

5

Métodos e Resultados Experimentais

Este capítulo aborda dois tópicos: a emissão de íons secundários estáveis e a dissociação em vôo de íons secundários metaestáveis. No primeiro caso, o íon emitido chega até o detector intacto; no segundo caso o agregado iônico emitido fragmenta-se antes de ser detectado.

As medidas experimentais relatadas no presente capítulo restringiram-se à determinação de velocidades iniciais para os íons desorvidos estáveis (5.1) e à determinação da vida média dos metaestáveis (5.2). Os resultados obtidos para cada caso serão apresentados nas seções respectivas.

5.1

Determinação de Velocidades Iniciais

O impacto de íons rápidos em sólidos gera vários fenômenos, entre os quais a emissão de partículas carregadas da superfície e a formação de traços no seu interior. Já que vários mecanismos podem contribuir para o processo de desorção e para a criação de traços, o estudo da dinâmica da desorção é fundamental para a determinação desses mecanismos.

Denomina-se de “velocidade inicial” de um íon secundário no interior de um espectrômetro de massa à velocidade que ele adquire no final do seu processo de emissão do sólido. Neste trabalho, apenas será analisada a distribuição de velocidades iniciais de íons desorvidos.

Tais medidas, por serem diferenciais, são bem mais elaboradas do que as de rendimento de desorção (que são integrais) e exigem um equipamento e obtenção de dados mais sofisticados.

5.1.1

Métodos de Determinação de Velocidades Iniciais

Existem vários métodos para a determinação das velocidades iniciais. A maioria das técnicas determina somente a componente axial da velocidade. Os métodos TOF podem ser classificados como:

a) Método direto

Pelo fato do íon emitido ter energia da ordem do eV, é necessário acelerá-lo para que atinja o detector com, pelo menos, vários keV. O método direto por tempo-de-vôo tem uma região de aceleração uniforme entre o alvo e o detector; uma variante deste método é a inclusão de uma segunda região em que não há campo elétrico e o íon voa livremente.

Este método permite deduzir diretamente as velocidades iniciais a partir da forma do pico de tempo-de-vôo, considerando que todos os íons da mesma espécie têm a mesma aceleração e percorrem a mesma distância até o detector. Por razões óbvias, foi o primeiro a ser aplicado. A sua principal *limitação* deve-se ao fato de que há fatores instrumentais que alargam o pico TOF e não se deve esperar uma correlação direta entre a largura do pico e as velocidades iniciais dos íons que o produziram. No caso de aceleração contínua por um campo externo, a largura do pico pode ser determinada pelas colisões nos estágios iniciais da fase de aceleração do íon, o que resulta na variação da energia cinética “inicial” deles e permite introduzir o conceito de déficit energético dos íons [77].

b) Método da emissão em zona livre de campo

Consiste basicamente na separação da região próxima do alvo em duas zonas: uma primeira livre de campo e uma segunda na qual se dá a aceleração. A vantagem do método é o alargamento dramático do pico TOF devido à distribuição de velocidade inicial. Graças a este procedimento, os outros fatores indesejáveis de alargamento tornam-se menos relevantes. Por outro lado, como qualquer técnica empregando alto gradiente de campo através da grade, este

método é fortemente afetado pela penetração do campo através dos orifícios da grade usada para separar a zona de aceleração da zona de campo zero. Em consequência, os valores de velocidade axial determinados são superiores aos reais, o que é particularmente grave para valores de v₀ próximos de zero.

Uma outra dificuldade deste método é a diminuição da eficiência de transmissão dos íons, devido à ausência de um campo no início de seu movimento, que os oriente na direção do detector [78].

c) Método das duas zonas de aceleração

É um caso mais geral do que o anterior, com duas zonas de aceleração próximas ao alvo, em que na primeira delas o campo é fraco mas não nulo [79]. Além das vantagens do método anterior, os problemas da penetração de campo e da detecção são minimizados. O método funciona bem quando o feixe incidente é de íons. Quando o laser é o agente ionizante, são produzidos muitos íons para um só pulso luminoso, formando uma pluma na qual as colisões são intensas mesmo na presença do campo fraco. A distribuição de velocidades alarga-se e, por consequência, o pico TOF [78]. Uma característica desta situação é o fato das colisões ocorrerem continuamente em região extensa da fase gasosa, dificultando a descrição matemática de sua evolução no caso do método TOF.

d) Método do espelho eletrostático

Consiste em utilizar o espelho eletrostático como filtro de energia, fazendo variar as tensões do espelho em uma faixa próxima àquela capaz de refletir os íons dessorvidos e posteriormente acelerados [80].

A vantagem deste método é que as velocidades são determinadas através de medidas de energia cinética, dispensando considerações sobre a dinâmica inicial dos íons. Por outro lado, a dificuldade agora está no fato de que a energia de corte característica do espelho eletrostático não é precisa devido à penetração de campo através das grades do espelho, tornando possível que um íon com uma energia um pouco inferior à energia de corte não seja refletido. Isto pode influir significativamente nas larguras das distribuições medidas.

e) Método de extração atrasada

Usa-se um sistema de tempo de voo com dupla grade na zona de aceleração, em que o campo é aplicado em tempo τ após o impacto no alvo. Mostra-se [78] que a velocidade inicial é determinada pela derivada da função T - τ em relação a τ , onde T é o tempo de voo. Mede-se a dependência do tempo de voo com o atraso e v_0 é determinada usando-se uma solução analítica da equação de tempo de voo aproximada [81].

