



**Igor Ulrichsen Camargo Pereira**

**Estudo da radiólise da glicina irradiada por íons de He<sup>+</sup> de keV. Análise feita por espectroscopia no infravermelho**

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1913156/CA

**Dissertação de Mestrado**

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

Orientador: Prof. Enio Frota da Silveira

Coorientador: Prof. Rafael Martinez Rodriguez

Rio de Janeiro  
maio 2022



**Igor Ulrichsen Camargo Pereira**

**Estudo da radiólise da glicina irradiada por íons de He<sup>+</sup> de keV. Análise feita por espectroscopia no infravermelho**

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

**Prof. Enio Frota da Silveira**

Orientador

Departamento de Física - PUC-Rio

**Rafael Martinez Rodriguez**

Coorientador

Universidade Federal do Amapá

**Ana Lúcia Ferreira de Barros**

CEFET/RJ

**Douglas Galante**

Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

**Tomasso Del Rosso**

Departamento de Física - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 17 de maio de 2022

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

### **Igor Ulrichsen Camargo Pereira**

Licenciado em Física pela Universidade Federal Fluminense (2018).

#### Ficha Catalográfica

Pereira, Igor Ulrichsen Camargo

Estudo da radiólise da glicina irradiada por íons de He<sup>+</sup> de keV. Análise feita por espectroscopia no infravermelho / Igor Ulrichsen Camargo Pereira ; orientador: Enio Frota da Silveira ; coorientador: Rafael Martinez Rodriguez. – 2022.

109 f. : il. color. ; 30 cm

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

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Glicina. 3. Sputtering. 4. Radiólise. 5. Seção de choque de destruição. 6. TRIM-estendido. I. Silveira, Enio Frota da. II. Martinez Rodriguez, Rafael. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. IV. Título.

CDD: 530

*À minha avó Célia.*

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem Ele acredito que não teria conseguido chegar até aqui. Através Dele obtive motivação para estudar e conquistar meus sonhos e objetivos, não só ao decorrer do mestrado como também em todas as fases de minha formação acadêmica.

Agradeço a minha família, pois me foi dado apoio emocional, moral e financeiro durante os estudos, em especial, agradeço a minha avó Célia Ulrichsen (In memoriam) e minha mãe Sheyla Ulrichsen que tanto me incentivaram, me levaram e buscaram tantas vezes a escola primária e vibraram por cada conquista minha.

Também agradeço aos amigos que tanto me ajudaram a concluir o mestrado: João Giesbrecht, Vinicius Pessanha, Matheus Seixas Rodrigues. Em especial, agradeço a Cíntia Aparecida Pires da Costa, por ter me ensinado grande parte do que aprendi no laboratório. Ademais, sou grato a toda a equipe do laboratório Van de Graaff pelas ajudas, ensinamentos e risadas.

Sou grato ao meu Orientador Enio Frota da Silveira e ao meu Coorientador Rafael Martinez Rodriguez, por me ajudarem tanto na minha formação acadêmica, no desenvolvimento da pesquisa e da presente dissertação, além de toda a compreensão e conselhos. Certamente eu não conseguiria ter chegado até aqui se não fosse por todas as coisas que fizeram por mim durante este período de minha vida.

Agradeço a todos os professores e coordenadores que participaram direta ou indiretamente do meu processo de formação acadêmica e aos muitos colegas que conheci durante as disciplinas ministradas na PUC-Rio.

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

## Resumo

Pereira, Igor Ulrichsen Camargo; da Silveira, Enio Frota (Orientador). **Estudo da radiólise da glicina irradiada por íons de He<sup>+</sup> de keV. Análise feita por espectroscopia no infravermelho.** Rio de Janeiro, 2022. Dissertação-Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A vida pode ter se originado na Terra a partir de moléculas prebióticas que chegaram transportadas por corpos extraterrestres. A análise de fragmentos do meteorito Murchison sugere que sua composição é constituída de material produzido antes do início da vida terrestre atual. Em seu interior foram encontrados 17 aminoácidos primários e 13 açúcares. Sabendo que os aminoácidos, blocos constituintes de proteínas, são fundamentais na composição de todos os organismos vivos, a comunidade acadêmica propôs uma teoria da evolução com princípios exógenos. Considerando que partículas  $\alpha$  com energia em torno de 1 keV são muito abundantes no Sistema Solar, este trabalho tem como objetivo determinar experimentalmente a radiorresistência da glicina. Assim, são estudados os diferentes efeitos da radiação devido a essa interação, como *sputtering* e radiólise. Os experimentos foram realizados no Laboratório Van de Graaff da PUC-Rio, onde filmes de glicina foram preparados e irradiados por um feixe de íons de He<sup>+</sup> com energias de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 keV produzidos por um pequeno canhão de íons. A espectroscopia por infravermelho (FTIR) foi utilizada para analisar os efeitos da irradiação. Dados experimentais mostram que a seção de choque de destruição ( $\sigma_d$ ) da glicina depende da energia do feixe e da temperatura da amostra. As seções de choque em função da temperatura foram determinadas e variam entre  $10^{-18}$  e  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>: temperaturas mais baixas resultam em menores  $\sigma_d$ . Em função da energia,  $\sigma_d$  varia entre  $10^{-16}$  e  $10^{-1}$  cm<sup>2</sup>, sendo seus maiores valores correspondentes às maiores faixas de energia. Além disso, esta pesquisa procurou descobrir se moléculas-filhas surgem após a irradiação de glicina com partículas  $\alpha$  de keV. Ademais, para modelar os resultados experimentais, foi desenvolvido um software denominado “TRIM-estendido”.

## Palavras-Chave

Glicina; Sputtering; Radiólise; Seção de choque de destruição; TRIM-estendido.

## Abstract

Pereira, Igor Ulrichsen Camargo; da Silveira, Enio Frota (Advisor). **Glycine radiolysis by keV He ions studied by infrared spectroscopy**. Rio de Janeiro, 2022. Dissertation-Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Life may have originated on Earth from prebiotic molecules that arrived brought by extraterrestrial bodies. Fragments' analysis of Murchison meteorite suggests that it is made of Solar System (SS) primitive material before the beginning of nowadays terrestrial life. In its interior, 17 primary amino acids and 13 sugars were found. Knowing that amino acids, building blocks of proteins, are fundamental in the composition of all organisms, the academic community suggests the possibility of an evolution theory based on exogen principles. A major question is how the prebiotic material could survive billions of years in the interplanetary medium. Considering that  $\alpha$  particles with energy of about 1 keV are very abundant in the SS, this work aims to determine experimentally the glycine radioresistance. Thus, the different radiation effects due to this interaction, like sputtering and radiolysis, is studied. Experiments were performed at the Van de Graaff Laboratory of PUC-Rio, using a  $\text{He}^+$  beam produced by a keV accelerator. Glycine films were prepared and irradiated by the  $\text{He}^+$  beam ions with energies of 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 keV. Infrared spectroscopy (FTIR) was used to analyze the irradiation effects. Experimental data show that Glycine destruction cross section depends on the beam energy and on sample temperature. The energy dependence indicates that at low energies, glycine absorbance decay faster than at higher energies. Additionally, this research intends to find out if daughter molecules arise after Glycine irradiation with  $\alpha$  keV particles. The TRIM-extended model was developed for modelling the experimental data.

## Keywords

Glycine, Sputtering, Radiolysis Destruction cross section, TRIM-extended.

## Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>12</b>
1.1	Biogênese x abiogênese.....	12
1.2	Motivação desta pesquisa .....	14
1.3	Objetivos deste trabalho .....	16
<b>2</b>	<b>Pesquisas experimentais anteriores.....</b>	<b>17</b>
2.1.	Processos de erosão da amostra .....	17
2.1.1	Tratamento do <i>sputtering</i> a baixas energias. ....	21
2.1.2	Dependência <i>sputtering</i> com a temperatura. ....	22
2.3	– Processo de pulverização seletivo.....	24
2.4	Estudo da radiólise .....	25
<b>3</b>	<b>Caracterização do canhão de íons e do filme de glicina depositado em ZnSe.....</b>	<b>30</b>
3.1	Introdução.....	30
3.2	Amostras.....	30
3.2.1	Deposição a vácuo.....	33
3.2	Câmara de análise de caracterização .....	34
3.2.1	Canhão de íons .....	34
3.3	Sistema de caracterização.....	38
3.4	Sistema de análise FTIR.....	39

3.4.1 Espectrômetro FTIR .....	40
3.4.2 Criostato .....	41
<b>3.5 SIMION .....</b>	<b>43</b>
3.5.1 história e aplicações.....	43
3.5.2 – Equações resolvidas pelo SIMION .....	44
3.5.3 Executando o SIMION .....	45
<b>3.6 Caracterização do canhão: Medidas e Discussão .....</b>	<b>46</b>
3.6.1 Medidas .....	47
<b>3.7 Caracterização da amostra isolante .....</b>	<b>50</b>
3.7.2 – Obtenção da resistividade.....	52
3.7.1 Dependência com a temperatura .....	53
3.7.3 – Conclusão das simulações utilizando o SIMION .....	53
<b>4 Resultados .....</b>	<b>56</b>
4.1 Determinação da Força de banda (A-Value) .....	56
4.2 Análise dos espectros da Glicina .....	58
4.2.1 Variação de temperatura.....	60
4.3 Determinação da seção de choque de destruição $\sigma d$ .....	60
4.3.1 Variação de $\sigma d$ com a temperatura.....	61
4.3.2 Variação de $\sigma d$ com a energia .....	63
<b>5 - Modelo TRIM-estendido para radiólise e sputtering.....</b>	<b>67</b>

5.1 Colisões elásticas e inelásticas do projétil no sólido. O programa SRIM/TRIM.....	67
5.2 O programa SRIM/TRIM. Previsões para He <sup>+</sup> incidindo em Glicina ..	68
5.2.1 Variação das previsões do TRIM em função da energia do projétil .....	73
5.4 Modelagem em monocamadas da interação projétil-sólido .....	76
5.4 Hipóteses e grandezas do modelo TRIM- estendido .....	77
5.5 Algoritmo do cálculo .....	81
5.6 Abordagem analítica .....	83
5.7 Destruição majoritária por radiólise ou por sputtering? .....	84
5.8 Modelagem da seção de choque $\sigma_i$ .....	84
5.10 Previsões do modelo .....	87
5.11 Comparação com o experimento.....	90
<b>6 Considerações gerais e perspectivas.....</b>	<b>92</b>
6.1. Metodologias utilizadas e melhorias .....	92
6.2. Simulação computacional – SIMION .....	93
6.3. Dependência da seções de choque com a energia do feixe e temperatura da amostra .....	94
6.4. Programa CHeV .....	95
6.5. Perspectivas .....	96
<b>Bibliografia.....</b>	<b>97</b>
Apêndice A .....	103

## Lista de Figuras

- Figura 1.1 - (a) Balões de vidro, com infusões estéreis, utilizados por Pasteur em seus experimentos favoráveis à biogênese. (b) Ilustração de Robert Thom representando Pasteur ao examinar frascos de vidro com infusões [3]. 13
- Figura 1.2 - (a) Distribuição de energia /carga dos íons do vento solar e (b) distribuição de energia/massa. Em (a), a energia por carga é apresentada em função do tempo de voo dentro de um espectrômetro de massa. Nota-se: que  $H^+$  e  $He^{++}$  dominam o espectro, que o máximo de  $H^+$  ocorre em  $\sim 1$  keV e que o de  $He^{++}$  ocorre em  $E/q \sim 2$  kV [13]. (b) Distribuição em energia/u do fluxo de íons He, O e Fe; máximo para todos ocorre em  $\sim 1$  keV/u [14]. 15
- Figura 2.1 - Reprodução esquemática dos processos de erosão [15]. 17
- Figura 2.2 - Dependência do poder de freamento eletrônico e nuclear com a energia. Para uma energia de 600eV, o projétil de He penetra 18 nm em glicina; para energia de 2 keV, o projétil penetra 52 nm no alvo. 19
- Figura 2.3 - (a): Cascata linear. A estrutura é preservada e uma pequena fração de átomos está em movimento. 20
- Figura 2.4 - Rendimento de sputtering de gelos irradiados por  $He^+$  e  $Ar^+$ , em incidência normal, em função da temperatura. A linha sólida é descrita por:  $Y/Y_0 = 1 + Y_1/Y_0 e^{-U_0/kBT}$ , com  $Y_1/Y_0 = 220$  e  $U_0 = 0.06$  eV [11]. 24
- Figura 3.1 – Espectro FTIR da glicina virgem obtido por transmissão. 31
- Figura 3.2 – (a) Evaporadora para deposição a vácuo. (b) Acima: Porta amostras para a fixação das pastilhas dos substratos. Abaixo: Cristal da balança de quartzo posicionado dentro da campânula de evaporação. 33
- Figura 3.3 - (a): Dimensões do canhão de íons de keV (CHeV); os valores se referem ao comprimento em polegadas, enquanto os valores entre

parênteses correspondem à unidade em milímetros. (b): Fotografia do canhão de íons de keV (CHeV) [42].	35
Figura 3.4 – diagrama do canhão RBD Model 04- 165 (CHeV)	36
Figura 3.5 – Esquema do circuito elétrico do canhão CHeV, [42].	37
Figura 3.6 – Perfil do feixe para duas distâncias entre o canhão e o alvo [42].	38
Figura 3.7 – Fotografia do sistema utilizado na caracterização do canhão CHeV no laboratório Van de Graaff. O canhão encontra-se a direita, dentro do tubo em vácuo sem o cabo que liga à fonte de alimentação. Na outra extremidade, encontra-se o controlador de posição do Copo de Faraday.	39
Figura 3.8 (a) – Sistema de Análise – Espectrômetro FTIR Jasco, modelo 4200. (b) Representação da câmara de análise FTIR sem o Criostato.	40
Figura 3.9 - interferômetro FTIR [8].	41
Figura 3.10 – Criostato (a) Porta amostra com o Copo de Faraday (b) Porta amostra vazia e contato elétrico da placa (c).	42
Figura 3.11 - Pequeno trecho da escrita da simulação do CHeV pela linguagem de programação Lua.	45
Figura 3.12 – Campo dentro do programa SIMION destinado à especificação do feixe a ser simulado – as configurações desta figura correspondem ao default do software.	46
Figura 3.13 – Corrente no copo de Faraday variando de acordo com a voltagem aplicada nas espiras que produzem o campo magnético para o ângulo de $-45^\circ$ . Polaridade invertida (a) Polaridade direita (b).	47
Figura 3.14 - Corrente no copo de Faraday variando de acordo com a voltagem aplicada nas espiras que produzem o campo magnético para o ângulo de $45^\circ$ . Polaridade invertida (a) polaridade direita (b)	48
Figura 3.15 - Gráfico da corrente no Copo de Faraday em função da distância do feixe ao copo quando a tensão na Einzel é fixada.	48
Figura 3.16 - Gráfico da corrente no Copo de Faraday em função da tensão de focalização da lente Einzel.	49

- Figura 3.17 - Corrente no Copo de Faraday em função da pressão na câmara de ionização – máximo de corrente elétrica em  $2 \times 10^{-5}$  mbar. 50
- Figura 3.18 - Circuito utilizado para a obtenção dos gráficos Tensão vs Corrente.  $R = V/A$  51
- Figura 3.19 - Gráfico Tensão vs Corrente do vidro puro e do vidro juntamente com um filme de 400 nm de glicina. 52
- Figura 3.20 - Gráfico tensão vs corrente do vidro com glicina quando aquecido por soprador térmico. 53
- Figura 3.21 - Simulação computacional através do SIMION de um feixe de 2 keV de  ${}^4\text{He}^+$  produzido pelo canhão CHEV quando acrescido o campo elétrico radial gerado pelo alvo isolante. 54
- Figura 4.1 - a) – c) Fotografia do DEKTAK 3 - perfilômetro do laboratório Van de Graaff. [52] 56
- Figura 4.2 - Exemplo de perfil de espessura de glicina (1800nm), calibração fixando o nível zero como superfície do substrato. A espessura é obtida através da altura média. 57
- Figura 4.3 - Espessura medida no perfilômetro vs Espessura medida na balança de quartzo. 58
- Figura 4.4 - Comportamento das curvas  $N(F)$  de três bandas de glicina analisadas no laboratório Van de Graff. 59
- Figura 4.5 - Dados obtidos por Foti et al., expressos em um gráfico  $N(F)$ . As linhas representam ajustes feitos por uma função exponencial derivada de picos sobre um fundo plano. 59
- Figura 4.6 - Variação do espectro de glicina, em vácuo, para temperaturas da amostra de 10, 150 e 300 K. 60
- Figura 4.7 - Comportamento da absorbância da glicina bombardeada com feixe de  $\text{He}^+$  de 2 keV. As seções de choque foram obtidas por ajustes com uma exponencial somada a um fundo constante; para algumas temperaturas, valores máximo e mínimo do decaimento da exponencial são apresentados. 62
- Figura 4.8 - Dependência da seção de choque de destruição com a temperatura para três aminoácidos. As energias dos projéteis são 2 keV para  $\text{He}^+$ , 800 keV para  $\text{H}^+$  e 46 MeV para  $\text{Ni}^{11+}$ . A linha preta

corresponde aos dados analisados referentes ao bombardeamento da glicina por He<sup>+</sup>. 63

Figura 4.9 - Comportamento da seção de choque de destruição de glicina quando bombardeada com feixe de He<sup>+</sup> de diferentes energias e à temperatura ambiente. 64

Figura 4.10 - Dependência da seção de choque de destruição com a energia em diferentes faixas de energia. As curvas preta e vermelha correspondem aos dados analisados referentes ao bombardeamento da glicina por He<sup>+</sup>. 65

Figura 5.1 - Representação do processo de erosão de partículas em um sólido alvo por um feixe energético. O projétil implanta-se à profundidade  $R_p$  e gera uma cascata de colisões. Partículas (moléculas, átomos) e elétrons secundários são emitidos. 67

Figura 5.2 - Simulação computacional utilizando TRIM: a) trajetórias de projéteis de 2 keV de He<sup>+</sup> em incidência normal sobre um filme de 700 nm de glicina; (b) número de colisões em função da profundidade; (c) distribuição de energia transferida na forma de ionização (S) para o próprio projétil (vermelho) e para os átomos em recuo (azul) em função da profundidade (d) energia de recuo em função da profundidade; (e) alcance ( $R_p$ ) dos projéteis de He<sup>+</sup> de 2 keV em função da profundidade no alvo de glicina. 69

Figura 5.3 - (a) Previsões TRIM utilizando He<sup>+</sup> para freamento nuclear, freamento eletrônico e de  $dE/dx$  total. (b) Alcance R do feixe de He<sup>+</sup> em glicina e alcance projetado  $R_p$ . A largura da distribuição do straggling é a distância entre os pontos vermelho (para frente) e azuis (para trás). 70

Figura 5.4 - Rendimento de *sputtering* em função da energia do feixe em incidência normal. (a) feixes de gases nobres em silício; (b) Comparação entre previsões do TRIM com dados experimentais, para feixe de He em silício; c) feixe de He em alvos de gelo de água. [24] 71

Figura 5.5 - Distribuições opção "Energy to recoils" (Fig. 5.2d) ajustadas por funções. Gaussianas  $dE/dx = A \exp(-0,5 (z-z_0)^2 / w^2)$ , onde  $z_0$  é a

profundidade na qual a distribuição tem seu máximo e  $w$  é o desvio padrão. Alvo: glicina; projétil:  $\text{He}^+$ , incidindo à  $\theta = 40^\circ$ . 74

Figura 5.6 - (a) Função  $\lambda(z, E_0, \theta)$ ; (b) Parâmetros da Gaussiana em função da energia do projétil. Os valores encontram-se na Tabela abaixo. 74

Figura 5.7 - (a) energia transferida por projétil aos átomos de recuo e a fração que ela representa da energia cinética de cada projétil. (b) Evolução, em função da energia do projétil, da alimentação energética dos diferentes canais de átomos de recuo. 75

Figura 5.8 - Esquema da deposição de energia pelo projétil no sólido. Definição das variáveis utilizadas no modelo TRIM-estendido. 76

Figura 5.9 - (a) Matriz  $N(i,k)$  para  $Y_0 = 0$ , (b) Matriz  $N(i,k)$  para  $Y_0 = 10 \text{ molec/projétil}$ . Note em (b) que o mínimo da função se move para a esquerda (em direção à superfície) a medida que a fluência aumenta. Havendo sputtering, o valor de  $z_{\text{max}}$  não muda se medido sempre a partir na nova superfície. 87

Figura 5.10 - Dependência de  $N(F)$  com  $Y_0$ . Rendimento de sputtering para  $Y_0 = 0$ ,  $Y_0 = 1$ ,  $Y_0 = 2$  e  $Y_0 = 10$  87

Figura 5.11 - Dependência de  $N(F)$  com o fator  $f$  – fração da energia incidente convertida na degradação da amostra. 88

Figura 5.12 - Dependência de  $N(F)$  com a energia do feixe para 0,5 keV; 1,0keV e 2,0 keV. 89

Figura 5.13 - Evolução de do número de moléculas ejetadas por sputtering ( $Y_0 = 1$ ,  $Y_0 = 2$ ,  $Y_0 = 10$ ) em função da fluência. A densidade colunar de sputtering corresponde apenas às moléculas precursoras. 89

Figura 5.14 - Comparação qualitativa entre os gráficos  $N(F)$  experimental e numérico em função da energia (escalas diferentes). 90

Figura 5.15 - Comparação entre os gráficos  $N(F)$  experimental e numérico em função da energia (escalas iguais). Pontos teóricos (abertos), pontos experimentais (preenchidos). 91

*“O homem não teria alcançado o possível se, repetidas vezes, não tivesse tentado o impossível.”*

Maximilian Karl Emil Weber

# 1 Introdução

## 1.1 Biogênese x abiogênese

Independente da faixa etária, classe econômica e grau de instrução, a origem da vida certamente é um dos assuntos que mais gerou e ainda gera curiosidade na mente das pessoas. Desde a antiguidade, perguntas como “De onde viemos?” ou “Como a vida se forma?” estão para serem respondidas. A partir destes questionamentos, discussões e especulações são elaboradas com o objetivo de tentar explicar, cada vez melhor, como a nossa existência é possível.

Uma das grandes discussões acerca da origem da vida teve início durante o período clássico da Grécia antiga, onde filósofos renomados como Anaximandro, Anaxímenes, Xenófanes e Demócrito defendiam a ideia do surgimento da vida a partir de um “princípio vital” denominado *pneuma* [1], um tipo de energia presente na matéria inanimada. Esta teoria ficou conhecida como “Abiogênese” ou “Teoria da geração espontânea”.

Para estes filósofos da época, alguns insetos eram gerados espontaneamente em função da presença de carcaças de animais. Nesta teoria, vespas provinham da carcaça de cavalos ou mulas, enquanto o aparecimento de abelhas era justificado pela putrefação dos órgãos de bois [2]. Apesar de já ter demonstrado conhecimentos acerca da reprodução sexual em uma grande diversidade de animais [3], um dos principais adeptos da ideia da geração espontânea foi Aristóteles, grande responsável pela consolidação da teoria até a Idade Moderna [4], onde renomados cientistas e filósofos acreditavam na geração espontânea, como René Descartes (1596-1650) e Isaac Newton (1643-1727).

Somente durante o século XVII, a abiogênese começou a ser questionada. Um dos principais cientistas que passou a contestar a teoria a partir de experimentos foi o biólogo italiano Francesco Redi (1626-1697). Em seu experimento, verificou-se que os vermes provenientes de carcaças dos animais em decomposição se transformavam em moscas; logo foi percebido que esses vermes surgiam a partir de ovos depositados por esta própria espécie. Para tal, Redi colocou pedaços de carne de animais em diferentes recipientes, sendo assim possível observar que as moscas atraídas pela decomposição da carne depositavam seus ovos nos recipientes abertos, dando origem a vermes que posteriormente viriam a se tornar novos insetos [5].

Durante o século XIX, o debate acerca das duas teorias se tornava cada vez mais relevante para a comunidade científica e gerava consequências filosóficas, religiosas e até mesmo políticas [3]. Por esta razão, em 1860, a Academia de Ciências de Paris ofereceu 2500 Francos para o melhor trabalho desenvolvido sobre as questões da origem da vida. Este prêmio ficou conhecido como Prêmio Alhumbert.

A chamada para este prêmio atraiu a atenção do químico Louis Pasteur (1822-1895). Em seus primeiros experimentos, Pasteur buscou demonstrar que: fervendo água contendo levedo de cerveja e mantendo esse líquido isolado do ar ambiente, não surgiam microorganismos. Pasteur também provou que continuava não aparecendo bolores ou infusórios ao introduzir ar que havia sido anteriormente aquecido com propósito de esterilização [3].

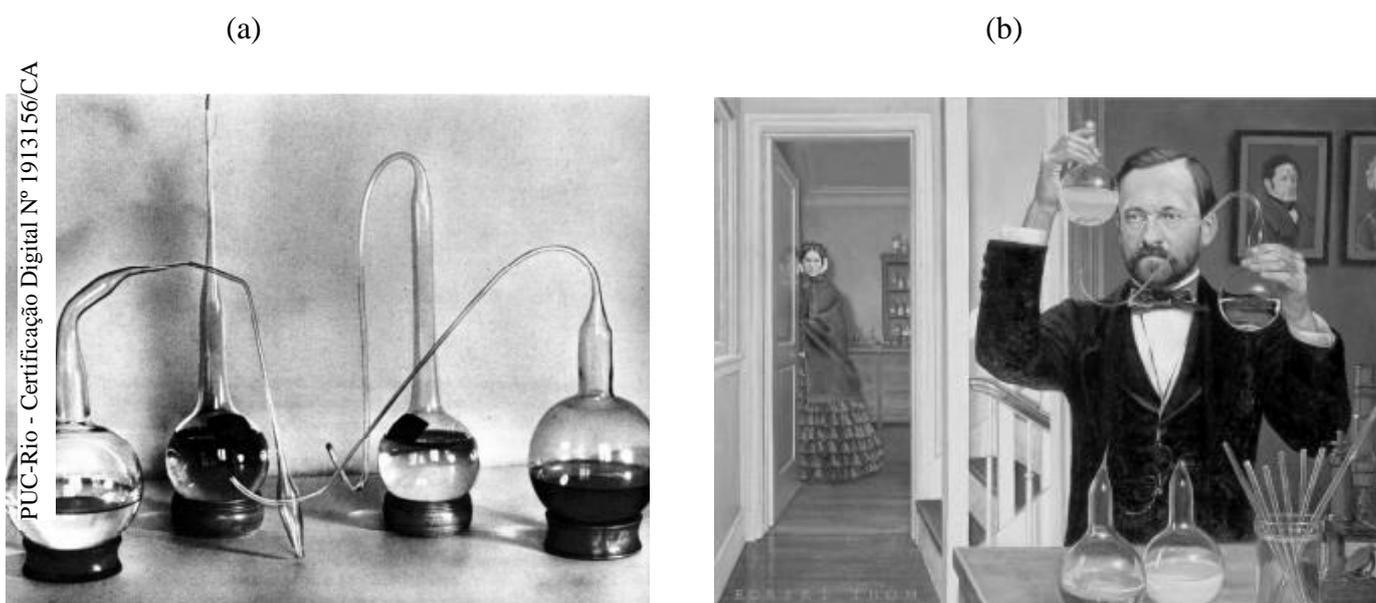


Figura 1.1 - (a) Balões de vidro, com infusões estéreis, utilizados por Pasteur em seus experimentos favoráveis à biogênese. (b) Ilustração de Robert Thom representando Pasteur ao examinar frascos de vidro com infusões [3].

A partir destas primeiras pesquisas, Pasteur escreveu e submeteu um trabalho à comissão do Prêmio Alhumbert. Sendo o único candidato, após a desistência de Félix Pouchet (1800-1876), Pasteur recebeu sua premiação que posteriormente veio a consolidar a teoria da biogênese na comunidade científica e nos atuais livros didáticos de biologia.

Apesar da consolidação da biogênese, os experimentos realizados por Félix Pouchet a favor da geração espontânea também foram realizados dentro de altos

padrões de exigência e geraram grande repercussão na Academia de Ciências de Paris. O motivo da desistência de Pouchet ao concorrer ao Prêmio Alhumbert se deu ao fato de a banca avaliadora ser declaradamente favorável a linha de pensamento de Pasteur [3].

Pouchet realizou variados experimentos nos quais o objetivo inicial era destruir qualquer forma de vida preexistente no material estudado. Em uma destas práticas, Pouchet fervia água e a fechava hermeticamente em um recipiente, após o recipiente esfriar, era introduzido oxigênio puro e feno que também havia sido aquecido. Observando o líquido por microscopia, foi notada após o período de uma semana a presença de uma grande quantidade de microrganismos [6].

Mesmo após o prêmio dado a Pasteur, as discussões a respeito da origem da vida não cessaram. Outros cientistas que defendiam a possibilidade da geração espontânea, como o médico escocês Charlton Bastian (1837-1915) que desenvolvia debates em relação a resultados obtidos em pesquisas realizadas anteriormente. Estes debates entre a comunidade acadêmica deixavam claro um cenário onde ainda existiam muitas dúvidas acerca de como a vida pode ter sido originada [7].

Sendo assim, questionamentos como estes perduram até a contemporaneidade: O que gerou a vida primitiva? Além disso, outros debates começaram a surgir: A vida foi gerada dentro do planeta Terra (endogênese), ou fora dele (exogênese)? Além disso, os prebióticos já preexistiam na Terra ou vieram através de impactos de objetos externos?

## **1.2 Motivação desta pesquisa**

Em 1924, o biólogo russo Aleksandr Oparin (1894 – 1980) apresenta a suposição de que moléculas de materiais prebióticos poderiam ser geradas no planeta Terra diretamente a partir de reações químicas incitadas por radiação UV solar em uma atmosfera composta por hidrogênio, água, amônia e metano [8].

Décadas depois, as ideias de Oparin foram comprovadas através do Experimento de Miller-Urey, aumentando assim as expectativas de que a vida teria sido originada na terra [9]. Entretanto a probabilidade de terem ocorrido tais eventos foi questionada em 2008 com base nas informações de que a atmosfera primitiva de nosso planeta Terra era composta em sua maior parte por CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e não

pelas moléculas que foram utilizadas no Experimento de Miller-Urey. Sendo assim, outros processos começaram a ser procurados para explicar um pouco mais sobre a temática.

Para buscar estes novos processos, olhos de muitos cientistas se voltaram para um evento que ocorreu em setembro de 1969: a queda de um meteorito em Murchison, Austrália. A análise do interior desse meteorito revelou a presença - de material primitivo do Sistema Solar, anterior ao começo da vida terrestre atual [10]. Constatou-se a existência de material prebiótico em seu interior, 17 aminoácidos primários [11] e de açúcares [12]. Portanto, a possibilidade de a origem destes compostos ter ocorrido fora de nosso planeta, bem como a resistência deles à radiação oriunda do espaço interplanetário, ficou comprovada. Desde então, sondas espaciais são lançadas periodicamente para colher amostras que contenham material prebiótico [8].

