

**Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC
Programa de Pós-Graduação em Física**

**Dissertação de Mestrado
ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DE AGREGADOS
IÔNICOS NA DESSORÇÃO DE GELO DE ÁGUA**

Marcelo Girardi Schappo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, como parte dos requisitos para obtenção do título de *Mestre em Física*.

Orientador: Prof. Dr. Lucio Sartori Farenzena

**Florianópolis, Santa Catarina
2011**

FICHA CATALOGRÁFICA

FOLHA DE APROVAÇÃO DA BANCA

À minha família
Aos meus alunos

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço minha família por toda a estrutura e suporte que me proporcionaram por toda a minha vida e que continuam a proporcionar. Além disso, meu irmão Maurício, físico, pelas discussões físicas e não físicas.

Ao Prof. Dr. Lucio Sartori Farenzena, meu orientador durante o mestrado, pela convivência, pelos ensinamentos, e por toda atenção dispensada nos momentos necessários.

Aos membros da banca examinadora, por dedicarem seu tempo a analisarem e fornecerem seus valiosos comentários sobre esta dissertação.

À Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, pelas estruturas patrimonial e humana, professores e servidores, de suma importância na minha formação de graduação e pós-graduação. Em especial, ao professor Cid e ao servidor Antonio.

Ao departamento de física da PUC-Rio, em especial aos membros ligados ao Laboratório do Acelerador *Van de Graaff* pelo suporte na pesquisa desenvolvida nesta dissertação: professor Enio e professora Cássia.

A todos os meus professores, desde a pré-escola até a pós-graduação, pela formação que me proporcionaram. Em especial ao professor Norberto, de física no ensino médio.

À direção e coordenação dos colégios Tendência e Solução, pelas trocas de horários e substituições nos momentos em que estive ausente para me dedicar aos estudos de pós-graduação.

Aos meus amigos e amigas, todos muito queridos por mim, pela convivência, pelas risadas, pelo apoio e por estarem sempre ao meu lado.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Em sistemas planetários pelo universo, quanto mais distante o planeta e seus satélites naturais estiverem da estrela central, mais baixas serão suas temperaturas médias, exceto quando outros fatores contribuírem para o aumento dessa temperatura, como, por exemplo, efeitos de atmosfera. Essas temperaturas podem ser tão baixas que chegam a fazer com que espécies químicas presentes nas suas superfícies congelem, formando os chamados *gelos astrofísicos*. Exemplos dessas substâncias são água (H_2O), amônia (NH_3), metano (CH_4), etc. Neste trabalho, restringiremos os gelos de água.

Outro componente presente no espaço sideral é radiação: desde ondas eletromagnéticas de diversos comprimentos até partículas energéticas provenientes de raios cósmicos ou ventos estelares. Quando a radiação encontra os gelos formados nos planetas e satélites naturais uma série de fenômenos físicos e químicos podem ser desencadeados, e um deles será foco do nosso trabalho: a *dessorção iônica*, que é a ejeção de material ionizado (átomos, moléculas e aglomerados moleculares) a partir da superfície de gelo induzida pelas colisões com partículas energéticas.

O material dessorvido da superfície do gelo é analisado por um *espectrômetro de massa por tempo-de-voe*, onde a diferença de tempo entre dois eventos será utilizada para medir a massa do íon ejetado.

Mostramos que ainda não existe um mecanismo único para descrever o fenômeno da dessorção, apesar de vários modelos propostos conseguirem justificar determinados grupos de experimentos, envolvendo tanto radiações quanto substratos diferentes. Em termos de resultados, analisamos o padrão do espectro gerado no experimento, e percebemos que ele pode ser ajustado por funções matemáticas que podem ser indicativos do mecanismo que leva à dessorção. Além disso, a quantidade de material ejetado depende da espessura da camada de gelo e também da temperatura que a amostra está submetida.

Nossa contribuição, portanto, é tentar avançar os estudos sobre como ocorre a interação entre a radiação e amostras de gelo. Neste trabalho, usamos projéteis de nitrogênio ionizado, N^{2+} , N^{3+} , N^{4+} , N^{5+} , N^{6+} , e fragmentos resultantes da fissão nuclear do califórnio, que é, tipicamente, bário, Ba^{137} .

Palavras-chave: dessorção, gelos astrofísicos, água, espectrometria de massa, tempo-de-voe.

ABSTRACT

In planetary systems through the universe, as far as the planet and its natural satellites are from the central star, the lower are its average temperatures, except when other factors contributes for the temperature increase, like atmosphere effects. These temperatures can be so low that ice can be formed with a lot of different chemical species, the so called *astrophysical ices*. Examples of such kind of substances are water (H_2O), ammonia (NH_3), methane (CH_4), among others. In this work, we will address ices formed by water.

Another component in sidereal space is radiation composed by electromagnetic waves in a broad wavelength range and energetic particles from cosmic rays to stellar winds. When radiation collides with ices, several physical and chemical phenomena can take place, and one of them is *ion desorption*: ejection of ion materials (atoms, molecules and clusters molecules) from the ice surface induced for collisions with energetic particles.

The desorbed material from the ice surface is analyzed with *time-of-flight mass spectrometry*, where the time difference between two events is used to measure the mass of ejected ion species.

We show that there is not a unique mechanism to describe the desorption phenomena, in spite of this the models are successfully used to describe restricted set of experimental data. In this work we analyzed the size distributions in the mass spectra and realized that they can be fit by different mathematical functions that can indicate the mechanisms inducing the desorption in the surfaces. Furthermore, the amount of ejected material depends of the ice layer thickness and sample temperature.

Our contribution, however, is increase studies about interaction processes between radiation and ice samples. In this work, we use nitrogen ions (N^{2+} , N^{3+} , N^{4+} , N^{5+} and N^{6+}) and fission fragments of californium (typically barium Ba^{137}) as projectiles in order to analyze the water ice targets.

Key-words: desorption, astrophysical ices, water, mass spectrometry, time-of-flight.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1: Relações entre gás, plasma, superfícies, e suas interações;
- Figura 2.2: Valores de rendimento de dessorção para diversos projéteis e energias [8];
- Figura 2.3: Poder de freamento do Bário em água;
- Figura 2.4: Poder de freamento do Hidrogênio em água;
- Figura 2.5: Poder de freamento do Hélio em água;
- Figura 2.6: Poder de freamento do Carbono em água;
- Figura 2.7: Poder de freamento do Nitrogênio em água;
- Figura 2.8: Comparação entre valores de poder de freamento eletrônico;
- Figura 2.9: Esquema simplificado de *infra-track* e *ultra-track*;
- Figura 2.10: Esquema do modelo da cascata de colisões;
- Figura 2.11: Esquema das ligações no modelo mecânico de impacto;
- Figura 2.12: Esquema que diferencia o modelo da ativação térmica (a) e da explosão térmica (b);
- Figura 2.13: Resultado de cálculos com dinâmica molecular para o modelo da explosão térmica;
- Figura 2.14: Medida da distribuição radial de velocidades do íon CH_3^+ , dessorvidos após colisão de íon ^{127}I com aproximadamente 70,0MeV em substrato de insulina, para dois ângulos de incidência distintos;
- Figura 2.15: Figura representando o modelo das ondas de choque para dessorção;
- Figura 2.16: Figura representativa do modelo do pulso de pressão para a dessorção;
- Figura 2.17: Cálculos teóricos e medidas experimentais para distribuição radial das velocidades dos fragmentos dessorvidos do substrato de insulina após bombardeados com íons de MeV;
- Figura 2.18: Exemplos de estruturas moleculares para alguns aglomerados [5];
- Figura 2.19: Exemplo de espectro experimental obtido, mostrando a quantidade de moléculas de água que podem formar os aglomerados detectados;
- Figura 2.20: Proposta de estrutura para o aglomerado $(\text{NH}_3)_{16}\text{NH}_4^+$;
- Figura 2.21: Proposta de estrutura para o aglomerado $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}_3\text{O}^+$;
- Figura 3.1: Esquema experimental utilizado para espectrometria de massa por tempo-de-voos;
- Figura 3.2: Esquema de cálculo do tempo-de-voos;

Figura 3.3: Esquema de tempo-de-voos para o íon primário entre o alvo e o detector monitor;

Figura 3.4: Informação gerada no experimento. Como exemplo, este espectro de íons positivos foi gerado na interação de um feixe de N^{2+} (1,2MeV) com gelo de H_2O à temperatura de 40K;

Figura 3.5: Espectro de massa de íons positivos. Calibração a partir dos picos escritos em vermelho. Os picos em azul formam a série de aglomerados da água;

Figura 3.6: Ampliação do espectro apresentado na figura 3.4, mostrando um pico experimental;

Figura 3.7: Espectro de monitoramento dos íons primários. Feixe de N^{2+} de 1,2MeV após atravessar uma determinada camada de gelo de água e a placa metálica do alvo;

Figura 3.8: Esquema para cálculo da espessura da camada de gelo. À esquerda, não há gelo formado sobre o alvo. À direita temos a situação de gelo formado cuja espessura queremos determinar;

Figura 3.9: Valores calculados de variações no tempo-de-voos dos íons primários para diversos valores de distância percorrida dentro do gelo;

Figura 3.10: Comparação dos espectros dos íons primários para espessuras de gelo diferentes;

Figura 3.11: Espectro primário para os fragmentos de fissão do califórnio-252;

Figura 3.12: Ampliação do espectro da figura 3.11;

Figura 3.13: Diferença insignificante no espectro primário do FFCf para espessuras diferentes;

Figura 3.14: Definições para o cálculo do desvio angular dos íons primários;

Figura 3.15: Distribuição angular de N com 1,2MeV;

Figura 3.16: Distribuição angular de N com 1,7MeV;

Figura 3.17: Distribuição angular dos fragmentos de fissão do califórnio-252;

Figura 3.18: Fatores de correção em função da espessura da camada de gelo;

Figura 4.1: Rendimento de Dessorção Relativo em função do tamanho dos aglomerados positivamente carregados. Obtido com bombardeio de He^+ (1,0MeV) em gelo de água;

Figura 4.2: Rendimento de Dessorção Relativo em função do tamanho dos aglomerados positivamente carregados. Obtido com bombardeio de C^+ (300,0KeV) em gelo de água;

Figura 4.3: Rendimento de Dessorção Relativo em função do tamanho dos aglomerados positivamente carregados. Obtido com bombardeio de N^{2+} (1,7MeV) em gelo de água;

Figura 4.4: Rendimento de Dessorção em função do tamanho dos aglomerados positivamente carregados. Obtido com bombardeio de fragmentos de fissão do califórnio em gelo de água;

Figura 4.5: Ajustes de funções ao experimento de He^+ em gelo de água;

Figura 4.6: Ajustes de funções ao experimento de C^+ em gelo de água;

Figura 4.7: Ajustes de funções ao experimento de N^{2+} em gelo de água;

Figura 4.8: Ajustes de funções ao experimento de FFCf em gelo de água;

Figura 4.9: Ajustes de funções ao experimento de N^{2+} em gelo de água, com contagens acumuladas ao longo de algumas horas;

Figura 4.10: Evolução do rendimento de dessorção à medida que a espessura do gelo de água aumenta. Íon primário de N^{2+} (1,2MeV) e temperatura de 125K;

Figura 4.11: Evolução do rendimento de dessorção à medida que a espessura do gelo de água aumenta. Íon primário de N^{2+} (1,7MeV) e temperatura de 120K;

Figura 4.12: Diagrama de fases para o gelo de água [43];

Figura 4.13: Espectros de íons positivamente carregados para N^{2+} (1,7MeV) em gelo de água a 120K para diversas espessuras da camada de gelo sobre o alvo;

Figura 4.14: Evolução do rendimento de dessorção dos aglomerados positivos à medida que a espessura do gelo de água aumenta. Íons primários FFCf e temperatura de 120K;

Figura 4.15: Evolução do rendimento de dessorção dos aglomerados positivos à medida que a espessura do gelo de água aumenta. Gráfico para pequenas espessuras;

Figura 4.16: Evolução do rendimento de dessorção dos aglomerados negativos à medida que a espessura do gelo de água aumenta. Íons primários FFCf e temperatura de 120K;

Figura 4.17: Espectros de íons positivamente carregados para FFCf em gelo de água a 120K para diversas espessuras da camada de gelo sobre o alvo;

Figura 4.18: Espectro de aglomerados positivamente carregados para diversos estados de carga dos íons primários de nitrogênio a 1,7MeV sobre gelo de água a 80K;

Figura 4.19: Ajustes das funções lognormal nos espectros da figura 4.16;

Figura 4.20: Poder de freamento eletrônico em função do estado de carga dos íons primários. Interação de N^{p+} com substrato de fluoreto de lítio;

Figura 4.21: Ajuste do rendimento de dessorção das 4 primeiras estruturas positivamente ionizadas, desorvidas de fluoreto de lítio, em função do estado de carga dos íons primários de nitrogênio;

Figura A.1: Fotografia da câmara experimental, montada na PUC-Rio;

Figura D.1: Esquema de construção da fonte de califórnio utilizada, fornecido pelo fabricante;

Figura D.2: Distribuição bimodal para fragmentação do califórnio-252.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Ocorrências de gelos astrofísicos no sistema solar;

Tabela 2.1: Exemplos de valores de *infra-track* e *ultra-track*;

Tabela 2.2: Tempos característicos no fenômeno da desorção;

Tabela 2.3: Exemplos de séries de aglomerados detectadas experimentalmente. Na primeira e segunda colunas temos, respectivamente, o material do substrato e sua fórmula molecular. Nas seguintes, aparecem, respectivamente, o tipo de íon primário, as séries de aglomerados observadas, os valores máximos aproximados dos “n” e “m” das séries, e a referência;

Tabela 3.1: Tabela de cálculos para determinação da espessura da camada de gelo;

Tabela 4.1: Parâmetros de ajustes das funções para íon de He^+ ;

Tabela 4.2: Parâmetros de ajustes das funções para íon de C^+ ;

Tabela 4.3: Parâmetros de ajustes das funções para íon de N^{2+} ;

Tabela 4.4: Parâmetros de ajustes das funções para íons de FFCf;

Tabela 4.5: Parâmetros de ajustes das funções para íon de N^{2+} , com contagens acumuladas ao longo de algumas horas;

Tabela 4.6: Valores de n correspondentes aos picos das funções lognormal ajustadas.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CasP – Code Convolute Approximation for Swift Particle;
SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter;
FF²⁵²Cf ou FFCf – Fragmentos de fissão nuclear do califórnio-252;
ToF – Tempo-de-voo (*time of flight*);
PUC-RIO – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro;
SIMS – Secondary Ion Mass Spectrometry;
PDMS – Plasma Desorption Mass Spectrometry;
CFD – *Constant Fraction Discriminator*;
TDC – *Time to Digital Converter*.

LISTA DE SÍMBOLOS

- Y – Rendimento de desorção (desorption yield);
 S – Poder de freamento (stopping power);
 S_n – Poder de freamento nuclear (nuclear stopping power);
 S_e – Poder de freamento eletrônico (electronic stopping power);
 r_i – Raio do *infra-track*;
 r_u – Raio do *ultra-track*;
 E_0 – Energia do íon primário;
 M – Massa do íon primário;
 μ – Densidade do material do substrato;
 v – Velocidade do íon primário;
 ρ – Densidade de energia transferida do íon primário para o substrato;
 A_u – Área da superfície do substrato correspondente à região de ultra-track;
 A – Número real arbitrário para combinação linear;
 B – Número real arbitrário para combinação linear;
 R_c – Profundidade do impacto dos íons primários no material;
 R_s – Distância de influência da onda de choque gerada no impacto primário;
 ΔE_i – Perda de energia inicial do íon primário no alvo;
 r_0 – Raio do volume correspondente a perda de energia inicial do íon primário no alvo;
 U_0 – Energia de ligação da molécula à superfície do substrato;
 n – Número arbitrário que indica o tamanho dos aglomerados. Geralmente é um número inteiro, mas pode ser generalizado para um número real quando necessário;
 V_a – Potencial elétrico no alvo;
 V_g – Potencial elétrico na grade experimental de número 1;
 V_s – Potencial elétrico na grade experimental de número 2;
 U – Diferença de potencial entre o alvo e a grade 1, no esquema do tempo-de-voo;
 x – Distância entre o alvo e a grade 1;
 y – Distância entre a grade 1 e o detector *stop*;
 t_1 – Tempo para o íon percorrer a região 1, no esquema do tempo-de-voo;
 t_2 – Tempo para o íon percorrer a região 2;
 ToF – Tempo de voo medido experimentalmente;
 v_0 – Velocidade com que o íon é ejetado do material;
 v_1 – Velocidade com que o íon passa pela grade 1;
 v_2 – Velocidade de chegada do íon ao detector *stop*;
 m – Massa do íon;

q – Carga elétrica do íon;
 τ – Trabalho de força;
 K – Energia cinética do íon secundário no final da região 1;
 α – Aceleração do íon secundário na região 1;
 E_f – Energia final do íon primário, ao sair do alvo;
 L – Distância entre o alvo e o detector monitor;
 v_f – Velocidade final do íon primário, ao sair do alvo;
 k_1 – Constante matemática;
 Ch – Canal experimental, informação gerada no *software* de aquisição de dados;
 k_2 – Constante matemática;
 k_3 – Constante matemática;
 k_A – Constante matemática;
 k_B – Constante matemática;
 e_a – Espessura da placa metálica do alvo;
 e_g – Espessura da camada de gelo;
 E_i – Energia do íon primário entre o gelo e o alvo;
 E_f' – Energia final do íon primário quando houver gelo sobre o alvo;
 t_0 – Tempo de voo do íon primário sem gelo no alvo;
 t_e – Tempo de voo do íon primário com gelo no alvo;
 ΔE_g – Perda de energia no gelo;
 ΔE_a – Perda de energia no alvo;
 d_g – Distância percorrida pelo íon primário dentro do gelo;
 d_a – Distância percorrida pelo íon primário dentro da placa do alvo;
 ΔToF – Diferença no tempo-de-voo do íon primário com e sem gelo sobre o alvo;
 Δm – Incerteza associada à medida da massa;
 h – Diâmetro do disco de sensibilidade do detector *monitor*;
 X – Ângulo de saída do íon primário após o alvo, em relação ao feixe incidente;
 I_d – Número de íons primários detectados no *monitor*;
 I_t – Número total de íons primários incidentes no experimento;
 r_d – Taxa de detecção dos íons primários;
 f_c – Fator de correção, taxa de íons primários não detectados no *monitor*;
 a – Número real. Parâmetro matemático de função;
 b – Número real. Parâmetro matemático de função;
 c – Número real. Parâmetro matemático de função;
 d – Número real. Parâmetro matemático de função;
 f – Número real. Parâmetro matemático de função;

R^2 – Coeficiente de determinação, relacionado à qualidade do ajuste de uma função;
 F_e – Fluxo de equilíbrio entre a transição de vapor de água e gelo cristalino;
 F_c – Fluxo crítico para transição de fase entre gelo cristalino e gelo amorfo ou policristalino;
 T_c – Temperatura de cristalização;
 F – Fluxo de deposição;
 P – Pressão de deposição;
 M_M – Massa molecular;
 K_B – Constante de Boltzmann;
 T – Temperatura;
 p – Estado de carga dos íons primários;
 η – Densidade do gás;
 v_m – Velocidade molecular média;
 N_m – Número de moléculas;
 V – Volume.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	27
Capítulo 2 – O Fenômeno da Dessorção	31
2.1 – Dessorção	31
2.2 – Atenuação energética	35
2.3 – Sequência de eventos	40
2.4 – Mecanismos de dessorção	44
2.4.1 – Modelo da cascata de colisões	44
2.4.2 – Modelo de impactos	45
2.4.3 – Modelos térmicos	47
2.4.3.1 – Modelo da ativação térmica	47
2.4.3.2 – Modelo da explosão térmica	48
2.4.4 – Modelo das ondas de choque	51
2.4.5 – Modelo do pulso de pressão	52
2.5 – Aglomerados atômicos e moleculares	56
Capítulo 3 – Procedimento Experimental	63
3.1 – Espectrometria de massa por tempo-de-voe	63
3.2 – Amostras sobre o alvo	71
3.3 – Informação gerada pelo experimento e tratamento de dados .	71
3.3.1 – Espectro de massa dos íons secundários	72
3.3.2 – Espectro de monitoramento dos íons primários	76
3.4 – Resolução do espectrômetro de massa por tempo-de-voe	86
3.5 – Possíveis perdas de contagens de eventos	86
3.5.1 – Perda angular de íons secundários	86
3.5.2 – Perda angular de íons primários	87
3.5.3 – Transparência da grade	92
3.5.4 – Eficiência do detector	92
3.5.5 – Geração de múltiplos íons secundários distintos	93
3.5.6 – Geração de múltiplos íons secundários idênticos	93
3.6 – Detecção dos neutros	93
3.7 – Mecanismo de formação dos clusters	94
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	97
4.1 – Análise de comportamento	97
4.2 – Rendimento de dessorção em função da espessura da camada de gelo	108
4.3 – Variação do estado de carga dos íons primários	118
Capítulo 5 – Conclusão	123
Capítulo 6 – Perspectivas	125

Referências	127
Anexo A – Fotografia do arranjo experimental	131
Anexo B – Relação para cálculo da resolução do espectrômetro	133
Anexo C – Relação entre pressão e fluxo de deposição	135
Anexo D – Fonte de califórnio-252	137

Capítulo 1 – Introdução

Muitos dos estudos em física, para serem entendidos de uma maneira completa e satisfatória, precisam de uma visão interdisciplinar, onde diversas áreas de conhecimento vão em busca de objetivos comuns. Os resultados e pesquisas deste trabalho são de interesse da Física Atômica e Molecular, da Física da Matéria Condensada, da Astrofísica, da Química, etc, conforme veremos a seguir.

A maior parte do nosso universo encontra-se a temperaturas muito baixas quando comparadas ao nosso dia-a-dia, chegando a algumas dezenas de Kelvin ou menos. E essas baixas temperaturas podem ser menores que os pontos de fusão¹ de diversas substâncias presentes pelo cosmos, como a água (H₂O), nitrogênio (N₂), oxigênio (O₂), metano (CH₄), amônia (NH₃), etc. Esses gases condensados formam os chamados *gelos astrofísicos* e alguns exemplos de locais onde podemos encontrá-los são cometas, superfícies de planetas e seus satélites naturais [1 – 3].

Em contrapartida, as regiões quentes são grandes emissoras de radiação, que compreende praticamente a totalidade do espectro eletromagnético, em especial citamos radiação ultravioleta e os raios-X, e, ainda, uma série de partículas carregadas com altas energias cujos exemplos mais comuns são os raios cósmicos e os ventos estelares. As radiações presentes pelo espaço, ao encontrarem com os gelos nas regiões frias, interagem de uma maneira ainda não conhecida totalmente, e é um dos objetivos deste trabalho contribuir para o entendimento dessa interação radiação-gelo.

Salientamos que esta interação não é um processo simples, e envolve interesses de várias áreas de conhecimento: a física atômica e molecular em busca dos meios como a perda de energia ocorre no material, quais são os mecanismos envolvidos nessa interação, a física da matéria condensada em busca do que ocorre com o material, suas propriedades, como a superfície está arranjada, como ocorre a degradação da superfície de gelo atingida, a astrofísica na tentativa de usar resultados provenientes de experimentos aqui na Terra e entender como esse processo se deflagra nas superfícies de cometas, satélites e planetas com atmosferas rarefeitas. A química com interesses em quebras ou formação de ligações induzidas pela interação das

¹ Vale lembrar que a temperatura do ponto de fusão não depende apenas da temperatura da amostra, mas também da pressão ambiente a que ela se encontra, e esta relação de encontra no diagrama de fases de cada composto ou elemento.

partículas ou das radiações eletromagnéticas com os gelos. Claro que essa divisão é apenas uma ilustração da riqueza do processo que estamos tentando compreender, e neste trabalho iremos discorrer sobre alguns tópicos, análises e resultados, que perpassam pelos interesses de todas essas áreas de conhecimento concomitantemente.

Apresentaremos no capítulo 2 uma discussão acerca do processo físico associado à interação íon-gelo e uma das suas consequências: o fenômeno da dessorção, onde moléculas, átomos, e aglomerados moleculares (*molecular clusters*) são ejetados da superfície do gelo. Buscaremos entender como ocorre a fragmentação da superfície, qual a relação proporcional entre essas partículas ejetadas e quais as suas propriedades. Os aglomerados moleculares ainda possuem um interesse singular dentro do processo, pois são estruturas intermediárias entre moléculas e sólidos [4, 5]. Por exemplo, ao bombardearmos gelo de água com íon de nitrogênio duplamente ionizado (N^{2+} ; 1,7MeV) é possível observar que há ejeção de aglomerados contendo diversas dezenas de moléculas de água juntas. E aí perguntas pertinentes são: esta estrutura é simplesmente um agregado de moléculas ou já apresenta propriedades de sólidos? Como essas moléculas estão arranjadas, em qual estrutura? Quantas moléculas podem se aglomerar juntas? Do que isso depende? Todas essas perguntas ainda não estão satisfatoriamente respondidas e por isso vale a pena apresentá-las, apesar de alguns destes pontos acabarem ficando além do escopo deste trabalho.

No capítulo 3, iremos discutir mais sobre a técnica envolvida no processo de análise dos materiais ejetados da superfície do gelo. Com um espectrômetro de massa por tempo-de-voe acoplado ao sistema de bombardeio do gelo por um feixe de íons, conseguimos identificar os agregados moleculares ionizados que sofreram dessorção através da sua razão massa/carga [6].

No capítulo 4, os resultados e as discussões das análises realizadas são apresentados. Mostraremos o que acontece com a quantidade relativa de agregados ejetados em função do aumento da espessura da camada de gelo e do estado de carga do projétil.

Nossos experimentos foram desenvolvidos no Laboratório Van-de-Graaff, na PUC-Rio, cujos projéteis usados foram He^+ , C^+ , N^{2+} , N^{3+} , N^{4+} , N^{5+} e N^{6+} . Além de fragmentos de fissão nuclear do elemento ^{252}Cf ,

tipicamente ^{137}Ba , de 70MeV^2 . Para os feixes iônicos, os regimes energéticos analisados vão de centenas de KeV até pouco menos de $2,0\text{MeV}$. Esse regime corresponde tipicamente a composição de raios cósmicos presentes no espaço e à partículas ionizadas que estão presas na magnetosfera de Júpiter e podem interagir com gelos presentes em seus satélites [7, 8].

Também existem estudos envolvendo gelos interagindo não só com radiação particulada, mas fotônica, como o ultravioleta. Os processos descritos aqui também podem aparecer na literatura com o nome de radiólise (*radiolysis*) e fotólise (*photolysis*), quando se tratar de radiação particulada e fóton energético, respectivamente. Radiólise e fotólise são nomes dados ao processo de quebra e formação de novas ligações químicas induzidos pela partícula-projétil ou pelo fóton incidente [9].

Os elementos químicos hidrogênio e oxigênio são o primeiro e o terceiro mais abundantes no sistema solar, respectivamente [10]. Sendo assim, a ocorrência de água não deve ser um fenômeno isolado do nosso planeta. À depender das condições de temperatura e pressão, ditadas pelo diagrama de fases, a água pode ser observada no estado sólido, líquido, ou gasoso. De fato, em diversos corpos celestes do nosso sistema planetário já foi detectada a presença de água em algum destes estados. A tabela 1.1 nos indica estas ocorrências [10].

Tabela 1.1 - Ocorrência de gelos astrofísicos no sistema solar.

<i>Planeta</i>	<i>Satélite</i>	<i>Gelo</i>
Júpiter	Io	$\text{SO}_2 / \text{HS} / \text{H}_2\text{O}$
	Europa	H_2O
	Ganímedes	H_2O
	Calisto	H_2O
Saturno	Mimas	H_2O
	Encélado	H_2O
	Tétis	H_2O
	Dione	H_2O
	Reia	H_2O
	Hipérion	H_2O

² Durante o texto deste trabalho, por uma questão de convenção, vamos nos referir ao fragmento de fissão do califórnio como sendo Ba^{137} , porém o Anexo D fornece informações complementares sobre os fragmentos gerados e seus estados de carga, além de um esquema de construção para a fonte utilizada.

	Júpiter	H ₂ O
	Anéis	H ₂ O
Urano	Miranda	H ₂ O
	Ariel	H ₂ O
	Umbriel	H ₂ O
	Titânia	H ₂ O
	Oberon	H ₂ O
	Netuno	Tritão
Plutão ³	Superfície do planeta	CH ₄ / N ₂ / CO
	Caronte	H ₂ O
Cometas	---	H ₂ O / CO / CO ₂

Percebemos pela tabela que a ocorrência de água é bastante frequente, e isso vem justificar a escolha que fizemos neste trabalho de fazer as análises de desorção em gelos desta substância. Vale lembrar que as condições de temperatura e pressão na câmara podem ser controladas. A temperatura da amostra de gelo é determinada pela operação de um criostato de hélio e podem chegar até cerca de 9K. A pressão, por sua vez, chega satisfatoriamente a um valor da ordem de 10⁻⁷ mbar.

