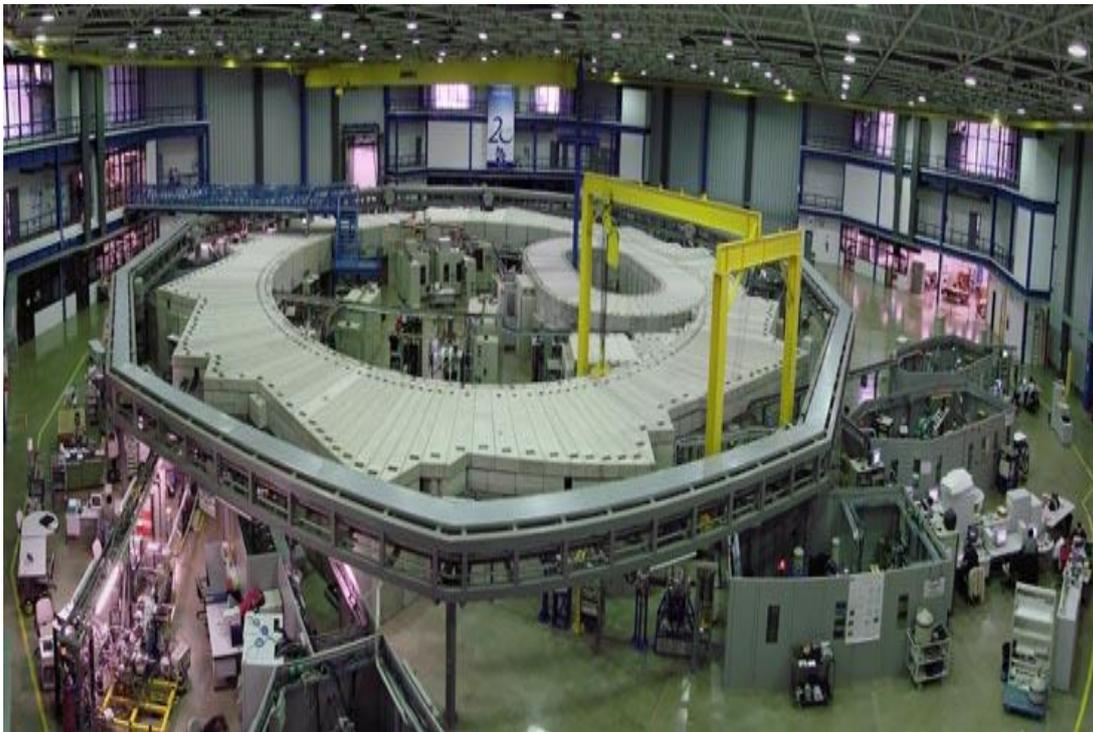


Figura 2.2: Imagem do hall experimental do LCLS. Retirado de [30].

Além dos dipolos responsáveis por curvar a trajetória do feixe, outros dipolos, quadropolos e sextupolos são usados com o intuito de ajustar e focalizar a órbita do feixe de elétrons no anel de armazenamento.

## 2.2 Radiação Síncrotron.

Em diversas áreas da ciência é muito importante produzir feixes de partículas com altas energias, as quais são utilizadas na realização de experiências que envolvem colisões de partículas com outras, chamadas partículas-alvo. Nessas colisões, eventualmente outras partículas podem ser criadas, e do estudo dos resultados obtidos, os pesquisadores extraem informações importantes a respeito da constituição dos núcleos atômicos e outros processos. Sendo assim, são necessários equipamentos para produzir feixes de partículas com altos valores de energia. São chamados aceleradores de partículas. Nestes aceleradores o campo elétrico é responsável pela aceleração das partículas e o campo magnético é responsável pela mudança de direção das partículas, sendo que eles estão cuidadosamente sincronizados com o feixe de partículas [31].

Em 1932 um físico norte-americano E. Lawrence desenvolveu o cíclotron para acelerar de prótons a partículas alfa de alta energia em um espaço pequeno. As partículas são aceleradas em espiral em órbita dentro de um par de meios cilindros em forma de "D" que são separados por um espaço vazio e montados entre os pólos de um campo magnético uniforme. Uma tensão alternada de alta frequência produz a aceleração de partículas carregadas emitidas por uma fonte de íons, no centro do dispositivo. Cada vez que a partícula descreve um meio círculo, a tensão reverte à polaridade, indo assim de um D para o outro, a partícula acelera e conseqüentemente o processo tem um ganho de energia cinética, passando assim a partícula a descrever um semicírculo de raio maior, mas com o mesmo período [32].

O raio de giro e velocidade das partículas aumenta constantemente e quando chega o raio máximo do cíclotron, as partículas são removidas por um defletor, e atirada contra o alvo. Uma desvantagem é que no cíclotron a correção de trajetória pela focalização do feixe somado ao efeito relativístico causa um aumento de massa nas partículas, pois é sabido que ao se aumentar sua energia acaba havendo o surgimento de uma diferença entre a frequência de oscilação do potencial acelerador e a frequência de circulação da partícula num segmento da sua trajetória. Este efeito gera um erro inflacionário, que aumenta a cada volta, limitando assim a energia máxima da partícula que para esses aparelhos não passa de 25 MeV.

O desenvolvimento dos síncrotrons foi necessário para minimizar o erro inflacionário associado ao cíclotron. Estes, da mesma forma que os cíclotrons, aceleram

as partículas eletricamente e as confinam em campos magnéticos. A diferença é que o síncrotron mantém o sincronismo entre campo elétrico aplicado e a frequência de revolução da partícula. O funcionamento se dá através de um campo magnético que causa a deflexão da partícula para uma órbita circular, e cuja intensidade do campo é modulada de forma cíclica, mantendo assim órbitas cujo raio é bastante estável e constante, apesar do ganho de energia e massa conseqüentemente.

Observou-se que os elétrons que possuem velocidades relativísticas, confinados em uma órbita circular, emitiam radiação perpendicularmente ao campo magnético utilizado para mudar sua trajetória. Sendo essa radiação denominada síncrotron. Suas propriedades de destaque são: grande luminosidade, alto grau de colimação, estrutura pulsada, sintonia continua e polarização com relação ao plano da órbita percorrida pelos elétrons, entre outras.

A distribuição de radiação emitida por um elétron, sujeito a uma aceleração centrípeta, emite radiação em uma direção tangente a sua orbita, onde a expressão usando a teoria eletromagnética clássica é dada por:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{e^2}{4\pi c^3} |a|^2 \cos^2 \theta \quad (2.01)$$

sendo assim a potência irradiada é proporcional a  $\cos^2 \theta$  e os termos  $e$ ,  $c$  e  $a$  correspondem a carga do elétron, à velocidade da luz no vácuo e a intensidade do vetor de onda. Quando a velocidade se aproxima da velocidade da luz, devemos incluir os efeitos relativísticos.

Logo, se a energia cinética do elétron é muito maior que sua energia de repouso,  $m_0 c^2$  ( $m_0$  corresponde à massa em repouso do elétron e  $c$  velocidade da luz no vácuo), então a potência irradiada não segue mais uma distribuição dependente de  $\cos^2 \theta$ , ficando essa radiação confinada em um pequeno cone de ângulo  $\theta$  que é inversamente proporcional a energia  $E$ . Assim a energia cinética, ou a total, do elétron,  $E$ , é bastante superior à energia em repouso ( $E \gg m_0 c^2$ ), e a emissão de radiação se torna muito intensa e se concentra dentro de um cone estreito ao redor da direção do vetor velocidade, figura (2.3).



Figura 2.3: Emissão de um elétron em uma órbita circular.

temos que,

$$\theta = \frac{1}{\gamma} \quad (2.02)$$

onde

$$\gamma = \frac{E}{m_0 c^2} \quad (2.03)$$

$$m_0 c^2 = 0,511 \text{ MeV} \quad (2.04)$$

sendo assim,

$$\theta \approx \frac{1}{\gamma} = \frac{m_0 c^2}{E} \quad (2.05)$$

onde  $\gamma$  corresponde ao fator de Lorentz, dado por,

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

$v$ , corresponde a velocidade do elétron [33].

O ângulo  $\theta$  é da ordem de apenas 0,5 mrad para a parte central do espectro de emissão de um elétron com energia de 1 GeV.

A radiação ou luz síncrotron é produzida por aceleradores nos quais circula uma corrente pulsada de elétrons de alta energia ( $E \gg m_0c^2$ ) com velocidade praticamente igual à velocidade da luz 99,999% (energia de 1,37 GeV). As energias típicas dos elétrons nas fontes de luz síncrotron atualmente em funcionamento vão de 400 MeV até 7 GeV. A radiação produzida em qualquer uma dessas fontes é bastante colimada já que, de acordo com a equação (2.05), a divergência vertical (ângulo alfa) é menor que 1 m.rad., a 10 m da fonte a altura do feixe é de aproximadamente 10 mm para elétrons de 500 MeV e de menos de 1 mm para elétrons de 7 GeV.

O comprimento de onda da radiação emitida varia em função da energia das partículas carregadas e da intensidade do campo magnético usado para mudar a sua direção. O espectro da radiação emitida é contínuo, sendo determinado por um comprimento de onda crítico ( $\lambda_c$ ), que acaba dividindo o espectro em duas partes de mesma potência irradiada igual a,

$$\lambda_c = \frac{4\pi}{3} \frac{E_0^2}{cBE^2} \quad (2.06)$$

Existem elementos de inserção colocados nas secções retas dos aceleradores que estimulam a emissão de radiação síncrotron. Estes dispositivos de inserção são denominados: onduladores e wigglers. Ambos consistem numa série periódica de magnetos colocados acima e abaixo do feixe de elétrons do anel que os forçam a oscilarem num movimento senoidal, emitindo, assim, radiação síncrotron.



### **3 Métodos de Caracterização.**

Neste capítulo que se segue iremos falar sobre a espectroscopia na região do infravermelho, falando de algumas características importantes desse método de caracterização da matéria. Na sequência falaremos da espectroscopia vibracional, que é uma metodologia apropriada para estudar as vibrações de moléculas diatômicas e poliatômicas, fazendo um estudo do modelo clássico e posteriormente um estudo do modelo quântico. E por fim fecharemos o capítulo escrevendo a respeito da técnica usada para o estudo e caracterização das moléculas de interesse biológico, que é a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

#### **3.1 Espectroscopia.**

Em termos genéricos, podemos definir espectroscopia como um mecanismo de estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A espectroscopia corresponde a um método físico de determinação da estrutura molecular de um composto seja ele orgânico ou inorgânico.

O método baseia-se no fato de que uma molécula excitada ao voltar para o estado fundamental emite a energia absorvida sob a forma de radiação eletromagnética. Analisando o que foi emitido podemos estudar muitas das propriedades de tais compostos. Os resultados da análise providenciam dados sobre a geometria da molécula, natureza química do átomo, comprimentos de ligações químicas, entre outras propriedades.

Em 1859 Gustav Kirchhoff (1824-1887) e Robert Bunsen (1811-1899) já haviam encontrado que os átomos apenas absorvem ou emitem luz em certos comprimentos de onda discretos  $\lambda_i$ . Estes comprimentos de onda específicos são característicos de cada elemento químico, e são chamados de espectro de absorção ou de emissão do átomo. Esses espectros são como uma impressão digital do átomo, e assim cada elemento atômico pode ser claramente reconhecido pelo seu espectro. O espectro de absorção pode ser medido com a configuração mostrado na figura (3.1) [34].

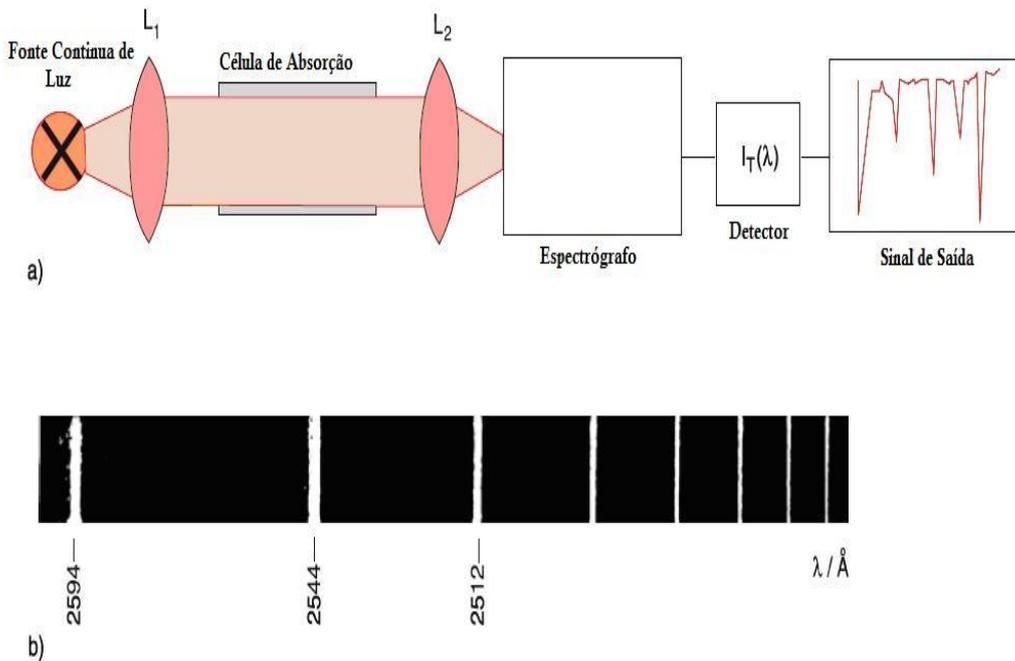


Figura 3.1a, b: (a) Aparato experimental da espectroscopia de absorção (b) espectro de absorção do vapor de sódio.

Na Física a espectroscopia é utilizada para realizar levantamento de dados físico-químicos que seja por transmissão, absorção ou reflexão da energia radiante incidente em uma amostra. Originalmente o termo *espectroscopia* esteve relacionado com o estudo da interação entre radiação e matéria como uma função do comprimento de onda ( $\lambda$ ). Posteriormente o conceito foi expandido para compreender qualquer medida de uma grandeza como função tanto de comprimento de onda como frequência. Assim, este termo também pode se referir a uma resposta a um campo alternado ou frequência variável ( $\nu$ ). Uma posterior extensão da definição adicionou energia ( $E$ ) como uma variável, dada quando obtido o relacionamento muito próximo expresso por  $E = h\nu$  para fótons onde esse  $h$  corresponde à constante de Planck.

A espectroscopia infravermelha é uma técnica analítica a disposição da comunidade científica nos dias atuais. Uma das grandes vantagens deste método de caracterização é que esta técnica não tem energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas, mas ela faz com que os átomos ou moléculas vibrem com maior rapidez e com maior amplitude, sendo assim caracterizada por um tipo de técnica com baixo nível de energia, causando assim poucos danos a amostra que pode ser estudada em praticamente qualquer estado. A tabela (3.1) relaciona algumas faixas de energia e os seus respectivos fenômenos [35].

Tabela 3.1: Faixa de radiação associado a cada fenômeno físico.

Comprimento de Onda ( $\lambda$ )	Faixa de Radiação	Fenômenos Associados
$\leftarrow 10^{-11}$ m	Raios Gama	Desintegração Nuclear
$10^{-9} - 10^{-11}$ m	Raios-X	Transições Eletrônicas Profundas
$10^{-7} - 10^{-9}$ m	Ultravioleta	Transições Eletrônicas
$4 \times 10^{-7} - 7 \times 10^{-7}$ m	Visível	Transições Eletrônicas Externas
$10^{-3} - 10^{-6}$ m	Infravermelho	Vibrações e Torções Moleculares
$1 - 10^{-3}$ m	Microondas	Rotações e Inversões Moleculares
$10^0$ m $\rightarrow$	Ondas de Rádio	Aceleração Circular de Elétrons em Campos Elétricos e Magnético

Nas vibrações, as ligações covalentes comportam-se como se fossem pequenas molas unindo os átomos. Quando os átomos vibram, só podem oscilar com certas frequências, e as ligações sofrem deformações, e essas deformações estão associadas a uma diferença de níveis energéticos. Sob a forma de uma equação

$$h\nu = E_n - E_m \quad (3.01)$$

$$\Delta E = h\nu \quad (3.02)$$

Em outras palavras, a absorção de luz infravermelha ocorre principalmente com base em uma transição entre níveis de energia de vibração molecular [35]. É por isso que um espectro de absorção infravermelho corresponde a um espectro vibracional de uma molécula. Sendo assim os espectros de emissão e absorção das moléculas são devidos às transições entre estados de energia permitidos [36].

Neste capítulo, as idéias básicas e definições associadas com a espectroscopia no infravermelho, a espectroscopia vibracional e a técnica FTIR serão descritas.

### 3.1.1 Espectroscopia Vibracional.

Denomina-se espectroscopia vibracional a técnica de análise na qual se utiliza radiação eletromagnética para estudar o comportamento vibracional de moléculas observando-se a absorção ou espalhamento da radiação incidente. A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga), as regras de seleção são desenvolvidas a partir de considerações da mecânica quântica. Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros [37].

Para uma molécula passa de um estado  $m$  para um estado  $n$ , absorvendo ou emitindo luz no infravermelho, temos que o seu momento de dipolo elétrico  $\mu_x$  é dado por

$$(\mu_x)_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n \mu_x \psi_m dQ \quad (3.03)$$

sendo que o calculo dos  $(\mu_y)_{mn}$  e  $(\mu_z)_{mn}$  são semelhantes ao calculado para o  $(\mu_x)_{mn}$ .  $dQ$  é denominado coordenada normal relacionado com o momento de dipolo elétrico do nosso sistema. Realizando uma expansão em series de Taylor em  $\mu_x$  temos,

$$\mu_x = (\mu_x)_0 + \left( \frac{\partial \mu_x}{\partial Q} \right)_0 Q + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu_x}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2 + \dots \quad (3.04)$$

realizando essa expansão os termos de segunda ordem podem ser descartados. Inserindo então a equação (3.04) na equação (3.03) temos,

$$(\mu_x)_{mn} = (\mu_x)_0 \int \psi_n \psi_m dQ + \left( \frac{\partial \mu_x}{\partial Q} \right)_0 \int \psi_n Q \psi_m dQ \quad (3.05)$$

devido a ortogonalidade das autofunções o primeiro termo da equação (3.05) é nulo, exceto quando  $m=n$ , sendo que este termo está relacionado com o dipolo da molécula. Já o segundo termo acaba nos levando às duas regras de seleção para absorção no infravermelho. Para o segundo termo ter um valor diferente de zero, ambos  $(\partial \mu_x / \partial Q)_0 \neq 0$  e  $\int \psi_n Q \psi_m dQ \neq 0$  devem ser satisfeitas. Sendo assim, para uma molécula absorver fótons no infravermelho deve possuir uma característica específica, ou seja, o momento de dipolo elétrico da molécula deve mudar durante a vibração. Esta é a regra de seleção para espectroscopia de infravermelho, ver figura (3.2).

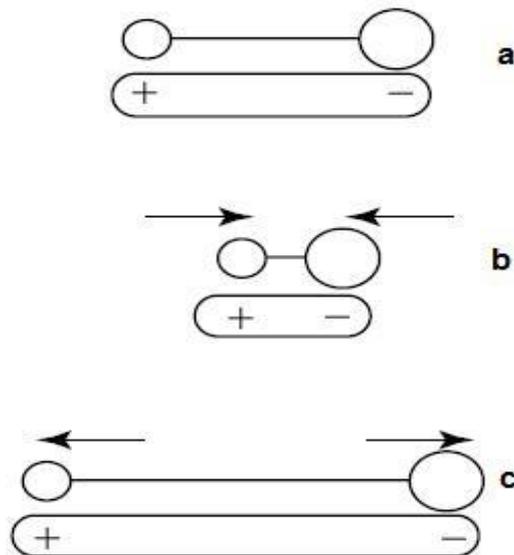


Figura 3.2: Variação do momento de dipolo de uma molécula diatômica heteronuclear, onde a corresponde ao estado inicial, b a contração e c ao estiramento da molécula.

As moléculas diatômicas possuem três graus de liberdade translacionais e dois graus de liberdade rotacionais. Os átomos nas moléculas também podem se mover em relação ao outro, isto é, comprimento de ligação pode variar ou um átomo pode sair de seu plano atual. Esta é uma descrição de alongamento e movimentos de flexão que são referidos coletivamente como vibrações. Para uma molécula diatômica, apenas uma vibração que corresponde ao alongamento e compressão da ligação é possível. Isto

representa um grau de liberdade vibracional. Moléculas poliatômicas contendo  $N$  átomos terão  $3N-5$  graus de liberdade de vibração.

### 3.1.1.1 Vibração Para Moléculas Diatômicas.

A rigor, as vibrações moleculares devem ser tratadas quanticamente. Contudo, para algumas propriedades físicas resultados semelhantes podem ser obtidos tanto por método clássico como quântico [38].

Como o exemplo mais simples de vibrações moleculares, vamos considerar uma molécula diatômica, sendo que esta classe possui apenas uma vibração normal ( $3N - 5 = 1$ ), onde essa vibração é de alongamento e contração como mostra a figura (3.3). Vamos descrever o alongamento desta molécula de acordo com a mecânica clássica, assumindo que os núcleos são massas,  $m_1$  e  $m_2$ , e que a ligação entre os átomos seja feita por uma "mola" de constante  $k$ .

