

**Universidade do Vale do Paraíba
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento**

WILLIAMARY PORTUGAL

**RADIÓLISE DA MOLÉCULA DE GLICINA EMPREGANDO
ÍONS PESADOS EM AMBIENTES ASTROFÍSICOS SIMULADOS:
IMPLICAÇÕES EM ASTROQUÍMICA E ASTROBIOLOGIA**

SÃO JOSÉ DOS CAMPOS

2013

WILLIAMARY PORTUGAL

**RADIÓLISE DA MOLÉCULA DE GLICINA EMPREGANDO
ÍONS PESADOS EM AMBIENTES ASTROFÍSICOS SIMULADOS:
IMPLICAÇÕES EM ASTROQUÍMICA E ASTROBIOLOGIA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia da Universidade do Vale do Paraíba, como complementação dos créditos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física e Astronomia.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Pilling Guapyassú de Oliveira.

Co-orientador: Prof^a Dr^a Diana P. P. Andrade.

SÃO JOSÉ DOS CAMPOS

2013

WILLIAMARY PORTUGAL

**RADIÓLISE DA MOLÉCULA DE GLICINA EMPREGANDO
ÍONS PESADOS EM AMBIENTES ASTROFÍSICOS SIMULADOS:
IMPLICAÇÕES EM ASTROQUÍMICA E ASTROBIOLOGIA**

Dissertação de Mestrado aprovada como requisito parcial à obtenção ao grau de mestre em Física e Astronomia, do programa de pós-graduação de Física e Astronomia, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da UNIVAP, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Sergio Pilling Guapyassú de Oliveira (UNIVAP) _____

Profa. Dra. Diana P. P. Andrade (UNIVAP) _____

Profa. Dra. Alessandra Abe Pacini (UNIVAP) _____

Prof. Dr. Marlos Rockenbach da Silva (UNIVAP) _____

Profa. Dra. Heloisa Maria Boechat-Roberty (OV – UFRJ) _____

Prof. Dra. Sandra Maria Fonseca da Costa

Diretor do IP&D – UNIVAP

São José dos Campos, 02 de agosto de 2013.

Agradeço

- ao meu orientador Sergio Pilling pela generosidade em transmitir seus conhecimentos e com isso ampliar a minha visão sobre o universo, auxiliando constantemente para o meu aprimoramento cognitivo e pessoal;

- à minha co-orientadora Diana Andrade que me apresentou a esse universo tão fascinante, o qual me faz a cada dia compreender mais e mais sobre a complexidade da vida e por me auxiliar sanando meus questionamentos e dúvidas;

- aos professores do curso de pós-graduação em Física e Astronomia e aos meus colegas de estudos e pesquisas pela rica relação de ensino e aprendizagem;

- a José Willians Villas Boas (INPE) por ter nos acompanhado no Radiobservatório de Itapetinga em alguns dias de conversa com as estrelas;

- a Roberto Fonseca por me apoiar constantemente e apontar os diversos caminhos para tornar as coisas possíveis;

- ao GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds) por permitir a realização dos experimentos e obtenção dos dados pelo meu orientador em outubro de 2010;

- à Fundação Valeparaibana de Ensino e a CAPES pela concessão da bolsa de estudo e pela oportunidade da pesquisa no curso de mestrado.

“Da minha aldeia vejo quanto da terra
se pode ver no Universo...
Por isso a minha aldeia é tão grande
como outra terra qualquer
porque eu sou do tamanho do que vejo
e não, do tamanho da minha altura...

Nas cidades a vida é mais pequena
que aqui na minha casa no cimo deste outeiro.
Na cidade as grandes casas fecham a vista à chave,
escondem o horizonte, empurram o nosso
olhar para longe de todo o céu,
tornam-nos pequenos porque nos tiram o que
os nossos olhos nos podem dar,
e tornam-nos pobres porque a nossa
única riqueza é ver.”

Alberto Caeiro

**RADIÓLISE DA MOLÉCULA DE GLICINA EMPREGANDO ÍONS
PESADOS EM AMBIENTES ASTROFÍSICOS SIMULADOS: IMPLICAÇÕES
EM ASTROQUÍMICA E ASTROBIOLOGIA**

RESUMO

Neste trabalho estudamos a estabilidade da molécula de glicina na sua forma zwitteriônica cristalina, conhecida como α -glycina ($^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$) sob a ação de íons rápidos simulando os raios cósmicos pesados. Os experimentos foram realizados em uma câmara de ultra - alto vácuo acoplada à linha experimental do IRRSUD, no acelerador de íons pesados GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds), em Caen, França. As amostras foram bombardeadas em duas temperaturas (14 e 300 K) por íons de $^{58}\text{Ni}^{11+}$ a 46 MeV até a fluência de 1×10^{13} íons cm^{-2} . A evolução química da amostra foi avaliada *in-situ* usando um Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Forrier (FTIR). A seção de choque de dissociação da glicina, considerando a ruptura da ligação C-N apenas sob a ação de íons de $^{58}\text{Ni}^{11+}$ a 46 MeV, foi de 3×10^{-12} cm^2 em baixa temperatura. Um valor aproximadamente 23 vezes maior que a dissociação determinada em temperatura ambiente. Para a amostra bombardeada a 14 K foi possível determinar as seções de choque de formação e de dissociação de novas espécies produzidas tais como $\text{OCN}^\cdot$, CO_2 , $\text{CN}^\cdot$ e H_2O . A formação de H_2O sugere a existência de ligação peptídica entre moléculas de glicina. A meia vida da glicina bombardeada no meio interestelar (nuvens densas) foi estimada em 1.1×10^4 anos (300 K) e 1.6×10^3 anos (14 K). No sistema solar, os valores foram de 1.2×10^3 anos (300 K) e 2.8×10^3 anos (14 K). É possível observar que a amostra estudada em alta temperatura no meio interestelar teve menor taxa de destruição. Com esses valores de meia vida, concluímos que a glicina sobreviveria à formação do sistema solar se protegida da ação direta dos raios cósmicos galácticos, como por exemplo, no interior de superfícies cometárias ou de grãos interestelares (abaixo de $20\mu\text{m}$ de material). Acredita-se que moléculas como a α -glicina podem estar presentes em ambientes espaciais que sofreram modificações aquosas tais como o interior de cometas, meteoritos e planetesimais. Portanto, o estudo da estabilidade da glicina, nestes ambientes, traz à tona conhecimentos futuros sobre o papel da espécie na química pré-biótica na Terra, para auxiliar nas descobertas sobre a origem da vida como nós conhecemos.

Palavras-chave: Astrobiologia. Química Pré-biótica. Radiólise. Moléculas Interestelares. Glicina.

**RADIOLYSIS OF GLYCINE MOLECULE WITH HEAVY-IONS
IN SIMULATED ASTROPHYSICAL ENVIRONMENTS:
IMPLICATIONS IN ASTROCHEMISTRY AND ASTROBIOLOGY**

ABSTRACT

In this work, we studied the stability of the glycine molecule in the crystalline zwitterion form, known as α -glycine ($^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$) under action of heavy ions simulating the hard cosmic rays. The experiments were conducted in a high vacuum chamber coupled to the experimental line IRRSUD, in the heavy-ions accelerator GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds), in Caen, France. The samples were bombarded at two temperatures (14 and 300 K) by ions of 46 MeV $^{58}\text{Ni}^{11+}$ until the fluency of 1×10^{13} ions cm^{-2} . The chemical evolution of the sample was evaluated *in-situ* using Fourier Transformer Infrared (FTIR) spectrometer. The dissociation cross-section of the glycine (considering the C-N rupture) at low temperature was 3×10^{-12} cm^2 , a value about 23 times higher than determined at room temperature. For the sample bombarded at 14 K it was possible to determine the formation and dissociation cross-sections of the new produced species such as OCN^- , CO_2 , CN^- and H_2O . The formation of H_2O in the sample suggests the peptide bond between glycine molecules. The half-life of glycine in interstellar medium was estimated to be 1.1×10^4 years (300 K) and 1.6×10^3 years (14 K). In solar system the values were 2.9×10^4 years (300 K) and 1.6×10^4 years (14 K). It is possible to observe that the samples studied in higher temperature had lower destruction. It is possible to note that the sample studied at high temperature on the interstellar medium had lower destruction rate. With these half-lives values, we conclude that the glycine would survive on the formation of solar system if was protected of direct bombardment of cosmic rays like inside of cometary surfaces or of interstellar grains (for example, below 20 μm of material). It is believed that molecules like glycine would be present in space environments that suffered aqueous changes such as the interior of comets, meteorites and planetesimals. So, studying the stability of glycine in these environments provides further understanding about the role of this specie in the pre-biotic chemistry to help discover the origin of the life as we know it.

Keywords: Astrobiology. Prebiotic Chemistry. Radiolysis. Interstellar Molecules. Glycine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Origem e dispersão dos raios cósmicos galácticos e extra-galácticos no espaço....	13
Figura 2 - Espectro do fluxo dos RCG em função da energia.....	14
Figura 3 - Possível processo de formação e evolução dos gelos no meio interestelar	15
Figura 4 - Esquema dos possíveis processos de reações químicas na superfície do gelo interestelar.....	16
Figura 5 - Estruturas da glicina na fase gasosa, no meio aquoso e na fase sólida (cristalizada).....	20
Figura 6 - Esquema das transformações das estruturas da glicina cristalina no espaço após a sua formação por meio de algumas reações na fase gasosa ou por reações na superfície	21
Figura 7 - Ilustrações dos compartimentos da câmara de ultra alto vácuo	24
Figura 8 - Layout da tela Inicial do SRIM onde devem ser colocados os parâmetros	26
Figura 9 - Diagrama esquemático de um espectrômetro de transformada de Fourier	29
Figura 10 - Picos dos modos vibracionais no espectro infravermelho de alguns grupos da α -glicina (espectro vermelho) e da β -glicina (espectro azul) não bombardeadas	30
Figura 11 - Espectros infravermelho da α -glicina ($^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$) antes (linha preta superior) e depois de diferentes fluências de íons	32
Figura 12 - Evolução da absorbância integrada dos modos de vibração selecionados (CN, CH e NH) do cristal de α -glicina em função da fluência do íon.....	34
Figura 13 - Evolução química da α -glicina bombardeada a 14 K	36
Figura 14 - Esquema da ligação peptídica e formação de amida.....	38
Figura 15 - Espectros do infravermelho apresentando os picos resultantes dos modos de vibração do grupo amida encontrado entre os resíduos orgânicos da amostra do gelo preparado pela mistura de CO_2 , NH_3 e hidrocarbonetos, irradiado por elétrons energéticos, aquecido até 300 K.....	39
Figura 16 - Resultado da análise dos resíduos produzidos com a irradiação do gelo misturado com CO_2 , NH_3 e hidrocarbonetos, por meio da eletroforese capilar em microchips.....	40
Figura 17 - Espectros infravermelho do bombardeamento da glicina sob a fluência de 10^{13} íons cm^{-2} durante aquecimento da amostra de 14 K para 300 K	41
Figura 18 - Espectro da glicina bombardeada sob a fluência de 1×10^{13} íons cm^{-2} a 14 K (curva inferior) e a 300 K (curva superior).....	42

Figura 19 - Dependência da seção de choque de destruição da glicina em relação ao stopping power eletrônico nas duas temperaturas (14 e 300 K).....	44
Figura 20 - Seção de choque de destruição da glicina, sob ação dos raios cósmicos, em função da energia	46
Figura 21 - Taxa de dissociação diferencial da glicina sob ação dos raios cósmicos no meio interestelar em função da energia.....	48
Figura 22 - Taxa de dissociação diferencial da glicina sob ação dos raios cósmicos no sistema solar em função da energia.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista das moléculas detectadas no meio interestelar e circumestelar até 03/2013.....	18
Tabela 2 - Posição do pico e valores das forças da banda de alguns modos de vibração do cristal de α -glicina não bombardeado a 14 K.....	31
Tabela 3 - Seções de choque de dissociação considerando modos de vibração específicos (CN, CH e NH) do cristal de α -glicina bombardeado por íons de $^{58}\text{Ni}^{11+}$ com energia de 46 MeV a 14 e 300 K.....	35
Tabela 4 - Seções de choque de formação das espécies produzidas pelo bombardeamento da glicina por 46 MeV $^{58}\text{Ni}^{11+}$ a 14 K.....	38
Tabela 5 - Valores de a correspondentes a cada valor de n a 14 e 300 K, encontrados por ajuste considerando a equação $\sigma_d = a \cdot Se^n$	45
Tabela 6 - Valores de σ_d referentes à ação de todos os íons constituintes dos raios cósmicos estudados nesse trabalho em algumas energias (0.1, 10 e 1000 MeV/u).....	47
Tabela 7 Taxa de ionização k (em s^{-1}) da glicina, no MI e SS, a 14 e 300 K, exposta à irradiação dos raios cósmicos nas faixas de energia $0.1 - 1.5 \times 10^3$ MeV/u e 0.1-10MeV/u..	51
Tabela 8 - Meias vidas τ (em anos) da molécula da glicina no MI e SS, a 14 e 300 K exposta à irradiação dos raios cósmicos	53
Tabela 9 - Meias vidas τ (em anos) da molécula da glicina no MI (nuvens densas) sob a ação de apenas um agente ionizante, estimadas por outros autores, para efeito de comparação com as meias vidas obtidas nesse trabalho	54

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Raios cósmicos e sua interação com as superfícies astrofísicas	12
1.2 Química interestelar	15
1.3 Moléculas orgânicas em ambientes astrofísicos	17
1.4 A glicina	19
2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	23
2.1 Espectroscopia infravermelho no estudo da química de superfícies	27
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
3.1 Seção de choque de dissociação	33
3.2 Novas espécies	35
3.3 Aquecimento da amostra	40
4 IMPLICAÇÕES ASTROFÍSICAS	43
4.1 Meia vida da glicina	43
5 CONCLUSÕES	55
REFERÊNCIAS	58
APÊNDICE	64

1 INTRODUÇÃO

O meio interestelar (MI), um vasto espaço entre as estrelas, é um rico reservatório de gás e poeira bem como de compostos orgânicos (ex. EHRENFREUND; CHARNLEY, 2000). Densas regiões do MI, chamadas nuvens moleculares, são caracterizadas por temperaturas muito baixas, na ordem de 10-30 K e densidade em torno de $10^4 - 10^8$ partículas cm^{-3} . Devido à baixa temperatura, moléculas na fase gasosa são adsorvidas na superfície dos grãos de poeira (agregados de espécies não voláteis tais como espécies carbonadas, óxidos e silicatos originados, por exemplo, de explosões de supernovas), produzindo um manto rico de gelo com água. Além da água amorfa, os gelos interestelares consistem de uma variedade de moléculas simples como CO_2 , CO , CH_3OH e NH_3 (ex. BOOGERT; EHRENFREUND, 2004).

Estudos em laboratório têm mostrado que a transformação físico-química do material de gelos análogos aos do espaço induzida pela radiação ionizante (fotólise e radiólise) pode produzir compostos orgânicos complexos e moléculas pré-bióticas tais como aminoácidos e nucleobases (ex. BERNSTEIN *et al.*, 2002; MUÑOZ CARO *et al.*, 2002; KOBAYASHI *et al.*, 2008; PILLING *et al.*, 2009). A presença desses compostos pré-bióticos foi também observada em análises de laboratórios em amostras de meteoritos, onde mais de 70 aminoácidos foram identificados, como no caso do meteorito Murchison (CRONIN; PIZZARELLO, 1983; CRONIN; PIZZARELLO; CRUIKSHANK, 1988; GLAVIN; DWORKIN, 2009; GLAVIN *et al.*, 2011). Os processos de fotólise e radiólise nessas superfícies acontecem constantemente por radiação de alta energia (SHEN *et al.*, 2004). O entendimento sobre o comportamento da interação entre esses agentes ionizantes (ex.: raios cósmicos, radiação UV, raios X, elétrons e prótons) com as diversas superfícies espaciais (ex.: gelos interestelares, cometas, luas, meteoritos, asteroides) auxilia para a compreensão do seu papel na evolução da química interestelar e pode trazer à tona informações sobre os primeiros passos para a origem da vida.

1.1 Raios cósmicos e sua interação com as superfícies astrofísicas

Raios cósmicos são partículas carregadas com um espectro de energia que varia de alguns keV até acima de 10^{21} eV e podem ser divididos em *Raios Cósmicos Primários* e *Secundários*. Os *Raios Cósmicos Primários* sofrem modulação heliosférica e podem ser originários de três locais diferentes: do centro da galáxia (Raios Cósmicos Galácticos - RCG), do Sol (Raios Cósmicos Solares – SCR “Solar Cosmic Rays”) e da Heliosfera por meio da interação entre as

partículas neutras do gás interestelar com o vento solar (Raios Cósmicos Anômalos, ACR - “Anomalous Cosmic Rays”). Os *Raios Cósmicos Secundários* são produtos da interação entre os raios cósmicos primários com a atmosfera terrestre e sofrem modulações principalmente do campo magnético e da atmosfera da Terra (SILVA, 2006).

Neste trabalho, especificamente, simulamos os efeitos dos RCG, que são partículas ionizantes de alta energia originárias de supernovas e de outros objetos compactos, como os pulsares (SILVA, 2006). De acordo com Shen *et al.* (2004) os RCG podem ser diretamente mensurados, bem como as partículas rápidas oriundas do Sol. Já os raios cósmicos extra-galácticos são emitidos para o espaço a partir de uma galáxia com núcleo ativo (AGN). As figuras 1a e 1b representam a origem e dispersão, respectivamente dos raios cósmicos galácticos e extra-galácticos.

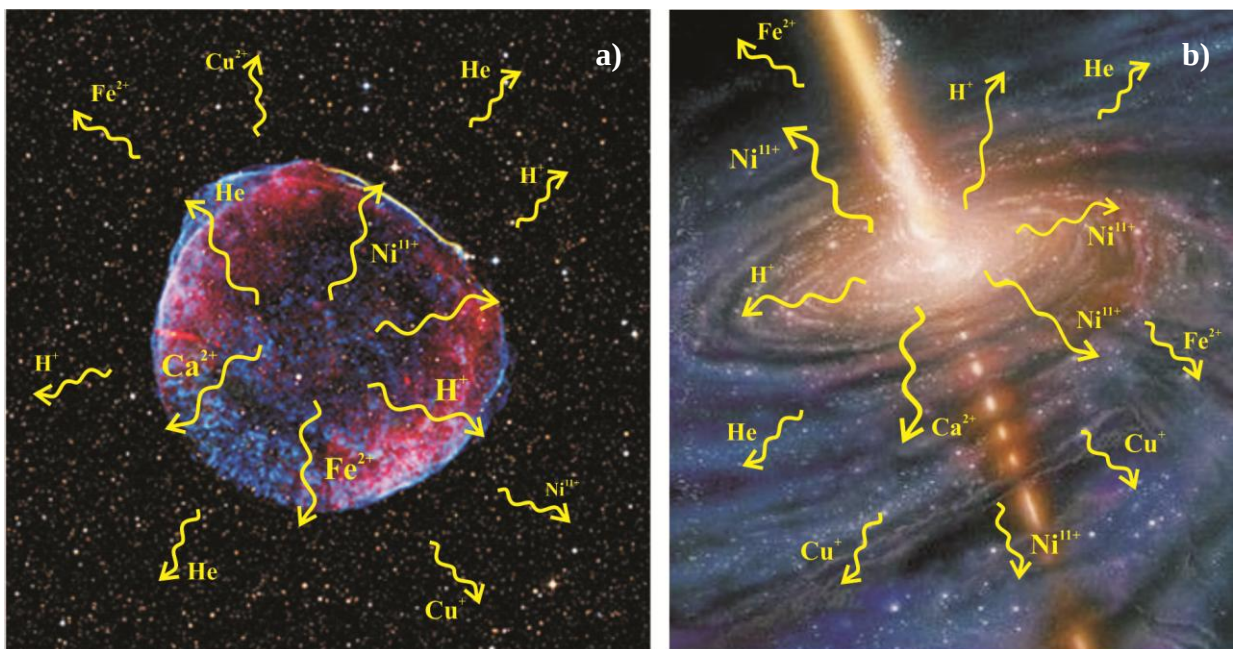


Figura 1 – Origem e dispersão dos raios cósmicos galácticos e extra-galácticos no espaço. **a)** Imagem criada a partir de dados de diferentes telescópios, espaciais e terrestres, mostrando o resto da brilhante supernova SN 1006, com mil anos de idade, observado no rádio (vermelho), raios X (azul) e visível (amarelo) com a dispersão dos raios cósmicos galácticos. Fonte: adaptado de <http://www.eso.org/public/brazil/images/eso1308b/>; **b)** Ilustração que representa a emissão dos raios cósmicos extra galácticos para o espaço, a partir emissão de uma galáxia com núcleo ativo. Fonte: adaptado de <http://www.dark-cosmology.dk/~jr/research/>. Nas figuras 1a e 1b as setas em amarelo representam os raios cósmicos emitidos para o espaço.

Os RCG são considerados os principais agentes ionizantes que mantém uma significativa fração de material na fase gasosa nas nuvens moleculares (DE BARROS *et al.*, 2011). A

Figura 2 mostra o espectro do fluxo de RCG em função da energia, representado pela lei de potência ($\Phi(E) \propto E^{-\gamma}$), onde γ é o índice espectral para energias acima de 1 GeV nucleon⁻¹ (SIMPSON, 1983). Para energias abaixo de 1 GeV, o espectro apresenta forte atenuação (energia e intensidade), devido à modulação do vento solar (WIEDENBECK; GREINER, 1980). Isso confirma a diferença encontrada entre o fluxo e a energia desses íons no meio interestelar e no sistema solar, sendo menores nesse último ambiente.