Os estudos desenvolvidos neste trabalho vêm ao encontro de outras pesquisas já realizadas nesse assunto e versando sobre os mesmos problemas com análises semelhantes. As análises de maior interesse são aquelas que buscam as relações da quantidade relativa de agregados desorvidos com o estado de carga do projétil incidente [11 – 13]. Este assunto também é pesquisa atual para diversos grupos nas áreas de física, astronomia, física de superfícies e física de atmosferas [9, 14].

As conclusões e perspectivas encontram-se à parte, nos capítulos 5 e 6.

³ Plutão não é mais considerado planeta, desde a reunião da União Astronômica Internacional, em 2006.

Capítulo 2 – O Fenômeno da Dessorção

2.1 – Dessorção

O fenômeno da dessorção (*desorption*) pode ser entendido como o processo inverso da absorção, ou seja, estruturas são ejetadas a partir de uma determinada superfície. Ela pode ocorrer de maneira natural ou forçada. O exemplo mais clássico deste processo é a evaporação de um líquido, onde as moléculas vão escapando para o ar devido à distribuição de energia cinética das mesmas na fase líquida. Em contrapartida, se lançarmos uma pedra na água, esse processo também causa ejeção de matéria a partir da superfície, e, portanto é uma maneira forçada de dessorção.

Em escala atômica isso também ocorre. Quando uma partícula energética ou um fóton atinge uma determinada amostra pode haver o desencadeamento de uma série de processos físicos e químicos: aquecimento, desbaste (*sputtering*), transferência de momento e energia, reações químicas, implantação, e também a dessorção [7]. Podem ser ejetados do material em questão átomos, moléculas, íons, e aglomerados moleculares (*molecular clusters*). Quando nos referirmos à ejeção de íons a partir da superfície vamos chamar de **dessorção iônica**.

Vale ainda a ressalva de que este mesmo fenômeno físico conhecido por dessorção (*desorption*) pode ser encontrado como desbaste (*sputtering*) ou ablação (*ablation*). Costuma-se usar os nomes citados, respectivamente, para uma ordem crescente de quantidade de material ejetado. Desta maneira, a dessorção seria o processo que menos extrai fragmentos da amostra, quando em comparação com um desbaste ou uma ablação.

Entender exatamente os mecanismos por trás do processo de ejeção de material através da interação dele com um projétil ainda é um grande objetivo da comunidade científica. Existem modelos e propostas apresentadas, que serão discutidas mais à frente, mas cada um com aplicabilidade limitada. De qualquer maneira, esta área de pesquisa se mostra bastante interdisciplinar, onde se interessam por este fenômeno: a física atômica e molecular, a biofísica (principalmente na questão de danos biológicos causados por radiação), e a química (no estudo de novas espécies moleculares que podem se formar na interação do projétil com o alvo) [13, 15].

De maneira ilustrativa, apresentamos a figura 2.1, que nos mostra as relações existentes entre o estado de gás, o estado de plasma e as superfícies, bem como os meios de interação entre eles. Um gás passa para o estado de plasma a partir de processos de ionização, e o caminho contrário é feito por neutralização. A interação de matéria ionizada com as superfícies pode causar, conforme discutido, implantação e induzir a dessorção. Se for dessorção iônica, voltamos a formar estado de plasma, e se for dessorção de material neutralizado, formamos o estado gasoso. As superfícies também podem ser formadas pelo processo de condensação dos gases residuais, como ocorre no ambiente astrofísico [8].

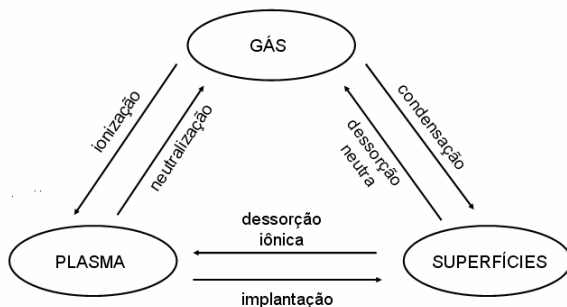


Figura 2. 1 – Relações entre gás, plasma, superfícies, e suas interações.

Neste momento, faz-se necessário diferenciarmos os *íons primários* e os *íons secundários*. Quando jogamos um feixe de partículas carregadas para colidir com o gelo, esse feixe será composto pelos chamados íons primários. O material desorvido da superfície corresponde a moléculas neutras, átomos neutros, aglomerados moleculares neutros ou carregados, etc. Vamos chamar de íons secundários os íons ejetados da amostra, que são formados pela interação entre os íons primários e o alvo, e constituem a dessorção iônica. Na interação do íon primário com gelo, a literatura apresenta a medida experimental de uma grandeza conhecida como *rendimento de dessorção de íons* (*ion desorption yield – Y*), e ela representa a quantidade de íons secundários ejetados para cada impacto de íon primário. Essa quantidade depende de vários fatores, entre eles podemos citar a energia dos íons primários, sua massa, seu estado de carga, o tipo de material usado como alvo e a taxa de perda de energia do feixe quando interage com o alvo. Essas diversas dependências produzem uma variabilidade bastante grande para o rendimento de dessorção experimental,

fazendo com que ele alcance valores da ordem de até 10^5 , até mesmo valores bem pequenos por volta de 10^{-3} [1]. Interpretamos esses números da seguinte maneira: um rendimento de dessorção de 10^3 , por exemplo, significa que a cada impacto de íon primário haverá a liberação de aproximadamente 1000 moléculas, ou íons secundários, ou aglomerados considerados. Em contrapartida, um rendimento de 10^{-3} implica o inverso, ou seja, haverá a liberação de um íon secundário a cada cerca de 1000 impactos de íons primários.

Rendimentos de dessorção de valor mais baixo significam um tempo maior de medidas para realizar o experimento, e, com isso, as baixas estatísticas adquiridas incorrem em possíveis erros experimentais maiores do que outros experimentos realizados com rendimentos mais altos. Essa questão será discutida com mais detalhes à frente, quando chegarmos aos detalhes do procedimento experimental.

Para ilustrar os comportamentos dos *rendimentos de dessorção*, apresentamos a figura 2.2, que mostra valores no eixo vertical (em íons por impacto) em função da energia do projétil (em keV), para diversos tipos de íons primários contra uma amostra de carbono na configuração de grafite [8]. Podemos perceber que nem sempre o rendimento aumenta com o aumento da energia do projétil. Essa é uma característica interessante para a grandeza Y , e mostra que ela não depende apenas da energia desses projéteis, mas sim da quantidade de energia transferida para o alvo (poder de freamento) e de sua distribuição radial (densidade de energia). Discutiremos esse processo em maiores detalhes à frente.

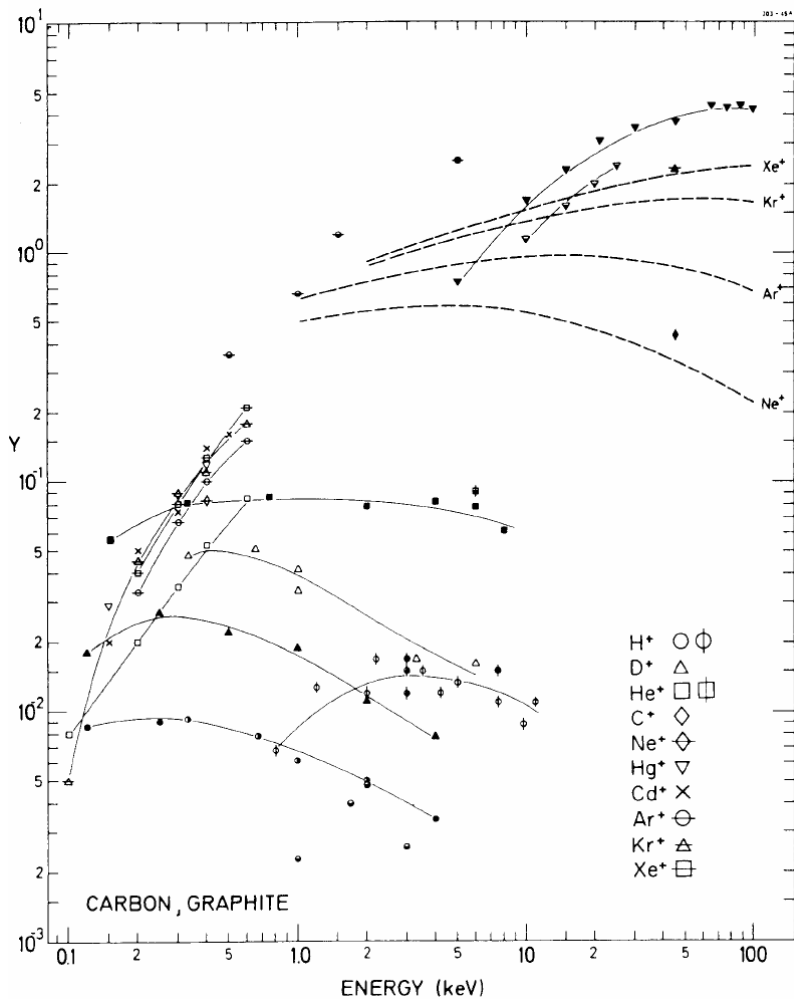


Figura 2. 2 – Valores de Rendimento de Dessorção (Yield) para diversos projéteis e energias [8].

2.2 – Atenuação energética

Quando uma determinada radiação atravessa um meio, ela perde energia. Essa perda de energia será tão maior quanto maior for a espessura desse meio considerado. Isso vale em diversas situações e para diversas radiações: luz, raios-X, e também partículas energéticas interagindo com gelos, que é o nosso caso.

O processo de transferência de energia do projétil para o gelo pode ser entendido com uma série de colisões ocorrendo entre o íon e os átomos do material. De maneira geral, a interação coulombiana é a dominante na descrição das colisões. Então, vamos definir a grandeza *poder de freamento* (*stopping power* – S) como sendo a perda de energia por unidade de comprimento dentro da superfície, ela é uma das quantidades físicas que rege o processo de espalhamento e, portanto, é determinante para saber a quantidade total de material ejetado da superfície do gelo [7, 8].

$$S = \frac{dE}{dx} \quad (2.1)$$

A perda de energia dentro do material depende da interação do projétil com as nuvens eletrônicas dos átomos e também com os seus núcleos. Sendo assim, podemos atribuir ao poder de freamento total uma parte de responsabilidade da interação íon-núcleos, e outra de responsabilidade da interação íon-elétrons. Chamaremos estas grandezas, respectivamente, de *poder de freamento nuclear* (*nuclear stopping power* – S_n) e de *poder de freamento eletrônico* (*eletronic stopping power* – S_e). Então:

$$S = S_n + S_e = \left(\frac{dE}{dx} \right)_n + \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \quad (2.2)$$

Os cálculos de perda de energia dentro do material dependem da energia inicial do íon primário, da densidade do alvo, do número atômico e massa atômica dos átomos no alvo, etc. Existem programas que fazem cálculos teóricos para determinar os valores dos poderes de freamento para diversas situações que podem ser escolhidas, como é o caso dos algoritmos CasP e SRIM [16, 17]. Neste trabalho, geramos as figuras que serão apresentadas a seguir com a utilização do SRIM.

As figuras 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 e 2.7 mostram os valores de poder de freamento eletrônico, nuclear, e total para os diversos tipos de íons primários que temos disponíveis no nosso experimento, a saber: Bário (Ba^4), Hidrogênio (H), Hélio (He), Carbono (C) e Nitrogênio (N). Todos os feixes, exceto Ba, foram calculados interagindo com substrato de água (H_2O), para energias entre 10,0KeV e 4,0MeV. Os pontos que aparecem nos gráficos foram calculados pelo programa.

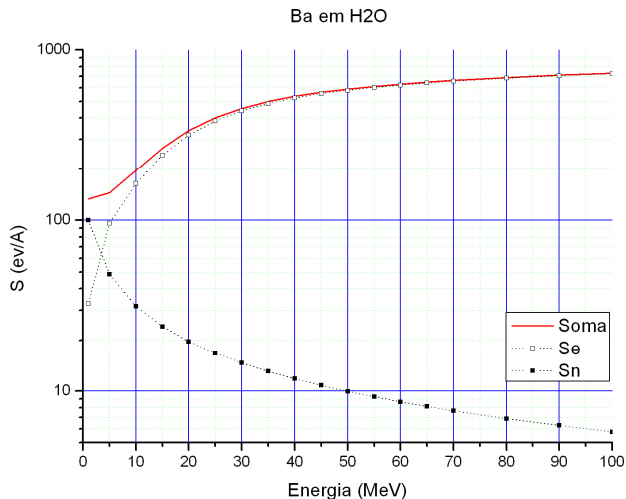


Figura 2. 3 – Poder de freamento do Bário em água.

⁴ O Bário, Ba^{137} , é o fragmento de fissão típico oriundo da desintegração do Califórnio, Cf^{252} .

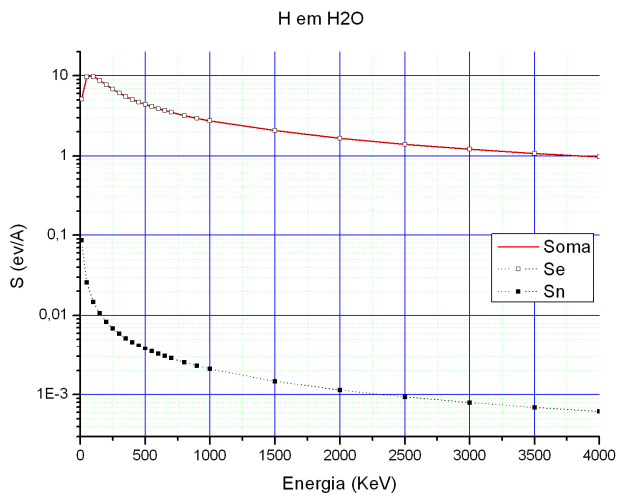


Figura 2. 4 – Poder de freamento do Hidrogênio em água.

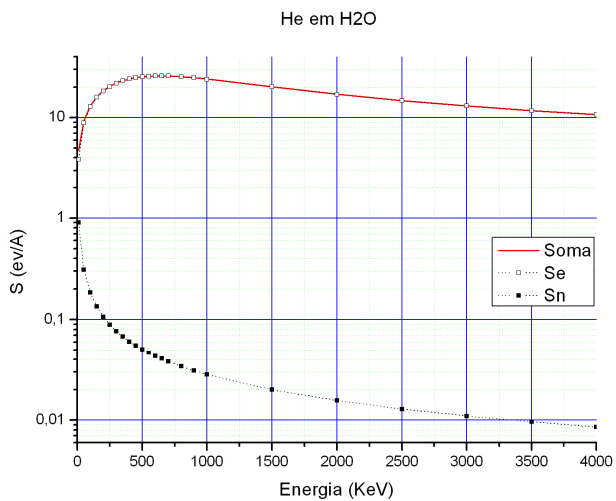


Figura 2. 5 – Poder de freamento do Hélio em água.

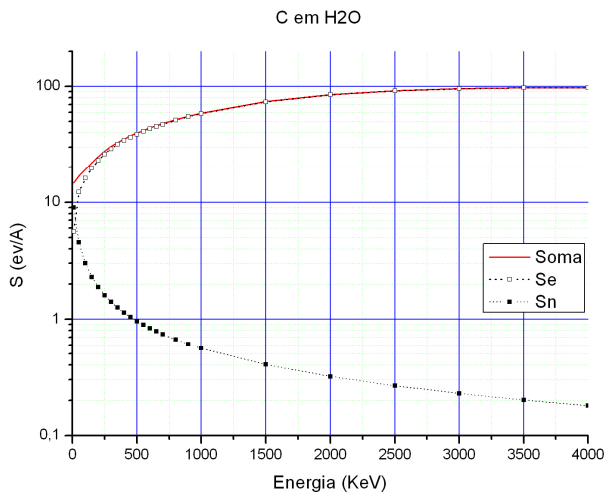


Figura 2. 6 – Poder de freamento do Carbono em água.

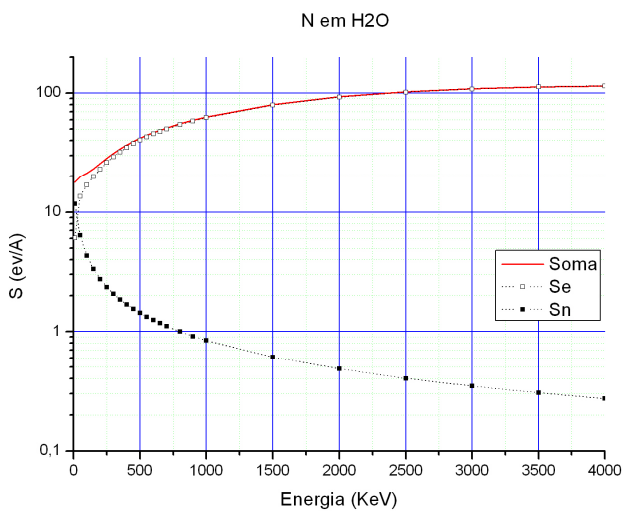


Figura 2. 7 – Poder de freamento do Nitrogênio em água.

Analisando as figuras, percebemos que os feixes mais leves, de hidrogênio e hélio, possuem seus poderes de freamento tendo contribuição significativa apenas da parte eletrônica, sendo três ordens de grandeza superior à parte nuclear. Em contrapartida, os feixes de massa um pouco maior (carbono e nitrogênio), na região de mais baixa energia dos gráficos, apresentam uma contribuição relevante tanto do poder de freamento eletrônico quanto do nuclear, mas esta última decresce rapidamente à medida que a energia do íon primário ultrapassa cerca de 0,5MeV ou 0,7MeV. Por último, o íon de maior massa analisado, Bário, que é o fragmento de fissão típico do ^{252}Cf , possui contribuição significativa somente da parte eletrônica do poder de freamento, pois seu regime de energia é diferente em relação aos outros íons: o fragmento de fissão tem energia típica da ordem de 70,0MeV.

Dentro dos nossos experimentos realizados, íons primários com energia da ordem de 1,0MeV, percebemos que todos os feixes perdem energia dentro do material quase que exclusivamente por interação dos mesmos com as nuvens eletrônicas. O mesmo acontece com o fragmento de fissão na sua energia típica de 70MeV. Por fim, a figura 2.8, abaixo, mostra a comparação dos poderes de freamento eletrônico (que é dominante em relação ao nuclear) para os íons no regime energético entre 10,0KeV e 4,0MeV.

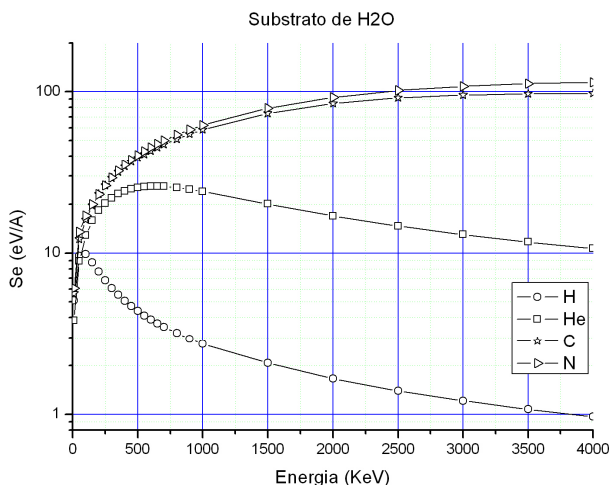


Figura 2. 8 – Comparação entre valores de poder de freamento eletrônico.

Neste gráfico comparativo, percebemos que os íons de maior massa tendem a ter um poder de freamento maior em relação aos outros. E, apesar da diferença ser grande no poder de freamento do Hidrogênio e do Hélio, de massas aproximadamente iguais a $1u$ e $2u$, respectivamente, no regime de energia de $1,0\text{MeV}$, essa diferença não é mais tão significativa para o Carbono e o Nitrogênio, de massas respectivas aproximadamente $12u$ e $14u$, no mesmo regime de energia. Além disso, o poder de freamento não cresce indefinidamente com o aumento da energia, ele tem um ponto de máximo e começa a cair. Como essa grandeza está relacionada ao rendimento de dessorção, isso pode explicar que nem sempre o aumento da energia do íon primário irá acarretar em aumento nos valores de rendimento de dessorção.

E, por fim, comparando-se os fragmentos de fissão (Bário) a 70MeV e os demais íons na faixa de $1,0\text{MeV}$, percebemos que o poder de freamento eletrônico daquele é cerca de 6 a 7 vezes maior que o poder de freamento eletrônico destes últimos. Discutiremos o efeito dos diferentes projéteis, com regimes de deposição de energia no alvo distintos, mais à frente, nos resultados experimentais.

2.3 – Sequência de eventos

Quando o íon primário incide na superfície, dependendo da sua energia, ele poderá interagir mais fortemente com os núcleos ou com os elétrons, conforme os gráficos de poder de freamento que vimos anteriormente. A perda de energia na interação nuclear pode ser entendida como uma série de colisões elásticas entre o íon e os núcleos, enquanto a perda de energia por interação eletrônica se dá basicamente por ionização e excitação [18].

Para projéteis rápidos, onde o freamento eletrônico é dominante, a região que corresponde ao caminho percorrido pelo íon primário é dominada pelo processo de ionização, e um número muito grande de elétrons ficam livres e com energia suficiente para se espalhar pelo material. Esses elétrons secundários gerados irão interagir com as demais nuvens eletrônicas e átomos, provocando excitações e novas ionizações em uma região maior, processo chamado de “cascata de eventos”. Encontramos então duas regiões distintas: a primeira, menor, de interação direta entre o

íon primário e o material, chamada de *infra-track*⁵, e a outra, maior, de interação dos elétrons secundários com outros elétrons, chamada de *ultra-track*⁶. Podemos entender essas regiões aproximadamente como cilindros concêntricos, um menor e outro maior. O *infra-track* possui um raio da ordem de alguns angstroms, enquanto que o *ultra-track* possui um raio da ordem de centenas de angstroms.

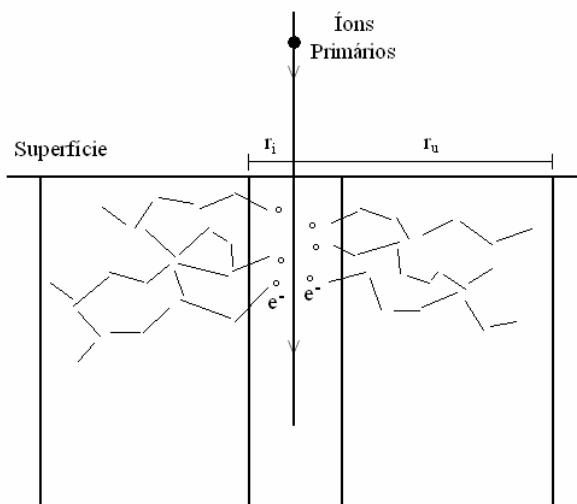


Figura 2. 9 – Esquema simplificado de *infra-track* e *ultra-track*.

A figura 2.9 é um esquema simples para visualizar as respectivas regiões de *infra-track* e *ultra-track*. Acredita-se que a densidade de energia em um determinado ponto dentro dessas regiões seja inversamente proporcional ao quadrado da distância desse ponto até a reta de referência do caminho do íon primário [18]. As simplificações da figura residem no fato de que a trajetória do íon primário não é exatamente reta, ela pode sofrer desvios dentro do material devido à colisões dos íons com os átomos. Além disso, enquanto o íon penetra e perde energia os raios do *infra* e do *ultra-track* vão diminuindo. De qualquer maneira, a dessorção é um fenômeno de superfície onde apenas as primeiras dezenas de camadas de

⁵ Vamos usar a nomenclatura em inglês, mas o termo também pode aparecer em português como *infratrilha* ou *infratraço*.

⁶ Também aparece como *ultratrilha* ou *ultraço*.

átomos do material são responsáveis por ele, e então esses raios podem ser considerados constantes nessa região de pouca profundidade no material.

Para calcularmos os raios das regiões de infra (r_i) e ultra-track (r_u), usamos as relações experimentais abaixo, cujo resultado é dado em angstroms (Å) [19]:

$$r_i \approx 6,7.(E_0 / M)^{1/2} \quad [\text{Å}] \quad (2.3)$$

$$r_u \approx 830.E_0 / (\mu.M) \quad [\text{Å}] \quad (2.4)$$

As grandezas E_0 e M representam a energia do íon primário, em MeV, e sua massa, em unidades de massa atômica. A densidade do material do substrato é μ , em gramas por centímetro cúbico. Como exemplo, ao bombardearmos algumas biomoléculas com um feixe de ^{127}I de 72MeV, vamos encontrar um infra-track com tamanho aproximado de 5Å e ultra-track da ordem de 500Å. Na tabela 2.1, abaixo, colocamos os valores desses raios calculados para os íons primários que nos interessam ao interagirem com gelo de água, cuja densidade considerada é 0,9g/cm³.

Tabela 2.1 – Exemplos de valores de infra-track e ultra-track.

Íon Primário	Massa (u)	Energia (MeV)	Infra-tr. (Å)	Ultra-tr. (Å)	Velocidade (cm/ns)
Hidrogênio (H)	1,0	0,5	~ 5,0	~ 460	0,98
Hélio (He)	4,0	1,0	~ 3,0	~ 230	0,69
Carbono (C)	12,0	0,5	~ 1,0	~ 40	0,28
Nitrogênio (N)	14,0	1,5	~ 2,0	~ 100	0,45
Bário (Ba)	137,0	70,0	~ 5,0	~ 470	0,99

Uma outra maneira de analisar as fórmulas experimentais dos raios de infra-track e ultra-track é ver a dependência que eles têm com a velocidade do íon primário. Lembrando que as energias cinéticas podem ser calculadas classicamente por:

$$E_0 = \frac{M \cdot v^2}{2} \quad (2.5)$$

Onde v é a velocidade do íon e M a sua massa. Então, isolando a velocidade para observar suas proporcionalidades em função da energia cinética e da massa, temos:

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot E_0}{M}} \rightarrow v \propto \left(\frac{E_0}{M}\right)^{1/2} \quad (2.6)$$

Agora, comparando-se as equações 2.3 e 2.4 com a 2.6, fica claro que o raio de infra-track tem uma dependência direta com a velocidade do projétil, ao passo que o raio do ultra-track tem uma dependência direta com a velocidade do projétil ao quadrado.

Agora que conhecemos o mecanismo básico de perda de energia dentro do material, e as devidas regiões de interação, podemos definir a *densidade de energia transferida* (ρ) do íon primário para o material do substrato como sendo:

$$\rho = \frac{S}{A_u} \quad (2.7)$$

Onde S é o poder de freamento total do íon sobre o material, que tem a componente eletrônica e a nuclear, e A_u é a área total correspondente à interação, ou seja, a área do cilindro de raio igual ao ultra-track. Então, podemos substituir o poder de freamento total dado pela equação 2.2 e desprezar o freamento nuclear devido ao fato de considerarmos a área do círculo do ultra-track, cuja dominância é regime eletrônico. Além disso, vamos dividir a taxa de deposição de energia (poder de freamento) por 2, pois a outra metade é depositada apenas no infra-track. Sendo assim, reescrevemos a equação 2.7 da seguinte maneira:

$$\rho = \frac{S_e}{2 \cdot \pi \cdot (r_u)^2} \quad (2.8)$$

Vale a observação de que a unidade de poder de freamento é energia por comprimento, e a unidade de área é comprimento ao quadrado. Isso implica que a unidade da densidade de energia transferida será energia por comprimento ao cubo, dando a ideia de energia transferida por unidade de volume dentro do material.

A densidade de energia transferida também está associada ao rendimento de dessorção, *yield*. E aqui fica clara a relação exposta na figura 2.2, onde um aumento gradual da energia do íon primário não necessariamente irá implicar em aumento no rendimento, pois se o raio do ultra-track aumentar de uma quantidade suficientemente alta, a densidade de energia depositada irá diminuir, resultando em um rendimento menor, e explicando os pontos experimentais que apareciam naquela figura.

2.4 – Mecanismos de dessorção

Apesar de já termos uma boa ideia sobre o mecanismo envolvendo dessorção a partir da abordagem que fizemos até agora com poder de freamento e regiões distintas de eventos, ainda não sabemos de maneira exata como se dá o processo de ejeção dos aglomerados moleculares, átomos, moléculas e íons que são desorvidos da superfície [18]. Para isso, existem algumas propostas que vêm sendo apresentada desde os anos 1980 e que serão discutidas brevemente aqui [18, 20]. Mesmo assim, alguns pontos são comuns em todos os modelos apresentados: eles não conseguem explicar o mecanismo de ionização, e todos consideram que a densidade de energia seja suficientemente alta na região próxima ao impacto do íon primário para causar a dessorção.