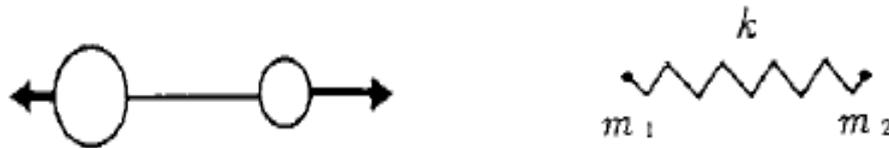


Figura 3.3: Modelo de alongamento de uma molécula diatômica.

Na figura acima  $k$  representa uma constante “força interatômica” dada pela lei de Hooke, onde podemos pensar  $k$  como uma força restauradora. Feito isto podemos explicar a vibração da molécula baseada na mecânica clássica. Agora, suponha que as massas  $m_1$  e  $m_2$  desloquem  $\Delta x_1$  e  $\Delta x_2$ , respectivamente, de suas posições de equilíbrio. Então, a energia potencial do sistema mostrado na figura (3.3) é dado por,

$$V = \frac{1}{2}k(\Delta x_2 - \Delta x_1)^2 \quad (3.06)$$

e a energia cinética do sistema é,

$$T = \frac{1}{2}m_1\dot{x}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\dot{x}_2^2, \left( \dot{x}_i = \frac{dx_i}{dt} \right) \quad (3.07)$$

utilizando a equação de Lagrange para o movimento, temos

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial x_i} = 0 \quad (3.08)$$

Antes de resolver a equação de Lagrange do movimento, é interessante introduzirmos novas coordenadas  $Q$  e  $X$ .

$$Q = \sqrt{\mu}(\Delta x_2 - \Delta x_1) \quad (3.09)$$

$$(\Delta x_2 - \Delta x_1) = \frac{Q}{\sqrt{\mu}} \quad (3.10)$$

e

$$X = \frac{m_1 \Delta x_1 + m_2 \Delta x_2}{\sqrt{m_1 + m_2}} \quad (3.11)$$

introduzindo também o conceito de massa reduzida,

$$\xi = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.12)$$

$Q$  representa uma coordenada do deslocamento de uma distância entre as duas massas, enquanto que o  $X$  é a coordenada do deslocamento do centro de gravidade do sistema. Usando  $Q$  e  $X$ , a energia potencial  $V$  e a energia cinética  $T$  podem ser escritas como,

$$T = \frac{1}{2} \dot{Q}^2 + \frac{1}{2} \dot{X}^2 \quad (3.13)$$

e

$$V = \frac{1}{2} k \frac{Q^2}{\xi} \quad (3.14)$$

substituindo V e T na equação de movimento de Lagrange, equação (3.08), para  $x_i = X$ , obtemos:

$$\ddot{X} = 0 \quad (3.15)$$

que representa um movimento de translação livre, que não é delimitada pela energia potencial. Por outro lado, a partir da equação de movimento de Lagrange em relação a coordenada  $Q(x_i = Q)$ , obtemos:

$$\frac{d^2 Q}{dt^2} + k \frac{Q}{\xi} = 0 \quad (3.16)$$

A partir da equação diferencial acima, podemos encontrar soluções da seguinte forma:

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu t + \varphi_0) \quad (3.17)$$

Logo temos um movimento harmônico simples com a frequência  $\nu$  e amplitude  $Q_0$ . Substituindo a equação (3.17) na equação (3.16), temos

$$\left( -4\pi^2\nu^2 + \frac{k}{\xi} \right) Q = 0 \quad (3.18)$$

logo a frequência será dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\xi}} \quad (3.19)$$

Como a frequência da mola corresponde à frequência de vibração molecular e a força de ligação química corresponde à lei de Hooke, temos que a frequência de vibração molecular é proporcional à raiz quadrada da força e inversamente proporcional à raiz quadrada da massa reduzida dos átomos.

A Tabela (3.2) mostra as frequências de estiramento e as constantes de força de algumas moléculas diatômicas. Como pode ser visto na tabela (3.2), quanto menor for a massa reduzida, maior será a frequência de vibração para a molécula.

Tabela 3.2: Frequências de vibração e força da constante  $k$  para moléculas diatômicas.

Molécula	Massa Reduzida ( $\zeta$ ) ( $1.66 \times 10^{-24}$ )	Constante $k$ ( $10^5$ dyne/cm) (N cm <sup>-1</sup> )	$\sigma(\nu)$ (cm <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub>	0.50	5.73	4160
HD	0.67	5.77	3631
D <sub>2</sub>	1.00	5.77	2944
<sup>35</sup> Cl <sub>2</sub>	17.50	3.21	556
N <sub>2</sub>	7.00	22.9	2331
O <sub>2</sub>	8.00	11.8	1555
HF	0.95	9.17	3962
H <sup>35</sup> Cl	0.97	5.16	2886
HBr	0.98	4.06	2558
HI	0.99	3.12	2233
NO	7.46	15.9	1877
CO	6.85	19.0	2143

### 3.1.1.2 Tratamento Quântico para Vibrações de Moléculas Diatômicas.

A mecânica quântica nos permite descrever os níveis de energia de vibrações de moléculas diatômicas, para tal, o primeiro passo é escrever equação de Schrödinger,  $\hat{H}\psi = E\psi$ . O segundo passo é resolver a equação para calcular os autovalores e as autofunções. Usando a conservação da energia, temos que a energia total  $H$  de vibração para uma molécula diatômica é a soma da energia cinética equação (3.13), e da energia potencial equação (3.14), logo

$$H = T + V \quad (3.20)$$

$$H = \frac{1}{2} \left( \dot{Q}^2 + \frac{k}{\xi} Q^2 \right) \quad (3.21)$$

sabendo que  $\dot{Q}$  corresponde ao operador  $-\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{d}{dQ}$ ,  $\hat{H}$  pode ser expresso como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \cdot \frac{d^2}{dQ^2} + \frac{1}{2} \frac{k}{\xi} Q^2 \quad (3.22)$$

Substituindo em  $\hat{H}\psi = E\psi$  a equação de Schrodinger do oscilador harmônico de uma molécula diatômica é,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \frac{d^2}{dQ^2} + \frac{1}{2} k \frac{Q^2}{\xi} \right] \psi - E\psi = 0 \quad (3.23)$$

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \frac{d^2\psi}{dQ^2} = E\psi - \frac{1}{2} k \frac{Q^2}{\xi} \psi \quad (3.24)$$

$$\frac{d^2\psi}{dQ^2} = -\frac{8\pi^2}{\hbar^2} \left[ E - \frac{1}{2} k \frac{Q^2}{\xi} \right] \psi \quad (3.25)$$

$$\frac{d^2\psi}{dQ^2} + \frac{8\pi^2}{\hbar^2} \left[ E - \frac{1}{2} k \frac{Q^2}{\xi} \right] \psi = 0 \quad (3.26)$$

Vamos nos concentrar em descrever os resultados da solução e em discutir seu significado físico. A equação (3.26) tem uma solução para autovalores do tipo,

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (3.27)$$

onde  $V$  corresponde ao número quântico de vibração da molécula.

O fato de que a energia do oscilador harmônico no estado fundamental ser igual a  $(1/2)h\nu$ , é exigido pelo princípio da incerteza de Heisenberg, já que no estado de energia mais baixo um oscilador não pode estar em repouso. A energia de ponto zero ( $E_0 = 1/2 h\nu$ ) foi observada para sistemas de moléculas diatômicas, sendo que as vibrações dos dois núcleos, em primeira aproximação deste sistema consideradas oscilações harmônicas [36].

Além de fornecer os autovalores corretos, a mecânica quântica fornece também as autofunções para o oscilador harmônico simples,

$$\psi_n = N_n H_n(\sqrt{\alpha}Q) \exp\left(-\frac{\alpha Q^2}{2}\right) \quad (3.28)$$

onde  $N_n$  representa uma constante de normalização,  $H_n$  os polinômios de Hermite, e  $\alpha = 4\pi^2 \mu\nu / h$ . A tabela (3.3) mostra as funções de onda para  $n = 0, 1, 2$ .

Tabela 3.3: Representação das funções de onda para  $n=0, 1$  e  $2$ .

---


$$\psi_0 = (\alpha / \pi)^{1/4} \exp(-\alpha Q^2 / 2)$$

$$\psi_1 = (\alpha / \pi)^{1/4} (2\alpha)^{1/2} Q \exp(-\alpha Q^2 / 2)$$

$$\psi_2 = (\alpha / \pi)^{1/4} (1/\sqrt{2})(2\alpha Q^2 - 1) \exp(-\alpha Q^2 / 2)$$


---

Existem várias características notáveis destas funções de onda, incluindo uma densidade de probabilidade finita fora da barreira do potencial confinante. Uma molécula diatômica se comporta como um oscilador anarmônico para pequenos valores do potencial, assim o modelo do oscilador harmônico fornece uma aproximação

razoável e as diferenças entre as funções de onda do oscilador harmônico e anarmônico são pequenas, ver figura (3.4).

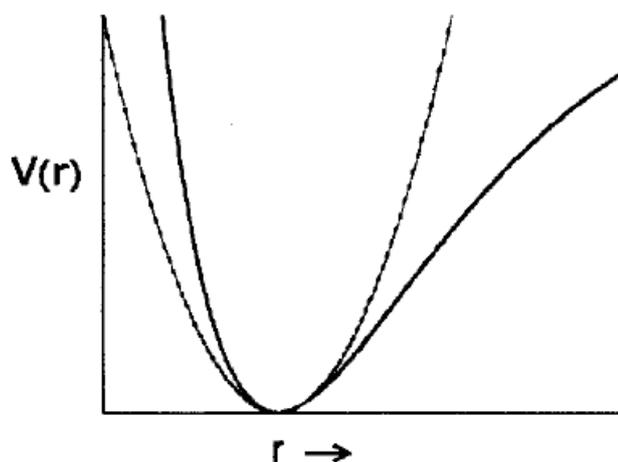


Figura 3.4: Um potencial de oscilador harmônico em relação a um potencial real de uma molécula diatômica, onde a curva interna da figura corresponde a um oscilador harmônico, e a externa a um oscilador anarmônico. Retirado de [35].

Porém, quando o potencial aumenta a amplitude da função de onda para o oscilador anarmônico aumenta, assim, a aproximação do oscilador harmônico deixa de ser ideal.

A figura (3.5) mostra as funções de onda  $\psi_n$ , e as probabilidades de existência  $\psi_n^2$ , e os valores autovalores da energia  $E_n$  do oscilador harmônico, quando tratamos as vibrações de moléculas diatômicas usando a mecânica quântica. Neste caso vamos encontrar resultados diferentes quando tratamos o mesmo problema de acordo com a mecânica clássica. Em primeiro lugar, a menor energia vibracional não é nula, mas  $E_0 = (1/2)hv$ .

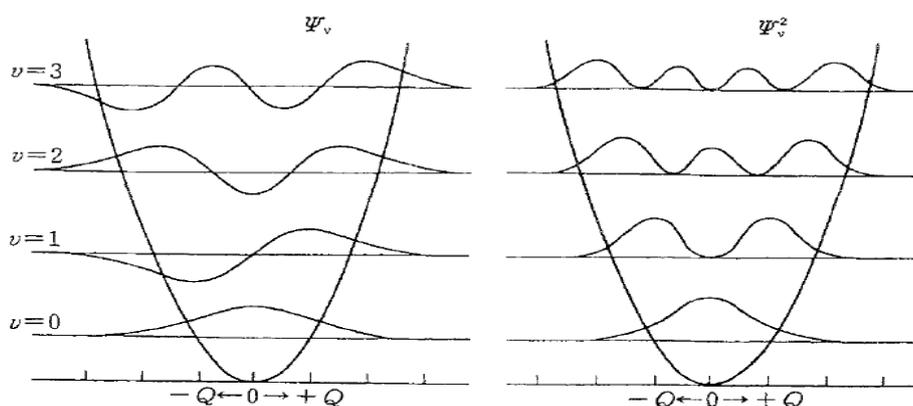


Figura 3.5: Curva da energia potencial, função de onda e as respectivas probabilidades.

Logo, quando lidamos com vibrações moleculares utilizando a mecânica quântica encontraremos resultados bastante diferentes dos encontrados na mecânica clássica, pois no formalismo clássico o nível mais baixo de energia é zero, enquanto que na teoria quântica esse valor é  $1/2h\nu$ , tendo assim uma quantização da energia. Outro ponto surge da análise da figura (3.5), onde temos uma probabilidade de encontrar uma partícula em uma região classicamente proibida.

### 3.1.1.3 Tratamento Quântico Para Vibração de Moléculas Poliatômicas.

Nesta seção vamos analisar as vibrações das moléculas poliatômicas de acordo com a mecânica quântica. Sendo assim podemos reescrever a energia cinética  $T$  e a energia potencial  $V$  como:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \dot{Q}_i^2 \quad (3.29)$$

e

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \lambda_i Q_i^2 \quad (3.30)$$

logo a energia total do sistema é

$$H = T + V$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \lambda_i Q_i^2 \quad (3.31)$$

sabendo que  $\dot{Q}$  corresponde ao operador  $-\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{d}{dQ}$ ,  $\hat{H}$  pode ser calculado de maneira semelhante ao realizado no processo clássico, logo

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 \psi^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \lambda_i Q_i^2 = E\psi \quad (3.32)$$

A partir desta equação temos que as vibrações normais são independentes umas das outras, logo a fórmula acima pode ser dividida em  $n$  equações de onda, que, respectivamente, correspondem às vibrações normais associadas aos respectivos, autovalores da energia  $E_i$ . Sendo assim a energia total corresponde à soma das  $3N - 6$  energias, para moléculas não lineares e  $3N - 5$  para moléculas lineares, ou seja,

$$E_i = \left( n_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_i \quad (3.33)$$

$$E_i = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (3.34)$$

$$E_i = \left( V_1 + \frac{1}{2} \right) h\nu_1 + \left( V_2 + \frac{1}{2} \right) h\nu_2 + \dots + \left( V_n + \frac{1}{2} \right) h\nu_n \quad (3.35)$$

A figura (3.6) mostra os níveis de energia de  $n_1, n_2$  e  $n_3$  de uma molécula de água, nesta figura (0, 0, 0) indica o estado de mais baixa energia e (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1) denotam níveis fundamentais em que  $n_1, n_2$  e  $n_3$ , respectivamente, têm um número quântico igual a 1.

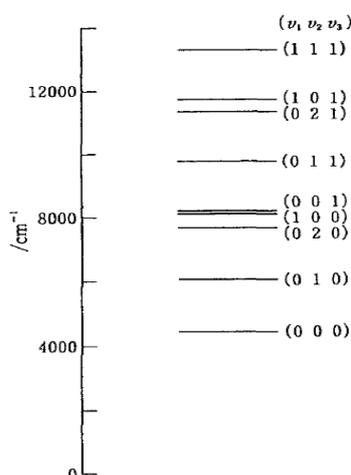


Figura 3.6: Os níveis de energia dos modos de vibração  $n_1, n_2$  e  $n_3$  da água.

O tratamento anterior é válido na aproximação do oscilador harmônico e pressupõe que a molécula não rotaciona. Moléculas reais, no entanto, estão girando, e correspondem a osciladores anarmônicos. Contudo o tratamento descrito nesta seção é um bom ponto de partida para a descrição das vibrações moleculares verdadeiras.

### 3.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

O espectrômetro dispersivo surgiu em meados de 1940. Este aparelho ajudou a disseminar o uso de espectroscopia no infravermelho como uma técnica comum de análise de compostos orgânicos e inorgânicos. Neste mecanismo, um feixe com radiação na região do infravermelho é produzido e dividido em dois raios. Um destes feixes passa pela amostra, e o outro por uma referência que é normalmente a substância na qual a amostra está dissolvida ou misturada. Ambos os feixes são refletidos de volta ao detector, porém primeiro eles passam por divisor que rapidamente alterna qual dos dois raios entra no detector. Os dois sinais são comparados e então os dados são coletados, como pode ser visto na figura (3.7).

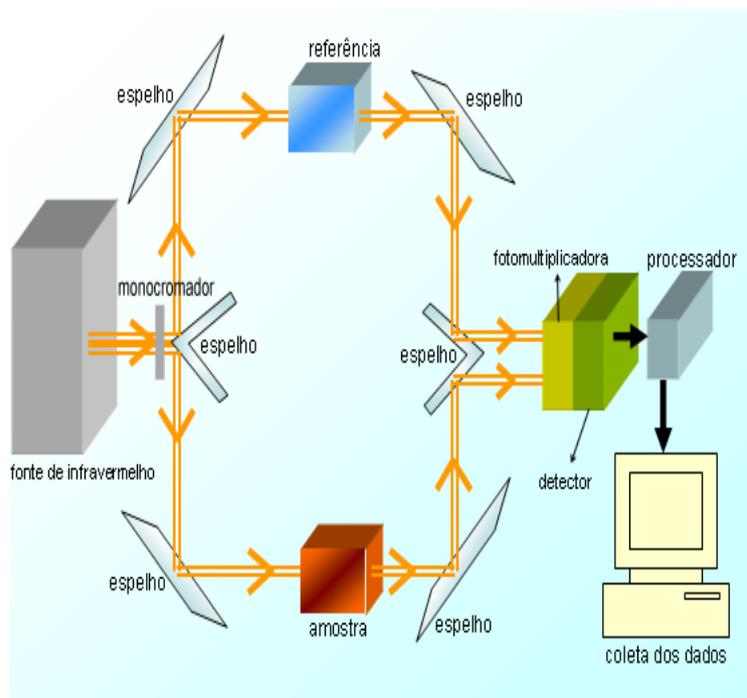


Figura 3.7: Espectroscopia dispersiva.

O exame da luz transmitida revela quanta energia foi absorvida em cada comprimento de onda. A análise destas características de absorção revela detalhes sobre a estrutura molecular da amostra.

Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi desenvolvida para uso comercial em 1960, mas naquela época o aparelho só era usado em avançadas investigações científicas, devido ao custo do instrumento e dos seus componentes e os grandes computadores necessários para processar os dados. Gradualmente, os avanços da tecnologia em computadores e instrumentos, reduziram os custos e aumentaram os recursos de um FTIR. Nos dias de hoje, um instrumento FTIR é comum para o trabalho de identificação de compostos orgânicos em modernos laboratórios de análise [37].

A utilização da espectroscopia usando a transformada de Fourier tem muitas vantagens se comparados com outras técnicas de espectroscopia. Esta técnica é baseada no interferômetro de Michelson-Morley que consiste de um semi-refletor, uma fonte, dois espelhos, um laser e um detector. A radiação vai até o semi-refletor que divide o feixe em duas partes. Uma parte é transmitida a um espelho em movimento que se move para frente e para trás com um comprimento de onda bem definido. Os dois feixes são refletidos nos espelhos e recombinados no espelho semi-refletor figura (3.8).

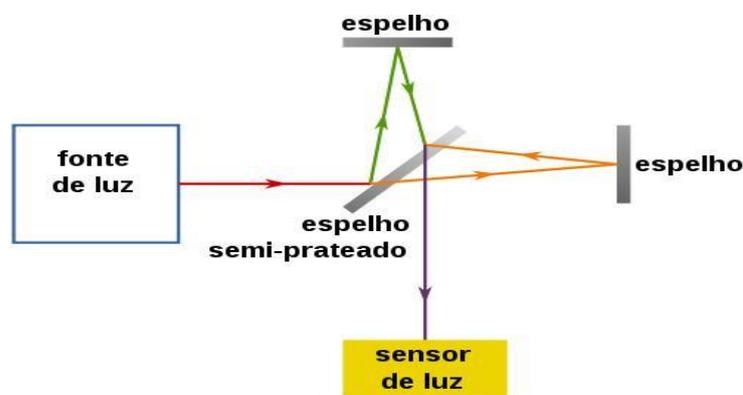


Figura 3.8: Aparato experimental do interferômetro de Michelson-Morley.

Sendo assim a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) consiste em uma técnica de análise, para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz na região do infravermelho (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através do aparato

experimental e um interferograma é gerado. Com posse deste dado é realizado uma transformada de Fourier neste dado e logo em seguida temos o espectro de absorção ou de transmitância, resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia infravermelha convencional (dispersiva) figura (3.9).