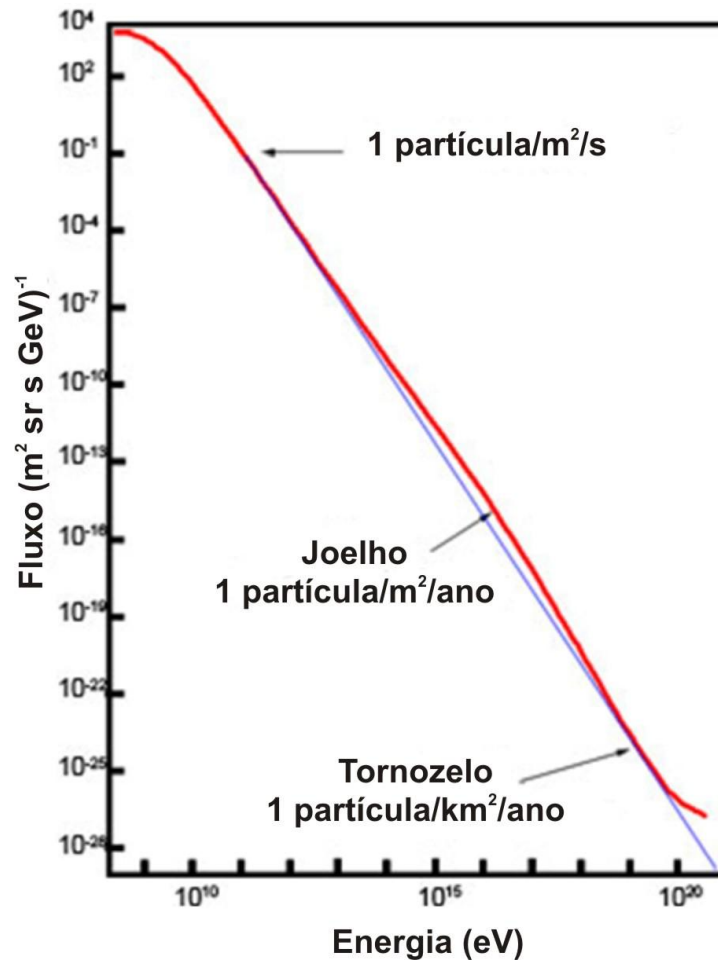


Figura 2 – Espectro do fluxo dos RCG em função da energia. Fonte: MURSULA e USOSKIN, (2003).

Extensivas investigações usando balões e satélites mostraram que o fluxo de raios cósmicos galácticos é composto 98% de núcleo e 2% de elétrons e pósitrons. Sendo o núcleo constituído de aproximadamente 87% de hidrogênio (prótons), 12% de hélio e 1% de outros elementos mais pesados na faixa de energia de maior intensidade ($10^8 - 10^{10}$ eV/nucleon) (SIMPSON, 1983). Para interpretar a composição dos raios cósmicos, deve se fazer uma comparação com uma composição padrão. Uma base de referência é a composição do Sistema

Solar, derivada de medidas de meteoritos e uma variedade de outros objetos (DRURY *et al.*, 2000).

Tais partículas, agindo como radiação ionizante, em contato com a matéria (ex.: gelos interestelares, meteoritos, asteroides, luas e cometas) induzem a síntese molecular nas superfícies astrofísicas (ex. HUDSON; MOORE, 1999; GERAKINES *et al.*, 2000). De acordo com Shen *et al.* (2004) em regiões fora do Sistema Solar como densas nuvens moleculares, os fótons de ultravioleta e os aquecimentos dos grãos estão diretamente relacionados à ação dos raios cósmicos.

1.2 Química interestelar

Espectros infravermelhos de fontes emissoras do contínuo (estrelas, protoestrelas, núcleos ativos de galáxias) extintas por grandes colunas de poeira fria em nuvens moleculares mostram uma riqueza de características de absorção. A maioria desses espectros é atribuída aos modos vibracionais de moléculas voláteis no estado sólido (BOOGERT; EHRENFREUD, 2004). Acredita-se que tais moléculas, das mais simples como CO_2 , CO e NH_3 até outras mais complexas como metanol (CH_3OH), ácido fórmico (HCOOH), glicolaldeído (HOCH_2CHO), benzeno (C_6H_6) e o cianopentacetileno (HC_{11}N) encontram-se no meio interestelar, principalmente em regiões de formação das estrelas, adsorvidas nos grãos de silicato ou grafite, cobertos por um manto de gelo e água amorfa como mostra a Figura 3 (ex. BOOGERT; EHRENFREUND, 2004).

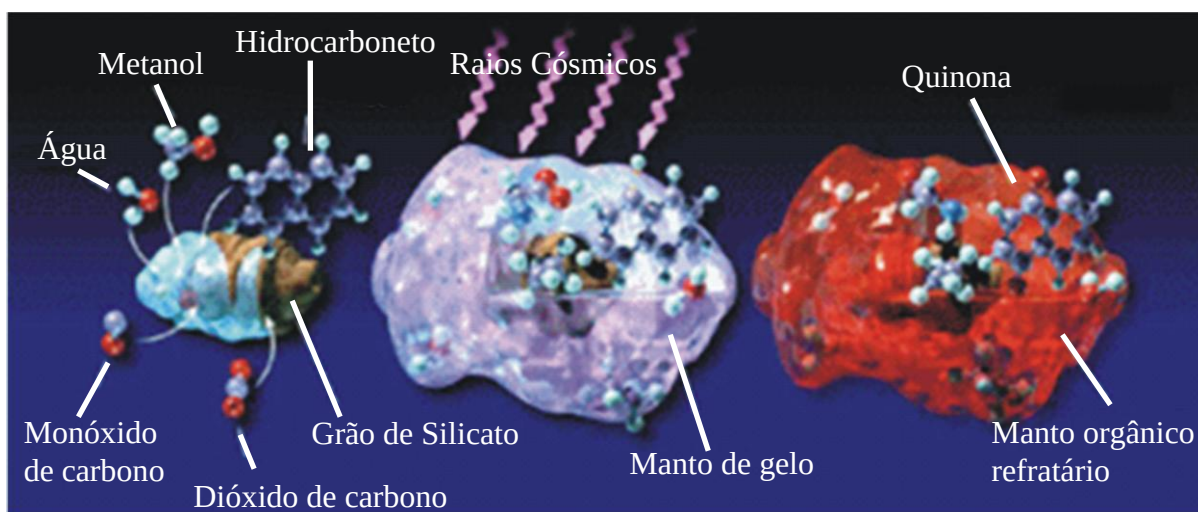


Figura 3 - Possível processo de formação e evolução dos gelos no meio interestelar. Fonte: adaptado de Bernstein; Sandford; Allamandola (1999).

O contato dessas superfícies com os diversos agentes de ionização, ou mesmo, com os diversos tipos de radiação presentes no espaço (ex. UV, Raio-X e raios cósmicos), possibilita que processos fotoquímicos e reações do tipo íon-molécula aconteçam, aumentando a complexidade molecular. Com o aquecimento dos grãos, moléculas mais complexas, formadas na superfície, podem ser liberadas. Vários desses mecanismos de dessorção foram propostos, incluindo a evaporação seguida do aquecimento do grão pelos raios cósmicos. Nas Figuras 3a, 3b e 3c são apresentados alguns processos de reações químicas, em superfícies frias, induzidos pela radiação. A Figura 4a apresenta as reações de adição/combinação e quebra entre as moléculas na superfície do gelo, além de reações entre as moléculas na fase gasosa com as da superfície, a 4b demonstra o possível processo de adsorção das moléculas em fase gasosa no gelo e a dessorção termal, promovida pelo aquecimento da superfície em contato com a radiação. Na Figura 4c é apresentado o processo de fotólise/radiólise na indução de reações químicas entre as moléculas da superfície e do meio.

À medida que as moléculas são dessorvidas para a fase gasosa, são expostas diretamente aos fenômenos ambientais da região. Fótons de vários comprimentos de onda, raios X, UV, visível, IR e partículas carregadas (prótons e elétrons) interagem com as moléculas induzindo processos de dissociação, excitação e ionização. Com isso, as transições vibracionais e rotacionais promovidas pela interação da radiação são detectadas na faixa do infravermelho e micro-ondas, revelando a natureza química de determinada região (PILLING, 2006).

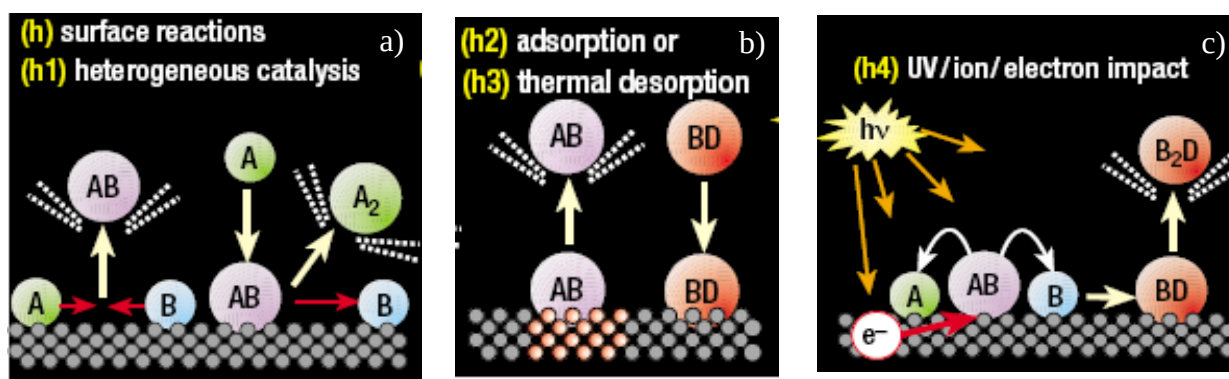


Figura 4 – Esquema dos possíveis processos de reações químicas na superfície do gelo interestelar. **a)** Reações de adição/combinação e quebra das moléculas na superfície do gelo, além de reações entre as moléculas do meio com as da superfície, promovendo recombinação e dessorção. **b)** Possível processo de adsorção das moléculas na fase gasosa e dessorção induzida pelo aquecimento da superfície. **c)** Processo de fotólise/radiólise na indução de reações químicas entre as moléculas da superfície com o meio. Fonte: FRASER; MCCOUSTRA; WILLIAMS (2002).

1.3 Moléculas orgânicas em ambientes astrofísicos

Observações astronômicas do MI e de corpos do sistema solar em combinação com estudos laboratoriais de amostras de meteoritos têm mostrado a presença de inúmeras moléculas orgânicas em ambientes astrofísicos. Dentre essas moléculas, aminoácidos, proteínas, ácidos graxos, álcoois, nucleobases e açúcares, por exemplo, têm fundamental importância para a química pré-biótica, pois, constituem todos os sistemas vivos. Algumas teorias supõem que grandes quantidades dessas moléculas podem ter sido trazidas para o planeta durante os seus primeiros 100 milhões de anos, com os impactos de cometas, meteoritos e asteroides (ex. CHYBA *et al.*, 1990; CRONIN; PIZZARELLO; CRUIKSHANK, 1998). Esta hipótese leva a acreditar no surgimento da vida no planeta por meio de moléculas orgânicas exógenas. Tais moléculas são produzidas no espaço e trazidas para a Terra por objetos extraterrestres (CHYBA; SAGAN, 1992).

Apesar das moléculas de H_2 serem as mais abundantes no Cosmos, mais de uma centena de moléculas diferentes foi identificada nas regiões do meio inter e circumestelar, sendo na sua maioria orgânicas (EHRENFREUND; CHARNLEY, 2000). Elas têm sido detectadas no infravermelho e pelas ondas de rádio em comprimentos de onda milimétricos e submilimétricos, mostrando a existência de uma grande variedade na fase gasosa (Ex.: WINNERWISSER; KRAMER, 1999). Isto inclui classes orgânicas como nitrilas, aldeídos, álcoois, ácidos, éteres, cetonas, aminas e amidas, bem como longas cadeias de hidrocarbonetos. Mas, de acordo com EHRENFREUND; CHARNLEY (2000) a formação e distribuição dessas moléculas no estado sólido e gasoso, nestes ambientes, ainda não são bem compreendidas. A Tabela 1 apresenta as moléculas que já foram encontradas no meio inter e circumestelar organizadas de acordo com o número de átomos.

Tabela 1: Lista das moléculas detectadas no meio interestelar e circumestelar até 05/2013. O ponto de interrogação ao lado de algumas moléculas representa a incerteza da detecção.

2 átomos	3 átomos	4 átomos	5 átomos	6 átomos	7 átomos	10 átomos
H ₂	C ₃	<i>c</i> -C ₃ H	C ₅	C ₅ H	C ₆ H	CH ₃ C ₅ N
AlF	C ₂ H	<i>l</i> -C ₃ H	C ₄ H	<i>l</i> -H ₂ C ₄	CH ₂ CHCN	(CH ₃) ₂ CO
AlCl	C ₂ O	C ₃ N	C ₄ Si	C ₂ H ₄	CH ₃ C ₂ H	(CH ₂ OH) ₂
C ₂	C ₂ S	C ₃ O	<i>l</i> -C ₃ H ₂	CH ₃ CN	HC ₅ N	CH ₃ CH ₂ CHO
CH	CH ₂	C ₃ S	<i>c</i> -C ₃ H ₂	CH ₃ NC	CH ₃ CHO	
CH ⁺	HCN	C ₂ H ₂	H ₂ CCN	CH ₃ OH	CH ₃ NH ₂	11 átomos
CN	HCO	NH ₃	CH ₄	CH ₃ SH	<i>c</i> -C ₂ H ₄ O	
CO	HCO ⁺	HCCN	HC ₃ N	HC ₃ NH ⁺	H ₂ CCHOH	HC ₉ N
CO ⁺	HCS ⁺	HCNH ⁺	HC ₂ NC	HC ₂ CHO	C ₆ H ⁻	CH ₃ C ₆ H
CP	HOC ⁺	HNCO	HCOOH	NH ₂ CHO		C ₂ H ₅ OCHO
SiC	H ₂ O	HNCS	H ₂ CNH	C ₅ N	8 átomos	
HCl	H ₂ S	HOCO ⁺	H ₂ C ₂ O	<i>l</i> -HC ₄ H	CH ₃ C ₃ N	12 átomos
KCl	HNC	H ₂ CO	H ₂ NCN	<i>l</i> -HC ₄ N	HC(O)OCH ₃	
NH	HNO	H ₂ CN	HNC ₃	<i>c</i> -H ₂ C ₃ O	CH ₃ COOH	<i>c</i> -C ₆ H ₆
NO	MgCN	H ₂ CS	SiH ₄	H ₂ CCNH(?)	C ₇ H	C ₂ H ₅ OCH ₃ (?)
NS	MgNC	H ₃ O ⁺	H ₂ COH ⁺	C ₅ N ⁻	C ₆ H ₂	<i>n</i> -C ₃ H ₇ CN
NaCl	N ₂ H ⁺	<i>c</i> -SiC ₃	C ₄ H ⁻	HNCHCN	CH ₂ OHCHO	
OH	N ₂ O	CH ₃	HC(O)CN		<i>l</i> -HC ₆ H	>12 átomos
PN	NaCN	C ₃ N ⁻	HNCNH		CH ₂ CHCHO(?)	HC ₁₁ N
SO	OCS	PH ₃ (?)	CH ₃ O NH ₄		CH ₂ CCHCN	C ₆₀
SO ⁺	SO ₂	HCNO			H ₂ NCH ₂ CN	C ₇₀
SiN	<i>c</i> -SiC ₂	HOCN			CH ₃ CHNH	
SiO	CO ₂	HSCN				
SiS	NH ₂	H ₂ O ₂			9 átomos	
CS	H ₃ ⁺	C ₃ H ⁺ (?)			CH ₃ C ₄ H	
HF	H ₂ D ⁺ , HD ₂ ⁺				CH ₃ CH ₂ CN	
HD	SiCN				(CH ₃) ₂ O	
FeO	AlNC				CH ₃ CH ₂ OH	
O ₂	SiNC				HC ₇ N	
CF ⁺	HCP				C ₈ H	
SiH	CCP				CH ₃ C(O)NH ₂	
PO	AlOH				C ₈ H ⁻	
AlO	H ₂ O ⁺				C ₃ H ₆	
OH ⁺	H ₂ Cl ⁺					
CN ⁻	KCN					
SH ⁺ , SH	FeCN					
HCl ⁺ , TiO	HO ₂ , TiO ₂					

Fonte: <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>.

Meteoritos como no caso do Murchison, têm sido um dos maiores recursos naturais para o registro de aminoácidos de origem extraterrestre, onde foram encontradas 52 moléculas dessas espécies, dentre elas, a glicina, a alanina, a β -Alanina, a Valina etc. Destas espécies, a glicina foi a espécie encontrada em maior quantidade (CRONIN; PIZZARELLO, 1983). A glicina foi também identificada na coma do cometa 81P/Wild 2 (ELSILA; GLAVIN; DWORKIN, 2009). A aparição dos cometas Hyakutake e Hale-Bopp proporcionou um maior conhecimento sobre o inventário da química de espécies voláteis dos cometas e da conexão entre o meio interestelar e esses corpos. A presença de algumas moléculas orgânicas na superfície cometária como HCOOH , HNCO e NH_2CHO , bem como formaldeído e metanol, é consistente com uma origem nos grãos interestelares onde átomos de hidrogênio reagem com CO , seguidos da adição dos átomos de C, O e N. Tais moléculas são precursoras dos aminoácidos, que para se formarem dependem da abundância e sobrevivência desses precursores na presença de campos de radiação.

1.4 A glicina

A glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) é o mais simples dos aminoácidos proteináceos e está presente em grande quantidade nas proteínas e enzimas de todas as formas de vida na Terra. Embora não tenha ainda sido observada no MI, mesmo com diversas tentativas de buscas (KUAN et al., 2003), foi detectada junto com seus precursores, por meio de análise cromatográfica e técnica de isótopos de carbonos, em amostras coletadas do cometa 81P/Wild 2, trazidas para a Terra pela espaçonave Stardust (ELSILA; GLAVIN; DWORKIN, 2009). Uma das principais dificuldades para se observar a glicina no meio interestelar é a baixa intensidade de suas linhas e a contaminação do espectro por várias linhas de outras espécies presentes nas mesmas regiões.

Na fase gasosa, a molécula é observada em três confôrmeros (I, II e III). No meio aquoso é encontrada principalmente na forma de glicina zwitteriônica ($^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$). O zwitterion é um composto químico eletricamente neutro, mas, com cargas opostas, que são adquiridas por exemplo por compostos que podem se comportar como ácidos e bases ao mesmo tempo, como os aminoácidos. Isso possibilita a reação da parte ácida com a parte básica na solução aquosa, gerando um sal, chamado de sal interno. No entanto, na fase condensada encontra-se cristalizada em diferentes estruturas (PILLING *et al.*, 2013). De acordo com Liu et al. (2008), a molécula de glicina pode ser encontrada em três formas cristalinas (α , β , and γ -glycine), as quais são diferentes uma das outras pelo ângulo entre a ligação C-N e o modo de vibração em

torno do grupo C-C . De acordo com os autores, essas três formas da glicina são consequência do arranjo da molécula na estrutura cristalina e de vários tipos de interações: a) Van der Waals, b) eletrostática e c) ligações de átomos de hidrogênio (pontes de hidrogênio). As ligações do hidrogênio têm um papel essencial na organização da estrutura da glicina cristalina. A Figura 5 apresenta as estruturas da glicina na fase gasosa, no meio aquoso e no meio sólido.

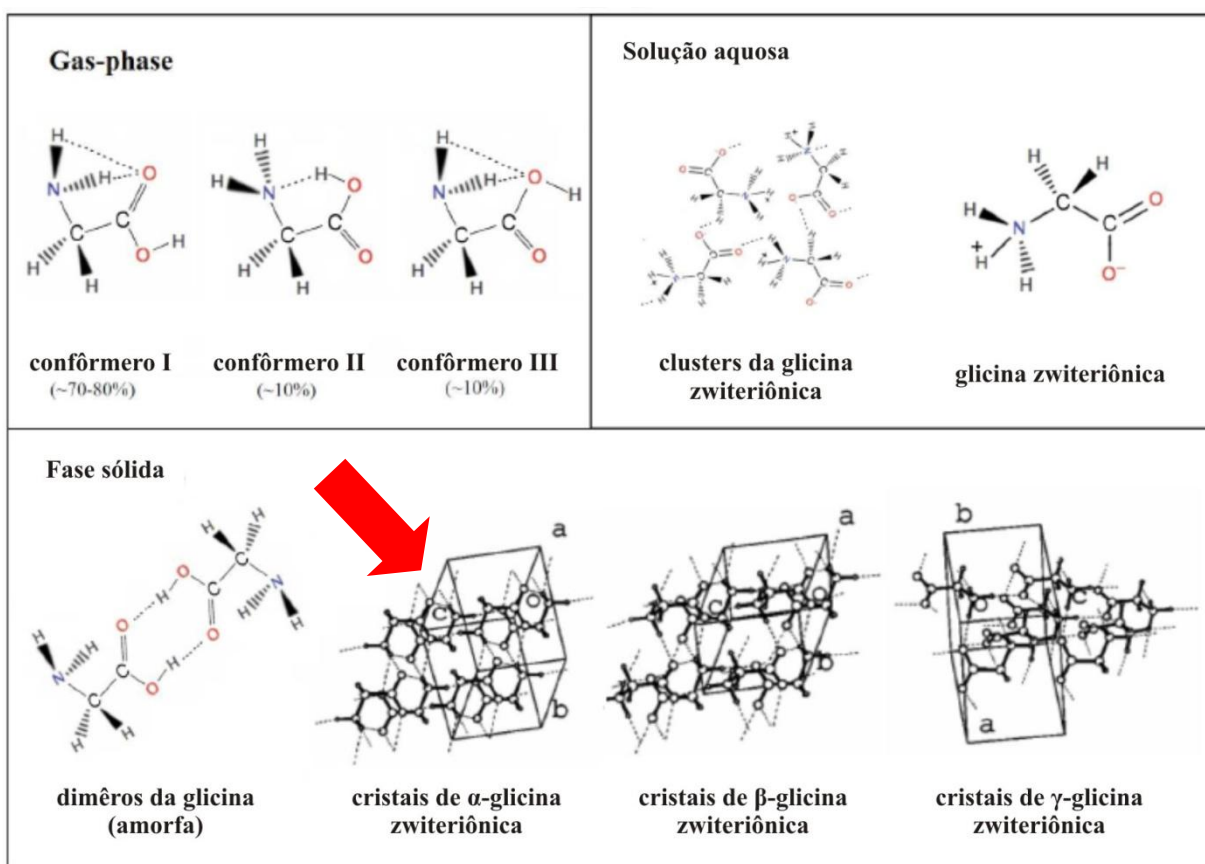


Figura 5 – Estruturas da glicina na fase gasosa, no meio aquoso e na fase sólida (cristalizada) (adaptado de Pilling *et al.*, 2013). A seta vermelha indica a forma cristalina da glicina que estudamos nesse trabalho (α -glicina zwitteriônica cristalina).