2.4.1 – Modelo da cascata de colisões

O modelo da cascata de colisões (*collision-cascade model*) aparece explicado na literatura pela primeira vez por Sigmund (1969 e 1981) [21, 22] e é aplicado na descrição de colisões com íons relativamente pouco energéticos, com alguns KeV de energia cinética, interagindo com materiais sólidos, onde o poder de freamento nuclear é dominante. O modelo propõe basicamente que a colisão primária coloca diversos íons em movimento, que, por sua vez, irão gerar novas colisões com outros átomos e moléculas, dando lugar à chamada cascata de colisões.

Este modelo prevê que o rendimento total de dessorção, *yield*, somando as espécies neutras e ionizadas que foram dessorvidas, será

descrito por uma combinação linear dos poderes de freamento eletrônico e nuclear, pois nesse regime de energia ambos possuem contribuições significativas para o poder de freamento total. Essa ideia aparece na equação 2.9 abaixo. A e B são parâmetros matemáticos, números reais.

$$Y = A.S_e + B.S_n \quad (2.9)$$

O critério determinante para saber se uma molécula, um átomo, ou um aglomerado será desorvido é a energia recebida por ele depois de sofrer um certo número de colisões de átomos mais internos. Caso essa energia seja suficiente para romper a ligação com o material, a desorção ocorre.

Os experimentos descritos com esse modelo envolvem sólidos atômicos como alvo, em especial os metais. Para generalizar a explicação deste caso para os casos de outras taxas de perda de energia e outros tipos de alvos, se acredita que as colisões mudam de característica à medida que a energia se dissipa. Isso está ilustrado na figura 2.10. Para desorção em sólidos atômicos, como os metais, o processo é semelhante ao apresentado no quadro (a), as colisões tem caráter puramente atômico. Em sólidos moleculares, para os momentos iniciais da deposição de energia, as colisões ainda mantêm o caráter átomo-átomo, por serem mais intensas, conforme ilustra o quadro (b). Com o desencadeamento da cascata, a energia vai se dissipando no material e as colisões ganham caráter molécula-molécula, como apresenta o quadro (c). Por fim, o critério de ocorrência de desorção em um átomo ou uma molécula pode ser exemplificado com as figuras dos quadros (a) e (d): ela é expelida se receber uma quantidade de energia mínima proveniente de um número suficiente de colisões.

2.4.2 – Modelo de impactos

O modelo de impactos (*hit theory of desorption*) também é conhecido como modelo de caminho do íon (*ion track model*) e foi proposto inicialmente por Hedin et. al. [23]. Em síntese, este é uma maneira de descrever a desorção basicamente da mesma maneira que o modelo da cascata de colisões, ou seja, o impacto primário gera uma série de colisões na região de *infra-track* e também ionizações, espalhando elétrons secundários pelo substrato. Esses elétrons secundários irão interagir com outros átomos e moléculas na região de *ultra-track*, transferindo energia e causando desorção.

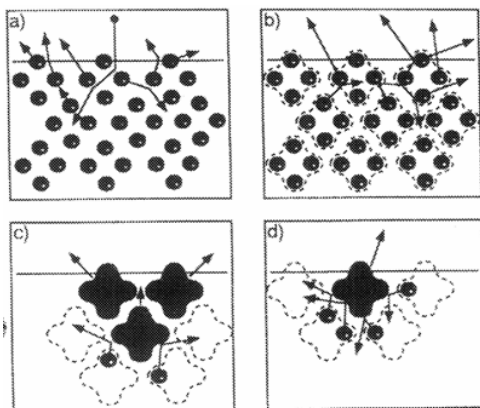


Figura 2. 10 – Esquema do modelo da cascata de colisões.

Esse modelo foi aplicado inicialmente para descrever como ocorre dessorção de moléculas grandes, geralmente compostos orgânicos, intactos da superfície após a interação com íons primário de energia da ordem de alguns MeV. A condição necessária para que a molécula seja ejetada é que um número mínimo de elétrons secundários colida com ela, rompendo as ligações com o substrato e fornecendo energia para sua saída. Quanto maior a massa e o tamanho da molécula ou do aglomerado, maior será o número mínimo de elétrons a colidirem com ela para arrancá-la do material. Isso está representado na figura 2.11: Pode-se pensar a molécula representada no esquema fazendo dois tipos de ligações, A e B. As ligações A são intramoleculares e as B são intermoleculares. A molécula será dessorvida inteira apenas se os elétrons que interagirem com ela romperem as ligações do tipo B e mantiverem intactas as ligações do tipo A.

Como o regime de energia tratado aqui é maior que o modelo anterior, o poder de freamento eletrônico é dominante, podendo ser desprezada a componente nuclear desta mesma grandeza. Assim, espera-se que o rendimento total de dessorção tenha a proporcionalidade direta indicada abaixo:

$$Y \propto S_e \quad (2.10)$$

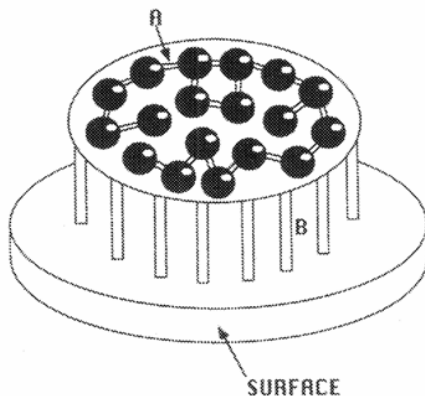


Figura 2. 11 – Esquema das ligações no modelo mecânico de impacto.

2.4.3 – Modelos térmicos

Os modelos térmicos (*thermal models of desorption*) usam a ideia de que a colisão do íon primário com o alvo transfere uma grande quantidade de energia cinética às moléculas em um pequeno volume, aumentando a vibração molecular e causando um aumento local de temperatura, fazendo com que esta região tenha um caráter de “fonte térmica”. Quanto maior o número de impactos primários e a energia envolvida, maior se torna uma espécie de “potência” dessas fontes térmicas formadas. À medida que o tempo passa, a energia se propaga pelo material na forma de um pulso térmico via condutividade térmica da substância no substrato [20]. O resultado dessa propagação é o que diferencia os dois modelos térmicos que serão apresentados:

2.4.3.1 – Modelo da ativação térmica

Este primeiro mecanismo sugere que o aumento local de temperatura e o consequente aquecimento do material faz com que um determinado número de moléculas evaporem, uma à uma, rompendo a ligação com o substrato e sendo desorvidas. À medida que a distância aumenta entre o *infra-track* e a posição de uma molécula ou átomo qualquer, a probabilidade de desorção térmica diminui, pois o pulso térmico perde intensidade.

Alguns resultados envolvendo a ativação térmica (*thermally activated desorption*) apresentam o rendimento total de dessorção com uma proporcionalidade direta com o poder de freamento eletrônico, ou linear [24] ou quadraticamente [25]:

$$Y \propto S_e^2 \quad (2.11)$$

Algumas aplicações de sucesso deste modelo foram: xenônio e UF₄ bombardeados com íons de MeV [20].

2.4.3.2 – Modelo da explosão térmica

O modelo da “explosão” térmica (*thermally induced bulk desorption*) se diferencia do modelo da evaporação pelo fato de considerar a possibilidade de que, ao invés das moléculas do substrato evaporarem uma à uma, o material sofre uma abrupta transição de fase para o estado gasoso e as moléculas são ejetadas formando uma espécie de jato de matéria, tanto neutra quanto ionizada. Para exemplificar essa diferença, apresentamos a figura 2.12, que mostra, à esquerda, o modelo da ativação térmica, e à direita, o modelo da explosão térmica.

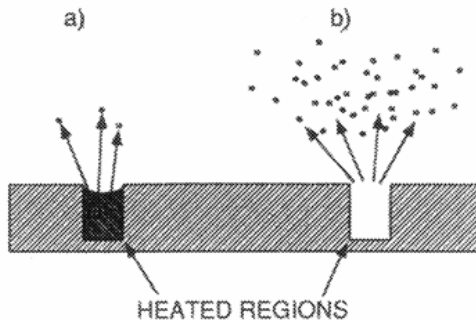


Figura 2. 12 – Esquema que diferencia o modelo da ativação térmica (a) e da explosão térmica (b).

Cálculos teóricos envolvendo dinâmica molecular são encontrados na literatura e tentam também dar a sua contribuição para o entendimento e a visualização do fenômeno [26]. Apesar de a mecânica clássica possuir limitações no tratamento de sólidos envolvendo moléculas de diversos

tamanhos ao mesmo tempo, os resultados encontrados são interessantes, e estão apresentados na figura 2.13. Ela mostra uma direção paralela à superfície do substrato, x , em função da profundidade, z , ambas as distâncias em angstroms. Os cálculos foram feitos para argônio condensado bombardeado com íon também de argônio, com energia de 1,0KeV. A figura superior representa um tempo de 3,2ps após o impacto. Alguns átomos fracamente ligados à superfície já podem ter sido ejetados. No centro, 13,8ps após o impacto. Abaixo, após transcorridos 24,7ps do impacto primário. Percebe-se o processo da formação da cratera e os átomos e aglomerados sendo ejetados, formando o jato de matéria que nos referimos, indicando possibilidades de que o mecanismo dominante nesse processo seja realmente o modelo da “explosão” térmica.

Um dos resultados esperados na literatura para verificar se este modelo está atuando num determinado fenômeno é que parte desse jato de matéria formado tenha a mesma direção e sentido contrário ao caminho de entrada no íon primário no substrato [20]. A medida do ângulo de ejeção das moléculas, átomos e aglomerados é possível dentro de um procedimento experimental que não faz parte do escopo desta dissertação, mas, mesmo assim, apresentamos a figura 2.14, que é uma medida da distribuição da velocidade radial, ou seja, componente da velocidade de ejeção que é paralela à superfície da amostra. O rendimento de dessorção apresentado no eixo vertical é relativo entre um ponto e outro, e portanto possui unidades arbitrárias. Ele foi obtido para íons de ^{127}I com energia da ordem de 70,0MeV bombardeando insulina. Essa distribuição corresponde aos íons CH_3^+ dessorvidos no processo. Os pontos com círculos brancos foram obtidos para incidência do feixe primário com 45° da superfície, e os com círculos pretos são medidas para incidência normal à superfície. É possível perceber que quase não há diferença entre as duas condições de incidência, e isso desaprova o fato de que a explosão térmica esteja acontecendo nessa interação apresentada. A parte da direita da figura mostra uma representação esquemática da “nuvem” (ou também aparece como “pluma”) de dessorção gerada, e que ela é independente do ângulo de incidência do projétil primário.

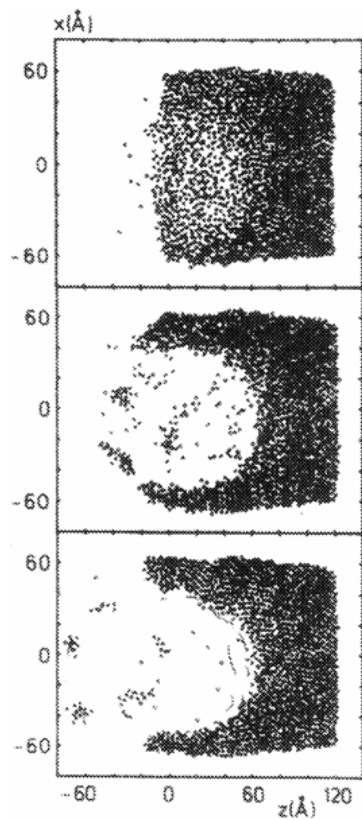


Figura 2. 13 – Resultado de cálculos com dinâmica molecular para o modelo da explosão térmica.

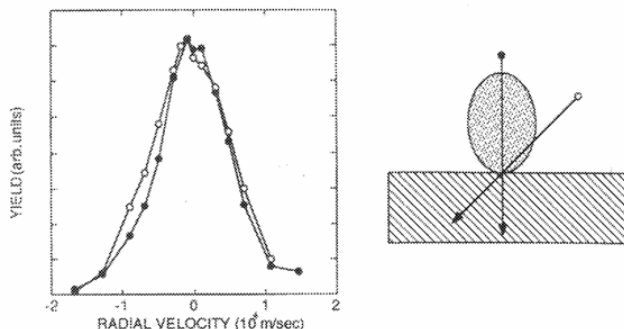


Figura 2. 14 – Medida da distribuição radial de velocidades do íon CH_3^+ , dessorvidos após colisão de íon ^{127}I com aproximadamente 70,0MeV em substrato de insulina, para dois ângulos de incidência distintos.

2.4.4 – Modelo das ondas de choque

O modelo das ondas de choque (*shock-wave model*) interpreta a dessorção afirmando que o impacto de um ou mais íons primários com o meio do substrato causa uma perturbação mecânica intensa que se propaga pelo material. Isso que é o que se chama de ondas de choque. Espera-se ainda que essas perturbações se propaguem com velocidades altas, superando inclusive a velocidade do som no referido meio [20].

O critério utilizado para determinar a ocorrência da dessorção é a pressão recebida por uma molécula quando atingida pela perturbação, ou seja, caso essa pressão consiga lhe transferir momento e energia suficientes para romper a energia de ligação com seus vizinhos, ela será ejetada [27]. Isso pode ocorrer, de modo geral, quando essas ondas são refletidas na superfície, empurrando as moléculas da borda para fora, ou mesmo quando várias dessas perturbações atingem uma determinada protuberância do substrato, fazendo com que grandes pedaços de sólidos, ou grandes aglomerados, sejam dessorvidos. Após a passagem das ondas de choque por uma determinada região do sólido, a energia transferida ainda pode ser suficiente para elevar a temperatura e causar novas ejeções de matéria, via descrição já feita pelos modelos de ativação ou de explosão térmica.

Pode-se entender a situação a partir da figura 2.15: Os íons primários sofrem a primeira colisão com o alvo a uma profundidade R_c , formando o que está referido como *fire ball*, ou seja, começam a cascata de ionizações, geração de elétrons secundários, e a perturbação mecânica se forma dentro

dessa esfera de raio R_c . À medida que o tempo passa, a área de influência da onda de choque aumenta, tendo como raio de atuação a distância R_s . Essas ondas atingindo a superfície, como discutido anteriormente, começam a causar a dessorção, gerando uma forma cônica, destacada em cor mais escura, da qual provém a maior parte das moléculas, átomos, e aglomerados dessorvidos.

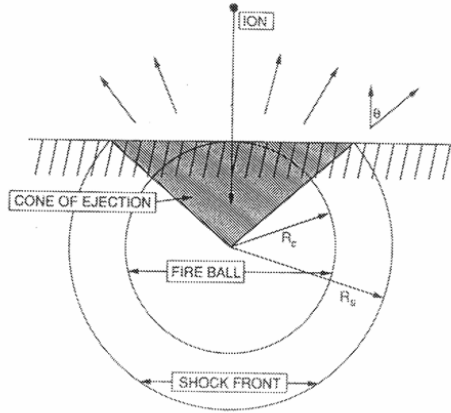


Figura 2. 15 – Figura representando o modelo das ondas de choque para dessorção.

A dependência esperada por esse modelo é que o rendimento total de dessorção seja diretamente proporcional ao poder de freamento total elevado à expoente 1,5 [20]. Assim, podemos escrever:

$$Y \propto (S_e + S_n)^{3/2} \tag{2.12}$$

2.4.5 – Modelo do pulso de pressão

Proposto inicialmente por Johnson et. al [28] em 1989, este é um modelo bastante semelhante ao das ondas de choque. O modelo do pulso de pressão (*pressure-pulse model*) pode ser entendido como se apresenta na figura 2.16. O lado esquerdo da figura mostra o processo inicial: à medida que o íon primário penetra no substrato, ele vai depositando uma quantidade de energia cinética denominada de ΔE_i por via de interações entre as nuvens eletrônicas do projétil e dos átomos e moléculas. Essa

quantidade energética é recebida dentro de um volume esférico do material, cujo raio é r_0 . Este modelo considera que essa energia passa a se propagar dentro do material como uma difusão térmica, aumentando a região de influência, como mostra a circunferência maior, no lado direito da figura. Com a propagação da energia, as moléculas sentem a interação das vizinhas na rede por meio do que se chama de força volumétrica de correlação. Essa força transfere um determinado momento linear para a molécula, o átomo, ou o aglomerado.

A condição de dessorção, portanto, está relacionada a esse momento linear recebido. Caso a componente perpendicular à superfície desse vetor seja suficientemente grande para romper a ligação com o substrato, então a ejeção ocorre. A proporcionalidade esperada para o rendimento total de dessorção, nesse caso, também depende da energia de ligação da molécula com o substrato, U_0 , e do poder de freamento total. Podemos escrever:

$$Y \propto \left(\frac{1}{U_0} \cdot \frac{dE}{dx} \right)^3 \quad (2.13)$$

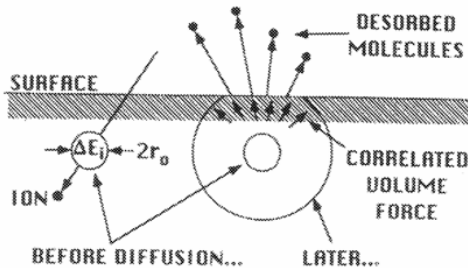


Figura 2. 16 – Figura representativa do modelo do pulso de pressão para a dessorção.

Na literatura, também encontram-se resultados envolvendo este modelo feitos a partir de cálculos teóricos com dinâmica molecular para visualizar como é a distribuição radial de velocidade dos átomos, moléculas e aglomerados ejetados [29]. O resultado do cálculo está representado na parte superior da figura 2.17. À esquerda, o cálculo foi feito para incidência com ângulo de 45° entre o íon primário e a normal, e à direita é o resultado para incidência normal à superfície. No meio da figura é apresentado o

resultado experimental para essa mesma distribuição de velocidades, novamente para as duas situações distintas de incidência, medido com íon MeV incidindo sobre insulina. Por fim, na parte de baixo, são as representações esquemáticas da incidência do íon primário e das plumas de dessorção respectivas.

A figura 2.14 mostrava medidas experimentais da distribuição angular de velocidades para um único fragmento dessorvido da insulina após bombardeada com íon de I^{127} de 70MeV, e vimos que a “pluma” de dessorção gerada não dependia do ângulo de incidência. Numa primeira comparação, este cálculo teórico da figura 2.17 parece discordar do resultado anterior, mas note que aqui não está explícito qual dos fragmentos que está sendo analisado (ou se é a soma de todos eles) e nem o tipo de projétil primário, e, por isso, pode ser esta a origem da incompatibilidade dos gráficos.

A diferença entre todos os modelos apresentados está basicamente no mecanismo proposto para difundir a energia dos íons primários pelo material e também na questão do critério utilizado para determinar quando a dessorção poderá ocorrer ou não. Os cálculos teóricos feitos nos respectivos trabalhos onde os mecanismos foram propostos servem para calcular o rendimento de dessorção destes mesmos experimentos, ou seja, um número muito restrito de situações envolvendo um número pequeno de moléculas orgânicas, alvos dos trabalhos de cada um dos pesquisadores supracitados.

Sendo assim, não há ainda uma formulação teórica única que descreva um mecanismo geral acerca da dessorção, pois cada um está de acordo com um grupo restrito de experimentos, não sendo possível, portanto, se fazer generalizações ou tirar conclusões definitivas [18]. Por isso, não cabe aqui entrarmos em mais detalhes sobre como são as especificidades de cada método, mas apenas queremos apresentar uma visão geral das diversas propostas neste tema. É provável que não exista um modelo unicamente correto para a descrição de todos os experimentos e todos os regimes de energia, ou seja, eles coexistem e contribuem para explicar este fenômeno complexo que é a dessorção.

Em contrapartida, a ideia usada anteriormente falando sobre o poder de freamento e as regiões de infra-track e ultra-track são descrições gerais do fenômeno, e podem ser aplicadas independentemente do mecanismo de dessorção que realmente esteja acontecendo a nível molecular.

Ainda usando os modelos de dessorção, Bringa e Johnson [30] fizeram cálculos teóricos para tentar estimar os tempos característicos

envolvidos no processo da dessorção. Eles supuseram que a energia fosse distribuída espacialmente pelo material através de pulsos térmicos e os cálculos foram feitos com dinâmica molecular para íons cuja interação com substrato apresente um poder de freamento total da ordem de $1,0\text{GeV}/\text{cm}$ a $10,0\text{GeV}/\text{cm}$. Como veremos no capítulo seguinte, essa faixa de energia não compreende nossos resultados e nossas análises, todavia é resultado é útil para termos uma noção acerca de quais são as escalas de tempo que a dessorção envolve. Apresentamos os resultados encontrados na tabela 2.2.

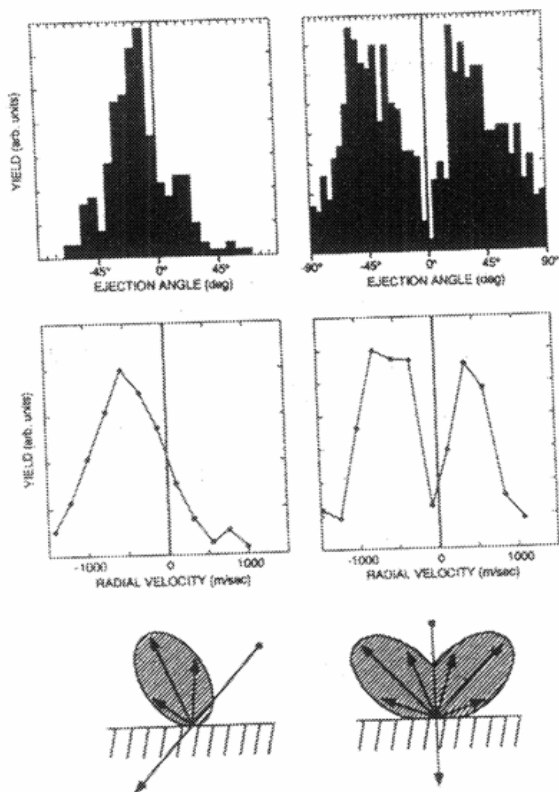


Figura 2. 17 – Cálculos teóricos e medidas experimentais para distribuição radial das velocidades dos fragmentos dessorvidos do substrato de insulina após bombardeados com íons de MeV.

Tabela 2.2 – Tempos característicos no fenômeno da dessorção.

<i>Tempo (s)</i>	<i>Eventos</i>
10^{-17} a 10^{-13}	<ul style="list-style-type: none">- À medida que o íon primário penetra no material, ele gera a primeira série de ionizações e excitações, fazendo com que elétrons secundários sejam espalhados em todas as direções;- Os elétrons secundários voltam a causar uma série de ionizações pelo material, abrangendo uma região de raio aproximadamente 100Å.
10^{-13} a 10^{-11}	<ul style="list-style-type: none">- Quando as excitações e ionizações deixam de acontecer, os átomos envolvidos estão com uma energia da ordem de alguns eV. Graças a essa energia, alguns átomos e moléculas presentes na superfície podem romper suas ligações com o substrato e serem soltos, dando a primeira contribuição para o rendimento de dessorção;- Nesse intervalo de tempo, a distribuição de energia pode ser encarada como pulsos térmicos, ondas de choque, ou pulsos de pressão.
10^{-11} a 10^{-9}	<ul style="list-style-type: none">- A vibração molecular aumentou com a deposição de energia. Nesse período, as colisões dominam os processos moleculares;- Quando uma molécula, ou um aglomerado, recebe um certo número suficiente de colisões lhe transferindo energia suficiente para romper a ligação com o substrato, novas ejeções podem ocorrer, aparecendo uma segunda contribuição para o rendimento total de dessorção.
10^{-9} a 10^{-5}	<ul style="list-style-type: none">- Com o aumento de temperatura local estabelecido no substrato, a energia extra que as moléculas adquiriram pode ser suficiente para elas se soltarem da superfície, e novamente podem ocorrer novas contribuições à dessorção;- Esse período final de termalização do material pode ser entendido como a contribuição do modelo da “ativação térmica” discutida anteriormente.

2.5 – Aglomerados atômicos e moleculares

Como vimos anteriormente, uma das consequências do processo de interação de uma radiação energética com a matéria é o fenômeno da dessorção. E podem ser desorvidos da superfície átomos, moléculas, ou

aglomerados moleculares, ambos neutros ou ionizados. À depender do tipo de material existente no substrato e na câmara experimental os tipos de átomos, moléculas e aglomerados que sofrem dessorção são diferentes. Sendo assim, é comum se classificar os aglomerados em função das suas ligações e dos seus constituintes [5]:

- Aglomerados metálicos: podem ser formados por diversos elementos da tabela periódica, pois grande parte dela é constituída de elementos metálicos. A ligação entre os constituintes é do tipo metálica, formando uma nuvem eletrônica em torno do material. Exemplos desses aglomerados são Na_n , Al_n , Cd_n , Zn_n , etc;
- Aglomerados semicondutores: formados por elementos que têm características semicondutoras no estado sólido. As ligações são covalentes polares e costumam ser bastante fortes entre os seus constituintes. Exemplo desse tipo de aglomerado é o formado entre gálio e arsênio: Ga_nAs_m ;
- Aglomerados de gases nobres: como o próprio nome sugere, mesmo os gases nobres podem formar aglomerados, He_n , Ar_n , Kr_n , Xe_n , etc. As ligações são fracas, do tipo Van der Waals, e a estabilidade do *cluster* aumenta à medida que o número de constituintes também aumenta. Para gases condensados à temperatura muito baixa, menores de 5,0K, ainda podem aparecer efeitos quânticos: é o caso do Hélio, onde se manifesta efeito de superfluidez;
- Aglomerados iônicos: geralmente são formados por elementos que se encontram em extremos opostos da tabela periódica, pois a diferença de eletronegatividade entre eles faz com que a ligação seja do tipo iônica. O exemplo mais comum de aglomerado deste tipo é o $[\text{Na}_n\text{Cl}_m]^{(n-m)+}$;
- Aglomerados moleculares: aglomerados formados por elementos que se agrupam formando ligações covalentes entre si. As interações entre as moléculas podem ser do tipo van der Waals, dipolo-dipolo ou ligações de hidrogênio. Exemplos deste tipo de aglomerado são $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$, $(\text{CO})_m\text{C}_n^+$, etc;

- Aglomerados de carbono: O carbono possui uma habilidade ímpar de formar cadeias de átomos entre eles e também com ligações envolvendo outros elementos, e isso é tratado amplamente na química orgânica. Os átomos de carbono, além de formar cadeias, podem formar aglomerados moleculares com propriedades únicas, que vêm sendo estudadas desde os anos 1980. O aglomerado mais simétrico já observado é o fulereno, C_{60} , que é formado com 60 átomos de carbono em forma quase esférica. Os nanotubos de carbono também se enquadram neste tipo de aglomerado;
- Moléculas de aglomerados: Estas moléculas formam uma parte da química extremamente rica, que estuda substâncias formadas por uma grande quantidade de átomos e moléculas, aglomerados, mas que se diferenciam dos tipos de aglomerados citados até aqui pelo fato de possuírem maior estabilidade química e ainda poderem se apresentar nos três estados físicos da matéria. A análise desse tipo de interação e formação vai além dos objetivos desta dissertação. Exemplos que podem ser citados são $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ e $Os_6(CO)_{18}$.

Vale lembrar que o fato de os aglomerados serem ionizados não significa necessariamente que são aglomerados iônicos. A ionização dos aglomerados ocorre a partir das colisões envolvendo o íon incidente no alvo e a “chuva” de elétrons secundários gerados. Nesse processo de deposição de energia, é mais fácil que se formem aglomerados ionizados positivamente (perderam elétrons no processo) do que ionizados negativamente (ganharam elétrons no processo). O motivo disso é que a perda de elétrons é mais fácil de ocorrer como resultado das interações com alta densidade de energia, em contrapartida, para um aglomerado sair carregado negativamente, ele precisa absorver um elétron, e isso geralmente ocorre quando os elétrons secundários gerados perderam uma quantidade de energia suficiente para poderem ser reabsorvidos na nuvem eletrônica de algum átomo ou molécula. Espera-se, portanto, que o rendimento de dessorção medido experimentalmente seja maior para aglomerados positivamente carregados do que os de carga negativa [5]. Mesmo assim, ainda é possível que sejam ejetados aglomerados neutros, e o seu rendimento de dessorção costuma ser ordens de grandeza maior do que os ionizados, mas para medir os neutros experimentalmente é mais complicado. Como se fazem essas medidas será discutido a seguir, no capítulo 3.

Para exemplificar os tipos de aglomerados a figura 2.18 apresenta algumas estruturas possíveis para alguns deles: de cima para baixo e da esquerda para direita temos o fulereno, um aglomerado metálico, um iônico e um molecular.

No nosso caso, ao bombardear gases condensados (água, em especial) com íons de MeV a quantidade de moléculas que podem se aglomerar e são detectadas experimentalmente é grande. Por exemplo, ao bombardearmos gelo de água com um feixe de nitrogênio com 1,7MeV podem sair diversas dezenas de moléculas de água agrupadas juntamente com um próton, formando o que chamamos de *série de aglomerados ionizados* de carga positiva, conforme apresenta a figura 2.19. Iremos discutir como adquirimos este espectro experimentalmente, mas por hora é suficiente apresentar a quantidade de moléculas que podem sair agrupadas formando um aglomerado: cada pico do espectro representa um aglomerado diferente.