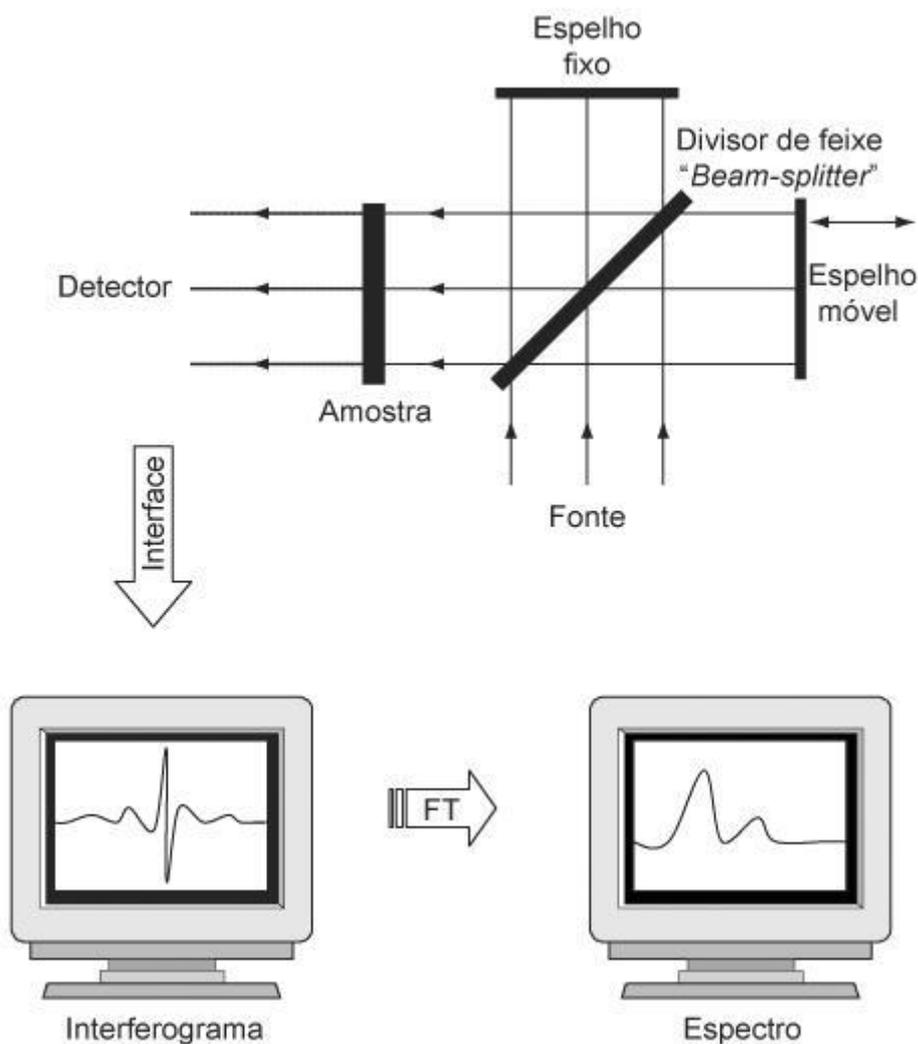


Figura 3.9: Sequência de passos em um aparelho FTIR. Retirado de [38].

Um interferômetro em um instrumento de FTIR não separa energia em frequências individuais para medição do espectro infravermelho. Em contrapartida, cada comprimento de onda em todo o espectro deve ser avaliado individualmente em um espectrômetro infravermelho dispersivo, sendo um processo lento. Logo a grande vantagem do FTIR é que ele varre muitas frequências em um tempo menor, existem menos espelhos em um espectrômetro FTIR, portanto há menos perdas por reflexão do

que em um espectrômetro dispersivo. Globalmente, mais energia atinge a amostra em um espectrômetro FTIR do que em um espectrômetro dispersivo, o espectrômetro FTIR utiliza um laser de comprimento de onda constante para calibração e também para mensurar a velocidade do espelho móvel. Logo, espectros coletados com um espectrômetro FTIR podem ser comparados com confiança se forem coletados em cinco minutos ou cinco anos de intervalo. Esta capacidade não acontece em um sistema de espectroscopia IV dispersiva, sendo necessários padrões externos de calibração para controlar a exatidão de um instrumento dispersivo, fazendo assim espectros menos confiáveis [39].

### 3.1.2.1 Transformada de Fourier

O Francês Jean Baptiste Joseph Fourier trabalhou tanto na matemática quanto na física, mais conhecido por iniciar a investigação da série de Fourier e suas aplicações a problemas de transferência de calor e vibrações.

A transformada de Fourier representa uma alternativa muito elegante aos métodos tradicionais de análise de espectros moleculares na faixa do infravermelho. Em um interferômetro de Michelson, a distribuição de intensidades na saída (padrão de interferência) é dada pela expressão:

$$I = 2I_0(1 + \cos kx) \quad (3.36)$$

onde  $k = 2\pi/\lambda$  corresponde ao número de onda. Uma vez que, do ponto de vista espectroscópico haverá um intervalo contínuo de valores de  $k$  na fonte, o padrão de interferência pode ser interpretado como um grupo de intensidades  $I(k)$  por unidade de  $k$ , o que resulta numa intensidade integrada sobre todos os números de onda, logo

$$I = \int_0^{\infty} I(k)dk \quad (3.37)$$

$$I = 2\int_0^{\infty} I_0(k)dk + 2\int_0^{\infty} I_0(k)\cos(kx)dk \quad (3.38)$$

o primeiro termo da equação acima comporta-se como um termo de referência, enquanto o segundo é o termo de interferência. Flutuações na intensidade em torno do termo de referência compreendem a distribuição espectral em função da diferença de caminho (interferograma) dada por

$$I(k) = \int_0^{\infty} I(x) \cos(kx) dx \quad (3.39)$$

que corresponde a transformada de Fourier do espectrograma

$$I(k) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} I(x) \cos(kx) dx \quad (3.40)$$

O que é importante para aplicação da técnica é que, variando continuamente a posição do espelho móvel no interferômetro, o espectrograma corresponderá a transformada de Fourier do sinal de saída. Conseqüentemente, a detecção do interferograma  $I(x)$  como função da diferença de caminho óptico, em algum ponto do eixo óptico do sistema, permite calcular a distribuição de intensidade espectral  $I(k)$  como função do número de onda [37].

Em princípio uma limitação no uso da técnica FTIR seria que um interferograma verdadeiro está limitado dentro de um intervalo de amostragem (comprimento de onda por número de valores lidos), isto requer a definição do menor valor de comprimento de onda a ser lido sem erro, mas, com o progresso em métodos de processamento de sinais isto não representa mais um grande obstáculo, pois existem algoritmos próprios que minimizam essa limitação.



## 4 Dados Obtidos.

Um dos nossos objetivos é estudar a fotodegradação de filmes finos de biomoléculas. Assim, neste trabalho desenvolvemos uma técnica de baixo custo para a produção de filmes de biomoléculas. A discussão desta técnica e os primeiros resultados serão apresentados nas primeiras seções do presente capítulo.

A seguir serão apresentados análises da fotodegradação de filmes finos dos aminoácidos glicina e DL-valina. Os filmes analisados foram produzidos por outra técnica, drop casting, a qual não possibilita um controle da espessura do filme fino produzido. As análises dos filmes produzidos foram realizadas por um espectrômetro FTIR .

### 4.1 Produção de Filmes Finos.

Filmes finos correspondem a materiais que possuem uma espessura que pode variar na ordem de nanômetros a vários micrometros e podem ser utilizados em diversas áreas da ciência. Pode-se dividir os filmes em dois grupos, que são os filmes finos orgânicos e os filmes inorgânicos [40].

Filmes finos podem ser produzidos por diversos métodos, por exemplo a técnica *sol-gel*, que corresponde a um procedimento no qual ocorrem reações de hidrólise e condensação de uma solução química (sol) que atua como precursor para a formação de partículas de tamanho coloidal (gel). É amplamente utilizado nas áreas de ciência dos materiais. Neste campo, vidros e cerâmicas de alta qualidade podem ser obtidos a partir de precursores moleculares, no qual uma rede de óxido surge através de reações de polimerização inorgânica [41].

Outra técnica corresponde à *Sputtering*, onde o alvo é bombardeado por um feixe de íons de gás inerte (geralmente argônio) ou uma mistura de gases. Dois eletrodos são instalados na câmara, um deles está no alvo e tem um potencial negativo. Um suporte com um substrato é colocado de frente para o alvo que está aterrado, ou mantido em potencial flutuante. As partículas ejetadas do alvo são depositadas sobre o substrato, formando assim os filmes finos [42].

Na produção de filmes finos pelo método de *evaporação*, normalmente é feito uma mistura de solvente e soluto (mas também se pode sublimar um sólido), essa mistura é aquecida restando apenas o filme fino do soluto no qual se deseja produzir o

filme, ou seja, quando o solvente é evaporado temos a formação de um filme do soluto, e outra possibilidade é sublimar sólidos num substrato [43 e 44].

Neste trabalho mais precisamente iremos construir filmes pelo método conhecido como WPS, que corresponde a uma deposição em fase líquida. O WPS é um método rápido, simples e de baixo custo, tendo como vantagens a possibilidade de recobrimento de grandes áreas e fácil controle estequiométrico [45].

Além da deposição podemos vaporizar uma solução diretamente no substrato para a fabricação de filmes finos. A aplicação do WPS se estende às diversas áreas ciência, inclusive no desenvolvimento de células de combustível de óxido sólido, onde estas células servem para aperfeiçoar a geração de energia. Estes equipamentos oferecem um ambiente limpo e livre de poluição. Estas células de combustível oferecem muitas vantagens, tais como alta eficiência, confiabilidade e baixos níveis de emissões de NOx e SOx [46]. Outra aplicação do método é na área forense e está relacionada com a identificação de pessoas envolvidas em um crime através da avaliação das impressões digitais localizados em cenas de crime. O WPS é aplicado no aumento do contraste destas impressões digitais em superfície sobre a qual é encontrado a digital sendo que o método acaba levando a uma melhor análise das impressões digitais quando depositadas sobre superfícies lisas não porosas, figura (4.1) [47].

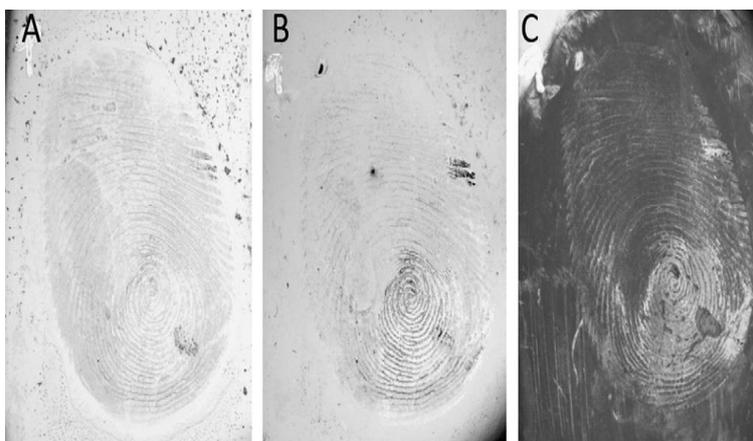


Figura 4.1: Impressões digitais com sangue depositados na telha. (A) Digital antes de aprimoramento. (B) Visualização da digital com corantes ácidos. (C) Visualização da digital reforçada com corantes ácidos e WPS. Retirado de [47].

Neste trabalho realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), relatamos a produção de filmes finos de L-alanina ( $C_3H_7NO_2$ ), ou ácido 2-aminopropanóico, com espessuras de  $5\mu m$ ,  $10\mu m$  e  $20\mu m$ . Produzimos os filmes para

estudar a fotoestabilidade de moléculas com interesse biológico (biomoléculas), em fase condensada, quando expostos a radiação ultra violeta de vácuo. A importância da produção destes filmes finos orgânicos está relacionada com a evolução química no espaço, que tem sido um tema de grande interesse na comunidade acadêmica [28]. O estudo da evolução química está ligado à formação de biomoléculas como os ácidos nucleicos (DNA e RNA) e as proteínas. Estas últimas desempenham um papel importante na formação da vida na Terra, uma vez que elas fazem parte da estrutura de todo ser vivo [48].

A questão da fotoestabilidade de biomoléculas, em fase condensada ou gasosa, tem implicações na evolução química de moléculas complexas no espaço a qual pode estar relacionada à origem da vida na Terra, como foi exposto no capítulo 01.

A astronomia observacional apresentou nos últimos anos grandes resultados em relação à descoberta de moléculas complexas, sendo que a radioastronomia é a grande responsável por estes resultados [49]. Entre muitas moléculas orgânicas já detectadas em cometas está a glicina que foi observada no cometa 81P/Wild 2 [18]. Os aminoácidos, por exemplo, poderiam ter sido formados pela recombinação de moléculas mais simples como a L-alanina submetidas à radiação no espaço [28].

Um dos modelos que tenta explicar esta evolução propõe que o desenvolvimento da vida na Terra esteja diretamente ligado a evolução química destes compostos no espaço, sendo que estas biomoléculas teriam sido formadas no espaço e trazidas para a Terra pelos impactos de cometas e meteoritos [19 e 40].

Compostos prebióticos, como os aminoácidos naturais, podem ter sofrido degradação devido à radiação VUV gerando assim moléculas mais complexas através de uma espécie de recombinação molecular. Vale ressaltar que estes aminoácidos são moléculas presentes no código genético, sendo portanto, um dos componentes principais das proteínas dos seres vivos [50].

Para a produção dos filmes finos foi usado um aerógrafo para pulverizar a solução aquosa da amostra sobre a superfície de um substrato. Esse método tem um melhor resultado quando aplicado a superfícies planas [51].

Na preparação dos filmes finos usando a técnica WPS, alguns parâmetros foram controlados como: altura do aerógrafo em relação ao substrato e quantidade de amostra que é depositada no substrato. Ainda tivemos que controlar a pureza da amostra, pressão de pulverização e rugosidade, sendo que estes parâmetros afetam diretamente a qualidade e a estrutura cristalina dos filmes produzidos [51].

## 4.1.2 Aparato Experimental.

Para produzirmos filmes utilizando a técnica WPS, utilizamos um aerógrafo para vaporizar a solução (água + amostra) no substrato. O instrumento em questão possui um bocal de pulverização e um pequeno recipiente onde é colocada uma mistura composta de solventes e amostra. O aerógrafo usado corresponde a um aparelho manual da empresa Sagyma, modelo SW772, figura (4.2), com abertura 0,2 milímetros de diâmetro. Pressurizamos o aerógrafo com nitrogênio a 0,2 MPa. A secagem dos filmes finos ocorreu a temperatura ambiente, sendo que o composto orgânico L-alanina possuía 99% de pureza. Para a preparação da solução aquosa foi usado 12 g de L-alanina para 100 ml de água destilada para ser vaporizado em substrato de Seleneto de Zinco (ZnSe).



Figura 4.2: Aerógrafo.

A espessura dos filmes é regulada pela quantidade de amostra pulverizada no substrato, podendo ter etapas intermediárias de secagem. A espessura dos filmes obtidos foi de 5 a 100 $\mu$ m.

Os principais parâmetros que afetam os resultados são a pressão de pulverização, a distância de pulverização em relação ao substrato, o tipo de bico (com variação de abertura), a viscosidade, a fração sólida da amostra, a distribuição granulométrica e morfológica dos grãos. As etapas intermediárias de secagem para obtenção de camadas mais grossas são necessárias para suprimir a quebra durante a secagem, no entanto, não utilizamos este procedimento. A fabricação destes filmes pode ser representada conforme a figura (4.3).

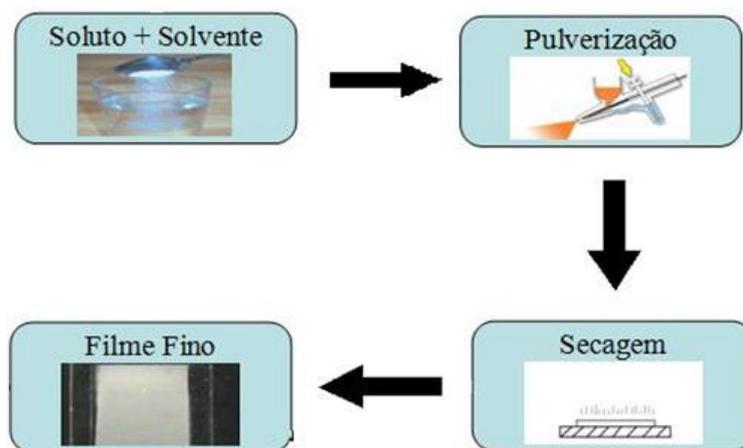


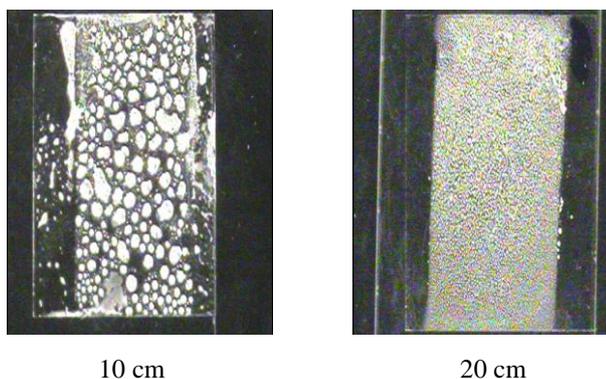
Figura 4.3: Representação do ciclo de fabricação dos filmes finos através da técnica WPS, tendo como solvente a água.

Uma análise preliminar com tempos de vaporização constante foi realizada para encontrar uma relação entre a altura em que o aerógrafo estava posicionado e a qualidade dos filmes finos produzidos (tabela 4.1), feito esta análise preliminar foi concluído que a melhor altura seria por volta de 30 cm.

Tabela 4.1: Qualidade do filme para algumas alturas.

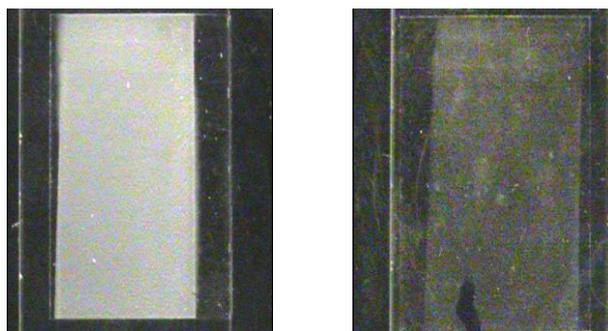
Altura (cm)	Descrição
10	Formação de gotas no substrato
20	Formação de gotas no substrato
30	Boa uniformidade visual no substrato
40	Substrato não uniforme

A figura (4.4) mostra como a altura do aerógrafo interferiu na qualidade dos filmes.



10 cm

20 cm



30 cm

40 cm

Figura 4.4: Filmes obtidos com 10 cm de altura, 20 cm, 30 cm e 40 cm.

Para analisar a qualidade do filme, que está relacionada com os parâmetros espessura e rugosidade, um perfilômetro Dektak<sup>3</sup>ST foi utilizado, figura (4.5). O perfilômetro consiste em um aparelho que possui uma ponteira de diamante que realiza uma varredura horizontal do material que está sendo analisado, ou seja, a ponteira de diamante move-se na horizontal sobre a superfície do filme fino, ocorrendo um deslocamento da ponteira na vertical em resposta as características da superfície. Esse deslocamento na vertical é monitorado e o sinal elétrico na saída é amplificado, digitalizado, processado e mostrado em um monitor de vídeo, figura (4.6). Existem dois métodos de medidas para o sistema de ponteira, o primeiro a ponta permanece fixa e o substrato móvel, e segundo o substrato fixo e a ponteira móvel, no nosso caso foi usado o segundo método, pois ele é utilizado para pequenas varreduras, tal como, medir a altura de degraus e rugosidade dos filmes finos em questão.



Figura 4.5: Perfilômetro Dektak<sup>3</sup>ST.

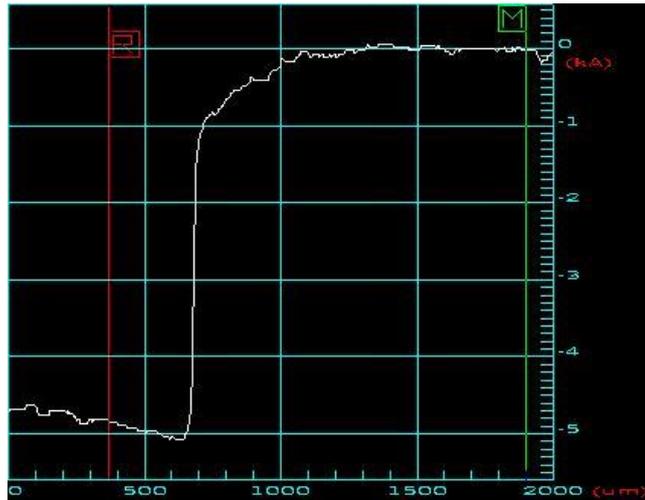


Figura 4.6: Resposta final do perfilômetro.

Em seguida foi usado um sistema de captura de imagens com o intuito de observar melhor a qualidade dos filmes finos produzidos.

Finalmente, um modelo comercial de espectrômetro de Infravermelho (FTIR) 4100 JASCO foi usado para obter os espectros das amostras no infravermelho, figura (4.7) esse aparelho possui capacidades analíticas como:

- São capazes de identificar as ligações químicas de materiais orgânicos.
- Identificam a água, fosfatos, sulfatos.
- Pode ser usado com substâncias em diferentes estados da matéria.