Em ambientes astrofísicos, em diferentes temperaturas, a glicina é exposta a vários campos de radiação (ex. UV, raio-X e raios cósmicos). A molécula pode ser formada diretamente por meio de reações na fase gasosa ou na superfície. A formação da glicina ou de seus precursores em gelos interestelares e em outras superfícies do sistema solar tem sido estudada em laboratórios que simulam as condições desses ambientes (ex. PILLING *et al.*, 2011a). No espaço, a presença desta espécie na forma cristalina, essencialmente do tipo α e β ,

depende do grau de hidratação. Em cometas e em outros ambientes com grau de hidratação elevado, como por exemplo, luas congeladas, a forma α é mais provável, devido a possível presença de água líquida. A β -glicina pode ser encontrada em ambientes quentes, regiões HII e nas poeiras do Meio Interestelar Difuso (DISM), onde a presença de água é suprimida.

A Figura 6 apresenta um esquema das transformações das estruturas da glicina cristalina no espaço após a sua formação, por meio de algumas reações na fase gasosa ou na superfície. Devido à baixa temperatura nas nuvens moleculares, a glicina formada por reações na fase gasosa ou na superfície é apresentada na forma de dímeros neutros, tornando-se um sólido amorfo. No entanto, se o gelo é aquecido, a glicina transformar-se-á em cristais de β -glicina. Já na presença de água a molécula aquecida transformar-se-á em cristais de α -glicina. Uma discussão detalhada sobre as formas da glicina pode ser obtida em Pilling *et al.* (2013).

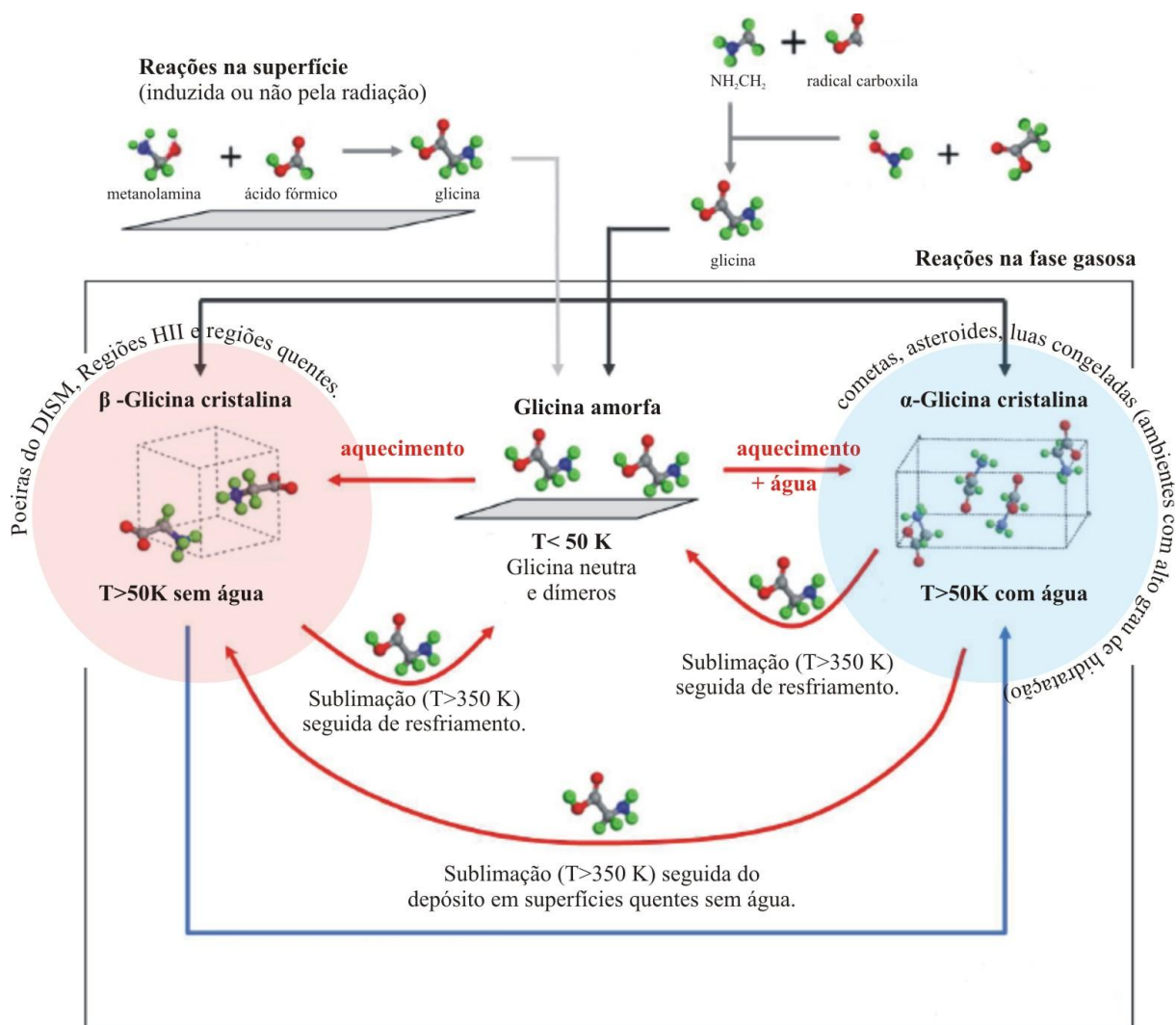


Figura 6 – Esquema das transformações das estruturas da glicina cristalina no espaço após a sua formação por meio de algumas reações na fase gasosa ou por reações na superfície. Fonte: adaptado de Pilling *et al.*, 2011.

Neste trabalho estudamos, por meio de experimentos realizados em laboratório, a estabilidade da molécula de α -glicina (forma supostamente presente em maior abundância nos cometas) sob a ação de raios cósmicos pesados simulados, para entendermos a degradação dessa molécula e seu papel como precursora da vida na Terra. Além disso, estendemos os efeitos da degradação medida experimentalmente, utilizando apenas um tipo de íon ($^{58}\text{Ni}^{11+}$), para um conjunto mais realista dos raios cósmicos.

2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nos experimentos em laboratório foram reproduzidas as condições físico-químicas análogas às encontradas em ambientes espaciais. Em particular, simulamos experimentalmente o efeito de raios cósmicos pesados na molécula de glicina em sua fase condensada (forma zwitteriônica cristalina α -glicina). As simulações foram realizadas para analisar a estabilidade, formação e destruição desse composto orgânico e de suas espécies correlatas.

Os experimentos foram realizados pelo meu orientador Prof. Dr. Sergio Pilling no ano de 2010 e ocorreram em uma câmara de aço inoxidável, sob condições de ultra-alto vácuo, acoplada à linha experimental IRRSUD (IRRadiation SUD) do acelerador de íons pesados GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds), em Caen, França. As amostras de cristais de α -glicina foram preparadas fora da câmara de vácuo em temperatura ambiente (300 K), por gotejamento da solução aquosa da molécula (0.1 Molar) em um substrato de CsI. A glicina com pureza de 99% foi comercialmente comprada da empresa Sigma-Aldrich. Duas amostras de glicina cristalina (α -glicina) foram estudadas, sendo os experimentos realizados em duas diferentes temperaturas (14 e 300 K), que simularam ambientes tais como: grãos de poeira em nuvens moleculares densas, discos protoplanetários e cometas. A primeira amostra foi inserida na câmara de ultra-alto-vácuo e bombardeada a 300K (temperatura na qual foi preparada a amostra). A segunda amostra foi inserida na câmara a 300 K e resfriada até 14 K, temperatura na qual ocorreu a análise. Durante o experimento, a pressão da câmara ficou em torno de 2×10^{-8} mbar.

As amostras foram irradiadas por íons de $^{58}\text{Ni}^{11+}$ com energia de 46 MeV. O fluxo empregado foi de 2×10^9 íons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Os espectros infravermelho da glicina antes e depois de diferentes fluências foram obtidos *in-situ* pelo espectrômetro infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR), Nicolet – Magma 550, com intervalo de número de onda de 4000 até 650 cm^{-1} e resolução de 1cm^{-1} . O espectro do substrato limpo de CsI foi obtido previamente para subtração do fundo. Figura 7 apresenta um diagrama esquemático da câmara de alto vácuo onde ocorreu o experimento. O porta amostra da câmara pode ser rotacionado 180° e ser fixado em três posições para permitir que 1) a amostra seja depositada (o que não ocorreu nesse trabalho, pois, a amostra foi preparada fora da câmara), 2) sejam mensurados os espectros infravermelhos e 3) a amostra seja bombardeada pelos íons.

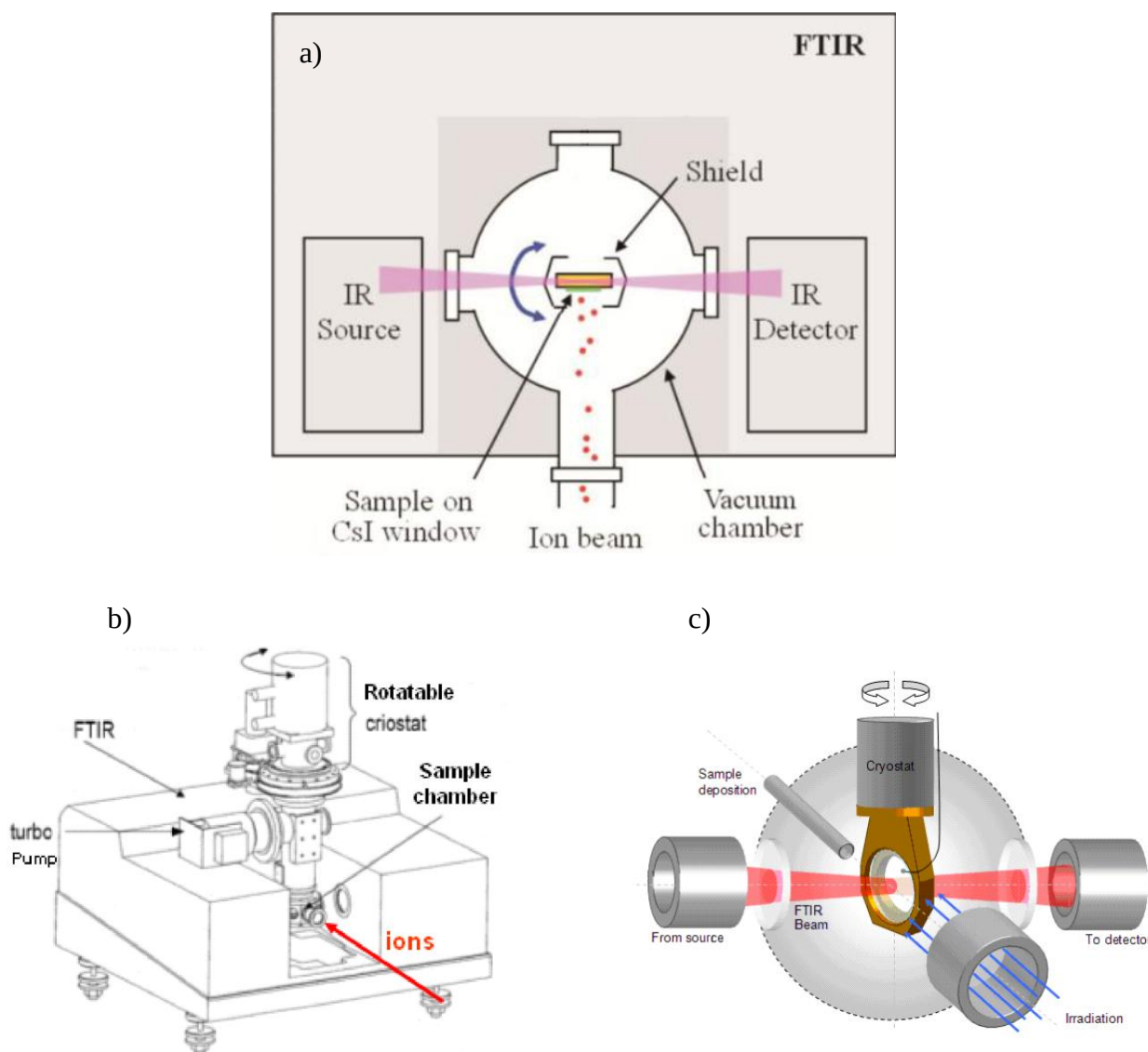


Figura 7 - Ilustrações dos compartimentos da câmara de ultra alto vácuo. **a)** Diagrama esquemático da câmara experimental utilizada para o bombardeamento do cristal de α -glicina por íons pesados. Fonte: adaptado de Pilling et al. (2010a) **b)** Ilustração do espectrômetro de infravermelho, do criostato e da bomba de vácuo. Fonte: adaptado de Seperuelo (2009). **c)** Ilustração do interior da câmara de ultra-alto-vácuo, onde a amostra de glicina no substrato de CsI pode ser rotacionada para ser irradiada e os espectros serem obtidos pelo espectrômetro de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR).

A densidade de coluna molecular (N), definida pelo número de moléculas por cm^2 , integrado ao longo da amostra (DUARTE, 2009), foi obtida pela relação entre a profundidade ótica $\tau_v = \ln(I/I_0)$ e a força da banda (A). A força da banda é uma característica intrínseca referente ao modo vibracional de uma dada espécie em cm molécula^{-1} . I_0 e I são respectivamente as intensidades da luz antes e depois de passar pela amostra. Visto que a absorvância medida pelo espectrômetro FTIR é dada por $Absv = \log(I/I_0)$, a densidade de

coluna das amostras de acordo com Pilling et al (2010a) é calculada pela equação derivada da Lei de Lambert-Beer

$$N = \frac{1}{A} \int \tau_\nu d\nu = \frac{2.3}{A} \times \int Abs_\nu d\nu \text{ [moléculas cm}^{-2}\text{]}, \quad [1]$$

onde $Abs_\nu = \ln(I/I_0)/\ln(10) = \tau_\nu/2.3$.

Como discutido por Pilling *et al.* (2011) a espessura da amostra pode ser estimada pela expressão

$$d = \frac{N_0}{6.02 \times 10^{23}} \frac{M}{\rho} \times 10^4 (\mu m), \quad [2]$$

onde N_0 é a densidade de coluna inicial em moléculas cm^{-2} , M é a massa molar em g mol^{-1} e ρ é a densidade da glicina em g cm^{-3} . Neste trabalho nós adotamos a absorbância do modo de vibração de estiramento da ligação C-N para determinar a densidade de coluna da amostra. Tal ligação foi utilizada como referência porque é o local de rompimento entre os grupos amina e ácido carboxílico (o que descaracteriza a molécula de glicina ao ser rompida). Além disso, a evolução do modo de vibração dessa ligação em função da fluência tem um comportamento bem definido, em contraste com as outras ligações moleculares (Pilling et al, 2013). O valor obtido para a densidade de coluna inicial da α -glicina a 14 e 300 K, foi de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ e $0.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ respectivamente. Considerando a densidade média da glicina de 1.16 g/cm^3 , em ambas amostras, a espessura da amostra foi estimada em torno de 1-2 μm .

Devido à alta velocidade dos íons de $^{58}\text{Ni}^{11+}$ incidentes, a deposição de energia na amostra de glicina ocorre principalmente pelas interações inelásticas com os elétrons do alvo (regime eletrônico do Stopping Power - S_e) (PILLING *et al.*, 2010a). Os projéteis atravessam cada camada molecular, perdendo uma pequena quantidade de energia ao longo do caminho da amostra, modificando seu estado de carga e velocidade. As partículas incidentes possuem energia suficiente para ionizar e excitar moléculas vizinhas, resultando em uma segunda geração de íons, radicais, elétrons, fótons e espécies excitadas. Os íons formados podem participar de várias reações íon-molécula e serem neutralizados pelos elétrons secundários para formarem moléculas estáveis. Os radicais formados podem reagir com outros radicais ou moléculas para formar novas espécies (ANDRADE et al., 2013). Considerando a energia de 46 MeV foi calculado, por meio do software SRIM - Stopping and Ranges of Ions in Matte code, a energia eletrônica e nuclear depositada na amostra de glicina, que foram respectivamente de 5270 KeV/ μm e 16,1 KeV/ μm . A profundidade de penetração máxima

dos íons na amostra de glicina como calculado é de 17,53 μm . Neste caso, o S_e - Stopping Power Eletrônico (poder de frenagem do íon ao atravessar a amostra) é pelo menos duas ordens de magnitude maior que o nuclear. Sendo a profundidade de penetração máxima uma ordem de grandeza maior do que a espessura da amostra, os íons atravessam toda a amostra perdendo apenas cerca de 10% da sua energia garantindo o regime de colisão inelástica com elétrons em toda a espessura da amostra.

Os valores do S_e foram calculados usando o SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter), desenvolvido por Ziegler; Biersack; Littmark (1985). Por meio do SRIM é possível calcular a perda de energia de cada íon ao atravessar a amostra. Para tanto é necessário identificar o íon incidente e a composição da amostra, além de estipular a faixa de energia que se deseja estudar, conforme Figura 8.

Ion Stopping and Range Tables

Ion Symbol: Ni, Name: Nickel, Atomic Number: 28, Mass (amu): 57.94, Ion Energy Range (keV): Lowest: 10, Highest: 100000000

Target Target Description: Nickel in C- H- N- O, Density (g/cm3): 1.16, Gas Tgt.: ☐

Buttons: Add Element, Compound Dictionary, Restore Last Target

Delete Element	Symbol	Name	Atomic Number	Weight (amu)	Stoich	Atom %
☐	PT C	Carbon	6	12,011	2	20,00
☐	PT H	Hydrogen	1	1,008	5	50,00
☐	PT N	Nitrogen	7	14,007	1	10,00
☐	PT O	Oxygen	8	15,999	2	20,00

Stopping Power Units: eV / (1E15 atoms/cm2)

Compound Correction: ? 1

Buttons: Calculate Table, Clear All, Main Menu, Quit, Problem Solving

Figura 8 – Layout da tela inicial do SRIM onde devem ser colocados os parâmetros.

Durante a irradiação, ambas as amostras foram analisadas de tempo em tempo pelo espectrômetro de IR. Após ser irradiada até a fluência de 1×10^{13} íons cm^{-2} , a amostra a 14 K

foi aquecida lentamente até a temperatura ambiente. Durante este processo também foram tomados diversos espectros infravermelhos da amostra, para avaliar as transformações químicas durante o aquecimento.

2.1 Espectroscopia infravermelho no estudo da química de superfícies

O infravermelho (IR) é uma região do espectro eletromagnético que compreende comprimentos de ondas maiores que os associados à luz visível, que vão de aproximadamente 400 a 800 nm, mas, menores do que os associados a micro-ondas que são maiores que 1 mm. Várias frequências da radiação eletromagnética na região do infravermelho são absorvidas por quase todos os compostos orgânicos ou inorgânicos, com exceção das moléculas que não possuem um dipolo elétrico permanente, como por exemplo, as que possuem grupos idênticos ou praticamente idênticos de ponta a ponta. Tais moléculas não são capazes de absorver energia no IR, mesmo que a frequência da radiação seja exatamente igual ao do movimento vibracional, pois, não possuem dipolo elétrico oscilante para acoplar-se ao campo eletromagnético da radiação incidente (PAVIA *et al.*, 2010). O processo de absorção do IR ocorre se a vibração causar uma mudança no momento dipolo, resultando em uma mudança no nível vibracional de energia (LARKIN, 2011).

Para a análise das superfícies, interessa-nos a região vibracional do infravermelho, que inclui radiação com comprimento de onda (λ) entre 2,5 μ m e 25 μ m, apresentada principalmente em termos de uma unidade chamada número de onda ($1/\lambda$) em cm^{-1} . Assim, em termos de número de onda, essa faixa do infravermelho varia de 4000 a 400 cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 2010), região do infravermelho médio. De acordo esses mesmos autores, nesse intervalo ocorre a absorção de energia pelas moléculas, que são excitadas para atingir um estado maior de energia. Assim, a energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações moleculares. A relação entre a intensidade da radiação do IR incidente e transmitida é governada pela lei de Lambert-Beer (LARKIN, 2011). Nesse processo as moléculas absorvem frequências de radiação IR equivalentes às suas frequências vibracionais naturais e o espectro IR é obtido pela plotagem de um gráfico de intensidade (absorbância ou transmitância) versus número de onda.

De acordo com Pavia *et al.* (2010) os modos mais simples de movimento vibracional em uma molécula, que dão origem às bandas de absorções no infravermelho são os modos de estiramento (stretching) e dobramento (bending). Os termos tesoura (scissoring), balanço (wagging) e torção (twisting) são também comumente utilizados na literatura científica para

descrever certos tipos de deformações vibracionais. Esses modos caracterizam a vibração de alguns grupos estudados nesse trabalho (Tabela 2).

Essas vibrações são chamadas de vibrações fundamentais e originam da excitação do estado fundamental para o estado excitado de energia mais baixa da molécula. A presença de bandas fracas, conhecidas como bandas harmônicas, de combinações e de diferença, normalmente gera um espectro um pouco complicado de ser avaliado. As harmônicas resultam da excitação do estado fundamental para estados de energia mais alta. As bandas de combinação acontecem quando duas frequências vibracionais (ν_1 e ν_2) acoplam-se em uma molécula, dando origem à vibração de uma nova frequência dentro da molécula. E as de diferença são similares às de combinação, mas nesse caso resultantes da diferença entre duas bandas interativas ($\nu_{\text{dif}} = \nu_1 - \nu_2$). As transições rotacionais da molécula também podem se acoplar às vibrações de estiramento e dobramento na molécula, dando origem a uma estrutura fina nessas absorções, complicando ainda mais os espectros. Nesse caso, devido à excitação simultânea de vibrações e rotações, a banda tende a ser larga em vez de fina no espectro infravermelho, podendo levar a uma estrutura fina não resolvida (PAVIA et al., 2010).