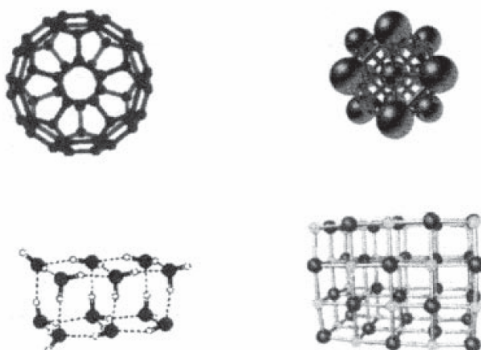


Figura 2. 18 – Exemplos de estruturas moleculares para alguns aglomerados [5].

Costumamos representar essas séries de aglomerados através de uma simbologia de leitura fácil e direta. A tabela 2.3 serve de exemplo para algumas séries que aparecem quando determinadas amostras são bombardeadas com os íons primários descritos. Vale lembrar que a simbologia $FF^{252}\text{Cf}$ representa os fragmentos de fissão nuclear do califórnio-252, que é, tipicamente, bário-137.

Entender o processo de formação desses *clusters* é importante, pois eles são estruturas intermediárias entre o que seria uma molécula isolada e um sólido [5]. Mas essa tarefa não é simples e muito menos possível de ser

realizada unicamente por via experimental. Cálculos teóricos envolvendo minimização de energia do sistema para diferentes configurações espaciais e diferentes configurações das ligações químicas entre os constituintes dos aglomerados também são necessários e têm sido realizados nos últimos anos, tanto no estudo de desorção em gelos quanto no estudo de desorção em outros materiais, como os polímeros [7, 31]. Apesar disso, ainda não há uma explicação definitiva sobre como se formam e como se estruturam esses *clusters*.

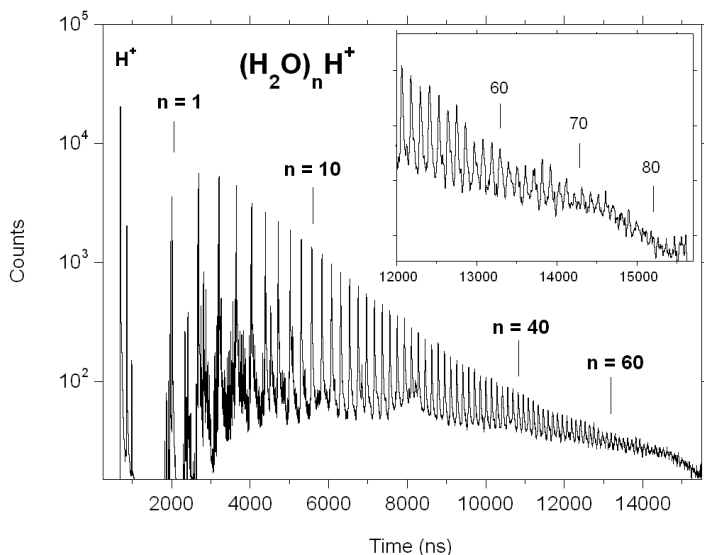


Figura 2. 19 – Exemplo de espectro experimental obtido, mostrando a quantidade de moléculas de água que podem formar os aglomerados detectados.

Para exemplificar as estruturas que vêm sendo propostas, colocamos a figura 2.20 que mostra uma proposta para o $(NH_3)_{16}NH_4^+$, onde se acredita que o aglomerado é formado pela aglutinação de espécies NH_3 em torno de uma molécula de amônia que foi protonada, NH_4^+ , que se encontra no centro da estrutura [7]. E a figura 2.21 apresenta a estrutura para o aglomerado $(H_2O)_{20}(H_3O)^+$ [5].

Tabela 2.3 - Exemplos de séries de aglomerados detectadas experimentalmente. Na primeira e segunda colunas temos, respectivamente, o material do substrato e sua fórmula molecular. Nas seguintes, aparecem, respectivamente, o tipo de íon primário, as séries de aglomerados observadas, os valores máximos aproximados dos “n” e “m” das séries, e a referência.

Substrato	Fórmula	Íon	Séries	m / n	Ref.
Gelo	NH ₃	FF ²⁵² Cf	(NH ₃) _n NH ₄ ⁺	-- / 04	[7]
			(NH ₃) _n NH ₂ ⁻	-- / 04	[7]
	H ₂ O	N (1 a 2 MeV)	(H ₂ O) _n H ₃ O ⁺	-- / 15	[7]
			(H ₂ O) _n OH ⁻	-- / 15	[7]
		Au (15 KeV)	(H ₂ O) _n H ⁺	-- / 30	[14]
	CO	FF ²⁵² Cf	C _n ⁺ / C _n ⁻	-- / 05	[7]
			(CO) _m C _n ⁺	02 / 03	[7]
			C _m O _n ⁻	03 / 03	[7]
	N ₂	FF ²⁵² Cf	(N) _n ⁺	-- / 20	[7]
	O ₂	FF ²⁵² Cf	(O) _n ⁻	-- / 30	[7]
Ar	FF ²⁵² Cf	(Ar) _n ⁺	-- / 20	[7]	
Fluoreto de Lítio	LiF	FF ²⁵² Cf	(LiF) _n Li ⁺	-- / 40	[32]
			(LiF) _n F ⁻	-- / 40	[32]

Basicamente, existem duas visões predominantes nos estudos dos processos de formação dos aglomerados [32]: a primeira delas defende que as estruturas já se encontram formadas na superfície do material e são fracamente ligadas. Quando ocorre o impacto dos íons primários, a energia transferida faz com que essa ligação seja rompida e os aglomerados emitidos, gerando a dessorção [28]. Outra possibilidade seria a da condensação em voo, ou seja, ocorre a dessorção conjunta dos vários constituintes atômicos, ionizados ou neutros, de maneira dissociada formando uma espécie de plasma energético, e à medida que o plasma se expande, e conseqüentemente se resfria, ocorre a formação dos aglomerados por condensação [32].

Cada possibilidade consegue justificar os dados nos trabalhos onde estão inseridas, sem haver um consenso geral entre todos eles, exceto pelo fato de que também se considera a possibilidade de que não haja um único mecanismo dominante, mas que ambos contribuem com parcelas diferentes para o rendimento da dessorção, à depender do estado de carga do íon primário, da sua energia, e do tipo de material do substrato. Essa discussão

da possibilidade de formação prévia ou em voo está diretamente ligada aos mecanismos de dessorção, que foram discutidos anteriormente.

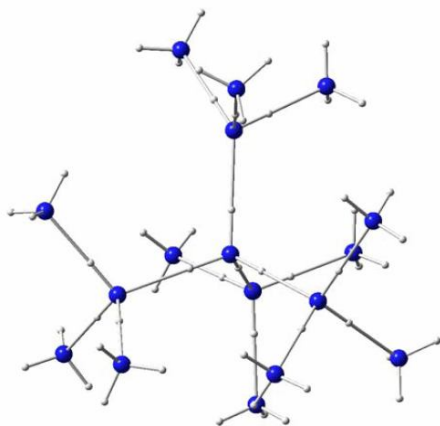


Figura 2. 20 – Proposta de estrutura para o aglomerado $(\text{NH}_3)_{16}\text{NH}_4^+$.

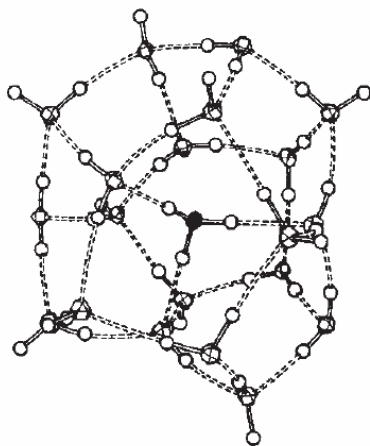


Figura 2. 21 – Proposta de estrutura para o aglomerado $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}_3\text{O}^+$.

Capítulo 3 – Procedimento Experimental

3.1 – Espectrometria de massa por tempo-de-vo

Pode-se analisar os produtos da dessorção a partir da técnica de espectrometria de massa por tempo-de-vo, que consiste basicamente em acelerar um íon em uma dada diferença de potencial e depois deixar que ele atravesse uma determinada região com velocidade constante em direção a um detector. O cálculo da massa do íon é dado através do tempo que ele levou para atingir o detector, comumente chamado de *tempo-de-vo* (*time-of-flight, ToF*): quanto mais massivo ele for, mais tempo levará para chegar, e quanto mais leve, mais rapidamente atingirá o final do percurso para detecção.

O aparato experimental utilizado neste trabalho está montado no laboratório *Van de Graaff*, na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-RIO. A câmara experimental está ligada ao acelerador de partículas⁷ da instituição, e, com isso, temos duas opções de feixes primários: utilizar íons resultantes do processo de aceleração, e os feixes utilizados foram He^+ , C^+ , N^{2+} , N^{3+} , N^{4+} , N^{5+} e N^{6+} , ou então podemos bloquear o fluxo e colocar uma fonte radioativa de ^{252}Cf , cujos fragmentos de fissão são utilizados como íons primários para causar dessorção no alvo. Os feixes provenientes do *Van de Graaff* podem ter energias entre algumas dezenas de quiloelétron-volts (*KeV*) até algumas dezenas de megaelétron-volts (*MeV*), ao passo que os fragmentos de fissão do califórnio são, tipicamente, ^{137}Ba com energia da ordem de 70MeV.

Vale a pena salientar que na literatura aparecem diversas classificações para experimentos envolvendo a técnica do tempo-de-vo [6], dentre elas nos interessa explicitar duas: quando se utilizam os feixes com projéteis da ordem de *KeV* ou poucos *MeV* de energia, como os do acelerador, costuma aparecer a sigla SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*), que significa espectrometria de massa dos íons secundários, enquanto que a utilização de íons pesados e de maiores valores energéticos faz aparecer a denominação PDMS (*Plasma Desorption Mass Spectrometry*).

A figura 3.1 mostra um esquema da montagem experimental que utilizamos para realizar a espectrometria de massa por tempo-de-vo. Os

⁷ O acelerador de partículas é do tipo *Van de Graaff*, e, por isso, o laboratório leva este nome.

íons primários, que podem ser provenientes do acelerador ou da fonte de califórnio, incidem primeiramente no material de interesse, que é colocado sobre o alvo, que é uma placa metálica de cobre com potencial elétrico chamado de V_a . Ao incidir no material, os íons causam dessorção, e ao saírem na outra extremidade, arrancam elétrons da placa de cobre. Próximo do alvo existem duas grades metálicas, que chamamos de “grade 1” e “grade 2”, e se encontram com potenciais V_g e V_s , respectivamente. A distância entre as grades e o alvo é cerca de 7 milímetros. Devido ao fato de o potencial V_s ser maior que o potencial V_a , os elétrons arrancados do alvo são acelerados e captados pelo detector chamado de *start*. O sinal elétrico desse detector dispara o cronômetro do *software* de contagem de tempo de voo, e esse sinal também será chamado de *start*. Em contrapartida, os íons secundários resultantes da dessorção na amostra são acelerados pela diferença de potencial entre o alvo e a grade 1 e depois seguem em voo livre até atingirem o detector chamado de *stop*. O sinal elétrico gerado, que também ganha o mesmo nome do detector, é usado para parar o cronômetro do sistema. O tempo decorrido entre o sinal de *start* e o sinal de *stop* representa o tempo de voo do íon secundário entre a saída dele da amostra e a sua chegada ao detector, e será proporcional à razão da sua massa pela carga, conforme apresentaremos nos cálculos a seguir.

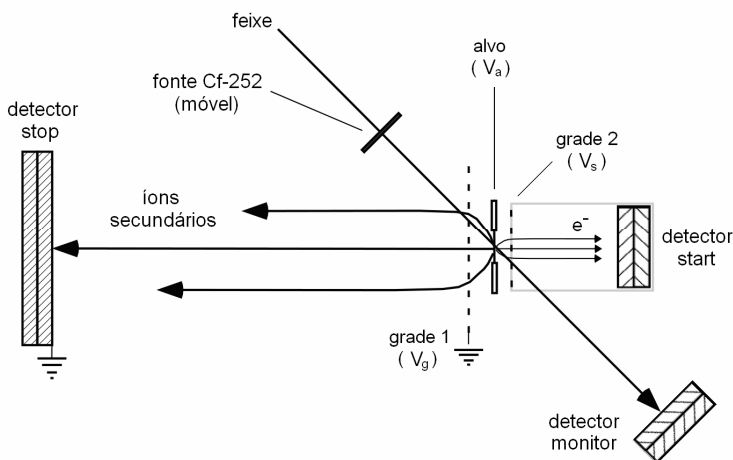


Figura 3.1 – Esquema experimental utilizado para espectrometria de massa por tempo-de-voo.

Para fins de ajudar a visualização da montagem experimental, o anexo A apresenta uma fotografia da câmara e dos detectores no laboratório Van de Graaff, na PUC do Rio de Janeiro.

Os detectores *start*, *monitor* e *stop* são todos constituídos por arranjos de placas de microcanaís em uma arranjo “chevron”. Os sinais gerados nos detectores são pulsos negativos e rápidos, fornecendo uma precisão melhor que 1 nanossegundo na determinação do instante de ocorrência do evento. O sinal de cada detector é amplificado através de um amplificador rápido *Ortec FTA 820*. O sinal então é processado por um Discriminador de Fração Constante (CFD – *Constant Fraction Discriminator*) *Canberra modelo 454*, de modo a gerar um sinal no padrão NIM para cada pulso de entrada acima do limiar ajustado. Este sinal padrão pode ser então enviado para nosso contador de tempo digital (TDC – *Time to Digital Converter*) *FastComTec modelo P7888-2*, que é controlado pelo software MCDWIN, o qual faz a aquisição dos espectros de tempo-de-voos. Alternativamente, os sinais dos detectores *start* e *monitor*, após amplificação e discriminação, podem ter sua coincidência analisada através de um módulo *LeCroy 465 Coincidence Unit*. Esta análise de coincidência é desejável para garantir que somente eventos detectados em ambos os detectores *start* e *monitor* sejam considerados como válidos e então é habilitada a aquisição de dados do espectro de tempo-de-voos. Com isto, evita-se a inclusão de sinais espúrios no espectro. Na prática, não pudemos utilizar a coincidência nos experimentos realizados com os feixes do acelerador *Van de Graaff* devido ao grande desvio angular sofrido pelos projéteis após passagem pelo alvo, o que faz com que, tipicamente, mais de 70% dos projéteis sejam desviados para fora do detector *monitor* (apesar de serem contabilizados pelo detector *start*), tornando a aquisição de dados muito ineficiente neste caso. Este efeito de desvio angular na passagem pelo alvo será detalhado mais adiante.

Para fazermos os cálculos, vamos considerar duas regiões distintas no caminho percorrido pelo íon primário: a primeira corresponderá ao espaço entre o alvo e a grade 1, e a segunda será entre a grade 1 e o detector *stop*. Na primeira, existe uma diferença de potencial U e uma distância x entre a grade e o alvo, e portanto vamos chamar de região de aceleração, ao passo que a segunda não apresenta nenhuma diferença de potencial e possui uma distância y . Chamaremos a região 2 de região de voo livre. Os tempos que o íon leva para percorrer as regiões 1 e 2 serão chamados, respectivamente, de t_1 e t_2 , sendo o tempo de voo o valor total dado pela soma desses dois tempos e representado por ToF . O íon sai do material

depositado no alvo com velocidade inicial v_0 , passa pela primeira grade com velocidade v_1 e chega ao detector com velocidade v_2 . Como a segunda região não tem campo elétrico para acelerar o íon, então o valor de v_2 é igual ao de v_1 . A massa do íon será representada por m e sua carga por q . Todas essas informações estão esquematizadas na figura 3.2.

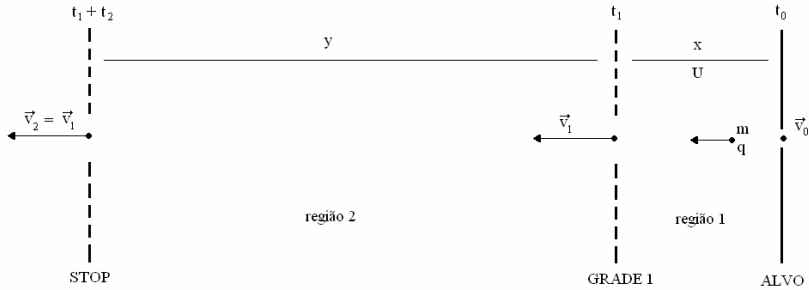


Figura 3. 2 – Esquema de cálculo do tempo-de-voos.

Considerando-se que a velocidade inicial do íon seja zero⁸, podemos calcular a velocidade v_1 igualando-se o trabalho da força elétrica na região 1 (τ) e a energia cinética adquirida pelo íon (K):

$$K = \tau \quad (3.1)$$

$$\frac{m \cdot v_1^2}{2} = q \cdot U \quad (3.2)$$

$$v_1 = \sqrt{\frac{2 \cdot U \cdot q}{m}} \quad (3.3)$$

Podemos também encontrar o valor da aceleração (α) do íon na região 1:

⁸ Na verdade, a velocidade de saída dos íons não é exatamente zero. Eles são desorvidos com energia cinética entre 1,0eV e 10,0eV [33]. Como a diferença de potencial entre o alvo e a grade 1 é de milhares de eV e os íons são monocarregados [6, 33], a energia cinética dele ao passar pela grade 1 também será da ordem de milhares de eV, e isso justifica o fato de considerarmos o valor inicial igual a zero.

$$v_1^2 = v_0^2 + 2.\alpha.x \quad (3.4)$$

Substituindo-se a velocidade v_1 dada pela equação 3.3 e considerando-se v_0 igual a zero, chegaremos em:

$$\frac{2.U.q}{m} = 2.\alpha.x \quad (3.5)$$

$$\alpha = \frac{U.q}{x.m} \quad (3.6)$$

De posse da aceleração e das velocidades inicial e final, podemos agora determinar o tempo necessário para o íon percorrer a região 1:

$$\alpha = \frac{v_1 - v_0}{t_1} \quad (3.7)$$

Considerando-se novamente velocidade inicial nula, e substituindo as equações 3.3 e 3.6 em 3.7, conseguiremos isolar o tempo:

$$\frac{U.q}{x.m} = \frac{1}{t_1} \cdot \sqrt{2.U.\frac{q}{m}} \quad (3.8)$$

$$t_1 = x \cdot \sqrt{\frac{2}{U} \cdot \frac{m}{q}} \quad (3.9)$$

O movimento do íon na região 2 é mais simples. Sendo esta região livre de campo elétrico, então podemos considerar o movimento como uniforme. A velocidade nesse percurso apresenta o mesmo valor com que ela deixou a região 1, v_1 , e então podemos encontrar o tempo:

$$v_1 = \frac{y}{t_2} \quad (3.10)$$

Substituindo o valor de v_1 da equação 3.3 na equação 3.10 e isolando o tempo, ficamos com:

$$t_2 = y \cdot \sqrt{\frac{1}{2U} \cdot \frac{m}{q}} \quad (3.11)$$

Finalmente, de posse dos dois intervalos de tempo dados pelas equações 3.9 e 3.11, podemos calcular o tempo de voo, que será dado pela soma de ambos:

$$ToF = t_1 + t_2 \quad (3.12)$$

$$ToF = x \cdot \sqrt{\frac{2}{U} \cdot \frac{m}{q}} + y \cdot \sqrt{\frac{1}{2U} \cdot \frac{m}{q}} \quad (3.13)$$

Para salientar a proporcionalidade, podemos reescrever da seguinte maneira:

$$ToF = \sqrt{\frac{m}{q}} \left(x \cdot \sqrt{\frac{2}{U}} + y \cdot \sqrt{\frac{1}{2U}} \right) \quad (3.14)$$

Partindo de equações de movimento vistas nos cursos de física geral [34, 35], conseguimos chegar à relação 3.14, mostrando que o quadrado do tempo de voo é diretamente proporcional à razão massa-carga do íon desorvido da superfície⁹, e este é o princípio fundamental utilizado na espectrometria de massa por tempo de voo: fixando-se os parâmetros experimentais x , y e U e sabendo-se que os íons são monocarregados [6, 33], implicando na fixação da carga q , então conclui-se que podemos inferir a massa do íon secundário unicamente por meio da medida experimental do seu tempo de voo.

Os íons primários que saem do alvo seguem em direção ao detector monitor, e a liberação de elétrons nas placas no seu interior geram um pulso

⁹ Na literatura, aparecem ainda outras formas de calcular o tempo de voo, por exemplo considerando-se que ele foi formado em algum ponto entre o alvo e o detector *stop*, mas mesmo assim a proporcionalidade entre tempo de voo e a razão massa-carga se mantém inalterada à ideia exposta neste trabalho [34].

elétrico adicional, que pode ser usado de diversas maneiras. A maneira mais comum é usar o sinal para contabilizar o número total de eventos primários, informação esta que será importante para fazer a normalização dos dados e encontrar o valor do rendimento de desorção (*yield*), conforme entraremos em detalhes mais adiante. Também podemos usá-lo para fornecer um segundo sinal de *start* à eletrônica acoplada, fazendo com que ela somente considere um “*start* efetivo” quando os detectores *start* e *monitor* acusarem um sinal ao mesmo tempo, em coincidência. Isto é útil para evitar falsos sinais de *start* que são provenientes de fontes alheias ao experimento, e podemos citar, por exemplo, instabilidades do próprio detector. Esses falsos disparos são da ordem de 10 por segundo.

Esta montagem experimental também permite tirar uma outra informação importante: a energia do íon primário depois que ele saiu do alvo, chamada de energia final (E_f). Para isso, podemos medir o tempo de voo que esse íon leva para percorrer a distância entre o alvo e o detector monitor (L). Vamos considerar a massa do íon primário representada por M e a velocidade ao sair do alvo, velocidade final, representada por v_f . Importante salientar que não estamos levando em consideração a diferença de potencial que existe entre esses dois pontos, pois quando queremos fazer esse tipo de análise a energia final do íon primário é suficientemente alta para que se despreze a perda ou ganho energético que venha a ocorrer dentro desta região analisada. Sendo assim, consideramos novamente um movimento uniforme entre o alvo e o detector monitor. A situação descrita está representada na figura 3.3.

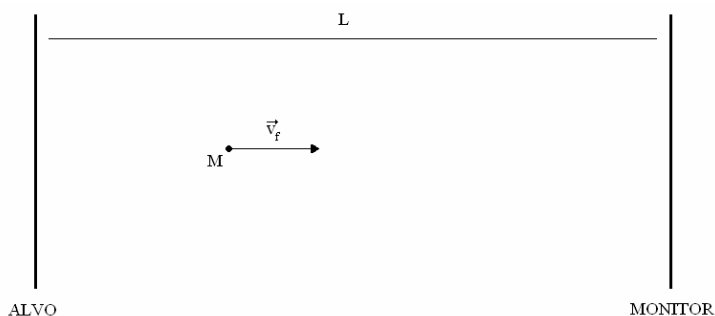


Figura 3.3 – Esquema de tempo-de-voo para o íon primário entre o alvo e o detector monitor.

Podemos escrever a relação entre a velocidade do íon, a distância que ele percorrerá entre os dois pontos, e o tempo de voo da seguinte maneira:

$$v_f = \frac{L}{ToF} \quad (3.15)$$

Conhecendo-se a velocidade do íon, podemos calcular sua energia cinética:

$$E_f = \frac{m.v_f^2}{2} \quad (3.16)$$

Substituindo-se a equação 3.15 na 3.16 chegaremos em:

$$E_f = \frac{m.L^2}{2.ToF^2} \quad (3.17)$$

Como o tempo de voo é medido experimentalmente entre o sinal do detector *start* e o sinal do detector monitor¹⁰, torna-se possível saber a energia final do íon primário. Esta informação será útil para calcular a espessura da amostra que está depositada sobre o alvo, conforme entraremos em detalhes mais adiante.

Alterando-se os valores dos potenciais envolvidos no experimento, podemos acelerar os íons positivos ou negativos que são desorvidos da amostra.

Para termos uma noção dos experimentos desenvolvidos, quando queríamos fazer análise dos íons secundários positivamente carregados, colocamos o potencial V_a valendo 5,0KV e o potencial V_g aterrado, conforme mostra a figura. Para acelerar os íons negativos alterávamos o valor do potencial V_a para -5,0KV. A diferença de potencial para aceleração dos elétrons gerados na placa metálica do alvo ficou constante

¹⁰ Note que nesta análise da energia final do íon primário o sinal do detector monitor está sendo usado como *stop*, e isto ilustra as diversas possibilidades de utilização deste detector.

em todos os experimentos, e valia 1,25KV, o que implica um potencial V_s de 6,25KV para espectros positivos e de -3,75KV para os negativos.

O número total de eventos primários quando se utiliza um feixe primário de N^{2+} fica, tipicamente, próximo de 1000 íons por segundo, ao passo que utilizando a fonte de califórnio-252 esse número cai para valores entre 20 e 30 contagens por segundo.

As distâncias envolvidas na figura 3.2 e 3.3 são fixas. O valor da distância y é 36,98cm, x vale 6,9mm, e L é igual a 22,75cm.

Usando-se as distâncias e os potenciais apresentados, nosso experimento ocorre com um tempo-de-voos dos íons secundários da ordem de 10 μ s e o tempo-de-voos dos íons primários até atingirem o detector monitor é de dezenas de nanossegundos. O tempo que leva para os elétrons gerados no alvo serem acelerados e sensibilizarem o detector *start* e produzirem o sinal inicial é cerca de alguns nanossegundos, e, por isso, esse tempo pode ser desconsiderado na hora de medir o tempo-de-voos dos demais íons.

3.2 – Amostras sobre o alvo

Experimentos de dessorção podem ser feitos em diversos materiais, como polímeros, cristais, e também gelos [7, 31, 32]. Para formar gelo em nossos experimentos, utilizamos a técnica de introduzir vapor do gás de interesse para dentro da câmara experimental e depois abaixar a temperatura da placa metálica do alvo, fazendo com que as moléculas condensem e congelem no substrato, permitindo a análise da dessorção. Então, o que fazemos é controlar a taxa de formação do gelo pela pressão de deposição e temperatura no alvo. No laboratório montado na PUC-Rio, o criostato acoplado ao sistema permite trabalhar com temperaturas até próximas de 9K.

Nos experimentos com formação de gelo, umas das informações importantes que precisamos saber é a espessura da camada de gelo formada. É possível ter uma boa noção de quanto ela vale, e o processo de análise para calcularmos essas espessuras será discutido à frente.

3.3 – Informação gerada pelo experimento e tratamento dos dados

Como vimos, a nossa montagem experimental possui três detectores: o *start*, o *stop* e o *monitor*. O *start* serve apenas para dar o sinal de início da contagem do tempo, o *stop* para interromper a contagem, e o *monitor* tem

funções variadas. Dependendo da forma de interação deste último detector com os demais, podemos extrair dois tipos de espectro no computador. Esses dois tipos estão apresentados a seguir.

3.3.1 – Espectro de massa dos íons secundários

Para montar o espectro de massa dos íons secundários que sofreram dessorção o *software* mede o tempo-de-voou, que é dado pelo intervalo entre o sinal de *start*¹¹ e o sinal de *stop*. A informação gerada pelo computador está aparecendo na figura 3.4, e ela mostra o número de contagens que o sistema obteve para cada canal. Os canais estão diretamente ligados ao tempo-de-voou do íon secundário: no nosso experimento, a diferença entre dois canais consecutivos corresponde a uma variação de 2,0ns no tempo-de-voou medido. Vale salientar que o canal zero não corresponde a tempo-de-voou nulo, e o motivo é que a relação correta entre canal e tempo é dada pela eletrônica associada às medidas. Podemos entender o processo da seguinte maneira: A equação 3.14 mostra a proporção direta entre o tempo de a raiz quadrada da massa. Como a carga do íon, os potenciais, e as distâncias são fixas, podemos reescrevê-la considerando que a única variável do processo é a massa:

$$ToF = k_1 \cdot \sqrt{m} \quad (3.18)$$

Onde k_1 é uma constante dada por:

$$k_1 = \sqrt{\frac{1}{q}} \cdot \left(x \cdot \sqrt{\frac{2}{U}} + y \cdot \sqrt{\frac{1}{2U}} \right) \quad (3.19)$$

O canal onde o íon será contabilizado (Ch) pode ser encontrado a partir da relação:

$$Ch = k_2 \cdot ToF + k_3 \quad (3.20)$$

¹¹ Lembre-se que o sinal de *start* pode ser feito com coincidência ou não. Geralmente utiliza-se coincidência para experimentos com alta frequência de eventos primários, como é o caso do feixe de N^{2+} , que pode ter mais de 1.000 contagens por segundo.

k_2 e k_3 são constantes determinadas pela eletrônica do sistema. Substituindo a equação 3.18 nesta última, ficamos:

$$Ch = k_2.k_1.\sqrt{m} + k_3 \quad (3.21)$$

Para melhorar a visualização, vamos substituir:

$$k_A = k_2.k_1 \quad (3.22)$$

$$k_B = k_3 \quad (3.23)$$

Novamente, temos que k_A e k_B são constantes matemáticas, e a relação final entre canal e tempo-de-voou pode ser escrita como segue [6, 33]:

$$Ch = k_A.\sqrt{m} + k_B \quad (3.24)$$

Para sabermos qual é a massa do aglomerado iônico que está sendo registrada em um determinado canal precisamos calibrar o espectro. A calibração é feita a partir do conhecimento prévio de íons que serão detectados no experimento [33]. No nosso caso, para os espectros de íons positivos, podemos esperar que os dois primeiros picos correspondam, respectivamente, ao próton (H^+) e ao hidrogênio molecular (H_2^+), que são as espécies químicas mais leves que podem sofrer desorção do gelo de água e ficar carregadas positivamente. Em um espectro de íons negativos para gelo de água, também pode-se fazer a calibração com os dois picos mais simples desorvidos: o oxigênio (O^-) e a hidroxila (OH^-). Sabendo-se a massa e a carga desses íons e também conhecendo-se a eletrônica da montagem experimental, consegue-se determinar exatamente em quais canais eles estarão. Depois, de posse das suas massas e dos canais em que eles aparecem, podemos achar os valores das constantes k_A e k_B . Assim, teremos transformado a equação 3.24 em uma equação geral, que nos permite transformar o eixo das abscissas de *canal* para *massa*.