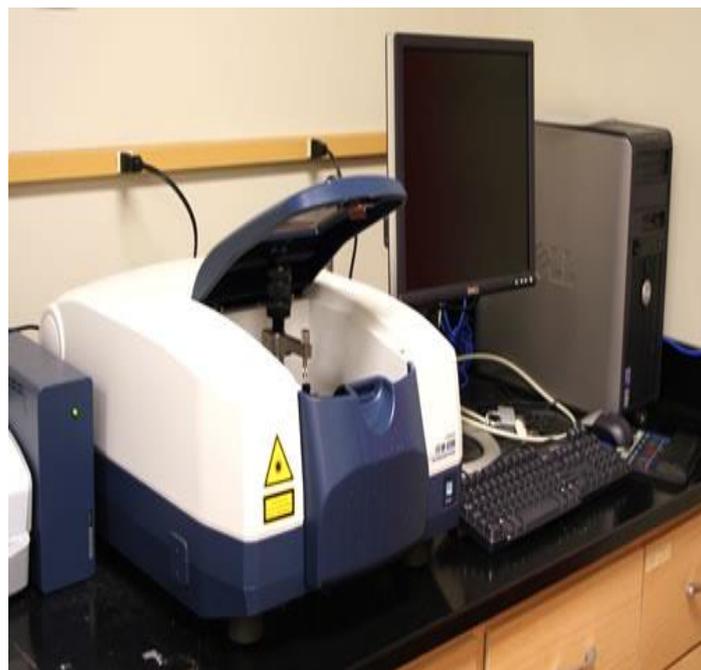


Figura 4.7: Modelo do espectrômetro FTIR 4100 JASCO.

## 4.2 Dados Experimentais.

### *i) Rotina de produção dos filmes finos pela técnica WPS.*

Para a produção dos filmes finos, foi necessário criar uma rotina experimental para a produção destes. O primeiro passo foi determinar a distância do aerógrafo ao substrato, no caso igual a 30 cm, pois essa distância cobria uniformemente a área de substrato de  $3,14 \text{ cm}^2$ . O diâmetro do bico do aerógrafo foi fixado em  $200 \mu\text{m}$ . O uso do perfilômetro foi muito importante para obter as espessuras e rugosidades dos filmes finos, para isso muitas tentativas foram feitas a fim de estabelecer uma rotina padrão para a produção dos filmes finos com espessuras específicas de  $20 \mu\text{m}$ ,  $10 \mu\text{m}$  e  $5 \mu\text{m}$ . O aerógrafo possui uma válvula que controla a quantidade de amostra que pode ser depositada no substrato, como esse dispositivo só pode ser controlado manualmente dividimos esse dispositivo em três faixas: 1, 2 e 3 mm.

Foram produzidos diversos filmes finos através da técnica WPS, sendo que os primeiros serviram como base para obter melhores resultados para tentativas subseqüentes, esses filmes finos preliminares tiveram como substrato lâminas de vidro, e por fim a produção de três amostras definitivas no substrato de ZnSe com as espessuras desejadas para serem analisadas no espectrômetro FTIR. Cada filme foi analisado pelo perfilômetro mais de uma vez com o intuito de obter os melhores resultados possíveis, tabela (4.2).

Tabela 4.2: Dados obtidos para a deposição dos filmes em laminas de vidro.

Filme	Válvula (mm)	Tempo(s)	Rugosidade ( $\mu\text{m}$ )	Espessura do filme ( $\mu\text{m}$ )
1A	2	5	1,36	2,96
1B	2	5	1,87	3,64
2A	2	10	2,41	7,59
2B	2	10	4,56	3,13
3A	2	15	2,59	9,14
3B	2	15	3,49	10,5
4A	3	5	1,38	5,75
4B	3	5	2,12	7,66
5A	3	10	1,41	7,90
5B	3	10	2,98	9,57
6A	3	15	5,63	18,50
6B	3	15	6,63	19,80
7A	1	5	0,46	1,38
7B	1	5	0,25	1,02

8A	1	10	0,80	0,89
8B	1	10	1,10	1,33
8C	1	10	0,64	1,19
9A	1	15	1,06	2,26
9B	1	15	1,03	3,80
10A	1	3	0,68	0,69
10B	1	3	0,73	0,77
10C	1	3	0,56	0,48
11A	2	150	13,29	49,99
11B	2	150	9,07	43,55
12A	3	75	4,49	40,10
12B	3	75	5,00	19,52
12C	3	75	4,60	50,40
13A	1	1000	3,50	20,67
13B	1	1000	4,19	19,99
13C	1	1000	2,61	19,89
13D	1	1000	5,14	20,96
14A	1	300	3,96	27,11
14B	1	300	6,14	30,06
14C	1	300	0,85	9,62
15A	2	60	10,4	26,51
15B	2	60	6,33	32,23
15C	2	60	11,1	27,20
16A	1	40	0,89	3,17
16B	1	40	0,98	3,33
16C	1	40	1,32	3,11
16D	1	40	1,75	3,28
17A	1	40	1,79	10,41
17B	1	40	2,00	10,50
17C	1	40	1,99	9,79
18A	1	100	2,44	5,32
18B	1	100	1,61	5,81
18C	1	100	1,88	5,57
18D	1	100	1,79	6,18
19A	2	7,6	3,38	5,82
19B	2	7,6	2,45	1,96
19C	2	7,6	2,79	10,99
19D	2	7,6	3,27	10,15
20A	2	30	6,57	19,42
20B	2	30	11,16	19,01
20C	2	30	5,65	27,95

Com a obtenção dos dados foi realizada uma seleção dos filmes que tinham uma boa uniformidade e a espessura desejada na proposta inicial do trabalho. O quesito uniformidade é inversamente proporcional ao parâmetro rugosidade, sendo assim, para um filme fino possuir uma boa qualidade é necessário minimizar o parâmetro rugosidade. A partir destes critérios de eliminação foram obtidos três filmes de L-alanina com as espessuras de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$ , que são os filmes 13, 17 e 18 da tabela (4.2) com uma boa rugosidade e uniformidade, figura (4.8).

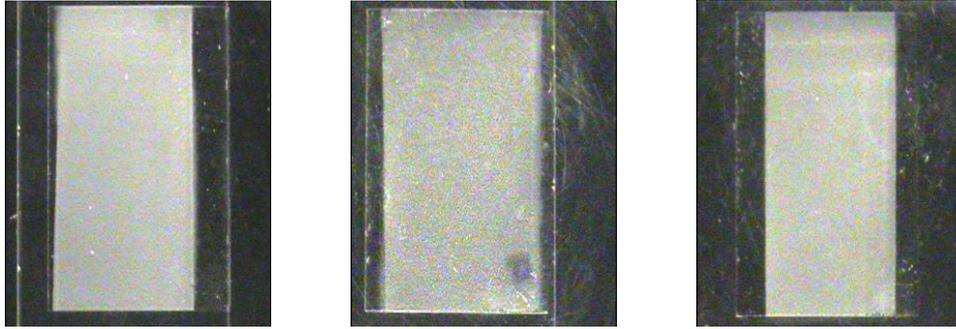


Figura 4.8: Filmes com boa uniformidade (espessura e rugosidade).

Com posse destes resultados, foram produzidos filmes finos com espessuras semelhantes ao encontrados nos filmes 13, 18 e 17. Ao invés de vidro foi usado seleneto de zinco (ZnSe) para a produção destas três amostras finais. Na figura (4.9) a região, mas escura corresponde à área sem amostra, que serve como referência para o perfilômetro determinar a espessura do filme fino.

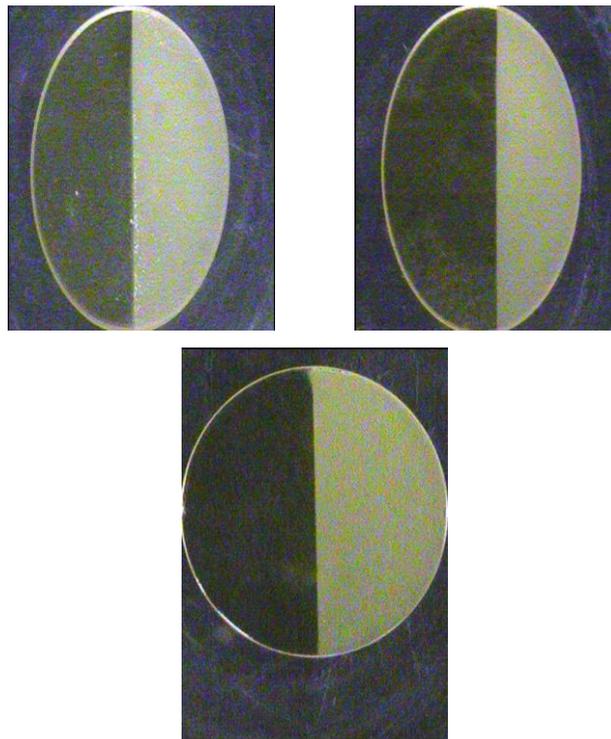


Figura 4.9: Filmes finos tendo como substrato ZnSe, com espessuras de 20  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$ .

Logo depois que da preparação dos filmes, para confirmar as suas espessuras e também as rugosidades, estes foram analisados pelo perfilômetro. Estes dados estão expostos nas figuras (4.10), (4.11) e (4.12).

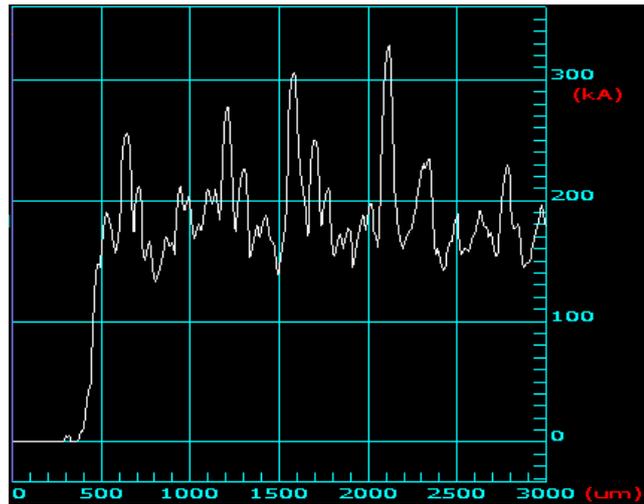


Figura 4.10: Análise feita no perfilômetro para um filme fino de 20  $\mu\text{m}$ , que possui uma rugosidade média de 3,86  $\mu\text{m}$ .

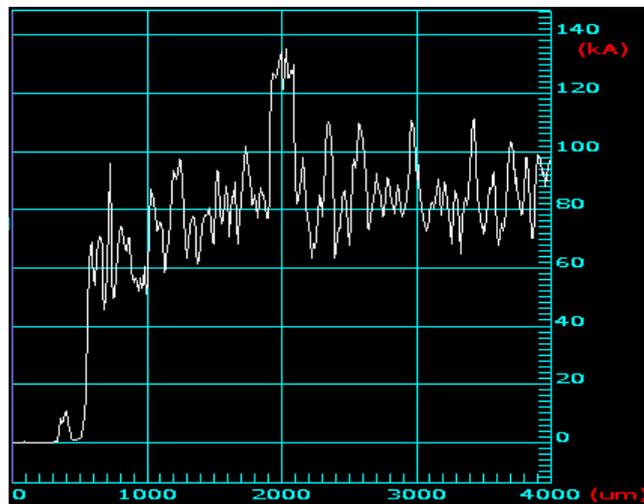


Figura 4.11: Análise feita no perfilômetro para um filme fino de 10  $\mu\text{m}$ , que possui uma rugosidade média de 2,20  $\mu\text{m}$ .

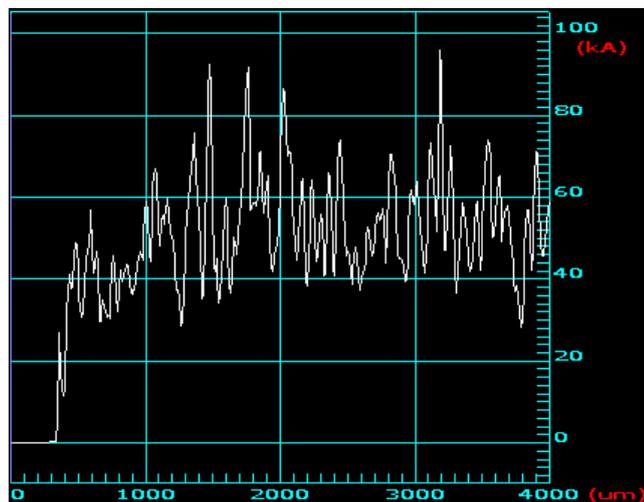


Figura 4.12: Análise feita no perfilômetro para um filme fino de 5  $\mu\text{m}$ , que possui uma rugosidade média de 1,93  $\mu\text{m}$ .

Estes dados podem ser vistos também na tabela (4.3).

Tabela 4.3: Dados obtidos para os filmes tendo como substrato ZnSe.

Filme	Válvula (mm)	Tempo(s)	Rugosidade ( $\mu\text{m}$ )	Espessura do filme ( $\mu\text{m}$ )
21A	1	1000	2,48	19,66
21B	1	1000	3,74	20,54
21C	1	1000	4,19	19,92
21D	1	1000	4,31	19,32
22A	1	500	2,63	10,40
22B	1	500	2,59	10,80
22C	1	500	2,10	10,11
22D	1	500	1,50	9,56
23A	1	250	1,70	5,39
23B	1	250	2,10	5,92
23C	1	250	1,33	5,37

Na figura (4.13) abaixo podemos observar a espessura e também a rugosidade pelo tempo de vaporização. Neste gráfico usamos as médias de varias análises feitas pelo perfilômetro afim de encontrar esse resultado. É importante lembrar que para fazer esses gráficos usamos os tempos médios de vaporização iguais a 3, 10, 100, 250, 500, 1000 segundos.

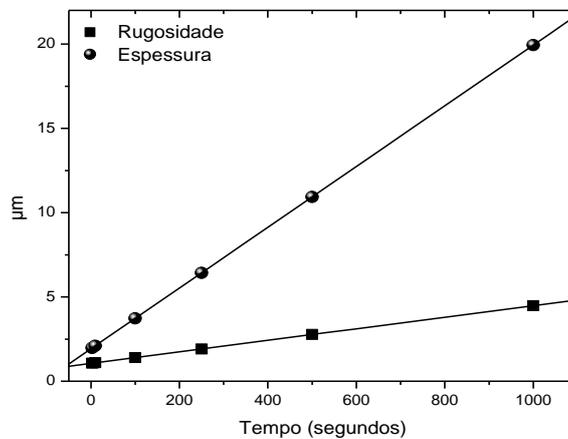


Figura 4.13: Gráfico mostrando a Rugosidade e espessura X tempo de vaporização.

No gráfico acima foi feito um ajuste linear. A regressão é dita linear porque se considera que a relação da resposta às variáveis, é uma função linear de alguns parâmetros, com isso temos a equação,

$$Y = a + bX \tag{4.01}$$

Realizando a regressão linear determinamos uma função que relaciona o tempo de deposição no substrato a altura do filme e rugosidade, tabela (4.4).

Tabela 4.4: Regressão linear dos pontos da figura 4.13.

	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Rugosidade ( $\mu\text{m}$ )
<i>a</i>	1,920	1,060
<i>b</i>	0,018	0,003

ii) *Análise espectral dos filmes finos.*

Logo em seguida os filmes foram analisados por um aparelho FTIR onde foram obtidos espectros no infravermelho da L-alanina para as diferentes espessuras, ver figura (4.14).

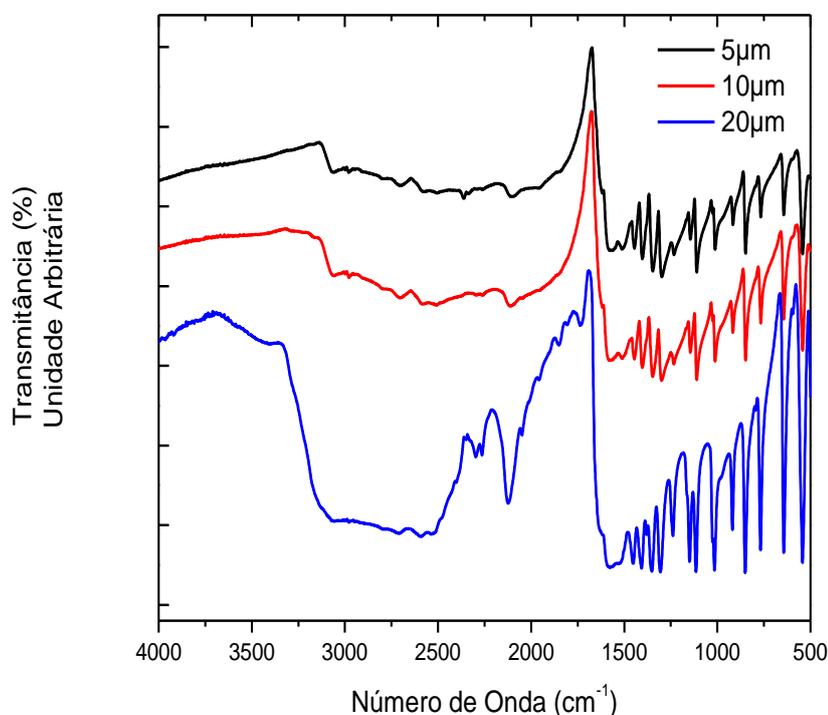


Figura 4.14: Espectro da L-alanina para as diferentes espessuras.

Para mostrar que os resultados do espectro estão coerentes foram feitas comparações com análises de FTIR feitas através do mesmo método de produção de espectro por outros autores [52 e 53], que acabou indicando que a produção dos filmes foi realizada de maneira satisfatória, pois foram identificados vários picos de vibração existentes na literatura, ver figuras (4.15 e 4.16).

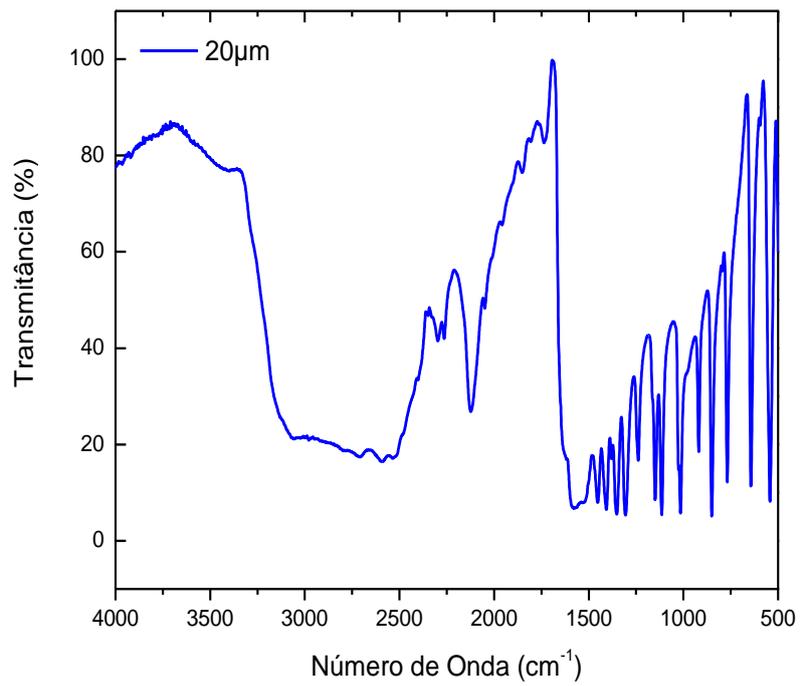


Figura 4.15: Espectro do filme de 20 μm normalizado.

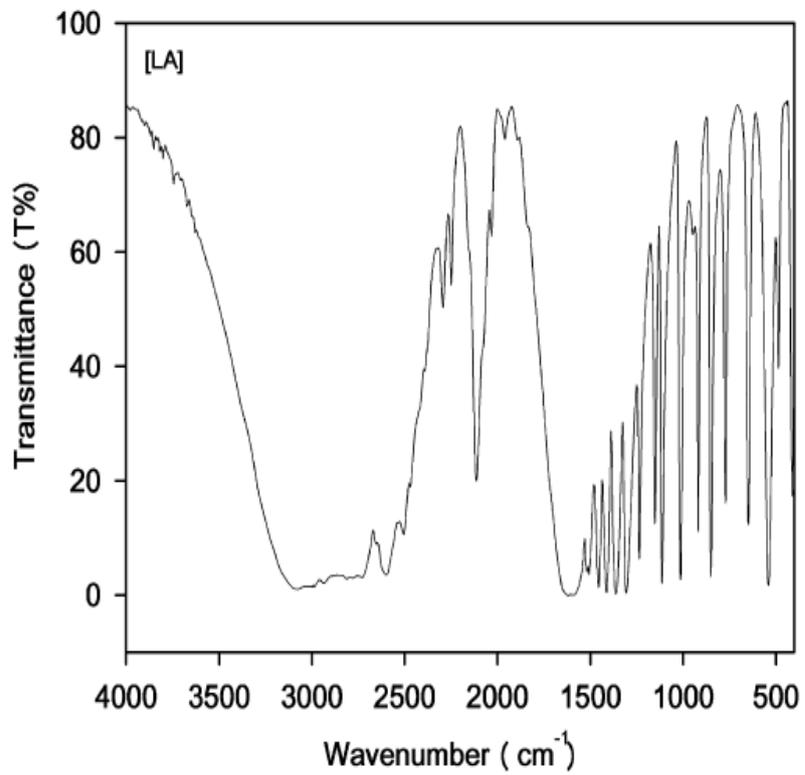


Figura 4.16: Espectro de referência da L-alanina, retirado de [52].

Alguns picos de vibrações característicos, que institui a identidade dos grupos funcionais presentes no composto de L-alanina, estão representados na tabela (4.5), essas vibrações podem ser melhor visualizadas na figura (4.17).