Uma vantagem importante deste método é que ele permite determinar os valores da distribuição de velocidades próximos de $v_0 = 0$ com muito menos ambigüidade do que os outros métodos. Uma outra grandeza importante é a velocidade radial, cuja distribuição foi investigada e descrita na referência [82]; as medições mostram que ela é aproximadamente um terço da componente axial correspondente.

Desvantagem: no caso de dessorção induzida por íons, o rendimento de dessorção é baixo (10^{-5} a 10^{-1}) exigindo um número muito elevado de aplicações de campo extrator, o que pode torná-lo proibitivo.

f) Detector Sensível à Posição

O emprego de detectores capazes de fornecer tanto o tempo quanto a posição de chegada de íons secundários constitui uma nova e poderosa técnica para a determinação simultânea das componentes axial e radial da velocidade inicial.

Um sistema TOF equipado com um detector sensível à posição dá lugar à técnica XY-TOF (combinação dos métodos de posicionamento por multifios com o de tempo de voo). Pode-se determinar, *on-line*, as velocidades iniciais de íons dessorvidos de amostras sólidas bombardeadas com feixes de íons. Para esta determinação, mede-se simultaneamente, evento por evento, a velocidade axial e radial do íon emitido. Estas, por sua vez, são determinadas a partir de cálculos de óptica iônica em que os valores das distâncias das regiões do espectrômetro e das tensões dos eletrodos foram cuidadosamente medidos.

5.1.2

Detalhamento do Método XY-TOF

a) Método e Condições Experimentais

As condições experimentais utilizadas foram as seguintes: tensão de polarização do alvo igual a 18 kV, a distância de aceleração de 8 mm e o comprimento da região de vôo livre de 138 cm. A amostra utilizada foi um filme fino de LiF policristalino, obtido por evaporação de pó de LiF sobre um filme de Al auto-sustentado. O feixe de íons primário é formado por fragmentos de fissão [FF] do ^{252}Cf com energia cinética da ordem de 60 MeV. Três técnicas foram combinadas: PDMS, XY e TOF.

Um dos fragmentos atravessa o filme fino de LiF e induz a dessorção de íons secundários em ambas as faces. Os íons emitidos pela face posterior do alvo (a de saída do FF) são coletados por um campo elétrico perpendicular à superfície do alvo, em região de aceleração única, e enviados à região de vôo livre. No final do tubo de vôo livre tem-se o detector sensível à posição, que permite determinar as velocidades iniciais radiais. Foi observada a emissão dos aglomerados iônicos $(\text{LiF})_n\text{Li}^+$, com $n = 0$ a 3.

Os sinais de tempo de vôo (TOF) e de posição fornecem os três componentes de momento inicial: p_x , p_y e p_z , ou equivalentemente, a energia total e os ângulos de emissão (θ , φ) dos íons secundários [3].

- **Medida do Tempo de Vôo**

O cálculo, tanto da velocidade axial quanto o da velocidade radial, requer o conhecimento do tempo de vôo (TOF) absoluto de cada partícula emitida. Para as medidas de TOF, o sinal start, de duração inferior ao nanosegundo (ns), é fornecido por um FF; o outro FF produz a dessorção dos íons secundários que são detectados no fim do tubo de vôo livre. A medida do tempo de vôo no tubo é fornecida pelo espectro TOF.

- **Medida da Posição**

As coordenadas da posição de chegada dos íons, X e Y, são fornecidas pelo detector sensível à posição, que é um microchannel plate (MCP) equipado

com um anodo com linha de atraso para a leitura sensível à posição [83], conforme descrito na seção 4.1.4.c. Este método de atraso permite uma taxa de contagem alta e a medida no modo multi-impacto; isto é, mais de uma partícula que chega ao detector, para o mesmo evento de impacto FF - alvo, pode ser detectada e constitui uma ferramenta importante para a análise de correlação entre as partículas emitidas [3]. Os MCP combinam uma eficiência de detecção alta com a capacidade de determinação da posição muito precisa, da ordem dos dez micrones e uma precisão em tempo menor a 1 ns. A resolução em tempo do TDC utilizado é de 500 ps.

b) Resultados Experimentais

Os resultados experimentais obtidos das experiências com o detector sensível à posição são apresentados a seguir. Para poder realizar a determinação da distribuição de velocidades iniciais foi realizada uma aquisição de cerca de 48 horas, necessária para que o espectro TOF e principalmente os gráficos de posição sejam bem definidos e com boa estatística. Isto é especialmente importante para os agregados de menor rendimento de dessorção.

- **Espectros Obtidos**

O programa CoboldPC, utilizado para aquisição e tratamento de dados obtidos com o detector XY, permite gerar diferentes espectros em uma e duas dimensões para a visualização dos dados adquiridos. Em todos eles as intensidades são proporcionais a abundância de íons que chegam ao detector XY. A grande vantagem deste tipo de detector é precisamente a possibilidade de definir espectros (no programa CoboldPC) de uma e/ou duas dimensões (1D/2D).