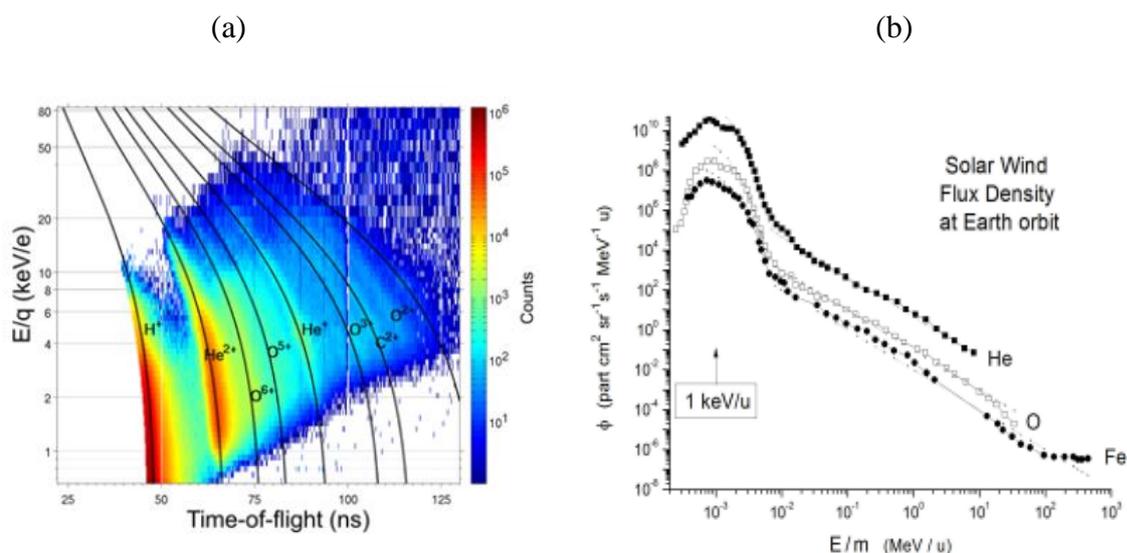


Figura 1.2 - (a) Distribuição de energia /carga dos íons do vento solar e (b) distribuição de energia/massa. Em (a), a energia por carga é apresentada em função do tempo de voo dentro de um espectrômetro de massa. Nota-se: que  $H^+$  e  $He^{++}$  dominam o espectro, que o máximo de  $H^+$  ocorre em  $\sim 1$  keV e que o de  $He^{++}$  ocorre em  $E/q \sim 2$  kV [13]. (b) Distribuição em energia/u do fluxo de íons He, O e Fe; máximo para todos ocorre em  $\sim 1$  keV/u [14].

A figura 1.2 mostra algumas informações relevantes sobre o chamado vento solar. O Sol, além da radiação eletromagnética, emite partículas energéticas carregadas, na sua grande maioria constituída por elétrons (51%), prótons (47%) e

íons de He (2%) [13]. Em particular, a razão entre os íons  $\text{He}^+$  e  $\text{He}^{++}$  é de alguns % e o máximo da distribuição de energia dos íons de He ocorre próximo a 4 keV [14]. Para analisar o cálculo da vida média de uma molécula prebiótica quando sob ação do vento solar, faz-se necessário calcular sua radiorresistência aos diferentes processos de degradação pela radiação, como sputtering e radiólise. Em outras palavras: i) determinar a seção de choque de destruição em função de diferentes parâmetros, principalmente a energia da radiação e a temperatura do material, e ii) estimar a taxa de destruição do material, levando em conta a distribuição de fluxo de íons no vento solar.

Neste trabalho, em busca de mais resultados associados à teoria exógena, serão determinadas as diferentes seções de choque da glicina, aminoácido essencial de menor complexidade e o de menor massa molecular. Ademais, os resultados gráficos e numéricos das seções de choque das interações de íons energéticos com a matéria orgânica poderão ter proveito nos estudos de hadronterapia [13b] (tratamento de câncer utilizando a deposição de íons energéticos na região do tumor provocando apoptose em células contaminadas).

### 1.3 Objetivos deste trabalho

i) Instalar o Canhão de íons de He de keV (CHeV). Caracterizá-lo e usá-lo em pesquisa sobre sputtering.

ii) Procurar as melhores condições experimentais, como a focalização do feixe, corrente, faixas de temperatura e de energia, para obter feixes intensos e estáveis.

iii) Analisar os processos de colisão de íons de He com a glicina, na faixa de energia do keV, correspondente ao fluxo solar máximo - como mostrado na figura 1.2.

iv) Determinar as seções de choque de destruição da glicina em função da sua temperatura e da energia do feixe.

## 2 Pesquisas experimentais anteriores

Neste capítulo serão expostos conceitos teóricos relevantes obtidos na literatura e que são pertinentes ao presente trabalho. Após, serão listados e comentados os trabalhos experimentais encontrados na literatura sobre degradação da glicina por feixes carregados.

### 2.1. Processos de erosão da amostra

A erosão de moléculas na superfície de um alvo pode ocorrer devido principalmente a três fenômenos: i) evaporação induzida pelo feixe – ao entrar em contato com a amostra, o feixe transfere energia cinética fazendo com que o alvo aqueça; ii) *sputtering* nuclear, devido a interações do projétil com núcleos atômicos; e iii) *sputtering* eletrônico no caso de interações do feixe com a eletrosfera dos átomos do alvo [15]. Alguns autores utilizam o termo pulverização como tradução de sputtering. Dessorção é um termo mais abrangente que sputtering, no sentido de este ser um processo rápido, mas não térmico.

O diagrama representado na figura 2.1 representa os três tipos de interações que geram erosão na amostra e, portanto, ocasionando mudanças sensíveis em sua estrutura física e química. No caso do *sputtering* eletrônico, há divisão entre gases condensados que tenham sua camada de valência completamente preenchida (gases nobres), gases que não possuem momento de dipolo (homonucleares), que contenham momento de dipolo (heteronucleares) e hidrogênios.

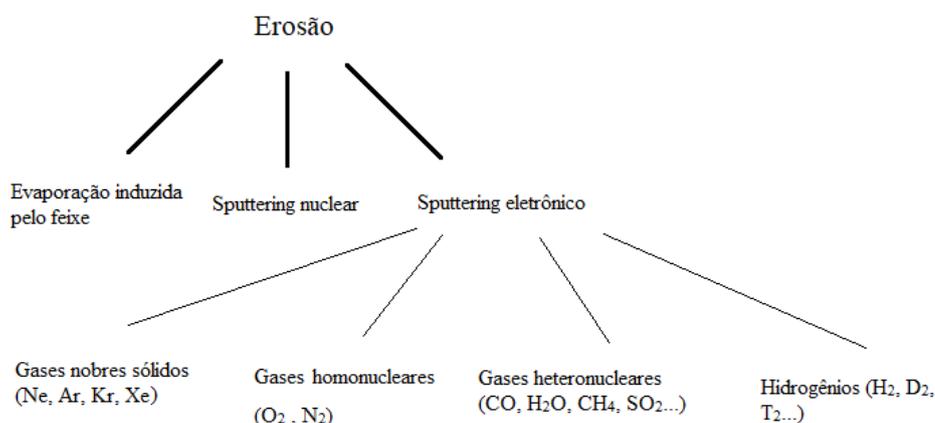


Figura 2.1 - Reprodução esquemática dos processos de erosão [15].

A pulverização (*sputtering*) é um processo físico no qual um íon ou elétron energético impacta com um sólido provocando a ejeção de átomos, moléculas e íons. As partículas ejetadas podem ser moléculas intactas (moléculas precursoras), aglomerados dessas moléculas (clusters) ou produtos de reações químicas na forma de fragmentos moleculares (radicais neutros ou ionizados) e moléculas sintetizadas pelo impacto. A pulverização pode dissociar moléculas do alvo ao transferir momento linear a elas; em outros termos, pode-se dizer que o *sputtering* está relacionado com a “raspagem” de uma certa superfície em razão da colisão do projétil com os átomos do meio, removendo-os. O número médio de moléculas ejetadas por impacto chama-se de rendimento de pulverização (*sputtering yield*,  $Y_0$ ). Por se tratar de uma ocorrência bastante comum para íons que possuem energias da ordem de keV, o entendimento do *sputtering* é essencial para compreender os resultados que serão expostos no Capítulo 4, onde serão apresentadas as diferentes seções de choque. Esta é definida, para um certo tipo de evento no alvo, como sendo a constante de proporcionalidade entre o número desses eventos por unidade de tempo e o número de átomos/moléculas no alvo por unidade de área multiplicado pela fluxo do feixe (ou seja, é o número de ocorrências por projétil e por núcleo-alvo no interior de uma unidade de área do alvo).

Durante a interação íon-matéria há o freamento do projétil por colisões com elétrons e núcleos dos átomos do alvo. Quando o íon possui velocidades maiores do que a velocidade média dos elétrons do meio (velocidade de Bohr,  $v_B = \frac{c}{137}$ ) - a taxa de deposição média da energia cinética do projétil ao longo de seu traço no interior de um material devido excitações ou ionizações é dominante no processo de perda de energia dos íons acelerados em meios materiais em relação a perda de energia devido ao freamento nuclear ( $S_n$ ). Essa “força de atrito microscópica” é denominada poder de freamento eletrônico (Electronic Stopping Power,  $S_e$ ). Se o parâmetro de impacto – distância perpendicular entre o vetor velocidade de um projétil e o centro do objeto do qual está se aproximando - for alto (colisão periférica), processos de excitação eletrônica podem ocorrer; ao contrário, se o parâmetro de impacto for baixo (colisão frontal), a ionização é mais provável [16]. Já quando a perda de energia do projétil incidente ocorre por meio de colisões

elásticas com os núcleos dos átomos do material, o poder de freamento nuclear predomina e sua dinâmica pode ser descrita pelo espalhamento coulombiano, ou seja, aquele em que o íon interage com o núcleo atômico através de um potencial central da forma  $\frac{1}{r}$ , onde  $r$  é a distância projétil-núcleo do alvo. A relação da dependência do poder de freamento nuclear e o eletrônico com a energia é observada na figura 2.2 para núcleos de He tendo como alvo a glicina.

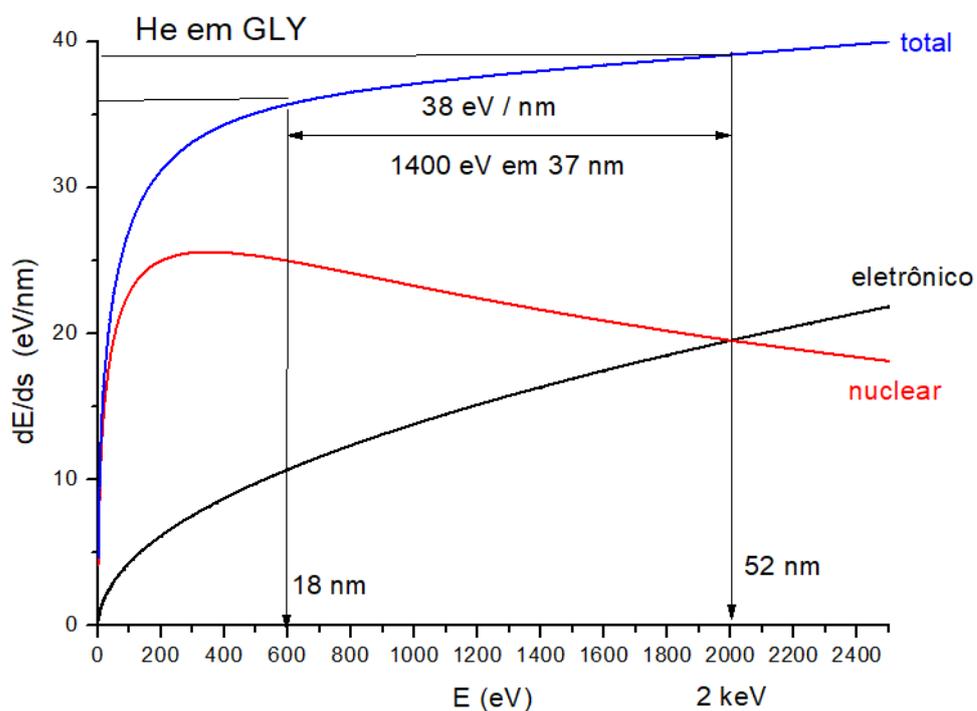


Figura 2.2 - Dependência do poder de freamento eletrônico e nuclear com a energia. Para uma energia de 600eV, o projétil de He penetra 18 nm em glicina; para energia de 2 keV, o projétil penetra 52 nm no alvo.

Se a velocidade do íon for baixa, o poder de freamento nuclear ( $S_n$ ) é dominante, e o sputtering é dito nuclear. Este processo físico foi descrito por Peter Sigmund (1987) [17]. Neste artigo, Sigmund lista vários campos de pesquisa ligados ao sputtering, dentre eles: Sputtering eletrônico, onde ocorre a erosão da superfície devido a excitação eletrônica ou ionização; Sputtering (nuclear) de moléculas e clusters; Cascatas de baixa densidade ou “lineares” (Figura 2.3 a); Cascatas de alta densidade (*spikes*), referentes à grande quantidade de energia depositada por meio de colisões elásticas de partículas com o meio material (Figura 2.3 b) [18].

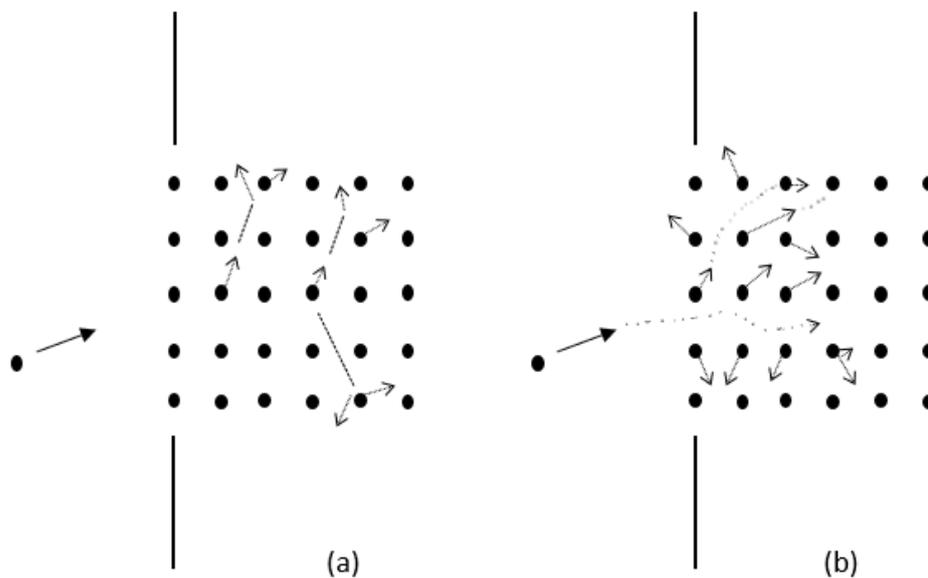


Figura 2.3 - (a): Cascata linear. A estrutura é preservada e uma pequena fração de átomos está em movimento. (b): Cascata de alta densidade (*Spike*). A estrutura é localmente destruída. Todos os átomos dentro de um certo volume próximo ao ponto de impacto entram em movimento [18].

Para determinar teoricamente o número médio de moléculas ejetadas por impacto, em 1969 Peter Sigmund resolve a equação linearizada de Boltzmann assumindo que o processo físico que descreve o processo de colisão em cascata é conhecido. Assim, o rendimento de *sputtering* total é escrito como [18] e [19]:

$$Y = \Lambda F_D(E, \theta, x) \quad (\text{Eq. 2.1})$$

onde  $E$  é a energia inicial do projétil,  $\theta$  o ângulo de incidência do projétil e  $F_D(E, \theta, x)dx$  é a energia média depositada em uma camada ( $x, dx$ ) de uma cascata iniciada por um projétil com uma energia inicial  $E$ . A função  $\Lambda$  depende de parâmetros do alvo como o potencial de ligação da superfície plana  $U_s$  e a densidade molecular  $N$ . Para que o sputtering seja um fenômeno relevante durante a interação íon-matéria, é necessário que  $E > U$ .

A densidade de energia depositada  $F_D$  pode ser aproximadamente descrita por [18] e [19]:

$$F_D(E, \theta, 0) \approx \alpha (M_1/M_2, E, \theta) N S_n(E) \quad (\text{Eq. 2.2})$$

onde  $S_n(E)$  é a seção de choque de freamento nuclear e  $\alpha (M_1/M_2, E, \theta)$  depende majoritariamente da razão  $M_1/M_2$  – razão entre as massas dos núcleos do projétil e do alvo; a dependência de  $\alpha$  com a energia do feixe  $E$  é fraca e sua dependência angular pode ser aproximada por  $\cos^{-f} \theta$ , com  $1 \leq f < 2$  [18], [19], [20].

Além disso,  $\Lambda$  contém informações sobre o meio material [20]:

$$\Lambda \approx \frac{3}{4\pi^2} \frac{1}{N C_0 U_s} \approx \frac{0.0420}{N U_s \dot{A}^2} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

onde  $C_0$  é o coeficiente da seção de choque para baixas energias e  $\dot{A} = 10^{-10}m$ .

### 2.1.1 Tratamento do *sputtering* a baixas energias.

Conforme a energia do feixe de íons incidentes decresce, a distribuição angular dos átomos de recuo (ejetados) durante as colisões no processo de cascata cresce de forma anisotrópica. A taxa de *sputtering* decresce em direção ao seu limiar. Nestas condições, a equação de Sigmund deve ser modificada como descrito por Yamamura e Tawara (1996) [19]:

$$Y \approx 0.042 \frac{F_D}{NU_S \dot{A}^2} \left[ 1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \right] 0.042 \frac{\alpha (M_1/M_2, E, \theta) S_n(E)}{U_S \dot{A}^2} \left[ 1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \right] \quad (\text{eq. 2.4})$$

onde  $E_{th}$  é a energia limiar de *sputtering*, entendida como a energia mínima que a partícula expulsa deve ter para ser ejetada. Por conseguinte, no limite em que a energia limiar for igual a energia do projétil, não haverá pulverização da amostra. Em outro extremo, caso  $E \gg E_{th}$ , a distribuição angular dos átomos de recuo diminui amplificando o rendimento de *sputtering* até retornar à equação original proposta por Sigmund.

### 2.1.2 Dependência *sputtering* com a temperatura.

Teoricamente, a temperatura do meio material influencia na expansão térmica e no amortecimento de vibrações moleculares. Para a espectrometria de infravermelho (FTIR) em baixas temperaturas, a frequência de vibração e o amortecimento dos osciladores anarmônicos (ligada à difusão da energia de vibração) são alterados de modo que a largura a meia altura (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) das bandas do material analisado diminui, melhorando a resolução dos espectros FTIR.

Em relação à dissociação molecular, já que o ambiente químico irá mudar após a passagem do projétil, a função  $\Lambda$  também muda. Para temperaturas mais elevadas, superior a 200 K, os produtos da reação têm maior facilidade de desorver. Para temperaturas baixas, os produtos continuam próximos à molécula precursora, disponíveis para reações químicas quando forem induzidas por outros projéteis. Portanto, a seção de choque de destruição ( $\sigma_d$ ) varia com a temperatura.

Para as estimativas da meia-vida do precursor, o conhecimento de parâmetros do *stopping power* como energia e massa do projétil são mais relevantes do que a temperatura do alvo. Ao diminuir a temperatura, a seção de choque de destruição pode diminuir de um fator 2 [21], porém alterando a faixa de energia dos íons de keV para MeV,  $\sigma_d$  aumenta de quatro a cinco ordens de grandeza [22]. No

Capítulo 4 desta dissertação será analisada a variação da seção de choque de destruição da glicina em função da energia do projétil e da temperatura da amostra.

Durante a interação entre o projétil e as moléculas do alvo, a transferência de energia cinética do projétil para a amostra faz com que esta aqueça. Conclui-se que – dependendo de parâmetros como densidade de corrente dos íons do feixe ( $J$ ), temperatura do alvo ( $T_a$ ) e energia do feixe, a taxa de sublimação do alvo se modifica. Se a amostra for irradiada a temperaturas criogênicas, é experimentalmente observado um limiar de temperatura para o qual a taxa de sublimação do precursor se torna significativa [23]. Em 1986, J. Schou desenvolve uma equação com o propósito de descrever o rendimento de sputtering para *spikes* em baixas temperaturas:

$$Y_{sp} = \frac{1}{J} [\Psi(T_a + \Delta T_{eff}) - \Psi(T_a)] \quad (\text{Eq. 2.5})$$

onde  $\Delta T_{eff}$  é o aumento médio da temperatura do alvo,  $\Psi(T)$  é a taxa de evaporação – número de átomos evaporados por unidade de tempo e área e  $J$  é a densidade decorrente:

$$\Psi(T) = AT^{-1/2} e^{-U_0/k_B T} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

O rendimento de sputtering é amplificado por  $\Delta T_{eff}$  já que  $T_a + \Delta T_{eff}$  entra como argumento de uma exponencial. ( $A$  é uma constante e  $k_B$  é a constante de Boltzmann).

Para  $T_a \rightarrow 0$ ,  $Y_{sp}$  decresce, tendendo para o mínimo  $(A/J) \exp(-U_0/k\Delta T_{eff}) / (\Delta T_{eff})^{1/2}$ . Como espera-se que  $\Delta T_{eff}$  seja proporcional à densidade de corrente,  $Y_{sp}$  depende de  $J$  nestas circunstâncias. Ao contrário, se  $T_a$  aumenta muito,  $Y_{sp} \propto \Delta T_{eff}$ , torna-se independente de  $J$ , passa por um máximo e decresce.

O aumento da taxa de sputtering normalizada em função da temperatura do alvo foi experimentalmente verificada por M. Famá et al. [24], que mostraram de forma clara a existência de um limiar (entre 80 e 100 K), temperatura para a qual a evaporação começará a se tornar relevante no cálculo de  $\sigma_d$ . Além disso,

observam que, tanto para 30 keV (colisões inelásticas com elétrons) quanto para 2 keV (colisões elásticas), o comportamento do rendimento de sputtering normalizado em função da temperatura é similar.

Os dados experimentais de M. Famá et al. estão expostos na figura 2.4; eles correspondem a feixes de He e de Ar de 2 e de 30 keV. A curva teórica comparada com os dados é  $\frac{Y}{Y_0} = 1 + (Y_1/Y_0)e^{-U_0/k_B T}$ , com  $U_0 = 0.06$  eV

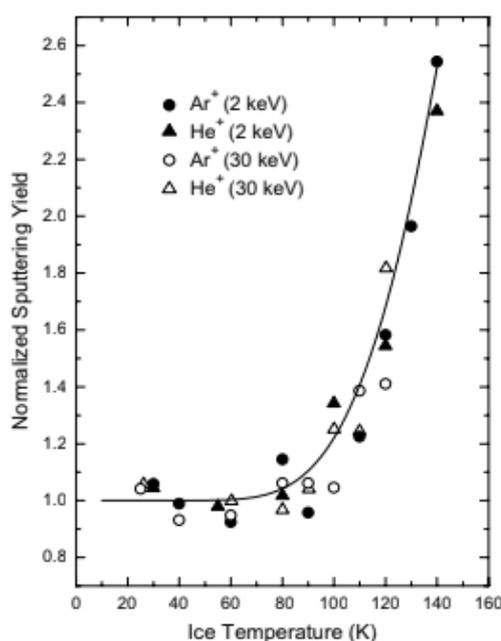


Figura 2.4 - Rendimento de sputtering de gelos irradiados por He<sup>+</sup> e Ar<sup>+</sup>, em incidência normal, em função da temperatura. A linha sólida é descrita por:  $\frac{Y}{Y_0} = 1 + (Y_1/Y_0)e^{-U_0/k_B T}$ , com  $\frac{Y_1}{Y_0} = 220$  e  $U_0 = 0.06$  eV [11].

### 2.3 – Processo de pulverização seletivo

Já que o rendimento de *sputtering* depende de  $\Lambda$ , é certo dizer que as características do material irradiado vão determinar sua taxa de destruição. Foti et al (1991) [25] e [26] irradiaram glicina com projéteis He de 3 keV. Observaram que certas bandas, como as que representavam vibrações do NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, correspondiam a um rendimento de sputtering maior do que os de outras bandas que representavam vibrações do COO<sup>-</sup> ou do CH<sub>2</sub>; com base na constatação de que o carbono era

ejetado com taxa menor, sugeriram que a irradiação implicava em uma carbonização da amostra.

Para que um átomo seja ejetado, além de vencer a inércia de cada componente, também é necessário que ele rompa ligações químicas e atravesse a barreira de potencial na superfície da amostra. Assim, o sputtering irá selecionar ao longo do tempo átomos que possuam menor massa e que sejam mais fracamente ligados para serem ejetados; sendo o carbono um elemento que necessita de quatro ligações químicas para preencher sua valência, a sua energia de ligação associada é maior, o que resulta em um rendimento de sputtering menor. Já para elementos que não necessitam fazer muitas ligações químicas, o rendimento de sputtering passa a ser maior, como é o caso do hidrogênio.

Um trabalho publicado por Huang et al. (1998) [27] aponta para as mesmas conclusões. Após irradiar glicina com íons de nitrogênio (30 keV) e de argônio (8 keV), foi notada a dessorção das espécies H<sub>2</sub>, COO e NH<sub>3</sub>, sugerindo que o resíduo de coloração escura após a irradiação era resultado da grafitização da superfície da amostra. Este resíduo, provavelmente um polímero amorfo com átomos de oxigênio e radicais nitrogenados (amidas), constitui uma família de compostos que têm o nome genérico de tholin (ou toлина) [28]. O termo "tolina" foi cunhado pelo astrônomo Carl Sagan para descrever as substâncias difíceis de caracterizar e que ele obteve em experimentos com misturas gasosas similares às identificadas na atmosfera de Titã.

## 2.4 Estudo da radiólise

A radiólise é um processo físico-químico através do qual uma radiação ionizante dissocia moléculas do precursor, cujos produtos podem reagir quimicamente sintetizando novas moléculas. A radiólise não altera a estequiometria do material, apenas rearranja as ligações químicas dos átomos; a perda de átomos é devido aos processos de erosão concomitantes, em particular, o *sputtering*. Durante a irradiação, em função dessas dissociações, densidade colunar de moléculas de

glicina  $N(F)$  diminui, mostrando ser uma função da fluência  $F$ . Neste trabalho, a função  $N(F)$  é determinada através da espectroscopia de infravermelho.

Além da ejeção de átomos causada por cascatas de colisões nucleares, ionizações locais são responsáveis pela dissociação molecular no interior do alvo e por explosões coulombianas na superfície da amostra que ocasionam o *sputtering eletrônico* [8]. O depósito de energia pelo projétil e as reações químicas decorrentes em geral causam modificações estruturais do sólido como a cristalização, amorfização e compactação do alvo. Como a radiólise é um processo que ocorre em todo o material degradado pelo feixe e o *sputtering* ocorre na sua superfície (apenas nas primeiras monocamadas), a variação da densidade colunar em relação ao número de projéteis por unidade de área irradiada - denominada fluência ( $F$ ) - pode ser escrita como:

$$\frac{dN}{dF} = -\sigma_d N - Y(F) \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Supondo  $Y(F) = Y_0$  (constante), a Eq. 2.7 pode ser resolvida analiticamente [32]:

$$N(F) = \left( N + \frac{Y_0}{\sigma_d} \right) \exp(-\sigma_d F) - \frac{Y_0}{\sigma_d} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Para materiais moleculares, a radiólise faz com que a concentração do precursor na superfície diminua com a fluência. Uma hipótese mais realista é que  $Y(F) = Y_0 N(F)/N_0$  ou que  $Y(F) = Y_0 \exp(-\sigma_d F)$ . No primeiro caso, a Eq. 2.7 escreve-se:

$$\frac{dN}{dF} = -\sigma_d N(F) - \left( \frac{Y_0}{N_0} \right) N(F) = -\sigma_d^{ap} N(F) \quad (\text{Eq. 2.7a})$$

Cuja solução é  $N(F) = N_0 \exp(-\sigma_d^{ap} F)$  (Eq. 2.8a)

Onde a seção de choque aparente ( $\sigma_d^{ap}$ ) é definida como:

$$\sigma_{ap} = \sigma_d + \frac{Y_0}{N_0} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Nesta expressão,  $N_0$  é a densidade colunar inicial (em molec/cm<sup>2</sup>) e  $Y_0$  o rendimento de sputtering inicial (grandeza adimensional).

Da Eq. 2.7, pode-se obter a dependência da emissão de precursores:

$$\frac{dN_{spt}}{dF} = Y_0 e^{-\sigma_d F}$$

$$N_{spt}(F) = \frac{Y_0}{\sigma_d} (1 - e^{-\sigma_d F}) \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Esta equação mostra que o número total de precursores emitidos cresce linearmente no início da irradiação, mas satura em  $Y_0/\sigma_d$  para altas fluências.

A tabela 2.1 apresenta alguns dos trabalhos de pesquisa relevantes para o presente trabalho.

**Tabela 2.1:** Alguns relevantes trabalhos anteriores.

Ano	Material	Feixe / Energia	Fenômeno	Autores
1971	Aminoácidos	-	Presença em meteorito	J. Cronin [29]
1987	Metais	Ar e Kr 10 - 80 keV	Sputtering	P. Sigmund [33]
1987	Gelos	H <sup>+</sup> 3.5keV – 24MeV	Evaporação induzida	J. Schou [15]
1991	Gli	He <sup>+</sup> 3 keV	Sputtering seletivo	Foti et al. [26]
1998	Gli	N 30 keV e 8 keV	Sputtering seletivo	Huang et al. [27]
2009	Gli	-	Detectada em um cometa	J. Elsila [34]
2012	Gli, Ala, Phe	H <sup>+</sup> 0.8 MeV	Degradação/erosão	Gerakines et al. [21]
2013	Gli	H <sup>+</sup> 1 MeV	Degradação/erosão	Pilling [51]
2014	Gli	Ni <sup>+11</sup> 46 MeV	Degradação/erosão	W. Portugal [52]
2014	Gli	Eletrons de 2 keV	Degradação/erosão	Maté et al. [36]
2019	Gli	Eletrons de 1 keV	Degradação/erosão	Souza-Corrêa [37]

Em 1969, a queda de um meteorito em Murchison atrai a atenção da comunidade científica. Cronin e Moore [29] publicam em 1971 um artigo analisando a composição dos aminoácidos presentes nos meteoritos de Murchison e de Murray, encontrando semelhança em suas composições. Após isso, em 1987, P. Sigmund [33] cria um modelo para descrever o sputtering em metais utilizando feixes de keV de argônio e criptônio.

Ainda em 1987, J. Schou [15] relata a observação de evaporação induzida em gelos por feixe de prótons com energia da ordem de keV. Foi verificado que, para o caso de gelos, a evaporação induzida é de relevância similar ao sputtering no processo de erosão da amostra.

Foti et al. (1991) [26] irradiaram glicina com projéteis de He de 3 keV. Em virtude das taxas de decaimento para diferentes bandas (C-H, COO<sup>-</sup> e NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) de infravermelho da glicina serem distintas, foi relatada a possibilidade do rendimento de sputtering ser seletivo. Já que a vibração da espécie NH<sub>3</sub><sup>+</sup> foi a de maior rendimento entre as três, foi sugerido que a irradiação fosse responsável pelo processo de carbonização da superfície da amostra. Huang et al. (1998) [27] chegaram às mesmas conclusões de Foti, após estudarem a degradação da glicina com íons 30 keV de N e 8 keV de Ar. Observando a dessorção das espécies H<sub>2</sub>, COO e NH<sub>3</sub> e a presença de um material escuro remanescente após a irradiação, a ideia do sputtering seletivo foi reafirmada.

A análise das amostras cometárias devolvidas à Terra pela espaçonave Stardust da NASA (1991) mostrou várias aminas e aminoácidos, sendo a glicina um dos mais presentes [34]. Através dos dados obtidos – em 2009, Elsila, Glavin e Dworkin observaram fortes indícios de origem extraterrestre deste aminoácido.

Gerakines et al. (2012) [21] irradiaram glicina, alanina e fenilalanina com 0,8 MeV H<sup>+</sup> a 15, 100 e 140 K. Eles relataram valores de seção de choque de destruição de (1,2 - 3,9) x 10<sup>-15</sup> cm<sup>2</sup> por impacto de prótons. Com exceção da fenilalanina pura, os resultados mostram que as seções de choque a 15 K são maiores do que as de 140 K por um fator 2. Um ano depois, Pilling et al. [51] bombardearam duas formas cristalinas diferentes de glicina ( $\alpha$  e  $\beta$ ) com 1,0 MeV H<sup>+</sup> a 300 K. Eles relataram que para  $\alpha$  e  $\beta$  glicina, os respectivos  $\sigma_d$  são 2,5 x 10<sup>-14</sup> e 0,5 x 10<sup>-14</sup> cm<sup>2</sup>, com meias-vidas em torno de 9x10<sup>5</sup> e 4x10<sup>6</sup> anos, respectivamente.