O espectrômetro de infravermelho é um instrumento que obtém o espectro de absorção (na maioria dos casos) de um composto químico no infravermelho. Ele é capaz de produzir um interferograma, que é um gráfico da intensidade versus tempo, ou seja, um espectro no domínio temporal. Neste trabalho foi utilizado o espectrômetro de transformada de Fourier (FT) para obtenção e análise dos espectros da α -glicina, por meio de um gráfico de intensidade (absorbância) versus frequência (número de onda). A transformada de Fourier (FT) é uma operação matemática capaz de separar as frequências das absorções individuais contidas no interferograma e produzir um espectro (PAVIA et al., 2010). A Figura 9 apresenta o diagrama esquemático de um espectrômetro de transformada de Fourier, onde de acordo com Pavia et al. (2010) o processo acontece da seguinte forma:

- 1) A energia emitida pela fonte de IR atravessa um divisor de feixes (um espelho posicionado em um ângulo de 45° em relação à radiação incidente), que a separa em dois feixes perpendiculares. Um desses feixes segue a direção original e o outro é desviado por um ângulo de 90° . Esse feixe desviado 90° segue para um espelho fixo e é refletido novamente para o divisor de feixes. O feixe que não sofreu desvio segue em direção a um espelho móvel, sendo também refletido de volta para o divisor de feixes, onde os dois feixes se encontram e se recombina. Essa recombinação dá origem ao interferograma, que contém toda a energia radiativa da fonte.

2) O feixe resultante da combinação dos dois feixes produzidos atravessa a amostra. Nesse momento a amostra absorve simultaneamente todas as frequências da radiação em seu espectro infravermelho.

3) O interferograma final conterá toda a informação de um sinal de domínio temporal. Como esse é um sinal que não pode ser lido pelo homem, por meio de um processo matemático chamado Transformada de Fourier, realizado pelo computador para extrair as frequências individuais que foram absorvidas, é possível então, reconstruir e desenhar um gráfico de absorbância (intensidade) versus número de onda (frequência). Esse gráfico é reconhecido como um típico espectro IR.

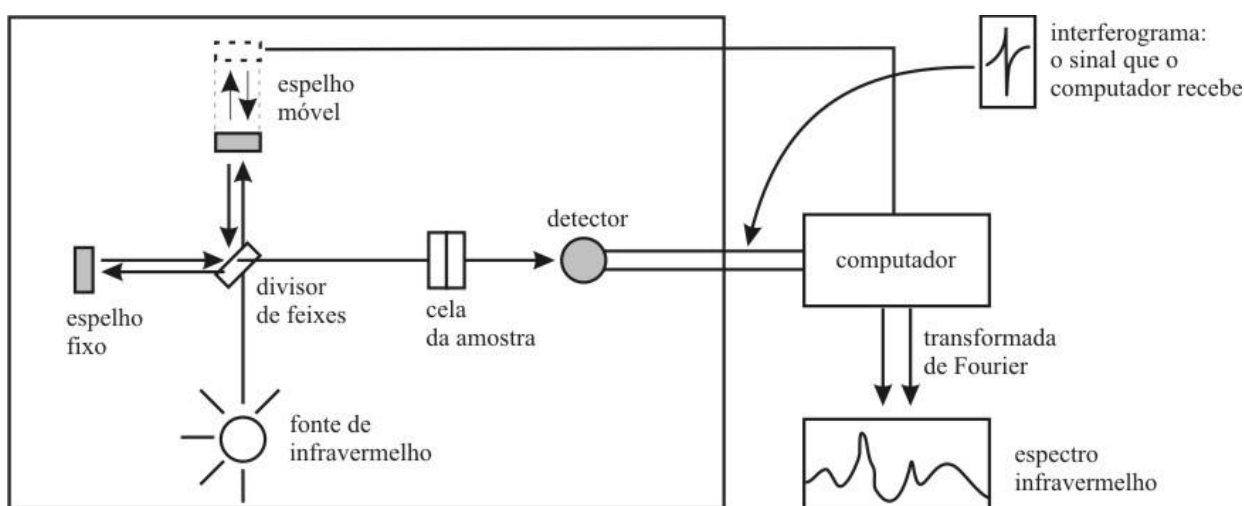


Figura 9 – Diagrama esquemático de um espectrômetro de transformada de Fourier. Fonte: adaptado de Pavia *et al.*, 2010.

Os espectros resultantes representam a absorção e transmissão do infravermelho pela amostra. Tais espectros criam uma impressão digital molecular, representada pelo pico de absorção correspondente às respectivas frequências de vibração da molécula. A área do pico tem uma relação direta com a abundância do material analisado. Conhecendo as frequências que os vários grupos funcionais absorvem, por meio da literatura, podem-se extrair informações sobre os espectros apresentados. A Figura 10 apresenta alguns modos de vibração no espectro infravermelho da α e β -glicina não bombardeadas obtidas de Pilling *et al.*, (2013).

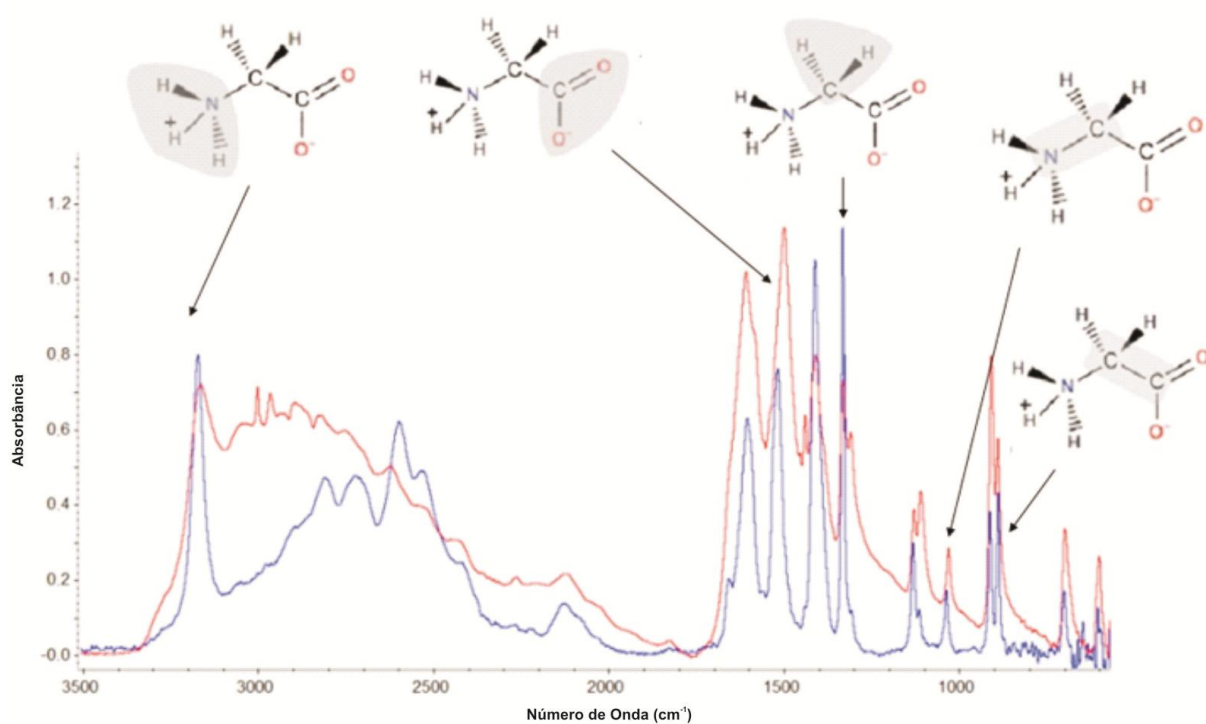


Figura 10 – Picos dos modos vibracionais no espectro infravermelho de alguns grupos da α -glicina (espectro vermelho) e da β -glicina (espectro azul) não bombardeadas. Fonte: PILLING *et al.* (2013).

Além das diferenças estruturais, cristais de α e β -glicina apresentam também diferenças em seus espectros infravermelhos como, por exemplo, deslocamentos das bandas (ver detalhes em Pilling *et al.* 2013). No modo vibracional de estiramento do CN, α -glicina possui o centro da banda em 1034 cm^{-1} e a β -glicina em 1040 cm^{-1} .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros IR obtidos das amostras de α -glicina não irradiadas e irradiadas em diferentes fluências de íons são apresentados nas Figuras 11a e 11b, respectivamente para a amostra a 14 e a 300 K. Por meio desses espectros é possível comparar o efeito das diferentes fluências na amostra. Em ambas as figuras, a amostra cristalina não irradiada é representada pelo espectro superior. A seta próxima do pico em 1034 cm^{-1} indica o modo vibracional de estiramento (stretching mode) da ligação C-N na molécula de glicina, empregado para quantificar a amostra por meio da equação 1. As posições dos picos e as forças da banda de alguns modos de vibração da molécula de α -glicina não bombardeada a 14 K estão listados na Tabela 2 (Holton *et al.*, 2005).

Tabela 2: Posição do pico e valores das forças da banda de alguns modos de vibração do cristal de α -glicina não bombardeado a 14 K .

Posição cm^{-1}	Assinatura	Caracterização	Força da Banda A (cm molécula^{-1})
3076, 3040	$\nu_{\text{as}} \text{NH}_3$	Estiramento Assimétrico	2.17×10^{-17}
1596	$\nu_{\text{as}} \text{CO}_2^-$	Estiramento Assimétrico	8.77×10^{-17}
1505	$\delta_{\text{s}} \text{NH}_3$	Tesoura	4.39×10^{-17}
1413	$\nu_{\text{s}} \text{CO}_2^-$	Estiramento Simétrico	3.86×10^{-17}
1334	ωCH_2	Balanço	8.77×10^{-17}
1131	NH_3	Estiramento	1.43×10^{-18}
1112	ρNH_3	Rotação	4.7×10^{-18}
1034	νCN	Estiramento	1.38×10^{-18}

Fonte: Holton *et al.* (2005).

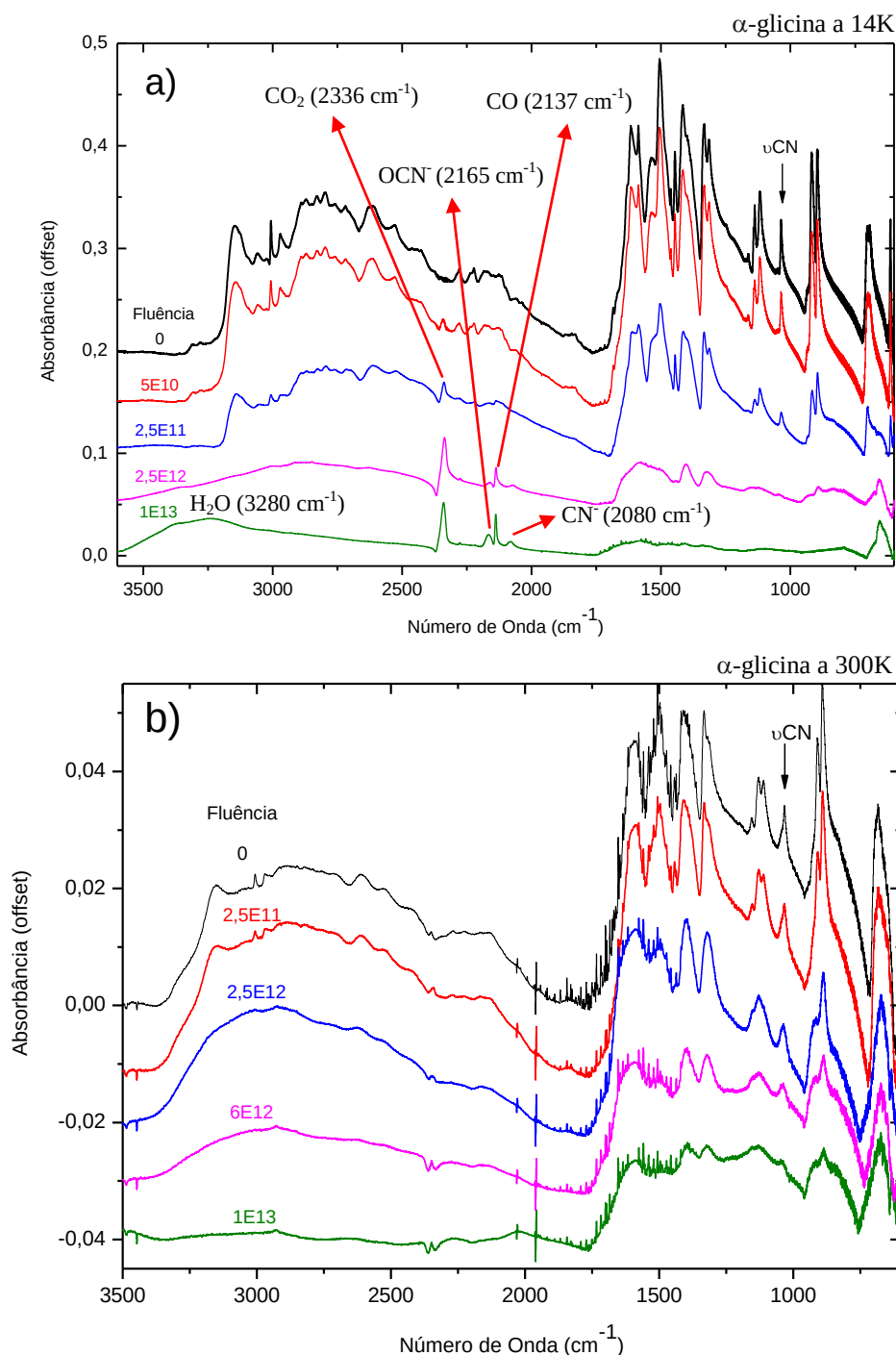


Figura 11 – Espectros infravermelho da α -glicina ($^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$) antes (linha preta superior) e depois de diferentes fluências de íons. As fluências (íons cm^{-2}) de cada espectro são apresentadas do lado esquerdo dos mesmos. A seta no pico 1034 cm^{-1} indica a localização do modo vibracional de estiramento do CN empregado para quantificar a amostra. a) amostra a 14 K ; b) 300 K.

No espectro da glicina a 14 K, as bandas 2080 cm^{-1} , 2137 cm^{-1} , 2165 cm^{-1} , 2336 cm^{-1} , 3280 cm^{-1} mostradas na Figura 11a representam respectivamente as espécies filhas CN^- , CO , OCN^- , CO_2 e H_2O , formadas com a irradiação da amostra (PILLING *et al.*, 2010a; GERAKINES *et al.*, 1995). Essas espécies foram produzidas por processos químicos conduzidos pela interação entre íons pesados e a amostra de glicina. No experimento a 300 K

novas espécies também podem ter sido formadas durante o bombardeamento, contudo, devido à temperatura relativamente alta da amostra, espécies voláteis tais como CO₂ e H₂O podem ter sido desorvidas e então não foram identificadas no espectro da amostra sólida.

A variação da abundância molecular na amostra durante o bombardeamento pode ser atribuída a vários processos: 1) dissociação molecular (quantificada pela seção de choque de destruição); 2) desorção molecular (moléculas sublimadas da amostra sólida devido a radiação incidente); 3) formação de moléculas novas (quantificada pela seção de choque de formação).

3.1. Seção de choque de dissociação

A degradação das amostras é apresentada de forma quantitativa nas Figuras 12a e 12b, para os experimentos nas temperaturas de 14 e 300 K, respectivamente. Estas figuras ilustram a dependência da área da banda a uma dada fluência sobre a área da banda inicial para três diferentes grupos funcionais na molécula de glicina: CN, CH e NH. As seções de choque de dissociação da glicina sob ação dos íons de ⁵⁸Ni¹¹⁺, levando-se em consideração os diferentes grupos funcionais, foram obtidas pela expressão

$$\ln\left(\frac{a}{a_0}\right) = -\sigma_d \cdot F, \quad [3]$$

onde a_0 e a são a absorbância integrada de um dado modo vibracional no início do experimento e a uma dada fluência, respectivamente. A variável σ_d é a seção de choque de dissociação em cm² e F é a fluência em íons cm⁻². Os valores das seções de choque de dissociação (σ_d) para alguns grupos funcionais da glicina (em diferentes modos de vibração no espectro IR) são apresentados na Tabela 3. Nessa tabela é possível observamos ainda que para qualquer modo de vibração adotado, as seções de choque de dissociação da glicina são maiores nas amostras a 14 K. O valor da seção de choque de dissociação da glicina sob ação dos íons de Ni¹¹⁺ a 46 MeV, considerando a ruptura do C-N, em baixa temperatura é cerca de 23 vezes maior que a seção de choque determinada à temperatura ambiente. Isso pode ser devido à alta densidade na amostra a 14 K, que permite a dissociação das moléculas com o impacto dos raios cósmicos. Outra explicação para a dissociação é a possível reação entre as espécies formadas com outras presentes na amostra. A ligação C-N na α -glicina mostrou ser a mais sensível durante o bombardeamento da amostra por íons de Ni. Curiosamente, esta ligação é a menos sensível na amostra a 300 K. Para comparação, os valores obtidos por Pilling *et al.* (2013) envolvendo prótons com energia de 1MeV no cristal de α -glicina a 300 K são também apresentados. Comparando somente os dados a 300 K de diferentes projéteis,

observamos que a sensibilidade do N-H é muito maior que dos outros grupos, quando íons pesados são envolvidos. Para o bombardeamento envolvendo prótons rápidos as ligações moleculares são destruídas de modo similar.

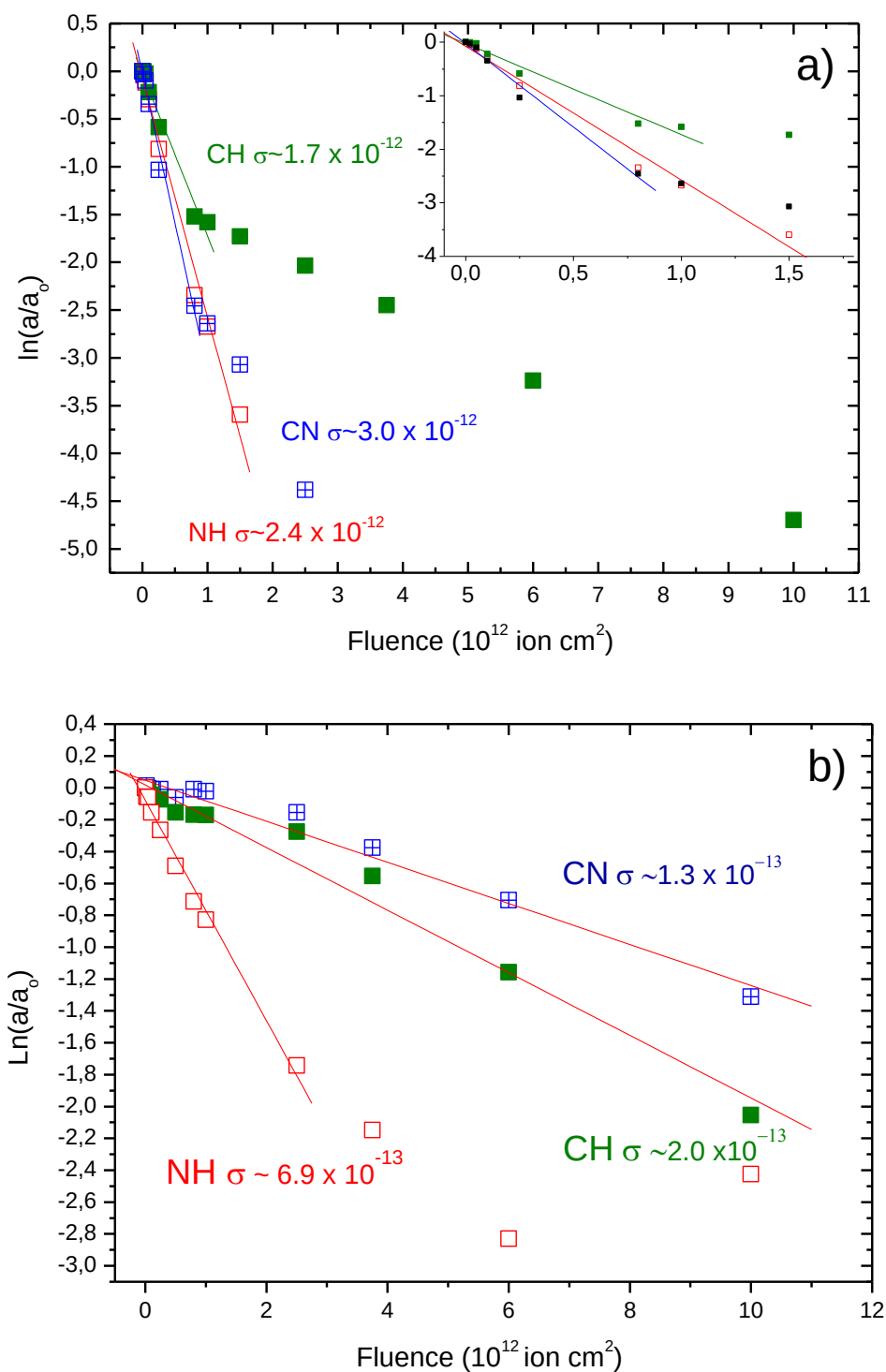


Figura 12 – Evolução da absorvância integrada dos modos de vibração selecionados (CN, CH e NH) do cristal de α -glicina em função da fluência do íon. a) amostra a 14 K b) amostra a 300 K. As linhas representam o melhor ajuste empregando a equação [3].