- Espectros 1D: neste tipo de espectros os dados são mostrados num histograma para uma coordenada ou parâmetro específico. Os espectros 1D obtidos na experiência são os seguintes:

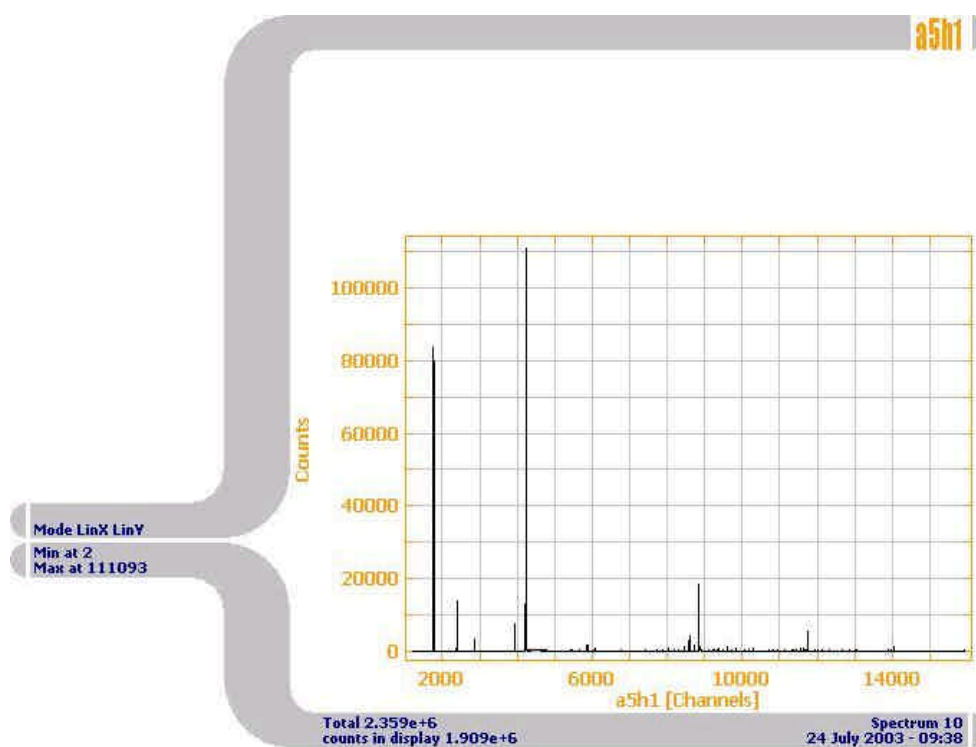


Fig. 5.1: Espectro de tempo de vôo

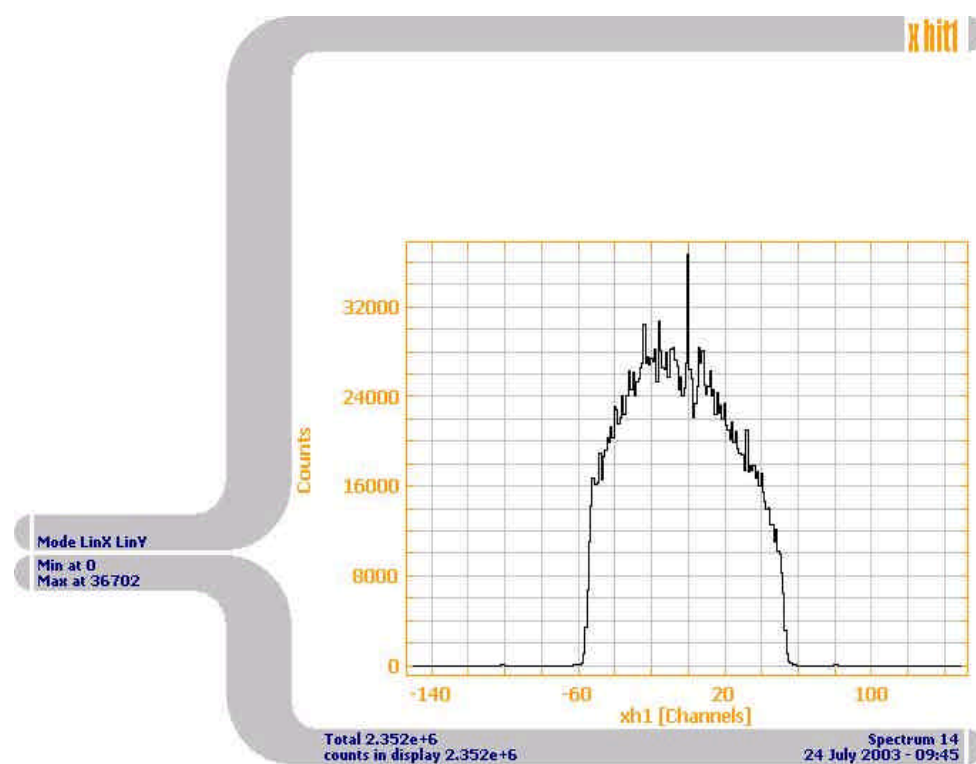


Fig. 5.2: Espectro de posição relativa ao eixo X,
Acumulado sobre todos os íons detectados

- Espectro 2D: os dados são mostrados em um histograma bidimensional, de duas coordenadas, uma no eixo X e a outra no eixo Y; a cor representa o número de contagens em cada célula de área (dX) (dY). Exemplos dos espectros 2D obtidos são:

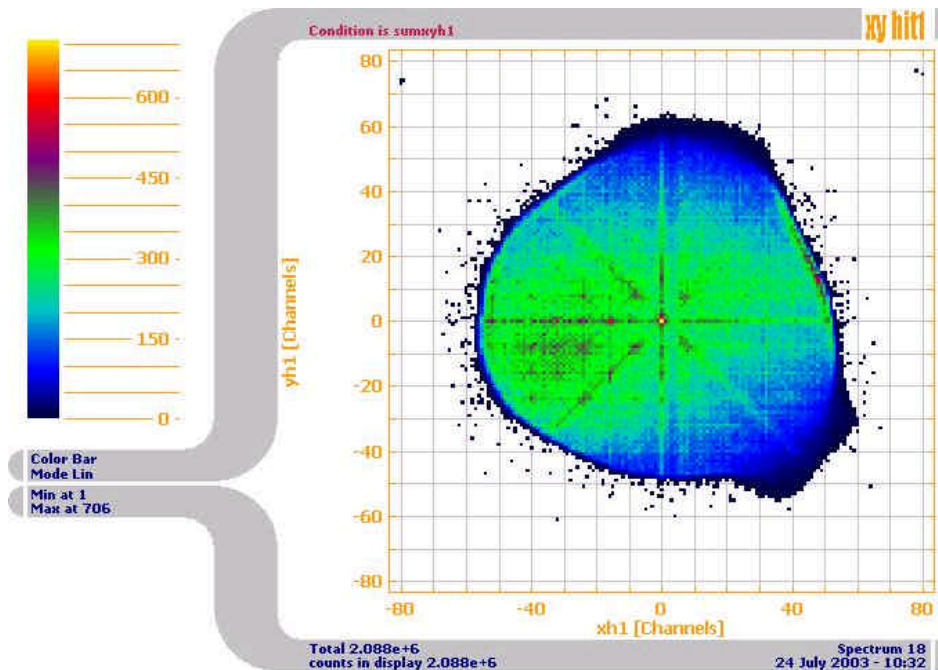


Fig. 5.3: Espectro XY , para todos os íons, representando o número de íons detectados, em função de suas coordenadas de chegada.

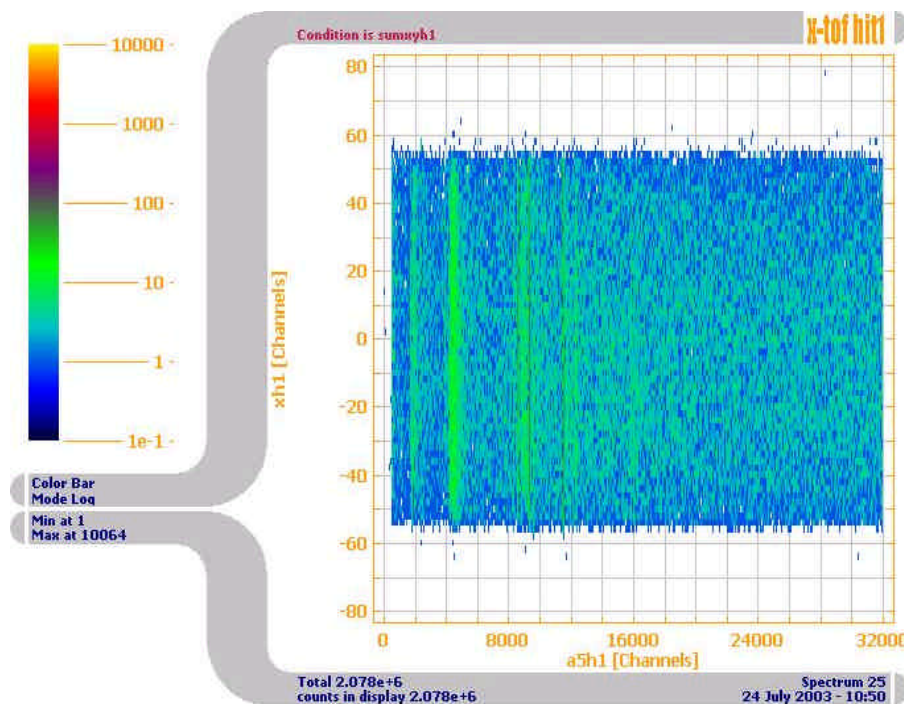


Fig. 5.4: Espectro X-TOF (coordenada X de chegada versus tempo)

Cada espectro gerado pelo programa deve ser definido por um conjunto de parâmetros (atribuídos para este espectro) que definam as variáveis a visualizar e a faixa de valores a serem mostrados. Por exemplo, pode-se observar espectros XY para cada espécie iônica independentemente, colocando uma condição restritiva (filtro) na coordenada TOF. Como ilustração, são mostrados a seguir os picos bidimensionais XT para H^+ , Li^+ , $(LiF)Li^+$ e $(LiF)_2Li^+$, juntamente com as respectivas projeções sobre os eixos X (ao lado) e T (abaixo)