Por fim, tendo a informação da massa dos picos, podemos escrever quais são os aglomerados iônicos correspondentes a cada um, e, com isso, construímos a série de aglomerados que aparecem na literatura e que sofrem desorção da nossa amostra [7]. A figura 3.5 mostra um espectro de massa oriundo da figura 3.4. Os picos que aparecem escritos em vermelho

foram usados para calibração. Os escritos em azul correspondem à série dos aglomerados iônicos positivamente carregados proveniente da desorção em gelo de água.

Se ampliarmos o espectro, perceberemos que as linhas verticais são, na verdade, diversos picos, onde as contagens se distribuem em torno de um ponto central. Essa distribuição decorre do fato de que nem todos os íons secundários que possuem a mesma massa terão *exatamente* o mesmo tempo de voo, pois variações nesse tempo da ordem de alguns nanossegundos são possíveis e explicadas pela variação na velocidade inicial de cada íon desorvido. Pegamos como exemplo, a figura 3.6, que mostra a ampliação do pico que aparece próximo do canal 2.500 na figura 3.4.

A ampliação dos picos permite que se tenha uma visão dos mesmos em relação às contagens de fundo, e podemos obter os canais de início e fim destes picos. De posse desses valores, fazemos uma integração numérica e conseguimos encontrar o valor total de contagens que foram detectadas na respectiva região de canais, informação esta que corresponde ao número de íons secundários de mesma massa que foram detectados durante o período de obtenção do espectro, que tipicamente é da ordem de alguns minutos. No exemplo deste pico, a integral calculada entre os canais 2.502 e 2.509 resulta em 344 contagens. O tempo de obtenção foi de 5 minutos.

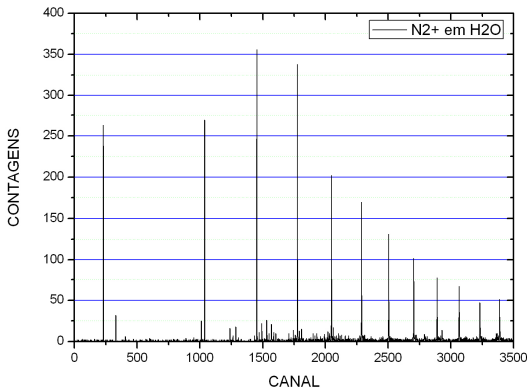


Figura 3. 4 – Informação gerada no experimento. Como exemplo, este espectro de íons positivos foi gerado na interação de um feixe de N^{2+} (1,2MeV) com gelo de H_2O à temperatura de 40K.

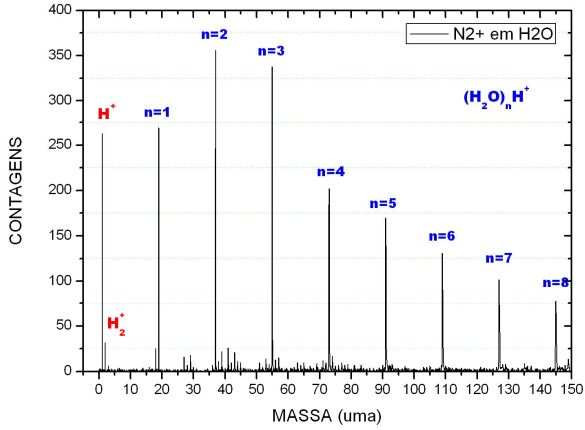


Figura 3. 5 – Espectro de massa de íons positivos. Calibração a partir dos picos escritos em vermelho. Os picos em azul formam a série de aglomerados da água.

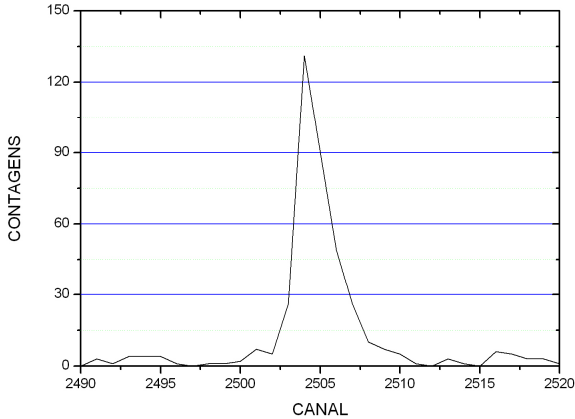


Figura 3. 6 – Ampliação do espectro apresentado na figura 3.4, mostrando um pico experimental.

Percebe-se pelos espectros que aparecem outros picos menos intensos ao fundo. Esses picos são provenientes de contaminantes existentes na câmara experimental. Dentre eles, citamos os que mais costumam aparecer: Para espessuras pequenas de gelo, o sódio ($\text{Na}^+ - 23\text{u}$) é bastante comum, pois está em contato com a placa de cobre do alvo. Nesse espectro em particular a espessura era suficientemente grande para evitar que ele aparecesse. Há também alguns hidrocarbonetos provenientes dos óleos da bomba de vácuo. Eles também aderem à superfície do gelo a qualquer espessura, e estarão presentes nos espectros de massa. Em especial, citamos os picos de C_2H_3^+ (27u) e C_2H_5^+ (29u). Esses dois picos aparecem nitidamente no espectro da figura 3.5.

3.3.2 – Espectro de monitoramento dos íons primários

Para montar o espectro dos íons primários que atravessam a amostra, o *software* mede o tempo-de-voe entre o sinal de *start* dado pelos elétrons arrancados do alvo e o sinal de *stop* é dado pelo detector *monitor*. A informação gerada pelo computador está aparecendo na figura 3.7, e ela mostra novamente o número de contagens que o sistema obteve para cada canal. No caso de utilização de um feixe iônico de energia bem determinada, nitrogênio por exemplo, os canais que aparecem no gráfico não estão mais relacionados com a massa dos íons, pois ela é conhecida, mas sim com a energia desses íons depois de atravessar a amostra e o alvo. A figura 3.7 mostra um espectro feito com feixe de N^{2+} com energia inicial de 1,2MeV: o pico gerado é alargado devido à distribuição de energia do feixe em torno do valor mais provável após os íons atravessarem o alvo.

Fazendo a integração numérica do pico, conseguiremos o número total de eventos primários que atingiram a amostra, e esta informação é usada para que se possa calcular o rendimento de dessorção, pois a normalização é feita dividindo-se a integral de cada pico correspondente a um aglomerado diferente no espectro dos íons secundários pela integral dos íons primários, e, assim, chegaremos à unidade desejada do rendimento¹²: *íons secundários por impacto*. Nos nossos experimentos, o fluxo de íons primários provenientes dos acelerador *Van de Graaff* fica em torno de 60 a 100 íons por segundo. No exemplo da figura 3.7 o

¹² Na verdade, essa divisão é o primeiro passo. Ainda são necessárias outras correções que serão discutidas mais à frente, como o espalhamento do feixe dentro do material e a eficiência do detector.

espectro foi acumulado por 2,0 minutos e o total de eventos primários foi 8.110.

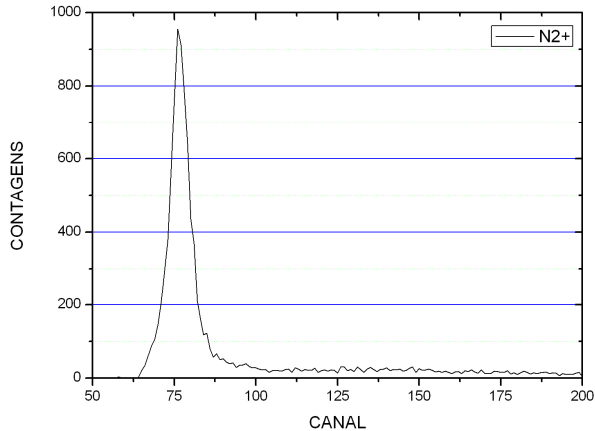


Figura 3. 7 – Espectro de monitoramento dos íons primários. Feixe de N^{2+} de 1,2MeV após atravessar uma determinada camada de gelo de água e a placa metálica do alvo.

A forma do espectro do feixe primário permite calcular a espessura, conforme ideia proposta por Collado et al [36]. Vamos adaptar o que se tem na literatura para podermos calcular a espessura da camada de gelo formada sobre o nosso alvo. A principal estratégia de cálculo de espessura é usar o fato de que quanto maior for a espessura da amostra sobre o alvo, mais alargado e mais baixo será o pico. E isso é devido a um aumento na distribuição de energia do íon em torno do valor mais provável quando ele termina de atravessar o alvo. Ao mesmo tempo em que o pico se alarga, o valor máximo diminui, pois como o fluxo de partículas primárias é aproximadamente o mesmo¹³, as integrais de cada distribuição deveriam fornecer sempre o mesmo valor, mas elas sofrem variações à medida que a espessura aumenta, devido ao espalhamento angular e consequente perda de contagens. Estes desvios e correções serão analisados posteriormente.

¹³ E esse fluxo aproximadamente constante é determinado pelas especificações do acelerador de partículas utilizado para o feixe selecionado.

Com o aumento da espessura do gelo, a energia final do íon primário diminui, e, com isso, o tempo-de-voe dele para chegar até o detector monitor aumenta. Queremos relacionar a diferença desses tempos com a espessura da camada formada sobre o alvo. Para isso, vamos considerar a figura 3.8, que mostra duas situações distintas do experimento: uma delas onde não há gelo formado sobre o alvo de espessura e_a (à esquerda) e outra quando há uma camada de gelo de espessura e_g sobre a placa metálica do alvo (à direita). Consideraremos também que a energia inicial dos íons primário é E_0 , sua energia após passar pelo gelo e imediatamente antes de penetrar no alvo é um valor intermediário chamado de E_i , e sua energia final será E_f se não houver gelo e E_f' se houver. Vamos chamar de t_0 o tempo-de-voe do íon primário quando ele tiver atravessado apenas a placa de cobre e de t_e o tempo medido quando ele atravessou a camada de gelo e o alvo. As perdas de energia do íon dentro do gelo e do alvo serão representadas, respectivamente, por ΔE_g e ΔE_a . Devido à nossa montagem experimental, o ângulo de incidência do feixe primário sobre a amostra é 45° e está representado na figura. Sendo assim, a distância efetiva que o feixe percorre no gelo (d_g) e no alvo (d_a) não são iguais às respectivas espessuras, mas sim serão determinadas por geometria simples, multiplicando-se essas distâncias pelo cosseno do ângulo complementar ao ângulo de incidência na amostra:

$$e_g = d_g \cdot \cos(90^\circ - 45^\circ) \quad \rightarrow \quad e_g = d_g \cdot \cos 45^\circ \quad (3.25)$$

$$e_a = d_a \cdot \cos(90^\circ - 45^\circ) \quad \rightarrow \quad e_a = d_a \cdot \cos 45^\circ \quad (3.26)$$

As energias se relacionam a partir das equações a seguir:

$$E_f = E_0 - \Delta E_a \quad (3.27)$$

$$E_i = E_0 - \Delta E_g \quad (3.28)$$

$$E_f' = E_i - \Delta E_a \quad (3.29)$$

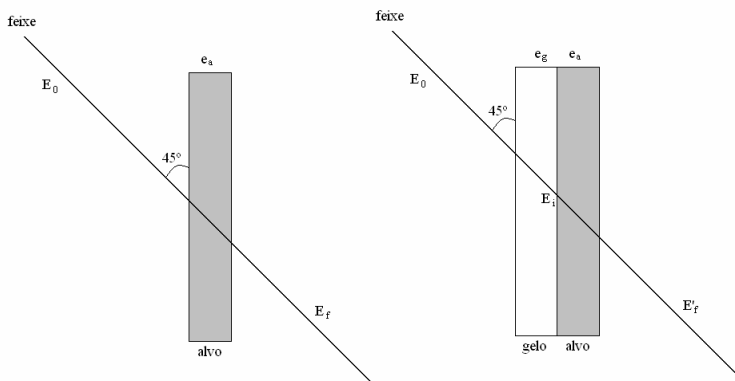


Figura 3. 8 – Esquema para cálculo da espessura da camada de gelo. À esquerda, não há gelo formado sobre o alvo. À direita temos a situação de gelo formado cuja espessura queremos determinar.

A espessura da placa de cobre na nossa câmara é 224,0nm, portanto a distância percorrida pelo íon dentro do alvo dada pela equação 3.26 será aproximadamente 3170nm. Tendo fixado a energia inicial dos íons e a espessura do alvo, podemos ir tomando valores variados para a espessura da camada de gelo e com o auxílio do programa SRIM, podemos calcular a quantidade de energia perdida na amostra e no alvo. Com isso, teremos os valores de E_i , E_f e E_f' . De posse desses valores, usamos a equação 3.17 e calculamos os tempos de voo t_0 e t_e . E, por fim, subtraindo os dois tempos, chegaremos à diferença de tempo-de-voo (ΔTof) que está relacionada à espessura. Escrevemos, então:

$$\Delta Tof = t_e - t_0 \quad (3.30)$$

Executando os cálculos discutidos para o exemplo de ter o íon primário com energia inicial de 1,2MeV, montamos a tabela 3.1 a seguir:

Tabela 3.1 – Tabela de cálculos para determinação da espessura da camada de gelo.

E_0 (KeV)	d_a (Å)	d_g (Å)	ΔE_g	ΔE_a (KeV)	E_g	E_g'	t_0	t_e (ns)	ΔTOF
1.200	3.170	0	---	572,63	627,37	---	77,40	---	---
		500	20,69	567,01	627,37	612,25	77,40	78,35	0,95
		1.000	52,41	558,47	627,37	589,12	77,40	79,88	2,47
		1.500	83,66	549,96	627,37	566,38	77,40	81,47	4,06
		2.000	114,45	541,52	627,37	544,03	77,40	83,12	5,72
		2.500	144,78	533,16	627,37	522,06	77,40	84,85	7,45
		3.000	174,64	524,88	627,37	500,47	77,40	86,66	9,26
		3.500	204,04	516,69	627,37	479,27	77,40	88,56	11,16
		4.000	232,98	508,57	627,37	458,45	77,40	90,55	13,14

Para fazer uma generalização, podemos também apresentar o resultado pelo gráfico que aparece na figura 3.9, onde representamos a variação no tempo-de-voos que é medido experimentalmente, pela distância percorrida pelo íon dentro do gelo. Lembre-se que essa distância guarda uma relação direta com a espessura, bastando multiplicá-la pelo cosseno de 45° , conforme a equação 3.25. De posse do gráfico, podemos ajustar uma função polinomial para fazer a interpolação necessária, assim conseguiremos encontrar a espessura da camada de gelo formada para quaisquer valores de ΔToF medidos nos experimentos. Agora, estando pronta essa estrutura de cálculos, basta repetir o procedimento quando queremos analisar outros valores de energia inicial ou então outro projétil como íon primário.

Para exemplificar a medida experimental que obtemos, a figura 3.10 mostra o efeito de alargamento do espectro dos íons primários com o aumento da espessura da camada de gelo formada sobre o alvo (linhas contínuas), e os respectivos ajustes gaussianos para as curvas (linhas tracejadas). Apesar de os valores de espessura estarem indicados na legenda, eles foram calculados a partir do procedimento já explicado. Nosso objetivo com a figura é mostrar que o canal correspondente ao máximo dos ajustes gaussianos não estão no mesmo lugar, e se compararmos esses canais de máximo com o canal do máximo para a curva de espessura de gelo igual a zero (que não está aparecendo na figura), teremos a variação de canais que denominaremos de ΔCh ¹⁴. A diferença no tempo entre canais consecutivos é conhecida e vale 2,0ns. Com isso, ganhamos a informação da diferença entre os tempos-de-voos sem gelo e com gelo sobre o alvo. Logo, podemos escrever:

$$\Delta ToF = 2,0ns \times \Delta Ch \quad (3.31)$$

¹⁴ A diferença de canais é calculada após o ajuste das curvas com as funções gaussianas e anotando o canal correspondente ao máximo da função. Logo, os valores resultantes dos canais do máximo não necessariamente são inteiros, mas podem ser decimais. A vantagem é que esse procedimento melhora a qualidade dos cálculos desenvolvidos para espessura.

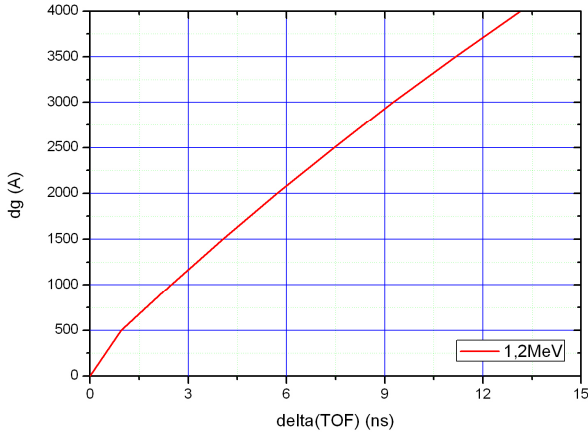


Figura 3.9 – Valores calculados de variações no tempo-de-voe dos íons primários para diversos valores de distância percorrida dentro do gelo.

A sensibilidade do processo de cálculo da espessura por este método pode ser notada também pela figura 3.10. As curvas em azul e verde são de espectros acumulados em seqüência, durante a dosagem de vapor na câmara experimental. É possível perceber que o ajuste gaussiano na cor verde possui o pico levemente deslocado para a direita em relação ao ajuste de cor azul (aproximadamente meio canal), e isto nos fornece um aumento de espessura de aproximadamente 120Å.

O processo apresentado até aqui vale para os feixes do acelerador *Van de Graaff*, agora vamos dar uma atenção ao que ocorre com o espectro primário quando utilizamos a fonte de califórnio-252. O espectro está apresentado na figura 3.11. O pico pronunciado nos canais de menor valor correspondem a emissão de partículas alfas pela fonte. Para melhor visualização dos picos do ^{137}Ba fizemos uma ampliação desse espectro, gerando a figura 3.12. Novamente, podemos fazer a integral abaixo da curva para encontrar o total de eventos primários, mas não consideramos as contagens de partículas alfa, pois não são suficientemente energéticas para causar uma dessorção comparável à do FFCf com energia da ordem de 70,0MeV. O número total de contagens para esse espectro acumulado durante 5,0 minutos foi 1.553.

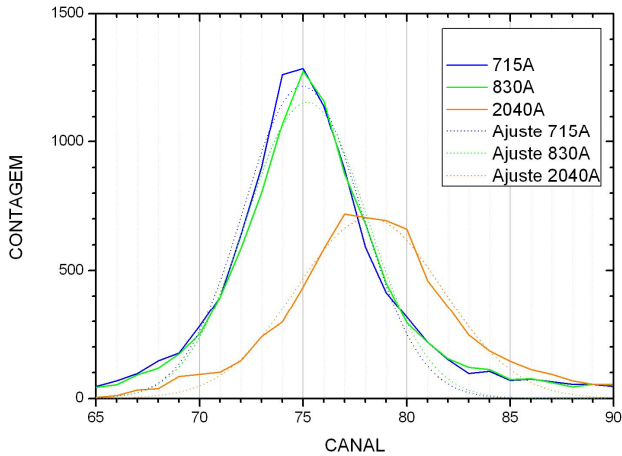


Figura 3. 10 – Comparação dos espectros dos íons primários para espessuras de gelo diferentes.

Uma outra noção interessante pode ser tirada com as integrais dos espectros: se pegarmos o espectro de íons secundários e fizermos a integral de todos os picos, teremos o número total de íons (moléculas, átomos e/ou aglomerados) que foram desorvidos da superfície. Dividindo-se esse número total de eventos secundários ionizados pelo número total de eventos primários, tirado pela integral do espectro primário, conseguiremos encontrar o rendimento total da dessorção iônica, valor que indica, em média, quantos íons secundários (átomos, moléculas, aglomerados, etc) foram emitidos para cada impacto primário (novamente, isso só é verdade após as correções de espalhamento do feixe e eficiência do detector). Valores típicos de rendimento iônico total nos nossos experimentos com nitrogênio estão entre 10^{-3} e 10^{-2} íons por impacto, ou seja, a cada cerca de 1000 eventos primários temos um evento iônico secundário. Ao passo que os experimentos com FFCf ficam com rendimento iônico total de dessorção próximo de 0,9 íons por impacto, implicando que neste caso quase todos os eventos primários são acompanhados de eventos secundários. Vale lembrar que os rendimentos totais de dessorção são calculados da mesma maneira, mas precisaríamos ter informação também sobre a quantidade de neutros desorvidos, e isto não é possível com a nossa montagem experimental.

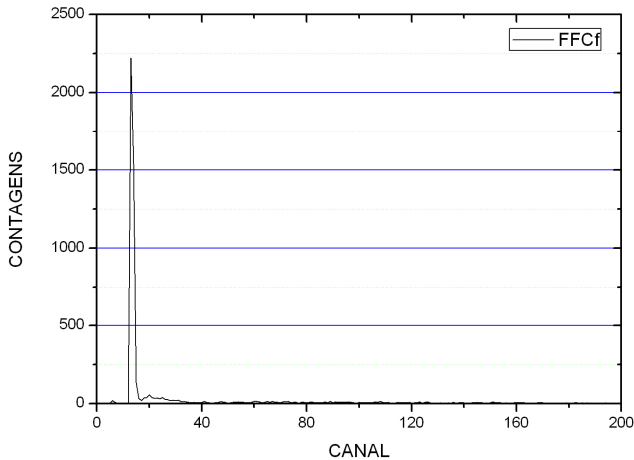


Figura 3. 11 – Espectro primário para os fragmentos de fissão do califórnio-252.

À medida que a espessura da camada de gelo aumenta sobre a placa metálica do alvo, poderíamos esperar que o espectro dos fragmentos de fissão sofresse alteração semelhante àquela ocorrida com o feixe nitrogênio. Mas a figura 3.13 mostra que a mudança nos canais dos picos não é significativa, indicando que a perda de energia dos fragmentos ao atravessar o gelo e o alvo não é suficiente para mostrar efeitos visíveis no espectro. De qualquer modo, ainda podemos calcular as espessuras das camadas formadas, e fazemos isso usando o fato estatístico de saber que o valor da espessura do gelo depositado é diretamente proporcional ao tempo de dosagem com gás a uma pressão fixa na câmara experimental. Então, sabendo-se o tempo de dosagem e as espessuras formadas a partir das análises com nitrogênio, conseguimos calcular uma taxa de formação de gelo. De posse dessa taxa e do tempo de dosagem nos experimentos com FFCf podemos calcular a suposta espessura formada.

Uma observação importante sobre a maneira de medir ou calcular a espessura a partir do método discutido aqui (pela diferença de tempo-devoos dos íons primários de nitrogênio) é que o material depositado sobre o alvo é considerado compacto, sem espaços vazios entre seus átomos e moléculas. Caso tivéssemos um material poroso, a espessura calculada

seria, de fato, uma *espessura equivalente*, como se toda a amostra estivesse compactada. Ou seja, a partir desta metodologia não conseguimos distinguir porosidade na amostra.

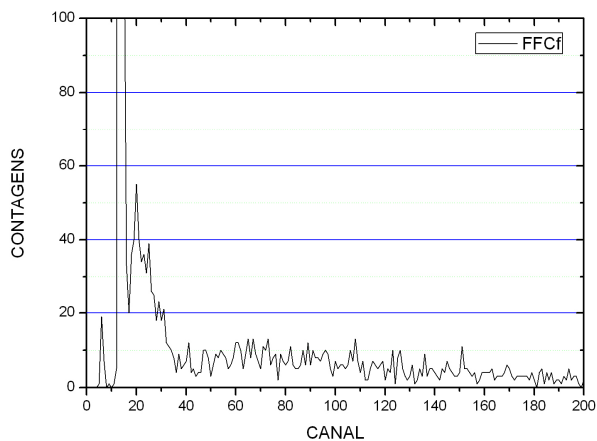


Figura 3. 12 – Ampliação do espectro da figura 3.11.

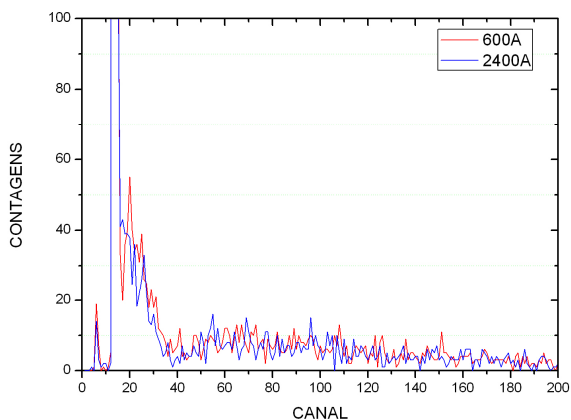


Figura 3. 13 – Diferença insignificante no espectro primário do FFCf para espessuras diferentes.

3.4 – Resolução do espectrômetro de massa por tempo-de-vo

A resolução do espectrômetro indica a dúvida em relação ao valor medido para a massa dos aglomerados, e ela está associada ao alargamento temporal que aparece em um pico experimental. A resolução é definida como sendo um valor de massa medido (m) dividido pela incerteza dessa medida (Δm). Uma relação proposta para o cálculo da resolução está apresentada a seguir [33]:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{ToF}{2 \cdot \Delta ToF} \quad (3.32)$$

Onde ToF significa o tempo-de-vo para o respectivo aglomerado de massa m e o ΔToF é a diferença de tempos medidos para a mesma massa, ou seja, o mesmo pico. Para calcular o tempo usamos as equações já vistas, em especial a 3.14, e para calcular o ΔToF usamos o próprio espectro: faz-se o ajuste gaussiano do pico correspondente à massa escolhida e pega-se o valor da *largura à meia altura*¹⁵ da curva de ajuste. Esse valor corresponderá à diferença de *canais*, que multiplicado por 2,0ns fornecerá o valor da diferença temporal que deveremos usar na relação 3.32.

A resolução dependerá de vários fatores experimentais, entre eles citamos: resolução temporal, velocidade de resposta dos detectores e da eletrônica e a distribuição das velocidades e energias iniciais dos íons secundários desta respectiva massa. O espectrômetro usado neste trabalho, montado na PUC-Rio, tem uma resolução próxima de 290u, ou seja, quando medimos um aglomerado de massa 290u nosso erro experimental associado é de $\pm 1,0u$.

O anexo B mostra o procedimento adotado por Cotter para encontrar a relação 3.32 que estamos adotando para o cálculo da resolução [33].

3.5 – Possíveis perdas de contagens de eventos

3.5.1 – Perda angular de íons secundários

Devido à energia inicial que o íon secundário pode ter após seu processo de ejeção da superfície, poder-se-ia acreditar que haverá perda de contagens de íons secundários que saíram em ângulos suficientemente

¹⁵ FWHM, em inglês: *Full Width at Half Maximum*.

grandes para não serem captados no detector *stop*. Essa questão pode ser analisada através de dois fatores: A energia dos íons desorvidos é relativamente pequena, da ordem de alguns eV [33], e o fato da energia ser pequena faz com que a velocidade também seja. Ainda assim, a diferença de potencial existente para acelerar os íons na direção do detector é muito grande, fazendo com que seus movimentos durante todo o caminho de voo seja praticamente retilíneo e tornando rara a perda de contagens de eventos secundários no espectrômetro utilizado.

