

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Programa de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DA GLICINA EM FASE ISOLADA
POR IMPACTO DE ELÉTRONS.**

Rafael Macedo de Sales

Dezembro de 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DA GLICINA EM FASE ISOLADA
POR IMPACTO DE ELÉTRONS.**

Rafael Macedo de Sales

Orientador: Prof. Dr. Ricardo dos Reis Teixeira Marinho

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Vieira Mendes

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

Salvador, dezembro de 2016

*A Deus e aos Meus Pais.
À minha esposa e filha.*

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DA GLICINA EM FASE ISOLADA POR IMPACTO DE ELÉTRONS.

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, em dezembro de 2016, como parte dos requisitos para a obtenção de grau de Mestre em Física.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David

Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Ricardo dos Reis Teixeira Marinho

Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus pela dádiva que é a vida, à Universidade Federal de Bahia e aos meus grandes professores que muito me apoiaram durante todo esse tempo, Ricardo, Luiz e Fred, não só pela orientação dada, mas também por toda a paciência e pelos puxões de orelha. Um agradecimento especial aos professores do Instituto de Química da UFBA Soraia Brandão, Kleber e Zênis, pois, me ajudaram muito tirando dúvidas e cedendo os laboratórios. Não posso deixar de agradecer também aos grandes amigos do Instituto de Física da UFBA, que de maneira direta contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho Lucas, Thiago, Leonardo, Jerry e Laura e os do Instituto de Química, Roberto, Ruan, Denílson entre outros.

Aos meus pais o Sr. José Carlos e Dona Patrícia, minha esposa Liliã e minha filha Maria Flor. Gostaria também de fazer um agradecimento especial a minha sogra Dona Nena, pelo apoio dado nas horas mais complicadas na execução deste trabalho.

Todos os esforços somados foram responsáveis por mais essa vitória. Serei eternamente grato a eles por terem acreditado em mim.

Gostaria de agradecer a banca examinadora composta por Profa. Dra. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira e Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David, pela contribuição nessa fase do trabalho tão significativa para mim. Bem como as agências de fomento (CAPES, CNPq, FAPESB e pelas diárias dos professores), pela provisão dos recursos sem a qual impossibilitaria a realização deste trabalho.

RESUMO

Em ambientes astroquímicos, como meios interestelares, encontramos partículas rápidas tais como íons e elétrons e também radiação eletromagnética. Astrônomos reportam que compostos orgânicos com inesperada complexidade existem por todo o Universo. Um modelo bem aceito para a evolução de moléculas complexas é a recombinação molecular de fragmentos ou radicais produzidos após a excitação/dissociação de moléculas simples induzidas por impacto de fótons, íons ou elétrons. A detecção dessas moléculas orgânicas foi possível por observações astronômicas de suas transições rotacionais e vibracionais. No cometa 81P/Wild 2, foi observado que parte de sua composição era formada de várias moléculas orgânicas, incluindo precursores de moléculas biológicas. Entre as moléculas detectadas, está a glicina ($C_2H_5NO_2$), que é o aminoácido mais simples e o único que não tem propriedades quirais, além de ser um dos blocos de formação de proteínas. Os espectros vibracionais de moléculas orgânicas, na região do infravermelho médio em fase condensada, apresentam grandes dificuldades na interpretação, pois, as bandas de vibrações são amplas e sobrepostas. Um caminho alternativo para simplificar a interpretação dos espectros vibracionais é a produção de matrizes isoladas dessas moléculas – quando temos uma matriz isolada de um composto orgânico é possível observar as bandas de vibração separadamente. O método de produção dos filmes em fase isolada consiste basicamente na *Dissolução, Pulverização e Deposição* (DPD) da solução no substrato. Realizamos a produção dos filmes de glicina em fase isolada e também em fase condensada utilizando método DPD e DPD com ligeira modificação, respectivamente. Neste trabalho será apresentada uma descrição da produção de filmes da fase condensada e matriz isolada da glicina, usando a técnica DPD. Além disso, será discutida a degradação de filmes de glicina, nas formas isolada e condensada, induzida por um feixe de elétrons. A medida das seções de choque de destruição aparente e compactação foram obtidas a partir das áreas integradas dos picos das bandas de absorção, conseguida usando Espectroscopia Infravermelha por Transformada Fourier (FT-IR).

Palavras-chave: Glicina, elétrons, degradação, FT-IR

ABSTRACT

In astrochemical environments, such as interstellar media, we find fast particles like ions, electrons, and electromagnetic radiation. A well-accepted model for the evolution of complex molecules is the molecular recombination of fragments (or radicals) produced after the excitation/dissociation of them induced by photons, ions or electrons. Astronomers have reported that organic compounds with unexpected complexity exist throughout the Universe. The detections of these organic molecules were performed by astronomical observations of their rotational and vibrational transitions. It was observed that part of the composition of comet 81P/Wild 2 were made by several organic molecules, including precursors of biological molecules. Among the molecules detected, is glycine ($C_2H_5NO_2$), which is the simplest amino acid and the only one that has no chiral properties, besides being one of the building blocks of proteins. The vibrational in the medium-infrared region spectra of organic molecules in the condensed phase present great difficulties in the interpretation, since the vibration bands are wide and overlapping. An alternative way to simplify the interpretation of vibrational spectra is the production of isolated matrices of these molecules - when we have an isolated matrix of an organic compound it is possible to observe the vibration bands separately. The method of production of the films in isolated phase basically consists of Dissolution, Spray and Deposition (DSD) of the solution in the substrate. Degradation of condensed-phase glycine films using DSD method with slight modification was also performed. In this work the degradation of glycine films, in the isolated and condensed forms, induced by an electron beam will be discussed. In addition, a description of the production of condensed phase films and isolated glycine matrix will be presented using the modified DSD and DSD techniques respectively. The measurement of the apparent destruction and compaction cross sections were obtained from the integrated areas of the absorption band peaks, achieved using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR).

SUMARÍO

LISTA DE TABELAS	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
1. Introdução	1
2. Interação da Radiação com a Matéria.....	6
2.1. Técnica de análise.....	6
2.1.1. Espectro eletromagnético.....	6
2.1.2. Espectro infravermelho de um composto	7
2.1.3. Modos normais de vibração	9
2.1.4. Número de onda das bandas de vibração.....	10
2.1.5. Espectroscopia no Infravermelho	11
2.2. Interação de elétrons com a matéria.....	14
2.2.1. Obtenção das curvas de degradação.....	16
3. Procedimento experimental	21
3.1. Produção dos filmes em matriz isolada.....	25
3.2. Produção dos filmes em fase condensada	27
3.3. Canhão de elétrons	32
3.4. Câmara experimental	35
4. Resultados e Análise dos Dados	39
4.1. Degradação dos filmes da glicina isolada.	46
4.2. Degradação dos filmes da glicina condensada.....	50
5. Conclusões e Perspectivas	53
6. Referências.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros ajustados no canhão para estudos de degradação no LEMFF.....	33
Tabela 2 Regiões de vácuo, retirada da referência [21].	37
Tabela 3 Atribuição dos picos com seus respectivos números de onda e modos de vibração [17].	43
Tabela 4 Comparação da seções de choque da glicina em fase isolada (picos 2 e 4) e em fase condensada (pico 7, 8 e 9).	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Imagem de partes da nebulosa M17 ou Messier 17, obtida nas bandas infravermelhas YJHK pelo telescópio Gemini Sul posicionado a uma altitude de 2700 metros, sobre uma montanha nos Andes chilenos, com a câmera Flamingos 2.	2
Figura 2 Estrutura molecular da Glicina.	4
Figura 3 Formas assumidas pela glicina em soluções com diferentes pHs.....	4
Figura 4 Espectro eletromagnético [12a].	7
Figura 5 Espectro infravermelho da glicina produzido no laboratório de espectroscopia molecular e filmes finos (LEMFF).	8
Figura 06 Estiramento simétrico[21].	9
Figura 07 Estiramento assimétrico [21].	9
Figura 8 Os diferentes tipos de deformações vibracionais. Nos modos de Sacudir e Torção, os sinais (+) e (-) indicam movimentos na direção perpendicular ao plano da molécula [21].	10
Figura 9 Visão esquemática de um espectrômetro infravermelho dispersivo [13a].	12
Figura 10 Diagrama do funcionamento do espectrômetro FT-IR retirado da referência [14a].	14
Figura 11 Possíveis fenômenos que ocorrem quando elétrons interagem com a matéria.	15
Figura 12 Esquema da interação dos elétrons com a superfície e volume da amostra, além da origem dos produtos detectáveis.....	16
Figura 13 Área do pico integrado.....	18
Figura 14 Comparação dos espectros FT-IR da glicina para a fase condensada obtidos com diferentes doses.	19
Figura 15 No gráfico superior, temos a comparação dos espectros infravermelhos da matriz isolada produzida no LEMFF e na literatura [6]. Já no inferior temos o espectro infravermelho da glicina em fase condensada.	22

Figura 16 Prensa manual e pastilhador.	24
Figura 17 Diagrama de pulverização.	25
Figura 18 Aerógrafo profissional WebKits AB132s.....	26
Figura 19 Rota de síntese da preparação das amostras.	27
Figura 20 Diagrama de produção da amostra em fase condensada.	28
Figura 21 Comparação dos espectros infravermelho produzidos no LEMFF e em [25] da fase condensada.	30
Figura 22 Comparação entre a matriz isolada de glicina produzida no LEMFF e na literatura [17].....	31
Figura 23 Canhão de elétrons (Kimball Physics, modelo ELG-2).....	32
Figura 24 Fonte de tensão (Kimball Physics, modelo EGPS-1022), do canhão de elétrons.	32
Figura 25 Esquema do canhão de elétrons retirado do manual da Kimball Physics ELG-2.....	35
Figura 26 Sistema experimental para estudos de degradação por elétrons do LEMFF. .	38
Figura 27 Porta amostra usado para fazer a degradação.	38
Figura 28 Diagrama experimental do experimento de degradação de filmes por impacto de elétrons do LEMFF.	40
Figura 29 Comparação dos espectros FT-IR da glicina em fase isolada obtidos com diferentes fluências.....	41
Figura 30 Comparação dos espectros FT-IR da glicina para a fase condensada obtidos com diferentes fluências.....	42
Figura 31 Gráfico da curva de degradação exibindo as seções de choque de compactação e de destruição aparente.	45
Figura 32 Comparação entres as seções de choque de compactação e destruição aparentes representadas pelas retas vermelha e azul, respectivamente, dos picos 2 e 4 da glicina em fase isolada.	48
Figura 33 Comparação entres os três picos com comportamento distinto.....	49

Figura 34 Comparação das seções de choque de compactação a de destruição dos picos 7, 8 e 9 da glicina em fase condensada, Além dos efeitos de compactação e destruição representados pelas retas em vermelho e azul.....52

1. Introdução

Um maior percentual da massa de nossa galáxia se concentra nas estrelas, porém, ainda temos o meio interestelar que, em essência, não é um espaço completamente vazio. Na figura 1, é possível verificar esse meio, através de uma imagem obtida nos comprimentos de onda do infravermelho, já que o mesmo fica obscurecido no comprimento de onda do visível, devido aos grãos de poeira [1a]. Nele temos a existência de gases e poeiras em forma de nuvens individuais, que por sua vez é também um meio difuso. Com intuito de exemplificar, encontramos no meio interestelar, tipicamente, um átomo de hidrogênio por centímetro cúbico e, aproximadamente, 100 grãos de poeira por quilômetro cúbico. O gás interestelar em termos percentuais corresponde a aproximadamente 10% da massa da Via Láctea [1].

A definição de meio interestelar está relacionada com todo o material presente entre as estrelas, sendo que grande parte deste material é formada pelos átomos de H, C, N e O, além de grãos de poeira (a qual é principalmente constituída de grafite, silicatos e gelo de água), onde esses grãos são de vários tamanhos (da ordem de 1 micrômetro) [1].

O meio interestelar é um dos berços de formação de moléculas complexas, isso porque existe todo um ambiente favorável a vários tipos de processos físico-químicos tais como: fragmentação, ionização, dessorção, radiólise e fotólise. Esses processos são possíveis, pois, nesse ambiente existem várias fontes indutoras desses fenômenos, tais como: radiação eletromagnética, raios cósmicos e ventos solares.

As primeiras moléculas descobertas no meio interestelar, entre 1937-1938, foram CH, CH⁺, e CN [2]. A detecção dessas moléculas orgânicas foi possível por observações astronômicas de suas transições rotacionais e vibracionais [3].

Nos ambientes astroquímicos, como meios interestelares, encontra-se como fontes de excitações raios cósmicos, ventos solares e radiação eletromagnética. Um modelo bem aceito para a evolução de moléculas complexas é a recombinação molecular de fragmentos ou radicais produzidos após a excitação/dissociação destas moléculas induzidas por impacto de fótons, íons ou elétrons. Soma-se a isto o fato de astrônomos reportarem que compostos orgânicos com inesperada complexidade existem por todo o Universo [4].

O número de moléculas complexas em fase gasosa detectadas, por meio de suas transições rotacionais e vibracionais, já chega a marca de 200 espécies [5]. E muitas dessas moléculas orgânicas são precursores de moléculas biológicas [6].



Figura 1 Imagem de partes da nebulosa M17 ou Messier 17, obtida nas bandas infravermelhas YJHK pelo telescópio Gemini Sul posicionado a uma altitude de 2700 metros, sobre uma montanha nos Andes chilenos, com a câmera Flamingos 2.

Radiação eletromagnética é proveniente de estrelas supermassivas, sendo a região predominante do espectro eletromagnético emitido o ultravioleta de vácuo; em estrelas com massas equivalentes à do Sol, a região proeminente é na faixa do visível [1]. A fotólise pode induzir nos grãos de poeira processos físico-químicos.

Os raios cósmicos são compostos por partículas carregadas com altíssima energia $\sim 10^6 - 10^{15}$ eV. A composição das partículas dos raios cósmicos é quase toda a tabela periódica, sendo que a maior parte é composta de prótons, cerca de 89%, e outros 10% são compostos de partículas α e 1% é constituído de núcleos de elementos mais pesados [9].

Os ventos solares são constituídos de porções massivas de material estelar, que são continuamente ejetados a grandes velocidades de estrelas em evolução. No caso do nosso Sol, os ventos solares podem chegar a ter 300 km/s, se forem originados de regiões menos turbulentas da coroa do sol. A composição química dos ventos solares engloba, basicamente: prótons, elétrons e traços de elementos mais pesados, tais como C, N, O, Ne e etc [9].

A radiólise é principalmente causada pelos raios cósmicos e ventos solares, visto que através de raios cósmicos e ventos solares é possível induzir processos físico-químicos em moléculas complexas. Nosso trabalho é investigar qual é a contribuição dos elétrons com energia de aproximadamente 2 keV, quando estes impactam sobre moléculas de interesse biológico, tal como a glicina, que é um dos pilares das proteínas.

Em expedições feitas por sondas espaciais, em nosso sistema solar, pode ser verificado que boa parte das amostras coletadas em cometas e na Lua possuem traços de compostos orgânicos e entre eles estão os aminoácidos, que são blocos de formação de proteínas – ou seja, moléculas complexas de interesse biológico.

Dentre as várias moléculas observadas está a glicina que é um aminoácido muito estudado, tendo sua detecção no espaço primeiramente feita pela NASA, por meio de fragmentos ejetados do coma do cometa 81P/Wild2 [7], em outras duas missões feitas pela NASA, Apollo 16 e 17, e também numa expedição na Lua foram detectadas moléculas de interesse biológico [8] pela análise de fragmentos de rocha coletados na superfície lunar.

A glicina é uma molécula apolar, e por ser sintetizada pelos seres vivos não necessita ser suplementada. Apresenta uma massa molar de 75,0666 g/mol, está na fase sólida à temperatura ambiente. É considerado o aminoácido mais simples e pode auxiliar significativamente no estudo da química desses grupamentos. Apresenta fórmula geral $C_2H_5NO_2$. Sua estrutura molecular é ilustrada na Figura 2. O ponto isoelétrico da glicina, ou pH isoelétrico, está centrado entre o pK de seus dois grupos ionizáveis, do grupo amina e do grupo carboxílico.

É um aminoácido que tem somente um átomo de hidrogênio em sua cadeia lateral, e é também o único aminoácido que não é opticamente ativo. A glicina é o segundo aminoácido mais comum em proteínas, representa cerca de 5% dos aminoácidos das proteínas dos organismos vivos, além disso, foi uma das moléculas complexas encontradas no espaço, como já mencionado anteriormente.

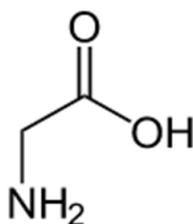


Figura 2 Estrutura molecular da Glicina.