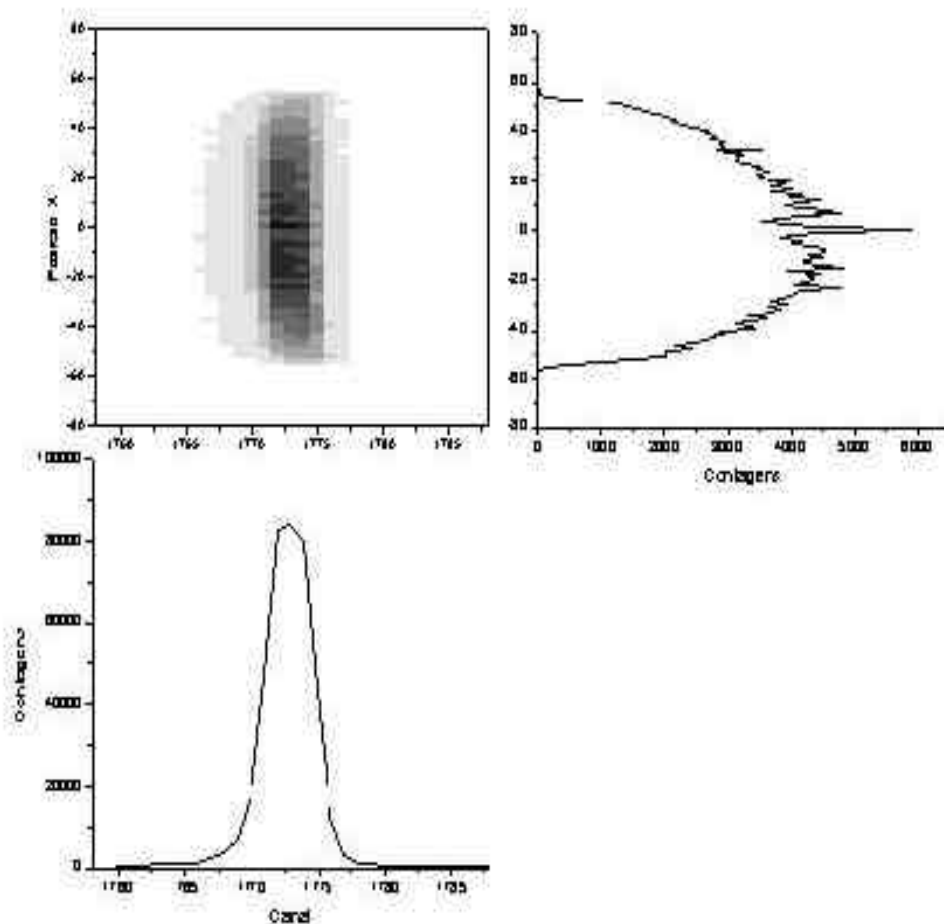


Fig. 5.5: Espectro bidimensional e projeções do pico do H^+

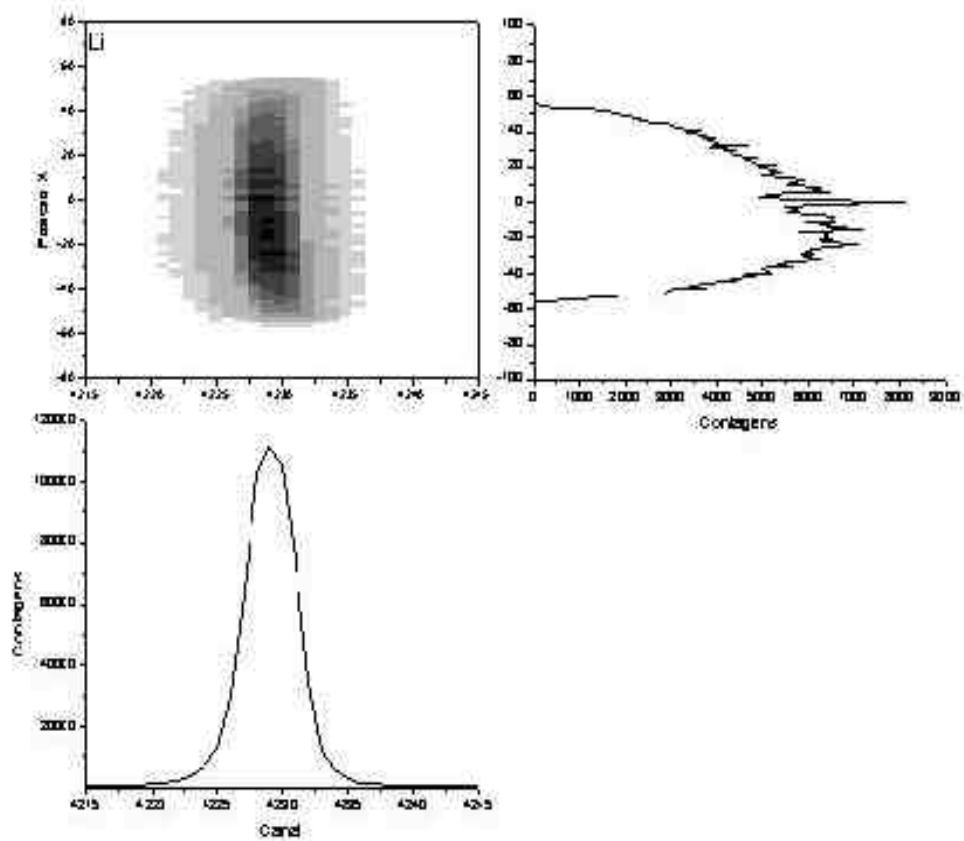


Fig. 5.6: Espectro bidimensional e projeções do pico do Li^+

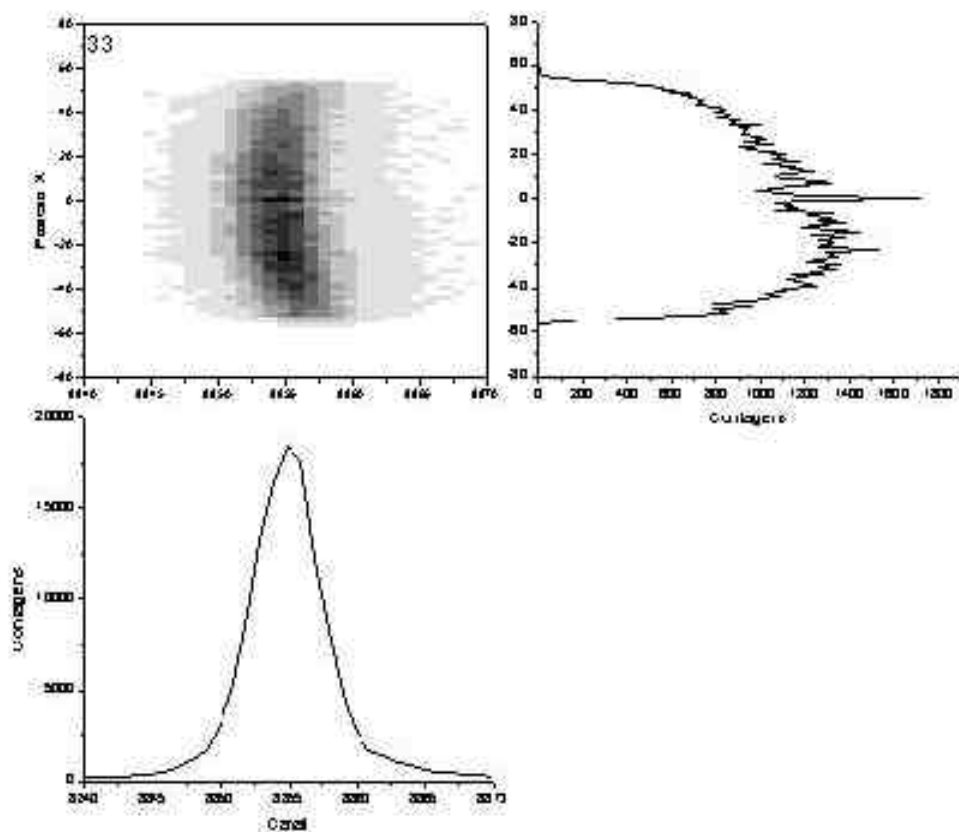


Fig. 5.7: Espectro bidimensional e projeções do pico do $\text{Li}(\text{LiF})^+$

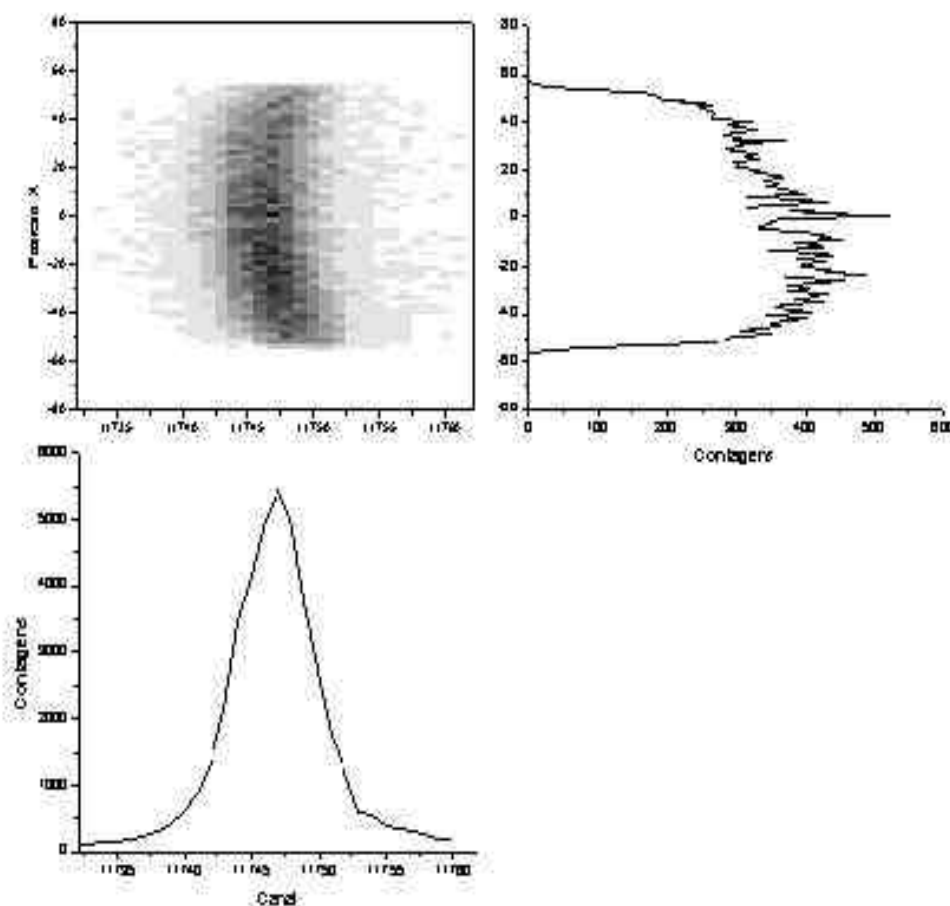


Fig. 5.8: Espectro bidimensional e projeções do pico do $\text{Li}_2(\text{LiF})^+$

- **Determinação de Velocidades Iniciais**

A transformação de tempo de voo em velocidades iniciais é feita através de uma rotina de cálculo anexa ao CoboldPC. Esta rotina é escrita em linguagem Fortran e pode ser modificada pelo usuário. Desta maneira, escrevemos as equações que contemplavam nosso arranjo experimental, de modo a calcular as velocidades iniciais de emissão dos íons secundários. Convém ressaltar que este cálculo é feito evento-por-evento, ou seja, a velocidade inicial de cada íon é calculada em função de seu tempo de voo, da posição XY em que atingiu o detector e dos parâmetros do espectrômetro (tensões e distâncias). São apresentadas a seguir as equações utilizadas.