3.5.2 – Perda angular de íons primários

Enquanto a perda angular de íons secundários pode ser desconsiderada, não se pode dizer o mesmo em relação a perda de íons primários no caminho entre o alvo e o detector *monitor*. À medida que o feixe primário atravessa o material (tanto a amostra quanto a placa metálica do alvo) ele sofre espalhamento lateral e angular. Caso esse desvio angular seja suficientemente grande, o íon viaja para fora da região sensível do *monitor* e não é contabilizado. Se esta situação ocorrer frequentemente, uma medida em que se use a coincidência, ou seja, só se contabiliza um evento primário quando o sinal do detector *start* coincide com o sinal do detector *monitor*, mas ficará muito ineficiente. Em um experimento sem coincidência entre o *start* e o *monitor*, um íon primário que viaje para fora do *monitor* já causou dessorção na amostra e ainda irá arrancar elétrons do alvo na saída e disparar o sinal no detector *start*, dando início à contagem do tempo-de-voo. Nesse caso, o íon secundário gerado na dessorção atinge o *stop* em seguida e fecha a contagem de tempo, contabilizando mais um evento secundário.

No intuito de corrigir o rendimento de dessorção obtido, devemos calcular estes desvios angulares, então o programa *SRIM* [17] novamente é uma ferramenta útil, pois ele fornece uma estimativa dos desvios laterais e angulares que um íon sofre ao atravessar determinado material. Para a entrada de dados da amostra, consideramos que os íons primários vão atravessar certa distância dentro do gelo (d_g) e depois outra distância dentro do alvo de cobre (d_a). Devido ao posicionamento diagonal da amostra em relação ao feixe, já discutimos que essas distâncias correspondem às espessuras reais dos materiais divididas pelo cosseno de 45° . Pode-se ilustrar esse processo com a figura 3.14. A distância L corresponde ao espaço entre o alvo e o *monitor*, e vale 22,75cm. A distância h é o diâmetro do disco de sensibilidade do detector em questão, e vale 23,0mm. O desvio

angular de saída do íon primário em relação à direção original do feixe incidente chamaremos de X .

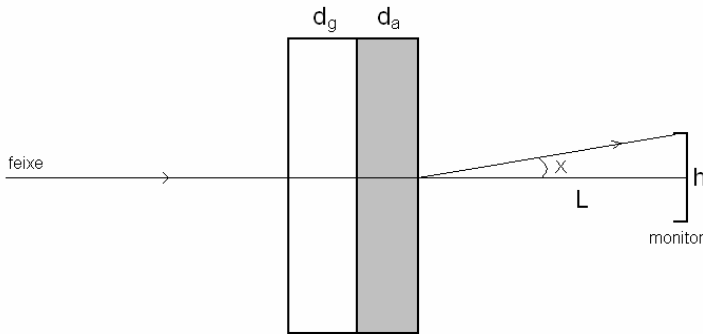


Figura 3. 14 – Definições para o cálculo do desvio angular dos íons primários.

Nos cálculos, fizemos variar a espessura da camada de gelo sobre o alvo. O programa fornece os valores do desvio lateral e do desvio angular sofrido pelos íons. Podemos verificar a aceitância angular do detector a partir do triângulo formado entre a direção original do feixe, a parede do detector *monitor* e o desvio angular máximo que um íon pode sofrer. Teremos:

$$\cos X = \frac{L}{\sqrt{L^2 + (h/2)^2}} \quad (3.33)$$

Isso fornece o valor máximo do ângulo X :

$$X = \arccos\left(\frac{L}{\sqrt{L^2 + (h/2)^2}}\right) \cong 2,899^\circ \quad (3.34)$$

Os resultados para o desvio lateral apresentado pelos íons são da ordem de alguns milhares de ângstrons, e por serem muito pequenos em comparação com as dimensões do triângulo considerado, eles podem ser desprezados. Logo, ficamos apenas com os resultados dos desvios angulares calculados. As figuras 3.15, 3.16 e 3.17 mostram, respectivamente, os histogramas gerados quando colocamos espessura de gelo de 1000Å bombardeado com 10^4 íons de N (1,2MeV), $9 \cdot 10^4$ íons de N (1,7MeV), e 10^4 fragmentos de fissão do califórnio-252. O eixo vertical apresenta o número de íons contabilizados com cada desvio angular apresentado no eixo horizontal.

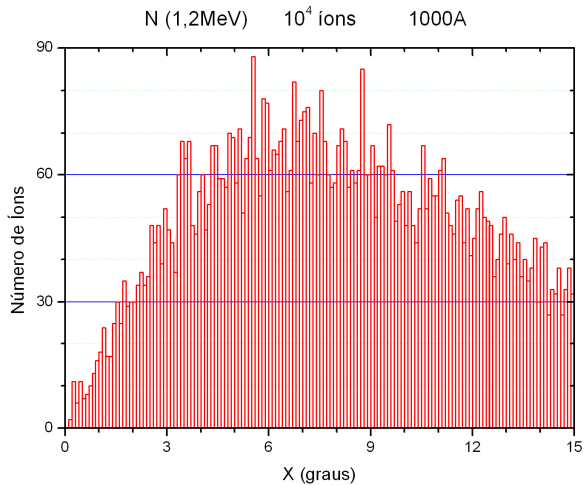


Figura 3. 15 – Distribuição angular de N com 1,2MeV.

De posse dos histogramas, conseguimos saber exatamente o número total de íons primários detectados (I_d) em relação ao número total de íons incidentes (I_t). A razão entre esses número será um valor entre 0 e 1, e chamaremos de *taxa de detecção* (r_d):

$$r_d = \frac{I_d}{I_t} \quad (3.35)$$

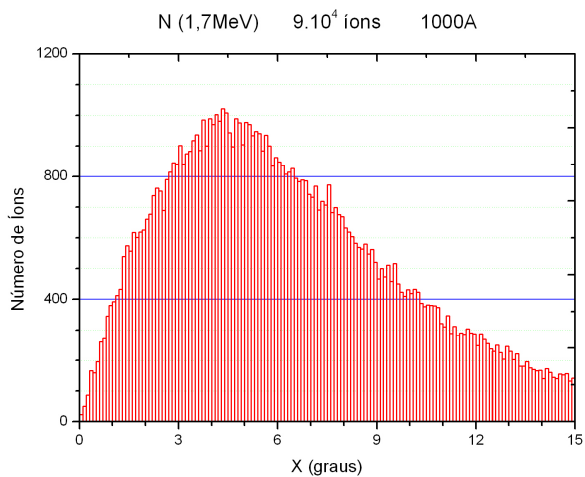


Figura 3. 16 – Distribuição angular de N com 1,7MeV

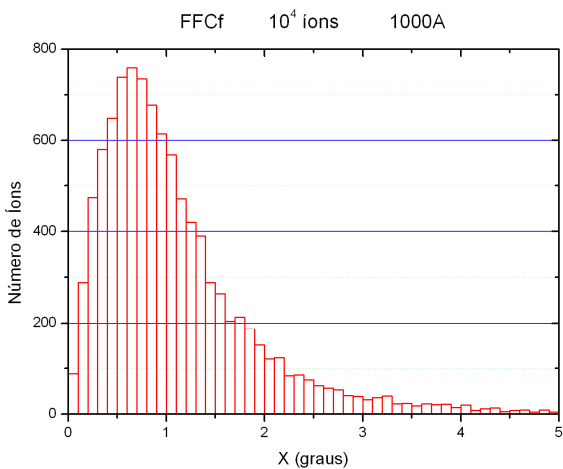


Figura 3. 17 – Distribuição angular dos fragmentos de fissão do califórnio-252.

A quantidade de íons não detectados será chamada de *fator de correção* (f_c) e, por consequência da definição da *taxa de detecção*, podemos escrever f_c como sendo:

$$f_c = 1 - r_d \quad (3.36)$$

Repetindo-se os cálculos para diversas espessuras, chegamos ao gráfico apresentado na figura 3.18. Ela mostra a evolução do *fator de correção* no eixo vertical à medida que a espessura da camada de gelo de água aumenta, para os íons primários que utilizamos nesse trabalho: N (1,2MeV e 1,7MeV) e FFCf.

O resultado é impressionante, e mostra que mais de 80% dos íons primários voam para fora do detector *monitor* quando usamos feixe primário de N à energia de 1,7MeV nas espessuras consideradas. Para energias de 1,2MeV, mais baixa, somente são detectados menos de 10% do total de íons incidentes nas espessuras consideradas. E ao utilizar fragmentos de fissão, que é tipicamente Ba com energia próxima de 70,0MeV, cerca de 5% dos íons são perdidos. Observa-se que a quantidade de íons perdidos é menor quando se aumenta a energia do feixe primário, pois com o aumento dela, a componente da velocidade de saída do alvo na direção do feixe primário é maior, diminuindo a chance dos íons caírem fora do detector, e, com isso, ocasionando uma diminuição da grandeza que definimos como *fator de correção*.

Para o cálculo do *rendimento de desorção*, o *yield*, que executamos nos resultados deste trabalho, as correções em relação ao espalhamento dos feixes primários foram consideradas (para feixe de nitrogênio e fragmentos de fissão do califórnio). Nos resultados que obtivemos com feixe de hélio e carbono, não variamos a espessura da camada de gelo, e assim a quantidade de íons perdidos é sempre a mesma. Além disso, nesses dois resultados, os rendimentos que serão apresentados são *relativos*, não sendo necessário, portanto, uma normalização que leve em conta este efeito.

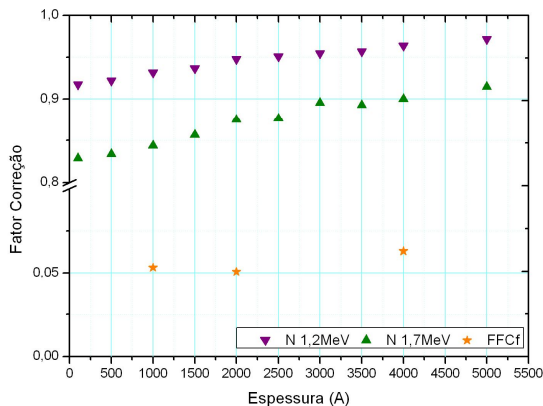


Figura 3. 18 – Fatores de correção em função da espessura da camada de gelo.

3.5.3 – Transparência da grade

A grade metálica que fica à frente da amostra com a função de acelerar os íons secundários ejetados faz com que certa quantidade deles colida com ela e não consiga passar adiante. A grade utilizada na nossa montagem apresenta uma transparência (ou transmitância) de 90%. Esse efeito também foi incluído em nosso cálculo do rendimento de dessorção apresentado.

3.5.4 – Eficiência do detector

Os detectores utilizados não conseguem gerar sinal para todos os íons que os atingem. Dentro da área efetiva do detector, existem as regiões sensíveis e as regiões inativas, que não produzem qualquer sinal caso o íon venha a colidir nesse domínio. Os fabricantes dos detectores utilizados no nosso experimento indicam uma eficiência aproximada de 70% de detecção, tanto do detector *monitor* quanto no *stop*. Também corrigimos esse efeito para calcular o *rendimento de dessorção*.

3.5.5 – Geração de múltiplos íons secundários distintos

Uma outra questão pertinente na tentativa de resolver se há perda de contagens de íons secundários é a possibilidade de que ocorra mais de um sinal *stop* para cada evento primário. O nosso software acoplado ao sistema consegue registrar esse tipo de ocorrência, e o que observamos é que o número de situações onde há a liberação de dois íons secundários é mais de 1.000 vezes menor do que as situações onde há apenas um evento secundário registrado. Esse é o motivo pelo qual podemos desprezar essa perda de contagens.

Outros tipos de experimentos envolvendo dessorção devem ter uma preocupação maior com a geração de múltiplos íons secundários, pois essas contagens não serão mais desprezíveis, é o caso de utilização de *laser* para causar dessorção¹⁶ [6].

3.5.6 – Geração de múltiplos íons secundários idênticos

Caso ocorra a dessorção de dois íons secundários de mesma massa e mesma energia é muito provável que eles cheguem ao detector *stop* no mesmo instante. Se isso ocorrer, a eletrônica acoplada ao nosso sistema não conseguirá distinguir os dois eventos e registrará apenas uma contagem no respectivo canal. Mas por razões que já foram apresentadas no tópico anterior não levamos em conta essa possibilidade.

Mesmo assim, existem meios de se conseguir detectar tal ocorrência e, novamente, isso se faz necessário em experimentos com maior taxa de geração de íons secundários: pode-se usar um detector *stop* que seja sensível à posição de chegada do íon, ou seja, se ocorrerem duas chegadas simultâneas, ele distinguirá uma da outra. Ou então se pode ligar o sinal do detector *stop* a um osciloscópio, e a intensidade desse sinal será proporcional ao número de íons secundários que chegaram exatamente no mesmo momento [6].

3.6 – Detecção dos neutros

Para analisar o produto da dessorção, esta montagem experimental utiliza uma diferença de potencial para gerar aceleração, e assim ela

¹⁶ Técnica conhecida na literatura como *MALDI* (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization).

somente funciona para análise de íons. Não é possível utilizar esse mesmo aparato para estudar a desorção de espécimes neutros, pois não são sensíveis à diferenças de potencial.

No entanto, existem algumas possibilidades propostas na literatura para se medir a quantidade e as características dos neutros desorvidos [18]. Uma delas consiste em se colocar peças de silício próximas à amostra para coletar o material ejetado e depois seguir com análise química da superfície do metal. Uma outra possibilidade é colocar um feixe de *laser* pulsado rasante à amostra com uma frequência suficientemente elevada para que o material desorvido interaja com os fótons e se ionize, tornando-os sensíveis à diferença de potencial e podendo ser analisados no espectrômetro de massa por tempo-de-voo. Ambas as propostas possuem diversas peculiaridades para serem implementadas e conseguem apresentar boas medidas experimentais, mas não é nosso objetivo neste momento entrar em detalhes em cada uma delas.

Análises envolvendo desorção em biomoléculas foram feitas com a ideia da captação na placa de silício, e mostraram que a quantidade de neutros ejetados para cada íon secundário varia entre ordens de grandeza 10^4 e 10^6 [37, 38]. O primeiro foi conseguido com o bombardeamento de ^{127}I com 90,0MeV em *leucina*, que é um aminoácido de massa 131u. O outro foi conseguido com substrato do hormônio *testosterona* (274u) e um derivado dele (428u) bombardeados com um feixe de $^{16}\text{O}^{5+}$ de 30MeV. Os valores mais altos, 10^6 , foram medidos em ultra-altovácuo, e a discrepância entre esses valores pode estar atribuída ou a essa condição ou ao fato de a dissipação de energia dos íons primários nas biomoléculas utilizadas ser diferente, mas não se tem clareza desses fatos, indicando também possibilidades de artefatos experimentais estarem afetando os resultados [18].

3.7 – Mecanismo de formação dos clusters

Na seção 2.5 deste trabalho, apresentamos três teorias concorrentes para explicar como os aglomerados iônicos e moleculares são formados: os aglomerados já estão formados no material e são apenas ejetados, ou um aglomerado muito grande é desorvido e durante o voo ele sofre fragmentação, ou uma quantidade alta de pequenos íons e moléculas são desorvidos e se aglomeram em voo. Queremos discutir algumas consequências experimentais desses tipos de acontecimentos.

No caso da dessorção dos íons já formados, sem ocorrer novas aglomerações e fragmentações em voo, todas as análises matemáticas que fizemos até aqui são válidas sem qualquer alteração. A mesma análise ainda continua valendo no caso da fragmentação em voo, desde que ela ocorra fora da região de aceleração. Sendo assim, o aglomerado maior já estará em movimento uniforme, e as partículas geradas pelo seu decaimento manterão a mesma velocidade, fazendo com que o sinal detectado não tenha alteração alguma. Porém, se a fragmentação ocorrer dentro da região de aceleração, cada uma das massas resultantes pode ser diferente entre si, e aí ocorrerá variação no tempo-de-voo, levando um determinado intervalo de tempo entre a chegada do primeiro e do último fragmento. As detecções incoerentes causam um alargamento do pico experimental e aumento das contagens de fundo do espectro [33]. Esse problema pode ser bastante grande para experimentos que levem em conta mais de um sinal de *stop* para cada *start*. Em nosso caso não observamos moléculas metaestáveis, que vieram a se fragmentar em voo.

Para o caso da aglomeração a partir do resfriamento do plasma, em qualquer ponto onde ele for formado, pode ocorrer diminuição da velocidade das partículas, e sendo assim o tempo-de-voo também sofrerá alteração, levando novamente a alargamento dos picos e aumento das contagens de fundo.

Sobre as possibilidades de ocorrência de fragmentação na região de aceleração, ou seja, logo após a dessorção, elas são mais comuns em experimentos envolvendo moléculas muito grandes, como biomoléculas, proteínas, e polímeros [33].

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Apresentaremos os resultados obtidos a partir da dessorção em gelo de água, conseguida com bombardeamento pelos íons primários He^+ , C^+ , N^{2+} , N^{3+} , N^{4+} , N^{5+} , N^{6+} e fragmentos de fissão do califórnio (FFCf). Todas as informações preliminares de como obtemos o espectro experimental, fazemos calibração, e calculamos o rendimento de dessorção, *yield*, foram previamente discutidas, permitindo-nos neste momento diretamente analisar e discutir os resultados obtidos.

4.1 – Análise de comportamento

Dependendo do tipo de íon primário utilizado e do regime de energia, que está ligado ao *poder de freamento*, o tipo de comportamento observado para os pontos experimentais nos espectros é diferente. As figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 mostram justamente esses comportamentos quando utilizamos, respectivamente, He^+ (1,0MeV), C^+ (300,0KeV), N^{2+} (1,7MeV) e FFCf (tipicamente ^{137}Ba , 70,0MeV). As energias dos íons primários também podem aparecer divididas respectivamente pelas massas dos projéteis, para dar uma ideia de comparação entre eles. Nesse caso, temos o He^+ com 250KeV/u, C^+ com 25KeV/u, N^{2+} com aproximadamente 120KeV/u, e os fragmentos de fissão, tipicamente, com 510KeV/u. Ambos os espectros apresentam aglomerados positivamente ionizados, que representamos por $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{H}_3\text{O}^+$, cujos valores de n (“tamanhos” dos agregados) são representados no eixo horizontal dos gráficos. O eixo vertical está na escala logarítmica para facilitar a visualização, ele representa rendimento de dessorção relativo (*relative yield*), cujas unidades são arbitrárias e sua utilidade é mostrar apenas quanto é o rendimento de um determinado “ n ” quando comparado ao de outro aglomerado com “ n ” diferente. As temperaturas dos substratos de gelo em cada experimento também estão representadas nas figuras.

Podemos perceber, de maneira geral, que a dispersão dos dados é maior quando analisamos as massas mais altas, e isso se explica no fato de que o número total de contagens nessas massas é menor, prejudicando a estatística e deixando uma flutuação maior dos dados. Também é possível perceber a diferença no comportamento apresentado nos espectros dos fragmentos de fissão em comparação com os de hélio, carbono e nitrogênio: no primeiro, o comportamento do rendimento de dessorção é apenas de queda, ou seja, quanto maior a massa do aglomerado menor será o

rendimento de dessorção medido para ele, enquanto que os outros íons analisados apresentam o rendimento com uma subida, chegando a um valor máximo para n aproximadamente igual a 3 e só depois começando a cair.

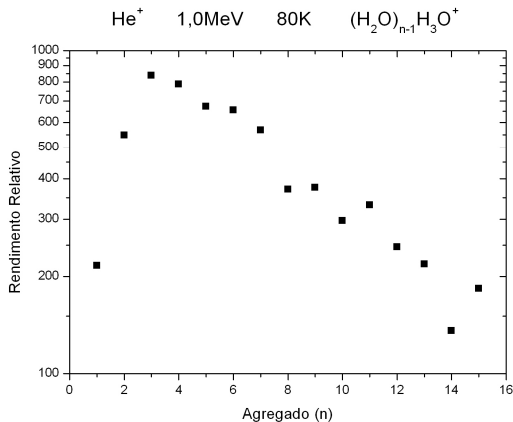


Figura 4. 1 – Rendimento de Dessorção Relativo em função do tamanho dos aglomerados positivamente carregados. Obtido com bombardeio de He^+ (1,0MeV) em gelo de água.

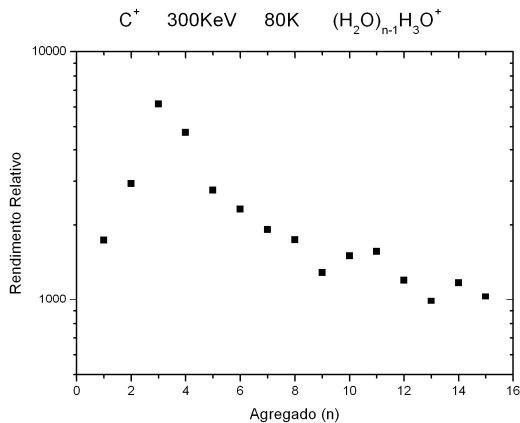


Figura 4. 2 – Rendimento de Dessorção Relativo em função do tamanho dos aglomerados positivamente carregados. Obtido com bombardeio de C^+ (300,0KeV) em gelo de água.

Os comportamentos distintos para as distribuições de tamanho que observamos podem ser indicativos de que mecanismos diferentes de dessorção estão dominando os processos representados. Na tentativa de investigar essa questão, a literatura tem proposto algumas funções matemáticas que se ajustam nos respectivos grupos de distribuições de tamanhos, envolvendo experimentos diferentes [32, 39 – 42]. O que vamos fazer é analisar essas funções em comparação com o nosso conjunto de dados experimentais para distribuição de tamanho dos aglomerados desorvidos.

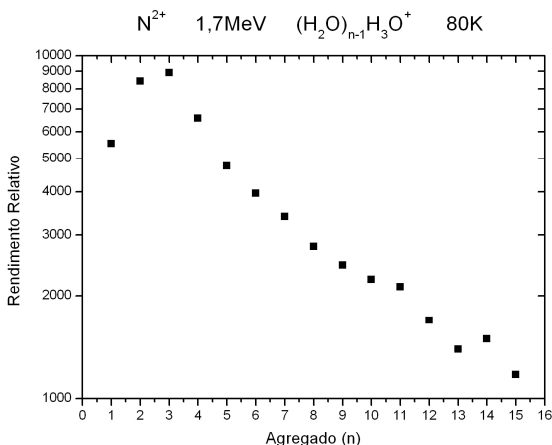


Figura 4. 3 – Rendimento de Dessorção Relativo em função do tamanho dos aglomerados positivamente carregados. Obtido com bombardeio de N^{2+} (1,7MeV) em gelo de água.

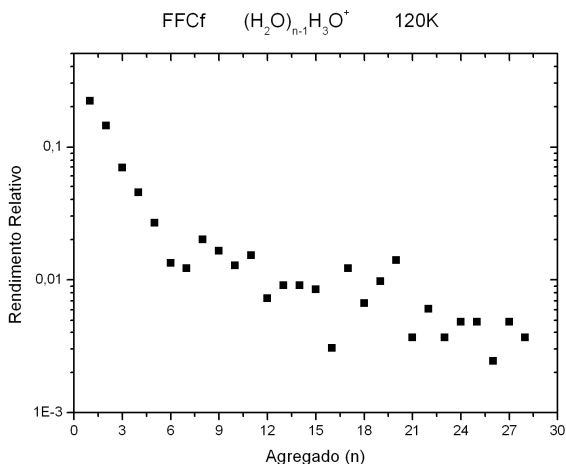


Figura 4. 4 – Rendimento de Dessorção em função do tamanho dos aglomerados positivamente carregados. Obtido com bombardeio de fragmentos de fissão do califórnio em gelo de água.

A primeira função discutida aqui será a *lognormal*. Iremos adaptá-la para os nossos experimentos, mostrando o rendimento de dessorção, Y , em função de n , que aqui deve ser encarado não como um número inteiro, mas como uma variável matemática independente, portanto um número real. A forma da função é:

$$Y(n) = a + \frac{b}{\sqrt{2.\pi.c.n}} . e^{-\frac{\left(\ln\frac{n}{d}\right)^2}{2.c^2}} \quad (4.01)$$

Onde os valores de a , b , c e d são parâmetros matemáticos associados à forma da função. A lognormal tem sido reportada por fazer bons ajustes nas distribuições de tamanho de nanoestruturas formadas em materiais isolantes, principalmente quando o sistema permite que as moléculas e átomos possam se reagrupar à medida que o tempo passa [39, 40].

Analisando-se a figura 4.4, percebemos que existem duas regiões distintas de comportamento neste gráfico semi-log: a primeira é uma queda acentuada, entre n igual a 1 até 5 ou 6, e outra queda mais suave dali em

diante. Aproximando-se essas duas regiões por retas, que são obtidas com funções exponenciais para gráficos na escala logarítmica, podemos conseguir ajustar bem os dados. Isso já foi proposto para bombardeio dos fragmentos de fissão em alvos de gases condensados e haletos alcalinos [7, 32], e pode ser uma boa tentativa de convergir nos nossos dados experimentais. Escrevemos a dupla exponencial da seguinte maneira:

$$Y(n) = a + b.e^{-c.n} + d.e^{-f.n} \quad (4.02)$$

Onde f também é um número real, que juntamente com o parâmetro c estão associados à inclinação da reta gerada no gráfico com escala logarítmica.

Por fim, também tentaremos ajustar uma lei de potência aos dados experimentais. Ela vem sendo proposta em ajustes da distribuição de tamanhos para desorção de aglomerados metálicos e óxidos [41, 44, 45]. Podemos escrever:

$$Y(n) = a + b.n^{-c} \quad (4.03)$$

Os resultados dos ajustes estão mostrados nas figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8, correspondendo, respectivamente, aos experimentos mostrados anteriormente nas figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4. Os quadrados pretos são os pontos experimentais, as curvas de cor azul são os ajustes da função lognormal, as curvas verdes são ajustes de exponenciais decrescentes, e as vermelhas correspondem à lei de potência. Os parâmetros matemáticos calculados para os ajustes das funções estão nas tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, respectivamente.

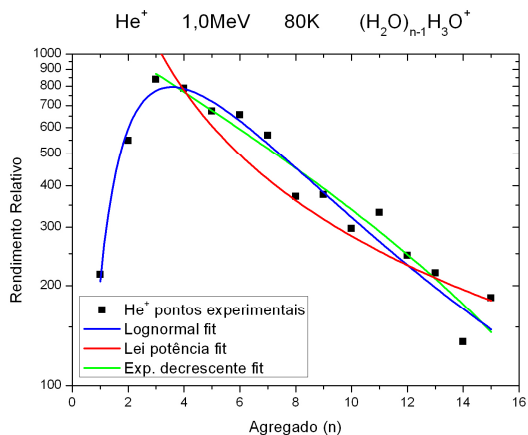


Figura 4. 5 – Ajustes de funções ao experimento de He⁺ em gelo de água.

Tabela 4. 1 – Parâmetros de ajustes das funções para íon de He⁺.

<i>Parâmetro</i>	<i>Lognormal</i>	<i>Exponencial</i>	<i>Lei de Potência</i>
<i>a</i>	(30,00)	-122,01	---
<i>b</i>	6688,81	1381,99	3607,92
<i>c</i>	0,742	0,110	1,107
<i>d</i>	6,183	---	---
<i>f</i>	---	---	---
<i>R²</i>	0,96169	0,9627	0,83311

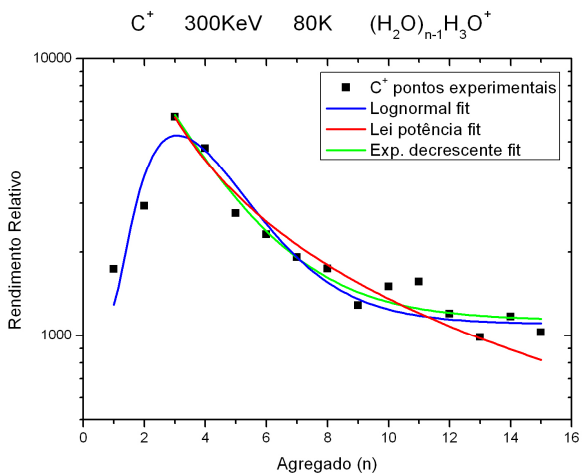


Figura 4. 6 – Ajustes de funções ao experimento de C^+ em gelo de água.

Tabela 4. 2 – Parâmetros de ajustes das funções para íon de C^+ .

<i>Parâmetro</i>	<i>Lognormal</i>	<i>Exponencial</i>	<i>Lei de Potência</i>
<i>a</i>	1100,05	1137,08	---
<i>b</i>	16277,20	21153,04	24332,29
<i>c</i>	0,455	0,472	1,253
<i>d</i>	3,783	---	---
<i>f</i>	---	---	---
R^2	0,90959	0,97797	0,96616

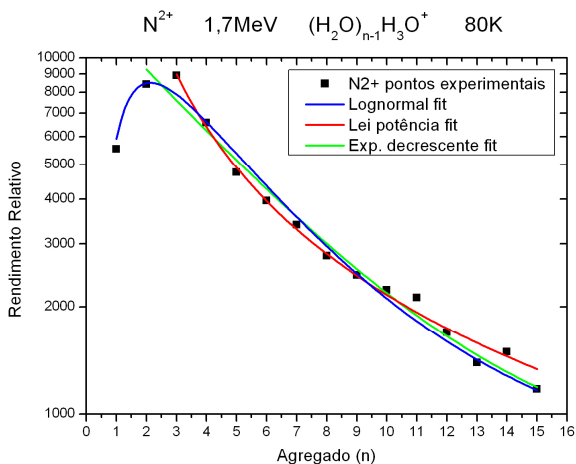


Figura 4. 7 – Ajustes de funções ao experimento de N^{2+} em gelo de água.