Ainda no ano de 2014, foi publicado um trabalho realizado pelo GANIL em colaboração com a UNIVAP [52], onde foi estudada a estabilidade da molécula de glicina em sua forma zwitterion (forma iônica). Foram utilizados íons pesados de MeV para interagir com a amostra a 14 e 300 K. Para a temperatura de 14 K foi

reportado o surgimento de moléculas filhas; a meia vida da glicina, simulando condições do espaço interestelar, foi estimada em  $2,8 \times 10^3$  anos para a temperatura de 14 K e de  $7,8 \times 10^3$  para 300 K.

A glicina, a 20 K, irradiada por elétrons de 2 keV e fótons UV de 120 – 200 nm foi investigada por Maté et al. (2014) [36]. A irradiação de elétrons induziu a formação de  $\text{CO}_2$ , CO e possivelmente  $\text{OCN}^-$ , ao passo que a radiação por UV produziu espécies de produtos de  $\text{CO}_2$  e metilamina. Concluiu-se então que os fótons UV são mais eficientes para degradar a glicina do que os elétrons de 2 keV.

Souza-Corrêa et al. (2019) [37] mediram a dissociação de  $\alpha$ -glicina para temperaturas entre 40 e 300 K, quando bombardeada por elétrons de 1 keV. Eles relataram comportamentos semelhantes a Maté et al. [36]: os valores de  $\sigma_d$  são semelhantes para amostras abaixo de 80 K e aumentam por um fator  $\sim 20$  quando avaliados à temperatura ambiente.

### 3 Caracterização do canhão de íons e do filme de glicina depositado em ZnSe

#### 3.1 Introdução

A seguir, descreve-se a metodologia usada no preparo experimental, na seguinte ordem:

i) Descrição das propriedades relevantes da glicina e o método de deposição a vácuo usado na sua produção.

ii) Descrição da câmara de análise de ultra-alto-vácuo (UHV). Descrição do funcionamento do canhão de íons e sua caracterização.

iii) Descrição do espectrômetro por infravermelho FTIR.

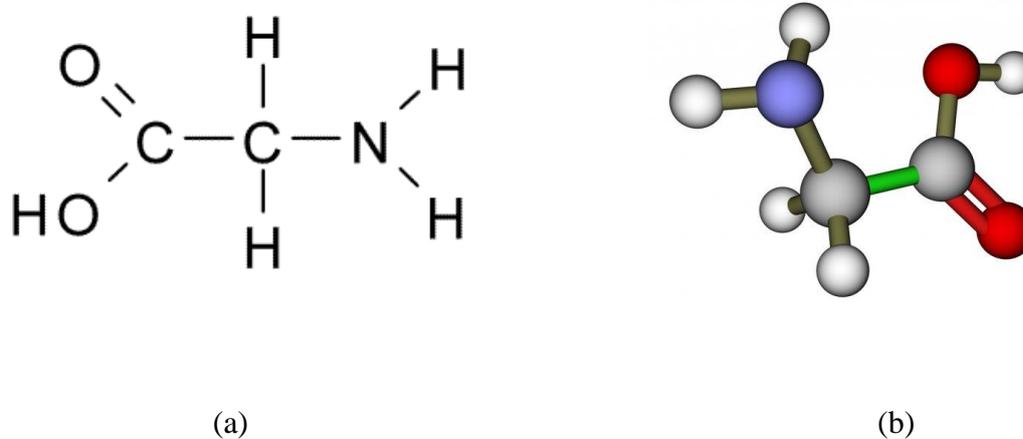
iv) Descrição do sistema de criogenia.

v) Apresentação do Ion Optics Simulation Program (SIMION) – Software utilizado para caracterização do feixe do CHEV.

vi) Uma conclusão será emitida sobre a metodologia do sistema estudado (canhão de íons e glicina). Ela decorre da comparação entre os dados obtidos através do SIMION e os dados experimentais da câmara de caracterização.

#### 3.2 Amostras

A molécula de estudo deste trabalho é a glicina, aminoácido essencial ocasional, ou seja, a glicina pode ser sintetizada por organismos saudáveis (entretanto - em certos estados patológicos sua produção pode ser afetada). A glicina é o mais leve dentre todos os aminoácidos e, já que não possui uma cadeia lateral, é o único aminoácido não quiral [37]. Sua fórmula química é  $C_2H_5NO_2$ , possuindo massa molar de 75,07g/mol e densidade de 1,16g/cm<sup>3</sup>. [28]



(a) estrutura plana da glicina

(b) estrutura tridimensional da glicina

A glicina é classificada como alifática e apolar [38]. No que diz respeito ao corpo humano, a glicina é encontrada em grandes quantidades no colágeno - proteína estrutural abundante no ser humano e essencial para a formação das cartilagens e tendões. Além disso, a glicina pode trazer benefícios ao sono, saúde neurológica, ao tecido muscular e aos ossos [39].

Com uma amostra sólida e fina (espessura da ordem de nanômetros) colocada no centro da câmara de análise, obtivemos, por transmissão, o espectro infravermelho FTIR da glicina virgem, isto é, não irradiada:

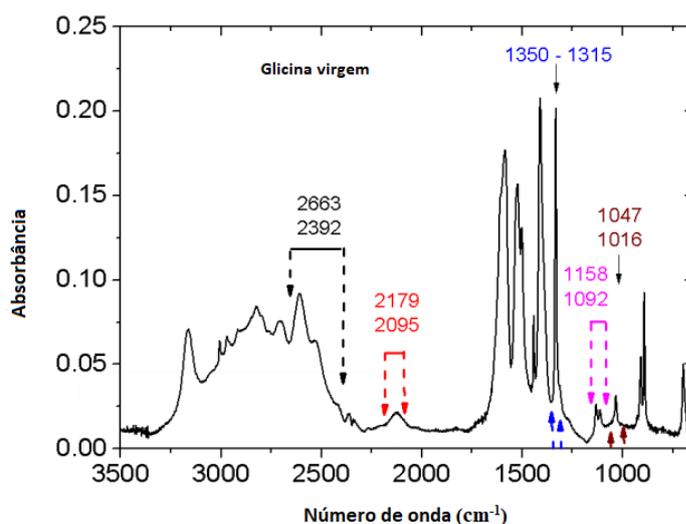


Figura 3.1 – Espectro FTIR da glicina virgem obtido por transmissão.

Os picos presentes no espectro correspondem a bandas vibracionais originadas por ressonância óptica. As bandas representam absorbâncias da radiação eletromagnética infravermelha incidente nas frequências de vibração das transições entre estados vibracionais naturais da molécula analisada. Sendo assim, cada um destes picos gera uma assinatura específica expressa em número de onda obtido a partir de análise por transformada de Fourier. A tabela 3.1 relaciona o comprimento de onda de cada ressonância com sua respectiva assinatura molecular:

<b>Glicina</b>	
<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Assinatura</b>
3160	$\nu_{as} \text{NH}_3^{a,b,c}$
3004	$\nu_{as} \text{CH}_2^{b,c}$
2969	$\nu \text{CH}_2^c$
2893	$\nu \text{NH}_3^{+b}$
2794	$\nu \text{NH}_3, \nu \text{CH}_2^a$
2610	$\nu_{as} \text{NH}_3^+, \nu \text{CN}, \nu \text{CH}_2^{a,b}$
2526	$\nu \text{NH}_3, \nu \text{CH}_2^a$
2124	$\tau \text{NH}_3^+, \nu_{as} \text{NH}_3^{+b}$
1333	$\nu \text{CC}, \omega \text{CH}_2, \omega \text{NH}_3^{a,b,c}$
1132	$\rho \text{NH}_3^{a,c}$
1113	$\rho \text{NH}_3^{+b,c}$
1034	$\nu \text{CN}^{a,c}$

Tabela 3.1: Número de onda relacionado a banda de assinatura da glicina. <sup>a</sup>Maté et al. (2011) [35]; <sup>b</sup>Guan et al. (2010) [40]; <sup>c</sup>Holtom et al. (2005) [41]. Modos de vibração:  $\nu$  = estiramento simétrico (symmetric stretch),  $\nu_{as}$  = estiramento assimétrico (asymmetric stretch),  $\omega$  = Deformação angular fora do plano (wag),  $\tau$  = rotação (torsion),  $\rho$  = Deformação COH no plano (rock).

### 3.2.1 Deposição a vácuo

Para a obtenção de filmes finos e homogêneos de glicina, as amostras foram confeccionadas por deposição a vácuo um sobre um substrato. Fotos do sistema utilizado são apresentadas na figura 3.2

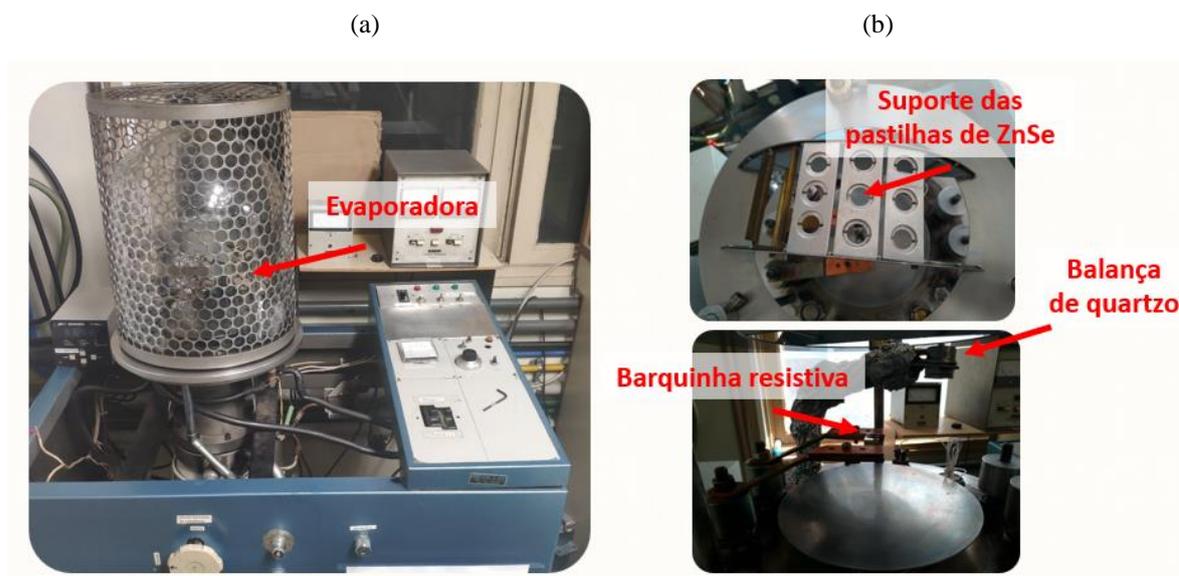


Figura 3.2 – (a) Evaporadora para deposição a vácuo. (b) Acima: Porta amostras para a fixação das pastilhas dos substratos. Abaixo: Cristal da balança de quartzo posicionado dentro da campânula de evaporação.

As pastilhas de seleneto de zinco (ZnSe) são posicionadas nos suportes conforme mostrado na figura 3.2 (b); a glicina em pó é colocada em uma barquinha de molibdênio localizada abaixo do suporte das pastilhas e conectada a dois eletrodos. Após fechar o sistema com uma campânula, liga-se a bomba de vácuo até que uma pressão residual de aproximadamente  $10^{-6}$  mbar seja atingida. A barquinha é aquecida por Efeito Joule ao ser atravessada por uma corrente elétrica; a diferença de potencial em suas extremidades é controlada por um variac. Regula-se a corrente elétrica que atravessa a barquinha para que esta fique a uma temperatura tal que a glicina sublima na temperatura e taxas adequadas (isto é, lentamente durante alguns minutos). A amostra crescerá lentamente a medida que a glicina se deposita sobre as pastilhas de ZnSe. Para saber se a espessura do filme chegou à desejada e interromper a deposição, a massa de glicina depositada sobre um cristal de quartzo é medida por uma balança ao longo do processo.

Posteriormente, técnicas de perfilometria são aplicadas para determinar as espessuras obtidas com maior precisão. Uma reta de calibração é ajustada sobre os dados obtidos através da balança de quartzo e do perfilômetro; graças a esta calibração, as espessuras das amostras de glicina utilizadas para cada experimento são determinadas. Seus valores são apresentados no Capítulo 4.

Como a análise por infravermelho são feitas por transmissão, o material escolhido como substrato precisa, necessariamente, absorver muito pouco nessa região para não gerar picos ou fundos que atrapalhem a análise do espectro FTIR da amostra. Inicialmente, fizemos as deposições sobre pastilhas de brometo de potássio (KBr), mas por ser higroscópico, seu uso não foi satisfatório.

### **3.2 Câmara de análise de caracterização**

Este foi o primeiro trabalho executado com o canhão de íons recém-chegado ao Laboratório. Como as características do feixe produzido pelo canhão de íons não eram totalmente conhecidas, fez-se necessária sua caracterização através da variação dos parâmetros relevantes ao feixe, como por exemplo a corrente do feixe, energia, distância ao copo de Faraday e tensão na lente Einzel (dispositivo comumente utilizado para focalização do feixe). Para tal, foi montada uma outra câmara de análise, especialmente preparada para a caracterização do feixe de íons; ela - assim como o canhão de íons utilizado - serão descritos na próxima seção.

#### **3.2.1 Canhão de íons**

O termo “canhão de íons” normalmente refere-se a um equipamento que gera e acelera um feixe de íons até determinada velocidade e com uma óptica iônica bem definida. Estes aparatos - dentre outras funcionalidades - são de grande relevância na comunidade de física de superfícies, pois a partir deles é possível produzir *sputtering* para limpeza da superfície da amostra.

### 3.2.1.1 Canhão de íons CHeV – Canhão de íons de He de keV

Para a presente dissertação, o canhão de íons utilizado foi o RBD Model 04-165 da RBD Instruments. Neste modelo é possível fixar a energia do feixe em quatro posições: 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 keV. Esta faixa de energia é a adequada para simular as partículas  $\alpha$  do vento solar. Ademais, o canhão em questão também permite variar a corrente do feixe e sua focalização, o que se faz controlando respectivamente a tensão no filamento que ioniza o gás inerte através do impacto de elétrons e a tensão de focalização da Einzel.

O Modelo da RBD Instruments foi inicialmente projetado para provocar o *sputtering* de superfícies utilizando Argônio [42], entretanto, durante esta pesquisa íons de  $^4\text{He}^+$  foram utilizados. O rendimento de *sputtering* do He é menor que o do Ar, mas ele é o adequado para simular fenômenos astrofísicos no Sistema Solar (SS) por ser muito mais abundante no vento solar que o Ar. Em referência à escolha do elemento químico utilizado para a irradiação assim como à faixa de energia própria de trabalho do canhão, o apelidamos de “CHeV”.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1913156/CA

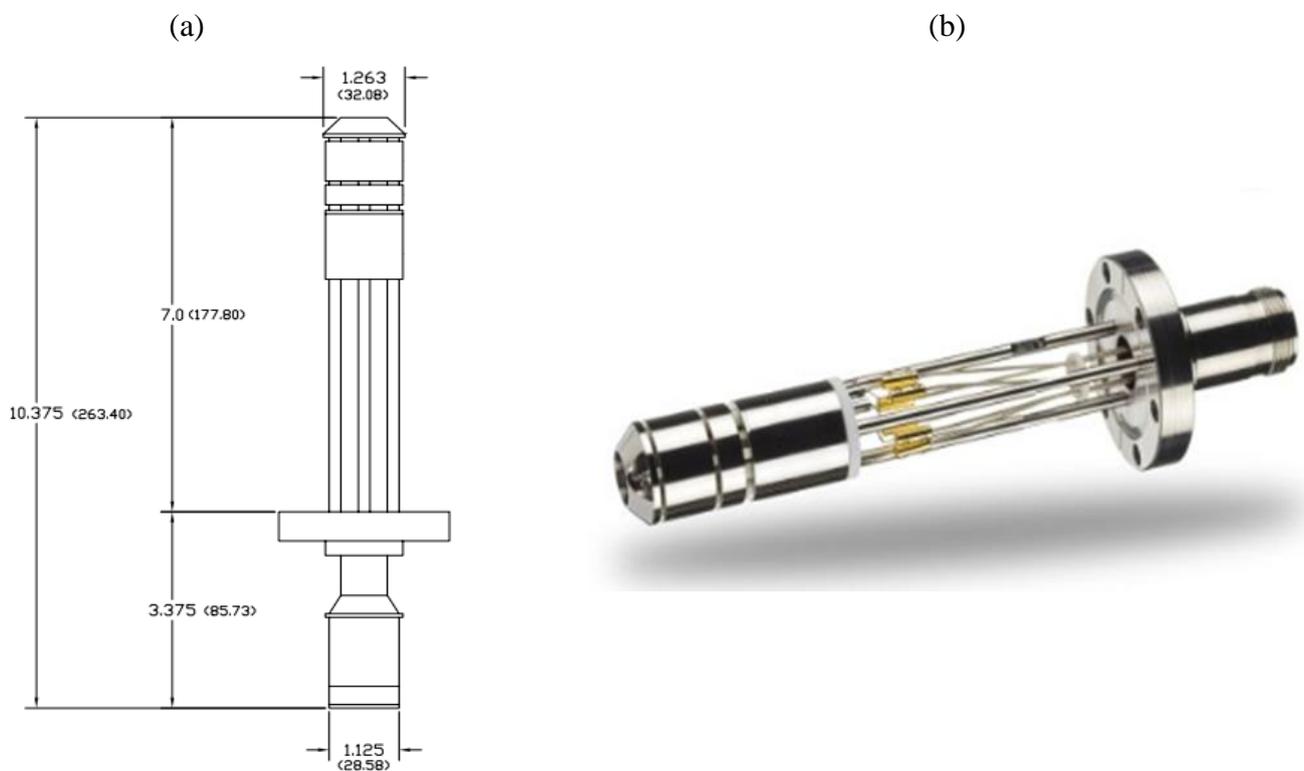


Figura 3.3 - (a): Dimensões do canhão de íons de keV (CHeV); os valores se referem ao comprimento em polegadas, enquanto os valores entre parênteses correspondem à unidade em milímetros. (b): Fotografia do canhão de íons de keV (CHeV) [42].

### 3.2.1.2 Funcionamento do CHeV

O canhão foi projetado pelo fabricante para limpeza de superfícies por sputtering. Para gerar o feixe de íons, é necessária a introdução de um gás inerte tal como o hélio ou o argônio em sua câmara de ionização.

O gás inerte introduzido na câmara é bombardeado por elétrons emitidos por um filamento de tungstênio bastante aquecido. No impacto com os elétrons, o gás é ionizado e passa a ser acelerado por um campo elétrico em direção ao alvo. Para que a taxa de ionização não decresça com o tempo, é necessário que a pressão de trabalho permaneça constante. A pressão estática ideal recomendada pelo fabricante é de  $5 \times 10^{-5}$  mbar. Caso a pressão diminua, a corrente produzida será proporcionalmente reduzida, caso a pressão se eleve acima da recomendada, o livre caminho médio diminui e a corrente do feixe também. [42].

Os íons gerados passam por um colimador e em seguida por uma lente Einzel que focaliza o feixe através de uma tensão variável empregada em seus terminais, garantindo que o feixe irá atingir o alvo de maneira apropriada.

A figura 3.4 mostra um diagrama do canhão onde é possível visualizar a lente Einzel, o colimador e a câmara de ionização. A figura 3.5 apresenta o esquema do circuito elétrico do CHeV. O duplo filamento é em realidade um filamento de

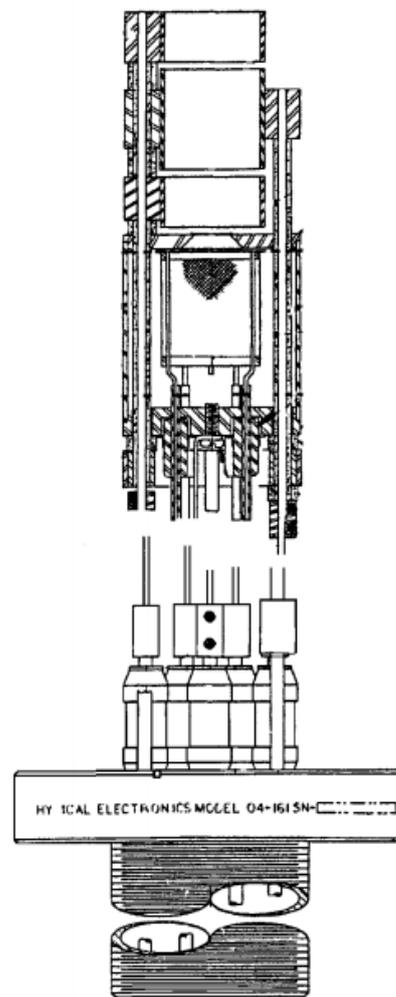


Figura 3.4 – diagrama do canhão RBD Model 04-165 (CHeV)

reserva que pode ser acionado através de uma chave seletora. Um potencial positivo de 180 V aplicado na região do anodo gera um campo elétrico radial que faz com que os elétrons emitidos pelo filamento de tungstênio sejam acelerados e adentrem a região central (no interior da espira) com 180 eV, energia adequada para ionizar o He. Ao perder energia, os elétrons do feixe e, junto com os ejetados durante a ionização do He, são recolhidos pela espira e retornam à fonte de tensão de 180 V.

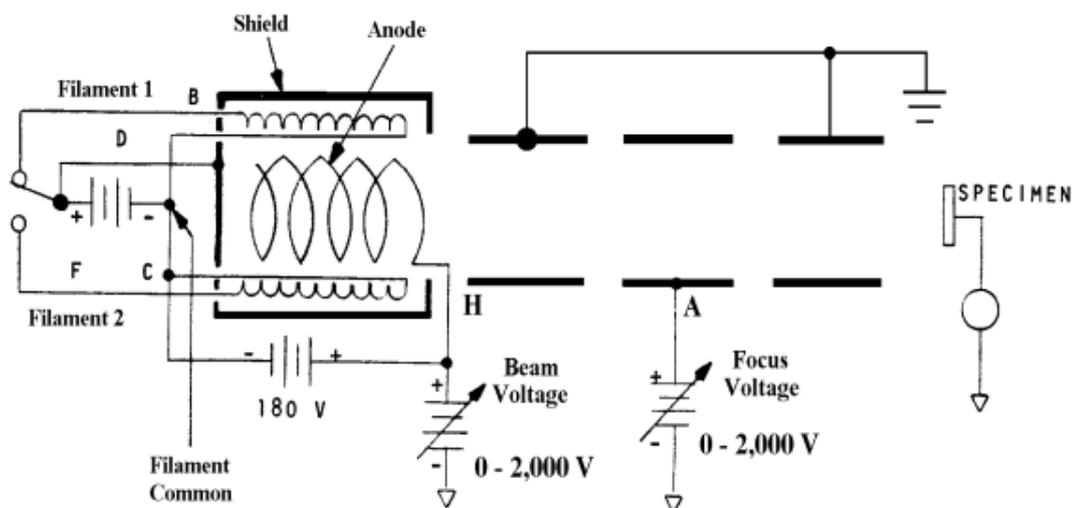


Figura 3.5 – Esquema do circuito elétrico do canhão CHEV, [42].

O perfil do feixe ao chegar ao alvo é cônico e tem um perfil radial tipicamente gaussiano, onde a largura a meia altura da região irradiada pode ser regulada pela lente Einzel ou modificando-se a distância do canhão do alvo a ser irradiado. Caso o canhão esteja mais próximo ao alvo, a densidade de corrente ficará mais concentrada na região central do alvo; se o canhão for colocado mais distante da amostra, o feixe terá sua densidade de corrente reduzida, porém terá perfil mais uniforme. Esses perfis descritos podem ser visualizados na Figura 3.6:

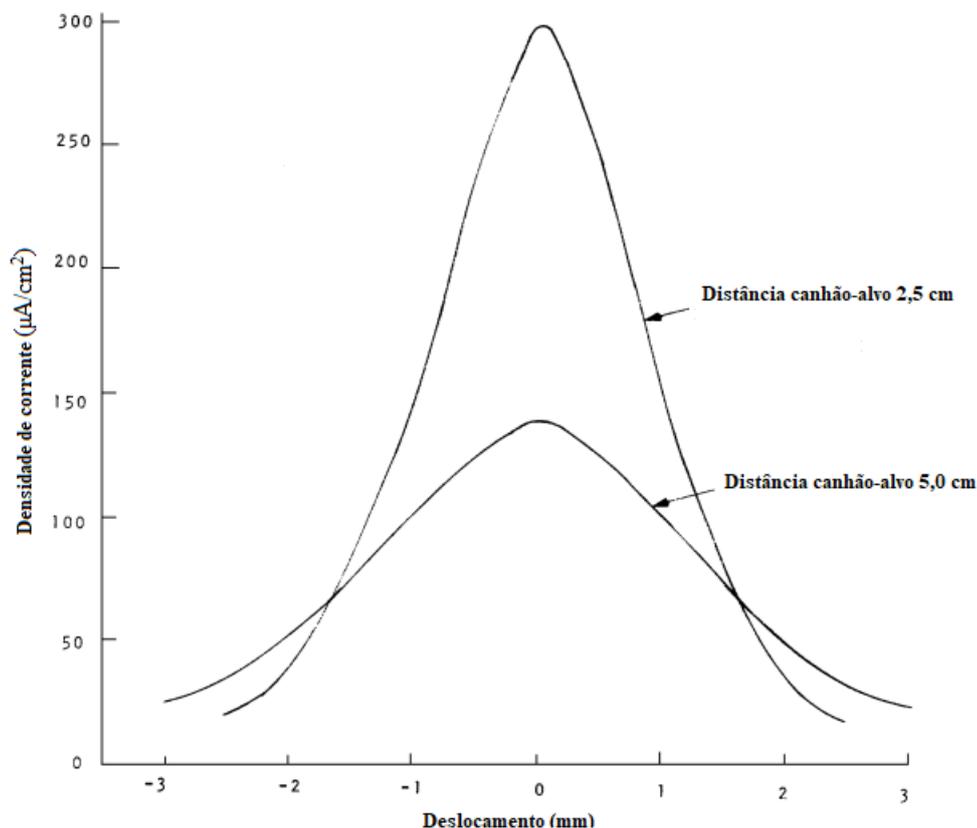


Figura 3.6 – Perfil do feixe para duas distâncias entre o canhão e o alvo [42].

### 3.3 Sistema de caracterização

No intuito de conhecer as características do feixe produzido pelo CHeV, o canhão foi instalado em uma câmara de vácuo onde a posição do Copo de Faraday (CF) pudesse se locomover em cerca de 5 centímetros ao longo do eixo z. Dado o perfil cônico do feixe, afastando-se o copo de Faraday cilíndrico, diminui-se o ângulo sólido dentro do qual o feixe é recolhido.

Por meio da utilização de uma bomba mecânica, o sistema é capaz de gerar um pré-vácuo ( $10^{-2}$  mbar) essencial para que bomba turbo possa ser acionada, abaixando-se a pressão até o valor mínimo necessário para ligar o CHeV. Por meio de uma válvula agulha, o fluxo de Hélio é ajustado para que a pressão na fonte de íons varie em torno da pressão ideal de trabalho do CHeV recomendada pelo fabricante ( $5 \times 10^{-5}$  mbar).

Além disso, foi instalado um eletroímã com formato semicircular, cuja bobina estava conectada com uma fonte de tensão. Passando corrente elétrica pela bobina é gerado um campo magnético, perpendicular ao feixe, capaz de defletir-lo, alterando assim a medida de corrente no copo de Faraday. O sistema utilizado é mostrado na Figura 3.7. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos na Seção 3.6.1.

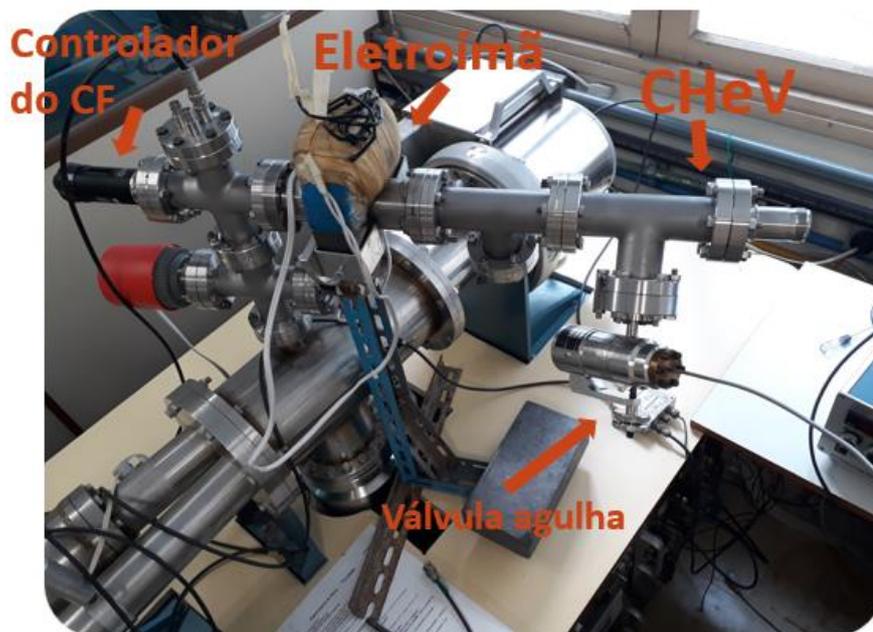


Figura 3.7 – Fotografia do sistema utilizado na caracterização do canhão CHEV no laboratório Van de Graaff. O canhão encontra-se a direita, dentro do tubo em vácuo sem o cabo que liga à fonte de alimentação. Na outra extremidade, encontra-se o controlador de posição do Copo de Faraday.

### 3.4 Sistema de análise FTIR

A câmara de análise, mostrada na Figura 3.8(b), é equipada com um criostato e com um espectrômetro FTIR. Nela, canhão foi instalado em um ângulo de 40° em relação à normal ao porta amostra. O vácuo é produzido por um conjunto bomba mecânica (pré-vácuo) e bomba turbo, capaz de fazer a pressão interna abaixar até 10<sup>-8</sup>mbar, próxima às condições de ultra-alto vácuo – A pressão pode ser monitorada através de sensores tipo Pirani para pressões produzidas pela bomba primária mecânica e por meio do sensor tipo Penning para pressões produzidas pela

bomba secundária turbo. A Figura 3.8 mostra os principais componentes necessários à experiência protagonista da presente dissertação de mestrado.