- Velocidade axial:

Mostra-se primeiro, na figura 5.9, um diagrama da região de aceleração detalhando as variáveis utilizadas.

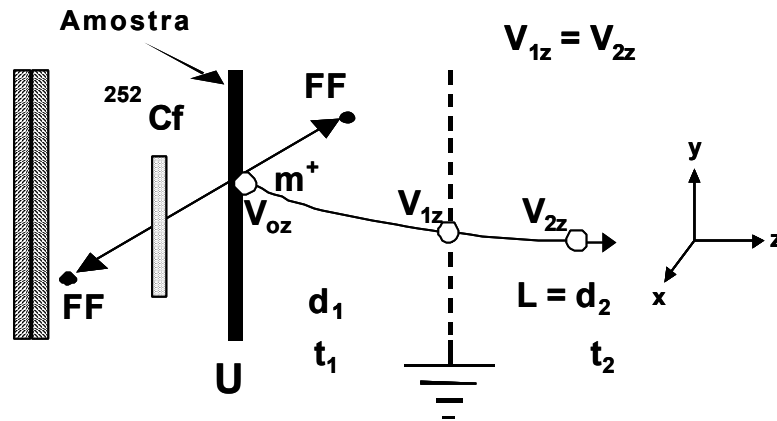


Fig. 5.9: Região de aceleração

A variação de energia cinética, na região de aceleração, é dada por:

$$\Delta E_K = qU \quad (5.1)$$

$$\frac{1}{2}mv_{1z}^2 - \frac{1}{2}mv_{0z}^2 = qU \quad (5.2)$$

resolvendo para a velocidade no final da região de aceleração:

$$v_{1z}^2 = v_{0z}^2 + \frac{2qU}{m} \quad (5.3)$$

como

$$a_1 = \frac{qU}{md_1}$$

tem-se alternativamente:

$$v_{1z}^2 = v_{0z}^2 + 2a_1d_1 \quad (5.4)$$

Considerando o incremento de velocidade na região de aceleração devido ao campo elétrico constante aplicado, pode-se também escrever:

$$v_{1z} = v_{0z} + a_1 t_1 \quad (5.5)$$

Utilizando as equações (5.4) e (5.5), o programa CoboldPC determina a velocidade inicial axial da seguinte maneira:

o TOF é a soma dos tempos em cada região:

$$T = t_1 + t_2 \quad (5.6)$$

onde $t_1 = \frac{v_{1z} - v_{0z}}{a_1} = \frac{v_{2z} - v_{0z}}{a_1}$ pois $v_{2z} = v_{1z}$

e $t_2 = \frac{d_2}{v_{2z}}$

então $T = \frac{v_{2z} - v_{0z}}{a_1} + \frac{d_2}{v_{2z}}$ (5.7)

resolvendo para a velocidade inicial:

$$v_{0z} = -Ta_1 + \frac{d_2}{v_{2z}} a_1 + v_{2z} \quad (5.8)$$

Note que

$$T_0 \equiv T(v_{0z} = 0) = \frac{\sqrt{2a_1 d_1}}{a_1} + \frac{d_2}{\sqrt{2a_1 d_1}}$$

Considerando que $v_{0z}^2 \ll v_{1z}^2$, na eq. (5.4) tem-se $v_{1z}^2 \approx 2a_1 d_1$; e como $v_{2z} = v_{1z}$, então $v_{2z} = \pm \sqrt{2a_1 d_1}$. Substituindo este resultado na eq. (5.8) e assumindo que a velocidade é positiva, temos:

$$v_{0z} \approx a_1(T_0 - T)$$

ou

$$v_{0z} \approx \sqrt{2a_1 d_1} + d_2 \sqrt{\frac{a_1}{2d_1}} - Ta_1 \quad (5.9)$$

onde $a_1 = qU/md_1$.

Se $(T_0 - T)/T_0$ não for muito pequeno, deve ser acrescentado um termo de segunda ordem em (5.9) ou um método iterativo deve ser empregado.

- Velocidade radial:

O cálculo desta componente da velocidade total é mais simples pois é um movimento com velocidade constante durante todo o vôo, que é determinada pela posição de chegada dos íons ao detector sensível à posição e pelo TOF. Mediante uma calibração adequada usando o valor do diâmetro do detector é possível determinar as velocidades axiais utilizando o gráfico da fig. 5.4; isto é, empregando as posições de chegada dos íons ao detector em função ao tempo, tanto no eixo X quanto no Y. Naturalmente, os íons que chegam ao detector nas proximidades de $X = 0$ (X_0) ou $Y = 0$ (Y_0) têm velocidades radiais pequenas. As equações que descrevem a velocidade radial tanto no eixo X quanto no Y, são:

$$v_x = \frac{x - x_0}{T} \quad (5.10)$$

$$v_y = \frac{y - y_0}{T} \quad (5.11)$$

• **Resultados experimentais**

Nos seguintes gráficos são apresentados os resultados das distribuições de velocidades iniciais dos íons secundários desorvidos de uma amostra de LiF, obtidos com o detector sensível a posição. Apresenta-se em cada gráfico as distribuições tanto dos íons atômicos H^+ e Li^+ quanto dos agregados moleculares $(LiF)_nLi^+$, além de um hidrocarboneto de massa 29 u correspondente ao C_2H_5 .