Quando em solução aquosa assume três formas a depender do PH da solução. Na figura 03 são exibidas as formas que a glicina assume quando está em soluções com diferentes pHs. Para observarmos qualquer uma dessas formas, devemos alterar o pH da solução para obter a forma que nos interessa. Tanto na solução ácida, quanto na solução básica, a glicina está na forma não-zwitteriônica, porém, na solução neutra (pH=7) ela está na forma zwitteriônica. A forma zwitteriônica ocorre quando o próton sai do grupo carboxílico e vai para o grupo amina [10]. Neste trabalho as soluções tinham pH neutro.



Figura 3 Formas assumidas pela glicina em soluções com diferentes pHs.

É interessante compreender quais as condições de sobrevivência dessa molécula em ambientes astrofísicos, dessa forma impactar esse aminoácido com um feixe de elétrons ou de íons pesados, nos ajuda a verificar sua taxa de sobrevivência. Esses impactos podem gerar processos de radiólise, que por sua vez podem resultar em dissociação, ionização, excitação molecular, reações químicas, difusão, fragmentação e dessorção de espécies iônicas.

Para fazer tal estudo foi montado o seguinte conjunto experimental: um canhão de elétrons (Kimball Physics, modelo ELG-2) com energia de 1 a 2000 eV, um espectrômetro de infravermelho FT-IR (Jasco 4100) e um sistema de vácuo que opera a uma pressão de 10^{-7} mbar.

Uma outra questão diz respeito a forma de como produzir as amostras sólidas de aminoácidos, de modo que pudessem nos ajudar a realizar os estudos acima mencionados. Há várias técnicas de produção de amostras sólidas para serem analisadas por espectroscopia no infravermelho, tais como, pastilhas de KBr, *mulls*, ATR, entre outros. O problema dessas técnicas é que as bandas de vibração ficam amplas e sobrepostas o que dificulta a interpretação dos espectros, pois os métodos de produção das amostras por si só não proporcionam a formação de filmes monoméricos e sim resultam em filmes poliméricos. Uma forma de resolver o problema que ocorre na fase condensada, foi fazer uma matriz isolada usando o método *Dissolução, Pulverização e Deposição (DPD)* [11]. Depois das amostras prontas, o passo seguinte foi degradar a matriz isolada e a fase condensada da glicina utilizando um feixe de elétrons. Com os espectros de degradação da matriz obtidos com o FT-IR, usamos uma lei reação química para calcular a seção de choque de compactação e destruição aparente.

Foi utilizado no desenvolvimento deste trabalho o método de matriz isolada para produção das amostras, pois este método simplifica muito a análise dos espectros infravermelho, em relação aos métodos que produzem a fase condensada. A análise é simplificada porque na matriz isolada podem ser obtidos espectros de infravermelho livres de bandas de vibração amplas e sobrepostas – o que não acontece nos espectros da glicina em fase condensada, dificultando assim a interpretação dos espectros. A fase condensada foi produzida com a finalidade de comparar com os resultados da matriz isolada, no intuito de verificar se os problemas da sobreposição e ampliação das bandas de vibração foram sanados. O método DPD consegue fazer a amostra de matriz isolada em fase sólida e em temperatura ambiente, ainda é uma técnica de baixo custo. Uma discussão mais detalhada será feita no capítulo Resultados e Análise de dados.

Neste capítulo foi feita uma breve discussão das teorias associadas à evolução da complexidade molecular no espaço, contexto no qual a degradação da amostra escolhida será analisada. No capítulo 02, será discutida a interação da radiação com a matéria; no 03 será apresentado o método de caracterização utilizado; no capítulo 04 os resultados serão apresentados e discutidos e, por fim, no capítulo 05 serão apresentadas as conclusões e perspectivas do trabalho.

2. Interação da Radiação com a Matéria

Neste capítulo será feita uma descrição da faixa do espectro eletromagnético pertinente à análise de bandas vibracionais e, na sequência, da espectroscopia no infravermelho. Também serão discutidos aspectos relacionados à interação de elétrons com a matéria e como utilizar essas informações para a obtenção de grandezas físicas associadas a degradação molecular em função do impacto de elétrons.

Dentro do tópico interação da radiação com a matéria, podemos citar dois aspectos: o primeiro está ligado a interação da radiação infravermelho com a amostra e desta maneira fazemos a caracterização, pois quando a radiação interage com a amostra esta excita os estados vibracionais da molécula que está sendo analisada, e assim utilizamos um espectrômetro no infravermelho por transformada de Fourier para fazer estas caracterizações. Essa descrição será melhor apresentada no tópico 2.1 Técnica de análise.

O segundo está ligado a interação dos elétrons com a amostra, pois estes quando interagem transferem parte de sua energia para a amostra e desta forma produzem degradação química, rearranjo da estrutura porosa e desmoronamento. A apresentação mais detalhada será feita no tópico 2.2 Interação de elétrons com a matéria.

2.1. Técnica de análise

2.1.1. Espectro eletromagnético

O espectro eletromagnético é separado em várias faixas, porém esta separação no espectro não tem uma delimitação bem definida entre as diversas regiões. Temos como exemplos dessas faixas os raios gama, raios-X, ultravioleta, luz visível, infravermelho, micro-ondas e ondas de rádio. A Figura 4 mostra as regiões menos energéticas, como ondas de rádio, até a mais energética como os raios gama.

Cada faixa de comprimento de onda interage de maneira distinta com a matéria. Com a radiação na faixa dos raios-X, é possível acessar as regiões de camada interna das moléculas, pois, essas camadas requerem valores mais altos de energia. Se a energia da radiação incidente tiver o mesmo valor de transições de níveis eletrônicos da molécula,

há a absorção da energia e na sequência temos a excitação eletrônica. Na faixa do ultravioleta e luz visível é possível acessar a camada de valência dos elétrons. A espectroscopia no infravermelho, por sua vez, está ligada as transições vibracionais do sistema.

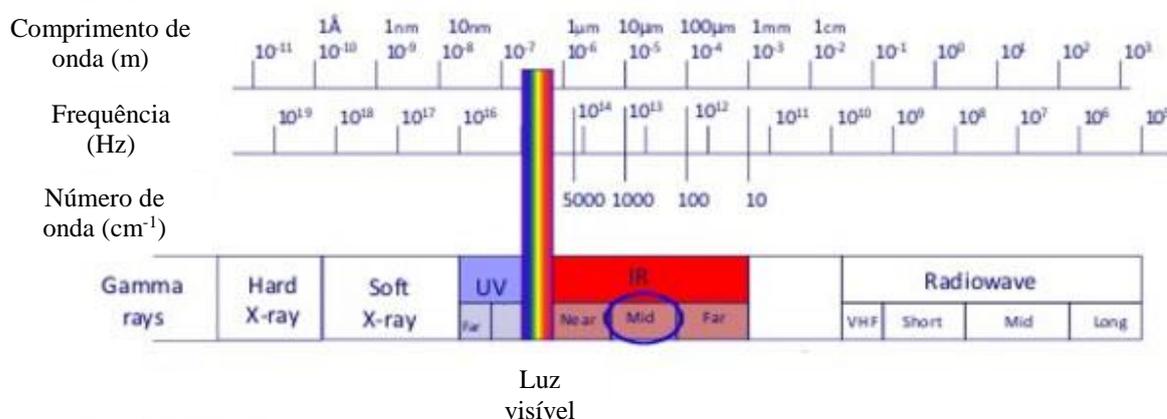


Figura 4 Espectro eletromagnético [12a].

2.1.2. Espectro infravermelho de um composto

Espectros no infravermelho médio podem ser registrados em gráficos de absorbância, ou transmitância, versus número de onda (cm⁻¹), ou mesmo em comprimento de onda. Estes gráficos são denominados espectros. A Figura 5 mostra o espectrograma da glicina gravado no FT-IR, onde a abscissa está em número de onda e a ordenada em absorbância.

Para medir a intensidade das bandas vibracionais podemos utilizar a transmitância ou a absorbância. A transmitância é definida pela razão entre a energia transmitida e a energia incidente na amostra, na qual foi realizada a irradiação; e a absorbância é o logaritmo de base 10 do inverso da transmitância.

Para o composto interagir com a radiação infravermelho, a molécula deve ter uma frequência de vibração natural igual à frequência da radiação incidente, e o seu movimento vibracional deve causar variação do momento dipolar. É nessa reação da vibração que surgem as bandas de absorção do espectro [12].

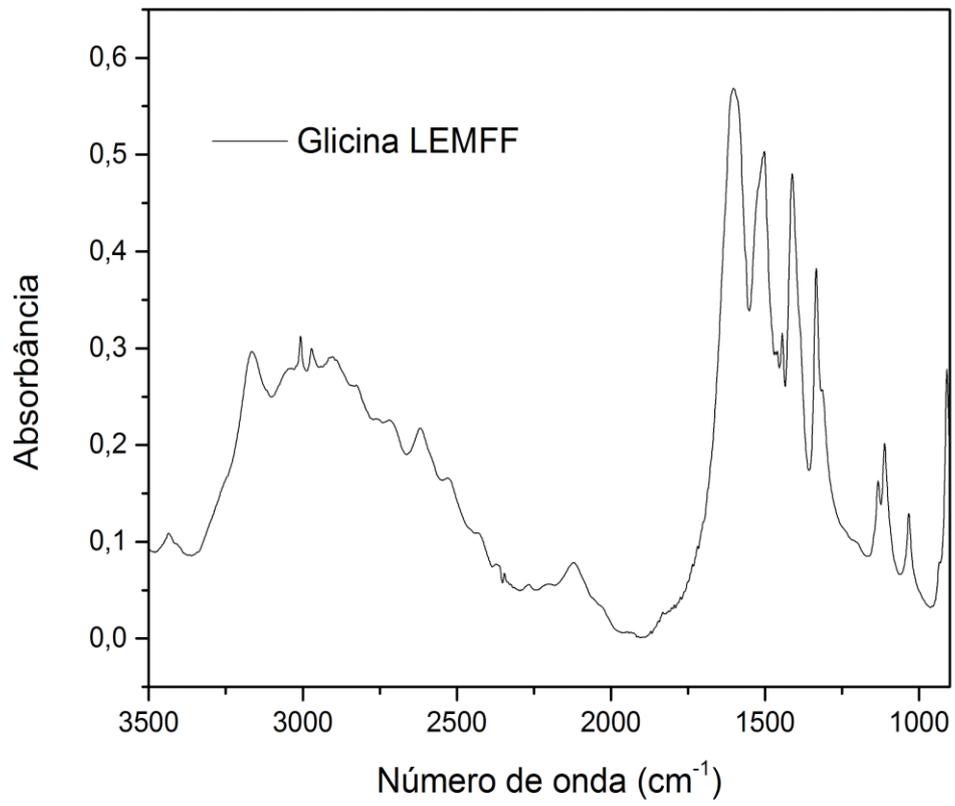


Figura 5 Espectro infravermelho da glicina produzido no Laboratório de Espectroscopia Molecular e Filmes Finos (LEMFF).

2.1.3. Modos normais de vibração

Para se calcular o número de modos independentes de vibração de moléculas poliatômicas tem-se que levar em conta: os movimentos de translação e rotação das moléculas, além do movimento relativo de cada um dos átomo em relação aos demais.

O número de modos independentes de vibração (G), pode ser obtido a partir do número de átomos da molécula (N), dado pelas seguintes relações:

- $G=3N-6$ graus de liberdade para moléculas não lineares;
- $G=3N-5$ graus de liberdade para moléculas lineares.

Como as moléculas lineares não apresentam movimento de rotação em torno do seu próprio eixo, devemos ter uma relação diferente para calcular G , ou seja, a equação que corresponde a moléculas não lineares.

Nas vibrações ligações entre átomos semelhantes unidos a um átomo comum tal como (H-C-H) normalmente produzem bandas de absorção, devido aos movimentos de estiramento simétricos e assimétricos do mesmo tipo de vibração, com isso as bandas ficam bem próximas entre se.

Nas vibrações, de estiramento os átomos se movem na mesma direção. No estiramento simétrico, Figuras 6, os átomos de hidrogênio se afastam e se aproximam do átomo central sem alterar o ângulo entre eles, e somente as distâncias relativas dos átomos de hidrogênio em relação ao átomo central são alteradas – como consequência, não há alteração do momento de dipolo, então se trata de um estado oticamente inativo. No estiramento assimétrico, Figura 7, um átomo de hidrogênio se aproxima e o outro se afasta do átomo de carbono ocorrendo, então, variação do momento de dipolo.

Das deformações angulares, no nosso exemplo, podemos ter ainda mais quatro modos de vibração: Torção, deformação, balanço e sacudir. Estes modos podem ser vistos na figura 08 [12].

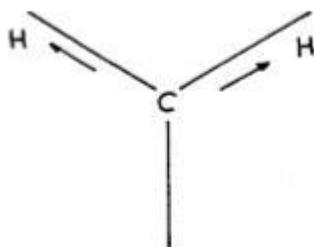


Figura 07 Estiramento assimétrico [21].

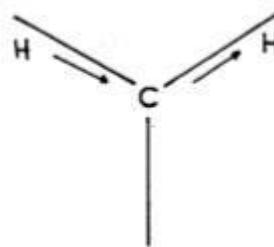


Figura 06 Estiramento simétrico[21].

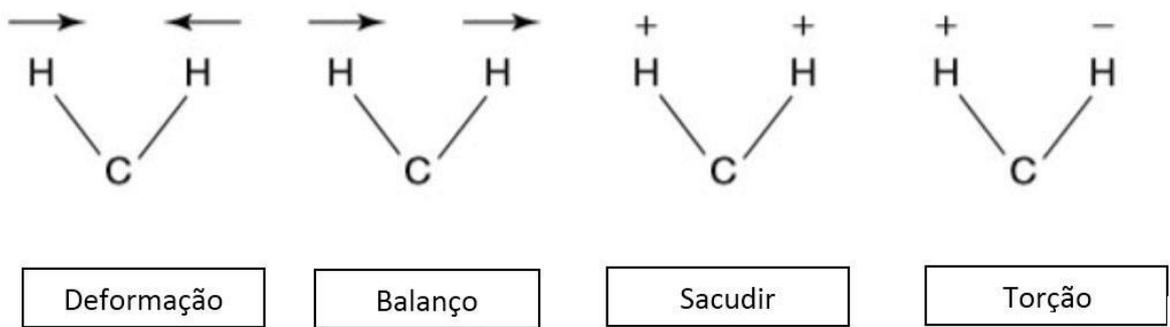


Figura 8 Os diferentes tipos de deformações vibracionais. Nos modos de Sacudir e Torção, os sinais (+) e (-) indicam movimentos na direção perpendicular ao plano da molécula [21].

2.1.4. Número de onda das bandas de vibração

Um modelo simplificado para calcular os números de onda das bandas é obtido ao fazermos uma analogia das vibrações moleculares ao modelo massa-mola vibrante do oscilador harmônico simples [13]. Nesse modelo, podemos considerar as ligações químicas como sendo a mola e os átomos da molécula como sendo pequenas esferas, de massas proporcionais ao seu número atômico.

Por simplicidade vamos calcular o caso quando duas massas, M_1 e M_2 , estão conectadas por uma mola, de constante k , e a molécula tem vibração ativa no infravermelho. A grandeza que representa a massa da molécula é a massa reduzida μ calculada pela expressão:

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad \mathbf{1}$$

Pela lei de Hooke, que descreve o movimento vibratório desse sistema, obtemos a equação para o número de onda, no qual a molécula absorve a radiação infravermelho. O número de onda é dado por:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mathbf{2}$$

Onde c é a velocidade da luz e k é a constante da mola.

Podemos perceber que a equação 2 mostra que o número de onda depende apenas de duas variáveis: a constante de força da ligação química e da massa reduzida. Para uma molécula com ligação química forte, ela absorverá fótons com números de ondas maiores, no entanto, uma molécula com átomos pesados absorverá fótons com números de ondas menores [13].

Apesar do modelo do oscilador harmônico para moléculas diatômicas ser simplificado, a descrição da posição de bandas nos espectros de infravermelho consegue prever resultados de acordo com os experimentos. Ressaltamos ainda que ele também é uma boa aproximação para moléculas poliatômicas.

Como exemplo de moléculas poliatômicas temos a glicina, cujo os modos de vibração correspondentes a deformação angular do grupo funcional δNH_3 tem o número de onda igual a 1520 cm^{-1} e para o estiramento assimétrico do $\nu_a CO_2^-$ tem o valor 1612 cm^{-1} .