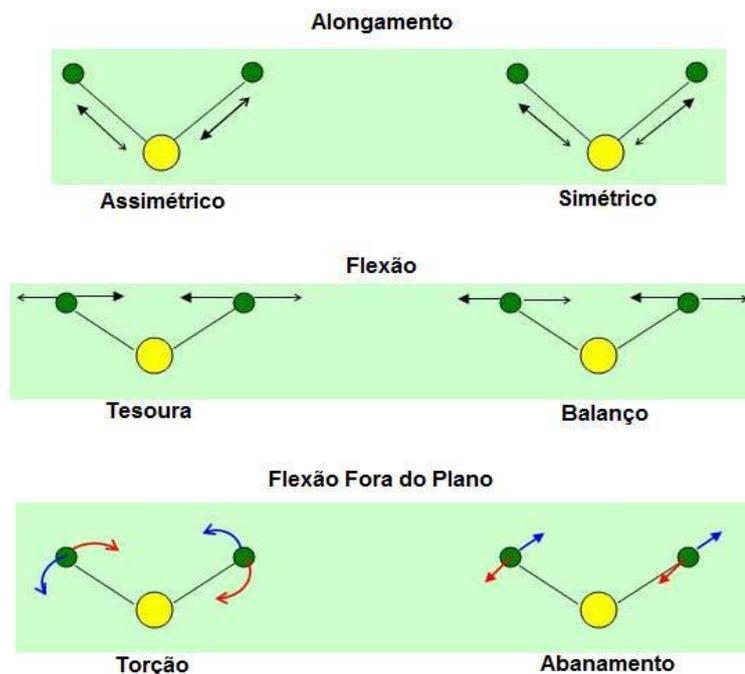


Figura 4.17: Representação dos modos de vibração.

Tabela 4.5: Picos de vibração da L-alanina.

N	L-alanina [50]	L-alanina [51]	L-alanina [52]	L-alanina 5 $\mu\text{m}$	L-alanina 10 $\mu\text{m}$	L-alanina 20 $\mu\text{m}$	Atribuição
1		3077	3087	3066	3060	3071	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> alongamento assimétrico em sal amino
2				2702	2704	2710	
3				2577	2582	2589	NH <sub>3</sub> alongamento
4				2292	2294	2297	
5				2261	2262	2264	
6			2114	2106	2111	2123	C=O alongamento
7	1623	1616	1618	1618	1617	1617	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> flexão vibracional
8		1505	1506	1512	1512	1509	C-N alongamento assimétrico na amina
9	1455	1455	1457	1445	1445	1453	N-C-N alongamento
10	1412	1411		1403	1403	1408	C=S alongamento simétrico
11	1355	1362		1347	1348	1352	CH <sub>3</sub> flexão simétrica

12		1305	1306	1299	1300	1305	O-H flexão
13		1236	1237	1233	1233	1239	C-O alongamento
14	1148	1152		1146	1146	1149	Vibração acoplada assimétrico da alanina
15	1113	1114	1114	1111	1111	1114	NH <sub>3</sub> balanço
16	1015	1013	1012	1012	1012	1015	CH <sub>3</sub> balanço
17	918	918	918	916	917	918	N-C-N alongamento
18	852	850	848	849	849	850	CCN alongamento simétrico
19			773	767	767	768	CN alongamento
20		649	650	643	643	644	COO <sup>-</sup> abanamento
21	540	539	541	542	542	542	COO <sup>-</sup> flexão

Foi demonstrado que a técnica WPS pode ser usada para produzir filmes de aminoácidos com espessura controlada entre 5  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ . A rugosidade obtida nesta faixa de espessura não excede 40% para filmes com 5  $\mu\text{m}$  e não mais de 25% para filmes de 10  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$ .

Ao fazer a caracterização dos filmes pela técnica de FTIR, ficou claro que os três filmes finos mostraram bons resultados, uma vez que foram observados muitos picos vibracionais quando comparado com estudos outros autores. Estes filmes serão usados para o estudo da fotodegradação de biomoléculas em fase condensada quando expostos a radiação VUV, e posteriormente estas estruturas serão analisados por um espectrômetro FTIR.

### 4.3 Fotodegradação dos Compostos Orgânicos.

Como já apresentado, além da rotina para a produção dos filmes de biomoléculas utilizando a técnica WPS realizamos alguns experimentos de fotodegradação dos compostos orgânicos foi realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Neste estudo tentamos encontrar a taxa de degradação de alguns aminoácidos, sendo que neste trabalho especificamente fizemos a análise das principais vibrações dos compostos orgânicos.

A estação experimental usada para o desenvolvimento deste trabalho foi a D05A-TGM que opera na faixa do ultravioleta. Esta linha de luz é utilizada para

pesquisas relacionadas com física de superfícies, química de superfícies, espectroscopia molecular, estrutura eletrônica da matéria condensada, espectroscopia de massa. A TGM possui um monocromador que focaliza continuamente a região de comprimentos de onda compreendidos entre  $1000 \text{ \AA} - 40 \text{ \AA}$ , através de um sistema constituído por três grades de difração. Essas grades funcionam de maneira independente permitindo assim uma varredura contínua de energia dos fótons na faixa de energia que vai de  $12 - 310 \text{ eV}$ . As faixas de energia disponibilizadas pela TGM são:  $300 - 100 \text{ eV}$  ( $40 - 120 \text{ \AA}$ ),  $100 - 35 \text{ eV}$  ( $120 - 360 \text{ \AA}$ ) e  $35 - 12 \text{ eV}$  ( $360 - 1000 \text{ \AA}$ ), a resolução espectral destas faixas de energia são melhores do que  $0,1 \text{ \AA}$  ( $300 - 100 \text{ eV}$ ), melhores do que  $0,3 \text{ \AA}$  ( $100 - 35 \text{ eV}$ ) e melhores do que  $1,1 \text{ \AA}$  ( $35 - 12 \text{ eV}$ ).

No procedimento experimental realizado na TGM foi empregada uma energia de  $150 \text{ eV}$ , nesta faixa de energia o fluxo de fótons tem o seu máximo, sendo assim, podemos obter os melhores resultados relacionados com estudo da fotodegradação de biomoléculas. O fluxo de fótons na amostra foi medido com um diodo fotossensível (AXUV-100, IRD Inc.) montado no interior da câmara experimental e no valor de ( $\sim 4 \times 10^{11} \text{ fótons cm}^{-2} / \text{s}^{-1}$ ). As fendas de entrada e saída da linha de luz foram ajustadas em  $2 \text{ mm}$ , resultando em uma largura da banda de cerca de  $1 \text{ eV}$ . Os aminoácidos foram obtidos comercialmente da Sigma-Aldrich com pureza superior a  $99,5 \%$  sem nenhum processo de purificação posterior. Os filmes finos dos compostos orgânicos foram produzidos por meio da técnica *drop-casting* (pingando gota a gota no substrato) e foram colocados dentro da câmara de onde o feixe de raios X moles intercepta perpendicularmente a amostra a ser degradada [54].

Para as amostras em fase sólida foram usados os aminoácidos glicina e DL-valina. Uma análise *in situ* foi realizada por um espectrômetro FTIR acoplado à câmara experimental. Os espectros foram obtidos na faixa de número de onda  $3500-900 \text{ cm}^{-1}$  com uma resolução de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . O substrato usado nesse experimento foi o fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ), que possui uma solubilidade igual a  $0.0017 \text{ g}/100\text{g}$ , este substrato é transparente na faixa que vai de  $79500 - 896 \text{ cm}^{-1}$ , sendo assim totalmente transparente a radiação no infravermelho na faixa de número de onda estudados que vai de  $3500 - 900 \text{ cm}^{-1}$ .

Para a correção do fundo de escala, medidas de absorbância foram feitas antes da deposição da amostra. As amostras analisadas foram suficientemente finas para evitar a saturação do sinal de FTIR em modo de transmissão e também para serem

totalmente atravessada pelos feixes de fótons de 150 eV. As amostras sólidas foram diluídas e depositadas em um substrato  $\text{CaF}_2$  gota a gota, com o passar do tempo o solvente foi evaporando restando apenas o filme fino que seria levado a câmara experimental. Água destilada foi utilizada como solvente para os aminoácidos.

Um tratamento hidrofílico sobre o substrato foi realizado antes da deposição da amostra, afim de tornar o substrato altamente higroscópico, o que permitiu a produção de um filme fino e homogêneo sobre a superfície.

Apenas filmes com um elevado grau de homogeneidade e espessuras menor do que  $3 \mu\text{m}$  foram considerados para o estágio de irradiação, afim de garantir que toda a radiação ultrapasse a amostra. Após a preparação dos filmes, as amostras foram colocadas em uma câmara de vácuo ( $10^{-1}$  mbar) para ter a sua estabilidade testada sob vácuo. Nenhum dano foi observado.

As amostras foram expostas a diferentes doses de raios X moles por um tempo que variou de 0,25 a 20 h. As análises das amostras foram realizadas por um espectrômetro FTIR acoplado a câmara experimental. O feixe de infravermelho do FTIR e o feixe de luz síncrotron interceptam a amostra perpendicularmente entre si. Os espectros de transmissão de infravermelho foram obtidos pela rotação de  $90^\circ$  após cada dose de radiação. As medições foram feitas em temperatura ambiente. Um diagrama esquemático do experimento pode ser visto na figura (4.18) [54].

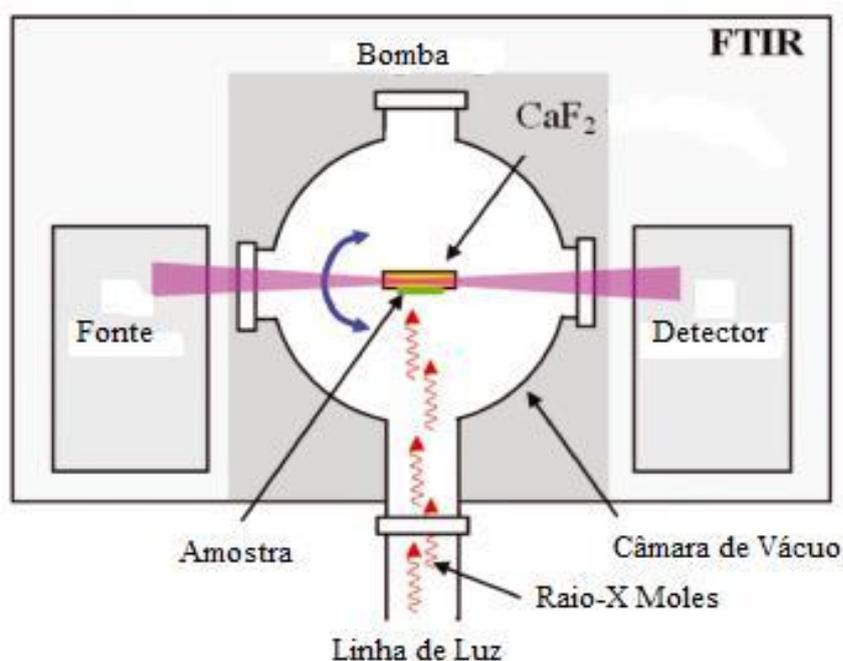


Figura 4.18: Esquema do aparato experimental usado contendo a câmara de vácuo com suporte de amostras rotativo ou eixo acoplado a um espectrômetro FTIR.

Os dados das amostras já degradadas por radiação ultravioleta em certo intervalo de tempo foram analisados por um espectrômetro FTIR, onde foram produzidos os espectros destas biomoléculas e com isso mensurar a fotodegradação em fase sólida dos aminoácidos glicina e DL-valina expostos à radiação incidente em função do tempo.

### 4.3.1 Glicina.

A glicina corresponde a um importante aminoácido, este composto orgânico esta presente no código genético, sendo, portanto um dos principais componentes das proteínas dos seres vivos. Este aminoácido é o único que não apresenta atividade ótica, sendo assim o único aminoácido aquiral. Ver figura (4.19).

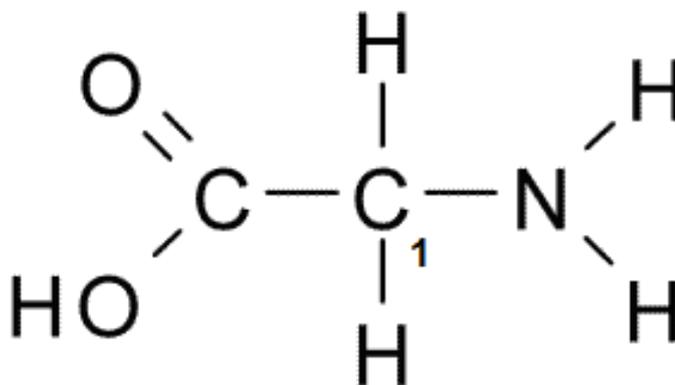


Figura 4.19: Estrutura Molecular da glicina.

O espectro FTIR da glicina em função do tempo de exposição à radiação incidente está representado na figura (4.20), sendo que o espectro superior da figura representa a amostra não irradiada. Para os aminoácidos estudados, as características espectrais, em geral, mostraram uma clara diminuição em função da dose de radiação.

Neste trabalho avaliamos como algumas vibrações, que podem ser associadas a certas estruturas são afetadas devido à radiação incidente por meio da análise espectral, este estudo é feito nas estruturas que compõem a biomolécula, que no geral apresentam uma diminuição da sua área devido à exposição à radiação incidente. Como resultado, temos a evidência de diferentes faixas de degradação associadas a cada pico vibracional estudado.

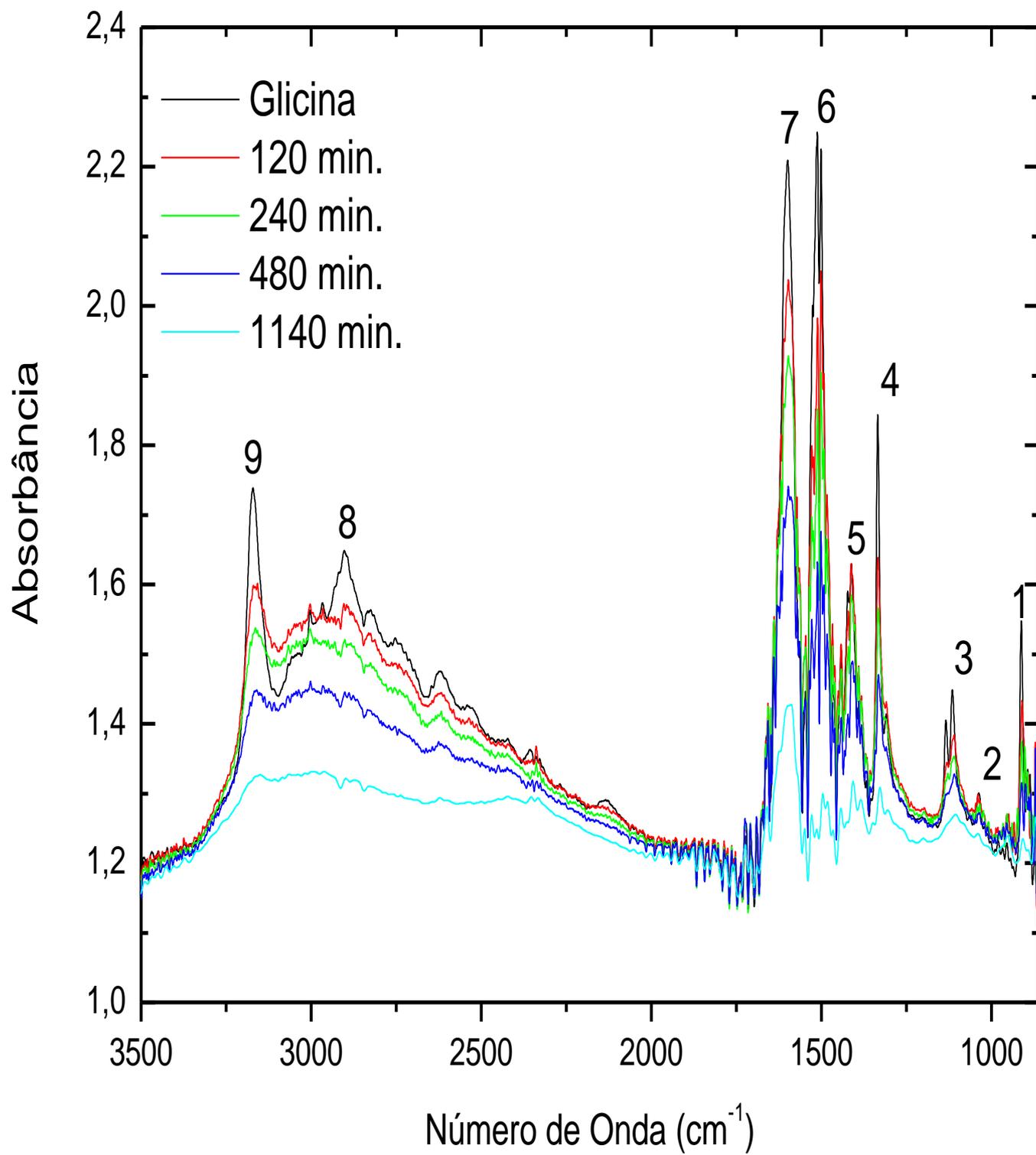


Figura 4.20: Espectro FTIR da glicina.

A identificação de alguns picos da glicina é descrito na tabela (4.6).

Tabela 4.6: Atribuição dos picos da glicina.

Posição dos Picos	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição dos Picos
1	912,00	C-C, alongamento
2	1038,90	C-N, alongamento
3	1133,94-1115,62	C-N, alongamento
4	1334,50	C-C, alongamento
5	1414,53	COO, alongamento simétrico, CH <sub>2</sub> -CO deformação
6	1513,73	N-H, flexão simétrica
7	1601,59	COO-, alongamento assimétrico
8	2903,79	CH <sub>2</sub> , alongamento assimétrico, N-H, alongamento assimétrico
9	3173,78	N-H, alongamento assimétrico

Logo após termos os espectros FTIR da glicina degradados em diferentes tempos de exposição, foi feito um estudo, mais detalhado em relação aos picos contidos na tabela (4.6), sendo que essa análise tem o intuito de revelar quais destes picos são mais afetados devido à interação da radiação síncrotron com o presente aminoácido. As análises podem ser vistas nas figuras a seguir, onde podemos calcular através de um ajuste exponencial os efeitos de degradação das áreas dos picos referentes aos espectros de absorbância da glicina. Vale ressaltar que nas figuras abaixo temos nove pontos, que são referentes a sete espectros distintos.

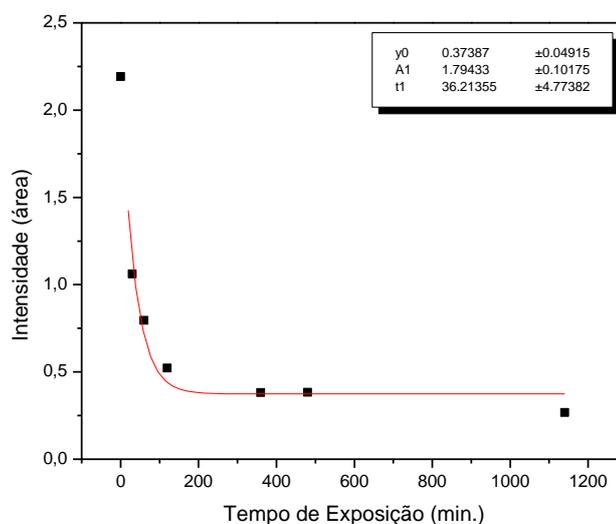


Figura 4.21: Degradação da área do pico  $912\text{ cm}^{-1}$  (pico 1), que possui vibração do tipo C-C.

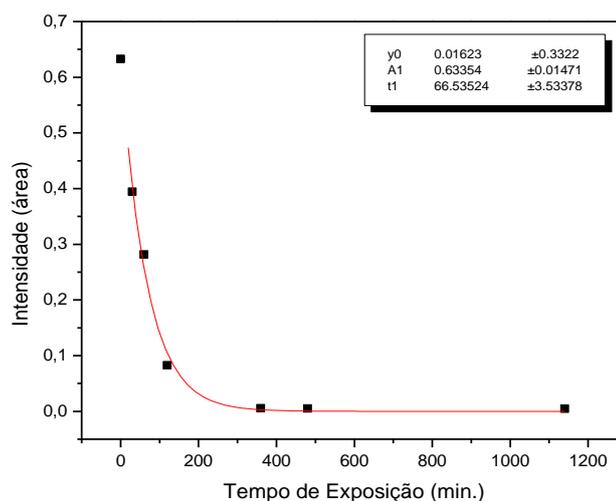


Figura 4.22: Degradação da área do pico  $1038,10\text{ cm}^{-1}$  (pico 2), que possui vibração do tipo C-N.

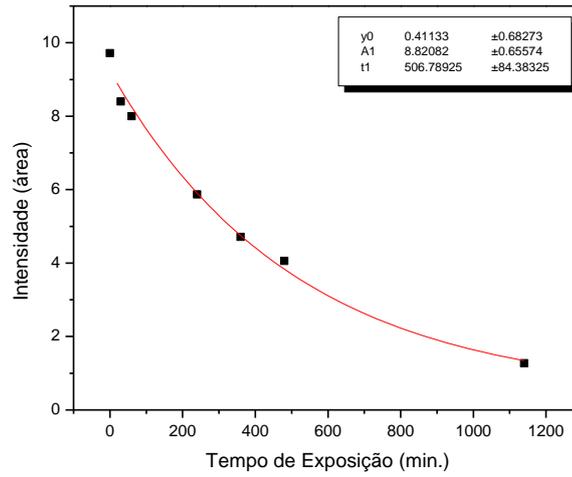


Figura 4.23: Degradação da área do pico 1334,50  $\text{cm}^{-1}$  (pico 4), que possui vibração do tipo C-C.