Tabela 4. 3 – Parâmetros de ajustes das funções para íon de N^{2+} .

<i>Parâmetro</i>	<i>Lognormal</i>	<i>Exponencial</i>	<i>Lei de Potência</i>
<i>a</i>	(600,00)	684,19	---
<i>b</i>	51474,86	13290,65	32987,84
<i>c</i>	(0,85)	0,218	1,184
<i>d</i>	4,383	---	---
<i>f</i>	---	---	---
<i>R²</i>	0,97632	0,95886	0,9969

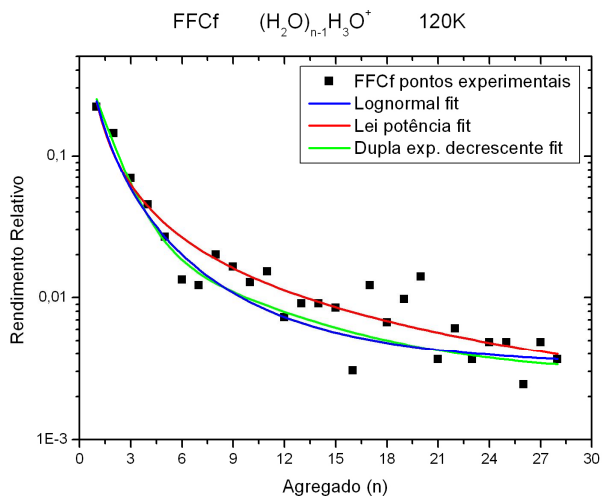


Figura 4. 8 – Ajustes de funções ao experimento de FFCf em gelo de água.

Tabela 4. 4 – Parâmetros de ajustes das funções para íons de FFCf.

<i>Parâmetro</i>	<i>Lognormal</i>	<i>Exponencial</i>	<i>Lei de Potência</i>
<i>a</i>	$3,08 \cdot 10^{-3}$	$2,87 \cdot 10^{-3}$	---
<i>b</i>	0,936	$2,879 \cdot 10^{-2}$	0,241
<i>c</i>	1,542	0,145	1,232
<i>d</i>	0,788	0,514	---
<i>f</i>	---	0,833	---
R^2	0,62622	0,61943	0,75828

As tabelas com os parâmetros dos ajustes também são um bom indicativo sobre a qualidade da função em comparação com os pontos experimentais, especialmente no tocante ao valor de R^2 , que chamamos de *coeficiente de determinação*, e quanto mais próximo de 1,0 ele estiver, melhor é a qualidade do ajuste. Os valores que aparecem nas tabelas entre parênteses não foram calculados, eles foram fixados para melhorar a qualidade do ajuste das respectivas funções, em especial no comportamento assintótico para altas massas.

Nos ajustes de He^+ , C^+ e N^{2+} , percebemos que o comportamento assintótico para altas massas é melhor descrito tanto pela função lognormal quanto pela exponencial, mas para baixas massas o pico que aparece no espectro consegue ser descrito apenas pela função lognormal. Em contrapartida, o comportamento da parte decrescente dos espectros nem sempre é melhor ajustado por este tipo de função, e a evidência disso são os valores de R^2 que aparecem nas tabelas. Vale salientar, portanto, que mesmo nos gráficos onde o ajuste da exponencial ou da lei de potência é de melhor qualidade, isso só é verdade para a parte decrescente do espectro, pois estas funções não conseguem descrever o pico apresentado.

Já o comportamento assintótico para altas massas do espectro envolvendo os fragmentos de fissão é bem descrito pelas três funções. E a que apresenta um coeficiente de determinação melhor é a lei de potência.

A figura 4.9 é um outro exemplo, e apresenta as mesmas propostas de ajustes para outro espectro de íon primário N^{2+} com energia de 1,7MeV, mas como o tempo de acumulação do espectro foi da ordem de algumas horas é possível observar contagens para agregados variando de n igual a 1 até 70, aproximadamente. Os parâmetros dos ajustes estão na tabela 4.5, e novamente podemos perceber que a função lognormal é que descreve o espectro com melhor qualidade, usando o parâmetro R^2 para comparação.

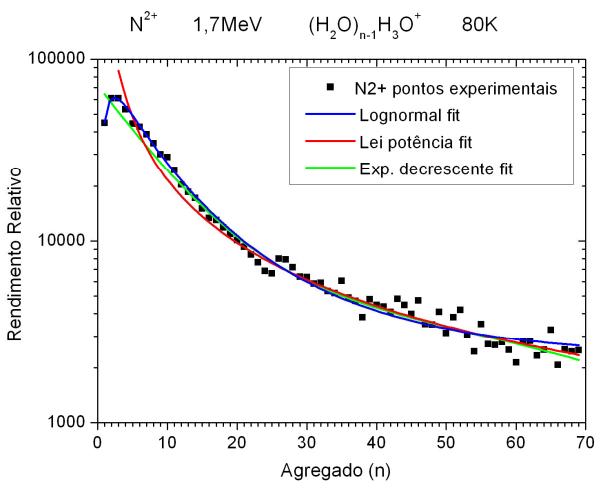


Figura 4. 9 – Ajustes de funções ao experimento de N^{2+} em gelo de água, com contagens acumuladas ao longo de algumas horas.

Tabela 4. 5 – Parâmetros de ajustes das funções para íon de N^{2+} , com contagens acumuladas ao longo de algumas horas.

<i>Parâmetro</i>	<i>Lognormal</i>	<i>Exponencial</i>	<i>Lei de Potência</i>
<i>a</i>	2206,73	-4044,45	---
<i>b</i>	684919,39	65096,65	306002,27
<i>c</i>	1,076	0,126	1,150
<i>d</i>	7,625	11072,38	---
<i>f</i>	---	$8,302 \cdot 10^{-3}$	---
R^2	0,99857	0,94592	0,93747

Como dissemos anteriormente, o tipo de função que ajusta os dados experimentais pode ter alguma relação com o mecanismo de dessorção associado ao processo. Por exemplo, talvez não seja observado o comportamento de subida e descida do rendimento de dessorção no gráfico obtido com os fragmentos de fissão devido ao regime de energia envolvido nesses experimentos ser maior, dando valores de *poder de freamento* mais elevados que para os demais íons primários descritos aqui. Esse fato pode fazer com que haja uma maior fragmentação ou vaporização do material no substrato, e, com isso, será medida uma maior quantidade de aglomerados menos massivos em detrimento de aglomerados maiores [32].

Outro ponto interessante é que a função lognormal também aparece na distribuição de tamanhos para nanocristais semicondutores que se formam a partir de mecanismos de implantação em sílica [39], e se ela também ajusta nossos dados, isso pode ser um indicativo de que talvez os aglomerados já estejam formados no substrato de gelo, e são apenas ejetados após o impacto dos íons primários. Vale lembrar que os tamanhos típicos dos aglomerados de água com algumas dezenas de moléculas possuem um diâmetro da ordem de dezenas de angstroms, e ainda se encaixam na chamada escala nanométrica de tamanho, que vai até cerca de 10^2 angstroms.

Salientamos que essas deduções baseadas apenas no tipo de comportamento resultante não são conclusivas, mas podem ser um caminho de análise, evidências em prol de um ou outro determinado modelo de dessorção.

4.2 – Rendimento de dessorção em função da espessura da camada de gelo

Como vimos anteriormente, é possível saber a espessura da camada de gelo formada sobre o alvo nos experimentos desenvolvidos. Vamos analisar alguns resultados do que ocorre com o valor do rendimento de dessorção à medida que a espessura da camada de gelo varia de tamanho.

As figuras 4.10 e 4.11 mostram as medidas feitas com íons primários de N^{2+} com 1,2MeV e 1,7MeV, respectivamente. As temperaturas das camadas de gelo estão indicadas nos gráficos. Os gráficos mostram o rendimento de dessorção no eixo vertical em função do aumento da espessura da camada de gelo, representada em angstroms no eixo horizontal. As medidas foram feitas para os aglomerados positivamente carregados e para diversos valores de n . Os valores de n iguais a 1, 3, 6 e 13, que aparecem nas figuras, foram escolhidos para ilustrar o que está acontecendo

no processo. Os pontos nos gráficos foram obtidos experimentalmente, e as linhas contínuas são apenas operações matemáticas de *smooth*, que não têm qualquer função especial, mas servem para guiar os olhos na análise do comportamento apresentado. O tempo de acumulação das contagens para o cálculo do rendimento de dessorção em cada ponto é 120,0 segundos nas duas figuras e o experimento total leva um pouco mais de uma hora. A pressão na câmara experimental fica em torno de $4,0 \cdot 10^{-7}$ mbar enquanto não há injeção de vapor de água para condensar, ao passo que a pressão durante a dosagem é escolhida dependendo da taxa de formação da camada de gelo que desejamos. Para uma temperatura *constante*, podemos considerar a taxa de formação diretamente proporcional à pressão de dosagem. No experimento da figura 4.10 a pressão de dosagem foi $2 \cdot 10^{-5}$ mbar, e no experimento 4.11 ela ficou em $1 \cdot 10^{-5}$ mbar. As taxas de crescimento da espessura do gelo calculadas nos dois espectros foram $0,89 \text{ \AA/s}$ para a 4.10 e $0,47 \text{ \AA/s}$ para a 4.11. Vale a pena notar que essas taxas não são exatamente diretamente proporcionais às pressões pelo fato de a temperatura ser diferente nos dois experimentos, fazendo com que a taxa de crescimento na figura 4.10 seja um pouco menor que o dobro da taxa da 4.11.

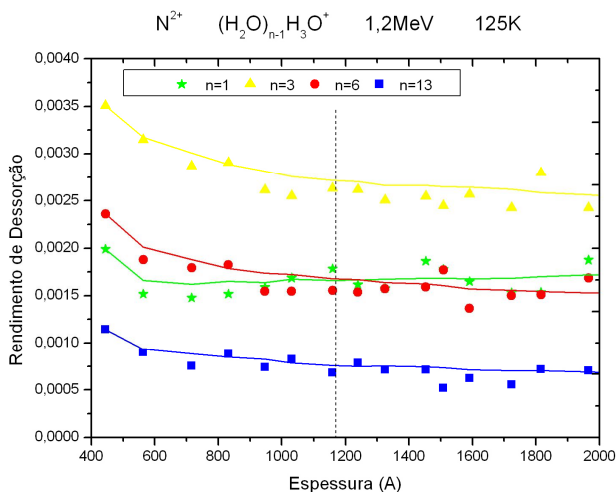


Figura 4. 8 – Evolução do rendimento de dessorção à medida que a espessura do gelo de água aumenta. Íon primário de N²⁺ (1,2MeV) e temperatura de 125K.

Em ambos os casos percebemos que, durante todo o experimento de aumento da espessura, o rendimento de dessorção do aglomerado com n igual a 3 é superior ao de n igual a 1. Isso faz sentido se lembrarmos do comportamento lognormal mostrado anteriormente: as contagens de aglomerados com três moléculas de água são maiores que os de apenas uma molécula de água. Além disso, há concordância experimental nos dois casos em relação ao comportamento do rendimento de dessorção: no início da formação da camada de gelo, ele tem um comportamento de queda, indicando que à medida que a espessura vai aumentando, a dificuldade de dessorção dos aglomerados também aumenta, mas a partir de um certo ponto ocorre a estabilização do rendimento, indicando que o experimento de dessorção é um fenômeno predominantemente de superfície. O ponto de estabilização aproximado do rendimento em ambos os espectros é diferente e está indicado com uma reta vertical de traço descontínuo, sendo entre 1000Å e 1400Å para a figura 4.10 e entre 600Å e 850Å para a 4.11. Outro ponto de divergência entre os dois espectros é a ordem de grandeza do rendimento de dessorção, que é uma unidade maior na 4.10. Como a diferença energética entre os íons primários nos dois casos é pequena, uma possível explicação para essas diferenças de comportamento pode residir na temperatura, que está relacionada à estrutura do gelo.

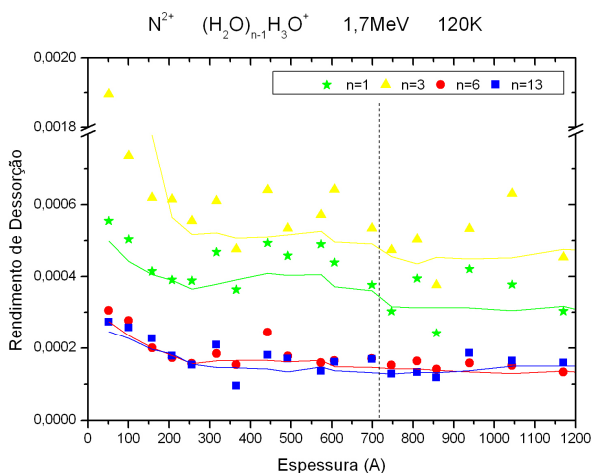


Figura 4. 11 – Evolução do rendimento de dessorção à medida que a espessura do gelo de água aumenta. Íon primário de N^{2+} (1,7MeV) e temperatura de 120K.

Apesar de sabermos que estamos formando gelo de água no alvo metálico montado na câmara experimental, além de contaminantes de óleo, sódio, etc, não conseguimos saber, *à priori*, qual a estrutura do gelo formado. Entender essa estrutura a fundo e do que ela depende é uma tarefa trabalhosa e complexa. Basicamente, o gelo pode se encontrar de três maneiras: amorfo, cristalino puro, e policristalino [43]. Esses três estados dependem da temperatura do material e também do fluxo de condensação a que ele está submetido (que, conseqüentemente, está ligado à pressão). Uma representação do diagrama de fases que relaciona essas grandezas está apresentada na figura 4.12. A região I indica o vapor de água, a região II significa gelo cristalino puro, a região III é o gelo policristalino, e a região IV representa o gelo amorfo. F_e é o chamado *fluxo de equilíbrio*, que representa um estado de equilíbrio para diversos valores de temperatura entre o vapor de água e o estado sólido. F_c , o *fluxo crítico*, indica a transição entre o gelo cristalino puro e o estado policristalino ou amorfo para várias temperaturas. E T_c é a *temperatura de cristalização*, na qual o gelo passa de amorfo para policristalino. Ela fica em torno de 130K para altas taxas de deposição, mas dependendo do fluxo ela pode assumir diversos valores. Percebemos que na região de altos fluxos e altas temperaturas, a condensação ocorre de maneira desordenada, não dando condições de a estrutura se estabilizar e formar cristais, no entanto, se analisarmos uma linha de fluxo constante, o aumento da temperatura tende a viabilizar a cristalinização do gelo, por fornecer energia interna suficiente para que ocorra o ordenamento das moléculas. A cristalização pura é dominante na parte mais baixa à direita do diagrama, que representa baixos fluxos e temperaturas, permitindo uma organização molecular de maior alcance.

Para situarmos nossos experimentos dentro deste diagrama de fases, precisamos calcular a taxa de deposição no alvo. Para isso, vamos usar a equação de *Hertz-Knudsen*, que relaciona a pressão (P) com o fluxo de deposição (F). Ela está demonstrada no *anexo C* deste trabalho. Escrevemos, portanto:

$$F = \frac{P}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot M_M \cdot K_B \cdot T}} \quad (4.04)$$

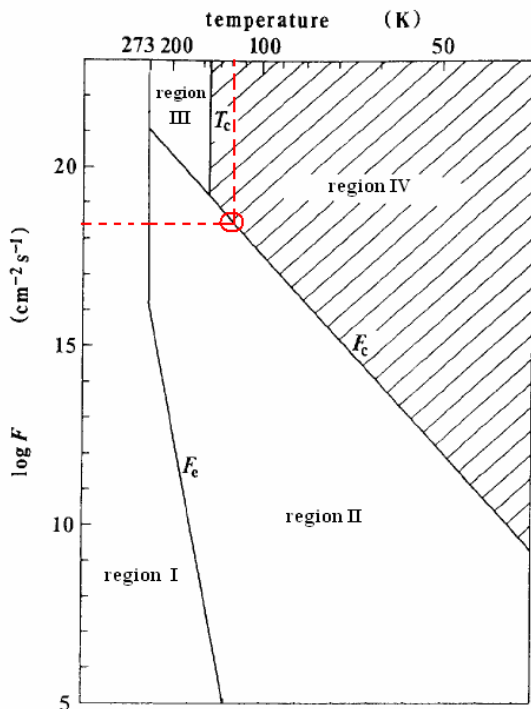


Figura 4. 9 – Diagrama de fases para o gelo de água [43].

Onde M_M é a massa molecular do gás, K_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Para as temperaturas de gelo utilizadas em nossos experimentos, variando entre 120K e 140K, a região crítica de mudança na estrutura amorfa ou cristalina está indicada no círculo e com as linhas pontilhadas na figura 4.12. Utilizando o valor de $\log F$ aproximadamente igual a $18,5 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, que foi obtido do diagrama de fases, podemos calcular a pressão na câmara (P) para ver se há compatibilidade com a nossa pressão medida para a dosagem de vapor. Precisamos ainda usar a temperatura do vapor introduzido (ambiente, 300K) e a massa molecular (vapor de água, 18u). Fazendo-se os devidos ajustes de unidades e utilizando-se a constante de Boltzmann adequadamente, chegaremos a uma pressão da ordem de 1.10^{-6} mbar . A nossa pressão medida durante a dosagem fica da ordem de 1.10^{-5} mbar , mas devido ao equipamento de medida não ficar acoplado diretamente à câmara, podemos afirmar que a pressão que o vapor exerce

no alvo é menor que a medida, e, portanto, compatível com o resultado encontrado matematicamente.

O fato de nossos experimentos possuírem temperaturas e pressões dentro desta região crítica para o estado estrutural do gelo pode ser uma possível explicação para pontos de estabilização diferentes e valores de rendimento de dessorção medidos com uma ordem de grandeza de diferença nos espectros das figuras 4.10 e 4.11.

Vale o comentário de que quando queremos desfazer o gelo para começar um novo experimento, a dosagem na câmara experimental é fechada e a pressão cai. A temperatura de sublimação típica na montagem da PUC-Rio é próxima de 158K.

A partir de medidas de *rendimento de dessorção* sem dosagem de vapor, ou seja, com espessura constante, é possível estimar as barras de erros envolvidas no processo que analisamos. A flutuação das medidas que encontramos fica em torno de $2 \cdot 10^{-4}$ de rendimento de dessorção para mais ou para menos, nos dados da figura 4.11.

Podemos também analisar o que acontece com o comportamento na forma da distribuição de agregados à medida que a espessura aumenta. A figura 4.13 nos mostra espectros obtidos com N^{2+} (1,7MeV) em gelo de água a 120K para diversas espessuras, e a análise é dos aglomerados positivamente carregados. É possível perceber que o comportamento aproximadamente lognormal se mantém por todo o experimento, mas o seu formato muda. Para espessuras mais baixas, o número de contagens dos aglomerados é maior, dando a ideia de uma facilidade maior de dessorção, em especial para os aglomerados de menor massa. O ponto de máximo da lognormal não parece sofrer deslocamentos consideráveis com o aumento da espessura, ele permanece entre n igual a 2 e 4. E também à medida que a espessura da camada de gelo aumenta, os espectros vão ficando cada vez mais parecidos uns com os outros, sendo novamente um indicativo de que a dessorção é um fenômeno de superfície, e que a partir de uma certa espessura crítica os resultados experimentais não devem apresentar diferenças significativas. E ainda é notório observar que o ordenamento das curvas obedece ao ordenamento das espessuras: quanto maior a espessura apresentada, mais baixa se encontra a distribuição. Outro ponto interessante é que as curvas apresentam duas regiões de mínimo no rendimento de dessorção: uma para o aglomerado com 6 ou 7 moléculas de água, e outra para 16 moléculas. Não temos clareza sobre o que pode estar causando estes mínimos, mas talvez tenha alguma relação com a dificuldade para eles se formarem, não sendo agregados estáveis energeticamente.

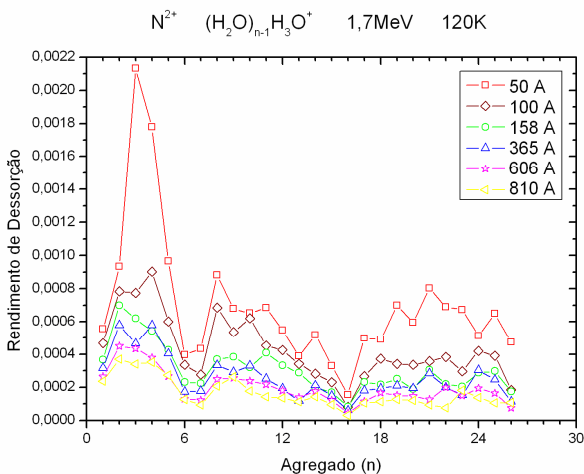


Figura 4. 13 – Espectros de íons positivamente carregados para N^{2+} (1,7MeV) em gelo de água a 120K para diversas espessuras da camada de gelo sobre o alvo.

Agora, para mostrar os resultados na evolução do rendimento de dessorção em função da espessura quando da utilização dos fragmentos de fissão como íons primários vamos apresentar a figura 4.14. O experimento foi realizado com o gelo à temperatura de 120K e o gráfico alguns aglomerados positivamente carregados: n igual a 1, 2, 3, 6 e 13. Neste caso, note as contagens do aglomerado de n igual a 1 não é inferior ao de n igual 3, como tínhamos para o feixe de N^{2+} no gelo de água. Os comportamentos dos rendimentos de dessorção para os aglomerados com uma, duas e seis moléculas de água é distinto do comportamento para o de 3 moléculas de água: enquanto o de 3 moléculas tem uma queda inicial para depois estabilizar, os demais tem uma subida inicial. Mas ambos parecem ficar com rendimento de dessorção constante para espessura entre 800Å e 1200Å, exceto o de uma molécula de água, que parece continuar tendo uma leve subida ao passo que a espessura permanece aumentando. Vale lembrar que a principal diferença dos espectros feitos com fragmentos de fissão do califórnio-252 em relação aos de N^{2+} é a energia dos íons primários. Enquanto os experimentos com nitrogênio ficam com energia de 1,2MeV e

1,7MeV, os FFCf são, tipicamente, bário-137 com energia da ordem de 70MeV.

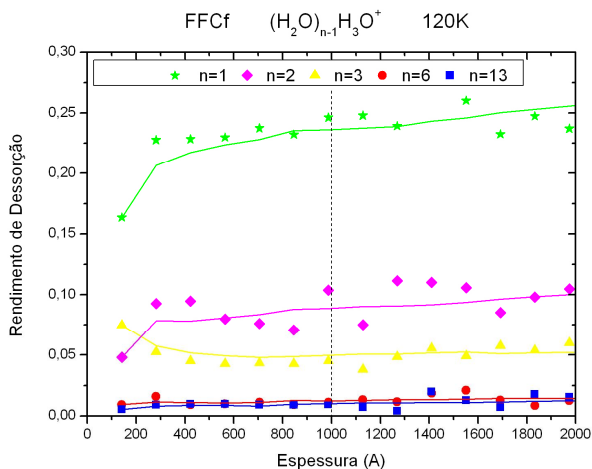


Figura 4. 14 – Evolução do rendimento de dessorção dos aglomerados positivos à medida que a espessura do gelo de água aumenta. Íons primários FFCf e temperatura de 120K.

Outra análise feita com os FFCf foi reduzir o tempo de acumulação de cada espectro de 300s para 180s, e o efeito que aparece é uma espécie de ampliação do espectro para espessuras mais baixas, pois o número de pontos medidos em um determinado tempo fixo passa a ser maior. Mostramos essa situação na figura 4.15, são as mesmas condições experimentais da figura 4.14, e os comportamentos dos rendimentos são reproduzidos, mas a estabilização ocorre em uma espessura menor, inferior até a 200Å. Uma outra característica interessante é que nessa figura estamos mostrando também o que acontece com o rendimento de dessorção de umas das moléculas contaminantes da amostra, o C₂H₃, proveniente do óleo da bomba de vácuo: percebemos que a contaminação existe, mas está bem abaixo dos valores de rendimento de dessorção dos picos de massa comparável à dela.

Não necessariamente devemos esperar que o comportamento do rendimento de dessorção para os aglomerados positivamente carregados seja reproduzido quando se analisa os aglomerados com cargas resultantes negativas. A figura 4.16 mostra a mesma análise da 4.14, mas agora para os

aglomerados do tipo $(\text{H}_2\text{O})_n\text{OH}^-$, com os mesmos valores de n anteriores. A primeira coisa que podemos notar é o valor do rendimento de dessorção é mais baixo para os negativos que para os positivos, praticamente uma ordem de grandeza, e isso concorda com o que comentamos anteriormente: é mais fácil gerar aglomerados positivamente carregados do que os que saem com carga negativa. Além disso, o comportamento do espectro concorda com os aglomerados positivos apenas para n iguais a 1 (que tem uma leve descida e depois estabiliza) e 3 (que tem uma queda antes da estabilização), enquanto que para n 6 e 13 o comportamento é inverso, ou seja, antes de estabilizarem eles apresentam uma queda, e não uma subida como tínhamos nas figuras de aglomerados positivos: 4.14 e 4.15. A estabilização do rendimento ocorre para valores em torno de 1000Å , o que concorda com os experimentos envolvendo o feixe primário de N^{2+} .

Por fim, mostramos a figura 4.17 que apresenta o rendimento de dessorção dos aglomerados positivamente carregados, desde n igual a 1 até 25, para valores de espessura diversos. No extremo de picos de massas baixas, é possível perceber que ao se aumentar a espessura da camada de gelo, ocorre um aumento na quantidade de aglomerados pequenos desorvidos. É possível observar, inclusive, um comportamento que lembra o pico da lognormal (para a curva de 12 angstroms) desaparecendo com o aumento da espessura do gelo, dando a ideia de uma fragmentação maior dos aglomerados desorvidos. Em contrapartida, os aglomerados de massas altas não apresentam uma sensibilidade grande à medida que a espessura varia de tamanho.

Considerando-se que a maioria dos gráficos apresentados tiveram a estabilização das medidas do rendimento de dessorção para uma espessura aproximada de 1000Å , podemos supor quantas moléculas de água poderiam estar empilhadas até essa altura em relação à placa metálica do alvo. Essa suposição é apenas uma estimativa baseada no espaço que uma molécula ocupa, e não estamos levando em conta a estrutura cristalina ou amorfa da amostra, apenas precisamos considerar que o gelo está compactado, e as moléculas estão empilhadas uma sobre a outra. Nesse caso, supondo que uma molécula de água ocupe uma altura média¹⁷ de $5,0\text{Å}$ [46], dependendo da forma como ela está empilhada, é possível que numa espessura de 1000Å existam cerca de 200 moléculas sobrepostas. Ainda supondo a

¹⁷ Esse valor é um intermediário entre os parâmetros de rede para os diversos tipos de configurações possíveis para o gelo de água, que variam entre 4,5 e 7,3 angstroms, pois não sabemos a forma que a molécula está arranjada e a estrutura correta do gelo formado.

inexistência de contaminantes de óleo e, como dissemos, que não existam regiões vazias (porosas) no interior das camadas formadas.

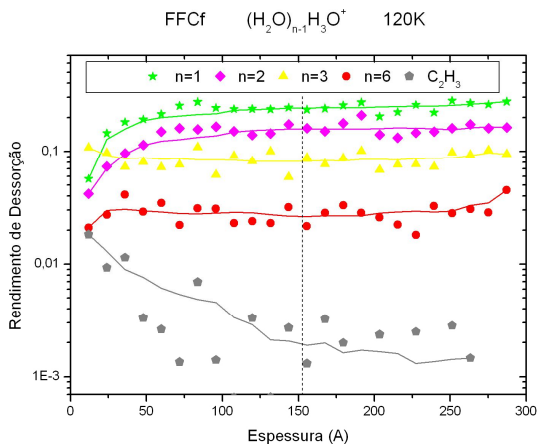


Figura 4. 15 – Evolução do rendimento de desorção dos aglomerados positivos à medida que a espessura do gelo de água aumenta. Gráfico para pequenas espessuras.

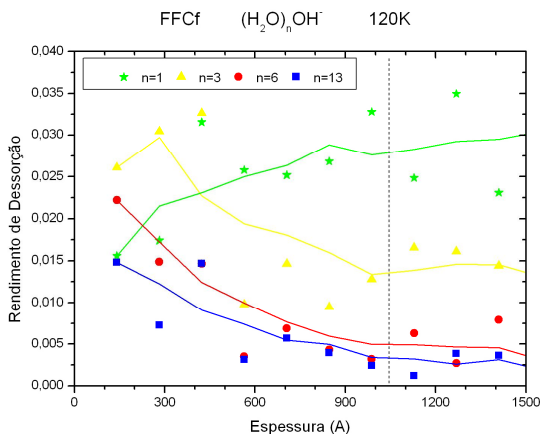


Figura 4. 16 – Evolução do rendimento de desorção dos aglomerados negativos à medida que a espessura do gelo de água aumenta. Íons primários FFCf e temperatura de 120K.