2.1.5. Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que vem sendo utilizada desde os anos 1940. Os primeiros espectrômetros eram do tipo dispersivos, logo depois, a partir de 1970, com a chegada dos espectrômetros FT-IR os espectrômetros dispersivos caíram em desuso, pois FT-IR possui inúmeras vantagens em relação ao dispersivo que serão tratadas posteriormente [14].

Para fazer a análise do espectro no infravermelho de alguma amostra é necessário que o material seja uma molécula, pois essa técnica não é indicada para estudos de átomos individuais. É também uma análise não destrutiva, o que nos permite a reutilização da amostra. Para estudos de degradação de aminoácidos, como é o caso do presente trabalho, a não destruição da amostra pela radiação infravermelho, e a indicação da técnica tanto para materiais orgânicos quanto inorgânicos, são pontos positivos.

Um espectro no infravermelho possui uma representação bidimensional das características de uma molécula. Estas características de absorção aparecem no espectro como picos, e podem ser descritas por três variáveis: posição, intensidade e formato. As duas primeiras podem ser expressas em números, enquanto que a terceira é a largura.

O espectrômetro dispersivo tem seu feixe dividido em duas partes, onde uma parte do feixe passa pela amostra e a outra passa pela referência. Para dispersar a luz policromática utiliza-se um prisma ou grade de difração, desta maneira, divide-se o feixe em vários comprimentos de onda, obtendo assim uma radiação monocromatizada. Após a radiação atravessar a amostra, ela é refletida por um sistema de espelhos, passa por estreitas fendas indo em direção ao detector e deste para um processador [28].

Um dos problemas em usar o espectrômetro dispersivo é por causa da utilização de muitos elementos óticos, deste modo, a potência da radiação é atenuada e isto dificulta a medição. Além disto, também necessita de grades de difração de alta qualidade. A precisão também é afetada pelo frequente deslizamento de várias partes, causando assim, um desgaste mecânico do sistema ótico. A aquisição dos espectros demanda um tempo relativamente grande, pois, a coleta dos dados necessita da mudança da frequência da luz infravermelha monocromática.

A Figura 9 apresenta o esquema do espectrômetro dispersivo na [13].

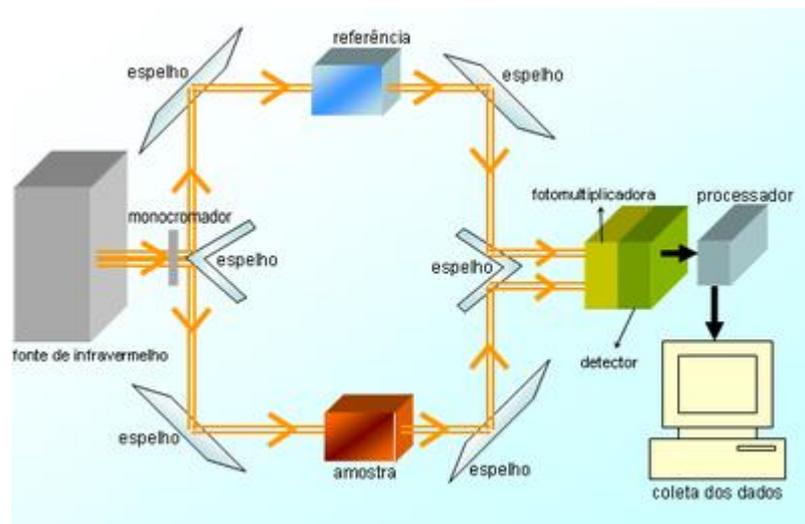


Figura 9 Visão esquemática de um espectrômetro infravermelho dispersivo [13a].

Por outro lado, a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) [29] é baseada na ideia da interferência de dois feixes de radiação eletromagnética (no caso, na região do infravermelho).

O processo da medida nesse espectrômetro consiste em obter dois interferogramas. Um na ausência da amostra (background), e o outro com a amostra. Obtidos os dois interferogramas, é então feita a razão do interferograma com a amostra pelo interferograma sem a amostra. Com isso obtemos o terceiro interferograma, oriundo da razão entre os dois anteriores, é feita a transformação matemática por meio da transformada de Fourier, tendo como resultado o espectro vibracional em número de onda.

O elemento básico deste espectrômetro é o interferômetro de Michelson. Este interferômetro consiste em dois espelhos perpendiculares entre si e um espelho semi-refletor. Quando a fonte emite radiação infravermelho sobre o interferômetro, ela então atinge o divisor de feixe semi-refletor. Aproximadamente 50% da luz é refletida pelo material e a outra parte passa através dele. A parte refletida atinge o espelho móvel e é refletida por este e volta para o divisor de feixes, atravessando-o, depois passando pela amostra e segue para o detector. A outra parte que atravessa o divisor de feixe atinge um espelho fixo e é refletida por este, onde é refletida novamente, passando também pela amostra e dirigindo-se ao detector.

Um laser de referência é utilizado para fazer calibração do comprimento de onda; Também serve para orientar o usuário a respeito do alinhamento entre o feixe e a amostra – quando é tomado este cuidado as medidas ficam com melhor qualidade na relação sinal/ruído. Na Figura 10, podemos ver o diagrama de funcionamento do espectrômetro FT-IR, assim como o caminho óptico do feixe infravermelho.

O deslocamento do espelho móvel gera os interferogramas do feixe de infravermelho, que é a medida do sinal do detector em função do caminho óptico dentro do espectrômetro. Uma razão sinal/ruído alta é obtida quando se consegue em torno de 256 interferogramas. Maiores detalhes podem ser encontrados na referência [29].

FT-IR: Instrumentação

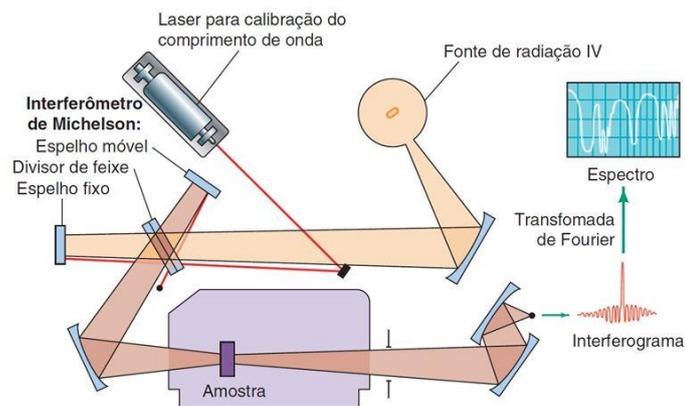


Figura 10 Diagrama do funcionamento do espectrômetro FT-IR retirado da referência [14a].

2.2. Interação de elétrons com a matéria

Na Grécia antiga já existia o interesse pelos fenômenos elétricos, porém apenas em 1897, J. J. Thompson consegue trazer a ideia do elétron, através da demonstração do seu modelo atômico. Os raios catódicos já eram muito utilizados nessa época, mas Thompson percebeu que esses raios na verdade eram um feixe de elétrons. Esse constituinte do átomo tinha uma massa muito pequena, cerca de $9,1 \times 10^{-31}$ kg.

Quando os elétrons interagem com a matéria, diferentes fenômenos podem ocorrer, como é mostrado pictoricamente na Figura 11.

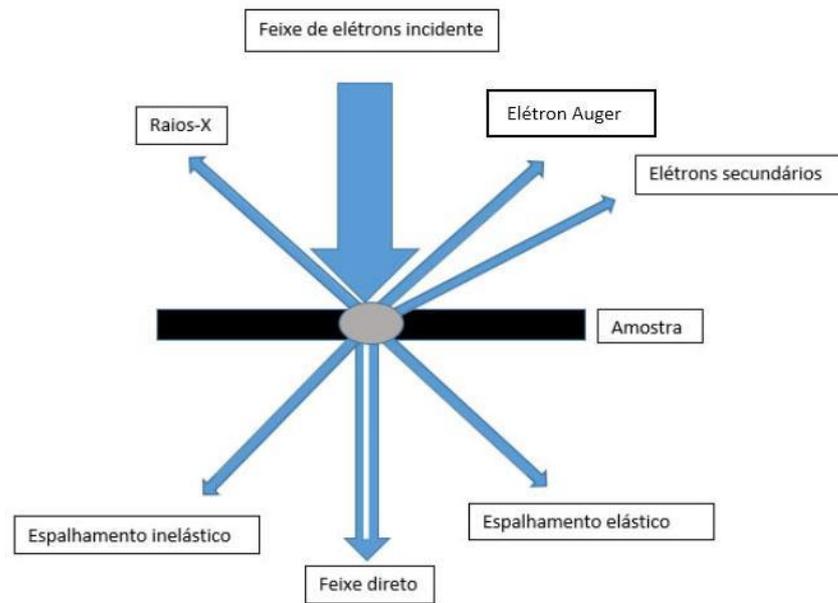


Figura 11 Possíveis fenômenos que ocorrem quando elétrons interagem com a matéria.

Essa interação dos elétrons com a matéria pode ser classificada em dois tipos, que são: interação elástica e interação inelástica. Aqui os resultados obtidos estão associados com o caso inelástico, quando há transferência de energia do elétron para a molécula/átomo. Para mais detalhes do caso de interação inelástica vide [15a].

Quando uma parte da energia é transferida para a amostra, a energia do feixe de elétrons após a interação é menor. Essa energia transferida para a amostra pode induzir efeitos, tais como: emissão de raios-X, emissão de elétrons Auger e também emissão de elétrons secundários. Na sequência, podem ocorrer outros efeitos tais como: Ionização, excitação e fragmentação, ver figura 12 [15].

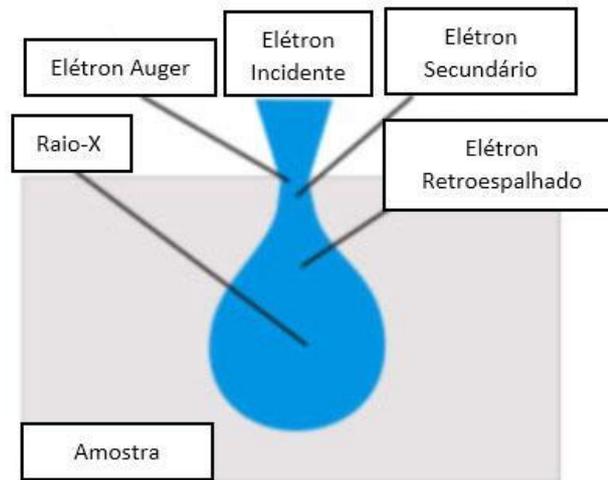


Figura 12 Esquema da interação dos elétrons com a superfície e volume da amostra, além da origem dos produtos detectáveis.

A origem dos produtos advindos da amostra, quando estes interagem com os elétrons é um ponto importante para o entendimento deste tipo de interação, pois os produtos detectados advêm de posições diferentes da amostra. É ilustrado na figura 12 os produtos observados originados na superfície (elétrons Auger e os elétrons secundários), pois os elétrons secundários são de baixa energia e qualquer material absorveria estes elétrons. Já os elétrons Auger tem uma energia cinética na faixa de 10 e 3000 eV, e o caminho livre médio destes elétrons nos sólidos fica em torno de 0,3 e 3 nm. Por isto apenas os elétrons nas camadas atômicas mais superficiais chegam a ser emitidos. No caso dos elétrons retroespalhados, que possuem a mesma energia dos elétrons incidentes, podem ser originados nas partes mais internas da amostra. De maneira análoga a produção de raiosX pode ser originada na parte mais interna da amostra e estes fótons podem ter energia suficiente para atravessar a amostra [15].

2.2.1. Obtenção das curvas de degradação

Quando irradiamos um certo material, que em nosso caso é um filme composto de glicina, por um feixe de elétrons, observamos uma redução nas áreas das bandas de absorção do seu espectro infravermelho. A essa redução associamos três fenômenos,

destruição por radiólise, compactação e *sputtering*. Para verificar a existência dos três fenômenos, primeiramente é construído um gráfico da áreas das picos integrados normalizado pela área dos picos não irradiada em função da fluência. Depois, por meio da análise deste gráfico, é possível ver como a área diminui quando a fluência aumenta. Essa diminuição da área está relacionada com os efeitos mencionados, mas também podem ocorrer o aparecimento de novas bandas, o que acarreta num crescimento das áreas das bandas de absorção, para este fenômeno dá-se o nome de seção de choque de criação.

Para descrever a redução da área do pico integrado, podemos usar uma equação diferencial de reação química da seguinte forma:

$$\frac{dN}{dF} = -(\sigma_d^{ap})N \quad 3$$

Onde

$$\sigma_d^{ap} = \sigma_d + \frac{Y_0}{N_0} \quad 4$$

Que tem a sua solução da seguinte forma:

$$N(F) = N_0 e^{-\sigma_d^{ap} F} \quad 5$$

Onde $N(F)$ é a densidade de coluna, definida como sendo o número de moléculas por cm^2 em função da fluência F que é definida como número de elétrons por cm^2 , σ_d^{ap} é a seção de choque de destruição aparente, σ_d é a seção de choque de destruição e Y_0 é o *sputtering*.

Como um dos processos ocorridos quando os elétrons interagem com a amostra é o efeito da dessorção e como consequência temos a redução da área dos espectro infravermelho, então não podemos deixar de levar em conta este efeito. Desta maneira a redução da área do pico integrado ocorre devido ao *sputtering* Y_0 em conjunto com a radiólise que causa uma degradação química em uma área σ_d na amostra, assim na expressão da equação 4 não ser obtida separadamente.

Se levarmos em conta também o fato que a estrutura porosa da amostra é modificada com o impacto por elétrons. Assim ocorre um rearranjo molecular que altera as condições de vibração das ligações químicas, e desta maneira, é modificada a absorção

ótica no infravermelho $A_v(F)$ (A-value) [15b]. Como a análise da evolução química é feita utilizando um espectrômetro FT-IR, a modificação do A-value cria uma falsa ideia da taxa de dissociação química. Assim temos que levar em conta esse fenômeno representado pela seção de choque de compactação σ_c juntamente com a radiólise, onde $A_v(F)$ é definido como:

$$A_v(F) = \frac{(1-\zeta)e^{-\sigma_c F}}{(1-\zeta)} A_v^p \quad 6$$

e

$$\zeta = \frac{S_0 - S_p}{S_0} \quad 7$$

Na equação 6 A_v^p é o A-value quando a fluência é nula ($F=0$) e na equação 7 ζ é a porosidade da amostra, S_0 é a área da absorbância inicial, que pode ser determinada por extrapolação quando a fluência é nula ($F=0$) e S_p é a área inicial dos poros na superfície do substrato.

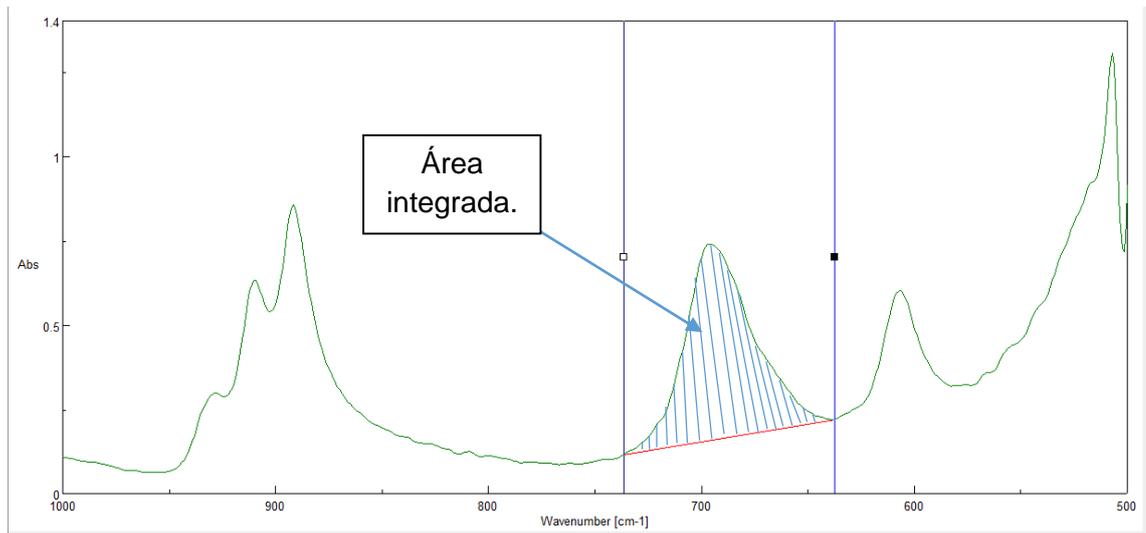


Figura 13 Área do pico integrado.