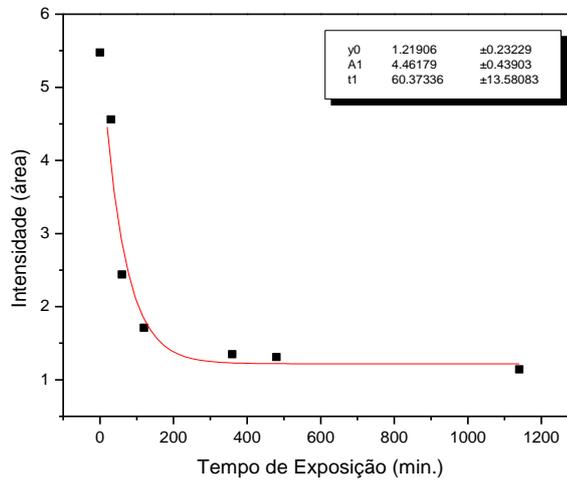


Figura 4.24: Degradação da área do pico 1414,53  $\text{cm}^{-1}$  (pico 5), que possui vibração do tipo COO<sup>-</sup> e deformação CH<sub>2</sub>-CO.

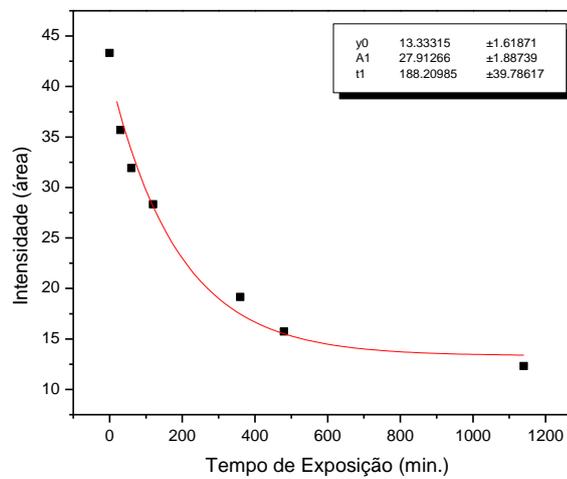


Figura 4.25: Degradação da área do pico 1513,73  $\text{cm}^{-1}$  (pico 6), que possui vibração do tipo N-H.

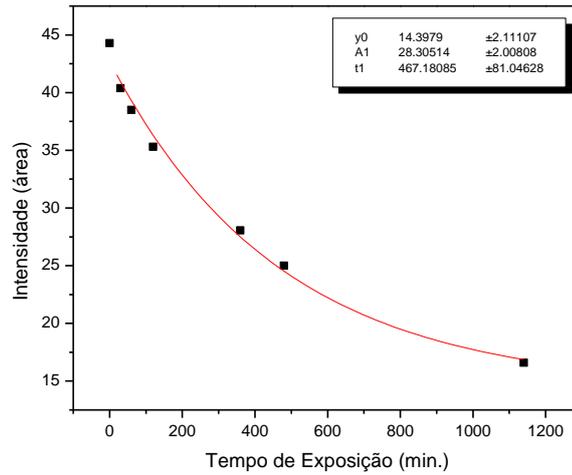


Figura 4.26: Degradação da área do pico  $1606,59\text{ cm}^{-1}$  (pico 7), que possui vibração do tipo  $\text{COO}^-$ .

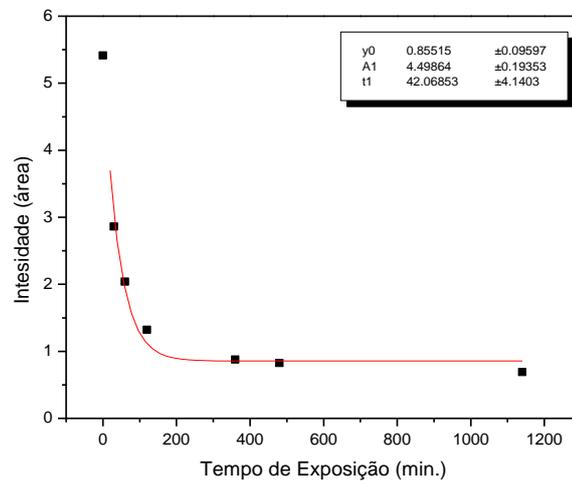


Figura 4.27: Degradação da área do pico  $2903,79\text{ cm}^{-1}$  (pico 8), que possui vibração do tipo  $\text{CH}_2$  e alongamento assimétrico  $\text{N-H}$ .

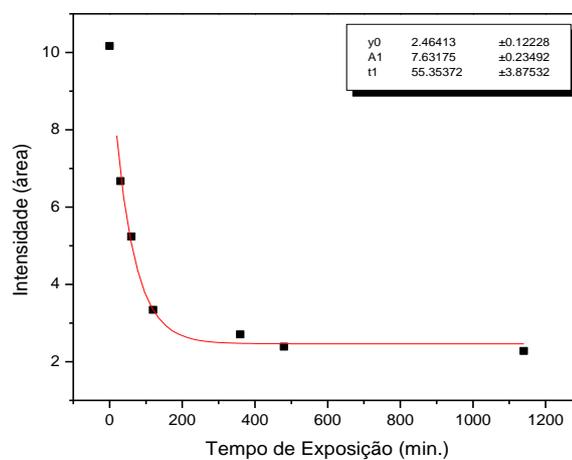


Figura 4.28: Degradação da área do pico  $3173,78\text{ cm}^{-1}$ , que possui vibração do tipo  $\text{N-H}$ .

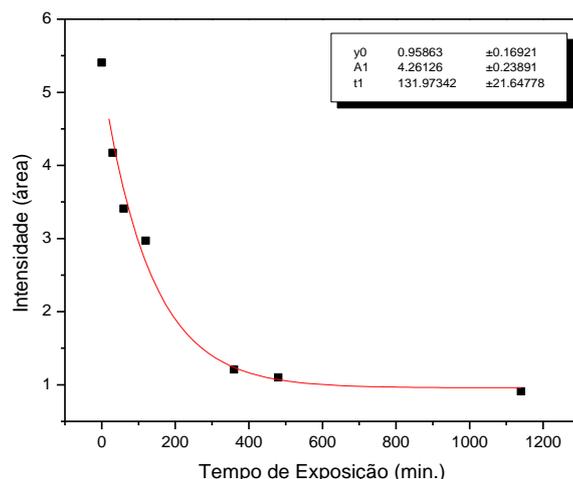


Figura 4.29: Degradação da área do pico [1133,94 - 1115,62]  $\text{cm}^{-1}$ , que possui vibração do tipo C-N.

Usando a lei de Lambert-Beer podemos fazer uma relação da absorção da luz com as propriedades que compõem o material. Esta relação é descrita pela equação (4.02), onde o  $k$  corresponde à taxa de fotodissociação a qual é determinada a partir da evolução da absorbância da amostra em função do tempo de exposição à radiação incidente. A equação (4.02) também está relacionada com as áreas dos referentes picos estudados, onde  $A$  corresponde a área no espectro degradado e  $A_0$  a área no espectro da molécula sem sofrer degradação.

$$\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = kt \quad (4.02)$$

Fazendo uma análise gráfica de  $\ln(A/A_0) \times t$  podemos determinar qual destes picos sofrem mais com os efeitos da radiação. Alguns gráficos são apresentados nas próximas figuras.

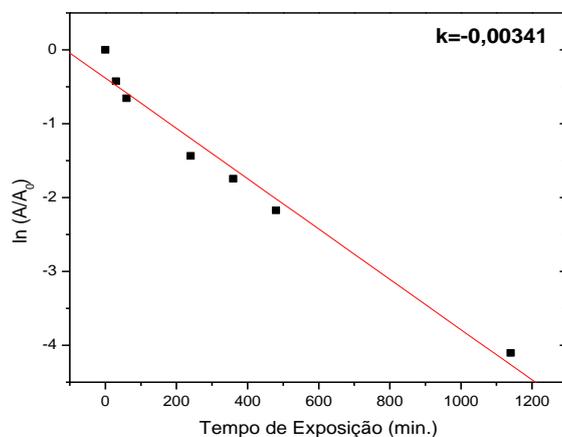


Figura 4.30: Pico 912  $\text{cm}^{-1}$  (pico 1), que possui vibração do tipo C-C.

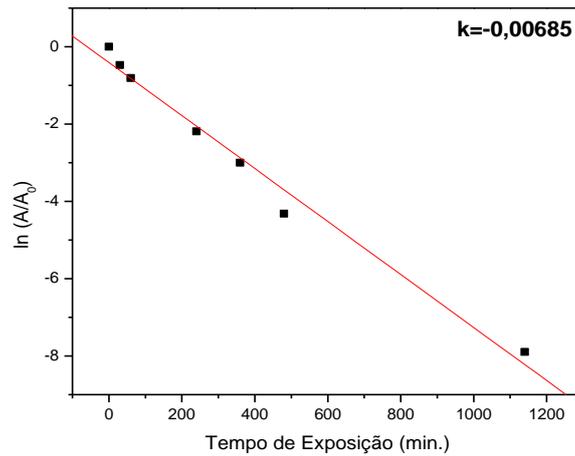


Figura 4.31: Pico 1038,90  $\text{cm}^{-1}$  (pico 2), que possui vibração do tipo C-N.

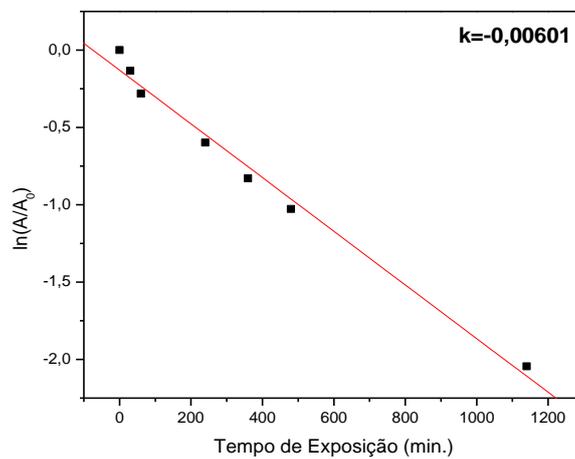


Figura 4.32: Pico [1133,94 - 1115,62]  $\text{cm}^{-1}$  (pico 3), que possui alongamento C-N.

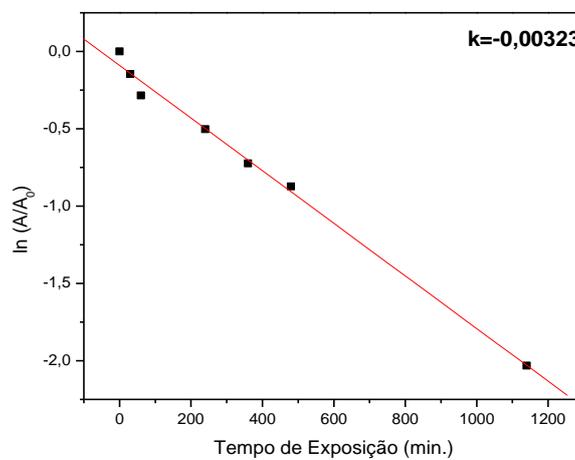


Figura 4.33: Pico 1334,50  $\text{cm}^{-1}$  (pico 4), que possui vibração do tipo C-C.

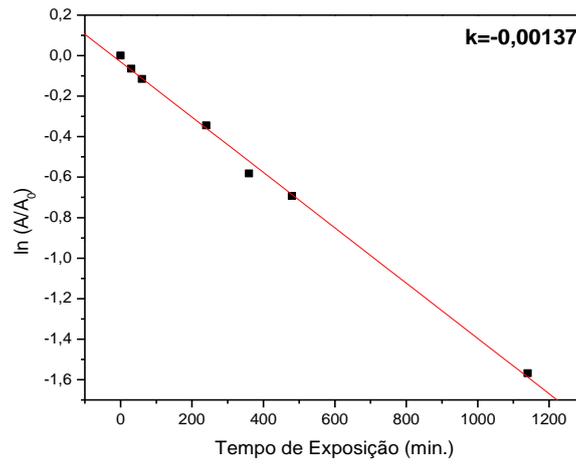


Figura 4.34: Pico 1414,53  $\text{cm}^{-1}$  (pico 5), que possui alongamento simétrico COO- e deformação  $\text{CH}_2\text{-CO}$ .

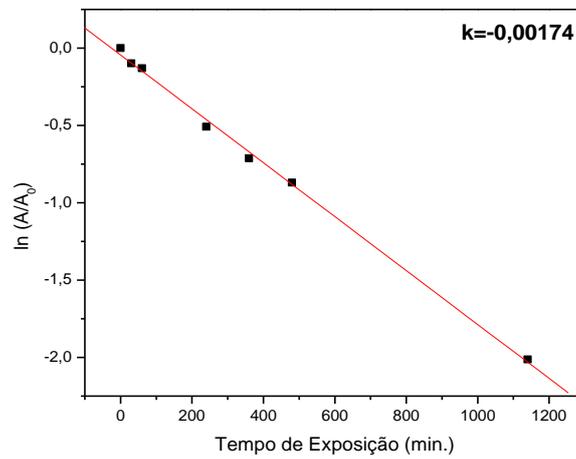


Figura 4.35: Pico 1513,73  $\text{cm}^{-1}$  (pico 6), que possui flexão simétrica N-H.

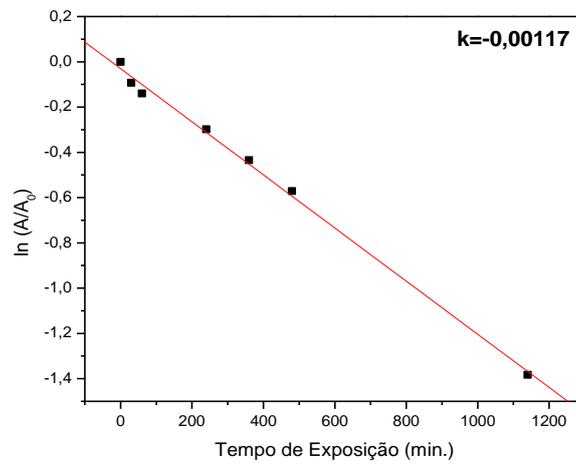


Figura 4.36: Pico 1601,59  $\text{cm}^{-1}$  (pico 7), que possui alongamento assimétrico COO-.

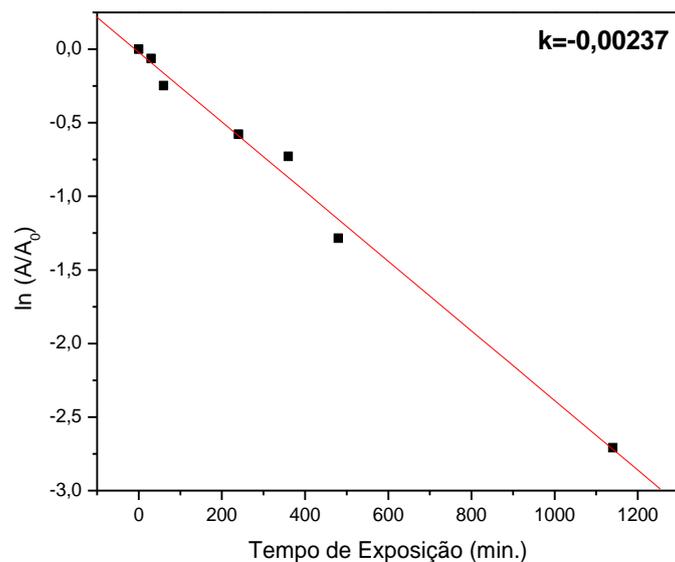


Figura 4.37: Pico 2903,73  $\text{cm}^{-1}$  (pico 8), que possui alongamento assimétrico  $\text{CH}_2$  e alongamento assimétrico N-H.

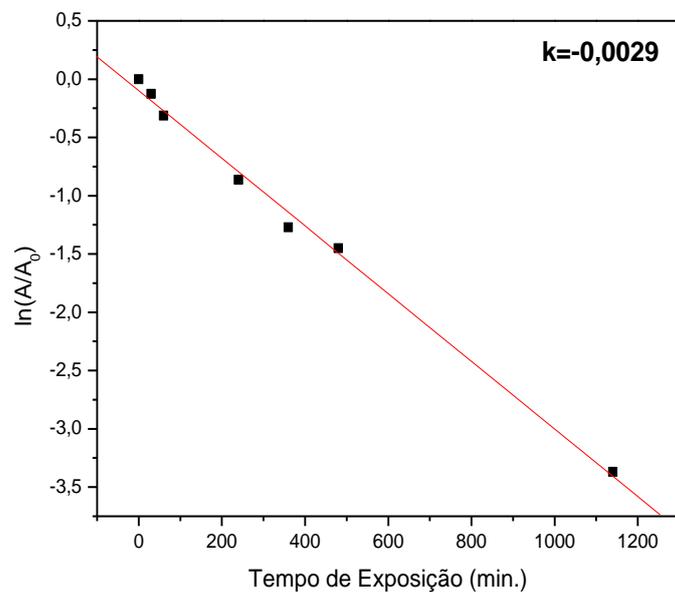


Figura 4.38: Pico 3173,78  $\text{cm}^{-1}$  (pico 9), que possui alongamento assimétrico N-H.

Podemos visualizar melhor todos esses resultados na tabela (4.7).

Tabela 4.7: Resultado para a glicina.

Posição dos Picos	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição dos Picos	k
1	912	C-C, alongamento	-0,00341
2	1038,90	C-N, alongamento	-0,00685
3	1133,94-1115,62	C-N, alongamento	-0,00601
4	1334,50	C-C, alongamento	-0,00323
5	1414,53	COO, alongamento simétrico, CH <sub>2</sub> -CO deformação	-0,00137
6	1513,73	N-H, flexão simétrica	-0,00174
7	1601,59	COO-, alongamento assimétrico	-0,00117
8	2903,79	CH <sub>2</sub> , alongamento assimétrico, N-H alongamento assimétrico	-0,00237
9	3173,78	N-H, alongamento assimétrico	-0,00290

Com posse destas análises foi realizada a tabela (4.8), que mostra em ordem crescente quais picos da molécula glicina são degradados mais rapidamente.

Tabela 4.8: Ordem decrescente de degradação dos picos da glicina.

Ordem de Degradação	Pico	Atribuição dos Picos	k
1	2	C-N, alongamento	-0,00685
2	3	C-N, alongamento	-0,00601
3	1	C-C, alongamento	-0,00341
4	4	C-C, alongamento	-0,00323
5	9	N-H alongamento assimétrico	-0,00290
6	8	N-H, alongamento assimétrico, CH <sub>2</sub> , alongamento assimétrico,	-0,00237
7	6	N-H, flexão simétrica	-0,00174
8	5	COO, alongamento simétrico, CH <sub>2</sub> -CO deformação	-0,00137
9	7	COO-, alongamento assimétrico	-0,00117

Podemos observar que as vibrações que envolvem as ligações C-N e C-C possuem uma maior taxa de degradação. Essas vibrações envolvem as ligações moleculares do grupo amina e do grupo carboxila em relação ao carbono C<sub>1</sub>, ver figura (4.19).

O efeito de degradação dos picos da molécula da glicina pode estar relacionado com a formação de íons que surgem quando este aminoácido interage com a radiação incidente. Um estudo em relação à degradação da área total dos espectros foi feito por S. Pilling *et al* [54], onde a taxa de degradação total para a glicina foi igual a  $k = -0,058$  e para a DL-valina  $k = -0,138$ . Neste mesmo trabalho foi feito um estudo em fase gasosa da glicina para detecção de íons resultantes da interação da radiação (150 eV) com o composto orgânico estudado. Essa análise pode ser vista na figura (4.39).