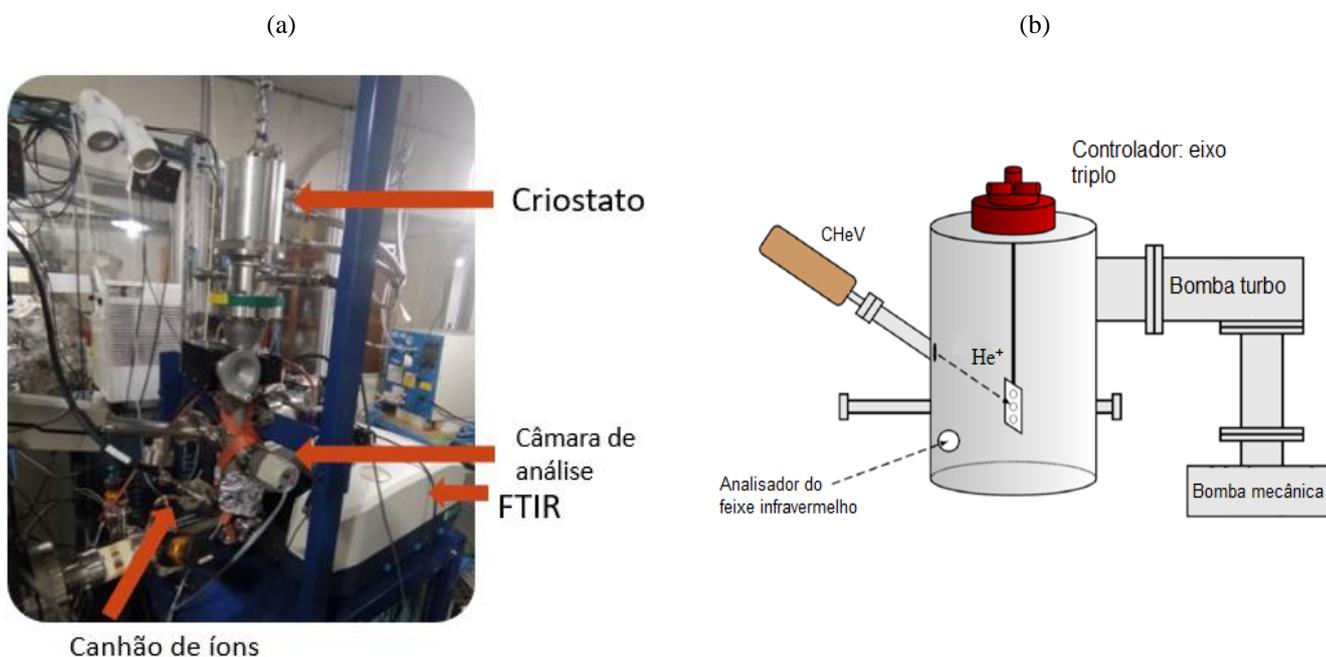


Figura 3.8 (a) – Sistema de Análise – Espectrômetro FTIR Jasco, modelo 4200. (b) Representação da câmara de análise FTIR sem o Criostato.

### 3.4.1 Espectrômetro FTIR

O espectrômetro por infravermelho funciona emitindo uma radiação infravermelha que atravessa a amostra e é analisada por um interferômetro de Michelson-Morley. A radiação IR pode ser produzida por fotoluminescência de uma cerâmica de alta intensidade ou por uma lâmpada halógena. Inicialmente, o feixe é colimado, passa por um divisor que o separa em dois feixes. O primeiro feixe é dirigido para um espelho fixo e o segundo para um espelho móvel. Após isto, ambos os feixes são refletidos e voltam ao divisor, onde são recombinados e focalizados na amostra de glicina colocada no centro da câmara de análise. Por fim, o feixe recombinado que atravessou a amostra é conduzido a um detector. Na Figura 3.9 há uma representação do interferômetro.

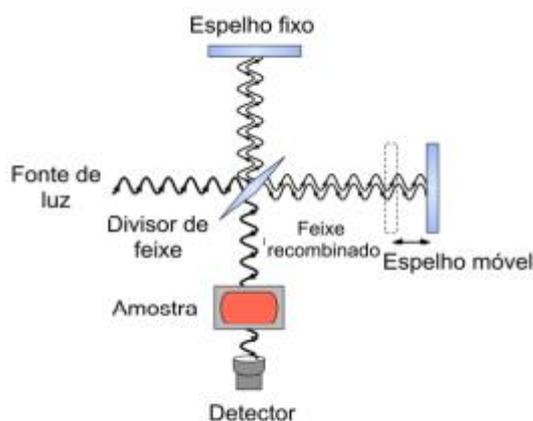


Figura 3.9 - interferômetro FTIR [8].

Em função da diferença de caminho óptico, os feixes recombinados sofrem interferência construtiva ou destrutiva. O padrão de interferência obtido é então analisado por um dispositivo óptico, gerando assim um espectro da intensidade luminosa em função da diferença dos caminhos ópticos conhecido como “interferograma”. Já que a absorção óptica é ressonante, se a radiação eletromagnética infravermelha possuir a mesma frequência de vibração de uma das transições de estados que correspondem às vibrações naturais da molécula analisada, a radiação será absorvida. Dessa forma, o espectro infravermelho expresso em número de onda é obtido a partir de uma transformada de Fourier do interferograma [43].

No caso deste experimento, o espectrômetro FTIR (*Fourier Transform InfraRed*) acoplado à câmara de análise é um Jasco – modelo 4200. E o espectro IR foi adquirido apenas para os comprimentos de onda de interesse ( $3500 - 700 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 3.4.2 Criostato

O criostato é um refrigerador em dois módulos (compressor e câmara de expansão) que utiliza fluido criogênico para esfriar amostras até temperaturas criogênicas (abaixo de  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$  ou  $123 \text{ K}$ ). Acoplado ao sistema de análises FTIR,

o criostato modelo CCS-UHV/204 foi utilizado para resfriar a até 10 K o alvo a ser irradiado, simulando condições de baixa temperatura encontradas no espaço.

O funcionamento do criostato é baseado em ciclos termodinâmicos de expansão e compressão de hélio gasoso por meio de um pistão conectado a uma cabeça fria. Um sensor térmico é acoplado próximo ao porta amostra, sendo assim possível que a temperatura do alvo seja monitorada em tempo real. O controle da temperatura se dá através da variação da potência térmica de um resistor elétrico; de acordo com a diferença entre a temperatura desejada e a medida no sensor, é aplicada uma determinada tensão elétrica no resistor [8 e 44].

O sistema de criogenia é composto por dois estágios, sendo o primeiro responsável por abaixar a temperatura até cerca de 80 K e o segundo estágio permite variar a temperatura da amostra até 10 K, estabilizando-a para que não haja grandes flutuações. O criostato é acoplado através de um Flange CF 150 giratório ao sistema de análise FTIR, podendo girar em torno de um eixo vertical para que a amostra possa ser irradiada pelo feixe de íons e posteriormente analisada pelo feixe de infravermelho, variando-a em um ângulo de 90°. Além disso, o sistema conta com um Copo de Faraday (FC) – Cilindro oco de aço inoxidável com sua base fechada e uma abertura de área 0,26 cm<sup>2</sup> para coletar os íons de He<sup>+</sup>, este copo é isolado eletricamente do restante do sistema. O esquema é mostrado na figura 3.10.

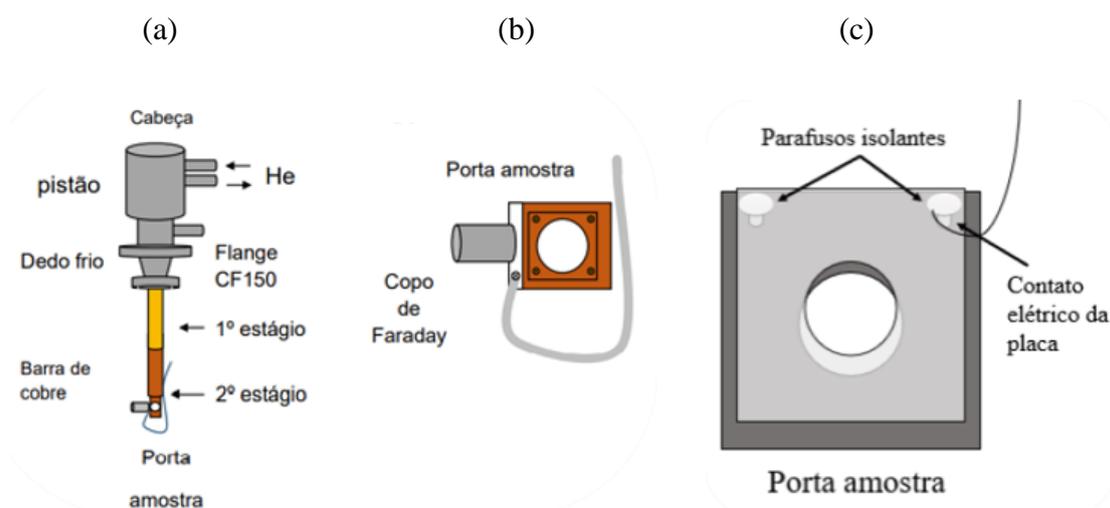


Figura 3.10 – Criostato (a) Porta amostra com o Copo de Faraday (b) Porta amostra vazia e contato elétrico da placa (c).

Uma barra maciça de cobre conectada ao segundo estágio (conforme figura (a)) do dedo frio faz a conexão térmica entre o porta amostra e a cabeça fria. Um tubo oco de cobre conectado ao primeiro estágio faz uma blindagem térmica de 80 K do segundo estágio pois as paredes cilíndricas da câmara, em volta da barra de cobre, estão à temperatura de 300 K. Para leitura e controle digital, o sistema também conta com um controlador de temperatura Lake Shore digital 325 PID.

### 3.5 SIMION

O código SIMION, “Ion and Electron Optics Simulator”, foi utilizado para determinar as trajetórias dos íons  $\text{He}^+$  desde sua formação na fonte de íons até o alvo. A partir da geometria do canhão de íons e das tensões aplicadas, o programa resolve a equação de Laplace e determina os campos elétricos internos. Em seguida, resolve a equação de movimento para várias condições iniciais e calcula as trajetórias dos íons correspondentes [45].

#### 3.5.1 história e aplicações.

O SIMION foi escrito na Austrália em 1973 em um projeto de graduação orientado por James Morrison. Inicialmente a pesquisa visava a construção de um espectrômetro de massa de duplo quadrupolo; entretanto, esta construção experimental não estava funcionando em compatibilidade com o que era previsto. Sendo assim, houve a necessidade do desenvolvimento de um software capaz de traçar as trajetórias dos íons dentro do espectrômetro.

O software criado por Don McGilvery teve um grande êxito, desempenhando um papel fundamental na execução de sua tese de doutorado. [45] Além disso, SIMION recebeu inúmeras atualizações, incluindo o tratamento de problemas 3-D em sua versão 4.0. O código alcançou um grande sucesso na comunidade acadêmica de espectrometria de massa; no momento presente, o

pacote de software pode ser utilizado para a resolução de inúmeras questões físicas 2D ou 3D. Tendo em vista o voo de partículas aceleradas através de lentes eletrostáticas ou lentes magnéticas dos mais variados e complexos equipamentos, é possível obter dados referentes à espectrometria de massa por tempo de voo, armadilha de íons, microscopia eletrônica, quadropolos de radiofrequência, células ICR, detectores ópticos e fontes de íons.

### 3.5.2 – Equações resolvidas pelo SIMION

Para calcular as trajetórias dos íons submetidos a ação de campos eletromagnéticos, é necessário encontrar a equação de movimento destes íons. Para isso, o SIMION utiliza-se da equação de Laplace [45].

Dado o rotacional do campo elétrico sendo nulo, é possível definir um potencial elétrico tal que:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0 \rightarrow \vec{E} = -\vec{\nabla}V \quad \text{eq. (3.1)}$$

Temos também a Lei de Gauss em sua forma diferencial [46]:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad \text{eq. (3.2)}$$

Substituindo (3.1) em (3.2), obtemos a Equação de Poisson:

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad \text{eq. (3.3)}$$

Contudo, em ausência de uma distribuição de carga e utilizando-se de equipotenciais como condições de contorno, chega-se à equação de Laplace:

$$\nabla^2 V = \frac{\partial^2}{\partial x^2} V + \frac{\partial^2}{\partial y^2} V + \frac{\partial^2}{\partial z^2} V = 0 \quad \text{eq. (3.4)}$$

O programa SIMION resolve a equação para as condições de contorno do problema específico e encontra potenciais definidos entre pontos igualmente espaçados. Desta forma, o campo elétrico é calculado através do gradiente do

potencial e a trajetória dos íons de carga  $q$  em um campo elétrico  $E$  é determinada através da equação de movimento onde atua a força elétrica  $\vec{F}_E = q\vec{E}$ .

### 3.5.3 Executando o SIMION

Na versão 8 do SIMION, a linguagem de programação com tipagem dinâmica desenvolvida no Brasil por pesquisadores da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) “Lua” foi diretamente embutida no Software. Dessa forma, o usuário passou a ter um maior grau de liberdade para elaborar a geometria de seus projetos, tornando o SIMION mais completo. Na Figura 3.11 observa-se um trecho de como a geometria do canhão CHEV foi descrita através desta linguagem de programação com o objetivo realizar a primeira caracterização da aquisição do grupo de pesquisa.

Já para o controle das características do feixe, todas as adaptações são feitas diretamente no programa, sem intermédio de uma linguagem de programação. Nesta parte do software é possível modificar parâmetros como: massa do íon, carga do íon, distribuição do feixe, geometria do feixe e até mesmo o número de partículas que serão emitidas por intervalo de tempo. Esta parte do software pode ser visto na Figura 3.12.

```

pa_define(190,19) ; simple einzel lens

e(2000)
{
  locate(0)
  {
    fill{within{box(0,0,0,200)}}
  }
}

e(0) ;colimador1
{
  locate(0)
  {
    fill{within{box(0,7,1,15)}}
  }
}

```

Figura 3.11 - Pequeno trecho da escrita da simulação do CHEV pela linguagem de programação Lua.

Resultados das simulações com Simion são apresentadas na Seção 3.7.3, após descrever a caracterização do canhão e da amostra.

Selected particle group:

Use: **Electron** Proton Default

Num partides:  5

Mass: single value  amu

Charge: single value  e

Source position: x,y,z mm or gu

X: uniform distribution  Min:  Max:  mm or gu

Y: arithmetic sequence  First:  Step:  mm or gu

Z: single value  mm or gu

Velocity format: direction+KE

Direction: cone direction sequence Axis vector: { x:  y:  z:  } unitless

Half angle (deg):  n:   Fill

KE: single value  eV

TOB: single value  usec

CWF: single value  unitless

Color: single value  index

Figura 3.12 – Campo dentro do programa SIMION destinado à especificação do feixe a ser simulado – as configurações desta figura correspondem ao default do software.

### 3.6 Caracterização do canhão: Medidas e Discussão

Durante a etapa de caracterização do CHEV, na qual os distintos parâmetros do controlador do canhão são variados, foram feitas medidas da corrente de íons no CF. Tabelas e gráficos gerados permitem visualizar como o feixe produzido pelo CHEV está chegando no CF que está localizado na câmara de caracterização.

Questões de interesse:

- A medida da corrente do feixe depende da distância do canhão ao CF por duas razões: i) o ângulo sólido da entrada do CF, visto pelo canhão, varia; ii) o feixe emitido pelo canhão não é isotrópico, isto é, a largura a meia altura do perfil gaussiano do feixe na entrada do CF varia com essa a distância. Qual é esta dependência?
- Alterando a tensão aplicada na lente Einzel, a corrente no CF muda. É importante conhecer a tensão de focalização para a qual a corrente de íons no CF é máxima.

- A corrente de íons medida no CF deve passar por um valor máximo ao variar a pressão do hélio no interior do CHEV.

### 3.6.1 Medidas

O perfil do feixe foi estudado fazendo-o defletir por ação de diferentes campos magnéticos gerados por um eletroímã, atuando assim na trajetória dos íons acelerados pelo CHEV até chegar ao CF, após isto, a corrente elétrica no CF é medida. Para esta caracterização, adicionou-se um eletroímã com grau de liberdade de rotação em torno da canalização entre o canhão e o CF, fixou-se a pressão do He em torno de  $3 \times 10^{-5}$  mbar, fixou-se a distância do canhão (aproximadamente 130 mm) ao CF, a energia do feixe em 2 keV e a tensão de focalização da Einzel. Os resultados são apresentados em função da voltagem aplicada ao eletroímã para quatro direções do campo magnético em um plano vertical: na Figura 3.13 para  $45^\circ$  e  $135^\circ$  com o plano horizontal e na Figura 3.14 para  $-45^\circ$  e  $-135^\circ$ . Dito de outra forma, girou-se mecanicamente o eletroímã de  $\pm 45^\circ$  com a direção vertical e inverteu-se eletricamente o sentido da corrente nas espiras.

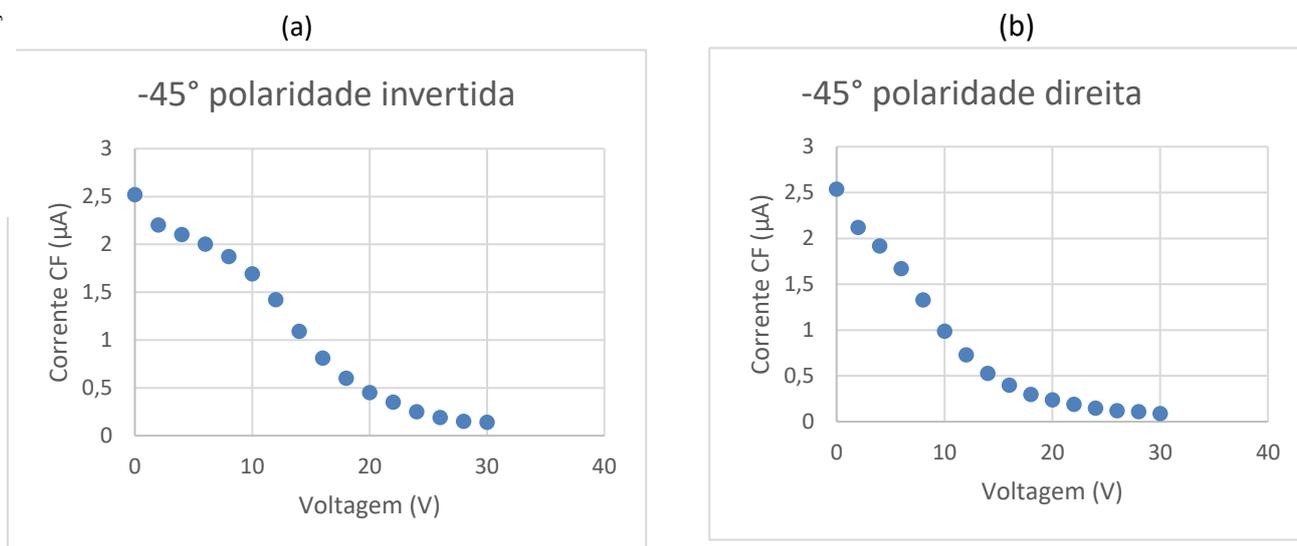


Figura 3.13 – Corrente no copo de Faraday variando de acordo com a voltagem aplicada nas espiras que produzem o campo magnético para o ângulo de  $-45^\circ$ . Polaridade invertida (a) Polaridade direita (b).

Seja na polaridade direita ou invertida, a evolução da corrente no CF varia de forma bem parecida. Conclui-se que, independentemente da direção e

intensidade do campo magnético, o feixe será defletido de forma similar, garantindo uma simetria de revolução do feixe.

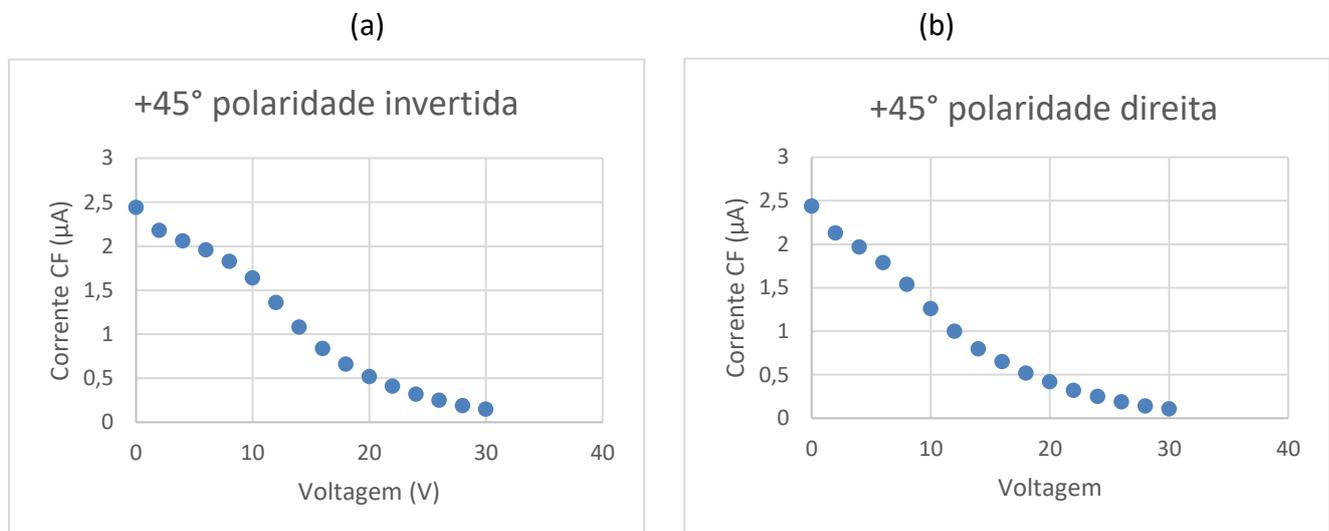


Figura 3.14 - Corrente no copo de Faraday variando de acordo com a voltagem aplicada nas espiras que produzem o campo magnético para o ângulo de 45°. Polaridade invertida (a) polaridade direita (b)

Modificando de 90° o ângulo sob o qual o campo magnético interage com o feixe, o comportamento da curva permaneceu o mesmo, revelando-nos uma certa simetria do feixe produzido pelo CHeV nas condições em que foram feitos os experimentos.

Também foi feita a caracterização do feixe fixando a tensão da lente Einzel e variando a posição do canhão em relação ao Copo de Faraday. Como esperado, a intensidade da corrente diminui em função da distância entre o Copo de Faraday e o canhão, o gráfico obtido é exibido abaixo (Fig 3.15):

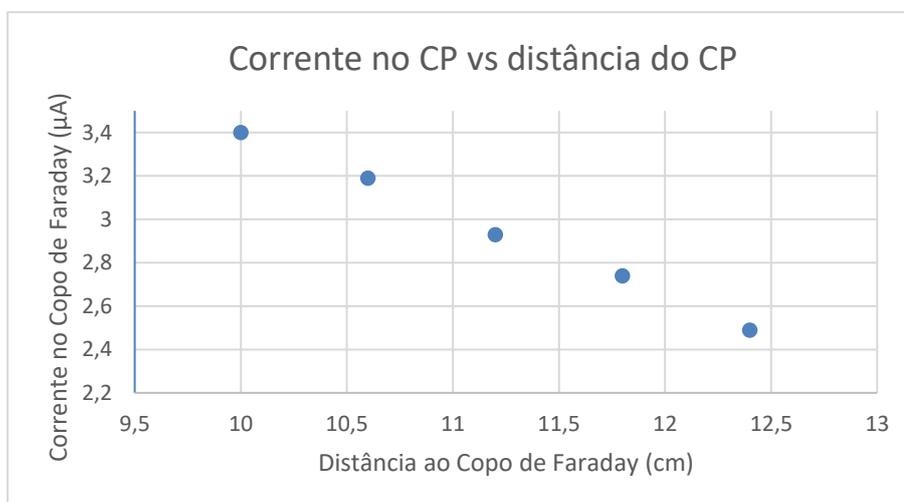


Figura 3.15 - Gráfico da corrente no Copo de Faraday em função da distância do feixe ao copo quando a tensão na Einzel é fixada.

A tensão de focalização na Einzel que maximiza a corrente elétrica no alvo foi encontrada, a Figura 3.16 representa os dados de focalização obtidos:

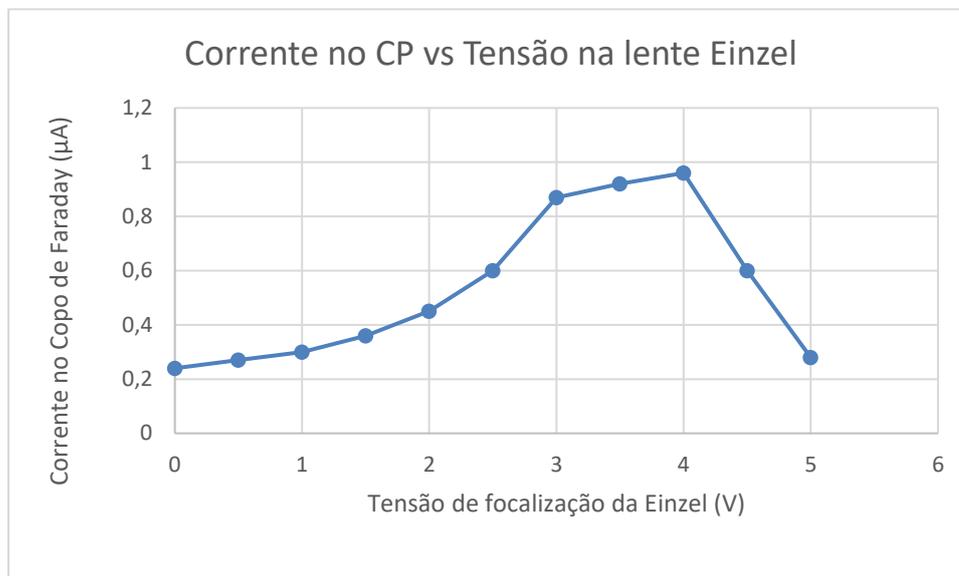


Figura 3.16 - Gráfico da corrente no Copo de Faraday em função da tensão de focalização da lente Einzel.

Ao mudar a pressão do He dentro da câmara de ionização do CHEV, foi constatada que a corrente elétrica no CF é modificada. Para pressões de He mais baixas, um número relativamente pequeno de átomos são ionizados e a corrente elétrica medida no CF é baixa. Para pressões muito altas de He na câmara, a alta densidade de átomos diminui excessivamente o livre caminho médio dos elétrons e dos íons formados, o faz com que o processo de ionização se torne menos eficiente. Em consequência, a corrente do feixe também será relativamente pequena; os comportamentos nos dois regimes sugerem a existência de uma pressão cuja corrente elétrica seja máxima, adequada para a região de trabalho desejada para os experimentos planejados. Fixadas a tensão de focalização da Einzel e a distância do Copo de Faraday ao canhão, o gráfico 3.17 foi obtido:

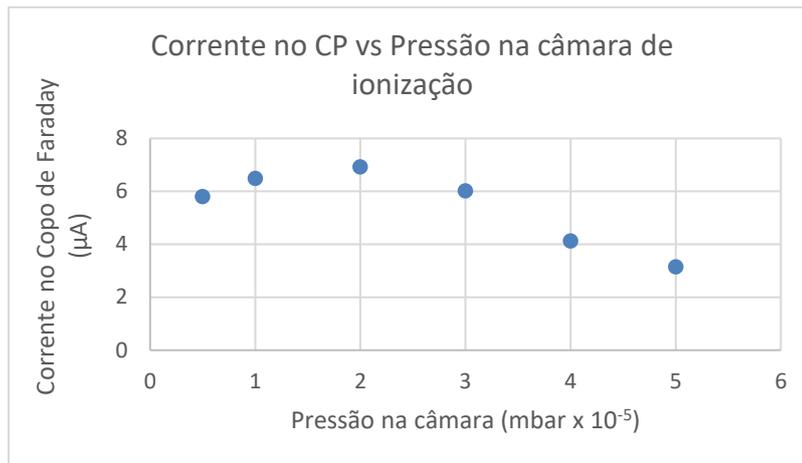


Figura 3.17 - Corrente no Copo de Faraday em função da pressão na câmara de ionização – máximo de corrente elétrica em  $2 \times 10^{-5}$  mbar.

### 3.7 Caracterização da amostra isolante

Para que a simulação do CHeV fosse mais próxima da realidade, foi levada em consideração a alta resistividade da glicina e do substrato que a suporta. Em razão desta alta resistividade, ao receber íons carregados continuamente, um campo elétrico estático é gerado na superfície do material isolante. Dependendo da intensidade e geometria deste campo, as trajetórias dos íons de  ${}^4\text{He}^+$  poderão ser significativamente alteradas, modificando assim parâmetros relevantes para o estudo da interação íon-amostra.

Para que este fato experimental fosse levado em consideração na simulação através do SIMION, elaboramos um modelo matemático básico e que se encontra descrito no Apêndice I. Note-se que o campo gerado pela amostra tem simetria radial e que seu módulo deve ser proporcional à resistividade do material. Para estimar trajetórias mais realísticas e a energia com que os íons interagem com a amostra, foi necessário medir a resistividade do alvo de glicina depositada em um substrato de ZnSe.

Para obter dados experimentais necessários para determinar parâmetros usados na simulação computacional, foi utilizada a técnica de deposição a vácuo para produzir filmes finos de glicina. Estes foram depositados sobre pequenos

retângulos de vidro – material de alta resistividade em comparação com a da amostra. Os retângulos de vidro possuem as seguintes dimensões: espessura  $\approx 1,2$  mm; largura  $\approx 26$  mm e comprimento  $\approx 76$  mm.

A medida da resistência destes pequenos retângulos de vidro foi realizada através de um circuito elétrico simples, em que uma fonte de tensão FUG HCN 35M – 20000 é conectada em série a um pico amperímetro Keithley – 64885. A diferença de potencial produzida pela fonte gera uma corrente elétrica que passa através do retângulo de vidro e é medida no pico-amperímetro. A Primeira Lei de Ohm permite medir diretamente a resistência do material. O circuito montado é mostrado na ilustração 3.18

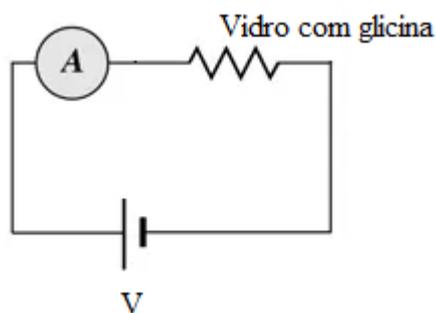


Figura 3.18 - Circuito utilizado para a obtenção dos gráficos Tensão vs Corrente.  $R = V/A$

Após a medida da resistência do pequeno retângulo de vidro, medimos também a resistência deste mesmo material quando um filme fino de glicina é depositado sobre uma de suas faces. Sendo assim, notou-se que – em conjunto com a glicina – a resistência foi muito menor; conclui-se que a corrente elétrica gerada pela ddp da fonte de tensão está passando predominantemente através do filme de glicina, em ramo paralelo ao vidro.

Aplicando a Primeira Lei de Ohm, as medidas das resistências são obtidas através do coeficiente angular da reta do gráfico Tensão vs Corrente. Os gráficos relativos às medidas com o retângulo de vidro puro e quando adicionado do filme de glicina são apresentados nas Figuras 3.19.

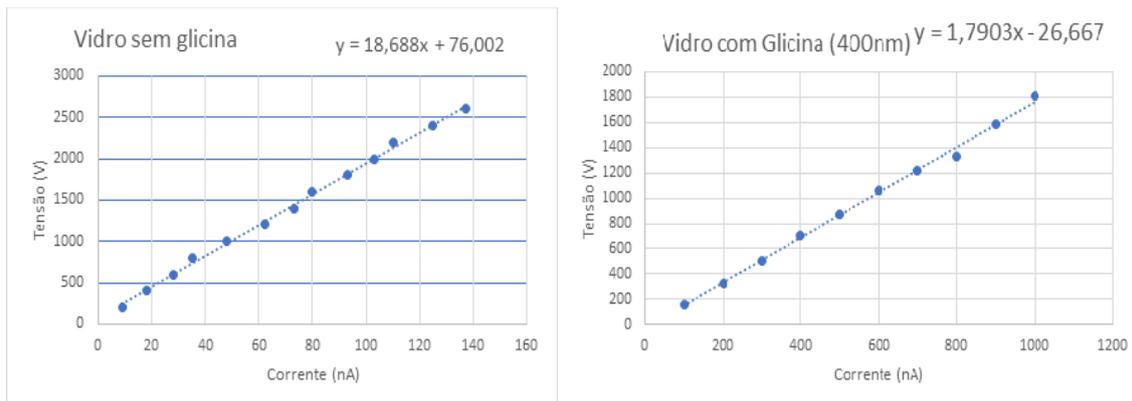


Figura 3.19 - Gráfico Tensão vs Corrente do vidro puro e do vidro juntamente com um filme de 400 nm de glicina.