O que temos da medida do experimento da interação dos elétrons com a amostra são vários espectros como podemos observa na Figura 14, um para cada dose da radiação devido aos elétrons e à medida que é diminuída as áreas dos picos do espectros no infravermelho quando a aumentada a dose sobre a amostra. Se integramos as áreas de um pico em diferentes doses temos então $S(F)$ que é a área da absorbância integrada dos picos

no espectro infravermelho em função da fluência F que é chamada de curva de degradação. Área do pico integrado pode ser visualizado na Figura 13.

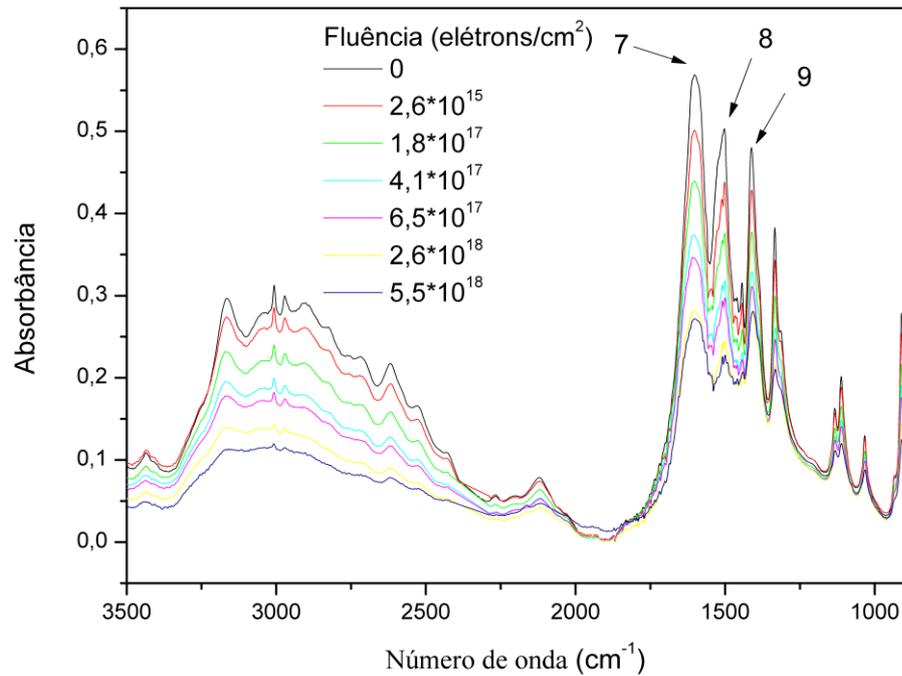


Figura 14 Comparação dos espectros FT-IR da glicina para a fase condensada obtidos com diferentes doses.

A partir da lei de Lambert-Beer podemos ter a relação entre a densidade de coluna $N(F)$ e a área da absorbância integrada $S(F)$:

$$N(F) = \ln_{10}\left(\frac{S(F)}{A_v(F)}\right) \quad \mathbf{8}$$

Para obter o modelo que será utilizado para ajusta os pontos experimentais devemos substituir as equações 6 e 8 em 5, desse maneira teremos a seguinte forma:

$$S(F) = S_0 e^{-\sigma_d^{ap} F} - S_0 \zeta e^{-(\sigma_d^{ap} + \sigma_c) F} \quad \mathbf{9}$$

Onde a função 9, foi o modelo utilizado para ajusta os pontos experimentais e a partir dele que podemos plotar as curvas de degradação tanto para a glicina em fase isolada quanto em fase condensada. No gráfico de área integrada versus fluência, cada ponto do gráfico é a área do pico integrado para uma dada fluência.

3. Procedimento experimental

Neste capítulo serão discutidos os procedimentos de produção da matriz isolada e da fase condensada da glicina. Ainda será apresentada uma descrição sucinta da instrumentação utilizada para o estudo da degradação dos filmes de glicina, visto que um dos nossos objetivos é medir a degradação da glicina por impacto de elétrons.

Como discutido no capítulo anterior, a espectroscopia infravermelho baseia-se na análise da absorção da radiação de diferentes frequências e, com isto, torna-se possível a identificação de grupos funcionais em amostras orgânicas, ou inorgânicas, por meio dos valores de absorção de cada elemento. Além da identificação dos elementos presentes na amostra, sua quantificação também pode ser realizada, uma vez que a intensidade das bandas de absorção é diretamente proporcional à concentração da espécie.

Claramente, os espectros vibracionais de moléculas em fase condensada apresentam uma maior diversidade e quantidade de bandas vibracionais em comparação a espectros de moléculas isoladas, como poder ser visto na Figura 15 . E isto pode gerar uma maior dificuldade na interpretação dos espectros, pois, as bandas de vibrações ficam amplas e sobrepostas, figura 15. Isso acontece porque na fase condensada os constituintes estão suficientemente próximos e interagem simultaneamente com seus vizinhos [16]. Um caminho alternativo para simplificar a interpretação dos espectros vibracionais é a produção de matrizes isoladas dessas moléculas que, ao contrário da fase condensada, estão bem separadas. Esta separação, ou isolamento, resulta numa diminuição da interação entre moléculas vizinhas, e isto implica que, quando temos uma matriz isolada de um composto orgânico, é possível observar as bandas de vibração separadamente.

Cabe explicar que tanto os filmes em fase isolada quanto em fase condensada são fase condensada, porem no presente estudo entenda fase isolada como sendo um filmes monoméricos e os filmes em fase condensada como senda os filmes poliméricos.

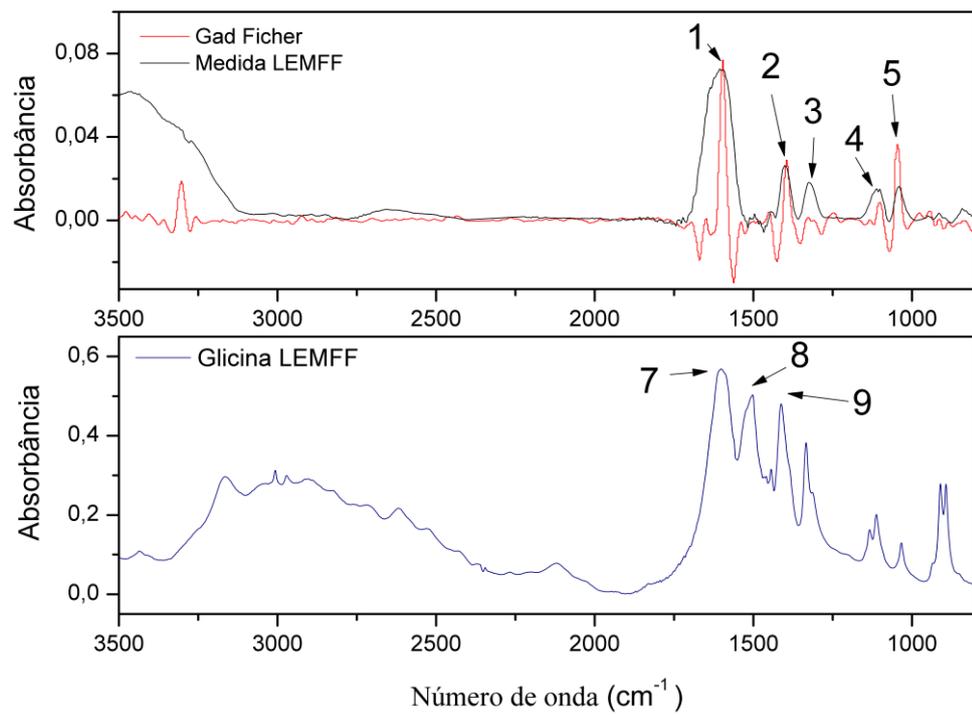


Figura 15 No gráfico superior, temos a comparação dos espectros infravermelhos da matriz isolada produzida no LEMFF e na literatura [6]. Já no inferior temos o espectro infravermelho da glicina em fase condensada.

Neste trabalho, o método de produção dos filmes em fase isolada consiste basicamente na produção das amostras via método DPD [11]. Uma grande vantagem de se utilizar essa técnica é o baixo custo dos materiais utilizados para produção dos filmes em relação a outras técnicas de produção de matrizes isoladas. Por exemplo, para produzir a matriz isolada da molécula uracila [18] utiliza-se a técnica de matriz de argônio, cujo o custo do aparato experimental é muito superior ao que usamos nesse trabalho, pois é necessário sublimar as amostras em vácuo sob um substrato que está resfriado por um criostato de ciclo fechado de hélio, no qual se permite atingir temperaturas da ordem de 6 a 8 K; uma janela de CsI foi usada como substrato para a produção da amostra por sublimação a 450K, que durava em torno de 2 horas. E como resultado foi obtido um espectro de infravermelho com muito menos bandas de vibração quando comparadas às bandas vibracionais encontradas em fase condensada.

A depender das condições físico-químicas das amostras, diferentes técnicas são utilizadas para a preparação destas para análise por meio da espectroscopia no infravermelho [13]. Por exemplo, para obtermos espectros de amostras em fase sólida, podemos usar a técnica de pastilhamento de um substrato transparente à radiação infravermelha (por exemplo, Brometo de Potássio – KBr) junto com a amostra que se pretende analisar. Já a técnica *Mulls* consiste, basicamente, em moer uma pequena quantidade da amostra em fase sólida, depois adicionam-se gotas de óleo *mulling* (*Nujol* ou *Fluorolube mulls*), triturando a mistura minuciosamente. Preferencialmente essa solução é depositada sob uma janela de IR.

Para a produção dos filmes via método DPD, a ideia básica é obter uma solução aquosa saturada, ou com um valor próximo da saturação, de um sal transparente à radiação infravermelho e adicionar uma pequena quantidade, em relação ao sal, da amostra. Em solução, as moléculas ficam bem separadas na forma de monômeros, dímeros e muito poucos polímeros [19]. A razão da quantidade de amostra em relação ao sal deve ser tal que permita obter espectros infravermelho das moléculas isoladas e, ainda, uma relação *senal / ruído* que resulte num espectro em poucos minutos. Essa solução saturada do sal KBr mais a amostra é então pulverizada e depositada num substrato KBr que é transparente a radiação infravermelha.

Como já explicitado, neste trabalho o objetivo é estudar a degradação da glicina, em fase isolada, por impacto de elétrons. O substrato utilizado foi uma pastilha prensada

de KBr. Para fazermos as pastilhas, utilizamos uma prensa manual, Figura 16a, e um conjunto pastilhador, Figura 16b. Para a preparação da solução aquosa, saturada em relação ao KBr e diluída em relação a glicina, utilizamos uma razão de massa igual a 1/800 de glicina em relação ao KBr. Antes de encontrar a relação correta entre KBr e Glicina diversas razões foram tentadas tais como: 1/200, 1/400, 1/1000, 1/2000 e 1/4000, porem na referencia [7] já tinha a razão correta, que foi a utilizada para fazer a solução a ser depositada nas pastilhas de KBr.

No conjunto pastilhador foi colocado uma pequena quantidade de KBr, cerca de 10mg, e esse conjunto foi pressionado por uma prensa manual com a finalidade de obter um disco translúcido com diâmetro de 7 mm. Vale notar que KBr é uma substância higroscópica logo, em um local com umidade muito elevada, é um tanto complicado fazer essa remoção do conjunto pastilhador, pois o KBr fixa nas paredes internas do pastilhador e se não for retirado com muito cuidado, este sai aos pedaços.



(a)



(b)

Figura 16 Prensa manual e pastilhador.

3.1. Produção dos filmes em matriz isolada

Os filmes foram feitos usando uma solução saturada de KBr, que possui um valor de saturação de 67 gramas em 160 ml a 25°C, e a razão de massa molar de glicina e KBr foi de 1/2000. Utilizamos uma baqueta magnética para homogeneizar a solução saturada de KBr com a glicina.

Ainda no processo de produção da matriz isolada, um importante passo é a deposição da solução preparada na pastilha de KBr. A deposição foi realizada utilizando-se um aerógrafo profissional WebKits AB132s, Figura 18, posicionado a 30 mm do substrato [17a] e pressurizado (gás de arraste) por nitrogênio a 0,5 bar como mostra a Figura 17. Durante a deposição, a pastilha de KBr era mantida a 85°C e depois secada a 105 °C por cerca de 2 minutos. O aquecimento e a secagem da pastilha eram mantidos por uma chapa aquecida. Todo esse processo de deposição e secagem foi realizado num ambiente fechado, ligado a uma linha de exaustão por questões de segurança.

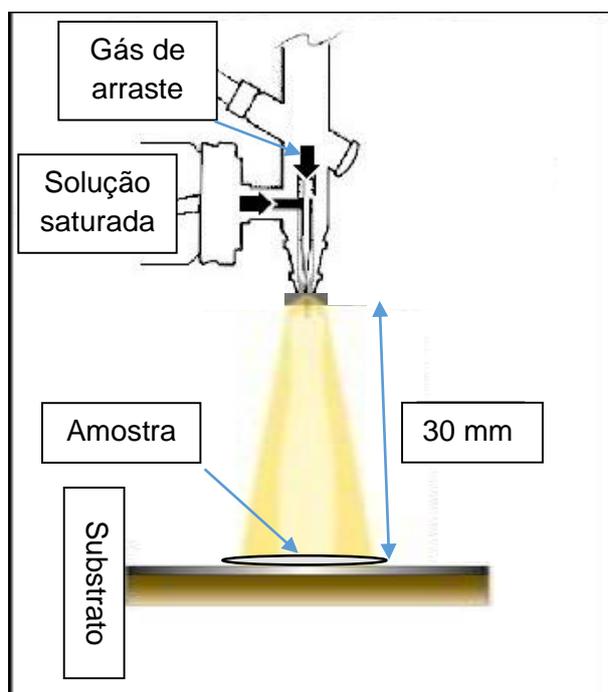


Figura 17 Diagrama de pulverização.

Para produção da solução a ser pulverizada na janela de infravermelho, foram utilizados os seguintes materiais: Água destilada, KBr (Sigma-Aldrich, pureza superior a

99%) e glicina (Sigma-Aldrich, pureza superior a 99%); substâncias usadas sem qualquer purificação.



Figura 18 Aerógrafo profissional WebKits AB132s.

A preparação da solução aquosa foi feita em 10 mL água destilada. Neste volume adicionamos 4,1875 g de KBr e 0,0054 g de glicina. A solução foi homogeneizada a temperatura ambiente.

Para cada filme produzido, utilizamos em torno de 1 a 2 mL de solução. Esse volume foi pulverizado em cerca de 15 ciclos com intervalos de 2 minutos entre cada um (durante o tempo entre cada ciclo a temperatura era aumentada para 105 °C, enquanto que durante a pulverização a temperatura era mantida a 85 °C). Essa quantidade de material foi o suficiente para conseguir o espectro com uma boa intensidade. A Figura 19 mostra a rota de preparação das amostras.

Um ponto muito importante para conseguir o espectro da matriz é ter um conjunto de parâmetros experimentais bem adequados, tais como: concentração da solução, baixa

densidade de amostra em cada pulverização, altura de deposição e pressão do gás de arraste que pode ser visto na Figura 19.

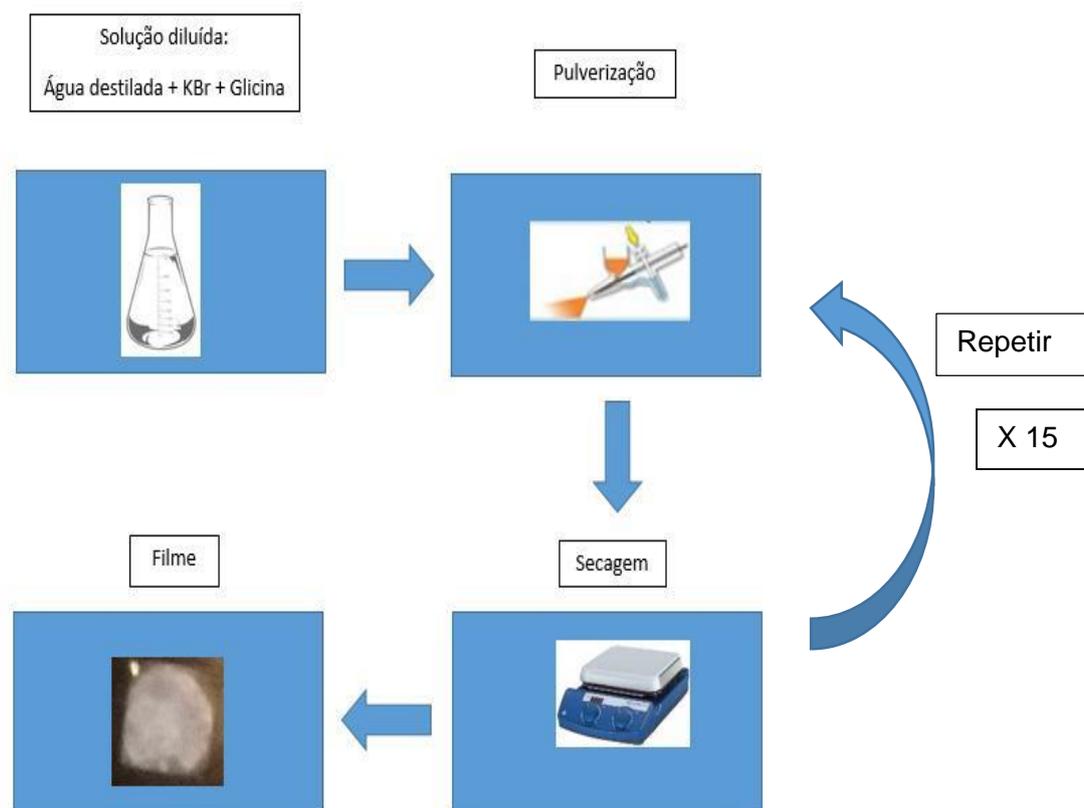


Figura 19 Rota de síntese da preparação das amostras.