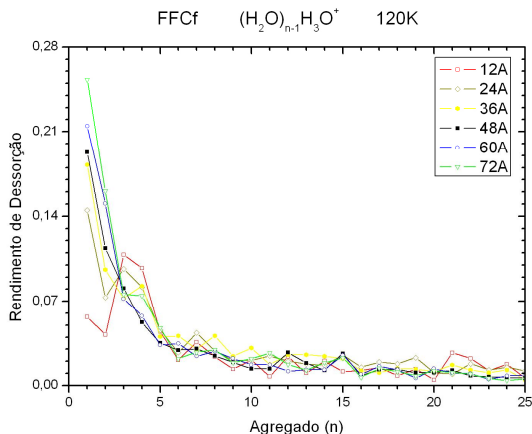


Figura 4. 17 – Espectros de íons positivamente carregados para FFCf em gelo de água a 120K para diversas espessuras da camada de gelo sobre o alvo.

4.3 – Variação do estado de carga dos íons primários

O acelerador do laboratório *Van de Graaff*, na PUC-Rio, permite que se altere o estado de carga do projétil incidente. Fizemos a análise dos aglomerados positivamente carregados utilizando os feixes de nitrogênio nos estados N^{2+} , N^{3+} , N^{4+} , N^{5+} e N^{6+} , todos com 1,7MeV incidindo sobre o gelo de água à temperatura de 80K. O resultado está apresentado na figura 4.18. Nesse caso, não conseguimos medir a quantidade de eventos primários que incidiram sobre o alvo, e, portanto, não temos como calcular o valor do rendimento de desorção absoluto. De qualquer maneira, para efeito de comparação entre os resultados, consideramos que o valor das contagens dos aglomerados de mais alta massa sejam pouco dependentes do estado de carga. Sendo assim, escolhemos o aglomerado de n igual a 13 e fizemos a normalização de todos os espectros, multiplicando as contagens de todos os picos por um parâmetro fixo que tornasse as contagens deste aglomerado (13) iguais para todos os estados de carga.

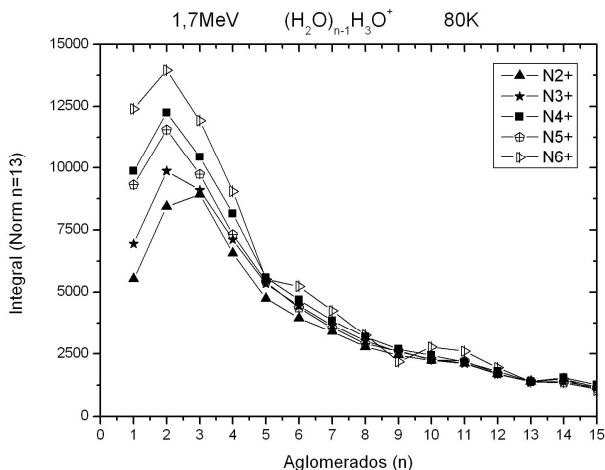


Figura 4. 18 – Espectro de aglomerados positivamente carregados para diversos estados de carga dos íons primários de nitrogênio a 1,7MeV sobre gelo de água a 80K.

É possível perceber que à medida que o estado de carga do íon primário aumenta, o número de contagens dos aglomerados de menor massa também aumenta, dando a ideia de uma fragmentação maior dos íons secundários desorvidos. A flutuação estatística também aumenta levemente para os estados de carga mais altos, pois o fluxo de íons primários fica muito reduzido. Outro efeito perceptível é que as curvas que ficaram mais acima possuem estados de carga maiores, com exceção do estado N^{4+} e N^{5+} que estão muito próximos. Essa inversão também pode ser consequência do processo de normalização arbitrária utilizada.

Ainda utilizamos a figura 4.18 e fizemos o ajuste de funções lognormal em cada um dos espectros para cada estado de carga. O resultado aparece na figura 4.19. Podemos notar que o pico da lognormal, seu valor máximo, fica cada vez mais intenso (mais contagens) e mais deslocado para baixas massas à medida que o estado de carga aumenta, reforçando a ideia da maior fragmentação. Uma possível explicação para esse fato está no poder de freamento: apesar de todos os feixes analisados estarem à mesma energia, o estado de carga deles é diferente, e essa diferença provoca valores diferentes no poder de freamento para as primeiras camadas do alvo, sendo, portanto, de se esperar resultados diferentes no rendimento de

dessorção. Os valores de n que correspondem ao pico da função lognormal ajustada em cada estado de carga diferente está apresentado na tabela 4.6, reforçando a ideia de que o aumento no estado de carga desloca o pico para a região de baixa massa. A tabela também apresenta o valor do parâmetro d da função lognormal especificada na equação 4.01, que está relacionado a um valor médio no eixo *horizontal* dos pontos da função, considerando igualdade das áreas abaixo de cada uma das curvas ajustadas.

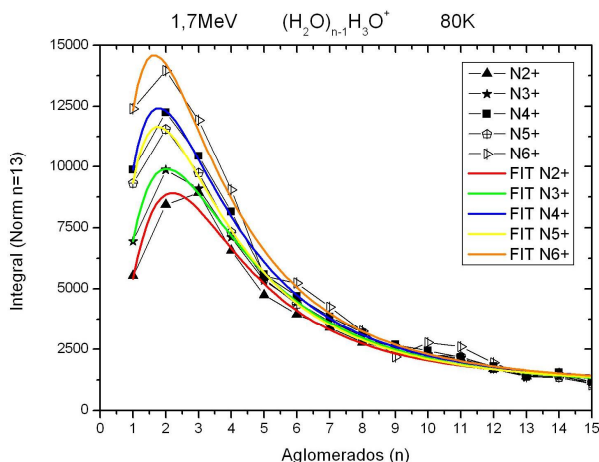


Figura 4. 19 – Ajustes das funções lognormal nos espectros da figura 4.16.

Tabela 4. 6 – Valores de n correspondentes aos picos das funções lognormal ajustadas.

<i>Estado de carga</i>	2+	3+	4+	5+	6+
n	2,21	2,04	1,79	1,77	1,66
d	3,670	3,804	3,420	3,387	3,279

Existem alguns estudos acerca disso na literatura. Costumam aparecer resultados experimentais que mostram que o rendimento de dessorção é proporcional ao poder de freamento elevado a uma determinada potência que varia entre 1 e 3 [32, 43, 47]. E o poder de freamento, por sua vez, depende do estado de carga do projétil incidente. E essa dependência pode ser analisada via cálculos utilizando-se novamente os programas a que já nos referimos neste trabalho: SRIM e CasP. Essa pode ser a explicação mais provável para justificar os deslocamentos de pico das distribuições

com o estado de carga e também a variação no valor do rendimento de dessorção quando se varia o estado de carga.

Apesar de não termos o cálculo do poder de freamento em função do estado de carga na interação entre o nitrogênio e o gelo de água, vamos ilustrar o procedimento encontrado na literatura na interação do N^{p+} (1,5MeV) com substrato cristalino de fluoreto de lítio (LiF), onde p será o estado de carga dos íons primários [32]. A figura 4.20 mostra o resultado do cálculo, e indica que o poder de freamento eletrônico (S_e) para este caso é proporcional ao estado de carga elevado a 1,7. Por fim, considerando-se que o rendimento de dessorção será proporcional ao poder de freamento elevado à potência 3, teremos:

$$Y \propto (S_e)^3 \propto (p^{1,7})^3 \propto p^5 \quad (4.04)$$

E esta proporcionalidade encontrada para o rendimento de dessorção e o estado de carga consegue ajustar muito bem os dados experimentais na interação de N^{p+} com o fluoreto de lítio. O ajuste está mostrado na figura 4.21, o rendimento (*yield*) das 4 primeiras estruturas positivamente ionizadas: n iguais a 0, 1, 2 e 3.

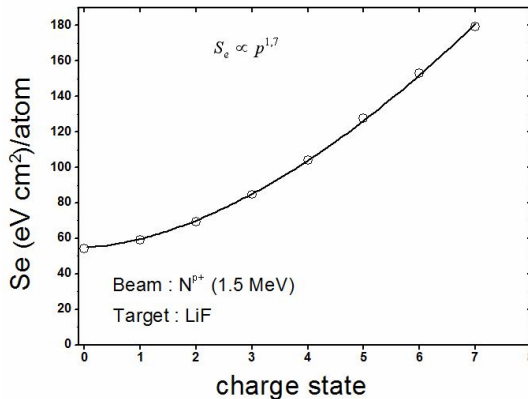


Figura 4. 20 – Poder de freamento eletrônico em função do estado de carga dos íons primários. Interação de N^{p+} com substrato de fluoreto de lítio.

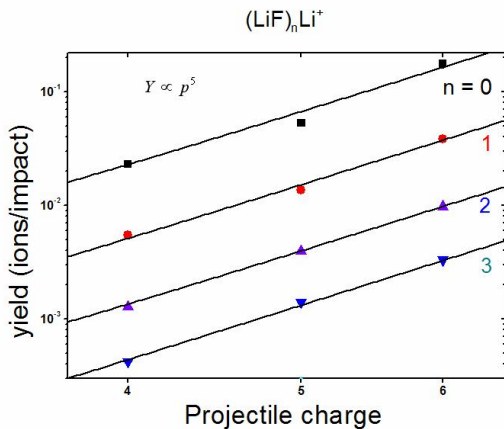


Figura 4. 21 – Ajuste do rendimento (*yield*) das 4 primeiras estruturas positivamente ionizadas, desorvidas de fluoreto de lítio, em função do estado de carga dos íons primários de nitrogênio.

Capítulo 5 - Conclusão

Com este trabalho, tentamos mostrar um pouco da complexidade do processo da dessorção, justificando suas aplicações e interesses dentro da comunidade científica, e fomos motivados, basicamente, na interação entre íons energéticos com mantos de gelo de água, um dos principais componentes dos *gelos astrofísicos* e cujo interesse é ímpar devido a sua relação com a possibilidade de existência de vida.

Vimos que o resultado da dessorção é a ejeção de uma série de aglomerados, neutros ou ionizados, que depende do tipo de material existente no substrato. E de posse de um espectrômetro de massa por tempo-de-voe conseguimos analisar algumas propriedades interessantes acerca destes aglomerados: como se comporta a sua distribuição de tamanhos, quais as possibilidades de funções que venham a descrever tal comportamento, o que ocorre à medida que a espessura do gelo varia, a importância da temperatura e do fluxo de partículas na transição de fase estrutural do gelo, e, ainda, como variações no estado de carga do íon primário podem gerar alterações no espectro de dessorção obtido.

Na questão do comportamento, mostramos que a função lognormal é uma boa candidata à descrição dos espectros apresentados, inclusive para experimentos envolvendo os fragmentos de fissão, onde a literatura também propõe a ideia da dupla exponencial [32]. E para o grupo de dados e funções que analisamos neste trabalho, a lei de potência foi a função que teve o menor acordo com os pontos experimentais.

Acerca dos mecanismos envolvendo a interação de radiação com o gelo, estudamos uma série de propostas que vêm sendo apresentadas ao longo do tempo na tentativa de justificar os respectivos dados experimentais. Com isso, esperamos ter mostrado que o processo pode não ter uma descrição unívoca, mas, talvez, o mais prudente é considerar que ambos podem contribuir ao fenômeno, sendo aplicados em condições diferentes: regimes de energia, material do substrato, tipo de íon primário utilizado, temperatura, etc.

Capítulo 6 – Perspectivas

Tendo em vista a localização do laboratório *Van de Graaff* na PUC-Rio e a realização deste curso de pós-graduação na Universidade Federal de Santa Catarina, o tempo de utilização do acelerador de partículas para a realização dos nossos experimentos acabou permitindo que fizéssemos análises apenas em gelo de água. Existe interesse em continuar a realizar experimentos de desorção envolvendo outros tipos de gelos, individuais e/ou misturados, e ainda outros materiais, como polímeros, cristais, etc.

A pressão de dosagem de vapor na câmara experimental para a formação do gelo, quando variada, tem influência significativa no valor medido para o *rendimento de desorção*, entretanto não completamos as análises e, principalmente, o entendimento desse processo para colocá-lo neste trabalho. Sendo assim, ainda pretendemos seguir nessa linhas de investigação dentro da interação de íons com gelo.

Também pode-se aplicar o programa CasP para fazer os cálculos de poder de freamento especificamente para o caso aqui trabalhado: interação de nitrogênio com gelo de água para diversos estados de carga. Na literatura, encontramos o cálculo feito para nitrogênio com cristal de fluoreto de lítio.

Estudamos aqui, basicamente, o produto da desorção que envolve apenas os aglomerados ionizados, mas os aglomerados neutros constituem grande parte do total de matéria ejetado. Desenvolver os aparatos experimentais suficientes para este tipo de análise é uma perspectiva futura.

Por fim, na tentativa de minimizar a quantidade de íons primários perdidos devido ao espalhamento ao atravessar a amostra e o alvo, pode-se introduzir uma folha metálica conversora entre a saída do alvo e o detector *monitor*, pois isso fará com que uma maior parte dos íons primários provenientes do alvo atinjam essa placa e gerem elétrons. Esses elétrons serão acelerados e detectados de maneira semelhante ao processo que ocorre no detector *start*. A vantagem é que conseguiremos uma diminuição significativa na quantidade de íons primários não detectados, pois eles não precisarão voar uma distância tão grande até chegar na região sensível ao detector *monitor*, o que ocasionará uma aceitação angular maior.

REFERÊNCIAS

- [1] SEPERUELO, E. *Estudo por espectrometria de infravermelho dos efeitos da irradiação de gelos astrofísicos por íons pesados e rápidos*. 2009. Tese (Doutoramento em física) – Programa de pós-graduação em Física – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2009;
- [2] BARAGIOLA, R.A., et al., *Atomic collisions in solids: Astronomical applications*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2002. **193**: p. 720-726;
- [3] COOPER, J.F., et al., *Energetic ion and electron irradiation of the icy Galilean satellites*. Icarus, 2001. **149**(1): p. 133-159;
- [4] SPOHR, R. and FISCHER, B.E. Production and use of nuclear tracks: imprinting structure on solids. Gesellschaft für Schwerionenforschung GmbH, D-6100 Darmstadt 11, Postfach 110 541, Federal Republic of Germany;
- [5] JOHNSTON, R. L. *Atomic and Molecular Clusters*, 1 ed. Taylor & Francis, 2002;
- [6] HAKANSSON, P. *Brazilian Journal of Physics*, v. **29**, n. 3, p 422-427 (1999);
- [7] FARENZENA, L.S. et al. *Earth, Moon and Planets*, v. **97**, p 311-329 (2005);
- [8] JOHNSON, R.E. *Energetic Charged-Particles Interactions with Atmospheres and Surfaces*. 1. ed. Springer-Verlag. 232 p. 1990;
- [9] CASSIDY, T. et al. *Space Sci Rev* DOI 10.1007/s11214-009-9625-3 (2010). *Chapter in Exchange Processes in the Outer Solar System* (2010);
- [10] MASTRAPA, R.M.E. *Water Ice and Radiation in the Solar System*. 2004. Dissertation (Doctor of philosophy) – Graduate College. The University of Arizona. 2004;
- [11] BARAGIOLA, R.A. et al. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **209**, p. 294-303. 2003;
- [12] CARON, M. et al. *Phys. Scripta* **T92**, 205-207. 2001;
- [13] PEREIRA, J.A. and DA SILVEIRA, E.F. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5904. 2000;
- [14] CONLAN, X.A. et al. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 5468-5479. 2010;
- [15] ROESSLER, K., *Suprathermal Chemistry in Space*. Solid State Astrophysics, ed. E. Bussorelli and G. Strazzulla. 1991, Amsterdam: North Holland;

- [16] GRANDE, P.L. and SCHIWIEZ, G. *Phys. Rev.* **A58**, 3796. 1998; Code Convolute Approximation for Swift Particles CasP, available at <http://www.hmi.de/people/schiwietz/casp.html>;
- [17] ZIEGLER, J.F. and BIERSACK, J.P. *SRIM-2003 code*. 1996; <http://www.srim.org>;
- [18] SIGMUND, P. *Fundamental Processes in Sputtering of Atoms and Molecules (SPUT92)*; Matematisk-fysiske Meddelelser, **43**, 1993;
- [19] SUNDQVIST, B.U.R. *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.* **126**, 1, 1993;
- [20] REIMANN, C.T. *Theoretical Models for Sputtering and Desorption of Bio-Organic Molecules under Collisional and Electronic Excitation by Ion Impact (SPUT92)*; Matematisk-fysiske Meddelelser, **43**, 1993;
- [21] SIGMUND, P. *Phys. Rev.* **184**, 383, 1969;
- [22] SIGMUND, P. *J. de Physique C* **2**, 175, 1989;
- [23] HEDIN, A. et al. *Phys. Rev.* **B31**, 1780, 1985;
- [24] LUCCHESI, R.R. *J. Chem. Phys.* **86**, 443, 1987;
- [25] JOHNSON, R.E. et al. *Phys. Rev. B*, **44**, 7263, 1991;
- [26] URBASSEK, H.M. and WALDEER, K.T. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 105, 1991;
- [27] BITENSKY, I.S. and PARILIS, E.S. *Nucl. Instr. Meth.* **B21**, 26, 1987;
- [28] JOHNSON, R.E. et al. *Phys. Rev.* **B40**, 49, 1989;
- [29] FENYÖ, D. et al. *Phys. Rev. B*, **42**, 1895, 1990;
- [30] BRINGA, E.M. e JOHNSON, R.E. *The Astrophysical Journal*, **603**, 159-164, 2004;
- [31] WIEN, K. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **131**, 38-54, 1997;
- [32] HIJAZI, H. et al. *Cluster Ion Emission from LiF Induced by MeV N^{q+} Projectiles and ²⁵²Cf Fission Fragments*. Submetido para publicação. 2010;
- [33] COTTER, R.J. *Time-of-Flight Mass Spectrometry*, ACS Professional Reference Books, American Chemical Society, 1997;
- [34] TIPLER, P.A. e MOSCA, G. *Física Para Cientistas e Engenheiros*. Vol. 1, Ed. 5, LTC, 2006;
- [35] TIPLER, P.A. e MOSCA, G. *Física Para Cientistas e Engenheiros*. Vol. 2, Ed. 5, LTC, 2006;
- [36] COLLADO, V.M. ; FARENZENA, L.S. ; PONCIANO, C.R. ; SILVEIRA, E.F. da ; WIEN, K. Ion desorption from frozen H₂O irradiated by MeV heavy ions. *Surface Science*, Holanda, v. **569**, p. 149-162, 2004;
- [37] SALEHPOUR, M. et al. *Nucl. Instr. Meth.* **B13**, 278. 1986;
- [38] NEES, B. *Thesis*. Physikaliches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg, Germany. 1988;

- [39] LAMAËSTRE, R.E. and BERNAS, H. *Physical Review B*, **73**, 125317, 2006;
- [40] BERNAS, H. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **268**, p. 3171-3176. 2010;
- [41] REHN, L.E. et al. *Physical Review Letters*, **87**, 20, 207601, 2001;
- [42] MITZENMACHER, M. *Internet Mathematics*, **1**, 2, p. 226-251, 2004;
- [43] KOUCHI, A. e YAMAMOTO, T. *Prog. Crystal Growth and Charact.* **30**, 83-108, 1995;
- [44] BOUDJADAR, S. et al. *Eur. Phys J. D*, **32**, p. 19-24, 2005;
- [45] HAMZA, A.V. et al. *Eur. Phys J. D*, **6**, p. 83-87, 1999;
- [46] PETRENKO, V.F. and WHITWORTH, R.W. *Physics of Ice*. 1 ed. Oxford University Press, 1999;
- [47] WIEN, K. et al. *Internation Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **78**, p. 273-304, 1987;
- [48] *Surface Science Links at Queen Mary* – London University – http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat4_2.htm;
- [49] AN34 Laboratory Manual. *Experiments in Nuclear Science*. Third Edition. EG&G Ortec. September, 1987;
- [50] SCHIWIEZ, G. and GRANDE, P.L. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 175-177, p. 125-131, 2001.

ANEXO A – Fotografia do Arranjo Experimental

Apresentamos a seguir a figura A.1, que é uma fotografia da câmara experimental montada no laboratório *Van de Graaff*, na PUC do Rio de Janeiro. O objetivo é ilustrar e facilitar a visualização do esquema que apresentamos na figura 3.1, que mostra o esquema do tempo-de-voo que usamos em nossos trabalhos.

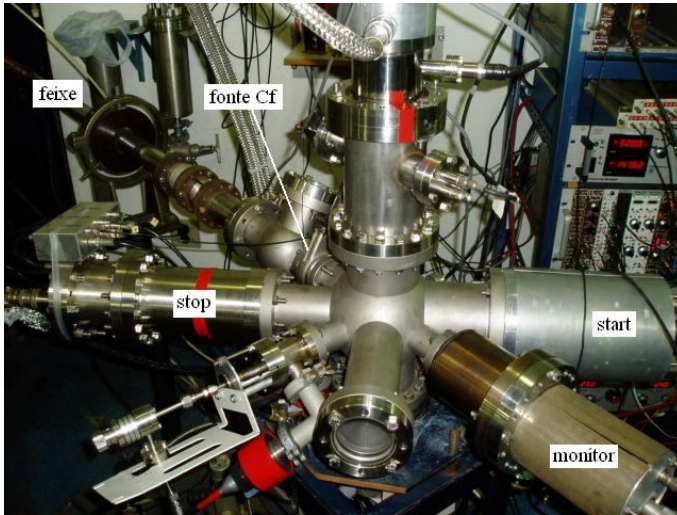


Figura A. 1 – Fotografia da câmara experimental, montada na PUC-Rio.

ANEXO B – Relação Para Cálculo da Resolução do Espectrômetro

Para encontrar a relação 3.32 mostrando como se calcula a resolução do espectrômetro, Cotter usa os mesmos argumentos que apresentamos anteriormente para chegar à equação da velocidade v_l dada pela equação 3.3. Em contrapartida, a medida do tempo-de-voe experimental difere da nossa. Ele apresenta a seguinte equação [33]:

$$ToF = y \cdot \sqrt{\frac{m}{2 \cdot q \cdot U}} \quad (\text{B.01})$$

Mas a discrepância da equação B.01 com a nossa 3.14 é apenas aparente, pois o que ele faz é dizer que a distância de aceleração do íon é muito pequena em relação ao caminho de voo sem ação de campo elétrico. Nesse caso, considerando-se a distância x muito menor que y na 3.14, conseguiremos reproduzir a equação B.01.

Para chegarmos à resolução precisamos encontrar a fração que a define, ou seja, $m/\Delta m$. Isolamos a massa a partir da equação B.01 e ficamos com:

$$m = \left(\frac{2 \cdot q \cdot U}{y^2} \right) ToF^2 \quad (\text{B.02})$$

Derivando a massa em relação ao tempo:

$$\frac{dm}{dToF} = \left(\frac{2 \cdot q \cdot U}{y^2} \right) \cdot 2 \cdot ToF \quad (\text{B.03})$$

Isolando o dm :

$$dm = \left(\frac{2 \cdot q \cdot U}{y^2} \right) \cdot 2 \cdot ToF \cdot dToF \quad (\text{B.04})$$

Dividimos então a equação B.02 por B.04:

$$\frac{m}{dm} = \frac{\left(\frac{2.q.U}{y^2}\right).ToF^2}{\left(\frac{2.q.U}{y^2}\right).2.ToF.dToF} \quad (B.05)$$

Simplificando-se a expressão anterior e ainda substituindo os parâmetros diferenciais dm e $dToF$ por Δm e ΔToF , respectivamente, chegaremos à equação final que rege a resolução do espectrômetro de massa por tempo-de-voos:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{.ToF}{2.\Delta ToF} \quad (B.06)$$

ANEXO C – Relação Entre Pressão e Fluxo de Deposição

Esta relação é útil para grupos de pesquisadores que trabalham com análises de superfícies em ambientes evacuados, pois mesmo em ambientes desse tipo com baixa pressão ainda haverá material sendo depositado na amostra. Encontramos esse cálculo envolvendo ideias de física estatística, equação de gás ideal e a distribuição de velocidades de *Maxwell-Boltzmann* das partículas de um gás [48]. Considera-se o fluxo de partículas incidentes na superfície (F) como:

$$F = \frac{1}{4} \cdot \eta \cdot v_m \quad (\text{C.01})$$

Onde η é a densidade molecular do gás (moléculas.m⁻³) e v_m é a velocidade molecular média (m.s⁻¹). A equação de gás ideal será uma ferramenta útil, e ela aparece da seguinte maneira:

$$P \cdot V = N_m \cdot K_B \cdot T \quad (\text{C.02})$$

N_m é o número de moléculas, V é o volume (m³), P é a pressão (N.m⁻²), T é a temperatura absoluta e K_B é a constante de Boltzmann. De posse dela, podemos definir a densidade molecular do gás como sendo o número de moléculas que ocupam um determinado volume, e, a partir da equação C.02, chegaremos em:

$$\eta = \frac{N_m}{V} = \frac{P}{K_B \cdot T} \quad (\text{C.03})$$

A velocidade molecular média pode ser encontrada a partir da distribuição de velocidades citada anteriormente. Escrevemos:

$$v_m = \sqrt{\frac{8 \cdot K_B \cdot T}{M_M \cdot \pi}} \quad (\text{C.04})$$

Onde M_M é a massa molecular (Kg). Por fim, combinamos as equações C.03 e C.04 dentro da equação C.01, e chegaremos à equação

utilizada neste trabalho para relacionar a pressão do gás com o fluxo de partículas que ele promove na superfície.

$$F = \frac{P}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot M_M \cdot K_B \cdot T}} \quad (\text{C.05})$$

Lembrando que o fluxo será definido como o número de moléculas por metro quadrado por segundo.

ANEXO D – Fonte de Califórnio-252

A Fonte de califórnio utilizada nos experimentos deste trabalho foi fabricada de acordo com o esquema a seguir:

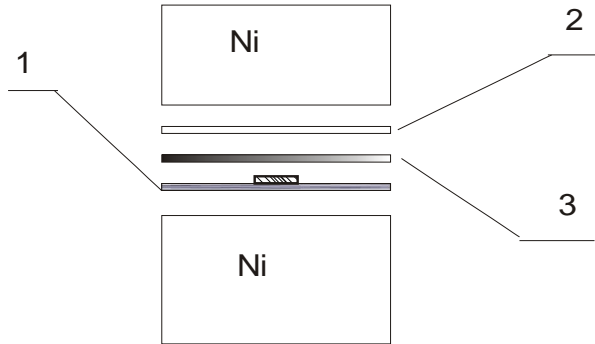


Figura D. 1 – Esquema de construção da fonte de califórnio utilizada, fornecido pelo fabricante.

A fonte fica no centro da estrutura, envolvida por algumas camadas metálicas, representadas pelos números 1, 2 e 3. O número 1 é composto por óxido de alumínio, Al_2O_3 , cuja espessura é $0,12\mu\text{m}$ ($50,0\mu\text{g}/\text{cm}^2$), a camada 2 é alumínio de espessura $0,37\mu\text{m}$ ($100,0\mu\text{g}/\text{cm}^2$) e a camada 3 é ouro com espessura $0,026\mu\text{m}$ ($50,0\mu\text{g}/\text{cm}^2$). As camadas externas são compostas por níquel, e a espessura é $1,1\mu\text{m}$ ($1,0\text{mg}/\text{cm}^2$). O processo de produção e deposição das camadas é feito em vácuo, e isso impede que bolhas de ar possam estar aprisionadas no interior da fonte.

Quando o califórnio fissiona, ele pode dar origem a uma série de elementos químicos que formam uma distribuição de massa. A distribuição bimodal, que aparece na figura D.2, tem picos em 106u e 142u, que saem da fonte após atravessarem as camadas metálicas com energia cinética próxima de 65MeV [49].

Além disso, podemos determinar o estado de carga médio com que os núcleos filhos da fissão do califórnio são ejetados. Para isso, usamos uma fórmula calculada para tratar interações de projéteis na matéria [50]. Com isso, estima-se que os fragmentos de fissão saem da fonte com carga média +20.

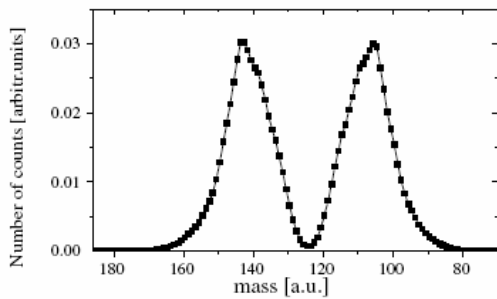


Figura D. 2 – Distribuição bimodal para fragmentação do califórnio-252.