Foi observado então que, quando é adicionado um filme de 400 nm de glicina, a resistência diminui de uma ordem de grandeza. Para o vidro puro, foi encontrado  $R_v \approx 1,9 \times 10^{10} \Omega$ . Quando o filme de glicina foi acrescentado, a resistência diminuiu para  $R_{vg} \approx 1,8 \times 10^9 \Omega$ . Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente (aproximadamente  $23^\circ\text{C}$ ), além disso – para evitar a umidificação da amostra de forma excessiva, elas foram realizadas imediatamente após retirados os filmes depositados da câmara de vácuo. Levando em conta a conexão paralela entre o vidro e a glicina, é possível encontrar a resistência devido unicamente a glicina, utilizando a relação  $\frac{1}{R_{vg}} = \frac{1}{R_g} + \frac{1}{R_v}$ ,  $R_g$  foi estimada em  $2,13 \times 10^9 \Omega$ .

### 3.7.2 – Obtenção da resistividade

O objetivo final é estimar o campo elétrico – proporcional a resistividade - gerado pelo filme de glicina depositada em um substrato de SeZn. Portanto, foram utilizados os dados de resistência obtidos através dos gráficos Tensão vs Corrente para obter a resistividade através da Segunda Lei de Ohm:  $R = \rho \frac{L}{A}$ , onde  $\rho$  é a resistividade elétrica,  $L$  é o comprimento do material e  $A$  é a área de secção transversal do material. Utilizando as dimensões do vidro e a resistência encontrada,

achamos  $\rho_v \approx 7 \times 10^6 \Omega m$  e no caso da glicina foi encontrado o valor  $\rho_g \approx 2,92 \times 10^2 \Omega m$ . Ainda que o vidro tenha sido exposto ao ambiente durante um período da ordem de minutos - como a experiência não foi realizada em vácuo, o vidro ficou exposto a umidade proveniente do ar da sala, reduzindo assim a resistividade medida experimentalmente.

### 3.7.1 Dependência com a temperatura

Aquecendo o filme de glicina depositado em vidro, a resistência diminuiu. Desta forma, assim como esperado, a resistência equivalente do circuito aumentou conforme mostrado na Figura 3.20. Nota-se que o material não é ôhmico.

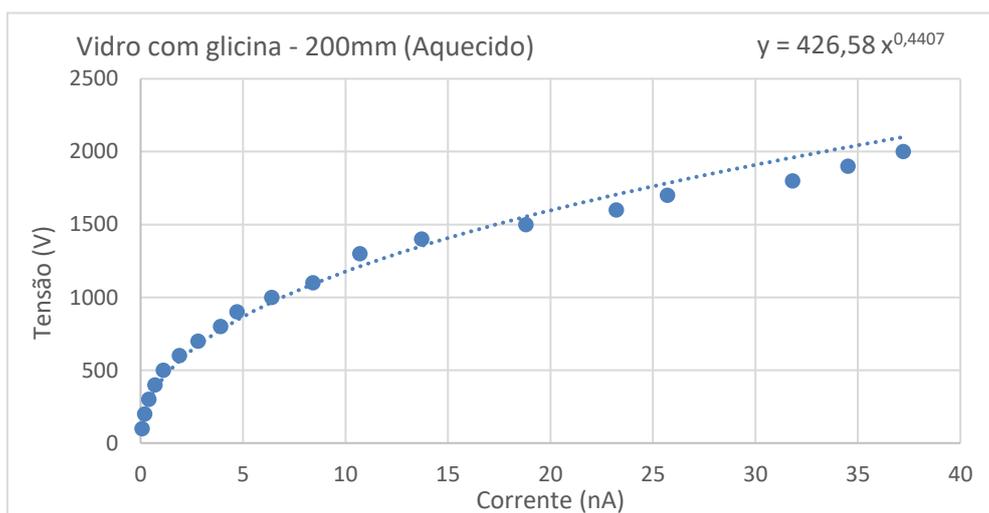


Figura 3.20 - Gráfico tensão vs corrente do vidro com glicina quando aquecido por soprador térmico.

### 3.7.3 – Conclusão das simulações utilizando o SIMION

Uma imagem da simulação computacional do CHEV produzida utilizando o software SIMION é mostrada na Figura 3.21. Nesta simulação foi levado em conta o campo elétrico radial gerado pela amostra isolante.

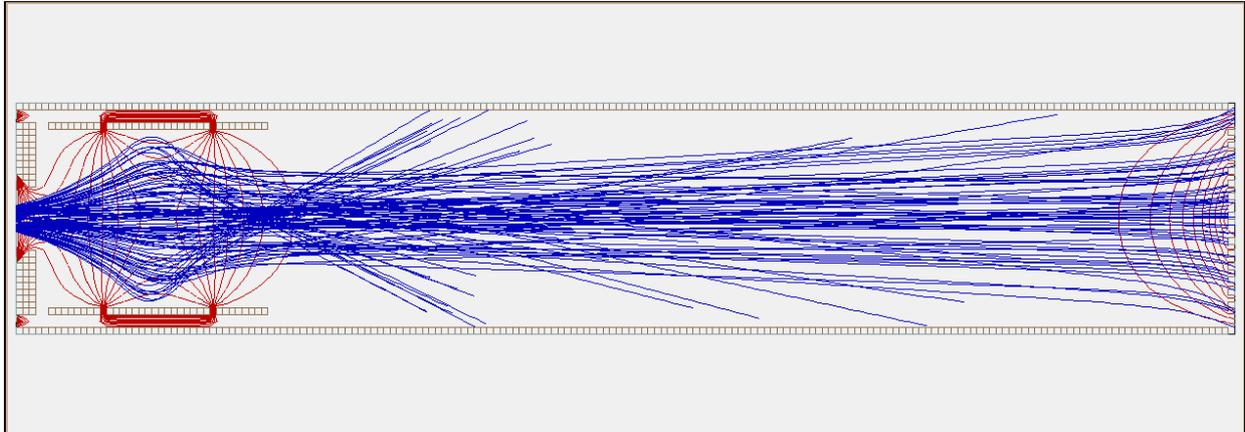


Figura 3.21 - Simulação computacional através do SIMION de um feixe de 2 keV de  ${}^4\text{He}^+$  produzido pelo canhão CHEV quando acrescido o campo elétrico radial gerado pelo alvo isolante.

Resultados mostraram que a resistividade da pastilha de ZnSe, sobre a qual foi depositado o filme de glicina, é muito maior que a resistividade do próprio filme; o campo elétrico foi estimado (Apêndice I) e a simulação computacional foi efetuada. Com base nos dados obtidos, foi observado um leve desvio na trajetória do feixe de  ${}^4\text{He}$  de 2 keV. Foi observado que o potencial elétrico (vezes a carga elementar) não é tão intenso quando comparado com a energia de emissão do feixe; em consequência, a velocidade com que os íons do feixe que interagem com a amostra permanece aproximadamente a mesma.

Conclui-se que o campo elétrico gerado pelo material isolante não compromete os dados experimentais das seções de choque de destruição da glicina, visto que a energia de interação utilizada para os cálculos de sputtering também não é significativamente alterada pelo potencial devido a amostra isolante.

O potencial máximo se encontra no centro da amostra isolante e decai de forma parabólica de acordo com a equação  $V(r) = V_{max} \left( 1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right)$ , onde  $V_{max} = \frac{\rho i}{4\pi h}$ . Na região onde o potencial é máximo, para uma corrente de aproximadamente  $5 \times 10^{-9}$  A, seu valor foi estimado em 29 V. O cálculo é exposto no Apêndice I.

O valor estimado para o potencial está de acordo com o resultado observado na simulação computacional, pois o feixe é pouco defletido em razão da existência

de um pequeno potencial. O desenho de equipotenciais parabólicas previstas pelo SIMION também estão de acordo com o modelo analítico.

## 4 Resultados

Neste Capítulo, serão apresentados os resultados experimentais obtidos. Os dados mostram as diferentes seções de choque de destruição na amostra de glicina em diferentes condições de energia do feixe e da temperatura da amostra.

### 4.1 Determinação da Força de banda (A-Value)

Após a caracterização por espectroscopia de infravermelho, amostras virgens foram medidas por perfilometria (Bruker, Dektak XT), Figuras 4.1 (a) - (c). Os parâmetros programados no perfilômetro foram: comprimento de varredura de 2 mm, resolução de  $0,666 \mu\text{m} / \text{pt}$ , 3000 pontos medidos, velocidade de varredura de  $200 \mu\text{m} / \text{s}$ , duração de varredura de 10 s e 2 mg de força aplicada na ponta do equipamento.

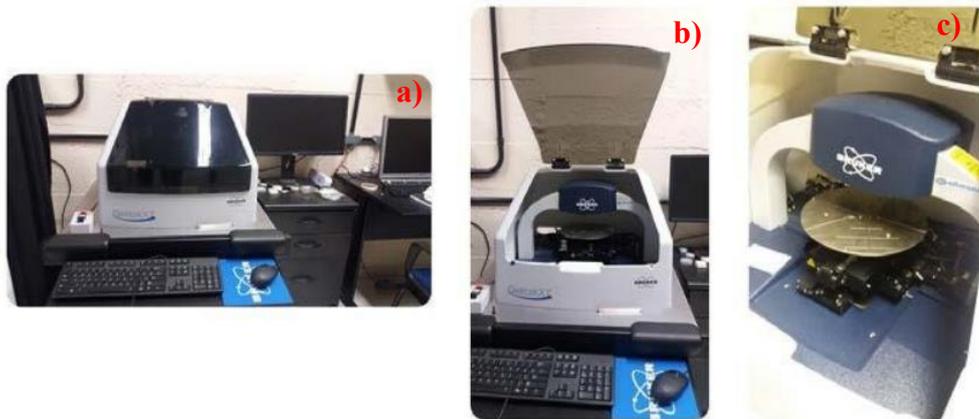


Figura 4.1 - a) – c) Fotografia do DEKTAK 3 - perfilômetro do laboratório Van de Graaff. [52]

O perfil de altura típico de uma amostra multi-depositada é mostrado na Figura 4.2, com o nível zero sendo na superfície do substrato. As espessuras das amostras ( $\ell$ ) são dadas pela altura média do planalto na região verde; na Fig. 4.2, observa-se uma amostra de glicina produzida no laboratório Van de Graaff visando estudos da glicina, onde  $\ell \sim 1800 \text{ nm}$ .

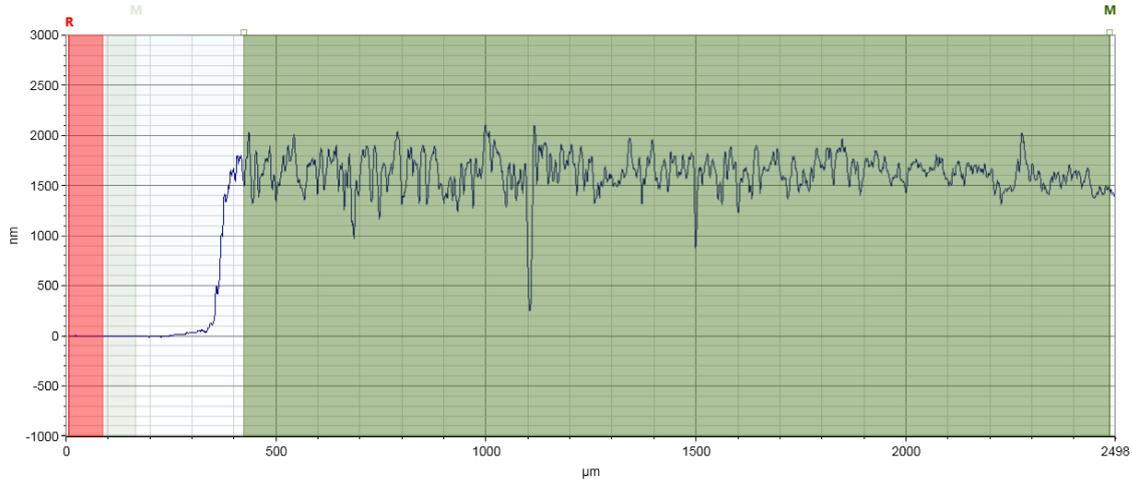


Figura 4.2 - Exemplo de perfil de espessura de glicina (1800nm), calibração fixando o nível zero como superfície do substrato. A espessura é obtida através da altura média.

Combinando equações de absorvância no infravermelho com informações de perfilometria, determina-se o *A-value* (força de banda) de qualquer região de comprimento de onda desejada. Adicionando a lei de Beer-Lambert, Eq. (4.1), a relação entre a densidade da coluna e a espessura da amostra, Eq. (4.2), obtém-se a Eq. (4.3), que permite o cálculo do *A-value* de cada banda:

$$N = \ln(10) \frac{S}{A_v} \quad (4.1)$$

$$N = \frac{\rho N_A \ell}{M} \quad (4.2)$$

$$\ell = \frac{\ln(10) M}{\rho N_A} \frac{S}{A_v} \quad (4.3)$$

$N$  é a densidade da coluna,  $S$  a absorvância integrada na região de comprimento de onda selecionada,  $A_v$  o *A-Value*,  $\rho$  a densidade de massa do material,  $N_A$  o número de Avogadro,  $\ell$  a espessura da amostra medida por perfilometria e  $M$  o peso molecular.

Em virtude de a posição do cristal da balança de quartzo ser diferente da posição do local onde se apoiam os substratos, as espessuras medidas no perfilômetro são sistematicamente diferentes das medidas obtidas através da balança, de modo que os resultados apresentados pelo perfilômetro são mais precisos; sendo assim, uma pequena correção utilizando um coeficiente multiplicador deixam os resultados experimentais mais consistentes. Um gráfico

relacionando a espessura da amostra medida no perfilômetro do Van de Graaff e a espessura da amostra quando medida na balança de quartzo da evaporadora descrita na Sessão 3.2.1 é apresentada na Figura 4.3.

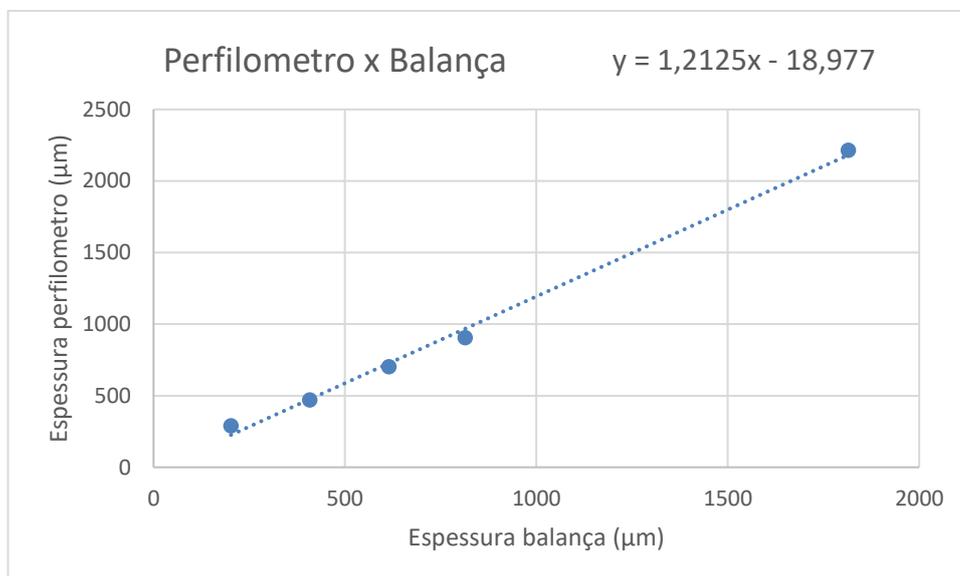


Figura 4.3 - Espessura medida no perfilômetro vs Espessura medida na balança de quartzo.

Calculando a força de banda integrada para as regiões do espectro de infravermelho da glicina compreendidas no intervalo  $2000-800\text{ cm}^{-1}$ , o *A-Value* médio correspondente é  $1,6 \times 10^{-15}\text{ cm/molec}$  [47].

## 4.2 Análise dos espectros da Glicina

Para a obtenção dos dados desta dissertação, foi analisada principalmente a evolução em função da fluência da banda próxima ao número de onda  $1333\text{ cm}^{-1}$ , correspondente às ligações CC, CH<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> da glicina. Quando essa região espectral era ruidosa, outras bandas foram analisadas para se obter uma média da densidade de coluna.

Para uma dada amostra irradiada, as absorvâncias de todas as bandas da glicina – bem como as de outros aminoácidos - apresentam aproximadamente a mesma evolução, tal comportamento já é bem conhecido e foi reportado detalhadamente em trabalhos anteriores [8, 24]. Os resultados de densidade de

coluna obtidos no presente trabalho em relação a degradação da glicina por íons de He na faixa de energia de keV são apresentados na Figura 4.4(a). Para comparação, a Figura 4.4(b) mostra dados extraídos da publicação de Foti et al. [25] para quatro bandas do mesmo aminoácido irradiado sob condições aproximadamente similares.

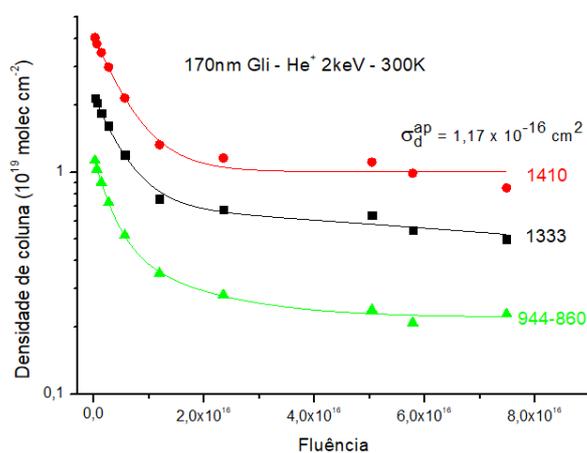


Figura 4.4 - Comportamento das curvas  $N(F)$  de três bandas de glicina analisadas no laboratório Van de Graff.

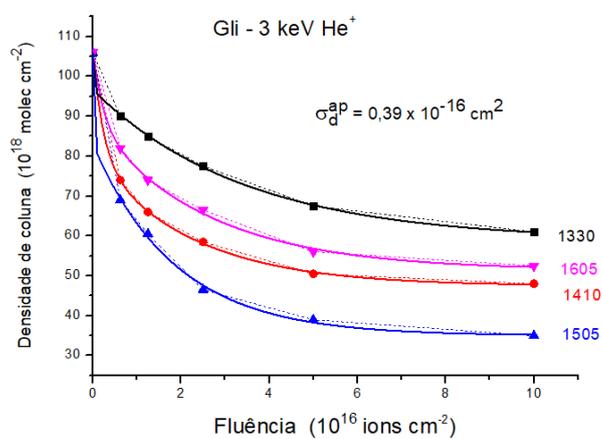


Figura 4.5 - Dados obtidos por Foti et al., expressos em um gráfico  $N(F)$ . As linhas representam ajustes feitos por uma função exponencial derivada de picos sobre um fundo plano.

## 4.2.1 Variação de temperatura

Amostras em diferentes temperaturas foram irradiadas com o objetivo de calcular como a relação entre a seção de choque de destruição varia em função da temperatura. Embora a diferença de pressão ( $1 \text{ atm} \rightarrow 10^{-6} \text{ mbar}$ ) quase não provoque modificações no espectro de glicina [8], a redução da temperatura de 300 para 10 K provocou uma considerável mudança na forma das bandas nos espectros.

A Figura 4.5 apresenta três espectros de glicina virgem - de mesma espessura, em vácuo, para três temperaturas distintas:

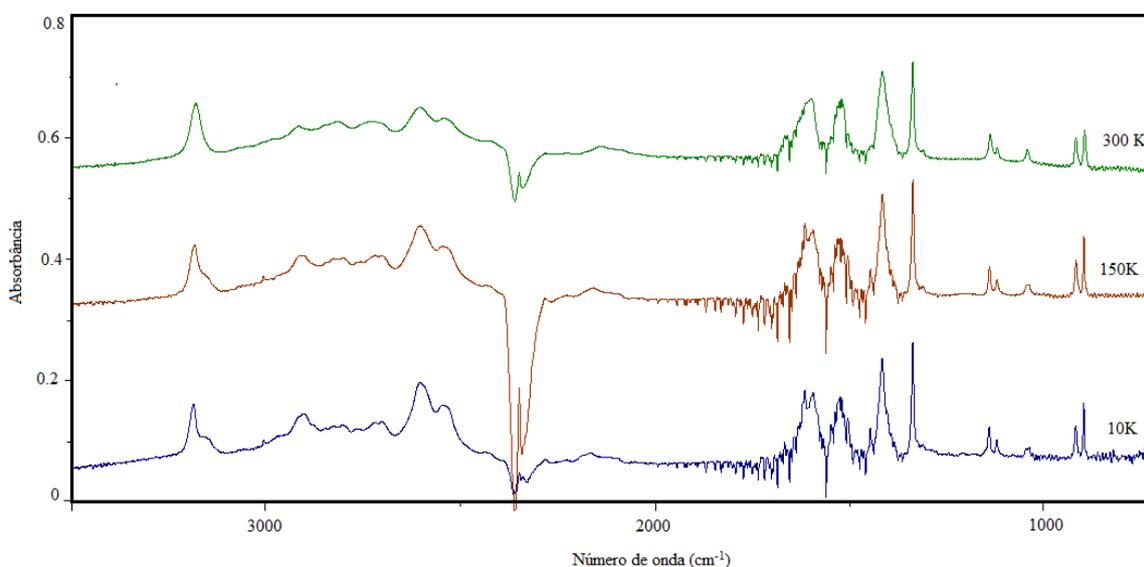


Figura 4.6 - Variação do espectro de glicina, em vácuo, para temperaturas da amostra de 10, 150 e 300 K.

## 4.3 Determinação da seção de choque de destruição $\sigma_d$

A seção de choque de destruição pode variar de acordo com vários parâmetros, nos quais os mais relevantes para esta pesquisa são a temperatura da amostra e a faixa de energia dos íons de He que colidem com o alvo. Os resultados obtidos são expostos nas sessões seguintes.

### 4.3.1 Variação de $\sigma_d$ com a temperatura

Em virtude da mudança do ambiente químico após a passagem do projétil, parâmetros relevantes para a dissociação molecular (como a função  $\Lambda$  da Eq. 2.3) são alterados. Para temperaturas mais elevadas - superior a 200 K - os produtos da reação possuem maior facilidade de difusão e de desorver. Para temperaturas baixas, os produtos tendem a continuar próximos da molécula precursora e a permanecer quimicamente ativos por mais tempo, assim ficando disponíveis para reações quando novos produtos forem induzidos por projéteis subsequentes. Esta diferença comportamental sugere que  $\sigma_d$  seja modificado de acordo com a temperatura.

Para analisar a dependência de  $\sigma_d$  em função deste parâmetro, cinco temperaturas foram escolhidas: 300, 150, 80, 50 e 10 K. Todas as medidas foram feitas mantendo os demais parâmetros nas mesmas condições experimentais, com a câmara do CHEV submetida a uma pressão de  $\text{He}^+$  aproximadamente constante de  $2,0 \times 10^{-5}$  mbar e com a corrente elétrica devido ao fluxo de íons emitidos pelo canhão variando entre 0.4 e 0.6  $\mu\text{A}$ . A figura 4.7 relaciona a densidade de coluna normalizada em função da fluência.

A espessura utilizada para os filmes de glicina bombardeados por He foi de 170 nm, a energia do feixe de  $\text{He}^+$  utilizada foi de 2 keV e os parâmetros do CHEV (como tensão de focalização) foram mantidos constantes durante todos os experimentos realizados nesta medida.

Em virtude de os experimentos serem bastante demorados alguns problemas experimentais apareceram, como o excesso água na parede da câmara de análise e ruídos persistentes no espectro FTIR. Em particular, para as medidas nas temperaturas 10, 50 e 150 K, espectros de baixa qualidade foram obtidos; nestas circunstâncias - para analisar os dados, foram realizados dois ajustes de exponenciais da função  $N(F)$ , onde calculou-se um valor máximo de  $\sigma_d^{ap}$  e um valor de  $\sigma_d^{ap}$  mínimo para cada temperatura em que os experimentos foram realizados.

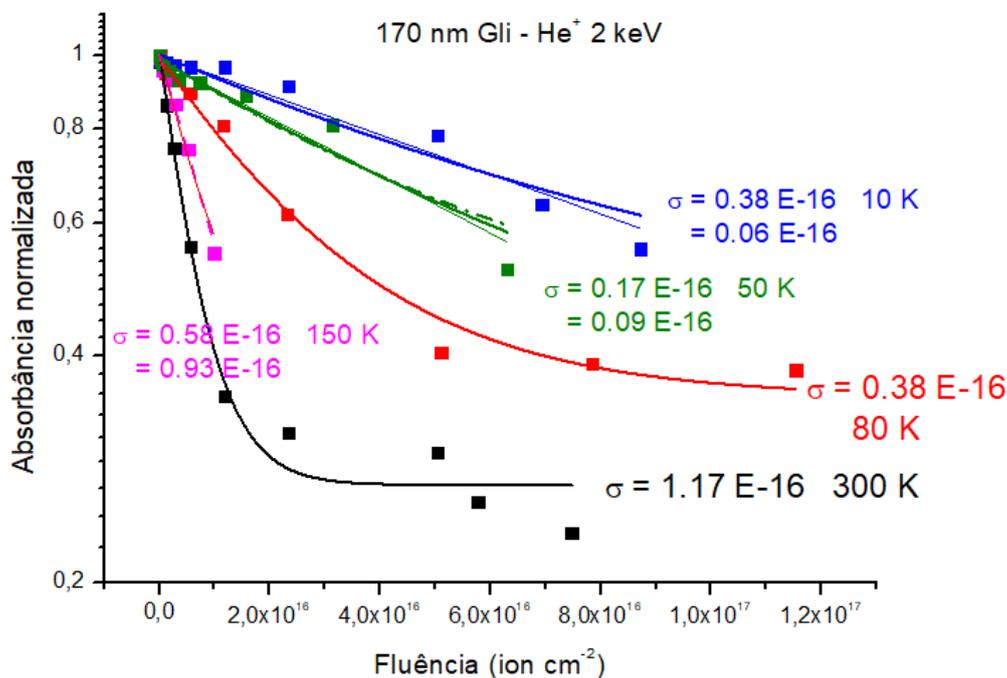


Figura 4.7 - Comportamento da absorbância da glicina bombardeada com feixe de He<sup>+</sup> de 2 keV. As seções de choque foram obtidas por ajustes com uma exponencial somada a um fundo constante; para algumas temperaturas, valores máximo e mínimo do decaimento da exponencial são apresentados.

Observa-se que a seção de choque cresce à medida que a temperatura aumenta. Este comportamento é típico do sputtering e indica que este processo seja dominante. De acordo com Souza Corrêa et al. a seção de choque da glicina cai com a temperatura ao ser irradiada por feixe de elétrons de 1 keV, já em 2012, Gerakines et al. mostram que – para energias da ordem de MeV,  $\sigma_d$  decai de um fator 2 ao subir de 15 para 140 K. Ou seja, a radiólise tem o comportamento oposto ao *sputtering* em relação a variação da seção de choque de destruição com a temperatura.

Valores das seções de choque obtidos no presente trabalho para a molécula de glicina são apresentados em função da temperatura na Figura 4.8 (em linha contínua de cor preta). Os valores obtidos para fenilalanina, bombardeada também por He<sup>+</sup> de 2 keV, apresentam comportamento qualitativo idêntico, embora as seções de choque sejam maiores de uma ordem de grandeza; porém, quando

comparados com dados da literatura de glicina bombardeada por  $\text{Ni}^{11+}$  de 46 MeV, o comportamento qualitativo é oposto.

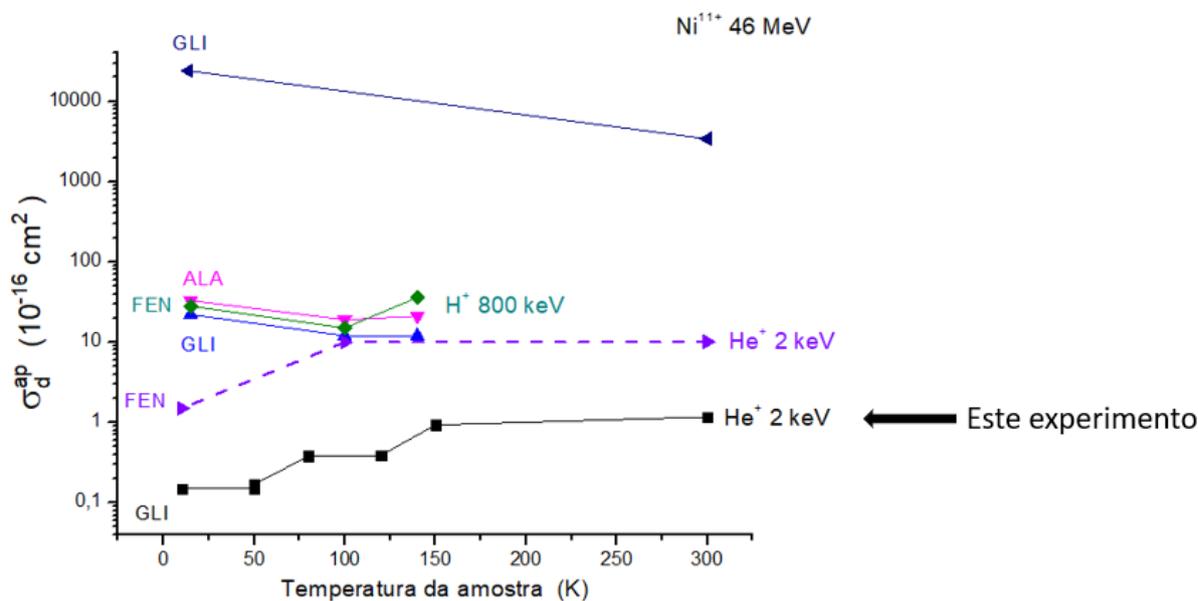


Figura 4.8 - Dependência da seção de choque de destruição com a temperatura para três aminoácidos. As energias dos projéteis são 2 keV para  $\text{He}^+$ , 800 keV para  $\text{H}^+$  e 46 MeV para  $\text{Ni}^{11+}$ . A linha preta corresponde aos dados analisados referentes ao bombardeamento da glicina por  $\text{He}^+$ .

As seções de choque de destruição de Gly e Phe, bombardeadas por  $\text{He}^+$  de 2 keV, aumentam com a temperatura, fato atribuído ao *sputtering* ser o processo dominante. Para os processos mais energéticos (glicina bombardeada por  $\text{Ni}^{11+}$  de 46 MeV, assim como glicina, alanina e fenilalanina bombardeadas por prótons de 800 keV), o *stopping power* dominante é eletrônico e, portanto, a seção de choque de destruição diminui com o aumento da temperatura.

### 4.3.2 Variação de $\sigma_d$ com a energia

Para determinar a dependência da seção de choque de destruição em função da energia do projétil, foram realizadas experiências com o CHeV configurado para produzir feixes de  $\text{He}^+$  com energias de 500, 1000, 1500 e 2000 eV. Para maximizar a corrente elétrica, a pressão de  $\text{He}^+$  na câmara do CHeV foi mantida aproximadamente constante ( $2,0 \times 10^{-5}$  mbar) e a corrente elétrica aplicada na

amostra variou entre 0,4 e 0,6  $\mu\text{A}$ . A espessura utilizada para os filmes de glicina bombardeados foi de  $70 \pm 10$  nm; esta espessura foi escolhida em função do alcance máximo de um projétil de 2 keV de  $\text{He}^+$  em alvo de glicina ser de aproximadamente 60 nm – dessa forma, de acordo com simulações utilizando o TRIM expostos no capítulo 5 - o feixe não penetraria uma distância maior que a própria espessura da amostra de glicina. A tensão de focalização das lentes Einzel programada no CHEV foi mantida constante durante todos os experimentos.