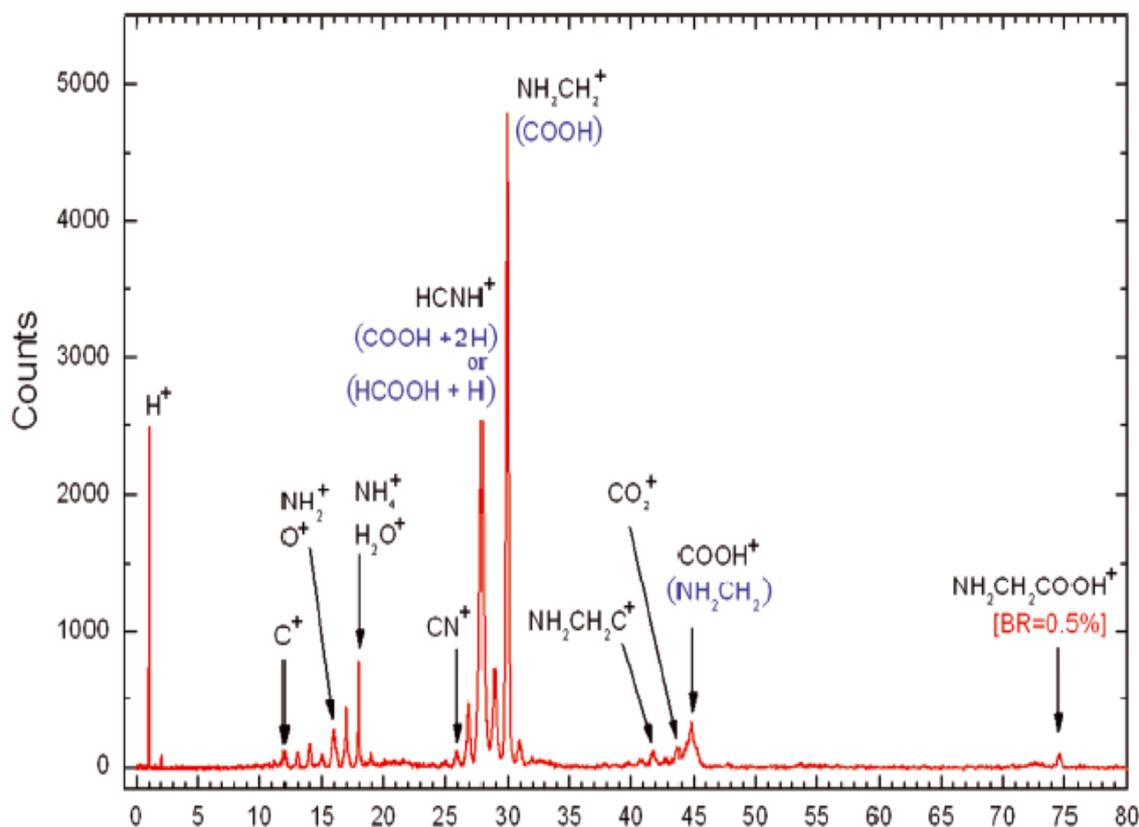


Figura 4.39: Íons formados devido à interação da radiação com a glicina. No eixo x temos a relação carga/massa. Retirado de [54].

Analisando a figura (4.39) e também fazendo uma relação com a tabela (4.8), podemos observar que o íon com a maior contagem corresponde ao  $\text{NH}_2\text{CH}_2^+$ . Esse íon pode estar relacionado com o pico dois da glicina em fase condensada, que corresponde ao pico que tem a sua área mais degradada com o passar do tempo. Este fenômeno pode ser justificado, pois quando a radiação incidir no filme fino da glicina, teremos a formação destes íons, sendo assim, quando ocorre a caracterização do composto orgânico pelo FTIR, teremos uma menor absorbância destes fragmentos, evidenciando que a área é degradada devido ao tempo de exposição à radiação.

O segundo pico que mais sofre degradação de área é o pico três, que possui uma vibração do tipo C-N. Esta vibração pode ser associada ao íon  $\text{HCNH}^+$ . O terceiro íon com maior contagem corresponde ao  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}^+$ , que pode estar relacionado com o pico um do espectro da glicina, pois quando a radiação incide neste composto existe uma quebra justamente na ligação química C-C da molécula pai. Os íons presentes na figura (4.39) também podem ser relacionados com os dados da taxa de degradação, para melhor clareza ver a tabela (4.9).

Tabela 4.9: Íons que podem ser associados aos picos degradados.

Ordem de Degradação	Pico	Atribuição dos Picos	k	Íon Associado
1	2	C-N, alongamento	-0,00685	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
2	3	C-N, alongamento	-0,00601	HCNH <sup>+</sup>
3	1	C-C, alongamento	-0,00341	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sup>+</sup>
4	4	C-C, alongamento	-0,00323	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H <sup>+</sup>
5	9	N-H alongamento assimétrico	-0,00290	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
6	8	N-H, alongamento assimétrico, CH <sub>2</sub> , alongamento assimétrico,	-0,00237	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
7	6	N-H, flexão simétrica	-0,00174	-----
8	5	COO, alongamento simétrico, CH <sub>2</sub> -CO deformação	-0,00137	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
9	7	COO-, alongamento assimétrico	-0,00117	-----

É evidente que esta última análise, fazendo uma espécie de relação entre a degradação dos picos vibracionais, e a formação de íons devido à interação da radiação com a matéria é uma análise preliminar, devido principalmente as diferenças de secção de choque do composto orgânico, pois foi feito um estudo da degradação da glicina em fase condensada, e em contra-partida foi feito um estudo de formação dos íons da glicina em fase gasosa. Contudo este estudo serve como base motivacional para um estudo posterior deste composto com estados da matéria idênticos.

### 4.3.2 DL-Valina.

A DL-Valina também é um aminoácido essencial para o desenvolvimento da vida na Terra. Este aminoácido é encontrado em altas concentrações nos músculos, e tem efeito estimulante além de ser necessário para o metabolismo humano, reparação e crescimento do tecido muscular e também manter o equilíbrio de nitrogênio no corpo. Como é uma cadeia ramificada, ele pode ser usado como fonte de energia nos músculos, e assim preservar o uso da glicose, figura (4.40) [55].

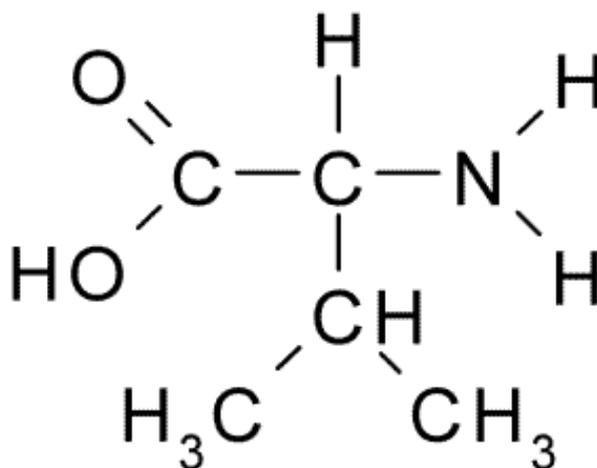


Figura 4.40: Estrutura molecular da DL-valina.

Assim como foi feito para a glicina, foram produzidos vários espectros para este composto orgânico, onde podemos observar os efeitos de degradação associados à interação com a radiação incidente. Estes espectros podem ser visto na figura (4.41).

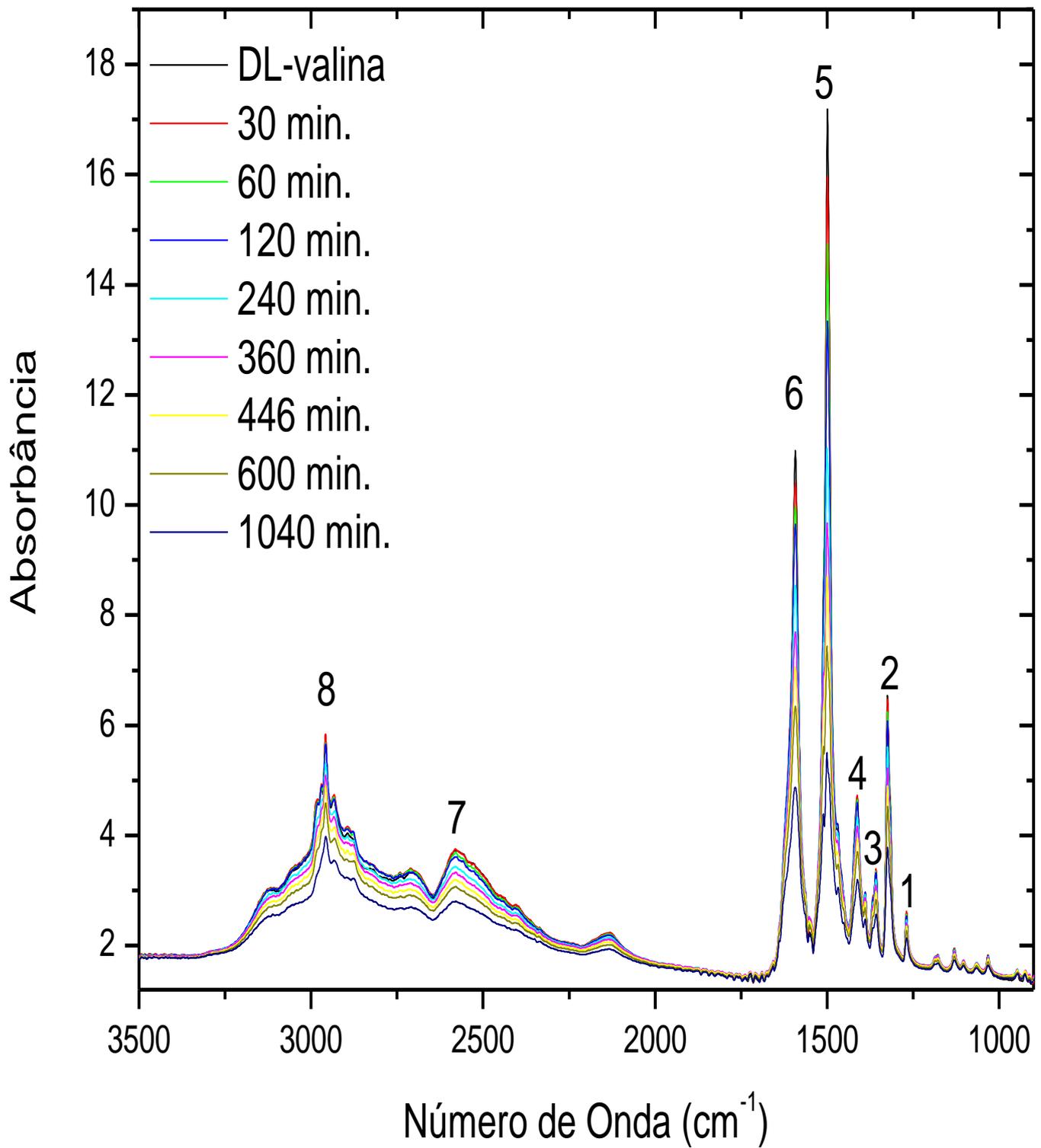


Figura 4.41: Espectro FTIR da DL-Valina.

A identificação de alguns picos da DL-Valina é descrito na tabela (4.10).

Tabela 4.10: Atribuição dos picos da DL-Valina.

Posição dos Picos	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição dos Picos
1	1268,93	$\text{CH}_3$ , deformação
2	1324,86	C-O, alongamento
3	1358,61	COO, fora do plano de flexão
4	1413,57	COO, alongamento simétrico
5	1500,16	$\text{NH}_2$ , deformação simétrica
6	1593,88	COO, alongamento assimétrico
7	2576,92	N-H...O, combinação de alongamento na valência
8	2964,54	$\text{CH}_3$ , alongamento assimétrico

Com os dados do espectro FTIR da DL-Valina, foi feito um estudo detalhado de alguns picos contidos na tabela (4.10). Essa análise busca revelar quais destes picos sofrem mais com os efeitos da radiação incidente. As análises podem ser vistas nas figuras a seguir, onde podemos obter por meio de um ajuste exponencial os efeitos de degradação das áreas dos picos.

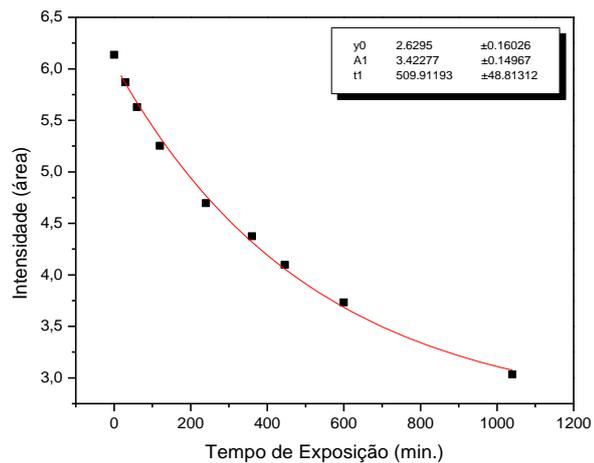


Figura 4.42: Degradação da área do pico  $1268,93\text{ cm}^{-1}$  (pico 1), que possui deformação  $\text{CH}_3$ .

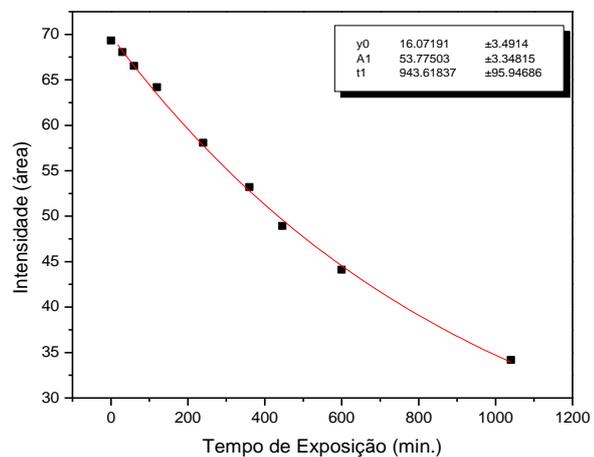


Figura 4.43: Degradação da área do pico  $1324,86\text{ cm}^{-1}$  (pico 2), que possui alongamento C-O.

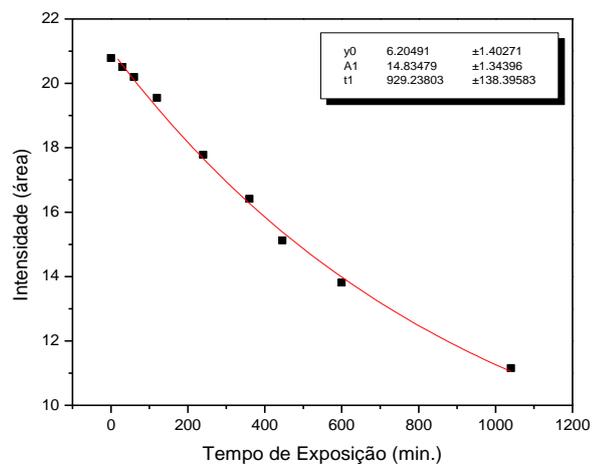


Figura 4.44: Degradação da área do pico  $1358,61\text{ cm}^{-1}$  (pico 3), que vibração COO fora do plano de flexão.

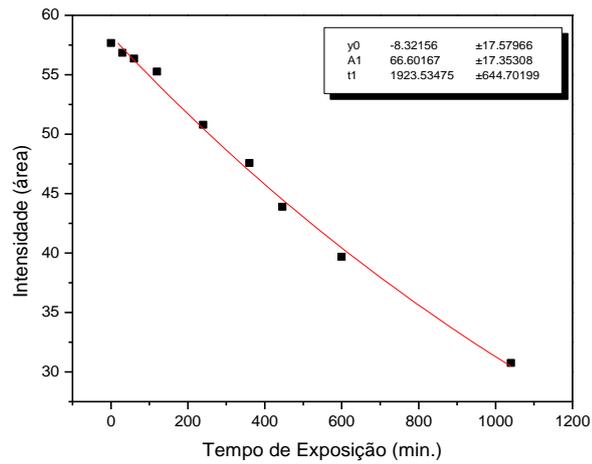


Figura 4.45: Degradação da área do pico  $1413,57\text{ cm}^{-1}$  (pico 4), que possui alongamento simétrico COO.

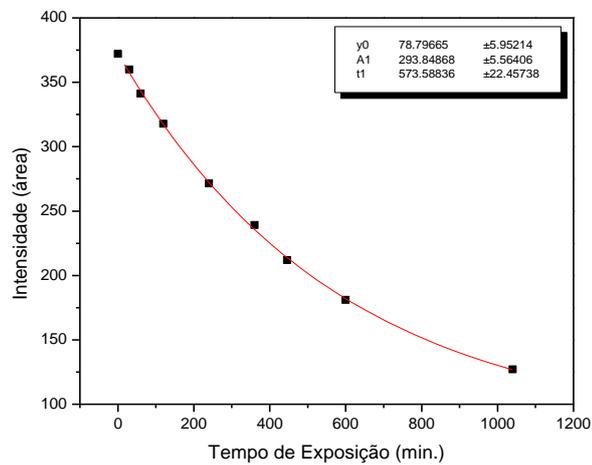


Figura 4.46: Degradação da área do pico  $1500,16\text{ cm}^{-1}$  (pico 5), que possui deformação simétrica  $\text{NH}_2$ .

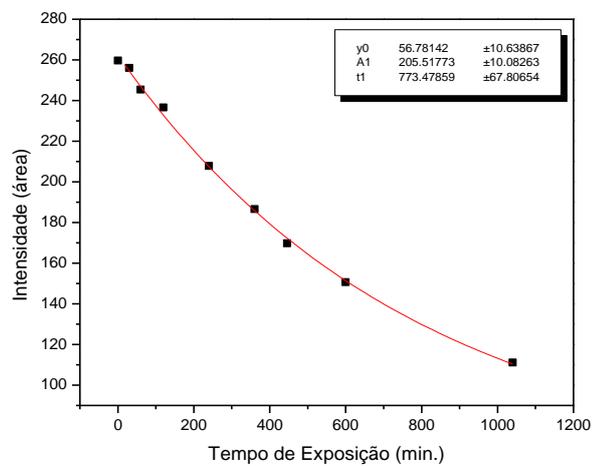


Figura 4.47: Degradação da área do pico  $1593,88\text{ cm}^{-1}$  (pico 6), que possui alongamento assimétrico COO.

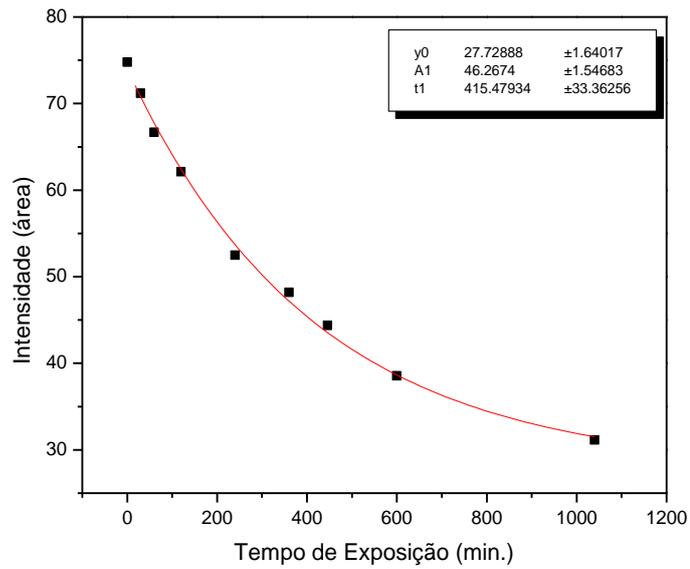


Figura 4.48: Degradação da área do pico  $2576,92 \text{ cm}^{-1}$  (pico 7), que possui combinação na valência N-H...O.

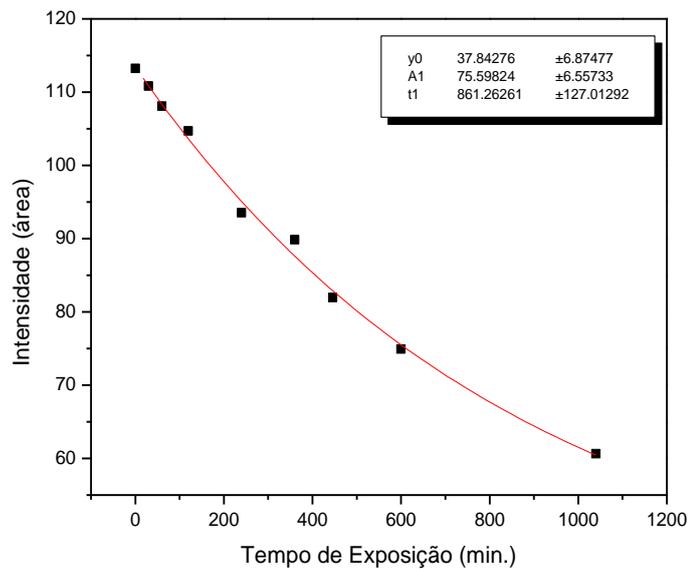


Figura 4.49: Degradação da área do pico  $2964,54 \text{ cm}^{-1}$  (pico 8), que possui alongamento assimétrico  $\text{CH}_3$ .

Usando a equação (4.02), podemos linearizar os resultados apresentados e determinar quais destes picos sofrem mais com os efeitos da radiação síncrotron.

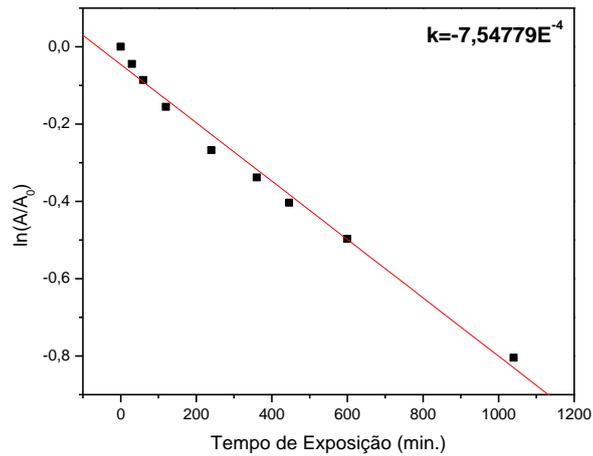


Figura 4.50: Degradação da área do pico 1268,93 cm<sup>-1</sup> (pico 1), que possui deformação CH<sub>3</sub>.