Tabela 3 – Seções de choque de dissociação considerando modos de vibração específicos (CN, CH e NH) do cristal de α -glicina bombardeado por íons de $^{58}\text{Ni}^{11+}$ com energia de 46 MeV a 14 e 300 K. Para comparação, os valores obtidos por Pilling et al. (2013) envolvendo prótons com 1MeV a 300 K são também apresentados.

Grupo	$\sigma_d(10^{-12} \text{ cm}^2)$ 14k	$\sigma_d(10^{-13} \text{ cm}^2)$ 300k	$[\sigma_d(14\text{k}) / \sigma_d(300\text{k})]$	$\sigma_d(10^{-14} \text{ cm}^2)$ 300k de Pilling et al. (2013)
CN*	~3	1.3	23.1	2.5
CH	1.7	~2	8.5	2.1
NH	2.4	6.9	3.5	3.1

3.2 Novas Espécies

Para a amostra bombardeada a 14 K foi possível determinar a seção de choque de formação de novas espécies produzidas, tais como OCN^- , CO_2 , CN^- e H_2O . A formação de H_2O na amostra sugere a formação de ligação peptídica entre moléculas de glicina. As ligações peptídicas acontecem entre o grupo carboxila de uma molécula com o grupo amina de outra molécula de aminoácido. Este tipo de ligação nos organismos vivos é a base para a produção de proteínas (cadeias de aminoácidos presos por ligações peptídicas).

Como discutido por de Barros *et al.* (2011), a evolução da densidade de coluna das novas espécies produzidas na amostra é melhor descrita pela equação

$$N_k = N_0 \cdot \sigma_{Fk} \cdot \left(F - \left(\frac{\sigma_d + \sigma_{dk}}{2} \right) \cdot F^2 \right), \quad [4]$$

onde N_k é a densidade de coluna das espécies filhas em moléculas cm^{-2} , N_0 é a densidade de coluna inicial da espécie pai em moléculas cm^{-2} , F é a fluência em íons cm^{-2} , σ_{Fk} e σ_{dk} são as seções de choque de formação e de dissociação das espécies filhas em cm^2 , respectivamente, e σ_d a seção de choque de dissociação da espécie pai.

A Figura 13 mostra a evolução química da amostra a 14 K em termos da densidade de coluna das espécies em função da fluência. Observamos o decréscimo da densidade de coluna da glicina em função da fluência em contraste com o aparecimento de novas espécies produzidas CN^- , CO , OCN^- , CO_2 e H_2O . Para comparação, a variação da densidade de coluna da glicina no experimento realizado a 300 K, em função da fluência dos íons, também é apresentada. A evolução da densidade de coluna da glicina em ambos experimentos foi descrita pela simples relação:

$$N = N_0 \exp(-\sigma_d \cdot F), \quad [5]$$

onde N é a densidade de coluna em moléculas cm^{-2} , N_0 a densidade de coluna inicial em moléculas cm^{-2} , F é a fluência em íons cm^{-2} e σ_d a seção de choque de dissociação em cm^2 . Os traços vermelhos na Figura 13 são os melhores ajustes obtidos pelas equações [4] e [5]. Lembrando, que para a molécula pai foi utilizada a equação [5] e para os filhos a equação [4].

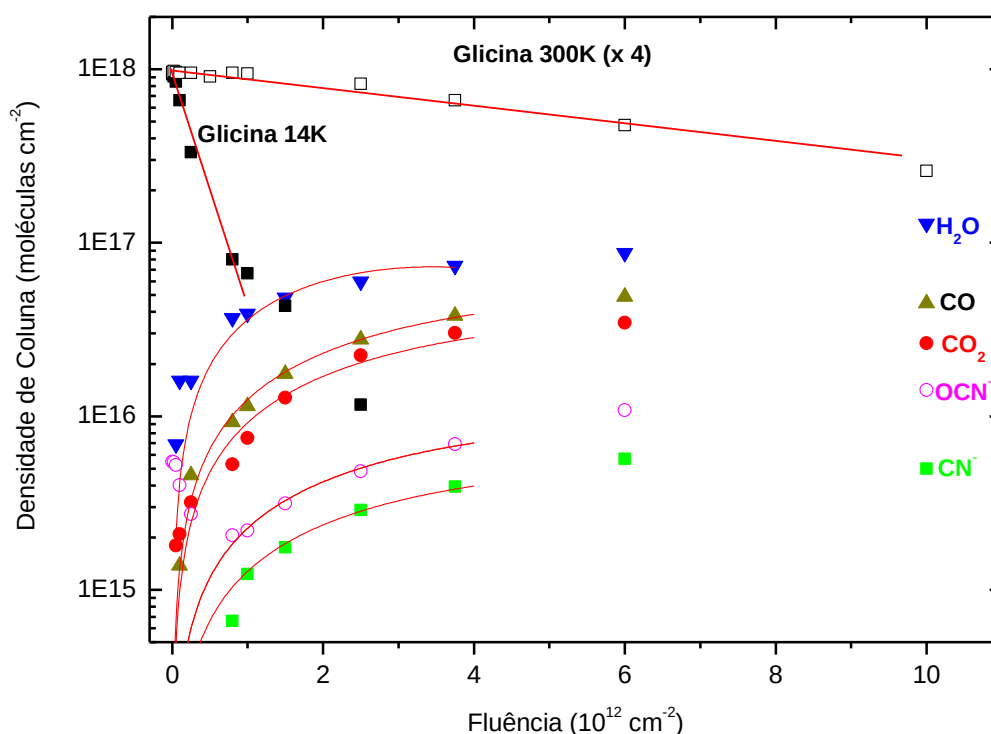


Figura 13 - Evolução química da α -glicina bombardeada a 14 K. Para comparação, a evolução da densidade de coluna da glicina no experimento realizado a 300 K é também apresentada. Os traços vermelhos são os melhores fit obtidos pelas equações [4] e [5].

Na Figura 13 podemos observar ainda que a abundância da água aumenta continuamente, bem como de outras espécies filhas até o final da experiência. É interessante notar que na fluência de 1.5×10^{12} íons cm^{-2} a quantidade produzida de água é muito similar à quantidade remanescente de glicina ($\sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} = 5\%$ do número de moléculas de glicina presente no início do experimento). Para fluências maiores que estas, a composição da amostra não teve mudanças significantes (exceto pelo grande decréscimo da glicina em função da fluência).

O decréscimo da densidade de coluna da glicina, como dito anteriormente, ocorre segundo a Equação [5]. No entanto, em baixas temperaturas isto somente é válido até as fluências em torno de 1×10^{12} íons cm^{-2} . Depois dessa fluência nós observamos que a amostra

é bem menos destruída em função da fluência, que no início do experimento. Um comportamento similar foi também observado por Pilling *et al.* (2013) no experimento da α -glicina a 300 K bombardeada por 1MeV de prótons, na fluência maior que 10^{14} íons cm^{-2} . No nosso experimento, tal comportamento pode ser explicado por alguns efeitos de compactação na amostra, mudanças nas estruturas cristalinas ou novas moléculas de glicina produzidas a partir de suas espécies filhas. Isso poderia ser investigado utilizando-se isótopos da glicina (ex. $\text{NH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$) em futuros experimentos.

No experimento a 14 K observamos o processo de moléculas novas. As moléculas de CN^- , CO_2 e CO alcançaram uma produção máxima em torno da fluência 6.0×10^{12} íons cm^{-2} . Após essa fluência, suas abundâncias decresceram. Observamos ainda que a abundância da molécula de água e o OCN^- aumentaram com o aumento da fluência. Em torno da fluência de 1.0×10^{12} íons cm^{-2} , cerca de 93% da molécula de glicina (a 14 K) foi dissociada pela ação dos raios cósmicos, transformando-se nas espécies filhas (CN^- , CO , OCN^- , CO_2 e H_2O). Os outros 7% podem ter sofrido o sputtering induzido pelo impacto dos íons pesados (SEPERUELO *et al.*, 2009; PILLING *et al.*, 2010a; 2010b).

A determinação da densidade de coluna da água nos experimentos não é uma tarefa fácil porque algumas bandas de infravermelho da molécula de glicina possuem o mesmo número de onda das bandas da água. Contudo, a seguinte metodologia foi empregada para estimar a densidade de coluna da água: foi integrada somente a parte esquerda da absorbância do infravermelho da água (entre o número de onda 3628 cm^{-1} e 3300 cm^{-1}) e multiplicada pelo fator 2. A parte esquerda desta banda é virtualmente livre de bandas de outras espécies presentes no atual experimento.

A Tabela 4 mostra as seções de choque de formação e dissociação de algumas novas espécies (CN^- , OCN^- , CO_2 , CO e H_2O) identificadas durante o bombardeamento do cristal de α -glicina a 14 K. Os valores foram obtidos por meio da Equação [4] junto aos dados experimentais. A seção de choque da água pode ser também interpretada como uma seção de choque de formação de ligações peptídicas na amostra.

Table 4: Seções de choque de formação das espécies produzidas pelo bombardeamento da glicina por 46 MeV $^{58}\text{Ni}^{11+}$ a 14 K.

Espécies Filhas	$\sigma_F (10^{-14} \text{ cm}^2)$	$\sigma_d (10^{-13} \text{ cm}^2)$
CN^-	0.14	<0.1
OCN^-	0.24	<0.1
CO_2	0.98	<0.1
CO	1.30	<0.1
H_2O	4.20	1.6

A grande formação de água no início do experimento (fluências menores que 1.8×10^{12} íons cm^{-2}) sugere a formação de ligações peptídicas entre as moléculas de glicina com a liberação da água, pois, mesmo que houvesse uma contaminação de água devido a deposição de gás residual, essa não seria tão grande. Para fluências acima de 2.5×10^{12} íons cm^{-2} (quando a glicina já estava muito empobrecida na amostra), o pequeno aumento da abundância da água pode ser um resultado da deposição residual de gás no substrato. A ligação peptídica (Figura 14) ocorre pela ligação entre o carbono do grupo ácido carboxílico de um aminoácido com o nitrogênio do grupo amina de outro aminoácido formando o grupo amida com a liberação da molécula de água. Tal ligação intermolecular entre aminoácidos é a base para a produção de longas cadeias moleculares como, por exemplo, o que ocorre na formação das proteínas.

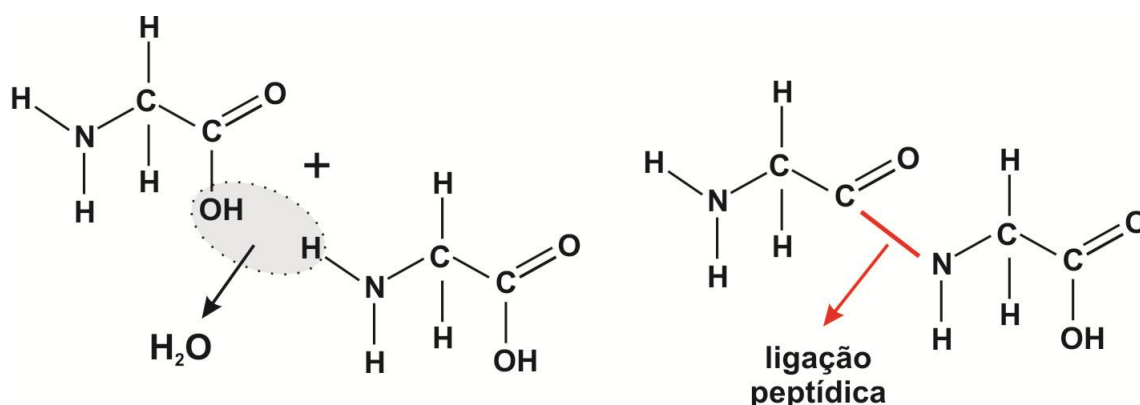


Figura 14 – Esquema da ligação peptídica e formação de amida.

A formação da ligação peptídica neste estudo foi monitorada pelo aparecimento da molécula de água bem como o aparecimento sutil do pico no espectro do IR em torno de 1650 cm^{-1} , após o bombardeamento das moléculas de glicina por íons análogos aos raios cósmicos. Isso foi também sugerido por Pilling et al. (2013) em um experimento similar envolvendo raios cósmicos leves (prótons de 1 MeV). Em adição, de acordo com Kaiser et al. (2013), a formação de polímeros de amino ácidos, especialmente dipeptídeos, é de crucial relevância para o processo pré-biótico que precedeu o início da vida na terra. Uma vez trazida para o planeta por meteoritos e cometas (Oró, 1961), dipeptídeos teriam agido como catalizadores na formação de açúcares e enzimas (Weber; Pizzarello, 2006).

Kaiser et al. (2013), em um experimento que simulou gelos análogos aos do meio interestelar a 10 K, contendo uma mistura de gases (ex. dióxido de carbono, amônia e hidrocarbonetos), bombardeados por elétrons energéticos, também encontrou intensas absorções no espectro do IR, entre os números de onda $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ and 1700 cm^{-1} , atribuídos ao grupo amida. A Figura 15 apresenta os picos no infravermelho referente aos modos de vibração das amidas presentes nos resíduos orgânicos remanescentes da amostra aquecida até 300 K. Uma explanação mais detalhada sobre os tipos de amidas resultante desse experimento pode ser encontrada em Kaiser *et al.* (2013).

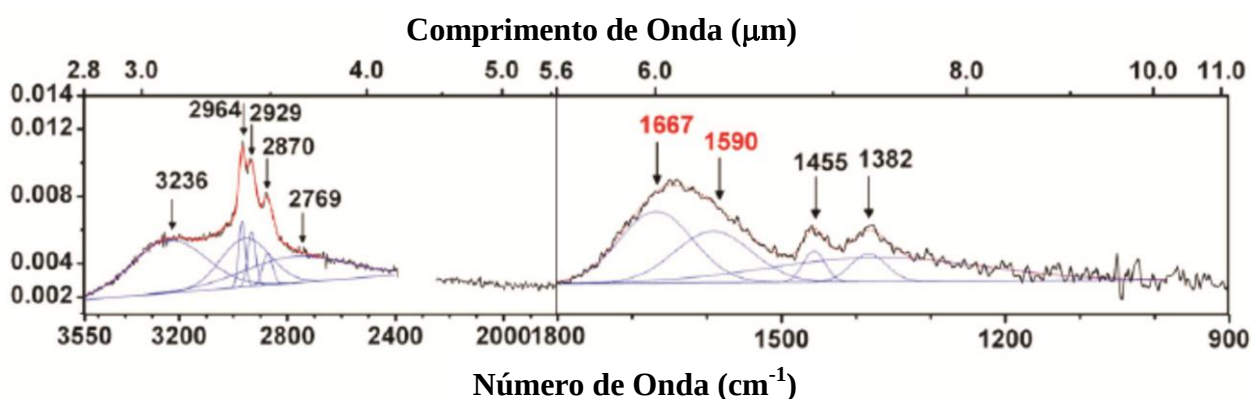


Figura 15 – Espectros do infravermelho apresentando os picos resultantes dos modos de vibração do grupo amida encontrado entre os resíduos orgânicos da amostra do gelo preparado pela mistura de CO_2 , NH_3 e hidrocarbonetos irradiado por elétrons energéticos, aquecido até 300 K. Fonte: Kaiser *et al.* (2013).

De acordo com Kaiser *et al.* (2013) a absorção em 1667 cm^{-1} , apresentada na Figura 15, é assinada pelo modo vibracional de estiramento da carbonila do grupo amida I. A absorção em 1590 cm^{-1} deve representar o pico da amida II, resultante da combinação dos modos de vibração *bending* do N-H e estiramento do C-N. Já a amida III, banda tipicamente mais forte que as absorções da amida I e II deve estar obscurecida pela banda larga em torno de 1380

cm^{-1} . Além da análise no infravermelho, Kaiser *et al.* (2013) realizou análises dos resíduos orgânicos de tais experimentos à temperatura ambiente, por meio da técnica de eletroforese capilar em microchips. Essa análise demonstrou a formação de nove diferentes aminoácidos e de pelo menos dois dipeptídeos Gly-Gly and Leu-Ala (Figura 16).

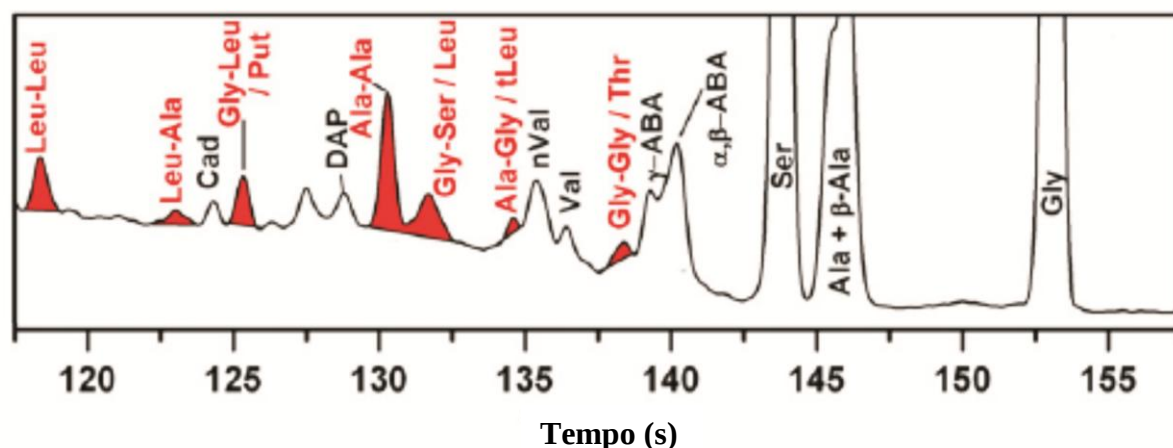


Figura 16 – Resultado da análise dos resíduos produzidos com a irradiação do gelo misturado com CO_2 , NH_3 e hidrocarbonetos, por meio da eletroforese capilar em microchips. Os picos preenchidos pela cor vermelha caracterizam os dipeptídeos identificados. Fonte: Kaiser *et al* (2013).

3.3 Aquecimento da amostra

Após o bombardeamento por íons pesados (fluência máxima de 1×10^{13} íons cm^{-2}), a amostra da glicina a 14 K foi lentamente aquecida até a temperatura ambiente em condições de ultra-alto-vácuo. Durante este processo, vários espectros infravermelhos foram obtidos para avaliação das mudanças químicas durante o aquecimento. Exemplos desses espectros são apresentados na Figura 17.

A Figura 17 mostra a evolução nos espectros infravermelho de 3550 até 600 cm^{-1} da amostra de α -glicina bombardeada sob a fluência de 1×10^{13} íons cm^{-2} a 14 K, durante o aquecimento até a temperatura ambiente. A temperatura de cada espectro é indicada. A propósito de comparação, o espectro superior mostra a amostra a 14 K não bombardeada. A banda associada ao CO ($\sim 2137 \text{ cm}^{-1}$) é a primeira banda a desaparecer durante o aquecimento, indicando uma rápida evaporação do CO. Esta espécie foi completamente dessorvida a 100 K. Algumas modificações cristalinas no perfil da água a 3300 cm^{-1} são também observadas no espectro obtido a 100 K. O espectro a 180 K mostra que moléculas tais como CO_2 ($\sim 2336 \text{ cm}^{-1}$) e CN^- (2080 cm^{-1}) foram completamente dessorvidas da amostra e que a água representa somente uma pequena fração da amostra. Durante o aquecimento da amostra, a banda do OCN^- , inicialmente a 2165 cm^{-1} no espectro a 14 K, deslocou-se em direção a números de onda maiores. Este comportamento foi observado por Pilling *et al.* (2010a) no

gelo de $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}$ (1:0.6:0.4) bombardeado em condições similares. Os autores sugerem que tais bandas observadas em altas temperaturas pode estar associadas com o composto alifático não volátil isocianida $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$ ($\sim 2150\text{ cm}^{-1}$).

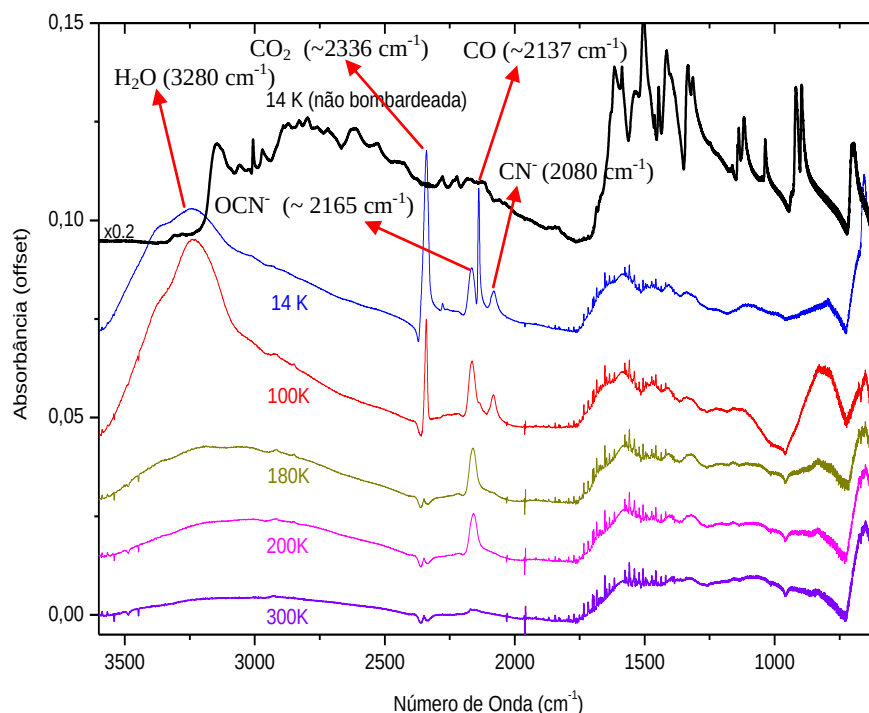


Figura 17 – Espectros infravermelho do bombardeamento da glicina sob a fluência de 10^{13} íons cm^{-2} durante aquecimento da amostra de 14 K para 300 K. Para comparação o espectro superior mostra a amostra a 14 K não bombardeada.