Gráficos da densidade de coluna em função da fluência foram obtidos com intuito de estimar a seção de choque. Foi observado que, para energias altas, a seção de choque de destruição aumenta, fato compatível com o comportamento do stopping power total: nessa região de energia, o *stopping power* eletrônico aumenta com  $\sqrt{E}$  e o *stopping power* nuclear se mantem constante, decaindo lentamente após o seu valor máximo. Os resultados obtidos experimentalmente são apresentados na Figura 4.9:

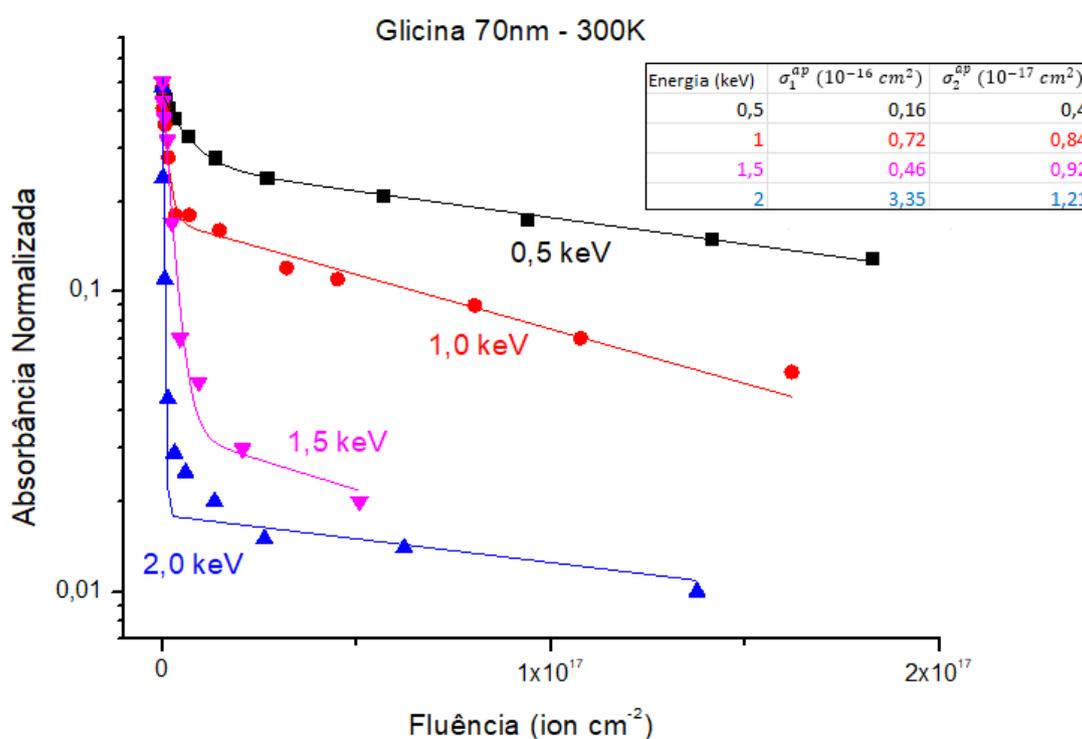


Figura 4.9 - Comportamento da seção de choque de destruição de glicina quando bombardeada com feixe de  $\text{He}^+$  de diferentes energias e à temperatura ambiente.

As linhas contínuas representam ajustes feitos com duas exponenciais. A primeira refere-se ao processo de destruição inicial da amostra ( $\sigma_D^{ap} 1$ ), onde há uma maior quantidade de moléculas de glicina prontas para serem dissociadas, neste caso, tem-se a presença tanto da radiólise quanto do sputtering. Já para análise da segunda exponencial, é notável que a quantidade de moléculas de glicina disponíveis para dissociação seja menor, logo a seção de choque de destruição ( $\sigma_D^{ap} 2$ ) também é menor; nesta etapa da irradiação, a radiólise e o sputtering ainda continuam presentes. Também é possível atribuir essa diferença entre  $\sigma_D^{ap} 1$  e  $\sigma_D^{ap} 2$  ao sputtering seletivo. Isto porque as chances de se remover um átomo de carbono é menor, aos poucos a amostra será grafítizada e, portanto, se tornará mais resistente aos processos de erosão. A equação utilizada para o fitting foi:  $y = A_1 * \exp(-x/t_1) + A_2 * \exp(-x/t_2) + y_0$ .

Na figura 4.10 são comparados resultados experimentais obtidos no presente trabalho com outros da literatura [26, 8]. Ela mostra a variação da seção de choque em função da energia (curvas preta e vermelha).

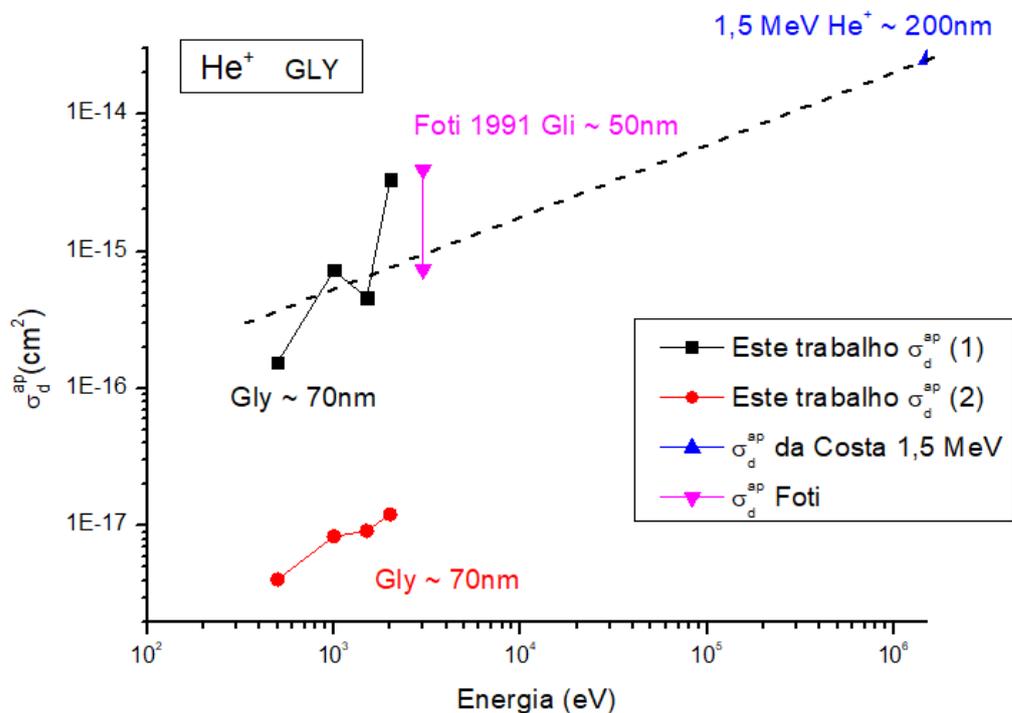


Figura 4.10 - Dependência da seção de choque de destruição com a energia em diferentes faixas de energia. As curvas preta e vermelha correspondem aos dados analisados referentes ao bombardeamento da glicina por  $\text{He}^+$ .

Utilizando o mesmo fitting de duas exponencias para os dados de Foti [25] verifica-se que os resultados experimentais alcançados nesta dissertação concordam aproximadamente com os resultados anteriormente publicados. Note que  $\sigma_D^{ap} 1 > \sigma_D^{ap} 2$ , fato ocorre devido ao processo de radiólise simultâneo ao sputtering em  $\sigma_D^{ap} 1$  e a diminuição de sua contribuição para  $\sigma_D^{ap} 2$ , onde a amostra já está parcialmente destruída.

Os valores das seções de choque de destruição aparente foram obtidos:  $\sigma_D^{ap} 1$  variou entre  $1,5 \times 10^{-16}$  e  $3,3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ , já o valor encontrado para  $\sigma_D^{ap} 2$  variou entre  $4,0 \times 10^{-18}$  e  $1,2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ .

## 5 Modelo TRIM-estendido para radiólise e sputtering

Para auxiliar na interpretação dos resultados experimentais, um modelo para descrever a ação da radiólise e do sputtering por feixes de íons com energia de keV foi desenvolvido. O presente Capítulo revê a simulação da interação íon-sólido feita pelo programa TRIM (desenvolvido por James Ziegler) através de um programa de degradação molecular desenvolvido no Grupo, denominado TRIM-estendido. Ele é, na realidade, a generalização de um algoritmo concebido para degradação de sólidos moleculares por feixes de elétrons, o CASINO-estendido [48, 53-56].

### 5.1 Colisões elásticas e inelásticas do projétil no sólido. O programa SRIM/TRIM

Uma visão simplificada do que acontece quando um íon energético penetra em um sólido é apresentada na Fig. 5.1:

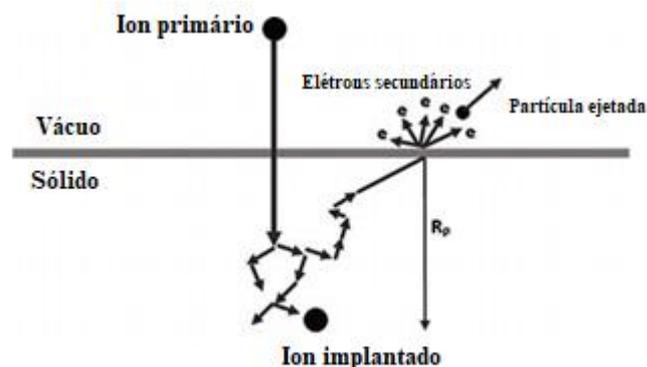


Figura 5.1 - Representação do processo de erosão de partículas em um sólido alvo por um feixe energético. O projétil implanta-se à profundidade  $R_p$  e gera uma cascata de colisões. Partículas (moléculas, átomos) e elétrons secundários são emitidos.

O íon primário perde energia através de colisões atômicas sucessivas, dissociando moléculas (por ionizações e por recuo de núcleos atômicos), causando modificações na rede cristalina e finalmente implanta-se, caso o filme seja suficientemente espesso em relação ao range do feixe. Alguns dos átomos ou moléculas deslocados diretamente ou indiretamente pelo projétil podem ser ejetados do sólido. Durante este processo, elétrons secundários são lançados do

traço do projétil: i) para o vácuo, constituindo a emissão de elétrons secundários (SEE- Secondary Electron Emission), ou ii) para o material, deixando uma região com íons positivos e - ao serem capturados em uma região periférica, gera íons negativos [53]. O número médio de átomos ejetados por impacto chama-se rendimento de sputtering (*sputtering yield*); em razão da relativamente alta energia envolvida nestas colisões, este rendimento não depende da temperatura do alvo. Entretanto, a relaxação do material excitado pelas colisões em cascata gera fônons no sólido e aumenta a temperatura local, influenciando a difusão e emissão de moléculas na superfície; neste caso, o processo chama-se sublimação induzida e depende da temperatura do alvo (ver a Seção 2.1.2). A erosão produzida na superfície é devida a ambos os processos e é melhor classificada como um processo de dessorção, onde o número de partículas emitidas por impacto é definido como rendimento de dessorção.

## 5.2 O programa SRIM/TRIM. Previsões para He<sup>+</sup> incidindo em Glicina

As colisões múltiplas em cascata no interior do alvo acontecem randomicamente. A região formada no alvo pelo conjunto das trajetórias de um grande número de projéteis com a mesma direção, energia e incidente em um mesmo ponto de impacto, assemelha-se a um cone que termina com a forma de balão. Estas trajetórias são calculadas pelo método Monte Carlo, e supõem-se que sejam independentes entre si. O programa SRIM/TRIM (aqui chamado de TRIM) [50] são os mais usados nessas simulações, uma vez que conseguem prever com relativa boa precisão (~ 5%) a energia média depositada por unidade de comprimento da trajetória média dos projéteis. A Fig. 5.2 (a) ilustra um conjunto típico de trajetórias para feixe de He de keV. As Figs. 5.2 (b) - (e) mostram perfis previstos para outras grandezas.

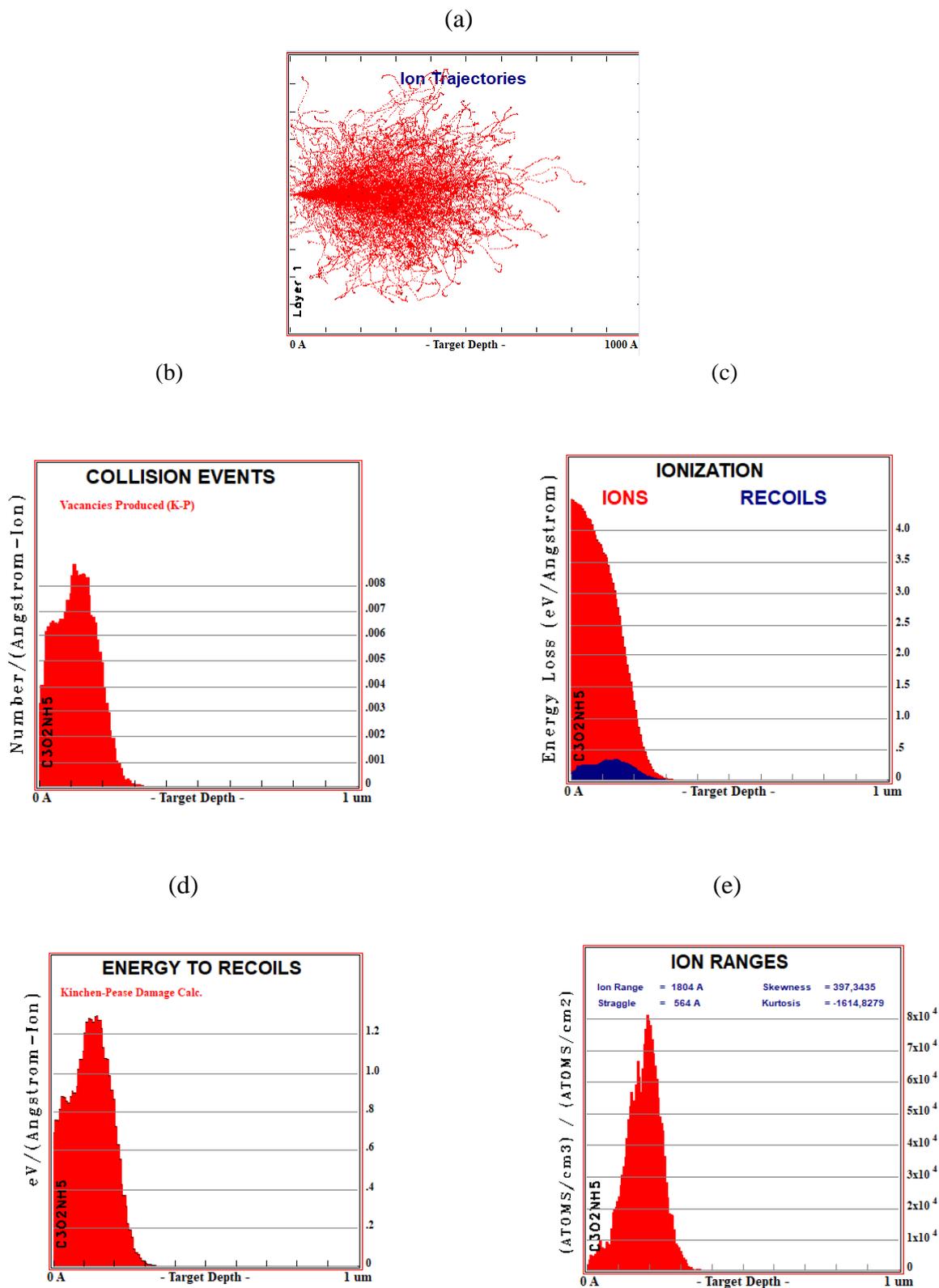


Figura 5.2 - Simulação computacional utilizando TRIM: a) trajetórias de projéteis de 2 keV de  $\text{He}^+$  em incidência normal sobre um filme de 700 nm de glicina; (b) número de colisões em função da profundidade; (c) distribuição de energia transferida na forma de ionização (S) para o próprio projétil (vermelho) e para os átomos em recuo (azul) em função da profundidade; (d) energia de recuo em função da profundidade; (e) alcance ( $R_p$ ) dos projéteis de  $\text{He}^+$  de 2 keV em função da profundidade no alvo de glicina.

A Fig. 5.3a mostra as previsões de TRIM para o poder de frenamento em função da energia do projétil: i) stopping power nuclear (colisões elásticas com núcleos de átomos), ii) stopping power eletrônico (colisões inelásticas com elétrons atômicos) e iii) para a soma dos dois, o stopping power total. Nas energias empregadas neste trabalho (de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 keV de  $\text{He}^+$ ), o freamento nuclear domina. Valores previstos para o alcance (*Range*) de íons de He na glicina em função da energia incidente são mostrados na Fig. 5.3b. Há duas grandezas calculadas: o alcance R, entendido como a soma dos percursos entre colisões do projétil no alvo, e o alcance projetado  $R_p$ , que é a distância entre o ponto de entrada do projétil no alvo e a projeção do posição média de implante dele sobre seu eixo de incidência. Vê-se que  $R_p$ , na faixa de energia considerada, é proporcional à energia incidente. Devido ao carácter estatístico das colisões em cascata, uma largura da distribuição deve ser atribuída ao valor médio  $R_p$  para cada energia incidente: são os stragglings longitudinal e transversal, onde apenas o primeiro está representado na figura.

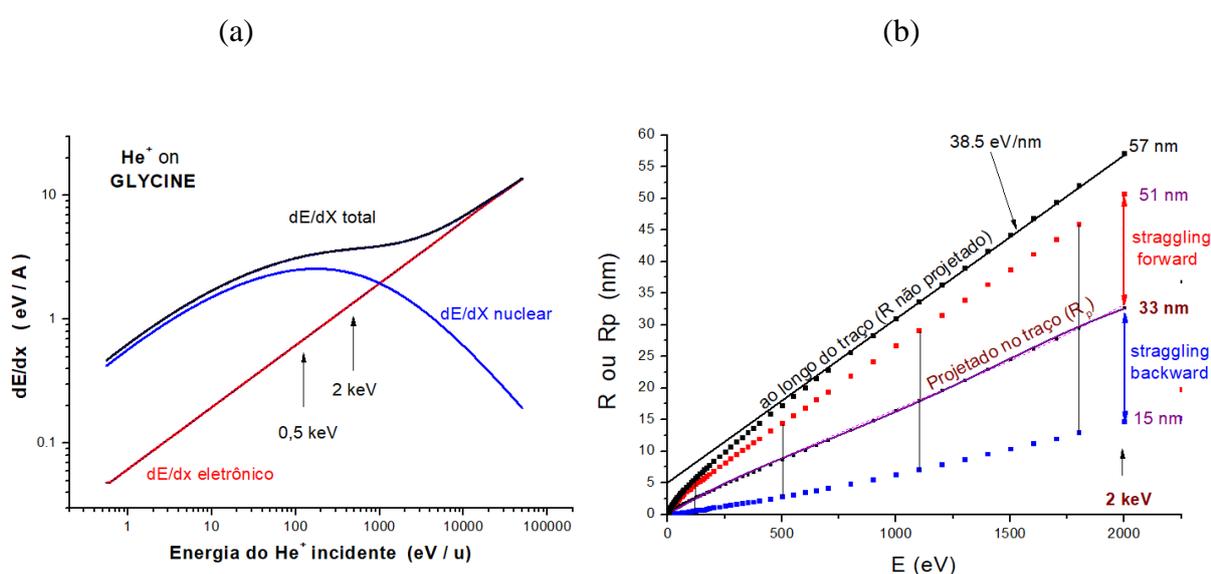


Figura 5.3 - (a) Previsões TRIM utilizando  $\text{He}^+$  para freamento nuclear, freamento eletrônico e de  $dE/dx$  total. (b) Alcance R do feixe de  $\text{He}^+$  em glicina e alcance projetado  $R_p$ . A largura da distribuição do stragglings é a distância entre os pontos vermelho (para frente) e azuis (para trás).

A comparação entre o comportamento de  $dE/dx$  nuclear ( $S_n$ ) em função da energia do  $\text{He}^+$  incidente, mostrado na Fig. 5.3a, com o comportamento do sputtering yield experimental de gases nobres condensados (onde não há

dissociação molecular), mostrado na Fig. 5.4a, indica uma correlação. Isto é, o rendimento de sputtering é proporcional a  $S_n$  [33, 23]. Para um alvo de silício bombardeado por He, Fig. 5.4b compara os resultados de TRIM com valores de rendimentos de sputtering experimentais; apesar do acordo moderado entre as duas curvas, nota-se que - para o silício - o rendimento de sputtering segue o stopping power nuclear e não o eletrônico. Já para íons de He incidindo em água condensada a 80 K, o stopping power eletrônico participa do sputtering [24], Fig. 5.4c.

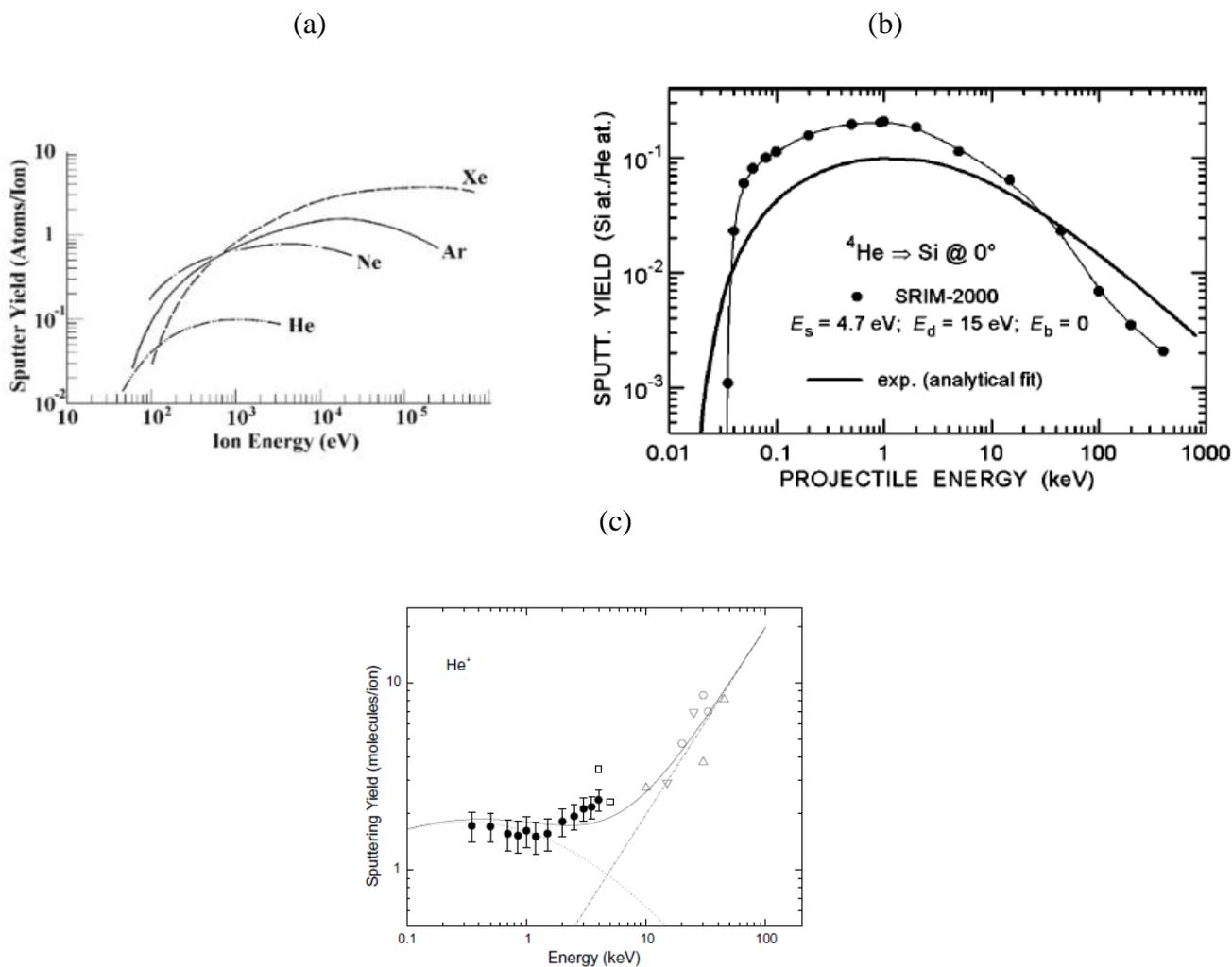


Figura 5.4 - Rendimento de *sputtering* em função da energia do feixe em incidência normal. (a) feixes de gases nobres em silício; (b) Comparação entre previsões do TRIM com dados experimentais, para feixe de He em silício; (c) feixe de He em alvos de gelo de água. [24]

O programa TRIM calcula outras informações relevantes. Para um certo número de trajetórias simuladas, ele fornece: i) o número de projéteis que são

retroespalhados (2,8%, para o exemplo acima), ii) o número de projéteis que atravessam o alvo (zero, pois o alvo é espesso para o feixe em questão), iii) o número de vacâncias produzidas por projétil (23) e iv) o rendimento de sputtering de cada espécie atômica (0,0182 para o C; 0,1035 para o H; 0,0216 para o N e 0,0426 para o O). TRIM fornece também (Tabela 5.1) a repartição média da energia do projétil nos diferentes canais de um cristal, isto é, na excitação do projétil e de cada átomo de recuo:

Tabela 5.1 Repartição entre energia transferida aos canais de excitação dos projéteis e aos dos átomos de recuo.

	Projéteis	Átomos de recuo	Soma
Ionização	36,22 %	14,12%	50,51%
Vacâncias	1,88%	1,49%	3,37%
Fônons	12,51%	33,77%	46,28

Nota-se que:

- Em relação à estequiometria da glicina ( $C_2H_5NO_2$ ), a proporção relativa do rendimento de sputtering (0,84: 4,8: 1: 2) desfavorece bastante o carbono e pouco o hidrogênio. Isto é denominado sputtering seletivo.
- A fração de energia perdida na produção de vacâncias é praticamente desprezível.
- A maior parte da energia cinética do projétil vai para a excitação eletrônica do projétil. Como esse acaba implantado, essa parcela da energia é repassada ao alvo. O mesmo se pode dizer para os átomos de recuo.
- A energia empregada na geração de fônons (energia de vibração coletiva das moléculas do alvo) é transformada em calor (vibração caótica delas).
- As Figuras 5.2 b-e detalham como esses canais de energia se distribuem em função da profundidade. As distribuições TRIM tem a forma de Gaussianas, conforme ilustrado na Fig. 5.5 para várias energias incidentes.
- É conveniente escrever:  $dE/dz = f E_0 \lambda(z, E_0, \theta)$ , onde  $\lambda(z)$  é uma gaussiana normalizada a 1 quando integrada de 0 a  $z_{max}$  para filmes espessos.

É importante salientar que:

- a) TRIM não foi desenhado para a interação de feixe com alvos moleculares sólidos e sim para interação com cristais. Por esta razão, o programa calcula os canais de “vacâncias” (ausência de um átomo na rede cristalina) e de “fônons” (vibração da rede). Não estão previstos nele os canais “excitação molecular” ou “dissociação molecular” para escoar a energia do projétil.
- b) O projétil, ao colidir energeticamente com um dos átomos de alguma molécula, o remove da sua posição. Em um contexto de alvo molecular, este fenômeno implica na fragmentação (destruição) da molécula.
- c) Nas simulações feitas por TRIM, o alvo não é modificado para sua interação com o projétil seguinte. Cada nova trajetória é calculada a partir de uma amostra virgem, com a mesma estequiometria das moléculas precursoras e das suas abundâncias relativas.
- d) Para descrever a degradação molecular e o sputtering de moléculas intactas, um modelo foi desenvolvido para acrescentar estes fenômenos. Pelas razões expostas, o novo modelo é chamado **TRIM-estendido** e será apresentado na Seção 5.3. O modelo pode ser aperfeiçoado futuramente para incluir a sintetização de novas espécies e o sputtering seletivo de átomos.

### 5.2.1 Variação das previsões do TRIM em função da energia do projétil

O feixe de He pode incidir obliquamente em um alvo plano de glicina. Fisicamente, o que importa é a projeção ao longo do traço do projétil que tem a mesma direção que a do feixe incidente. Para a faixa de energia de 0,5 a 5 keV, TRIM fornece as seguintes previsões para He<sup>+</sup> incidindo em glicina espessa e fazendo  $\theta = 40^\circ$  com a normal.

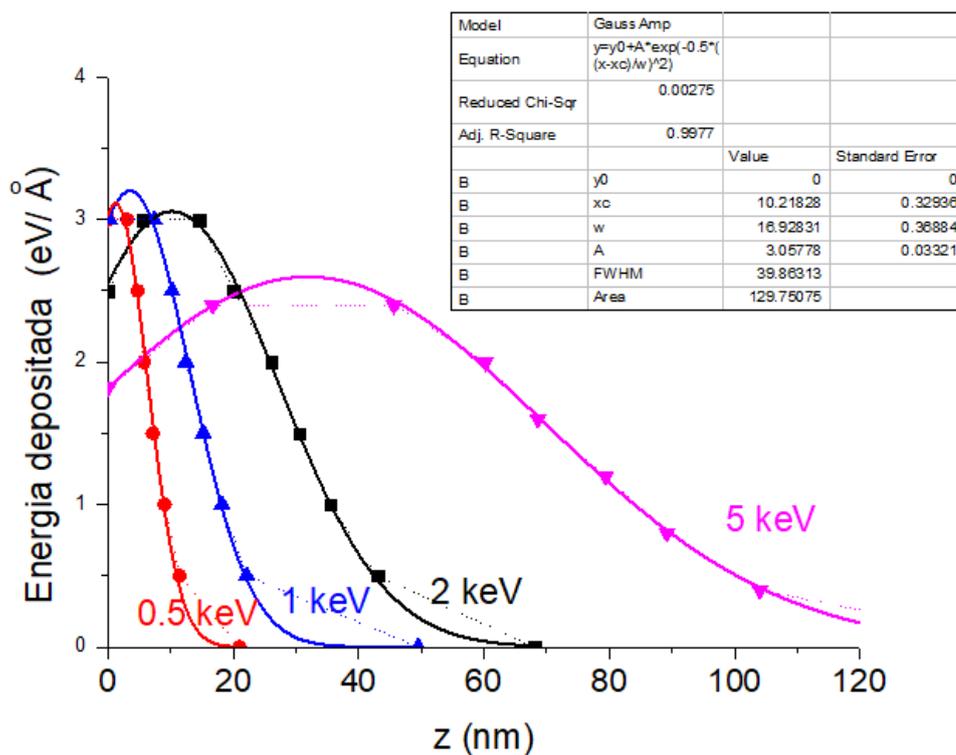


Figura 5.5 - Distribuições opção “Energy to recoils” (Fig. 5.2d) ajustadas por funções. Gaussianas  $dE/dx = A \exp(-0,5 (z-z_0)^2 / w^2)$ , onde  $z_0$  é a profundidade na qual a distribuição tem seu máximo e  $w$  é o desvio padrão. Alvo: glicina; projétil:  $He^+$ , incidindo à  $\theta = 40^\circ$ .