Na produção dos filmes um dos grandes problemas é a água, pois suas bandas de vibração se sobrepõem a dois picos característicos da glicina. Uma banda fica sobreposta na região entre 3500 a 3100 cm^{-1} e a outra entre 1750 a 1500 cm^{-1} . A contaminação de água pode vir tanto da absorção de água do ambiente pela pastilha, quanto da não remoção completa da água da solução aquosa.

3.2. Produção dos filmes em fase condensada

Para fazer as amostras da fase condensada da glicina usamos o mesmo aparato experimental mencionado na seção anterior. Porém, utilizamos uma solução saturada de glicina, sendo a solubilidade em água da glicina 25 gramas em 100mL. Além disso, não

utilizamos KBr na solução aquosa; essas mudanças tornam a técnica de fabricação dos filmes em fase condensada ligeiramente diferente do procedimento para a produção dos filmes isolados. Na figura 20 podemos ver a rota de preparação das amostra de glicina em fase condensada. Além da ligeira mudança na técnica que foi a mencionada anteriormente, também alteramos o número de deposições e este passou a ser cerca de 5 ciclos, pois acima de 5 ciclos as intensidades das bandas de absorção geradas pela quantidade de amostra saturava o FT-IR. Os outros parâmetros foram mantidos.

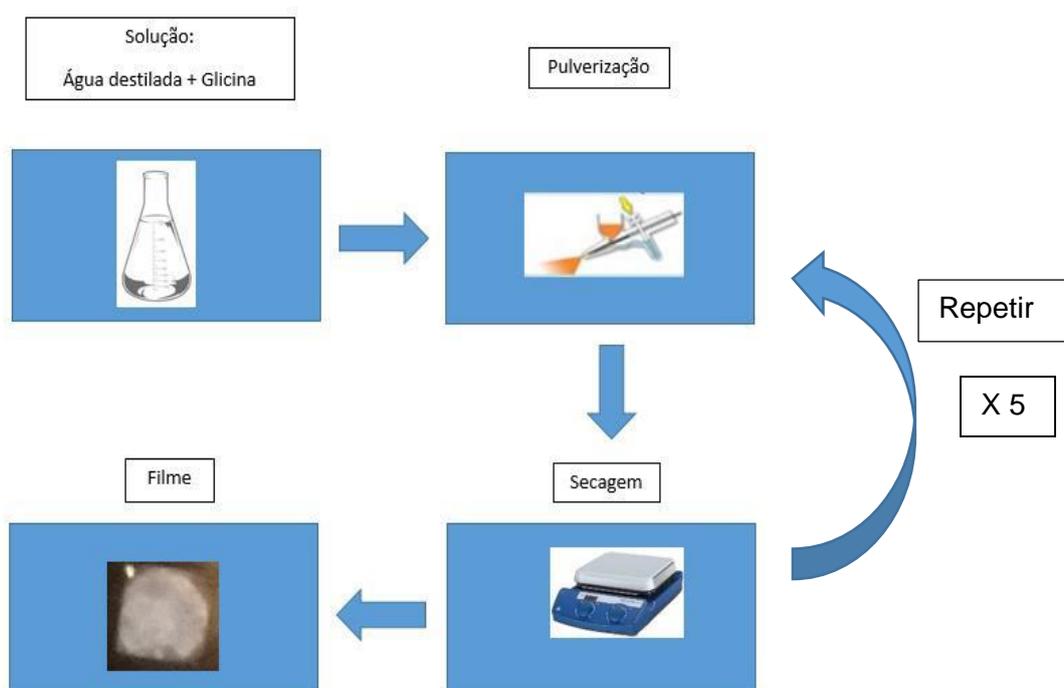


Figura 20 Diagrama de produção da amostra em fase condensada.

O número de deposições foi de aproximadamente 5 pulverizações, porém este número de deposições pode ser ligeiramente variado, pois o mesmo depende do grau de saturação da solução. As condições de altura 30 mm e pressão 0,5 bar foram as mesmas mencionadas na produção da matriz isolada. Como pode ser vista na Figura 21, conseguimos fazer a reprodução do espectro da glicina em fase condensada. O problema da fase condensada é a quantidade de picos e suas sobreposições. Para resolver este problema, fizemos a sua matriz isolada, vide Figura 22, que compara a matriz produzida por Gad Ficher et al [17].

Na Figura 22, podemos observar que o método para produção dos filmes foi obtido de maneira satisfatória, isto pode ser evidenciado quando fazemos a comparação do espectro obtido no LEMFF e o Gad Ficher et al [17], o pico 3 é modo de deformação angular do δCH_2 com 1332 cm^{-1} e apesar de não aparecer o pico 3 no espectro infravermelho do Gad Ficher et al, o mesmo ressalva a existência do pico.

No entanto, não conseguimos fazer a completa remoção da água, como pode ser visualizado na Figura 22. A identificação da matriz isolada é obtida pela ausência de uma estrutura entre 3500 a 2000 cm^{-1} , que diz respeito a fase condensada da glicina.

A correspondência das atribuições das bandas indicadas na Figura 22, são indicadas na Tabela 3 do capítulo 4.

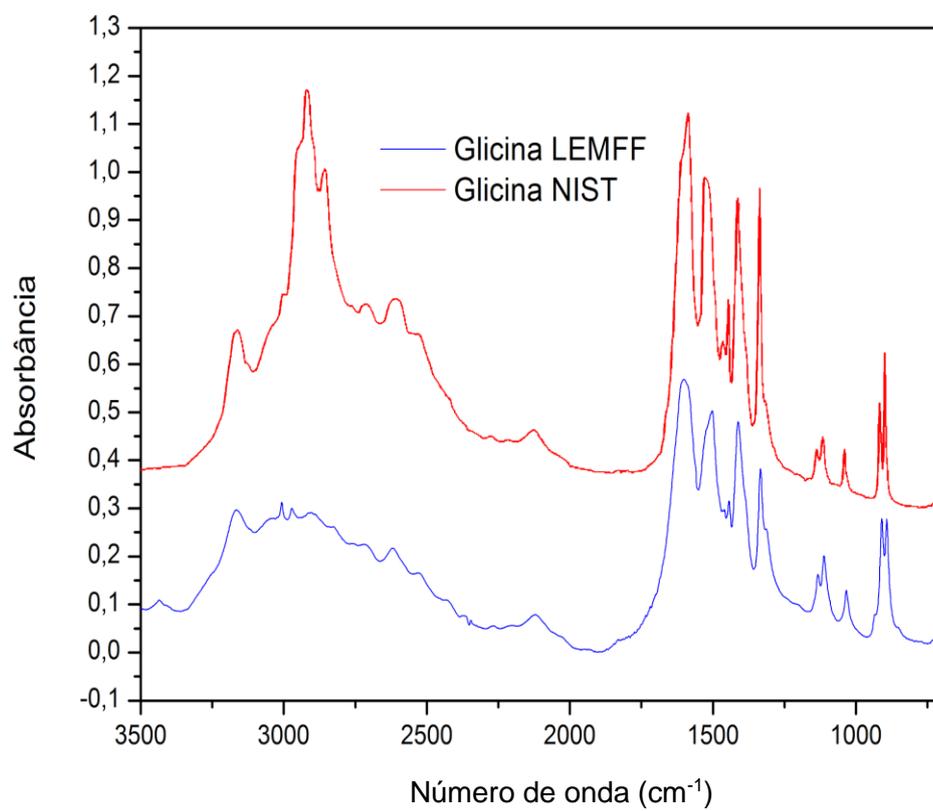


Figura 21 Comparação dos espectros infravermelho produzidos no LEMFF e em [25] da fase condensada.

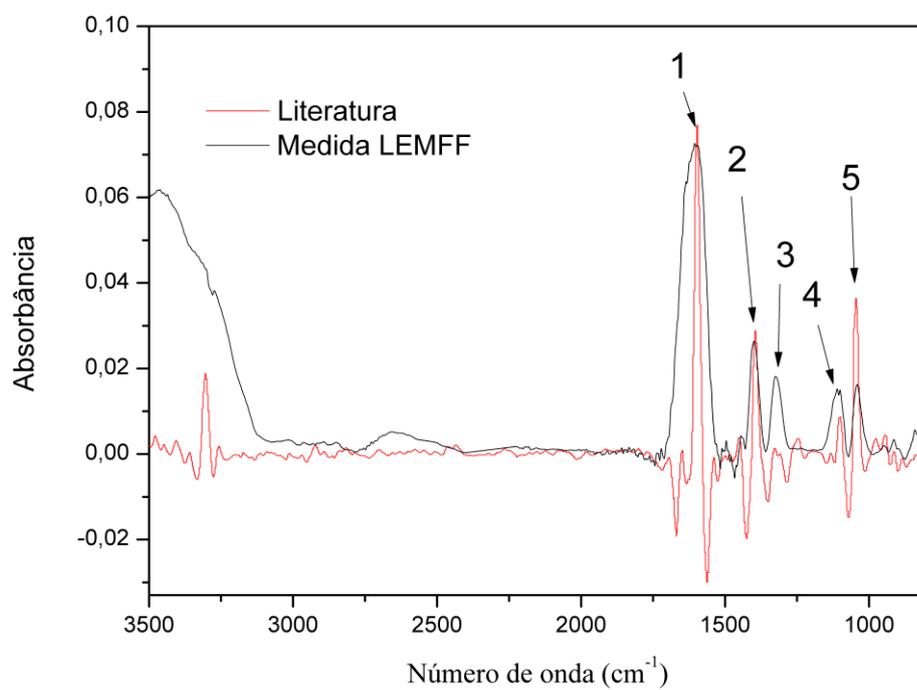


Figura 22 Comparação entre a matriz isolada de glicina produzida no LEMFF e na literatura [17].

3.3. Canhão de elétrons

Para a degradação dos filmes de glicina utilizamos um canhão de elétrons modelo ELG-2 da Kimball Physics, Figura 23. Esse canhão produz elétrons com energia de 1 a 2000 eV, corrente elétrica associada ao feixe de elétrons 1 a 20 μA e pode ser ajustado com um diâmetro de 0,5 a 5 mm quando se trabalha a uma distância de 20 mm da amostra. Acoplado ao canhão de elétrons, temos um copo de Faraday, assim é possível determinar a corrente inicial do feixe e, por sua vez, determinar o número de elétrons emitidos.

O canhão de elétrons ELG-2 e sua fonte de tensão EGPS-1022, Figura 24, são projetados para estudos de dessorção estimulada por elétrons, medida de coeficientes de elétrons secundários, estudos de superfícies, entre outros.



Figura 23 Canhão de elétrons (Kimball Physics, modelo ELG-2).

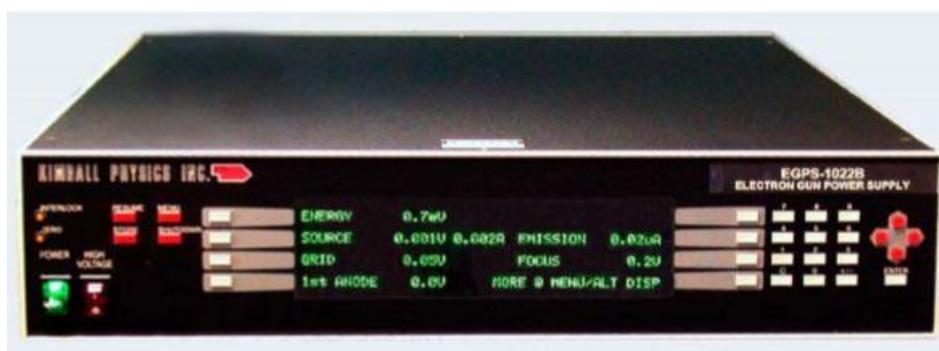


Figura 24 Fonte de tensão (Kimball Physics, modelo EGPS-1022), do canhão de elétrons.

Parâmetros do Canhão	Valores Usados
Energia	1960 eV
Fonte	2,35 V e 1,55 A
Grid	7 V
Primeiro anodo	190 V
Foco	610 V
Deflexão em X	10 V
Deflexão em Y	-32 V

Tabela 1: Parâmetros ajustados no canhão para estudos de degradação no LEMFF.

Em canhões de elétrons, ver Figura 23, os elétrons são produzidos por efeito termiônico induzido pela passagem de uma corrente no filamento que está inserido dentro de um primeiro elemento cilíndrico de aceleração. Uma vez emitidos os elétrons do filamento, estes são acelerados e focalizados no alvo.

Os elementos do EGL-2 que determinam a energia do feixe são dois, o catodo e o anodo duplo. No catodo, aplica-se potencial negativo da ordem de quilovolts. No primeiro anodo é feita a primeira aceleração, com potencial que pode variar de 0 a 200 V. No segundo anodo, é realizado a aceleração final que varia de 0 a 2000 V. Com essa configuração os elétrons conseguem uma energia da ordem de 2 keV.

O sistema de canhão ainda contém uma lente de focalização, que serve para colimar o feixe, o potencial da lente de focalização pode variar de 0 a 2 kV, há também o Grid que varia de -50 a 0 V – o Grid também age como uma lente eletrostática de focalização e assim foi usado para também fazer a focalização do feixe. Antes de sair do canhão, os elétrons ainda passam por um conjunto de lentes eletrostáticas ortogonais que determinam a direção do feixe de elétrons. Essas lentes eletrostáticas servem para modificar a posição do feixe, em nosso canhão os potenciais tanto para a deflexão dos eixos X e Y, cujos os potenciais variam entre -150 e 150 V, tanto para X quanto para Y.

Um copo de Faraday na parte frontal do canhão de elétrons é instalado para fazer a leitura da corrente elétrica do feixe de elétrons, onde é possível ver na Figura 25, o copo de Faraday utilizado. A partir da corrente do feixe, é possível contar o número de elétrons

que incidiam sobre a amostra e com este dado fazer o cálculo da fluência. Em nosso caso, a corrente elétrica medida no copo de Faraday tinha o valor de $18 \mu\text{A}$.

Na Tabela 1 apresentamos os valores dos parâmetros utilizados no LEMFF para fazer a degradação das amostras. Esse conjunto de parâmetros nos serviram de modo que conseguimos a maior energia junto com a menor área de seção reta de feixe em cima da amostra.

Na primeira montagem do aparato experimental para o estudo de degradação o canhão ficou a uma distância de 1000 mm do alvo, esse esquema foi colocado para protegê-lo do possível contatos com a pressão atmosférica, desta maneira o aparato ficou dividido em dois sistemas, separados por uma válvula. Da maneira como estava montado o aparato experimental não conseguimos fazer a degradação da amostra, isso foi percebido depois de passar três dias irradiando a amostra para perceber que com tal distância seria possível fazer a degradação. Então fomos forçados a retirar a válvula que separava os dois sistemas. E para proteger o filamento do canhão do contato com gases atmosféricos, fazíamos a ventilação com gás de nitrogênio e também deixávamos dois dias degasando sub um pressão de 10^{-7} mbar.

Depois da retirada, conseguimos deixar o canhão a uma distância de 250 mm dos alvo. Com o alvo a uma distância 250 mm do saída do canhão e como manual estabelece uma distância apropriada de trabalho entre 1 a 100 mm, tivemos que encontrar os parâmetros adequados para obter a maior energia possível. Então para encontrar um conjunto de parâmetros adequados, foram necessários vários dias de tentativas até achar, além disso tivemos que tirar o medidor de pressão (medidor de catodo frio), pois este tem um campo magnético que perturbava o feixe de elétrons a ponto de não conseguimos observá-lo no porta amostra, então para conseguir fazer o alinhamento do feixe tivemos que abrir mão da medida da pressão. E esse conjunto pode ser observado na Tabela 1. Assim para fazer a degradação, utilizamos a energia de 1960 eV e não 2000 eV como é fornecido pelo manual do fabricante. Na Figura 27 é possível visualizar a área do feixe elétrons em relação a área da pastilha e na Figura 26 o aparato experimental já da forma final em que foram realizadas a degradação das amostras.