A Figura 18 mostra uma comparação entre o espectro bombardeado (14 K e 300 K) após a fluência de 1×10^{13} íons cm^{-2} . A propósito de comparação o espectro da amostra bombardeada a 14 K depois de aquecida até a temperatura ambiente é também dado (curva intermediária). A Figura 18a apresenta espectros infravermelho de 3600 cm^{-1} até 600 cm^{-1} e a Figura 18b mostra uma ampliação em torno da região de impressão digital de espécies moleculares ($1500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$). A região de impressão digital no espectro infravermelho é a região que apresenta padrão único de vibração de cada molécula. Como discutido previamente, o CO ($\sim 2137\text{ cm}^{-1}$), CN^- (2080 cm^{-1}), CO_2 ($\sim 2336\text{ cm}^{-1}$) e H_2O ($\sim 3280\text{ cm}^{-1}$), formados a 14 K, não são observados no espectro processado da glicina aquecida até 300 K, mostrando que foram desorvidos. A molécula OCN^- ($\sim 2165\text{ cm}^{-1}$) não foi observada na amostra bombardeada a 300 K, no entanto, tal espécie está presente, em pequena quantidade, no espectro da amostra aquecida até 300 K. Isso sugere que uma fração do OCN^- (ou outra espécie XCN^-), pode estar presa dentro da estrutura cristalina da amostra bombardeada a 14 K

e continua lá mesmo depois da amostra ser aquecida até 300 K. Esse cenário desencadeado pelo bombardeamento de íon no gelo foi simulado teoricamente por Anders and Urbassek (2012).

A banda do grupo amida ($1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$) possivelmente está associada com a formação da ligação peptídica. Esta ligação envolve moléculas de glicina e é mais evidente no gelo bombardeado a 14 K no que a 300 K.

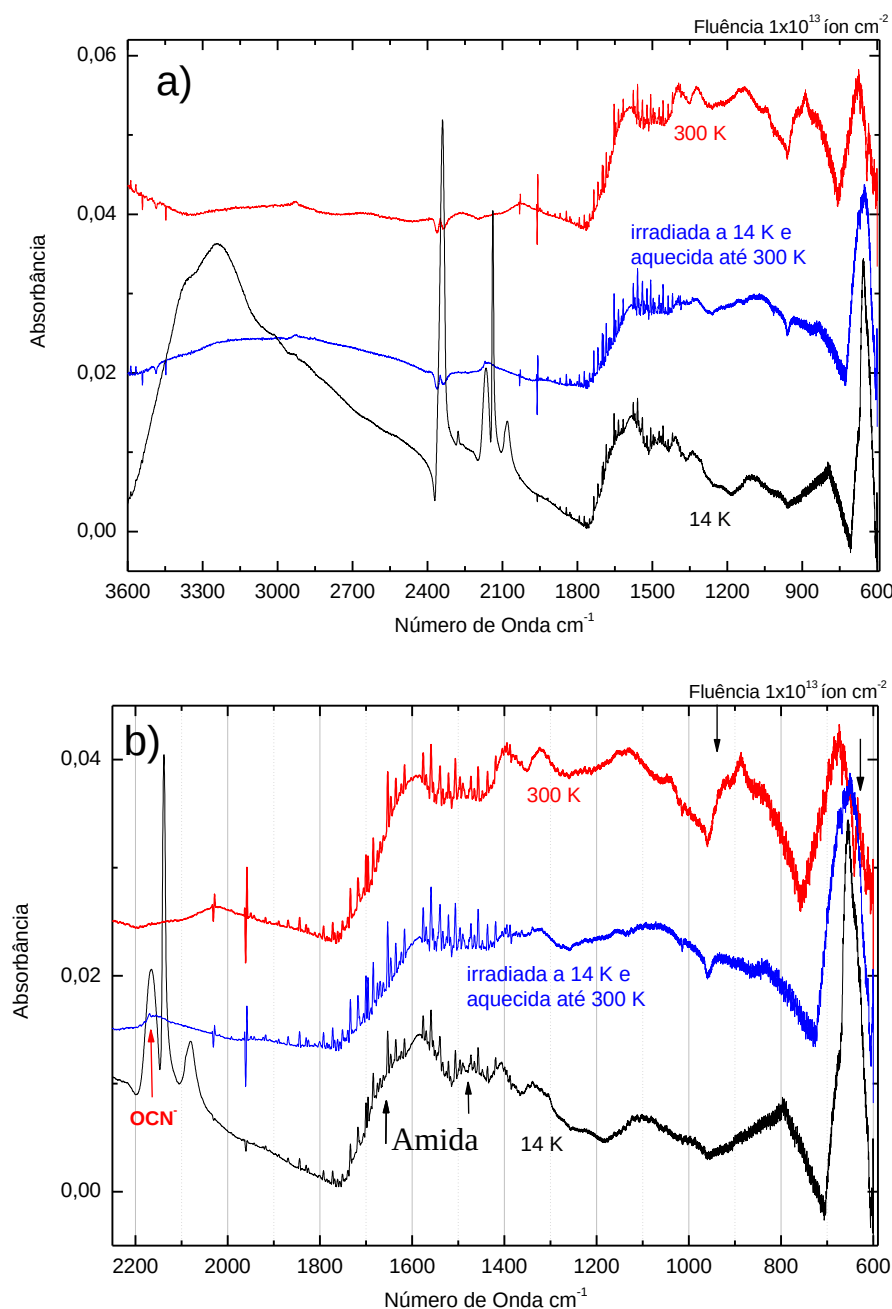


Figura 18 – Espectro da glicina bombardeada sob a fluência de 1×10^{13} íons cm^{-2} nos experimentos a 14 K (curva inferior) e a 300 K (curva superior). A propósito de comparação, o espectro da glicina bombardeada a 14 K seguida de aquecimento até 300 K é também dado (curva do meio). a) Região de 3600-600 cm^{-1} . b) Região das impressões digitais das moléculas (2200 - 600 cm^{-1}).

4 IMPLICAÇÕES ASTROFÍSICAS

4.1 Meia vida da glicina

O depósito de espécies orgânicas simples, encontradas no meio interestelar tais como CH_4 , H_2CO , CH_3OH via cometas e meteoritos, na Terra primitiva foi sugerida como o principal recurso para formação de compostos orgânicos pré-bióticos tais como os aminoácidos (ex. CRONIN, 1998; GLAVIN; DWORKIN, 2009). Existe também, na literatura, a hipótese que precursores moleculares importantes para a origem da vida na Terra foram primeiramente formados no espaço e subsequentemente trazidos para a Terra por meio de eventos de impactos (ORÓ, 1961; CHYBA; SAGAN, 1992). A glicina, o mais simples aminoácido encontrado nas proteínas de todas as formas de vida na Terra, ainda não foi encontrada no meio interestelar. De acordo com Holton *et al.* (2005), um limite superior para a densidade de coluna desta espécie nas nuvens moleculares poderia ser de 10^{12} - 10^{14} moléculas cm^{-2} , mas, a quantidade de glicina interestelar na fase gasosa é ainda desconhecida, existindo uma questão em aberto sobre a abundância suficiente da glicina para se tornar cristal nos ambientes espaciais. Bernstein *et al.* (2002), por meio de um experimento, mostraram que a glicina pode ser produzida da fotólise de gelos análogos aos grãos interestelares por luz UV. Kaiser *et al.* (2013) apresentaram a formação da glicina e do dipeptídeo Gly-Gly como resultado da irradiação de elétrons energéticos em gelos misturados com gases análogos ao do meio interestelar. Então, levando em consideração que a glicina pode ser formada em vários ambientes espaciais por interação com a radiação, esta molécula e a formação de outras importantes biomoléculas têm sido estudadas em experimentos usando agentes ionizantes como fótons, UV (ex. GUAN *et al.* 2010; PEETERS *et al.* 2003; TEN KATE *et al.* 2005; FERREIRA-RODRIGUES *et al.* 2011), Raio-X (ex. PILLING *et al.* 2011), Feixe de elétrons (ABDOUL-CARINE; SANCHE, 2004) e íons rápidos (GERAKINES *et al.*, 2012).

Neste trabalho, a meia-vida da molécula de glicina em duas temperaturas foi estimada considerando sua interação com os vários outros constituintes dos raios cósmicos, a partir dos dados experimentais obtidos com o bombardeamento dos íons de Ni. Para calcular a sobrevivência da molécula no MI e no SS, baseamo-nos nos experimentos com ácido fórmico de Andrade *et al.* (2013), onde consideramos que a seção de choque de dissociação é uma função do stopping power eletrônico (Se). De acordo com esses autores, quando os íons passam através da amostra alvo, eles continuamente transferem suas energias para as moléculas do gelo. Esses íons têm energia suficiente para ionizar e excitar as moléculas vizinhas, resultando em uma segunda geração de íons, radicais, elétrons, fótons e espécies

excitadas. Para os feixes de íons de altas velocidades, a energia dos projéteis e o momento são principalmente transferidos para a amostra por meio da interação íon-elétrons (stopping power eletrônico).

As seções de choque de dissociação a 14 e 300 K, foram estimadas pela expressão [6], que mostra suas dependências com o stopping power eletrônico

$$\sigma_d = a Se^n, \quad [6]$$

onde σ_d é a seção de choque de dissociação em cm^2 , a e n são valores encontrados pelo ajuste da função dos dados experimentais, como mostrado na Figura 19. Esses fatores, mostrados na Tabela 5, são estimados para a molécula de glicina a 14 e 300 K, por meio de dados experimentais sobre H e Ni. Para os íons H^+ nós utilizamos o valor do Se referente a 0.8 MeV e 1 MeV e seção de choque de $2.9 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ e $2.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$, para 14 e 300 K, respectivamente, de acordo com dados de Gerakines *et al.* (2012) e Pilling *et al.* (2013). A seção de choque estimada para a ação dos íons H^+ ($2.9 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$) no trabalho de Gerakines *et al.* (2012) refere-se à amostra de glicina + H_2O . Para os íons de Ni foi usado o valor de Se referente a 46 MeV para ambas as temperaturas (14 e 300 K). A seção de choque utilizada foi obtida neste trabalho, considerando o grupo C-N (Tabela 3).

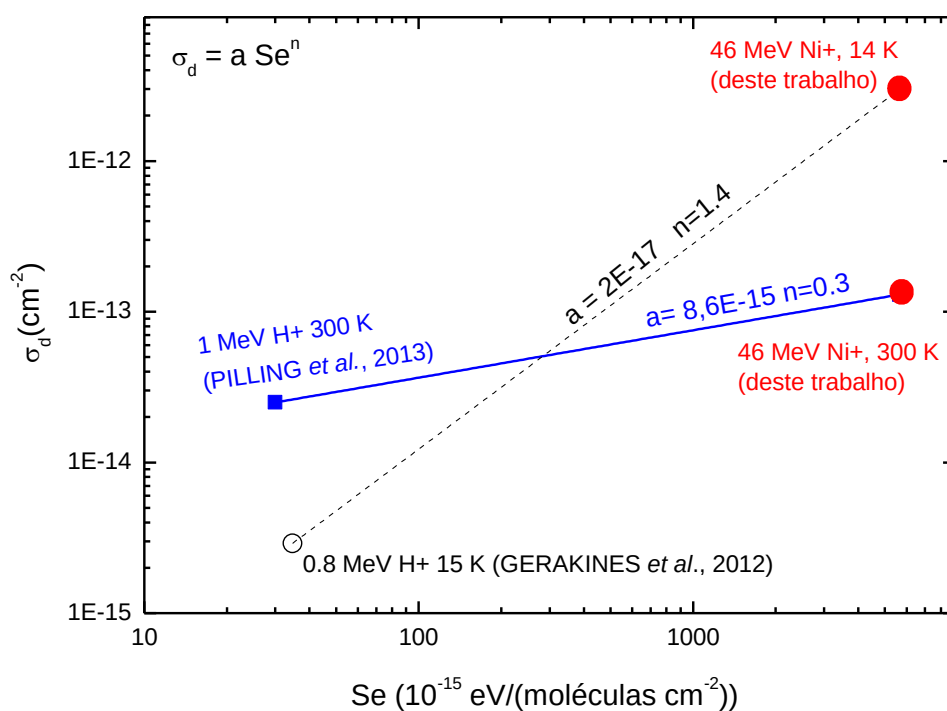


Figura 19 – Dependência da seção de choque de destruição da glicina em função do stopping power eletrônico nas duas temperaturas (14 e 300 K). Os círculos vermelhos representam os dados referentes ao íon $^{58}\text{Ni}^{11+}$ a 14 e 300 K utilizado nesse trabalho.

Tabela 5: Valores de a e n correspondentes a cada valor de n a 14 e 300 K, encontrados por ajuste considerando a equação $\sigma_d = a \cdot Se^n$.

Temperatura (K)	n	a
14	1.4	2×10^{-17}
300	0.3	8.6×10^{-15}

Os valores de a e n , uma vez obtidos nas temperaturas de 14 e 300 K, serviram para calcular a seção de choque de destruição (σ_d) da molécula de glicina a 14 e 300 K sob bombardeamento de vários íons em função do Se pela equação [6]. O comportamento da seção de choque de destruição da glicina em função da energia a 14 e 300 K, respectivamente, é apresentada pelas Figuras 20a e 20b. Essas figuras mostram que entre aproximadamente 0.1-10 MeV/u, para ambas temperaturas (14 e 300 K), a seção de choque de destruição referente à maioria dos íons atinge os valores máximos, com maior predominância na amostra a 14 K. Isso pode explicar a semelhança entre as meias vidas da amostra nessa temperatura no MI (Tabela 8), quando se levam em consideração os dois intervalos de energia estudados ($\sim 0.1-1.5 \times 10^3$ MeV/u e $\sim 0.1-10$ MeV/u). A energia inicial estudada para cada íon corresponde à energia da qual o Se é pelo menos dez vezes maior que o Sn (Stopping Power Nuclear) dentro de um intervalo de energia comum a todos os íons, que compreende a energia de ~ 0.1 MeV/u - 1.5×10^3 MeV/u. O valor máximo da seção de choque de destruição da amostra sob ação da maioria dos íons ocorre em torno da energia de 1 MeV/u. É possível perceber também, que as seções de choque em função da energia, referentes à ação dos íons H e He, são menores na amostra a 14 K do que na de 300 K. O contrário ocorre com a seção de choque das amostras em relação à ação dos demais íons, sendo maiores na amostra a 14 K, como pode ser visto por meio dos valores de seção de choque apresentados na Tabela 6. Valores médios da seção de choque referente à ação de todos os íons para algumas energias de projéteis também são apresentados na Tabela 6.

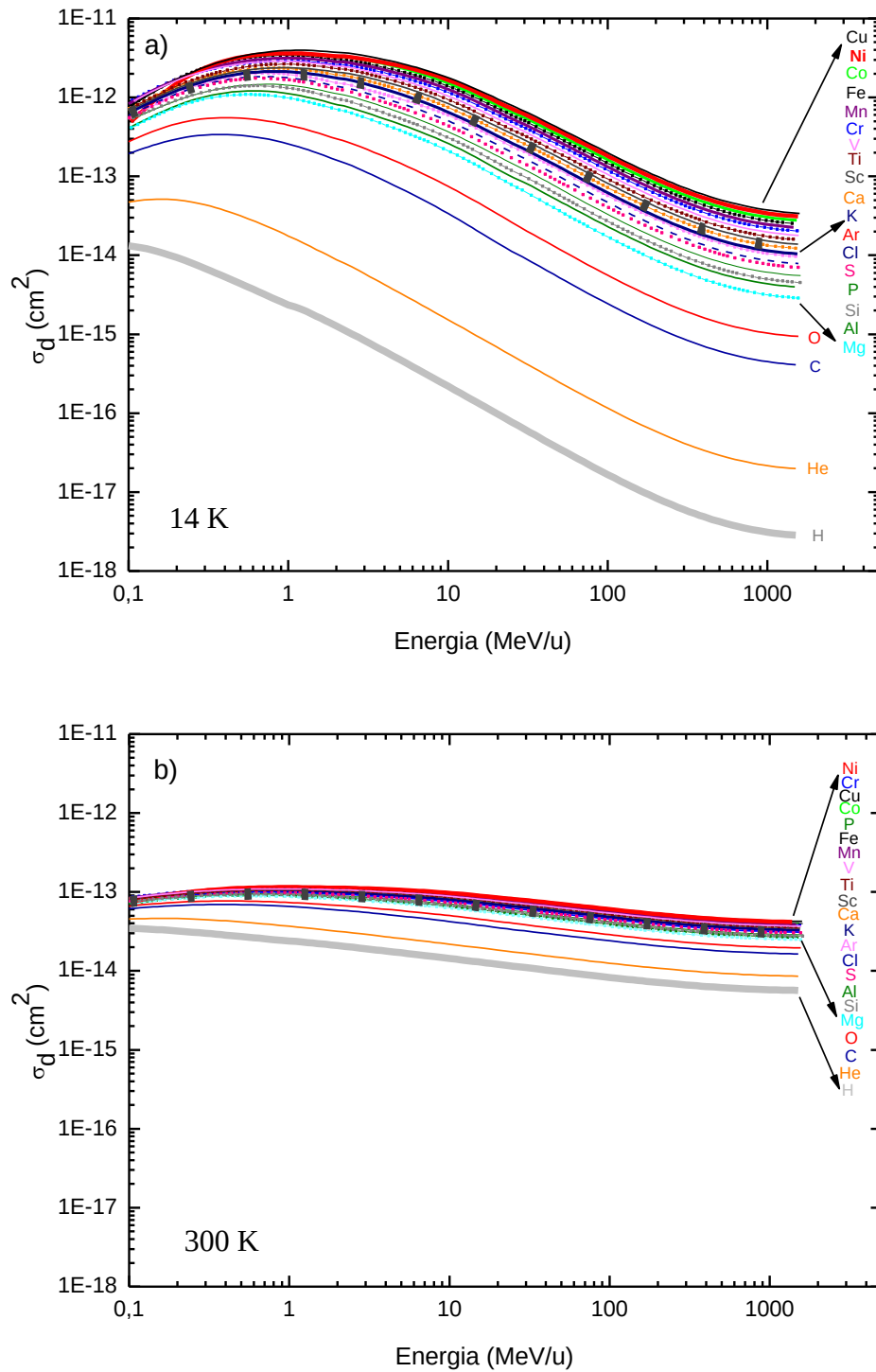


Figura 20 - Seção de choque de destruição da glicina sob ação dos raios cósmicos, em função da energia. a) para o experimento a 14 K e b) para 300 K . A curva tracejada em cinza escuro, em ambos os gráficos, representa a média da seção de choque de destruição da glicina sob a ação de todos os íons em função da energia no intervalo estudado.

Tabela 6 – Valores de σ_d referentes à ação de todos os íons constituintes dos raios cósmicos estudados nesse trabalho em algumas energias (0.1, 10 e 1000 MeV/u).

	0.1 MeV/u		10 MeV/u		1000 MeV/u	
Íons	14K	300K	14K	300K	14K	300K
Al	4.2×10^{-13}	7.2×10^{-14}	2.6×10^{-13}	6.5×10^{-14}	4.3×10^{-15}	2.7×10^{-14}
Ar	5.5×10^{-13}	7.7×10^{-14}	6.0×10^{-13}	7.8×10^{-14}	1.1×10^{-14}	3.3×10^{-14}
Ca	7.2×10^{-13}	8.1×10^{-14}	7.5×10^{-13}	8.2×10^{-14}	1.3×10^{-14}	3.5×10^{-14}
Cl	6.0×10^{-13}	7.8×10^{-14}	5.1×10^{-13}	7.5×10^{-14}	8.6×10^{-15}	3.2×10^{-14}
Co	3.4×10^{-12}	1.1×10^{-13}	1.5×10^{-12}	9.5×10^{-14}	3.0×10^{-14}	4.1×10^{-14}
Cr	9.2×10^{-13}	8.6×10^{-14}	1.1×10^{-12}	9.1×10^{-14}	2.2×10^{-14}	3.9×10^{-14}
Cu	7.8×10^{-13}	8.3×10^{-14}	1.7×10^{-12}	9.8×10^{-14}	3.7×10^{-14}	4.3×10^{-14}
Fe	8.3×10^{-13}	8.4×10^{-14}	1.4×10^{-12}	9.4×10^{-14}	2.7×10^{-14}	4.0×10^{-14}
K	6.5×10^{-13}	8.0×10^{-14}	6.4×10^{-13}	7.9×10^{-14}	1.1×10^{-14}	3.3×10^{-14}
Mg	4.1×10^{-13}	7.2×10^{-14}	2.0×10^{-13}	6.2×10^{-14}	3.1×10^{-15}	2.5×10^{-14}
Mn	8.3×10^{-13}	8.4×10^{-14}	1.3×10^{-12}	9.2×10^{-14}	2.5×10^{-14}	3.9×10^{-14}
Ni	4.9×10^{-13}	7.5×10^{-14}	1.6×10^{-12}	9.7×10^{-14}	3.4×10^{-14}	4.2×10^{-14}
P	5.3×10^{-13}	7.6×10^{-14}	3.5×10^{-13}	7.1×10^{-14}	6.0×10^{-15}	2.9×10^{-14}
S	5.5×10^{-13}	7.7×10^{-14}	4.3×10^{-13}	7.3×10^{-14}	7.6×10^{-15}	3.1×10^{-14}
Sc	6.8×10^{-13}	8.0×10^{-14}	8.4×10^{-13}	8.4×10^{-14}	1.5×10^{-14}	3.6×10^{-14}
Si	5.5×10^{-13}	7.7×10^{-14}	2.9×10^{-13}	6.8×10^{-14}	4.8×10^{-15}	2.8×10^{-14}
Ti	7.4×10^{-13}	8.2×10^{-14}	9.1×10^{-13}	8.6×10^{-14}	1.7×10^{-14}	3.6×10^{-14}
V	9.0×10^{-13}	8.5×10^{-14}	1.1×10^{-12}	8.7×10^{-14}	1.9×10^{-14}	3.7×10^{-14}
H	1.3×10^{-14}	3.5×10^{-14}	2.2×10^{-16}	1.4×10^{-14}	3.1×10^{-18}	5.8×10^{-15}
He	4.7×10^{-14}	4.5×10^{-14}	1.5×10^{-15}	2.2×10^{-14}	2.2×10^{-17}	8.7×10^{-15}
C	1.9×10^{-13}	6.1×10^{-14}	3.4×10^{-14}	4.2×10^{-14}	4.5×10^{-16}	1.6×10^{-14}
O	2.8×10^{-13}	6.6×10^{-14}	7.5×10^{-14}	5.0×10^{-14}	1.0×10^{-15}	2.0×10^{-14}
MÉDIA	6.3×10^{-13}	7.5×10^{-14}	7.1×10^{-13}	7.3×10^{-14}	1.4×10^{-14}	3.1×10^{-14}

As Figuras 21a e 21b apresentam a taxa de dissociação diferencial da glicina, ou seja, o produto entre o fluxo de íons pelas suas respectivas seções de choque numa dada energia ($\Phi(E) \times \sigma_d(E)$), sob ação dos raios cósmicos no MI em função da energia, a 14 a 300 K, respectivamente. As Figuras 22a e 22b apresenta o mesmo, mas, no SS.