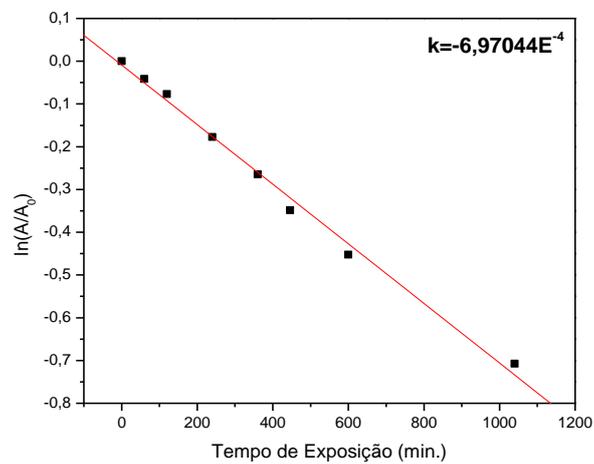


Figura 4.51: Degradação da área do pico 1324,86 cm<sup>-1</sup> (pico 2), que possui alongamento C-O.

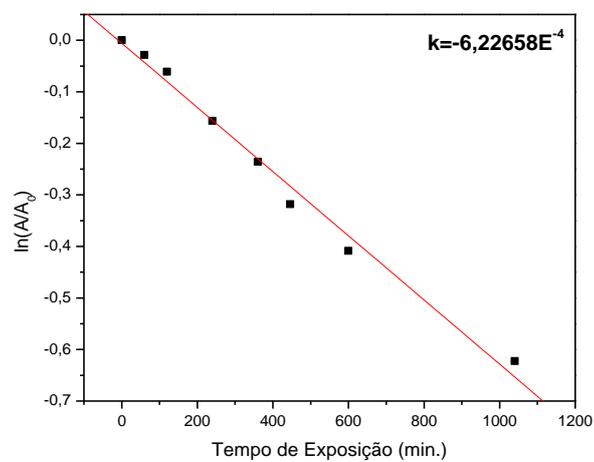


Figura 4.52: Degradação da área do pico 1358,61 cm<sup>-1</sup> (pico 3), que vibração COO fora do plano de flexão.

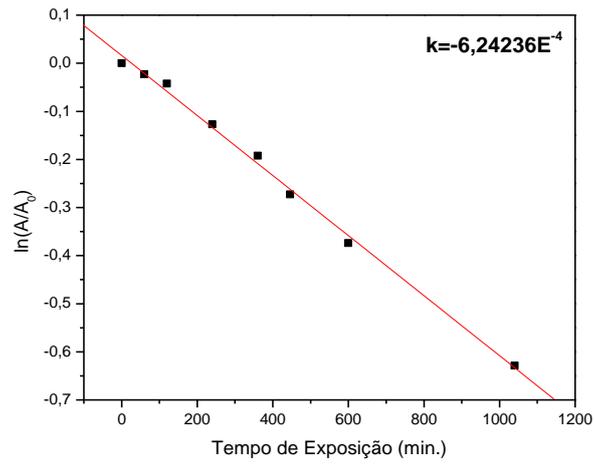


Figura 4.53: Degradação da área do pico 1413,57 cm<sup>-1</sup> (pico 4), que possui alongamento simétrico COO.

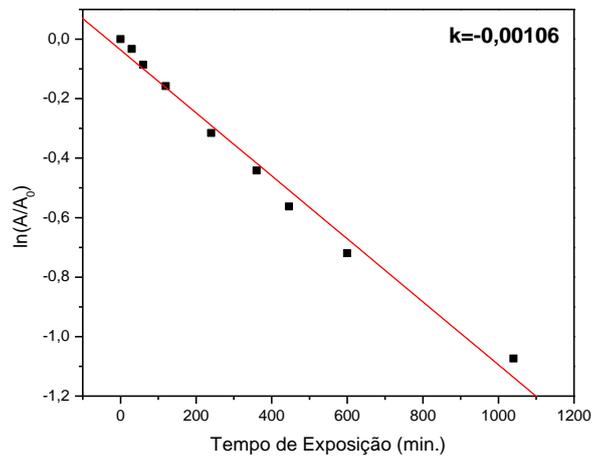


Figura 4.54: Degradação da área do pico 1500,16 cm<sup>-1</sup> (pico 5), que possui deformação simétrica NH<sub>2</sub>.

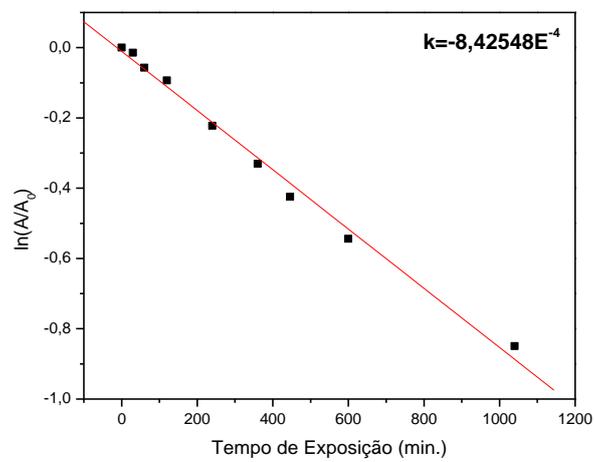


Figura 4.55: Degradação da área do pico 1593,88 cm<sup>-1</sup> (pico 6), que possui alongamento assimétrico COO.

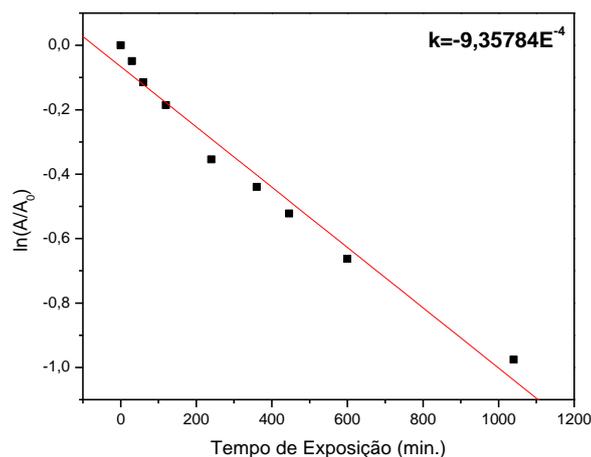


Figura 4.56: Degradação da área do pico  $2576,92\text{ cm}^{-1}$  (pico 7), que possui combinação na valência N-H...O.

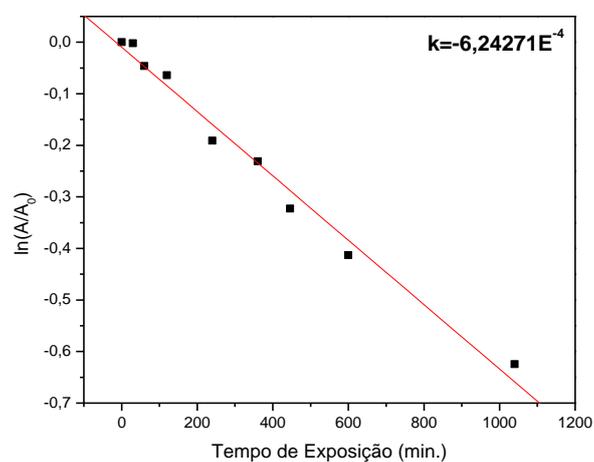


Figura 4.57: Degradação da área do pico  $2964,54\text{ cm}^{-1}$  (pico 8), que possui alongamento assimétrico  $\text{CH}_3$ .

Podemos visualizar melhor todos esses resultados na tabela 4.11.

Tabela 4.11: Resultado para a DL-Valina.

Posição dos Picos	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição dos Picos	k ( $\times 10^{-4}$ )
1	1268,93	$\text{CH}_3$ , deformação	-7,54779
2	1324,86	C-O ,alongamento	-6,97044
3	1358,61	COO, fora do plano de flexão	-6,22658

4	1413,57	COO, alongamento simétrico	-6,24236
5	1500,16	NH <sub>2</sub> , deformação simétrica	-10,60453
6	1593,88	COO, alongamento assimétrico	-8,42548
7	2576,92	N-H...O, combinação de alongamento na valência	-9,35784
8	2964,54	CH <sub>3</sub> alongamento assimétrico	-6,24271

Com posse destas análises foi realizada a tabela 4.12 que mostra em ordem crescente quais picos da molécula DL-valina são degradados mais rapidamente. Nessa análise utilizamos a lei de Lambert-Beer da mesma forma utilizada para a glicina.

Tabela 4.12: Ordem decrescente de degradação dos picos da DL-Valina.

Ordem de Degradação	Pico	Atribuição dos Picos	k (x10 <sup>-4</sup> )
1	5	NH <sub>2</sub> , deformação simétrica	-10,60453
2	7	N-H...O, combinação de alongamento na valência	-9,35784
3	6	COO, alongamento assimétrico	-8,42548
4	1	CH <sub>3</sub> , deformação	-7,54779
5	2	C-O, alongamento	-6,97044
6	8	CH <sub>3</sub> , alongamento assimétrico	-6,24271
7	4	COO, alongamento simétrico	-6,24236
8	3	COO, fora do plano de flexão	-6,22658

Dos dois aminoácidos estudados podemos concluir que para a glicina existe uma espécie de padrão de degradação de alguns picos, esse resultado pode ser visto na tabela (da glicina 4.9), onde a estrutura C-N oriundas dos picos 2 e 3 possuem uma taxa de degradação bastante semelhante. Resultados similares são obtidos para as estruturas C-C relacionadas aos picos 3 e 1 e também a estrutura N-H relacionadas aos picos 8 e 9.

Para a DL-valina não foi possível realizar a mesma comparação feita para a glicina, uma vez que nenhum tipo de padrão de degradação pode ser relacionado às estruturas estudadas neste trabalho, pois as vibrações são distintas, impossibilitando qualquer espécie de análise deste tipo.

Em uma comparação entre os dois compostos, é evidente que a glicina sofre mais degradação quando comparada a DL-valina.



## 5 Conclusões e Perspectivas.

O estudo da interação de biomoléculas em fase condensada com radiação na região do ultravioleta de vácuo é importante, pois esse tipo de radiação existe no espaço, e neste ambiente astrofísico existem biomoléculas interesse biológico, já foram detectadas no espaço, por exemplo, a glicina. A abundância de biomoléculas nas fases condensada e gasosa são distintas, e esta diferença é o grande motivador deste estudo pois a abundância destes compostos em fase gasosa é bem menor do que em fase condensada.

Sendo assim um caminho para o estudo da interação da radiação com biomoléculas em fase condensada é a utilização de filmes finos. Neste trabalho desenvolvemos uma rotina para a produção dos filmes finos utilizando a técnica WPS, sendo que a molécula usada para a elaboração da rotina experimental foi a L-alanina. Este estudo mostrou resultados bastante interessantes no que se refere à produção destes filmes.

Como primeiro ponto em questão, pode-se concluir que a altura do aerógrafo em relação ao substrato interfere sim na qualidade dos filmes em questão, foi determinado que a melhor altura para a realização do nosso experimento é de 30 cm para uma área de  $3,14 \text{ cm}^2$  do substrato de ZnSe.

O segundo ponto relevante está relacionado com a quantidade de composto que sai do aerógrafo, onde essa quantidade pode ser regulada por meio de uma válvula de injeção de amostra que existe no próprio instrumento. Foi visto que quanto mais amostra é depositada, maior será a deformidade e rugosidade do filme, que correspondem a filmes ruins.

Em relação à superposição de filmes, esse procedimento foi feito por cinco ocasiões e deixou claro que não é uma técnica consistente para a produção de filmes com espessuras maiores do que  $30 \text{ }\mu\text{m}$ . É muito importante ressaltar que além da imprecisão nas espessuras dos filmes finos, tem também a questão da não uniformidade, e em alguns casos uma rugosidade bastante elevada.

Os melhores filmes foram obtidos quando havia baixa injeção de amostra e foi a partir deste parâmetro que foram produzidos os filmes, com  $5 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $10 \text{ }\mu\text{m}$  e  $20 \text{ }\mu\text{m}$ .

Pode-se concluir que dos filmes iniciais, que serviram de base para a produção deste três últimos, os que possuíam uma melhor uniformidade foram feitos nessas condições.

A técnica WPS, que é uma técnica relativamente barata em comparação aos outros métodos de produção de filmes finos, se mostrou bastante satisfatória para o desenvolvimento do nosso trabalho que era a produção de filmes finos com espessuras de 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$ . A qualidade destes filmes está provada pois os espectros no infravermelho estão coerentes com os observados na literatura, atestando assim a qualidade da rotina estabelecida e ainda se apresenta como uma técnica viável e interessante para monitorar processos de fotodegradação de compostos orgânicos, em fase condensada, quando expostos a radiação ultravioleta.

Outra análise deste trabalho está relacionada com o estudo da fotodegradação das estruturas que compõem alguns compostos orgânicos (glicina e DL-valina). Neste contexto, estas estruturas foram expostas a raios X macios na faixa de energia de 150 eV, deixando evidente que as amostras, quando expostas a esta faixa de sofrem degradação, mostrando assim que as estruturas iriam ser degradadas se fossem expostas por uma faixa de tempo na ordem de algumas horas.

Como primeira análise deste trabalho, temos que algumas estruturas dos aminoácidos estudados, possuem diferentes taxas de degradação. Esses resultados podem ser vistos nas figuras e tabelas do capítulo 4 da dissertação. Sendo que a molécula que sofre mais com os efeitos da radiação incidente é a glicina em relação à DL-valina este fator pode estar relacionado com a própria estrutura das moléculas estudadas.

Outro resultado interessante foi obtido quando foi relacionada à degradação dos picos, com a maior contagem de íons surgidos devido à quebra da molécula da glicina. Esses dados estão expostos na figura 4.39 e na tabela 4.9. Os dados coletados indicam que quanto maior for a produção dos íons, maior será a degradação deste pico, esta análise final serve como motivação para um estudo posterior.



## Referências

- [01] R. H. Valdés, H. M. Álvares, D. A. G. Aranda e O. C. Antunes, 2007, *Diálogos & Ciências*, 12.
- [02] C. T. Lourenço, M. N. Cassiano, 2010, *Quim. Nova*, 33, 2155.
- [03] L. PASTEUR, Molecular asymmetry of natural organic products. Alembic Club Reprints, n. 14, 1861.
- [04] B. J. Baptiste, Mémoire sur la polarisation lamellaire, 1842, 186.
- [05] J. R. Rodrigues, 2010, *Evolução Biomolecular Homoquiral. A Origem e a Amplificação da Quiralidade nas Moléculas da Vida*, *Quim. Nova*.
- [06] L. S. Miller, 1953, *Science* 117 (3046): 528–9.
- [07] A. Brack, 1999, *Adv. Space Res.*, 24, 417.
- [08] L. S. Miller, 1959, *Science* 130 (3370): 245–51.
- [09] F. P. Lurquin, 2003, *The Origins of Life and the Universe*, Columbia University Press, New York.
- [10] R. S. Perry and V. M. Kolb, 2004, *International Journal of Astrobiology*, 3, 45.
- [11] M. M. Waldrop, 1990, *Science* 250, 1078.
- [12] M. E. Bailey, S. V. M. Clube and W. M. Napier, 1991, *The origin of Comets*, Pergamon Press, New York, 372, 423.
- [13] R. R. T. Marinho, 2003, Tese de Doutorado “Fotólise Seletiva de Compostos Quirais e Implicações na Origem da Homoquiralidade Molecular e Estudo da Estrutura Eletrônica de Aglomerados Livres de Gases Nobres”, Universidade de Brasília.
- [14] J.M. Greenberg, 2002, *Surface Science* 500, 793.
- [15] R. Tsuchida, M. Kobayashi, A. Nakamura, 1936, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 11, 38.
- [16] Y. J. Kuan, S. B. Charnley, H. C. Huang, W. L. Tseng, Z. Kisiel, 2003, *ApJ*, 593, 848
- [17] S. Pilling, D. P. P. Andrade, R. B. de Castilho, R. L. Cavasso-Filho, A. F. Lago, L. H. Coutinho, G. G. B. de Souza, H. M. Boechat-Roberty, A. N. Brito, 2008, *Organic Matter in Space*, Proceedings I AU Symposium No. IAUS251.
- [18] J. E. Elsila, D. P. Glavin and J. P. Dworkin, 2009, *Meteoritics & Planetary Science*, 44, 1323.
- [19] C. Chyba and C. Sagan, 1992, *Nature* 355, 125.

- [20] J. Crovisier, 2006, The Royal Society of Chemistry, Faraday Discuss., 133, 375.
- [21] S. Pilling, 2006, Tese de Doutorado “Fotoionização e Fotodissociação de Ácidos e Álcoois em Regiões de Formação Estelar”, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- [22] J. R. Cronin, S. Pizzarello, 1999, Adv. Space Res., 23, 293.
- [23] E. Rubenstein, H. P. Noyes, 1985, Nature, 308, 178.
- [24] E. Rubenstein, W. A. Bonner, H.P. Noyes and G.S Brown, 1983, Nature 306, 118.
- [25] B.T. Kasamatsu, T. Kameko, T. Saito e K. Kobayashi, 1997, Chem. Soc. Jpn. 70, 1021.
- [26] G.M. Munõz, U. J. Meierhenrich, W. A. Schutte, B. Barbier, A. Arcones Segovia, H. Rosenbauer, W.H.-P. Thiemann, A. Brack and J. M. Greenberg, 2002 Nature 416, 403.
- [27] Y. Utsumni and J. Takahashi, 1998, Appl. Phys., 37,1268.
- [28] M. Arruda, 2009, Dissertação de Mestrado “Estudo Teórico-Experimental da Fotofragmentação do Ácido Fórmico na Região da Valência”, Universidade Federal da Bahia.
- [29] F. V. Prudente, 1996, Dissertação de Mestrado “Estudo do Processo de Fotodissociação de Moléculas”, Universidade de Brasília.
- [30] [www.lnls.br](http://www.lnls.br)
- [31] K. D. Machado, 2005, Teoria do Eletromagnetismo, volume II, 2ª Ed., editora UEPG.
- [32] R. Resnick, D. Halliday, J. Merrill, 1991, Fundamentos de Física 4, 3ª Ed., Editora LTC.
- [33] J. D. Jackson, 1998, Classical Electrodynamics, editora John Wiley & Sons.
- [34] W. Demtröder, 2006, Atoms, Molecules and Photons, editora Springer.
- [35] A. A. Christy, Y. Ozaki, V. G. Gregoriou, 2001, Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy, editora Elsevier Science.
- [36] R. Eisberg e Resnick, 1994, Física Quântica, 9ª Ed., editora Campos.
- [37] P. Alcantara, 2002, Espectroscopia Molecular, Curso Física Moderna II, Universidade Federal do Pará.

- [38] O. Sala, 2008, Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, 2<sup>a</sup> Ed, Editora UNESP.
- [39] B. H. Stuart, 2004, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons Ltd.
- [40] L. Zhao, M. Bram, H. P. Buchkremer, D. Stöver, Zi Li, 2004, Journal of Membrane Science 244, 107.
- [41] C. J. Brinker, G. W. Scheres, 1990, Sol-Gel Science the physics and chemistry of Sol-Gel processing, San Diego Academic Press.
- [42] A. M. P. Silva, 2002, Master's Thesis "Instrumentation for Production and Characterization of Thin Films Nanostructured", Brazilian Center for Research in Physical.
- [43] C. A. C. Dias, 2003, Master's Thesis "Characterization of CdTe Thin Films Deposited by Thermal Evaporation Technique Resist Vacuum", Military Institute of Engineering.
- [44] T. Miyata, S. Tsukada, T. Minami, 2006, Thin Solid Films 496, 136.
- [45] H. Shi, W. Zhou, R. R. Z. Shao, 2010, Journal of Power Sources 195, 393.
- [46] R. Chiba, R. A. Vargas, M. Andreoli, E. S. M. Seo, 2008, Materials Science Forum, 591, 459.
- [47] A. H. Jackson-Smith, I. Quinones, B. Daniel, 2010 Forensic Science International, 56, 213.
- [48] J. Oró, 2002, in: Lifes's Oringin: The Beginnings of Biological Evolution, University of California Prees.
- [49] H. Imanaka, M. Smith, 2010, Geochemical Society, 142, 341.
- [50] S. Pilling, D. P. P. Andrade, Á. C. Neto, R. Rittner and A. N. de Brito, 2009, J. Phys. Chem. A, 113, 11161.
- [51] H. Shi, W. Zhou, R. R., Z. Shao, 2010, Journal of Power Sources, 195, 393.
- [52] W. Wang, F. Yi, Y. Ni, Z. Zhao, X. Jin, Y. Tang, 2000, J. Biol. Phys., 26, 51.
- [53] Neelam Singh, B.K. Binay Kumar, 2008, Jornal of Crystal Growth, 310, 4487.
- [54] S. Pilling, D. P. P. Andrade, E. M. do Nascimento, R. R. T. Marinho, H. M. Boechat-Roberly, L. H. de Coutinho, G. G. B. de Souza, R. B. de Castilho, R. L. Cavasso-Filho, A. F. Lago and A. N. de Brito, 2011, Mon. Not. R. Astron. Soc., 411, 2214.
- [55] E. Ramachandran and S. Natarajan, 2009, Cryst. Res. Technol., 44, 641.