Por fim, é importante ressaltar que o canhão de elétrons exige vácuo inicial menor que 10^{-6} mbar, isso porque esse ambiente impede que o filamento absorva umidade na superfície. E também a atenuação do feixe de elétrons pelo gás residual.

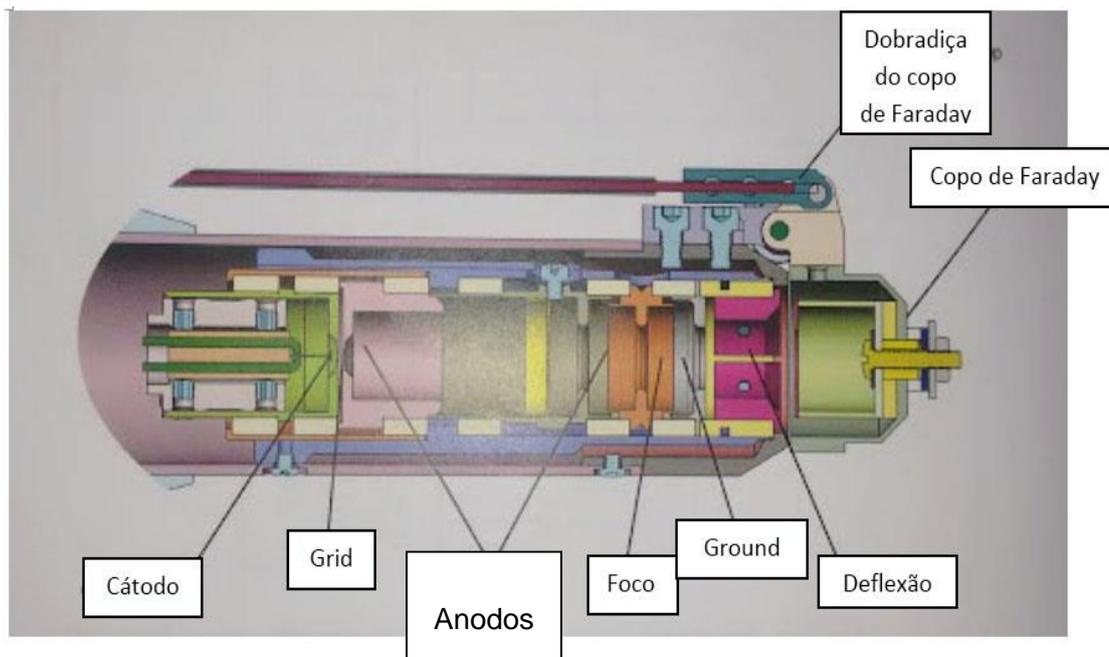


Figura 25 Esquema do canhão de elétrons retirado do manual da Kimball Physics ELG-2.

3.4. Câmara experimental

Quando um determinado volume tem uma densidade de partículas inferior ao que se encontra na atmosfera, à pressão e temperatura normais, denominamos volume em vácuo. Porém, para medir o grau de vácuo usa-se como parâmetro a pressão e não a densidade de partículas. No Sistema Internacional de Unidades (S.I.), a unidade de pressão é o Pascal (Pa), isto é, o Newton por metro quadrado. Na Tabela 2, podem ser vistos os níveis de vácuo assim como sua comparação com o nível do mar. Neste trabalho, utilizaremos a unidade 1 mbar (milibar).

O vácuo tem inúmeras aplicações tanto na indústria quanto nas investigações científicas. São exemplos de aplicações: na indústria de alimentos fazendo parte da desidratação de alimentos e na indústria metalúrgica em fornos para fusão, além de tratamento térmico de ligas de níquel.

Em física quando pretendemos estudar sistemas isolados, tanto quanto possível, utilizamos um sistema evacuado que visa minimizar a interferência do ambiente externo. Deste modo impedimos que os fenômenos estudados não sejam mascarados por outros. De uma forma geral, sistemas em baixa pressão são demandados para a espectrometria

de massas, estudos com feixes moleculares e também em aceleradores de partículas [21], entre outras aplicações.

Os equipamentos usados para criar um ambiente com baixa pressão envolvem câmaras especialmente desenvolvidas, bombas de vácuo e medidores de pressão. No aparato instrumental construído para o estudo da degradação de filmes por impacto de elétrons, temos um sistema de bombeamento composto por uma bomba turbomolecular, velocidade de bombeamento de 250 L/s (para o N₂) e uma bomba mecânica de 10 m³/h. Além disto, o sistema possui um sensor de alto-vácuo do tipo catodo frio. As bombas mecânicas são utilizadas para fazer o vácuo primário. Elas são compressores que extraem os gases do sistema lançando-os na atmosfera. Com esta bomba, é possível chegar até uma pressão de 10⁻³ mbar. Já a bomba turbomolecular baseia-se em transferência de momento linear de um rotor a grande velocidade para as moléculas, que estão situadas entre o rotor e o estator. Com essas bombas é possível atingir um vácuo de até 10⁻⁸ mbar [21].

No LEMFF, estas duas bombas foram colocadas em série e em nosso sistema de impacto de elétrons conseguimos uma pressão de aproximadamente 10⁻⁷ mbar. Com essa pressão garantimos também as condições de operação do canhão de elétrons que exige pressões inferiores a 10⁻⁶ mbar.

Acoplado ao sistema de vácuo temos um canhão de elétrons, Figura 23, que permite trabalhar com um feixe de elétrons numa faixa energia de 0 a 2,0 keV.

Na parte superior da câmara experimental temos um manipulador rotativo que permite colocar a amostra tanto em posição frontal com o feixe de elétrons (posição de degradação) quanto na posição frontal com o feixe de fótons na região do infravermelho (posição de análise no FT-IR). Para a exposição das amostras aos elétrons utilizamos um porta amostras como indicado na Figura 27. A área de cada quadrado é ~36 mm² e a pastilha de KBr tem 38,5 mm². As Figuras 26 e 27 mostram a estrutura utilizada para a realização dos experimentos de degradação dos filmes de glicina e o porta amostra.

Comparação das pressões com várias grandezas físicas
(valores aproximados)

Pressões (mbar)	Zonas de pressão	Livre percurso médio (ar à temperatura ambiente)	N.º de molé- culas por cm ³	N.º de colisões por seg. com 1 cm ² de parede	Altitudes em rela- ção à Terra com condições equivalentes (Km)
		λ (cm)	n	$\frac{1}{4} n \bar{v}$	
10 ³	Pressão atmosférica	7 × 10 ⁻⁶	2 × 10 ¹⁹	3 × 10 ²³	nível do mar
10 ²	Vácuo				
10					
1		7 × 10 ⁻³	2 × 10 ¹⁶	3 × 10 ²⁰	45
10 ⁻¹	Vácuo primário				
10 ⁻²		7	2 × 10 ¹³	3 × 10 ¹⁷	90
10 ⁻³					
10 ⁻⁴	Alto Vácuo				
10 ⁻⁵		7 × 10 ³	2 × 10 ¹⁰	3 × 10 ¹⁴	160
10 ⁻⁶	Vácuo muito				
10 ⁻⁷					
10 ⁻⁸	alto	7 × 10 ⁶	2 × 10 ⁷	3 × 10 ¹¹	450
10 ⁻⁹	Ultra- -alto				
10 ⁻¹⁰	vácuo	7 × 10 ⁹	2 × 10 ⁴	3 × 10 ⁸	1000
10 ⁻¹¹					
10 ⁻¹²					
10 ⁻¹³					
10 ⁻¹⁴					
10 ⁻¹⁵		7 × 10 ¹² (200 anos-luz)	20	3 × 10 ⁵	

Tabela 2 Regiões de vácuo, retirada da referência [21].

Após cada irradiação da amostra pelos elétrons, usamos o espectrômetro FT-IR (Jasco 4100 com faixa de 4000 a 400 cm⁻¹) para fazer a análise dos filmes.

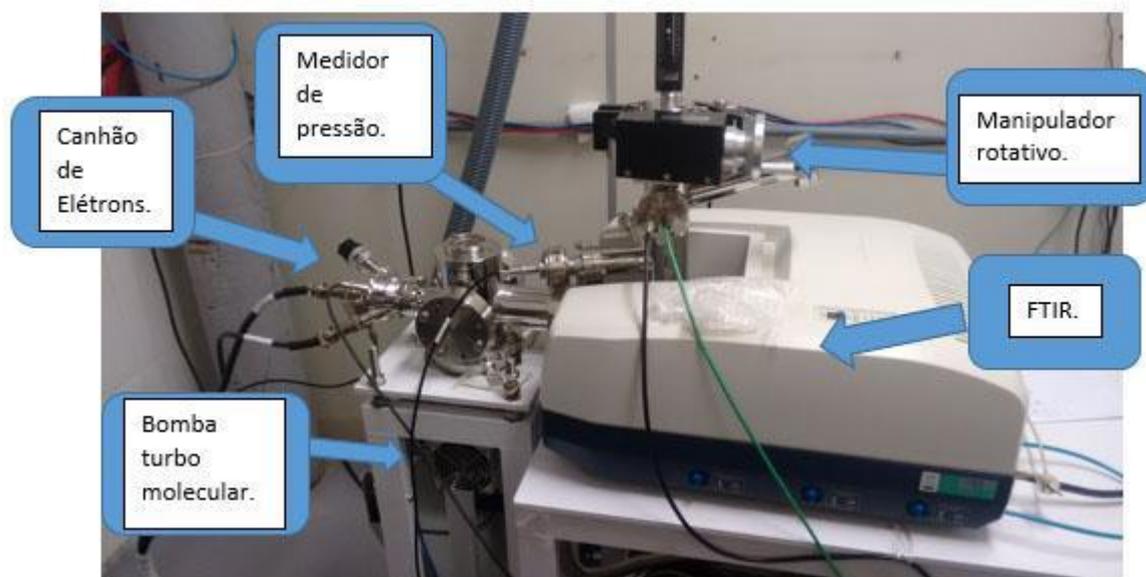


Figura 26 Sistema experimental para estudos de degradação por elétrons do LEMFF.



Figura 27 Porta amostra usado para fazer a degradação.

4. Resultados e Análise dos Dados

No capítulo anterior discutimos tanto a produção das amostras de glicina em fase isolada quanto em fase condensada, além do canhão usada para produzir o feixe de elétrons. Neste capítulo, serão discutidos os resultados obtidos no trabalho experimental de degradação de glicina nas duas fases estudadas, apresentando os resultados obtidos quando fizemos interagir um feixe de elétrons com a matriz isolada e a fase condensada de glicina, e desta maneira evidenciamos quais as seções de choque medidas e quais os impactos gerados devido à essa interação.

Uma vez produzidas as amostras, estas foram irradiadas por um feixe de elétrons com energia de 1960 eV e corrente elétrica do feixe 18 μA , tanto as amostras em fase isolada quanto em fase condensada. Para os espectros a diferentes doses da radiação por elétrons utilizamos um espectrômetro FT-IR que estava acoplado ao nosso aparato experimental, ver Figura 26, ambos descritos no capítulo 3.

Os espectros foram obtidos na faixa de 2000 a 1000 cm^{-1} para as amostras em fase isolada e 3500 a 900 cm^{-1} para fase condensada, com uma resolução de 4 cm^{-1} . O substrato usado nesse experimento foi o KBr. Este substrato é transparente a radiação no infravermelho na faixa de número de onda estudada. As amostras foram expostas a diferentes doses de elétrons, possibilitando, assim, comparar como os espectros infravermelho se alteram em função da fluência (número de projéteis por unidade de área), a qual variou de 0 a 10^{18} elétrons. cm^{-2} .

O feixe de infravermelho do FT-IR e o feixe de elétrons interceptam a amostra perpendicularmente entre si. Os espectros de absorção de infravermelho foram obtidos pela rotação de 90° do porta-amostras após cada dosagem de elétrons. As medições foram feitas em temperatura ambiente. Um diagrama esquemático do experimento pode ser visto na Figura 28.

Nesses espectros de infravermelho da matriz isolada da glicina, em função da fluência, são apresentados na Figura 29. Os espectros claramente observamos que a intensidade, que pode ser analisada em função da área de cada banda, diminui gradativamente à medida que aumentamos a dosagem. A atribuição das bandas é descrita

na Tabela 3. A estrutura em torno de 3000 cm^{-1} corresponde à água do conjunto pastilha + amostra que não foi completamente retirada do processo de produção da matriz isolada.

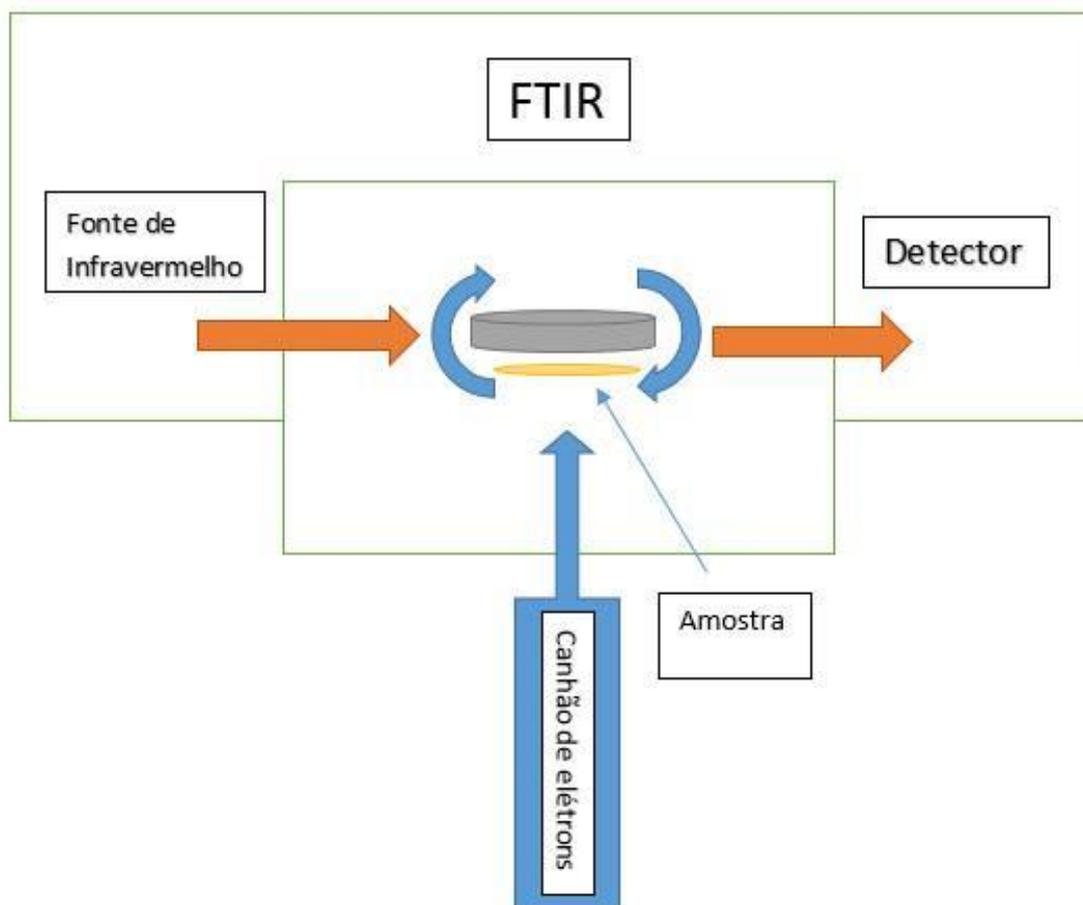


Figura 28 Diagrama experimental do experimento de degradação de filmes por impacto de elétrons do LEMFF.

Já na Figura 30, temos uma comparação dos espectros infravermelho para a fase condensada da glicina. Nessa figura também observamos a diminuição da área de cada banda em função do aumento da fluência. As estruturas em torno de 3000 cm^{-1} são características das bandas associadas à glicina em fase condensada e também à água presente na amostra. A atribuição de algumas das bandas também é descrita na tabela 3. Como apresentado na seção 03 do capítulo 02, temos que integrar as áreas de cada banda no espectro infravermelho em função da fluência para obtermos as seções de choque de compactação e de destruição aparente. A área da banda do espectro de vibração nos fornece uma indicação da concentração de moléculas de glicina na pastilha sob análise – essa relação é feita por meio de uma equação de reação química como foi discutido no

Capítulo 2. Por meio do cálculo dessas áreas podemos ter indicativos sobre o que está acontecendo a nível microscópico na amostra. Assim, a medida das seções de choque são possíveis devido ao cálculo da área das bandas do espectro infravermelho.