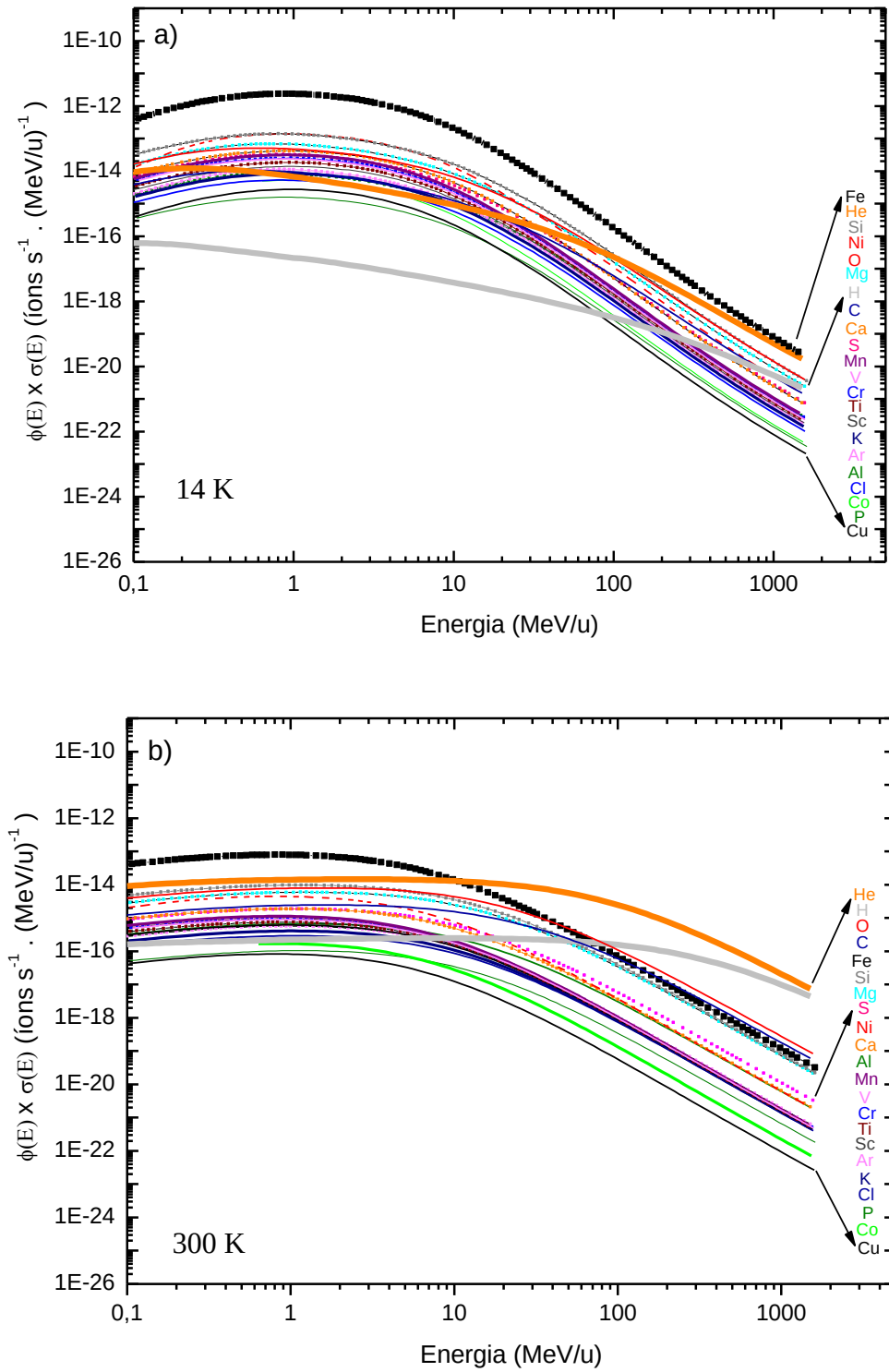


Figure 21 - Taxa de dissociação diferencial da glicina sob ação dos raios cósmicos no meio interestelar em função da energia a) para o experimento a 14 K. b) para 300 K.

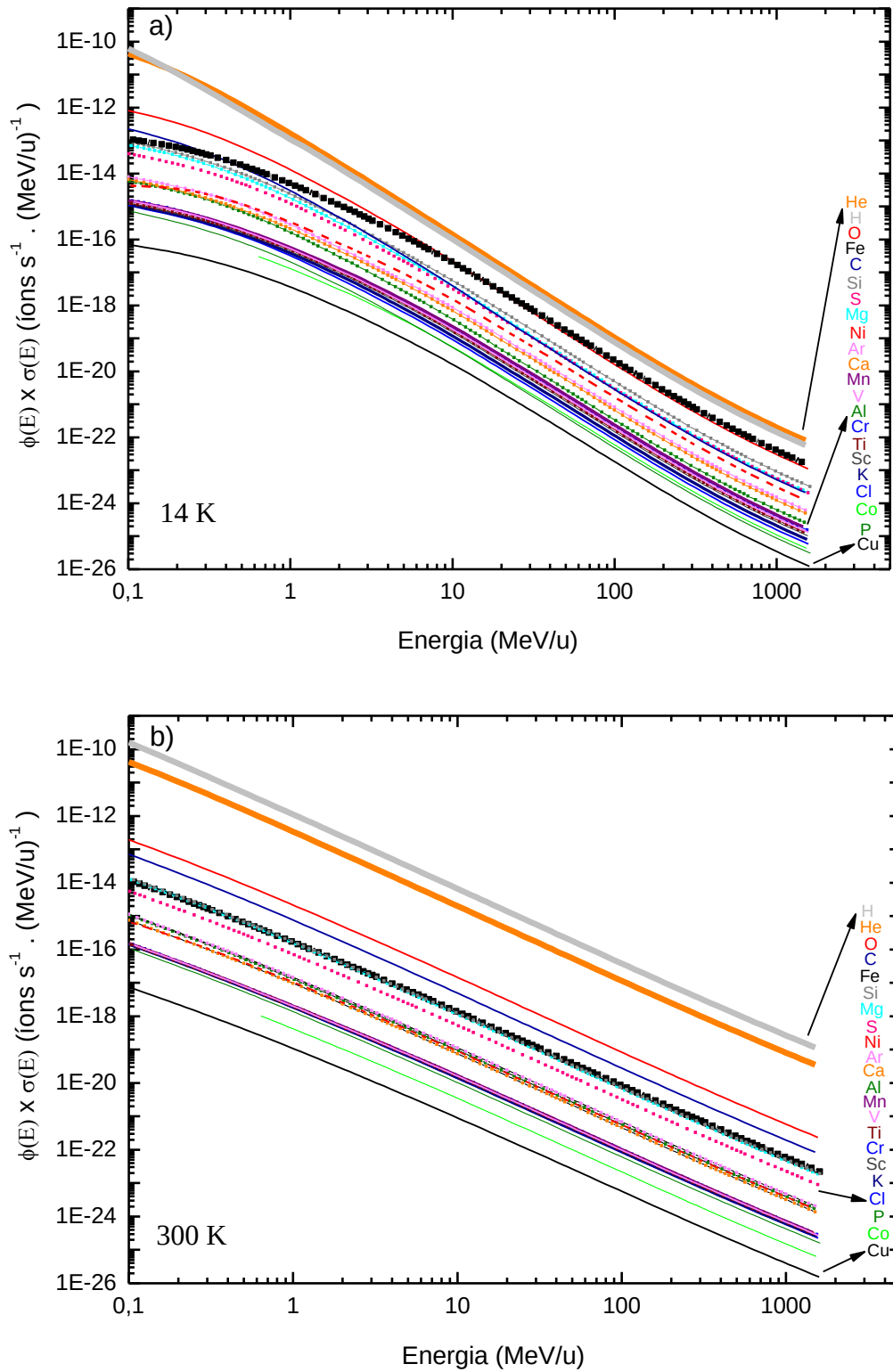


Figure 22 - Taxa de dissociação diferencial da glicina sob ação dos raios cósmicos no sistema solar em função da energia a) para o experimento a 14 K . b) para 300 K .

De acordo com as Figuras 21a e 21b observa-se que a taxa de dissociação diferencial da glicina ($\Phi(E) \times \sigma_d(E)$) no MI, atinge valores máximos entre aproximadamente 0.1-10 MeV/u, sendo maior na amostra a 14 K que a 300 K sob ação dos raios cósmicos. Como já discutido, isso pode ser devido à alta densidade da amostra com baixa temperatura, possibilitando a dissociação de um maior número de moléculas do alvo sob o impacto dos raios cósmicos. Além disso, outra justificativa atribuída poderia ser a da dissociação das moléculas por meio da reação entre as espécies formadas com outras já presentes. É possível perceber ainda que o Fe (linha preta) é o elemento que predomina na dissociação da glicina no MI. No SS, de acordo com as Figuras 22a e 22b, são os íons de H (linha cinza) e He (linha laranja) os elementos predominantes na dissociação da molécula. Isso pode ser melhor compreendido por meio dos valores das taxas de dissociação (Tabela 7) relacionados à composição dos raios cósmicos e aos intervalos de energia estudados. A maior taxa de dissociação da glicina estimada é a no SS a 300 K. Isso provavelmente acontece porque os fluxos de H e He em função da energia, nesse ambiente, são muito superiores do que no MI, além da seção de choque, em relação à ação desses íons ser maior em ambientes mais quentes (ver Tabela 6). Em adição, o trabalho de Andrade *et al* (2013) com ácido fórmico a 15 K, sob a ação de raios cósmicos mostrou que prótons e He galácticos, interagem com camadas mais profundas do gelo do que os outros íons estudados (C, O e Fe). Isso também é previsto quando calculamos o Se do H e do He no SRIM. Para o próton e o He, o Se diminui à medida que a energia aumenta. Com isso, os íons de H e He perdem menos energia e possuem uma penetração perpendicular maior durante a irradiação da amostra. Para os outros íons o Se inicialmente aumenta com o aumento de energia, até atingir um ponto máximo, para depois diminuir. Isso pode explicar a maior taxa de dissociação da molécula sob a ação dos raios cósmicos incluindo os íons de H e He. Na ausência da ação desses íons, em ambas as temperaturas e intervalos de energia estudados, a taxa de dissociação diminui muito, aumentando o tempo de meia vida da molécula.

De acordo com Andrade *et al.* (2013) com a integração da taxa de dissociação diferencial em função da energia ($\int \Phi_z(E) \sigma_{d,z}(E) dE$), é possível estimar as meias vidas da glicina no MI e SS, nas duas temperaturas (14 e 300 K), pela equação

$$\tau = \frac{\ln(2)}{k} \quad [s] , \quad [7]$$

onde k é a soma $\Sigma(\int \Phi_z(E) \sigma_{d,z}(E) dE)$, para todos os íons. Nessa soma, Φ_z é o fluxo estimado de raios cósmicos ($\Phi_{HCR}(E)$) entre E e $E + dE$ em íons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} (\text{MeV/u})^{-1}$ e $\sigma_{d,z}$ a seção de choque de destruição em cm^2 em função da energia para um dado íon z . A integração

foi realizada na faixa total de energia estudada $\sim 0.1 - 1.5 \times 10^3$ MeV/u, sobre a área abaixo de uma dada curva nas figuras 21a, 21b, 22a e 22b. A soma $\Sigma(\int \Phi_z(E) \sigma_{d,z}(E) dE)$ foi calculada pela metodologia de Andrade *et al.* (2013) com a inclusão da integração da curva de cada constituinte dos raios cósmicos estudados ($12 \leq Z \leq 29$), H, He e os íons leves C e O. O valor de k foi também estimado para a faixa de energia de $\sim 0.1-10$ MeV (passando a ser chamado k'), sobre a ação de todos os íons (Tabela 7). Os valores de k, nessas duas faixas de energia e devido à interação de vários íons constituintes dos raios cósmicos galácticos no MI e SS, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Taxa de ionização k (em s^{-1}) da glicina, no MI e SS, a 14 e 300 K, exposta à irradiação dos raios cósmicos nas faixas de energia $0.1 - 1.5 \times 10^3$ MeV/u e $0.1-10$ MeV/u.

	MI (Nuvens Densas)		SS	
	14K	300K	14K	300K
k	1.38×10^{-11}	2.03×10^{-12}	7.96×10^{-12}	1.81×10^{-11}
k'	1.22×10^{-11}	8.21×10^{-13}	7.96×10^{-12}	1.80×10^{-11}
k _{HCR}	1.34×10^{-11}	8.30×10^{-13}	7.58×10^{-14}	5.80×10^{-15}
k _{HCR} '	1.20×10^{-11}	5.98×10^{-13}	7.56×10^{-14}	5.76×10^{-15}

k: Taxa de ionização da glicina devido à interação de todos os íons ($12 \leq Z \leq 29$, H, He, C e O) no intervalo de energia de $\sim 0.1-1.5 \times 10^3$ MeV/u. **k'**: Taxa de ionização da glicina devido à interação de todos os íons ($12 \leq Z \leq 29$, H, He, C e O) no intervalo de energia de $\sim 0.1-10$ MeV/u. **k_{HCR}**: Taxa de ionização da glicina devido à interação dos íons pesados ($12 \leq Z \leq 29$) no intervalo de energia de $\sim 0.1-1.5 \times 10^3$ MeV/u. **k_{HCR}'**: Taxa de ionização da glicina devido à interação dos íons pesados ($12 \leq Z \leq 29$) no intervalo de energia de $\sim 0.1-10$ MeV/u.

O fluxo dos raios cósmicos galácticos no MI (nuvens densas) foi obtido pela equação

$$\Phi_z(E) = \frac{C_z E^{0.3}}{(E+E_0)^3} \quad [cm^{-2} s^{-1} (MeV/u)^{-1}], \quad [8]$$

dada por Webber; Yushak (1983), baseada nas medidas de 1H , 2H , 3He e 4He obtidas por balão e pela sonda Voyager. E_0 é um parâmetro que está entre 0 e 940 MeV. Mudanças em E_0 mudarão substancialmente o espectro de raios cósmicos em baixa energia, mas, quase não afeta as partículas em altas energias. Menores valores de E_0 representam partículas de raios cósmicos com energias mais baixas (Shen *et al.*, 2004). Webber e Yushak (1983) concluíram que $E_0 = 300 \pm 100$ MeV pode explicar a razão entre $3He/4He$. Nós assumimos $E_0 = 400$ MeV sugerido por Shen *et al.* (2004) como melhor valor para estimar os fluxos. Na equação [8], C_z é a constante de normalização que pode ser estimada para todos os íons em função da abundância do H nos raios cósmicos de 10^6 átomos e constante de normalização $C_1 = 9.42 \times 10^4$. Com os valores das abundâncias dos íons ilustrados no trabalho de Drury, Meyer and Ellison (2008) nós calculamos as constantes de normalização dos outros íons por $C_z = 9.42 \times 10^4 (n_z/10^6)$, onde n_z indica a densidade numérica de um dado átomo de número atômico Z em função da densidade numérica do H no MI. Para os átomos que não possuem

dados sobre a densidade numérica (ex: Cl, K, Sc, Ti, V, Cr e Mn) foi adotado um valor médio. A constante C_z de cada íon em função da abundância do hidrogênio no MI é apresentada na Tabela A1.

No SS o fluxo dos raios cósmicos foi estimado pela equação dada por De Barros *et al.* (2011)

$$\Phi_z(E) = A_1 \exp(-\eta E) + \frac{A_2}{(E)^2} [cm^{-2}s^{-1}(MeV/u)^{-1}], \quad [9]$$

onde A_1 e A_2 são parâmetros utilizados para estimar a densidade do fluxo do vento solar em regiões de baixa e alta energia, respectivamente, relacionadas ao intervalo de energia estudado por De Barros *et al.* (2011). Nesse trabalho, apenas as regiões de energia mais alta foram utilizadas, por isso, o parâmetro A_1 foi desconsiderado. O A_2 foi estimado para todos os íons em função da abundância e do A_2 do H no vento solar dado por De Barros *et al.* (2011), sendo de 3×10^8 átomos e $A_2 = 46$, respectivamente. Com os valores das abundâncias dos íons no SS, adquiridas pelo trabalho de Drury, Meyer and Ellison (2008) normalizamos tais valores em relação à abundância de 3×10^8 átomos de hidrogênio e calculamos o A_2 de todos os outros íons por $A_{2z} = 46 (n_z/3 \times 10^8)$, onde n_z indica a densidade numérica de um dado átomo de número atômico Z em função da densidade numérica do átomo de hidrogênio no SS. Os valores de A_2 e das abundâncias relativas à abundância do H de cada íon no SS são apresentados na Tabela A1. A variável E representa a energia estudada no intervalo de ~ 0.1 - 1.5×10^3 MeV/u e η é um parâmetro em torno de 2400 para o He, Fe e O (De Barros *et al.*, 2011), desconsiderado nesse trabalho juntamente com o A_1 .

Uma vez conhecido $\Phi_z(E)$ e $\sigma_{d,z}(E)$ as meias vidas da molécula de glicina (τ) no MI e SS, a 14 e 300 K, utilizando a equação [7], puderam ser estimadas (ver Tabela 8). Para o alcance de energia de $\sim 0.1 - 1.5 \times 10^3$ MeV/u, as meias vidas foram estimadas utilizando a metodologia de Andrade *et al.* (2013). No MI os valores de tempo de meia vida foram de 1.1×10^4 anos (300 K) e 1.6×10^3 anos (14 K). No SS esses valores foram de 1.2×10^3 anos (300 K) e 2.8×10^3 anos (14 K). Outros valores de meia vida por meio dessa mesma metodologia também foram estimados, mas, com diferente intervalo de energia e composição dos raios cósmicos.

Com intuito de comparação, calculamos a meia vida do cristal de α -glycina (τ^*), exposta aos íons pesados na faixa de energia de ~ 0.1 -10MeV envolvendo a equação [10] pela metodologia de Pilling *et al.* (2010a; 2010b)

$$\tau^* = \frac{\ln(2)}{\phi \cdot \sigma_d}, \quad [10]$$

onde ϕ é o fluxo de íons pesados em íons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, estimado por Pilling *et al.* (2010a; 2010b) e σ_d é a seção de choque de dissociação em cm^2 determinada neste trabalho para o MI e SS. Como discutido por Pilling *et al.* (2010a; 2010b), uma estimativa para o fluxo de íons pesados ($12 \leq Z \leq 29$) com energia entre 0.1–10 MeV/u no MI é de 5×10^{-2} íons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Na órbita da Terra, o fluxo dos íons pesados (incluindo os componentes pesados e as partículas energéticas solares) na mesma faixa de energia é estimado em torno de 2×10^{-2} íons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ (PILLING *et al.* 2010a; 2010b). Por meio desta metodologia, como consequência da seção de choque de dissociação da amostra mais fria ser maior, a meia vida da glicina a 300 K foi maior que a 14 K nos dois ambientes. Tal dependência da estabilidade com a temperatura foi também verificada por Gerakines *et al.* (2012). Os resultados obtidos por meio da metodologia de Pilling *et al.* (2010a; 2010b), envolvendo a seção de choque da glicina sob ação apenas dos íons de Ni^{11+} a 46 MeV, estimada nesse trabalho, sugerem que regiões mais quentes no MI ou SS poderiam ser melhor alvo para encontrar glicina nos ambientes espaciais do que nas regiões mais frias. Mas, as meias vidas da glicina estimadas pela metodologia de Andrade *et al.* (2013), envolvendo outras variáveis, como o fluxo e a seção de choque referente a cada íon constituinte dos raios cósmicos em função da energia, mostraram que sob a ação de todos os íons a glicina sobrevive por mais tempo em ambientes quentes do MI. No SS a molécula pode ser melhor encontrada nas regiões mais frias sob o bombardeamento de todos os íons e em regiões mais quentes sob a ação apenas dos íons pesados, sem a interação dos íons de H e de He.

Tabela 8 – Meias vidas τ (em anos) da molécula da glicina no MI e SS, a 14 e 300 K exposta à irradiação dos raios cósmicos. Para comparação as meias vidas determinadas anteriormente por meio da metodologia de Pilling *et al.* 2010a; 2010 b, nomeadas de τ^* , são também apresentadas. Por fim, um fator da relação τ/τ^* foi calculado para correção das meias vidas estimadas pela metodologia de Pilling *et al.* 2010a; 2010 b.