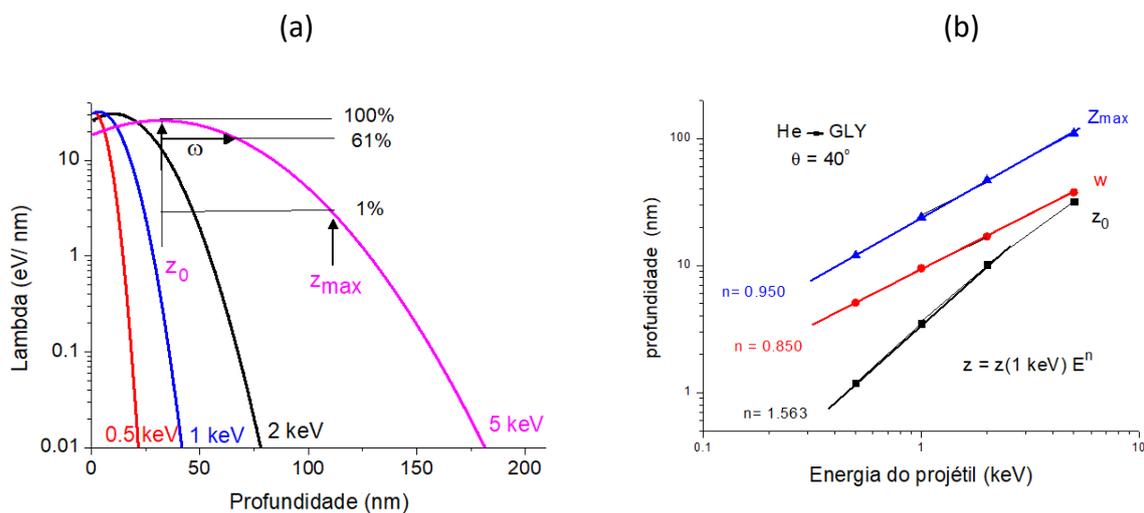


Figura 5.6 - (a) Função  $\lambda(z, E_0, \theta)$ ; (b) Parâmetros da Gaussiana em função da energia do projétil. Os valores encontram-se na Tabela abaixo.

Tabela 5.2 - Parâmetros da Gaussiana para várias energias do projétil e previsões energéticas de TRIM para os três canais de átomos de recuo.

Energia (keV)	Zo (nm)	w ( $\sigma$ ) (nm)	$\langle Z_{\max} \rangle$ (nm)	A (keV/nm)	Norm (0 a $+\infty$ ) (keV)	Norm/recuo	Energia recuo	Fônons recuo	Ioniz. recuo
0.5	1.19	5.09	12	0.0312	0.2205	44%	49.8%	37.0%	12.8%
1.0	3.50	9.52	24	0.0320	0.4763	48%	50.9%	36.9%	14.0%
1.5	6.60	13.55	35	-	(0.70)	47%	-	-	-
2.0	10.21	16.93	47	0.0306	0.9303	47%	47.9%	33.8%	14.1%
5.0	31.87	37.71	110	0.0260	1.959	39%	38.7%	26.0%	12.3%

A normalização das Gaussianas de 0 a  $+\infty$  se refere à energia transferida ao canal dissociação molecular. Os valores entre parêntesis foram obtidos por interpolação. As três últimas colunas são as previsões de TRIM para os três canais de átomos de recuo (energia cinética, fônons e ionização).

A coluna Norm/recuo corresponde à razão entre a integral de 0 a  $+\infty$  da distribuição “Energy to recoils” e a energia do projétil. É a fração que vai para este canal e deve ser comparada à fração fornecida diretamente pelo programa. É uma verificação.

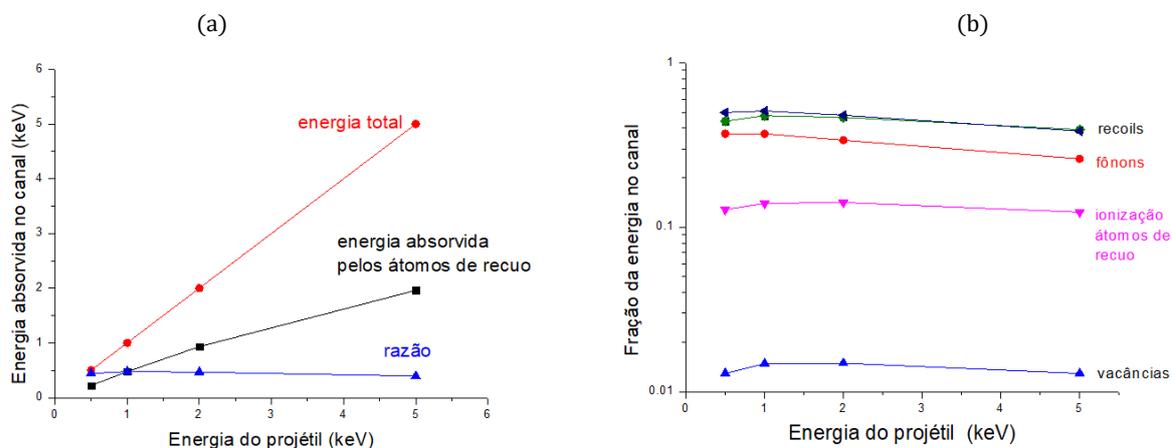


Figura 5.7 - (a) energia transferida por projétil aos átomos de recuo e a fração que ela representa da energia cinética de cada projétil. (b) Evolução, em função da energia do projétil, da alimentação energética dos diferentes canais de átomos de recuo.



No presente trabalho, a degradação pela irradiação das moléculas precursoras é monitorada por espectroscopia infravermelha FTIR, a qual é sensível à densidade colunar das moléculas precursoras não degradadas na amostra. Isto é, a técnica FTIR não informa quantas foram ejetadas e quantas foram dissociadas durante a irradiação. Cabe ao modelo fazer esta distinção.

#### 5.4 Hipóteses e grandezas do modelo TRIM- estendido

As hipóteses usadas no modelo são classificadas como fundamentais ou práticas. As primeiras referem-se aos princípios físicos básicos enquanto as segundas simplificam o formalismo e os cálculos.

São hipóteses fundamentais:

- 1- O feixe de íons penetra no material alvo e causa radiólise do material original (aquele formado pelas moléculas precursoras); a radiólise de produtos não é considerada. Elétrons secundários são emitidos, mas não afetam o atual modelo.
- 2- A seção de choque de destruição em uma colisão binária do projétil com uma molécula precursora depende da energia do projétil no momento da colisão e do ambiente químico local. É definida uma seção de choque de destruição média da camada  $i$ ,  $\sigma_i$ , que depende apenas da profundidade em que esta ocorreu e da energia inicial  $E_0$ . Para o cálculo desta média usa-se o método Monte Carlo.
- 3- A seção de choque de destruição é proporcional à energia depositada pelo projétil no local de processamento. Isto é,  $\sigma_i = a S(i)$ , onde  $S$  é o poder de frenamento total (stopping power) do feixe na camada  $i$ . Considera-se que  $\sigma_i$  não depende do histórico da irradiação, ou seja, da fluência naquela camada.
- 4- O feixe também colide elasticamente com núcleos atômicos que gera outras colisões em cascata. Erosão do material ocorre quando produtos dessas

cascatas atingem a superfície do alvo e causam a ejeção de: i) moléculas precursoras que não sofreram radiólise e ii) produtos da radiólise: fragmentos iônicos ou neutros e moléculas sintetizadas.

São as hipóteses práticas:

- 1- O sólido é considerado inicialmente homogêneo, constituído por monocamadas idênticas e paralelas à superfície. Cada monocamada é indexada por um número inteiro,  $n$ , que varia de 1 (a mais próxima da superfície) até  $i_{sp}$  (a última, junto ao substrato se ele existir);  $i_{max} < i_{sp}$  é a monocamada processada mais profunda quando o feixe incidente não atravessa inicialmente a amostra.
- 2- A densidade colunar do precursor na monocamada  $n$  é  $N_i(F)$ . Ela varia com a fluência  $F$  e é, inicialmente,  $N_i(0) = N^0$ .
- 3- O sputtering ocorre apenas na monocamada mais externa e após a radiólise dela. A erosão da camada seguinte só se inicia após a anterior ter sido completamente removida.
- 4- O rendimento total de erosão é  $Y_{tot} = Y_0 + Y_{term}$ . O primeiro termo é rendimento total de sputtering.  $Y_0$  é proporcional ao rendimento de sputtering nuclear. O segundo é devido à sublimação ou dessorção térmica e depende da taxa de evaporação  $\phi$ :  $Y_{term} = \Delta\phi / J$ , onde  $J$  é a densidade de corrente do feixe,  $\phi(T) = A T^{-1/2} \exp(-U_0/k_B T)$  e  $\Delta\phi$  o aumento da taxa de evaporação provocado pelo aumento de temperatura do alvo causado pelo feixe [23].
- 5-  $Y_0$  é constante ao longo de toda a irradiação. Isso implica que o número de moléculas precursoras removidas por impacto é sempre o mesmo,

independentemente de a molécula estar intacta ou ter sido dissociada na radiólise. Outra consequência desta hipótese é que os átomos de todos os elementos químicos presentes têm igual probabilidade de serem ejetados: não há sputtering preferencial, a taxa não varia com massa, carga ou afinidade química atômica.

- 6- Não há moléculas-netas: os produtos (moléculas filhas) não sofrem radiólise.
- 7- O cálculo é feito por ciclos, cada um deles envolvendo uma monocamada ou – para diminuir o número de ciclos – um múltiplo inteiro delas.

*Lista de grandezas e de expressões úteis para o cálculo:*

M - molécula grama (g)

$N_A$  – número de Avogadro =  $6,022 \times 10^{23}$  moléculas / mol.

$\rho$  - massa específica em  $\text{g/cm}^3$

Volume de uma molécula:  $V_{\text{molec}} = M/(N_A \rho)$

Largura de uma molécula cúbica:  $L = (V_{\text{molec}})^{1/3}$

Área de uma molécula:  $A_{\text{molec}} = L^2 = (V_{\text{molec}})^{2/3}$

Densidade colunar de uma monocamada:  $N^0 = 1/A_{\text{molec}} = (M/N_A \rho)^{2/3}$

Rendimento de sputtering:  $Y(F)$ ; rendimento inicial:  $Y_0$

Fluência para remover uma monocamada:  $\Delta F_1 = N^0/Y_0$

$z_{\text{sp}}$  – espessura de todo o filme (nm)

$z_{\text{max}}$  – espessura do filme processável pelo feixe no início da radiação =  $i_{\text{max}} L$

$N_{\text{max}}$  – densidade colunar da região processável =  $z_{\text{max}}/V_{\text{molec}} = (N_A \rho/M) z_{\text{max}}$

$S_t = S_n + S_e$ . O poder de freamento total é a soma das contribuições relativas às colisões nucleares e eletrônicas.

$J$  = densidade média de corrente do feixe ao impactar na amostra.  $J = I A$ , onde  $I$  é a corrente do feixe e  $A$  a área irradiada

$F$  = Fluência do feixe ao impactar na amostra.  $F = J t$ , onde  $t$  é o tempo de irradiação.

$N^0 = N_{\max}/i_{\max}$  é a densidade colunar inicial do precursor na camada  $n$ .

$N_i(F)$  = densidade colunar do precursor na camada  $i$  na fluência  $F$ .

$E_i$  = energia total depositada na camada  $i$  e distribuída entre os processos de transferência.

$E_i^P$  = energia depositada aos precursores da camada  $i$ ;  $E_i^P = E_i N_i(F)/N^0$

$\sigma_i$  = seção de choque média de destruição na camada  $i$  por radiólise =  $(E_i/D_0)/N^0$

$\sigma_0$  = seção de choque média sobre todas as camadas.  $\sigma_0 = (\sum_i \sigma_i)/i_{\max}$

$\sigma_0 = f (E_0 / D_0)/N_{\max}$  onde  $f$  é a fração da energia do feixe direcionada à destruição molecular;

$D_0$  é a energia (média) necessária para dissociar 1 precursor.

$$\sigma_i = \sigma_0 i_{\max} (E_i / E_0)$$

$\lambda(z, E_0, \theta) = (A/\text{Norm}) \exp(-0.5 (z - z_0)^2 / w^2)$ . É a distribuição normalizada de energia transferida ao alvo e que gera dissociação. No modelo TRIM-estendido, corresponde à distribuição de energia transferida aos átomos de recuo.

$dN_i(F)/dF$  = taxa de destruição dos precursores por radiólise;  $dN_i(F)/dF = -\sigma_i N_i(F)$ .

$N_i(F) = N_n^0 \exp(-\sigma_i F)$  é como evolui a densidade colunar do precursor em  $i$ .

$dN_1(F)/dF$  = taxa de destruição dos precursores na primeira camada ( $i = 1$ ). A destruição ocorre por radiólise e por sputtering.

$dN_1(F)/dF = -\sigma_1 N_1(F) - Y(F) + \sigma_2 N_2(F)$ . Após a remoção dos precursores da primeira camada, esta é alimentada por precursores sobreviventes da segunda camada.

$$N_{i-1}(F+dF) = N_i(F) \exp(-\sigma_i dF), \text{ para } i > 2.$$

$$N_1(F+dF) = N_2(F) \exp(-\sigma_2 dF), \text{ para } n = 2; \text{ após o sputtering, } N_1(F+dF) = 0$$

## 5.5 Algoritmo do cálculo

O objetivo inicial é encontrar  $\Delta N_{\text{sput}}(F)$ , o número de precursores ejetados até a fluência  $F$ . Para isso, é necessário montar a matriz  $N(i,k)$ . As linhas indexadas por  $i = 1, 2, \dots, i_{\text{max}}$  representam cada monocamada, começando pela superfície  $i = 1$ ;  $N(i=0, k)$  representa a densidade colunar que foi removida por sputtering da camada  $i = 1$ . As colunas  $k = 0, 1, 2, \dots, k_{\text{max}}$  correspondem à evolução da fluência:  $k = 0$  representa a amostra virgem,  $k = 1$  significa que a amostra foi irradiada com uma fluência  $\Delta F = \Delta F_1 \equiv N^0/Y_0$ , que é a necessária para remover 1 monocamada;  $k_{\text{max}} \Delta F_1$  é a fluência máxima, quando a irradiação foi interrompida. Os primeiros elementos da matriz são mostrados na tabela abaixo.

		radiólise	sputtering	radiólise	sputtering
	$F = 0$	$k = 1 \quad \Delta F$		$k = 2 \quad 2\Delta F$	
camada	vácuo	0	$N^0 \exp(-\sigma_1 \Delta F)$	0	$N^0 \exp(-(\sigma_1 + \sigma_2) \Delta F)$
<b>i=1</b> <b>z = L</b>	<b><math>N^0</math></b>	$N^0 \exp(-\sigma_1 \Delta F)$	$N^0 \exp(-\sigma_2 \Delta F)$	$N^0 \exp(-(\sigma_2 + \sigma_1) \Delta F)$	<b>↑</b>
<b>2</b> <b>z = 2L</b>	<b><math>N^0</math></b>	$N^0 \exp(-\sigma_2 \Delta F)$	<b>↑</b>	-	$N^0 \exp(-(\sigma_i + \sigma_{i-1}) \Delta F)$
...	...	...	$N^0 \exp(-\sigma_i \Delta F)$	$N^0 \exp(-(\sigma_i + \sigma_{i-1}) \Delta F)$	<b>↑</b>
<b>i</b> <b>z = iL</b>	<b><math>N^0</math></b>	$N^0 \exp(-\sigma_i \Delta F)$	<b>↑</b>		

Primeiro ciclo ( $k = 1$ ):

1a. – Ocorre do início da irradiação ( $F=0$ ) até a remoção da 1ª monocamada ( $F = \Delta F_1$ ).

Todas as monocamadas, de  $i=1$  até  $i= i_{\max}$ , sofrem radiólise. Cada camada tem a sua seção de choque de destruição própria,  $\sigma_i$ . Como  $N_i(F=0) \equiv N^0$ , o número de precursores sobreviventes no final do ciclo é:

$$N_i(F = \Delta F_1) = N^0 \exp(-\sigma_i \Delta F_1)$$

E o número de precursores dissociados é  $1 - N_i(\Delta F_1) = N^0 (1 - \exp(-\sigma_i \Delta F_1))$

1b. – No final do ciclo, o sputtering remove o total de  $N^0 = Y_0 \Delta F_1$  moléculas, sendo  $N^0 \exp(-\sigma_i \Delta F_1)$  precursores intactos e  $N^0 (1 - \exp(-\sigma_i \Delta F_1))$  precursores dissociados.

Segundo ciclo ( $k=2$ ):

2a. Inicia-se após a remoção da 1ª monocamada ( $F = \Delta F_1$ ) e vai até  $F = 2\Delta F_1$ . A monocamada  $n$  ocupa agora a posição da monocamada  $i-1$ . O número de precursores sobreviventes no final do ciclo é:

$$N_i(2 \Delta F_1) = N_i(\Delta F_1) \exp(-\sigma_{i-1} \Delta F_1) = N^0 \exp(-(\sigma_{i-1} + \sigma_i) \Delta F_1) \quad , \text{ para } i = 2, i_{\max}$$

2b. O número de precursores dissociados em cada monocamada é a soma dos que foram dissociados no ciclo anterior mais os que foram dissociados neste ciclo:

$$N^0 (1 - \exp(-\sigma_n \Delta F_1)) + N^0 (1 - \exp(-(\sigma_{n-1} + \sigma_n) \Delta F_1))$$

Para um ciclo genérico ( $k$ ), temos que:

Ao final da irradiação em  $k$  ciclos, a fluência é  $F = k \Delta F_1$  e a camada  $n = k$  é a externa. O número de sobreviventes nesta monocamada é:

$$N_n(F = n \Delta F_1) = N^0 \exp(-(\sum^n \sigma_j) \Delta F_1) = N^0 \exp(-\langle \sigma_n \rangle F)$$

Onde se definiu a seção de choque média (até  $i$ ):  $\langle \sigma_i \rangle = (\sum^n \sigma_j)/i$ . Lembrando que  $Y(F) = N_i(F)/\Delta F_1$  e que

$Y_0 = N^0/\Delta F_1$ , esta equação se reescreve:

$$Y(F) = Y_0 \exp(-\langle \sigma_i \rangle F)$$

O número total de precursores ejetados desde o início da irradiação é, finalmente:

$$\Delta N_{\text{sput}}(F) = \int^F Y(F) dF = Y_0 \int^F \exp(-\langle \sigma_n \rangle F) dF$$

Caso particular:

Para filmes finos,  $\sigma_n$  pouco varia e pode ser substituído por uma seção de choque constante,  $\sigma_0$ .

$$Y(F) = Y_0 \exp(-\sigma_0 F)$$

$$\Delta N_{\text{sput}}(F) = \int Y(F) dF = Y_0 \int^F \exp(-\sigma_0 F) dF = (Y_0/\sigma_0) (1 - \exp(-\sigma_0 F))$$

Para  $\sigma_0 F \ll 1$ , esta expressão toma a forma simples de  $\Delta N_{\text{sput}}(F) = Y_0 F$  e a densidade colunar volta a ter a conhecida fórmula para sua evolução quando há só sputtering:

$$N(F) = N_0 - Y_0 F$$

## 5.6 Abordagem analítica

Chamando-se de  $N_{\text{ext}}$  a densidade colunar da monocamada da superfície para todos os ciclos, pode-se escrever:

$$dN_{\text{ext}}/dF = -\langle\sigma\rangle N_{\text{ext}} - Y_0 N_{\text{ext}}/N^0$$

cuja solução é:  $N_{\text{ext}}(F) = N^0 \exp(-(\langle\sigma_i\rangle + Y_0/N^0) F) = N^0 \exp(-\sigma^{\text{ap}} F)$

Para as  $(i_{\text{max}} - i)$  camadas outras que a externa:  $dN_i/dF = -\langle\sigma_i\rangle N_i$

cuja solução é:  $N_i(F) = N^0 \exp(-\langle\sigma_i\rangle F)$

somando-se todas as soluções para todas as camadas até o ciclo  $k = i$ :

$$N(F) = N^0 [\exp(-\sigma^{\text{ap}} F) + (i_{\text{max}} - i) \exp(-\langle\sigma_i\rangle F)]$$

Vê-se que a solução é a soma de  $i_{\text{max}} - i + 1$  exponenciais decrescentes, cada uma com sua seção de choque.

Na aproximação  $\sigma_i = \sigma_0$ , esta equação se simplifica para:

$$N(F) = N^0 \exp(-\sigma_0 F) [\exp(-Y_0/N^0 F) + (i_{\text{max}} - n)]$$

Como  $n = F / \Delta F_1$ , para altas fluências,  $(i_{\max} - i)$  tende linearmente a zero, acelerando o decaimento de  $N(F)$ .

### 5.7 Destruição majoritária por radiólise ou por sputtering?

Com o desenvolvimento já feito, é possível analisar as condições para que a radiólise ou o sputtering seja o processo dominante.

No início da irradiação e após a fluência  $\Delta F_1$ , o feixe através da radiólise processa  $i_{\max}$  monocamadas.  $N^0 \sum \exp(-\sigma_i \Delta F_1)$  sobrevivem, logo  $N^0 \sum (1 - \exp(-\sigma_i N^0 / Y_0))$  moléculas são destruídas no alvo. O sputtering remove, por definição,  $N^0$  moléculas na mesma fluência. Assim, a razão radiólise/sputtering para a eliminação de precursores é  $H = \sum^{i_{\max}} 1 - \exp(-\sigma_i N^0 / Y_0)$ . A razão  $H$  aumenta com a espessura da amostra ( $n_{\max}$ ) e com  $\sigma_i / Y_0$ .

Para filmes extremamente finos ( $i_{\max} \approx 1$ ),  $H \approx 1 - \exp(-\sigma_i N^0 / Y_0)$ . A taxa de destruição por radiólise é desprezível ( $H \approx 0$ ) se  $\sigma_i / Y_0 \ll N^0$ , o que ocorre para seções de choque  $\sigma_n$  muito baixas e/ou para rendimentos de sputtering  $Y_0$  muito altos. Os dois processos são competitivos se  $H \approx 1$ , ou seja, se  $\sigma_i / Y_0 \gg N^0$ .

Para filmes espessos ( $i_{\max} \gg 1$ ),  $H = i_{\max} - \sum^{n_{\max}} \exp(-\sigma_i N^0 / Y_0)$ , mostrando que a distribuição dos  $\sigma_n$  também é relevante. A dependência linear de  $H$  com  $i_{\max}$  indica que a taxa de radiólise aumenta com a espessura, enquanto a de sputtering permanece constante.

### 5.8 Modelagem da seção de choque $\sigma_i$

A questão nesta etapa é determinar se a energia depositada em camadas profundas é convertida em dissociação molecular ou em canais não dissociativos. Isso definirá os  $\sigma_n$  das camadas profundas, as quais posterior e sucessivamente virão a ser a camada mais externa. Dito de outra forma: como a técnica FTIR é sensível à redução da densidade colunar, ela acusará a dissociação de moléculas em camadas

profundas no momento no momento da dissociação e não no momento da ejeção dos produtos.

Na Seção 5.6 mostrou-se que  $\Delta N_{\text{sput}}(F) = Y_0 \int \exp(-\langle \sigma_i \rangle F) dF$ , mas o cálculo dos valores  $\sigma_i$  depende de hipóteses. O projétil atravessa as monocamadas com ângulo de incidência médio  $\theta$ , percorrem dentro de cada uma distância  $L/\cos\theta$ ; Em uma camada genérica  $i$ , o projétil deposita nela a energia  $\Delta E_i = S_t L/\cos\theta$ , onde  $S_t$  é o stopping power total para essa camada. Naturalmente,  $\sum \Delta E_i = E_0$ . Como  $S_t = S_n + S_e$ , é razoável supor para cada monocamada que  $\sigma_i = a_n S_n + a_e S_e$ . As seções de choque  $\sigma_i$  são lineares às energias  $E_i$  depositadas em cada camada, mas afetadas pelos parâmetros  $a_n$  e  $a_e$  que refletem as eficiências com que aquela energia transferida resultem em dissociação. Os parâmetros  $a_n$  e  $a_e$  têm dimensão de inverso de densidade volumétrica de energia, interpretada como a densidade necessária para que a energia transferida para o volume da molécula cause a dissociação desta.

Em princípio, colisões via stopping power eletrônico direcionam a energia perdida pelo projétil para excitações eletrônicas, muitas das quais resultarão em dissociação molecular. Já as colisões que ocorrem via stopping power nuclear, a energia é transferida a algum núcleo atômico. Se esta energia for suficiente para quebrar a ligação química do átomo à molécula, ele deixará a molécula, o que é equivalente à uma fragmentação molecular particular.

Tendo em vista que o projétil não mantém dentro do alvo sua trajetória inicial, a modelagem em stopping power não é adequada para a análise em profundidade. A simulação em Monte Carlo passa a ser fundamental para esta análise. É preciso saber quantas colisões ocorrem para cada profundidade e – principalmente – qual é a energia transferida para cada camada de material. Além disso, é necessário conhecer qual é a fração da energia transferida que é empregada na destruição das moléculas precursoras e seus produtos. A solução foi selecionar como função  $\lambda(z, E_0, \theta)$  a distribuição normalizada “Energy to Recoils” do TRIM, multiplicada por um fator “f” correspondente à fração da energia incidente  $E_i$  consumida na dissociação molecular. A seção de choque  $\sigma_i$ , relativa à camada entre  $z$  e  $z+dz$ , é então:

$$\sigma_i = \sigma_0 i_{\max} (E_i / E_0) = f [(E_0 / D_0) / N_{\max}] i_{\max} (A/\text{Norm}) \exp(-0.5 (z - z_0)^2 / w^2).$$

Com as propriedades:

$$\sum_i \sigma_i = (\sigma_0 i_{\max} / E_0) \sum_i E_i = \sigma_0 i_{\max} \quad \text{ou seja, } \sigma_0 = (1 / i_{\max}) \sum_i \sigma_i$$

$\sigma_0 = f (E_0 / D_0) / N_{\max}$  onde  $\sigma_0$  é a seção de choque média de dissociação.

$$\int_0^{z_{\max}} (A/\text{Norm}) \exp(-0.5 (z - z_0)^2 / w^2) dz = 1$$

$$\sigma_0 \equiv (1/z_{\max}) \int_0^{z_{\max}} \sigma_i dz = f (E_0 / D_0) / N_{\max} \quad \text{onde} \quad dz = z_{\max}/i_{\max}$$

$f = 0$  significa que não há radiólise ( $\sigma_0 = 0$ )

$f = 1$  significa que radiólise é o único canal para freamento do feixe.

$f \sim 0,5$  pode ser um fator realista. TRIM prevê (Tabela 5.1) que cerca da metade da energia do feixe é conduzida a núcleos de recuo ou a fônons que, por sua vez, vão aquecer a amostra sem degradá-la.

Parâmetros livres do modelo são:  $f (\sim 0,5 \pm 0,2)$ ,  $D_0 (= 10 \text{ eV para a Gly em excitações eletrônicas, mas que - para feixes de keV - deve-se levar em conta as excitações moleculares, como a energia para retirar um átomo da molécula) e } Y_0$  para o sputtering ( $\sim 0.1$  é a previsão de TRIM). Notar finalmente que o parâmetro que será extraído da comparação com dados experimentais é a razão  $f / D_0$ .

No sputtering, o fator  $f$  não participa por já estar incluído dentro do  $Y_0$ .

## 5.10 Previsões do modelo

Interessa-nos saber como o modelo prevê a influência de alguns parâmetros-chave sobre a forma da evolução da densidade colunar em função da fluência do feixe.

- a) No modelo, a informação básica é dada pela matriz  $N(i,k)$ . Ela é ilustrada abaixo para 2 casos:  $Y_0 = 0$  e  $Y_0 = 10$  molec/projétil.

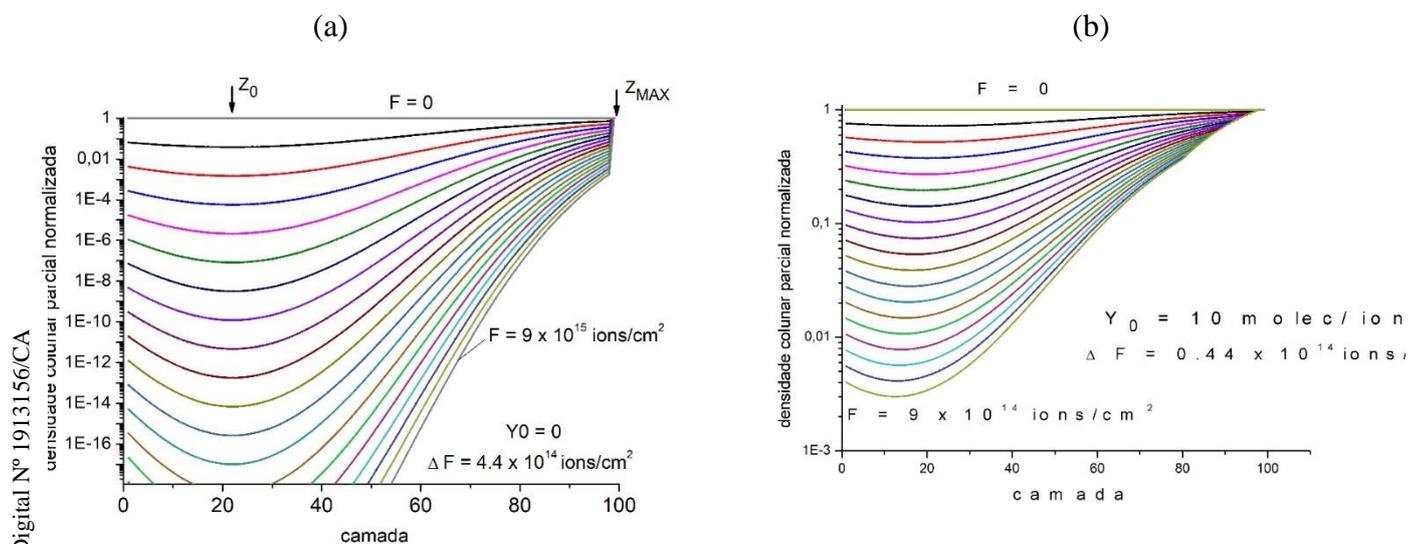


Figura 5.9 - (a) Matriz  $N(i,k)$  para  $Y_0 = 0$ , (b) Matriz  $N(i,k)$  para  $Y_0 = 10$  molec/projétil. Note em (b) que o mínimo da função se move para a esquerda (em direção à superfície) a medida que a fluência aumenta. Havendo sputtering, o valor de  $z_{max}$  não muda se medido sempre a partir da nova superfície.

- b) Dependência de  $N(F)$  com  $Y_0$ , o rendimento de sputtering.

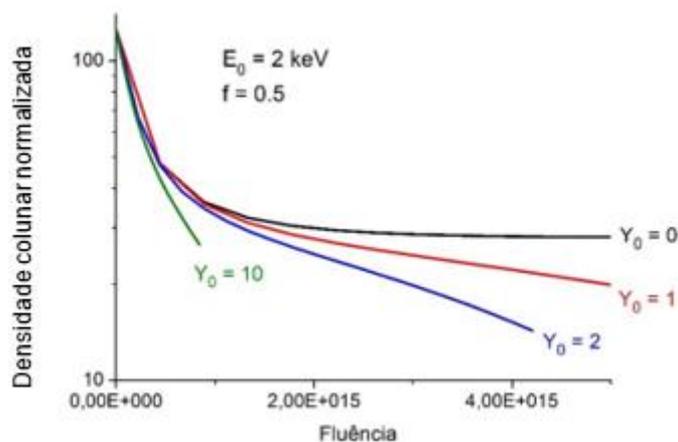


Figura 5.10 - Dependência de  $N(F)$  com  $Y_0$ . Rendimento de sputtering para  $Y_0 = 0$ ,  $Y_0 = 1$ ,  $Y_0 = 2$  e  $Y_0 = 10$

Como esperado, a taxa de fragmentação aumenta com o aumento de  $Y_0$ : no início da irradiação, ela é melhor caracterizada pela seção de choque aparente (seção de choque de destruição por radiólise +  $Y_0/N_0$ ).

- c) Dependência com o fator  $f$ , a fração da energia incidente convertida em degradação.