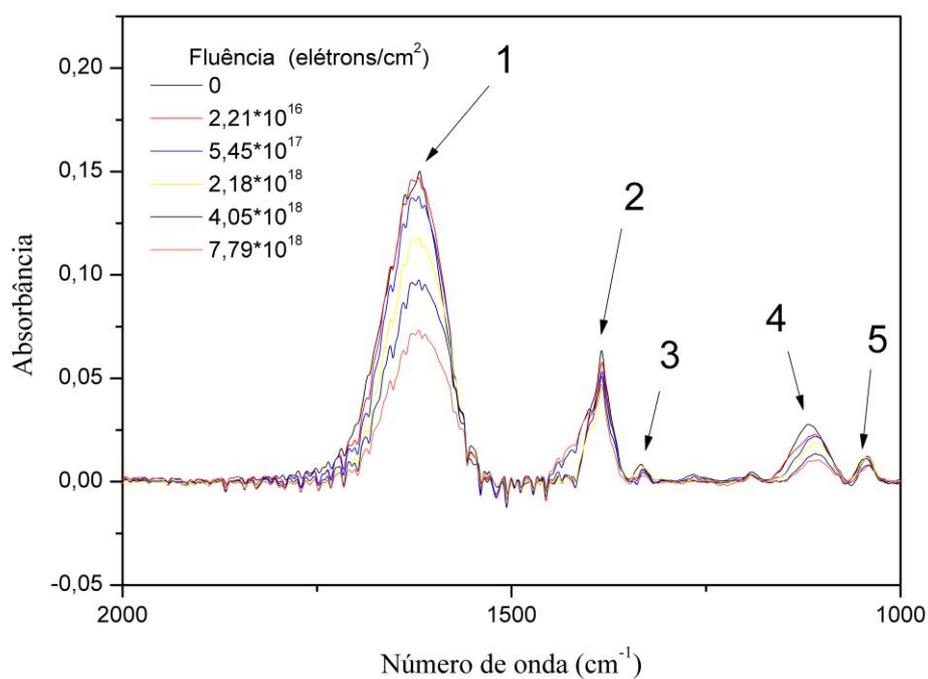


Figura 29 Comparação dos espectros FT-IR da glicina em fase isolada obtidos com diferentes fluências.

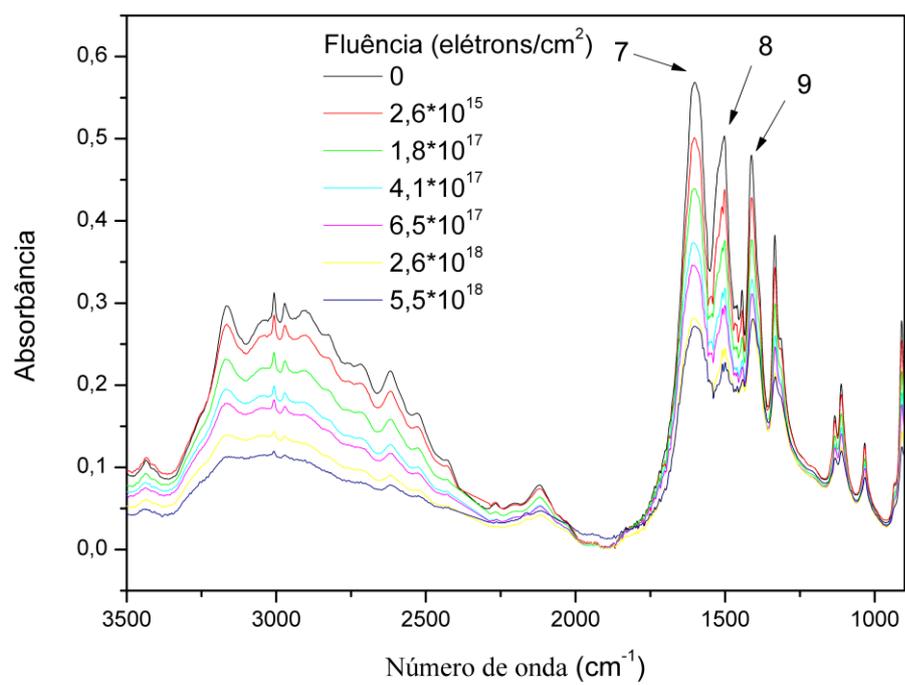


Figura 30 Comparação dos espectros FT-IR da glicina para a fase condensada obtidos com diferentes fluências.

Atribuição	Número de onda cm ²	Modos	Tipo
1	1595	$\nu_a CO_2^-$	Matriz isolada
2	1395	$\nu_s CO_2^-$	Matriz isolada
3	1332	δCH_2	Matriz isolada
4	1102	δNH_3^+	Matriz isolada
5	1046	$\nu CN +$	Matriz isolada
7	1612	$\nu_a CO_2^-$	Condensada
8	1520	δNH_3^+	Condensada
9	1413	$\nu_s CO_2^-$	Condensada

Tabela 3 Atribuição dos picos com seus respectivos números de onda e modos de vibração [17].

Para fazer o tratamento de dados, devemos estar cientes dos efeitos que ocorrem em cada região dos gráficos de degradação. Tem-se que em cada região existe uma forma de avaliar onde certos fenômenos são mais importantes. Na primeira região acontece a compactação do filme, é a região marcada com o retângulo vermelho no gráfico e seu valor é indicado pela seção de choque de compactação σ_c . Na segunda região marcada com o retângulo azul, ocorrem efeitos físico-químicos que são representados pela seção de choque de destruição aparente σ_d^{ap} . Essas duas regiões podem ser observada na Figura 31.

O efeito do *sputtering* ocorre em todo processo de degradação, pois sempre teremos dessorção em todo o processo de interação da amostra com os elétrons. Por esse motivo que fizemos um ajuste que leva em conta o efeito de *sputtering*.

A seção de choque de compactação, está relacionado com o rearranjo da estrutura molécula da amostra, pois uma mudança na estrutura molecular altera a absorção ótica da amostra. Esse fenômeno de rearranjo da estrutura é uma das principais razões para a diminuição da área da absorbância integrada. Um outro fenômeno muito importante é o *sputtering* que está relacionado com dessorção. Ele é também um dos responsáveis pela redução da área da absorbância integrada. Nos experimentos feitos neste trabalho não foi possível observar o *sputtering* de maneira pronunciada, pois isto fica mais evidenciado quando o volume da amostra se torna muito pequeno e a perda superficial fica mais importante. Uma visão mais detalhada desse modelo pode ser vista nas referências [23 e 24].

Neste trabalho estamos fazendo um tratamentos de dados análogo aos realizados para estudos de impacto e íons pesados sobre gelos astrofísicos. O modelo utilizado para calcular de seções de choque das amostras, em fase condensada e em fase isolada, funcionam de maneira satisfatória. Essa analogia pode ser confirmada quando comparamos os ajustes realizados em nossos pontos experimentais com os trabalhos feitos utilizando gelos astrofísico [22, 23, 24].

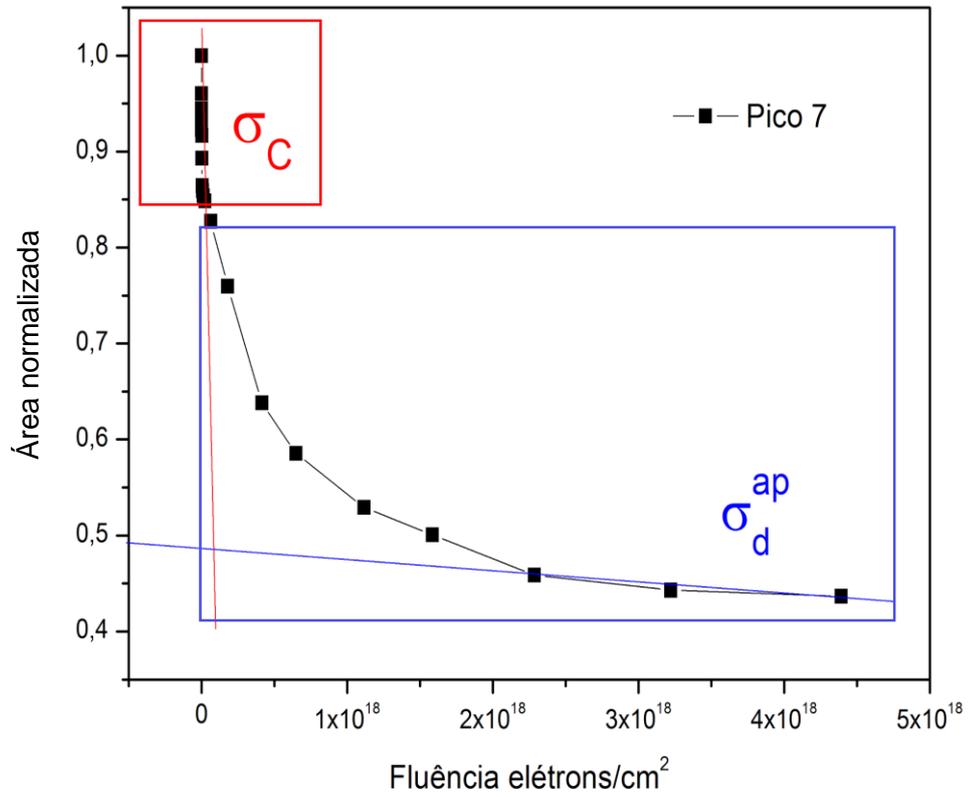


Figura 31 Gráfico da curva de degradação exibindo as seções de choque de compactação e de destruição aparente.

4.1. Degradação dos filmes da glicina isolada

A glicina é um aminoácido presente no código genético, sendo um dos principais blocos das proteínas que estão presentes nos seres vivos, além de ter sido medida fora da terra em cometas. Como queremos saber as condições da evolução de moléculas complexas no espaço e sabendo que essas ficam sob ação de diversos tipos de partículas é interessante entender como é a sobrevivência deste aminoácido em condições espaciais.

Para se ter uma ideia dos efeitos ocorridos nesse ambiente sob ação dos ventos solares e raios cósmicos, fizemos a interação de elétrons rápidos com os filmes de glicina em fase isolada e fase condensada. Isso porque os espectros da glicina em fase isolada são mais facilmente tratados, pois, na hora de fazer os cálculos da absorvância integrada, temos picos isolados.

Vamos avaliar como alguns picos, que estão associadas à glicina em fase isolada são afetadas devido à interação com elétrons, por meio da análise espectral, que em geral apresentam uma diminuição da sua área devido à exposição aos elétrons (espectros infravermelho nas Figuras 29 e 30). Como resultado, obtemos as seções de choque de destruição aparente e compactação. Somente conseguimos encontrar um valor para a seção de choque de destruição aparente, pois não conseguimos ter o valor da seção de choque de destruição separadamente do valor de *sputtering*. Os resultados dos ajustes são apresentadas na Tabela 2, e as curvas de degradação da matriz isolada são apresentados na figuras 32 e 33, pois os valores para a seção de choque de compactação para o tratamento de dados dos picos 2 e 4 são muito próximos ver Figura 32. Já para seção de choque de destruição aparentes os valores tem a mesma ordem de grandeza, o que indica que a degradação de diferentes picos ocorrem de maneira semelhante como é mostrado na Tabela 4.

O pico 01, é uma mistura da banda 1630 cm^{-1} da água com a banda 1595 cm^{-1} da glicina. A Figura 33 apresenta o tratamento de dados dos picos 1, 3 e 5. Como pode ser verificado, as curvas não apresentam o comportamento esperado de degradação. Do pico 1 temos a mistura de uma banda da glicina com outra da água e isto poderia explicar o comportamento não esperado. O pico 3, por sua vez, tem a menor intensidade das bandas da glicina em fase isolada e isto pode ter gerado problemas no cálculo da área de absorvância. O pico 5 eventualmente apresenta o mesmo problema do pico 3.

As curvas de compactação (reta vermelha) e destruição aparente (reta azul) também são apresentadas na curva de degradação do pico 4, Figura 32. A queda mais rápida representa a compactação do filme e a queda mais suave representa a seção de choque de destruição aparente.

Outros experimentos devem ser realizados para sanar as dúvidas em torno destas três bandas. Para o pico 1, precisamos melhorar o procedimento de produção das matrizes isoladas de tal forma a retiramos completamente a presença de água nas amostras; já nos picos 3 e 5 uma primeira tentativa é aumentar a relação sinal/ruído e checar se as curvas de degradação resultam no comportamento esperado.

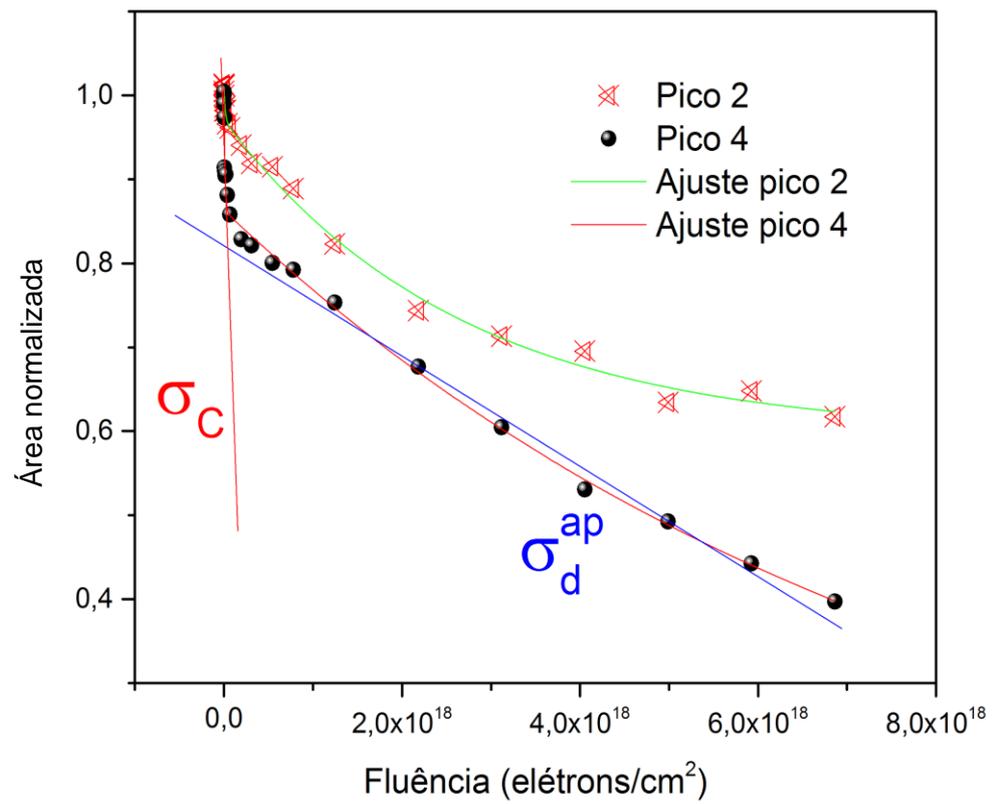


Figura 32 Comparação entre as seções de choque de compactação e destruição aparentes representadas pelas retas vermelha e azul, respectivamente, dos picos 2 e 4 da glicina em fase isolada.

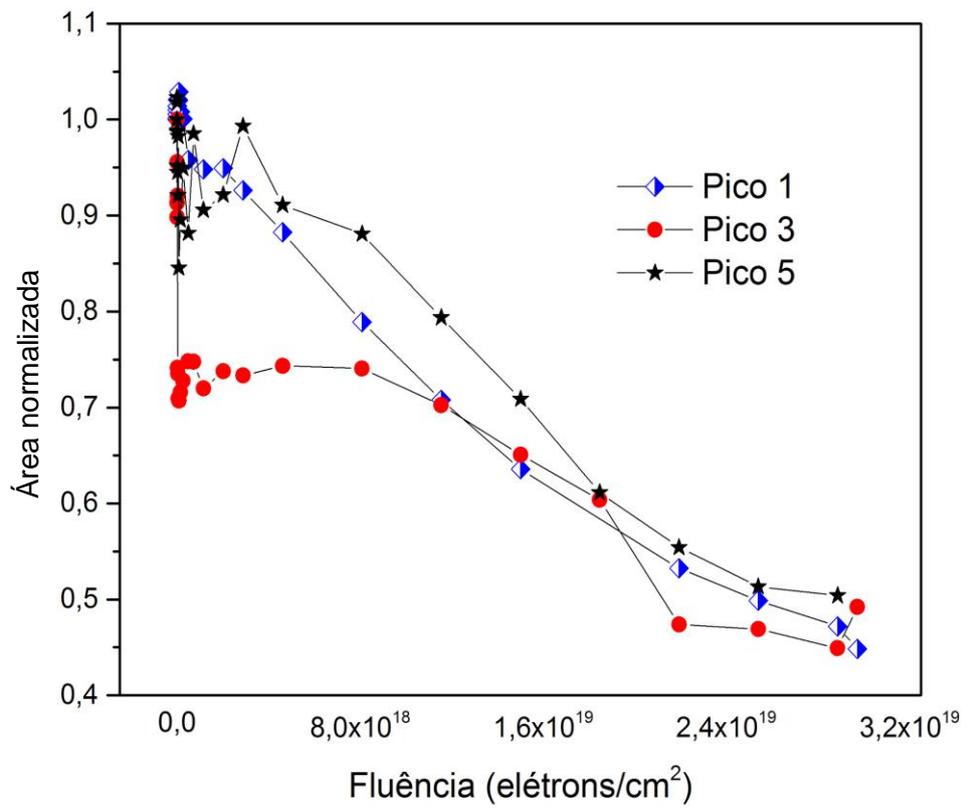


Figura 33 Comparação entres os três picos com comportamento distinto.