	MI (nuvens densas)		SS	
	14K	300K	14K	300K
τ	1.6×10^3	1.1×10^4	2.8×10^3	1.2×10^3
τ'	1.8×10^3	2.7×10^4	2.8×10^3	1.2×10^3
τ_{HCR}	$\sim 1.6 \times 10^3$	2.6×10^4	2.9×10^5	3.8×10^6
τ'_{HCR}	1.8×10^3	3.7×10^4	2.9×10^5	3.8×10^6
τ/τ_{HCR}	~ 1.0	0.42	9.6×10^{-3}	3.2×10^{-4}
τ^*	$> 1 \times 10^5$	$> 3 \times 10^6$	4×10^5	8×10^6
τ_{HCR}/τ^*	0.02	0.01	0.7	0.5
τ/τ^*	0.02	0.004	0.007	0.0002

τ : Meia vida da glicina devido à interação de todos os íons ($12 \leq Z \leq 29$, H, He, C e O) no intervalo de energia de ~ 0.1 – 1.5×10^3 MeV/u. τ' : Meia vida da glicina devido à interação de todos os íons ($12 \leq Z \leq 29$, H, He, C e O) no intervalo de energia de ~ 0.1 –10 MeV/u. τ_{HCR} : Meia vida da glicina devido à interação dos íons pesados ($12 \leq Z \leq 29$) no intervalo de energia de ~ 0.1 – 1.5×10^3 MeV/u. τ'_{HCR} : Meia vida da glicina devido à interação dos íons pesados ($12 \leq Z \leq 29$) no intervalo de energia de ~ 0.1 –10 MeV/u. τ^* : Meia vida da glicina estimada por meio da metodologia de Pilling *et al.* (2010a; 2010b), envolvendo a ação dos íons pesados ($12 \leq Z \leq 29$) no intervalo de energia de 0.1–10 MeV/u.

Apresentamos na Tabela 9, para efeito de comparação, valores de meia vida da molécula de α -glicina no MI (nuvens densas), sob ação de apenas um agente ionizante, estimada por outros autores que não consideraram a relação da taxa de dissociação da molécula com a energia.

Tabela 9 – Meias vidas τ (em anos) da molécula da glicina no MI (nuvens densas) sob a ação de apenas um agente ionizante, estimadas por outros autores, para efeito de comparação com as meias vidas obtidas nesse trabalho.

Agente Ionizante	Amostra	τ (nuvens densas)	Ref.
Lâmpada UV (10 eV)	α -glicina carregada negativamente (300K)	2.4×10^6	[1]
Raio-X Moles (150 eV)	α -glicina (300K)	1.8×10^2	[2]
Próton (0.8 MeV)	α -glicina (300K)	7.6×10^6	[3]
$^{58}\text{Ni}^{11+}$ (46 MeV)	α -glicina (14K)	$>3.0 \times 10^6$	[4]
	α -glicina (300K)	$>1.5 \times 10^6$	[4]

[1] Ferreira-Rodrigues *et al.* (2011); [2] Pilling *et al.* (2011b); [3] Gerakines *et al.* (2012); [4] Deste trabalho.

Por meio dos valores de meia vida apresentados na Tabela 9 podemos concluir que se levarmos em consideração a dissociação da α -glicina sob a ação de apenas um agente ionizante, os valores de meia vida aumentam. Exceção ocorre perante o bombardeamento da α -glicina (300K) por raio-x moles devido à alta seção de choque de dissociação da molécula nessa faixa de energia (Pilling *et al.*, 2011b).

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho nós apresentamos um estudo experimental sobre a estabilidade do amino ácido glicina na fase sólida (α -glicina cristalina) bombardeado por íons de $^{58}\text{Ni}^{11+}$ com energia de 46 MeV (~ 0.8 MeV/u). As amostras a 14 e 300 K foram expostas até a fluência de 1×10^{13} íons cm^{-2} no acelerador de íons pesados GANIL, na tentativa de simular os efeitos dos raios cósmicos pesados e energéticos em ambientes astrofísicos. As amostras bombardeadas e não bombardeadas foram analisadas *in-situ* utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. As seções de choque de dissociação das moléculas de glicina nas duas temperaturas foram determinadas e as meias vidas destas espécies em diferentes regiões espaciais foram estimadas. Nossos principais resultados e conclusões foram os seguintes:

1) Os valores obtidos empiricamente, considerando a ligação C-N e a ação do íon de Ni^{11+} a 46 MeV, mostraram que a 14 K a seção de choque da glicina é aproximadamente 23 vezes maior que a 300 K. Nós observamos que para qualquer modo de vibração utilizado para quantificar a espécie, as seções de choque de dissociação da glicina são maiores na amostra a 14 K. A ligação C-N foi considerada para determinar a seção de choque de dissociação da glicina porque é o local de rompimento entre os grupos amina e ácido carboxílico, o que descaracteriza a molécula de glicina quando rompida. Além disso, é o modo de vibração em função da fluência com um comportamento bem definido em contraste com as outras ligações moleculares (Pilling *et al.*, 2013).

2) A seção de choque de formação e dissociação de novas espécies produzidas pelo bombardeamento da amostra a 14 K foram também obtidas e são respectivamente: CN^- ($0.14 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$; $< 0.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$), CO ($1.30 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$; $< 0.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$), OCN^- ($0.24 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$; $< 0.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$), CO_2 ($0.98 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$; $< 0.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$) and H_2O ($4.20 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$; $< 1.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$). Na amostra a 300 K estas espécies também podem ter se formado, mas, não foram observadas no espectro, sugerindo que foram dessorvidas. No espectro da glicina irradiada a 14 K e aquecida até 300 K estas espécies também não foram observadas.

3) As meias vidas da glicina no MI foram estimadas pela metodologia de Andrade *et al.* (2010), sendo: 1.1×10^4 anos (para a amostra a 300 K) e 1.6×10^3 anos (14 K). No SS os valores foram 1.2×10^3 anos (300 K) e 2.8×10^3 anos (14 K). Pode-se observar que no MI a amostra estudada em temperatura mais alta tem meia vida maior. Já no SS, em ambientes mais quentes e sob a ação de todos os íons constituintes dos raios cósmicos (incluindo os íons

pesados ($12 \leq Z \leq 29$) e os íons de H, He, O e C), a meia vida da molécula é menor. Isso se deve ao fato de que no MI prevalece o efeito dos íons pesados sobre o conjunto total dos íons constituintes dos raios cósmicos, sendo a taxa de dissociação da glicina maior a 14 do que a 300 K. No SS os efeitos dos íons leves, especificamente do H e do He, oriundos principalmente do sol, tornam-se importantes sendo mais intensos no interior do SS, na órbita da Terra. Além disso, a seção de choque da glicina referente à ação do H e do He é maior em ambientes mais quentes. Com esses resultados, pode-se concluir que para que a glicina tenha sobrevivido durante a formação do SS sob bombardeamento constante dos raios cósmicos, a molécula deveria encontrar-se protegida como por exemplo no interior de superfícies cometárias ou mesmo de grãos interestelares. Além disso, uma vez que no espaço a amostra tenha uma espessura maior do que a penetração máxima dos íons estimada nesse trabalho (17,53 μm) é possível que as camadas mais profundas de um dado gelo astrofísico contendo a glicina não sejam atingidas pelas partículas ionizantes. Dessa forma a glicina sobreviveria mais tempo do que o estimado para a molécula em contato direto com o campo de radiação.

4) Comparando as duas distintas metodologias apresentadas junto à contribuição de diferentes raios cósmicos na destruição da glicina em ambientes espaciais análogos (ex: Andrade *et al.* (2013) and Pilling *et al.* (2010a; 2010b)), foi possível encontrar fatores capazes de corrigir os valores das meias vidas encontrados (Tabela 8). Esses fatores, que serão muito úteis em futuras investigações sobre a glicina, mostram que as meias vidas encontradas pela metodologia de Pilling *et al.* (2010a; 2010b), considerando os efeitos dos íons pesados somente na faixa de energia de 0.1-10 MeV/u, são aproximadamente 100-10.000 vezes maior que as encontradas por meio da metodologia de Andrade *et al.* (2013). Com isso, é possível calcular as meias vidas da glicina por meio da metodologia de Pilling *et al.* (2010a; 2010b) e fazer uma correção para obter valores mais precisos.

5) A ligação peptídica (ligação C-N entre o grupo carboxílico de um aminoácido e o grupo amina de outro aminoácido) foi sugerida devido à liberação de água no início do experimento (até a fluência de 1.8×10^{12} íons cm^2), formando o grupo amida. O grupo amida foi certificado pelo aparecimento do pico no infravermelho em torno de 1650 cm^{-1} depois do bombardeamento das moléculas de glicina por raios cósmicos análogos. O mesmo foi também sugerido por Pilling *et al.* (2013) em um experimento similar empregando raios cósmicos leves (prótons a 1MeV) e por Kaiser *et al.* (2013). Kaiser *et al.* (2013) mostrou a formação de polímeros de aminoácidos, especialmente dipeptídeos, em um experimento onde simulou gelos interestelares análogos contendo uma mistura de diferentes gases a 10 K (ex.: dióxido

de carbono, amônia e hidrocarboneto) bombardeado por elétrons energéticos. Os mesmos aminoácidos foram encontrados no meteorito Murchison.

Acredita-se que a α -glicina estaria presente em ambientes espaciais que sofreram alterações aquosas como em cometas, meteoritos e planetesimais, como discutido por Pilling *et al.* (2013). Os resultados desse trabalho sugerem que a molécula de glicina pode ter sobrevivido tempo suficiente durante a formação do sistema solar, para ter contribuído com o início da química pré-biótica em nosso planeta, se protegida do bombardeamento constante dos raios cósmicos por alguma superfície (interior de superfícies cometárias ou de grãos interestelares). Assim, o estudo da estabilidade da glicina nestes ambientes, diante do bombardeamento de íons, contribui para o entendimento sobre a estabilidade desse aminoácido e dá pistas importantes para que seja desvendado o enigma sobre a origem da vida na Terra.

REFERÊNCIAS

ABDOUL-CARIME, H; SANCHE, L. Alteration of Protein Constituents Induced by Low-Energy (<40 eV) Electrons. III. The Aliphatic Amino Acids. **J. Phys. Chem. B.**, Vol. 108, p. 457–464, 2004.

ANDERS, C., URBASSEK, H.M., Impacts into cosmic ice surfaces: A molecular-dynamics study using the Reax force field. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, Vol. 303, p. 200-204

ANDRADE, D. P. P. *et al.* Chemical reactions induced in frozen formic acid by heavy ion cosmic rays. **Mon. Not. R. Astron. Soc.**, Vol. 430, p. 787-796, 2013.

BERNSTEIN, Max P. *et al.* Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. **Nature**. Vol. 416, p. 401-403, 2002.

BOLDYREVA, E. **Crystalline Amino acids: A link between chemistry, materials science and biology**. In: BOEYENS, J. C. A.; OGILVIE, J. F. Models, Mysteries and Magic of molecules. AA Dordrecht: Springer, 2008. cap. 7, p. 167-192.

BOOGERT, A. C. A.; EHRENFREUND, P. **Interstellar Ices**. In: WITT A. N.; CLAYTON, G. C.; DRAINE, B. T. (eds). Astrophysics of Dust. San Francisco, CA: Astronomical Society of the Pacific, 2004. p. 547-572. (ASP Conference Series, Vol. 309). Doi: arXiv:astro-ph/0311163v2 10 Apr 2004.

CHYBA, Christopher F. *et al.* Cometary Delivery of Organic Molecules to the Early Earth. **Science**, vol. 249, p. 366-373, 1990.

CHYBA, C., SAGAN, C. Endogenous production, exogenous delivery, and impactshock synthesis of organic molecules: An inventory for the origins of life. **Nature**, Vol. 355, 125–132, 1992.

CRONIN, J. R.; PIZZARELLO, S. Amino acids in meteorites. **Adv. Space Res.** Vol. 3, n. 9, p. 5-18, 1983.

CRONIN, J. R.; PIZZARELLO, S.; CRUIKSHANK, D. P. **Organic matter in carbonaceous chondrites, planetary satellites, asteroides and comets.** In: Meteorites & The Early Solar System (A89-27476 10-91). University of Arizona Press: Tucson, p.819-857, 1988.

DE BARROS, A. L. F. *et al.* Radiolysis of frozen methanol by heavy cosmic ray and energetic solar particle analogs. **MNRAS**, Vol. 418, p. 1363-1374, 2011.

DUARTE, Eduardo Seperuelo. **Estudo por espectrometria de infravermelho dos efeitos da irradiação de gelos astrofísicos por íons pesados e rápidos.** Tese de doutorado. PUC, Rio de Janeiro, 2009.

DRURY, Luke O'C; MEYER, Jean-Paul; ELLISON, Donald C. Interpreting the Cosmic Ray Composition. **Astrophysics**, 9905008, 2000.

EHRENFREUND, P.; CHAMLEY, Steven B. Organics molecules in the interstellar medium, comets and meteorites: A voyage from dark clouds to the early earth. **A&A**, Vol. 38, p. 427-83, 2000.

ELSILA, Jamie E.; GLAVIN, Daniel P; DWORKIN, Jason P. Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. **Meteoritics & Planetary Science**, Vol. 44, n. 9, p. 1323–1330, 2009.

FABIAN, L.; KALMÁN, A. Isostructurality in one and two dimensions: isostructurality of polymorphs. **Acta Crystallographica Section B**, Vol. 60, p. 547-558, 2004.

FERREIRA-RODRIGUES, A.,M., Homemet al. Photostability of amino acids to Lyman- α radiation: Glycine. **International Journal of Mass Spectrometry**, Vol. 306, p. 77–81, 2011.

FRASER, Helen J; MCCOUSTRA, Martin R S; WILLIAMS, David A. The molecular universe. **A&G**, Vol. 43, 2.10- 2.18, 2002.

GERAKINES, P. A. *et al.* The infrared band strengths of H₂O, CO and CO₂ in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures. **A&A**, Vol. 296, p. 810-818, 1995.

GERAKINES, P. A. *et al.* In situ measurements of the radiation stability of amino acids at 15–140 K. **Icarus**, Vol. 220, p. 647–659, 2012.

GLAVIN, D.P.; DWORKIN, J. P. Enrichment of the amino acid L-isovaline by aqueous alteration on CI and CM meteorite parent bodies. **PNAS**, Vol. 106, p. 5487–5492, 2009.

GLAVIN, D.P. *et al.* The effects of parent body processes on amino acids in carbonaceous chondrites. **Meteoritics & Planetary Science**, Vol. 45, n. p. 12, p. 1948–1972, 2011.

GUAN, Y.,Y., *et al.* Uvolution: Compared photochemistry of prebiotic organic compounds in low Earth orbit and in the Laboratory. **Planetary and Space Science**, Vol. 58, p. 1327-1346 , 2010.

HOLTON, Philip D. *et al.* A combined experimental and theoretical study on the formation of the amino acid glycine (NH₂CH₂COOH) and its isomer (CH₃NHCOOH) in extraterrestrial ices. **The Astrophysical Journal**, Vol. 626, p. 940–952, 2005.

HUDSON, R. L.; MOORE, M. H. Laboratory Studies of the Formation of Methanol and Other Organic Molecules by Water + Carbon Monoxide Radiolysis: Relevance to Comets, Icy Satellites, and Interstellar Ices. **Icarus**, Vol. 140, 451–461, 1999.

KAISER, R. I. *et al.* On the formation of dipeptides in interstellar model ices. **The Astrophysical Journal**, Vol. 765, p. 111-119, 2013.

KOBAYASHI, K. *et al.* Formation of amino acid precursors with large molecular weight in dense clouds and their relevance to origins of bio-homochirality. **Proc. IAU Symp.** n. 251, 2008.

KUAN, Yi-Jehng *et al.* Interstellar glycine. **The Astrophysical Journal**, Vol. 593, p. 848–867, 2003.

LARKIN, Peter J. **IR and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation**. USA: **Elsevier**, 2011.

LIU, Z. *et al.* Crystallization of metastable β glycine from gas phase via the sublimation of α or γ form in vacuum. **Biophysical Chemistry**, Vol. 132, p. 18-22, 2008.

MUÑOZ, Caro *et al.* Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. **Nature**, Vol. 416, p. 403-406, 2002.

MURSULA, Kalevi; USOSKIN, Ilya. Heliospheric Physics and Cosmic Rays. **Lecture notes**, 2003. Disponível em: http://cc.oulu.fi/~usoskin/Lect_2003.pdf. Acesso em: 27/08/12.

ORÓ, J. Comets and formation of biochemical compounds on primitive Earth. **Nature**, n. 190, p. 389–390, 1961.

PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. 4 ed. EUA: Cengage Learning, 2010.

PEETERS, Z. *et al.* The Astrobiology of Nucleobases. **The Astrophysical Journal**. Vol. 593, p. L129-L132, 2003.

PILLING, S. **Fotoionização e fotodissociação de alcoóis em regiões de formação estelar**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

PILLING, S. *et al.* Radiolysis of ammonia-containing ices by energetic, heavy, and highly charged ions inside dense astrophysical environments. **Astronomy & Astrophysics**, Vol. 509, n. A87, 2010a.

PILLING, S. *et al.* DNA Nucleobase Synthesis at Titan Atmosphere Analog by Soft X-rays. **J. Phys. Chem. A**, Vol. 113, p. 11161–11166, 2009.

PILLING, S. *et al.* Radiolysis of H₂O:CO₂ ices by heavy energetic cosmic ray analogs. **A&A**, 523A, p. 77-90, 2010b.

PILLING, S. *et al.* Radiolysis of astrophysical ice analogs by energetic ions: the effect of projectile mass and ice temperature. **Phys. Chem. Chem. Phys**, 13(35), p. 15755–15765, 2011.

PILLING, S. *et al.* Preferential pathway for glycine formation via carboxylic acids in star-forming regions. **Astrobiology**, Vol. 11, p. 883, 2011a.

PILLING, S. *et al.* Photostability of gas- and solid-phase biomolecules within dense molecular clouds due to soft X-rays. **Monthly Notes Royal Astron. Soc.**, Vol. 411, p. 2214–2222, 2011b.

PILLING, S. *et al.* The influence of crystallinity degree on the glycine decomposition induced by 1 MeV proton bombardment in space analog conditions. **Astrobiology**, Vol. 13, p. 79-91, 2013.

SEPERUELO, E. Duarte *et al.* Heavy ion irradiation of condensed CO₂: sputtering and molecule formation. **Astronomy & Astrophysics**, Vol. 502, p. 599–603, 2009.

SEPERUELO, E. Duarte. **Estudo por espectrometria de infravermelho dos efeitos da irradiação de gelos astrofísicos por íons pesados e rápidos**. Tese de Doutorado. PUC – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2009.

SHEN *et al.* 2004. Cosmic ray induced explosive chemical desorption in dense clouds. **A&A**, Vol. 415, p. 203–215, 2004.

SILVA, M. R. da. **Modulação heliosférica ou interplanetária de raios cósmicos e Interação dos raios cósmicos com o campo magnético e a atmosfera terrestres**. Exame de Qualificação de Doutorado. Instituto de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2006.

SIMPSON, J. A. Elemental and isotopic Composition of the galactic cosmic rays. **Annual Reviews**, Vol. 33, p. 323 – 381, 1983.

TEN KATE, I.L. *et al.* **Amino acid photostability on the martian surface.** Meteorit. Planet. Sci. 40:1185–1193, 2005.

WEBBER, W. R.; YUSHAK, S. M. 1983. A measurement of the energy spectra and relative abundance of the cosmic-ray H and He isotopes over A broad energy range. **The Astrophysical Journal**, Vol. 275, p. 391-404, 1983.

WEBBER, A. L; PIZZARELLO, S. The peptide-catalyzed stereospecific synthesis of tetroses: A possible model for prebiotic molecular evolution. **PNAS**, Vol. 103, n. 34, 12713 - 12717, 2006.

WIEDENBECK, M. E.; GREINER D. E. A cosmic-ray age based on the abundance of ^{10}Be . **The Astrophysical Journal**, Vol. 239, p. L139- L142, 1980.

WINNERWISSER, G; KRAMER, C. Spectroscopy between the stars. **Space Science Reviews**, Vol. 90, p. 181–202, 1999.

ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK, U. **The Stopping and Range of Ions in Solids.** New York: Permagon, 1985.

APÊNDICE

Tabela A1 - Abundância normalizada no MI e no SS, constante de normalização (C_z) e A_2 de vários constituintes dos raios cósmicos galáticos em relação à abundância do H.

Z	Element	Abundância normalizada a 10^6 átomos de H (MI)	Abundância normalizada a 3×10^8 átomos de H (SS)	C_z (MI)	A_2 (SS)
1	H	10^6	3.00×10^8	9.42×10^4	46
2	He	$10^{4.8}$	6.00×10^7	6.30×10^4	9.2
4	C	$10^{3.4}$	7.54×10^4	236.6	1.16×10^{-2}
6	O	$10^{3.5}$	1.90×10^5	297.9	2.91×10^{-2}
12	Mg	$10^{2.8}$	1.19×10^4	59.4	1.82×10^{-3}
13	Al	$10^{1.7}$	9.50×10^2	4.7	1.46×10^{-4}
14	Si	$10^{2.8}$	1.19×10^4	59.4	1.82×10^{-3}
15	P	$10^{0.7}$	9.50×10	0.4	1.45×10^{-5}
16	S	$10^{1.9}$	4.75×10^3	7.5	7.30×10^{-4}
17	Cl	$10^{1.0}$	1.19×10^2	0.9	1.82×10^{-5}
18	Ar	$10^{1.1}$	9.48×10^2	1.2	1.45×10^{-4}
19	K	$10^{1.0}$	1.19×10^2	0.9	1.82×10^{-5}
20	Ca	$10^{1.6}$	6.00×10^2	3.8	9.20×10^{-5}
21	Sc	$10^{1.0}$	1.19×10^2	0.9	1.82×10^{-5}
22	Ti	$10^{1.0}$	1.19×10^2	0.9	1.82×10^{-5}
23	V	$10^{1.0}$	1.19×10^2	0.9	1.82×10^{-5}
24	Cr	$10^{1.0}$	1.19×10^2	0.9	1.82×10^{-5}
25	Mn	$10^{1.0}$	1.19×10^2	0.9	1.82×10^{-5}
26	Fe	$10^{2.8}$	9.48×10^3	59.4	1.45×10^{-3}
27	Co	$10^{0.08}$	2.38×10^1	0.11	3.65×10^{-6}
28	Ni	$10^{1.5}$	5.98×10^2	3.0	9.16×10^{-5}
29	Cu	$10^{-0.33}$	5,98	0.044	9.17×10^{-7}