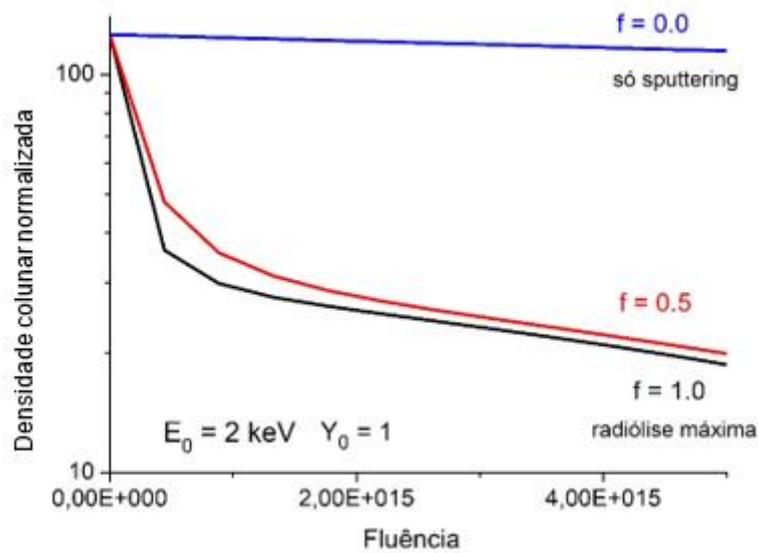


Figura 5.11 - Dependência de  $N(F)$  com o fator  $f$  – fração da energia incidente convertida na degradação da amostra.

No início da irradiação, o efeito do fator  $f$  é basicamente de proporcionalidade com a taxa  $dN(F)/dF$ . Quanto menor  $f$ , menos energia é conduzida para a radiólise. Para  $f = 0$ , não há radiólise, embora haja sputtering.

d) Dependência com  $E_0$  com a energia do feixe:

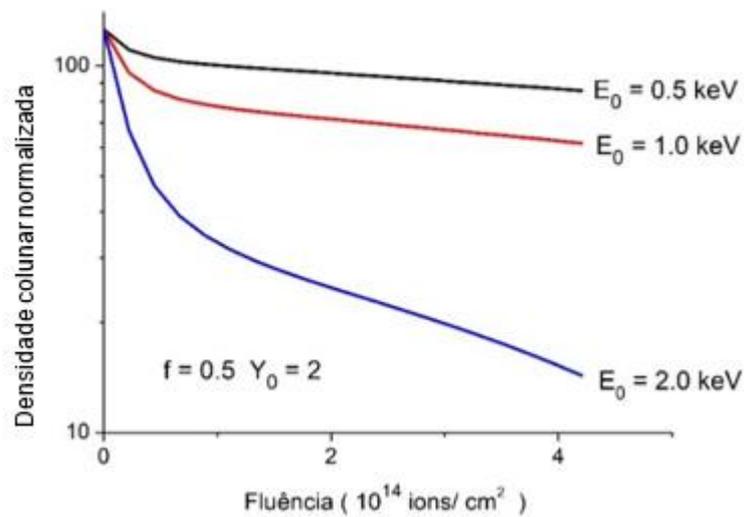


Figura 5.12 - Dependência de  $N(F)$  com a energia do feixe para 0,5 keV; 1,0keV e 2,0 keV.

e) Evolução do número de moléculas ejetadas por sputtering:

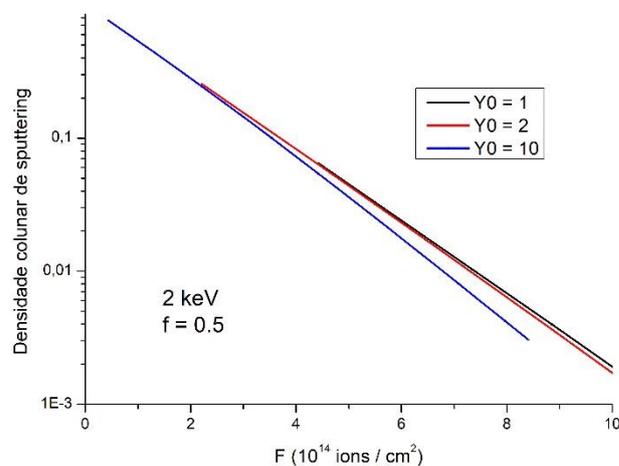


Figura 5.13 - Evolução de do número de moléculas ejetadas por sputtering ( $Y_0 = 1$ ,  $Y_0 = 2$ ,  $Y_0 = 10$ ) em função da fluência. A densidade colunar de sputtering corresponde apenas às moléculas precursoras.

Note que a diferença na densidade colunar devida à variação de  $Y_0$  torna-se mais relevante para fluências mais altas.

## 5.11 Comparação com o experimento.

Analisado o comportamento isolado de parâmetros importantes do software, pode-se comparar os dados experimentais expostos durante o quarto capítulo (fig. 4.9) com os obtidos em função da energia no presente capítulo (fig. 5.12). A Fig. 5.14 mostra que o acordo qualitativo entre os resultados obtidos experimentalmente e numericamente é bom para baixas energias (0,5 e 1,0 keV) e razoável para energias mais altas (2,0 keV).

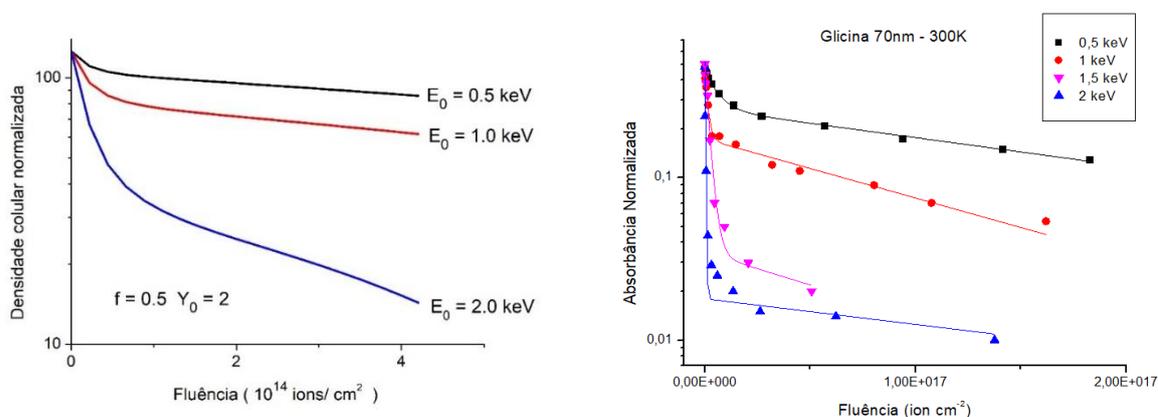


Figura 5.14 - Comparação qualitativa entre os gráficos N(F) experimental e numérico em função da energia (escalas diferentes).

O “joelho” observado experimentalmente é levemente mais acentuado e também há maior saturação. A explicação destas diferenças pode estar baseada na existência do sputtering seletivo – não levado em consideração no desenvolvimento do software e nem na análise dos parâmetros feitos pelo TRIM. Além disso, é o fato de que o feixe do CHEV não seja uniforme acarrete uma degradação desigual em toda a região da amostra analisada pelo FTIR; sendo assim – decorrido um certo intervalo de tempo – a amostra poderia estar completamente degradada no centro, porém as periferias ainda teriam moléculas de glicina. O caráter gaussiano do feixe explica  $\sigma_d$ 2 pequeno para os dados experimentais.

Aplicando um zoom para fluências mais baixas, é possível colocar os gráficos em mesma escala de fluência, dessa forma, a diferença entre o resultado numérico e o experimental fica pouco mais acentuada:

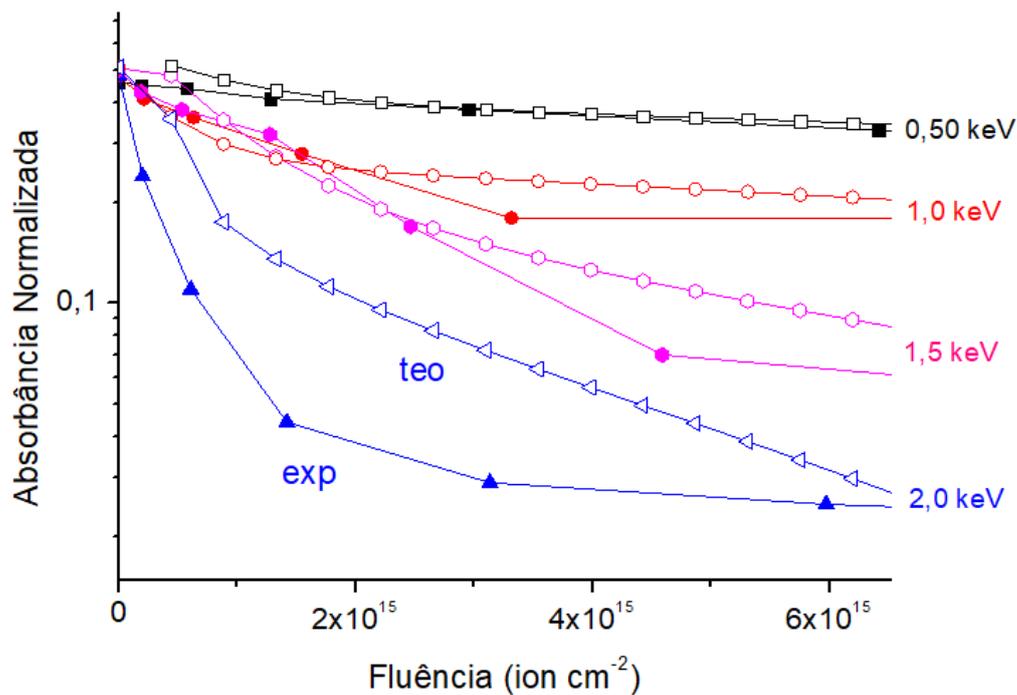


Figura 5.15 - Comparação entre os gráficos  $N(F)$  experimental e numérico em função da energia (escalas iguais). Pontos teóricos (abertos), pontos experimentais (preenchidos).

O “joelho” obtido através dos dados do software aparece em fluências menores em relação aos dados experimentais e também é possível observar que a saturação – no caso dos dados experimentais – ocorre em fluências menores. Para a simulação, não existe a grafitização da superfície por *sputtering* seletivo, portanto, o programa diz que o feixe irá perfurar mais rapidamente a amostra, já que a taxa de *sputtering* será constante.

## 6 Considerações gerais e perspectivas

As principais conclusões desta dissertação são aqui apresentadas. As metodologias mais adequadas para o estudo do sputtering e da radiólise da glicina, bem como os resultados experimentais, as principais dificuldades encontradas, a propagação de erros e as perspectivas futuras são discutidos individualmente.

### 6.1. Metodologias utilizadas e melhorias

Durante a realização dos experimentos, metodologias e parâmetros ideais foram buscados para que o preparo das amostras fosse o mais adequado e os dados experimentais adquiridos corretamente. Comentários relevantes são listados a seguir:

- i) Para se obter espessuras mais próximas umas das outras, é preferível preparar todas as amostras em uma única deposição a vácuo.
- ii) As pastilhas de seleneto de zinco produziram melhores resultados (menos ruídos) que as de KBr, que são higroscópicas.
- iii) Em amostras muito finas (espessura inferior ao range do íon proveniente do feixe) é mais difícil observar fenômenos como a saturação da amostra; supõe-se que isso seja devido à carbonização da superfície. Em contrapartida, amostras muito espessas podem fazer com que o tempo efetivo para se realizar o experimento seja bem maior, além de gerar uma saturação com absorbância maior. –A simulação utilizando o TRIM é importante para determinar a espessura ideal da amostra.

iv) A corrente elétrica utilizada na irradiação do feixe não pode ser superior a 700 nA, pois gera aquecimento da amostra e – por sua vez – causa um aumento significativo na seção de choque de destruição da glicina devido à sublimação.

v) Ao ser ligado, o canhão CHeV é instável em relação à emissão de íons He<sup>+</sup>. Por esse motivo, antes da irradiação, é de extrema importância esperar algumas dezenas de minutos para se obter uma mínima estabilidade no feixe.

vi) Ao longo dos experimentos, foi observado que a corrente de emissão do CHeV varia de maneira uniforme ao longo do tempo, sendo assim, para medidas não muito longas ( inferiores a 1 hora de irradiação ) basta anotar a corrente inicial, a corrente final e obter uma média entre as duas para obter a corrente utilizada no cálculo da fluência.

vii) Para medidas muito longas (superiores há 1 dia de irradiação), fluências altas devem ser preferidas para reduzir o tempo de experiência. Neste caso, deixa-se a corrente de emissão do CHeV a mais alta possível, desde que não cause sublimação da amostras.

viii) Para não gerar uma falsa saturação nos gráficos N(F), é importante verificar se o feixe é homogêneo. Em virtude do sputtering ser seletivo, é esperada uma leve saturação. Para feixes não homogêneos, há uma maior quantidade de moléculas de glicina não destruída que são observadas pelo FTIR.

ix) Para medidas que utilizam o criostato, é recomendável aquecer previamente a superfície da câmara de análise (*baking*) para que as moléculas de água agarradas no interior da câmara sejam retiradas. Se isto não for feito, as moléculas de água podem migrar para o alvo durante o seu resfriamento e – dependendo da espessura da amostra – a quantidade de água dificultará a aquisição do espectro FTIR da amostra desejada.

## 6.2. Simulação computacional – SIMION

Utilizando o programa SIMION, foi observado que o potencial elétrico gerado pelo material isolante não é significativamente importante para atrapalhar a

análise experimental. Também foi observado que a emissão de elétrons secundários (SEE) não é um problema maior para a análise experimental. Com o auxílio do programa, a trajetória dos íons pôde ser prevista e ser modificada em função de uma escolha judiciosa de parâmetros, o que resultou em resultados de boa qualidade.

### 6.3. Dependência da seções de choque com a energia do feixe e temperatura da amostra

Observamos que – para uma dada energia do feixe e fixada a espessura da amostra – a seção de choque aumenta com a temperatura. Além disso, analisando a fig. 5.3a, é possível notar que o *Stopping power* nuclear ( $S_n$ ) passa por um máximo quando a energia do  $\text{He}^+$  é próxima de 1 keV; como o *Stopping power* eletrônico ( $S_e$ ) aumenta com  $\sqrt{E}$ ,  $S_n \sim S_e$  para a faixa de energia analisada neste estudo.

$S_n$  corresponde a colisões núcleo-núcleo e transfere energia cinética do projétil a núcleos do alvo, que recuam e geram fragmentos moleculares, em geral, neutros. Para o caso do  $S_e$ , há excitação eletrônica, parte dessa energia é consumida na ionização e parte da energia cinética se transforma. Observando o gráfico 5.3a, nota-se que  $\sigma_d$  aumenta em função da energia. A previsão teórica pôde ser verificada experimentalmente através dos gráficos apresentados ao decorrer do capítulo 4 desta pesquisa. Nesse sentido, os dados experimentais são consistentes com previsões teóricas.

Para observar este fenômeno e verificar sua influência, sugere-se que a polaridade da fonte de tensão conectada ao alvo seja invertida a cada medida: a fluência seria controlada pelo colimador e a temperatura programada no criostato fixada. Através da simulação utilizando o SIMION concluiu-se que a emissão de SEE não é relevante o suficiente para alterar significativamente a análise de dados da presente pesquisa.

Em relação a influência da temperatura na seção de choque, sabe-se que a função  $\Lambda$  varia em relação a este parâmetro. Para temperaturas elevadas, os produtos da reação escapam mais facilmente da molécula principal, difundindo-se e

destruindo. Para temperaturas baixas, os produtos tendem a continuar próximos da molécula precursora e a permanecer quimicamente ativos por mais tempo, assim ficando disponíveis para reações quando estas forem induzidas por projéteis subsequentes. Esta diferença comportamental sugere que  $\sigma_d$  é maior quando a temperatura se torna maior. Experimentalmente foram obtidos resultados compatíveis com a teoria.

#### 6.4. Programa CHeV

O programa desenvolvido visa determinar numericamente como a densidade colunar  $N(F)$  varia em função da fluência, para uma dada energia do projétil. Qualitativamente, os resultados foram bem próximos aos obtidos, porém quantitativamente ainda há discrepâncias.

Um dos agentes responsáveis pelo desacordo com as medidas é o sputtering seletivo: o desenvolvimento do software não levou em consideração que átomos de carbono tem forte ligação química, sendo muito mais difíceis de serem ejetados do que átomos de hidrogênio, nitrogênio ou oxigênio que constituem a glicina. Ao final da irradiação, a proporção de carbono na superfície da amostra é bem mais alta e, portanto, a erosão é dificultada. Na simulação com o CHeV, a estequiometria da reação ao longo do processo de irradiação é constante, contrário ao que se observa na experiência.

Outro fato importante é que o software utilizado para se obter os parâmetros da gaussiana (TRIM) que descreve a entrada dos átomos de  $\text{He}^+$  na molécula de glicina também não leva em consideração a existência do sputtering seletivo.

Uma crítica ao procedimento experimental: é possível que a área irradiada pelo feixe tenha sido levemente menor do que a área total da pastilha de SeZn coberta por glicina, pois a área irradiada por He não foi medida durante o processo de caracterização. Se isso de fato ocorreu, a região onde o feixe não atravessou continuou repleta de glicina virgem, que – por sua vez – é observada no FTIR, gerando a saturação nos gráficos  $N(F)$  e reduzindo a seção de choque de destruição experimental em comparação com a realidade.

Em função da instabilidade da corrente de emissão do CHEV, as medidas da corrente elétrica geram erros no cálculo experimental da fluência.

## 6.5. Perspectivas

Para a continuação desta linha de pesquisa, é importante a introdução do tratamento de sputtering seletivo no software desenvolvido. Além disso, aferir a área da região aonde o feixe chega na amostra em função da distância do canhão ao alvo, corrente elétrica, focalização e pressão na câmara de análise é uma importante medida de caracterização. Já obtidas as seções de choque de destruição da glicina, pode-se estimar o tempo que estas moléculas sobreviveriam no Sistema Solar.

Por fim, a realização de repetidos experimentos com as mesmas condições iniciais e diferentes aminoácidos reduzem a margem de erro devida à instabilidade de alguns parâmetros experimentais e - ao se tratar de interação de íons com moléculas orgânicas, ajudam a compreender melhor a física desta faixa de energia onde tanto o *stopping power* nuclear quanto o *stopping power* eletrônico são relevantes.

## Bibliografia

- [1] MARTINS, L. A. C. P. Aristóteles e a geração espontânea. *Cadernos de História e Filosofia da Ciência*, Série 2, v. 2, n. 2, p. 213-237, 1990.
- [2] ALMEIDA, A. V.; MAGALHÃES, F. O. Robert Hooke e o problema da geração espontânea no século XVII. *Scientiae Studia*, v. 8, p. 367-388, 2010.
- [3] MARTINS, L. A. C. P. Aristóteles e a geração espontânea: Uma história equivocada. *Cadernos de História e Filosofia da Ciência*, Série 2, v. 2, n. 2, p. 65-100, 1990.
- [4] CARVALHO, E. C. A controvérsia sobre a geração espontânea entre Needham e Spallanzani: Implicações para o ensino de Biologia. Dissertação (Mestrado em Ensino de Ciências), Programa de pós-graduação em ensino da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- [5] WEISS, Harry B. Francesco Redi, the father of experimental entomology. *The Scientific Monthly* 23: 220-224, 1926.
- [6] FARLEY, John. The spontaneous generation controversy (1700- 1860): the origin of parasitic worms. *Journal of the History of Biology* 5: 95-125, 1972 (a).
- [7] DOETSCH, Raymond N. Lazzaro Spallanzani's *Opuscoli* of 1776. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 40: 270-275, 1976.
- [8] da COSTA, Cíntia A. P. Radiólise de valina por íons de MeV analisada por espectroscopia no infravermelho. Dissertação de mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
- [9] MILLER, S. L. A production of amino acids under possible primitive Earth conditions. *Science*, New series, Vol. 117, 1953, 528-529.
- [10] COOPER, G. et al. Carbonaceous meteorites as a source of sugar-related organic compounds for the early Earth. *Nature* 414 (2001) 879-83.

- [11] WOALMAN, Y.; HAVERLAND, W. J.; MILLER, S. L. Nonprotein amino acids from spark discharges and their comparison with the Murchison meteorite amino acids. *National Academy of Sciences*, Vol. 69, 1972, 809- 811.
- [12] COOPER, G. et al. Carbonaceous meteorites as a source of sugar-related organic compounds for the early Earth. *Nature*, Vol. 414 (6866), 2001, 879-83.
- [13] RIVERA Y. J. et al. On the production of He<sup>+</sup> of solar origin in the solar wind. Cornell University, 2020.
- [14] da SILVEIRA, Ênio F. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. *Comments on Cosmic Ray Research in Brazil*, 2013.
- [15] SCHOU, J. worth-Holland, Amsterdam. Eysisk Institut, Odense Universitet, DK-5230 Odense M, Denmark. “Sputtering of frozen gases”, 1987.
- [16] De AGUIAR, V. A. P, Desenvolvimento de um sistema de medidas para estudos de efeitos de radiação em dispositivos eletrônicos: Metodologias e estudos de caso. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.
- [17] SIGMUND, P. mechanism and theory of physical sputtering by particle impact, Odense Universitet, DK-5230 Odense M, Denmark. 1987.
- [18] YASUNORI, Y. HIRO T. Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence National Institute for Fusion Science, Chigusa-ku Nagoya 464-01, Japan, 1996.
- [19] SIGMUND, P. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Physical Review Journals Archive*, 1969.
- [20] SIGMUND, P. Elements of Sputtering Theory, Odense Universitet, DK-5230 Odense M, Denmark. 2012.
- [21] GERAKINES, P. A., HUDSON, R. L., MOORE, M. H. and BELL, J.-L. In situ measurements of the radiation stability of amino acids at 15–140 K. *Icarus* 220 647–59, 2012.
- [22] PORTUGAL, W., PILLING, S., BODUCH, P., ROTHARD, H. and ANDRADE, D. P. P. Radiolysis of amino acids by heavy and energetic cosmic ray analogues in

- simulated space environments:  $\alpha$ -glycine zwitterion form. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 441 3209–25, 2014.
- [23] SCHOU, worth-Holland, Amsterdam. Eysisk Institut, Odense Universitet, DK-5230 Odense M, Denmark. “Sputtering of frozen gases”, 1987.
- [24] FAMÁ, M. Sputtering of ice by low-energy ions. Laboratory for Atomic and Surface Physics, University of Virginia, Charlottesville, VA 22904, USA, 2007.
- [25] FOTI, A. M., BARATTA, G. A., LETO, G. e STRAZZULLA, G. Molecular Alteration and Carbonization of Glycine by Ion Irradiation. *Europhys. Lett.* 16 201–4, 1991.
- [26] FOTI, A. M., BARATTA, G. A., LETO, G. e STRAZZULLA, G. Vibrational spectroscopy of as-prepared and ion-irradiated glycine films. *Infrared Physics* 31 511–6, 1991.
- [27] HUANG, W., YU, Z. and ZHANG, Y. Reactions of solid glycine induced by keV ion irradiation. *Chemical Physics* 237 223–31, 1998.
- [28] SAGAN, Carl, KHARE B. N. Tholins: organic chemistry of interstellar grains and gas. *Nature*, 1979.
- [29] Cronin, J. R. and Moore, C. B. Amino Acid Analyses of the Murchison, Murray, and Allende Carbonaceous Chondrites. *Science*, 1971.
- [30] HUANG, W., WANG, X., YU, Z. e ZHANG, Y. Research into keV N<sup>+</sup> irradiated glycine. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 140 373–9, 1998.
- [31] HUANG, W., JIANWEI, H., XIANGQING, W., YU ZENGLIANG e YUHENG, Z. keV ion irradiation of solid glycine: an EPR study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 140 137–42, 1998.
- [32] SEPERUELO, E. D. "Estudo por espectrometria de infravermelho dos efeitos da irradiação de gelos astrofísicos por íons pesados e rápidos". Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2009.

- [33] SIGMUND, P. mechanism and theory of physical sputtering by particle impact, Odense Universitet, DK-5230 Odense M, Denmark. 1987.
- [34] ELSILA, J. E., GLAVIN, D. P. and DWORKIN, J. P. (2009). Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. *Meteoritics & Planetary Science* 44 1323–30.
- [35] MATÉ, B., RODRIGUEZ-LAZCANO, Y., GÁLVEZ, Ó., TANARRO, I. and ESCRIBANO, R. An infrared study of solid glycine in environments of astrophysical relevance. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011.
- [36] MATÉ, B., TANARRO, I., MORENO, M. A., JIMÉNEZ-REDONDO, M., ESCRIBANO, R. and HERRERO, V. J. Stability of carbonaceous dust analogues and glycine under UV irradiation and electron bombardment. *Faraday Discuss.* 2014.
- [37] SOUZA-CORRÊA, J. A., DA COSTA, C. A. P. and DA SILVEIRA, E. F. Compaction and Destruction Cross-Sections for  $\alpha$ -Glycine from Radiolysis Process via 1.0 keV Electron Beam as a Function of Temperature. *Astrobiology.* 2019.
- [38] NELSON, D. L. and COX, M. M. *Lehninger principles of biochemistry*. Ed. New York: Freeman, 2005.
- [39] LOÍS, B. A. Z. "What is glycine", *News Medical Life Science*, 2020.
- [40] GUAN, Y. Y., FRAY, N., COLL, P., MACARI, F., CHAPUT, D., RAULIN, F. and COTTIN, H. UVolution: Compared photochemistry of prebiotic organic compounds in low Earth orbit and in the laboratory. *Planetary and Space Science*, 2010.
- [41] HOLTOM, P. D., BENNETT, C. J., OSAMURA, Y., MASON, N. J. and KAISER, R. I. A Combined Experimental and Theoretical Study on the Formation of the Amino Acid Glycine ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) and Its Isomer ( $\text{CH}_3\text{NHCOOH}$ ) in Extraterrestrial Ices. 2005.
- [42] PHYSICAL ELECTRONICS. Model 04-161\04-162 2 keV Sputter Ion Gun Manual. Eden Prairie, USA, 2000.
- [43] WOLFE, W. L. Introduction to imaging Spectrometers. Washington: SPIE Press, 1997.

- [44] PEREIRA, J. M da S. Análise de meteoritos por espectrometria de massa (252Cf-PDMS) e por espectroscopias de Raio X e de infravermelho (XRD, XRF, PIXE, FTIR e Raman). Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2015.
- [45] DAHL, David A. Simion 3D User's Manual. Idaho National Engineering Laboratory. 1995.
- [46] GRIFFITHS, D. J. Introduction to eletrodynamics, 3<sup>o</sup> edição. Pearson, 2010.
- [47] Maté, B. et al. An infrared of solid glycine in environments of astrophysical relevance. Phys. chem, 2011.
- [48] da COSTA, C. A. P. MeV ion and keV electron irradiation effects on prebiotic materials: radiolysis and sputtering. Tese de doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2021.
- [49] PÉREZ, Y. C. Impactos de micrometeoritos com a superfície da Terra: simulações mediante ablação por laser. PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2017.
- [50] SRIM - Leasons and tutorials, <<http://www.srim.org/SRIM/tutorials.htm>> acesso em 10/12/2021.
- [47] Maté, B. et al. An infrared of solid glycine in environments of astrophysical relevance. Phys. chem, 2011.
- [51] Pilling, S. et al. The influence of Crystallinity Degree on the Glycine decomposition induced by 1 MeV Proton Bombardment in Space Analog Conditions. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Astrobiology 2013.
- [52] W Portugal, et al. Radiolysis of Amino Acids by Heavy and Energetic Cosmic Ray Analogs in Simulated Space Environments:  $\alpha$  - Glycine Zwitterion Form. GANIL, 2014.
- [53] da COSTA, C.A.P ; da SILVEIRA, E. F. Infrared analysis of Valine degradation by keV electrons. Measurements and CASINO-Extended modelpredictions. Mon. Not. R. Astron. Soc 511, (2022)

- [54] Matheus Seixas Rodrigues. Radiólise da alanina por elétrons de 100 a 1000 eV analisada por espectroscopia no infravermelho. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2021.
- [55] Rego, V. P. Análise por FTIR da radiólise e do sputtering de bases nitrogenadas irradiadas por elétrons de keV sob condições astrofísicas. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2022.
- [56] da SILVEIRA, E. F. “Model on degradation of thick solid molecular targets by energetic ion and electron beams”. Proceedings from XLIV Brazilian Workshop on Nuclear Physics, published by IOP - Institute of Physics in the Journal of Physics Conference Series (2022).
- [57] Toapanta, Peter D. I. Extensão do modelo de traço nuclear para descrever a dessorção iônica. Aplicação aos agregados de água. Tese de doutorado, PUC-Rio - 2006.

## Apêndice A

Considere um eletrodo em forma de anel metálico e um material isolante preso dentro dele, conforme mostra a figura 1. Para estimar a distribuição  $V(r)$  dentro do material isolante, será utilizada uma simetria cilíndrica.

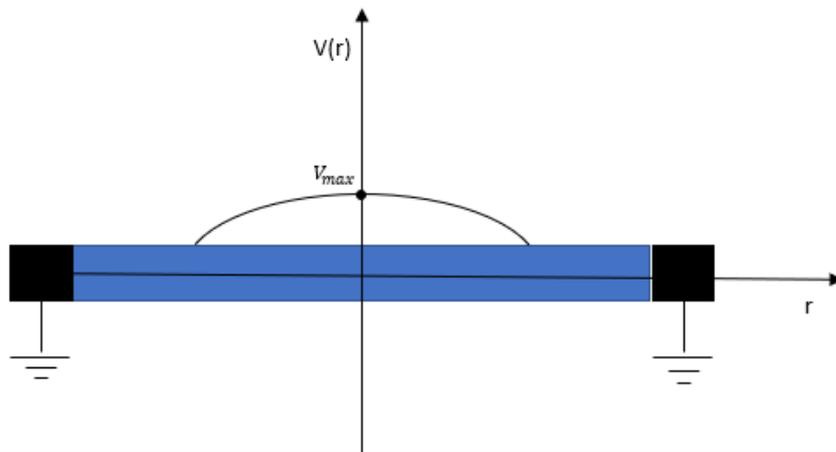


Figura A.1 Potencial devido a amostra isolante (azul) em um eletrodo em forma de anel metálico (preto).

Um feixe uniforme, de corrente  $i$  e densidade de corrente  $J$  atinge o material isolante, sendo assim, a densidade de corrente  $J_0$  que atinge o isolante é dada por

$$J_0 = \frac{i}{\pi r_{max}^2}.$$

Dentro de um círculo de raio  $r_0$  chega à corrente  $i$ , de modo que dentro de um círculo de raio  $r$  chega  $i(r) = \frac{r^2}{r_0^2} i$ . Para calcular a resistência  $dR$  de um anel de espessura  $dr$ , utilizaremos a Segunda Lei de Ohm:  $R = \rho \frac{l}{a}$ , obtendo  $dR = \rho \frac{dr}{2\pi r h}$

Sabendo que  $dV = i(r)dR$ , é possível combinar as equações anteriores obtendo:

$$dV = \frac{\pi i}{2\pi h} \frac{r dr}{r_0^2} \quad (i)$$

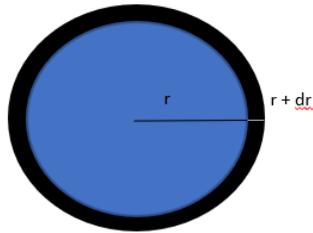


Figura A.2 - Amostra de material isolante de raio  $r$  em eletrodo aterrado de raio  $r_0 + dr$

Integrando (i), vêm:

$$V(r) = \int_{V(r)}^0 dV = \frac{\rho_i}{2\pi h r_0^2} \int_r^{r_0} r dr = \frac{\rho_i}{2\pi h r_0^2} \frac{1}{2} (r_0^2 - r^2) \quad (\text{ii})$$

Chamando de  $V_{\max}$  o potencial em  $r = 0$ , é possível concluir que  $V_{\max} = \frac{\rho_i}{4\pi h}$

Sendo assim, quanto mais fina a amostra, maior o potencial. Além disso,  $V_{\max}$  não depende de  $r_0$  e:

$$V(r) = V_{\max} \left( 1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right) \quad (\text{iii})$$