4.2. Degradação dos filmes da glicina condensada

No caso da degradação da glicina em fase condensada, fizemos a degradação com os mesmo valores usados para fazer a degradação da fase isolada. Os resultados dos ajustes das bandas selecionadas são exibidos na Tabela 4.

Depois de obtermos espectros FT-IR da glicina em fase condensada degradada em diferentes fluências, fizemos um estudo mais detalhado dos picos 7, 8 e 9. Essa análise tem a intenção de mostrar qual a diferença entre os cálculos da seção de choques obtidos via fase isolada em relação às obtidas em fase condensada, além de verificar quais destes picos são mais afetados devido à interação dos elétrons com a glicina, tanto na fase isolada quanto na fase condensada.

Na Figura 34 temos a comparação entre os três picos tratados, como podemos ver para diferentes picos temos quase as mesmas seções de choque de destruição aparente e seção de choque de compactação.

Comparando as seções de choque dos picos da matriz isolada em relação aos picos da fase condensada, percebemos que os picos da fase condensada tem uma seção de choque maior de uma ordem de grandeza, tanto para compactação quanto para destruição aparente. O motivo que pode está fazendo essa diferença ocorrer, é um fato de na fase isolada termos o KBr protegendo a glicina, pois é o ponto entre as duas fases que temos certeza, por conta disso, o motivo de ser mais fácil degradar a glicina em fase condensada em relação a fase isolada. *Pilling et al.* [27] faz uma compilação das seções de choque da glicina em função do estado das amostras e com diferentes tipos de radiação, além dos mais variados valores de energia e doses da radiação. Desta maneira nossos resultados corroboram sua comparação e complementam, pois no trabalho o autor não reporta à interação com elétrons. Claramente a vizinhança de cada molécula desempenha um importante papel no efeito de degradação.

Agente ionizante	Pico	$\sigma_c (cm^2)$	$\sigma_d^{ap} (cm^2)$	So	R ²
Elétrons 1960eV	2	$(1,5 \pm 0,9) \times 10^{-16}$	$(2,6 \pm 0,3) \times 10^{-18}$	$0,0394 \pm 0,009$	0,99326
	4	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-16}$	$(8 \pm 1) \times 10^{-18}$	$0,14 \pm 0,01$	0,99507
	7	$(2,1 \pm 0,5) \times 10^{-15}$	$(6,1 \pm 0,4) \times 10^{-17}$	$0,101 \pm 0,009$	0,99494
	8	$(1,8 \pm 0,3) \times 10^{-15}$	$(4,6 \pm 0,4) \times 10^{-17}$	$0,26 \pm 0,02$	0,99515
	9	$(1,5 \pm 0,3) \times 10^{-15}$	$(6,9 \pm 0,9) \times 10^{-17}$	$0,135 \pm 0,009$	0,98644

Tabela 4 Comparação da seções de choque da glicina em fase isolada (picos 2 e 4) e em fase condensada (pico 7, 8 e 9).

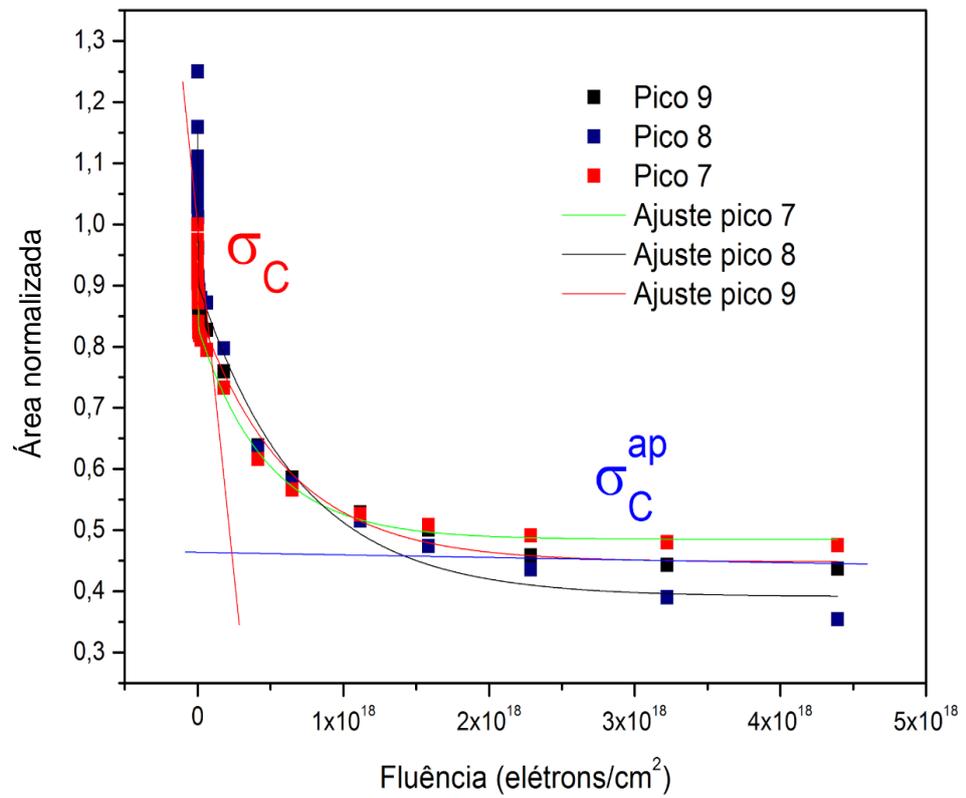


Figura 34 Comparação das seções de choque de compactação a de destruição dos picos 7, 8 e 9 da glicina em fase condensada, Além dos efeitos de compactação e destruição representados pelas retas em vermelho e azul.

5. Conclusões e Perspectivas

Nesta capítulo, discutirei os principais conclusões ligadas à produção da matriz isolada de glicina, além do cálculo das seções de choque de compactação e destruição aparente.

Um caminho para o estudo da interação de elétrons com moléculas complexas com interesse biológico, tanto em fase isolada, quanto em fase condensada é a produção de filmes para tal. O tratamento de dados dos filmes degradados na fase isolada se mostra mais simples em comparação à fase condensada, devido ao reduzido número de bandas de vibração, além de as bandas serem bem separadas. Também desenvolvemos uma rotina para a produção dos filmes na forma isolada da glicina, utilizando a técnica de *Dissolução, Pulverização e Deposição* (DPD) e para a forma condensada também da glicina pela técnica DPD modificada. Assim, uma primeira conclusão que podemos relatar é a viabilidade de se fazer filmes de moléculas isoladas e estes possibilitam uma análise bem mais simples das bandas vibracionais se comparadas à fase condensada.

Na produção dos filmes de matriz isolada, destacamos:

- Uso de aerógrafo como ferramenta para a produção dos filmes tanto na fase condensada quanto na fase isolada;
- Altura do aerógrafo em relação ao substrato foi de 30 mm;
- a relação entre as massas molares de glicina e KBr foi de 1 para 2000;
- Diâmetro do bico de saída do aerógrafo deve ser a menor possível, pois a quantidade de composto que sai do aerógrafo influencia a deformidade e rugosidade do filme;
- Pulverização em várias etapas reduzem a tempo de secagem entre cada pulverização e diminuem a umidade absorvida pelos filmes, por isso que utilizamos em torno de 15 deposições bem finas;
- A técnica DPD é uma técnica de baixo custo e produz amostras com excelente qualidade, permitindo assim monitorar processos de degradação de compostos orgânicos por impacto de elétrons, em fase isolada.

Uma outra análise que podemos destacar no trabalho foi o estudo da degradação de alguns dos grupos funcionais que compõem a glicina nas fases isolada e condensada, evidenciando que os filmes estudados sofrem degradação por impacto de elétrons. No processo de degradação, ainda ocorre a compactação dos filmes e também *sputtering*.

Mais detalhadamente, observamos que a degradação de alguns picos da glicina, na fase isolada, possuem valores próximos da seção de choque de destruição aparente quando comparamos os valores obtidos entre os dois picos analisados. O mesmo ocorre entre os picos na fase condensada, quando se compara os valores da seção de choque de destruição aparente entre si, porém quando comparamos entre as diferentes fases, condensada X isolada, percebemos que há uma diferença entre os valores de seção de choque de destruição aparente. Esses resultados podem ser vistos nas Figuras do Capítulo 4.

Podemos comentar que entre os vários problemas que tivemos na produção da matriz isolada de glicina foi a contaminação com a água. Um caminho que pode resolver este problema seria fazer a matriz por sublimação numa câmara em vácuo. Depois de produção das amostras por sublimação, o passo seguinte seria repetir a degradação por elétrons e verificar se há uma melhora significativa em comparação aos resultados já obtidos com a contaminação da água.

Na análise de algumas das bandas da fase isolada não encontramos o comportamento de degradação esperado. Uma eventual explicação seria a baixa relação sinal/ruído destas bandas.

O cálculo do tempo de meia vida também é uma quantidade interessante, pois, ela nos diz qual o período de sobrevivência da glicina em condições astrofísicas. Assim, na sequência do trabalho este cálculo será um dos objetivos.

Uma outra grandeza que pode ser calculada é associada ao *sputtering* que ocorre no processo da irradiação com os elétrons. Para isso devemos fazer o cálculo da espessura do filmes.

6. Referências

- [1] O. S. Kleber, et al, O Meio Interestelar, 2016. Disponível em em:< <http://astro.if.ufrgs.br/ism/ism.htm> > Acesso em: 30 de outubro de 2016.
- [1a] ESO/R. Chini, O Very Large Telescope do ESO espreita para o interior de uma nebulosa distante, 2016. Disponível em:< <http://www.eso.org/public/brazil/images/potw1044a/?lang>> Acesso em: 20 de novembro de 2016.
- [2] S. O. Kepler, Saraiva M. F. O, Astronomia e astrofísica, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 597 a 600p, 2014.
- [3] S. Kwok, et al, Complex organics in space from Solar System to distant galaxies, *Astron Astrophys, Rev* (2016) 24: 8. DOI:10.1007/s00159-016-0093-y
- [4] S. Kwok, et al, Mixed aromatic–aliphatic organic nanoparticles as carriers of unidentified infrared emission features, *Nature* 479, 80–83, 2011.
- [5] *I. Physikalisches Institut, Molecules in Space*, 2016. Disponível em:< <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules> > Acesso em: 20 de setembro 2016.
- [6] S. Kwok, Complex organics in space from Solar System to distant galaxies, 2016. Disponível em:< <http://link.springer.com/article/10.1007/s00159-016-0093-y> > Acesso em: 15 de maio de 2016.
- [7] J.E. Elsila, D.P. Glavin, J.P. Dworkin, Cometary glycine detected in samples returned by Stardust, *Meteorit Planet Sci* 44:1323–1330, 2009.
- [8] J.E. Elsila, et al, The origin of amino acids in lunar regolith samples, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 172, 357–369, 2016.
- [9] G. C. Almeida, Impacto de fótons em moléculas orgânicas oxigenadas: Relevância para os modelos astronômicos. Tese de doutorado - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- [10] J. M. T. A. Ramos, Estudo de espectroscopia vibracional de complexos de Ni(II) com os aminoácidos serina, glicina e ácido guanidinoacético, Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 35p, 2006.

[11] G. Fischer, et al, New infrared spectra and the tautomeric studies of purine and α L-alanine with an innovative sampling technique, *Spectrochimica Acta Part A* 55, 2329–2342, 1999.

[12] E. J. Fiorini, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Medidas para Caracterização e Análise de Materiais*, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

[12a] Zainudinyahya, Steve dye onsite oil analysis with astm compliant ftir instruments, 2013, disponível em: <<http://pt.slideshare.net/zainudinyahya/steve-dye-onsite-oil-analysis-with-astm-compliant-ftir-instruments>> Acesso em: 15 de dezembro de 2016.

[13] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, 21p, 2004.

[13a] Wikipédia, a enciclopédia livre, Espectroscopia de infravermelho, 2015, disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_infravermelho> Acesso em: 15 de dezembro de 2016.

[14] O. L. Alves, *Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier: Feliz combinação de velhos conhecimentos de óptica, matemática e informática, Métodos processos e técnica*, Instituto de Química – UNICAMP, 2000.

[14a] T. W. Solomons, et al, *Química orgânica volume 1*, 10 Ed, Editora LTC, Rio de Janeiro, Brasil, 85p, 2012.

[15] F. Krumeich, *Properties of Electrons, their Interactions with Matter and Applications in Electron Microscopy*, 2016. Disponível em: <<http://www.microscopy.ethz.ch/downloads/Interactions.pdf>> Acesso em: 23 de junho de 2016.

[15a] V. M. Luiz Antonio, *Dessorção estimulada por elétrons mediante a utilização da técnica de tempo-de-voo de polímeros*, Dissertação de mestrado – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

[15b] C. A. Costa, *Análise por espectroscopia no infravermelho da radiólise da valina por íons com energia de MeV*, Dissertação de mestrado – Departamento do Centro Técnico Científico. PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2016.

- [16] Física da matéria condensada, A FÍSICA NO BRASIL NA PRÓXIMA DÉCADA, 1, São Paulo, Sociedade Brasileira de Física, Instituto de Física da USP, 1990.
- [17] G. Fischer, et al. The FT-IR spectra of glycine and glycyglycine zwitterions isolated in alkali halide matrices, *Chemical Physics*, 313, 39-49, 2005.
- [17a] X. Cao, et al, The infrared and molecular structure of zwitterionic L- β -phenylalanine, *J. Mol. Struct.* 500, 153-163, 2000.
- [18] A. Les, et al, The infrared spectra of matrix isolated uracil and thymine: an assignment based on new theoretical calculations. *Spectrochimica Acta* 48A, 1385-1395, 1992.
- [19] M. Maltese, et al, Infrared levels of monomeric uracil in cryogenic matrices, *J. Mol. Struct.* 116, 49-65, 1984.
- [20] S. Pilling, Fotoionização e Fotodissociação de Ácidos e Álcoois em Regiões de Formação Estelar. Tese de doutorado - Instituto de Química, Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- [21] M. C. Augusto, Tecnologia de vácuo. 1. ed. serviços gráficos da Universidade Nova Lisboa, Portugal, 1980.
- [22] G. C. Almeida, et al. Cosmic Ray Impact on N₂O astrophysical ice analogs: Implications to Nitrogen Interstellar Chemistry and trans-Neptunian Objects. (a ser submetido)
- [23] C. F. Mejía, et al. Compaction of porous ices rich in water by swift heavy ions. *Icarus*. 250, 222–229, 2015.
- [24] C. F. Mejía, Estudo dos efeitos produzidos no metano sólido por feixes de íons pesados e rápidos. Tese de doutorado, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2013.
- [25] NIST, Glycine, 2016. Disponível em:< <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C56406&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC>> Acesso em: 12 de agosto de 2016.

- [26] S. Pilling, et al. Photostability of gas and solid-phase biomolecules within dense molecular clouds due to soft X-rays. *Mon Not R Astron Soc* 411:2214–2222, 2011.
- [27] S. Pilling, et al. The Influence of Crystallinity Degree on the Glycine Decomposition Induced by 1 MeV Proton Bombardment in Space Analog Conditions. *Astrobiology*, Vol. 13, 2013.
- [28] M. G. Schappo, Estudo da degradação causada por íons, elétrons e fótons energéticas em poli(metacrilato de metila). Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.
- [29] E. S. Duarte, Estudo por espectrometria de infravermelho dos efeitos da irradiação de gelos astrofísicos por íons pesados. Tese de doutorado - Departamento do Centro Técnico Científico. PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2009.