Tanto o hidrogênio quanto o hidrocarboneto são contaminantes da superfície da amostra, o primeiro sempre presente no gás residual da câmara de análise e o outro devido ao óleo utilizado nas bombas de vácuo.

- Velocidades axiais:

Nas figuras 5.10 e 5.11 apresenta-se respectivamente a distribuição de velocidades axiais iniciais e energias correspondentes. Nota-se que a largura da distribuição relativa ao hidrogênio é a maior de todas, diminuindo-se progressivamente a medida que a massa do íon desorvido aumenta, exceto para o hidrocarboneto de massa 29 u, a mais fina de todas.

Este resultado concorda qualitativamente com medidas anteriores [40], entretanto os valores das larguras das distribuições do presente trabalho são bem superiores. Interpretamos que esta diferença quantitativa se deve ao fato de ter sido usado nas atuais medidas apenas uma (e não duas) região de aceleração, o que estreita bastante o pico tempo-de-vôo, tornando mais significativas outras contribuições à largura do pico (flutuações nos sinais tratados pelos módulos de eletrônica, distribuição de velocidades dos fragmentos de fissão,...)

- Velocidades radiais:

Nas figuras 5.12 e 5.13 são apresentadas, respectivamente, as distribuições das velocidades radiais iniciais e das energias correspondentes. Verifica-se novamente que há uma relação clara entre a largura da distribuição de velocidades radiais e a massa do íon (exceto para a massa 29 u) : os íons mais leves são mais velozes. Entretanto a distribuição de energias mostra larguras aproximadamente iguais para todos eles, com uma queda exponencial para energias altas.

Finalmente, na figura 5.14, é mostrada a distribuição da energia total, a soma das energias “axiais” e “radiais” anteriormente apresentadas. Este resultado deve ser visto com reserva, em virtude do fato já mencionado da energia “axial” estar exagerada, sendo muito maior que a radial. Na Fig. 5.15, a razão dos valores das velocidades radial e axial para cada íon é usada para gerar a distribuição angular dos íons emitidos. Este gráfico apresenta uma queda do lado esquerdo da curva, a mesma que não é real já que se deve a um erro no tratamento dos dados pelo programa utilizado. A curva deveria seguir a mesma tendência até cruzar ao eixo Y, devido a emissão é simétrica.

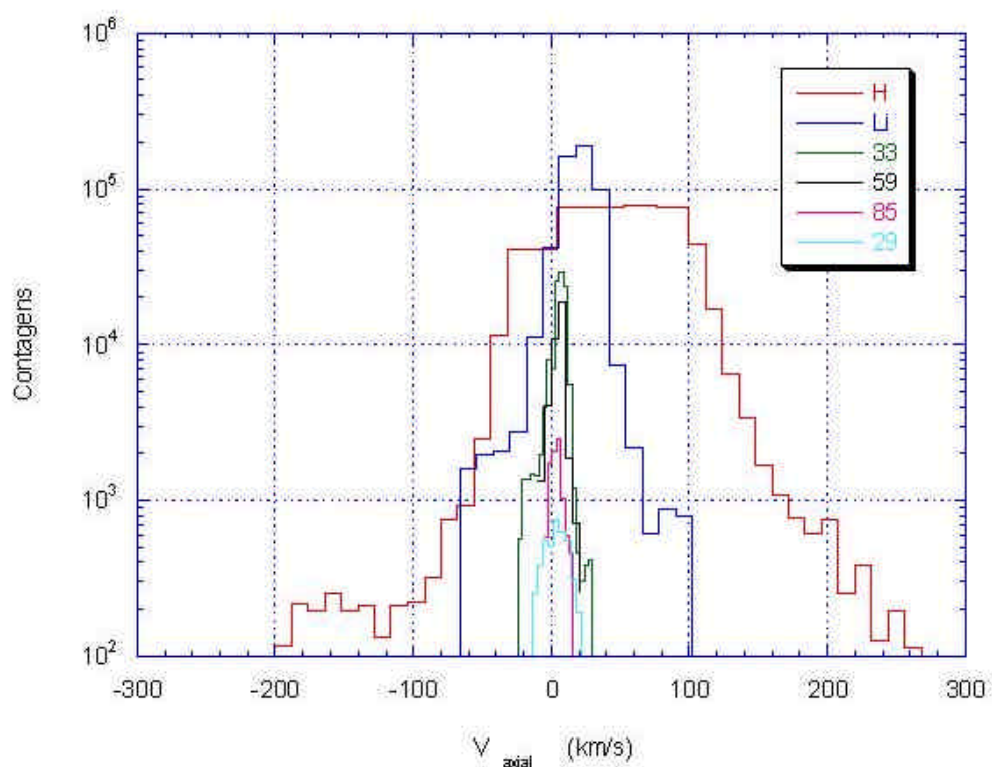


Fig. 5.10: Distribuição de velocidades iniciais axiais

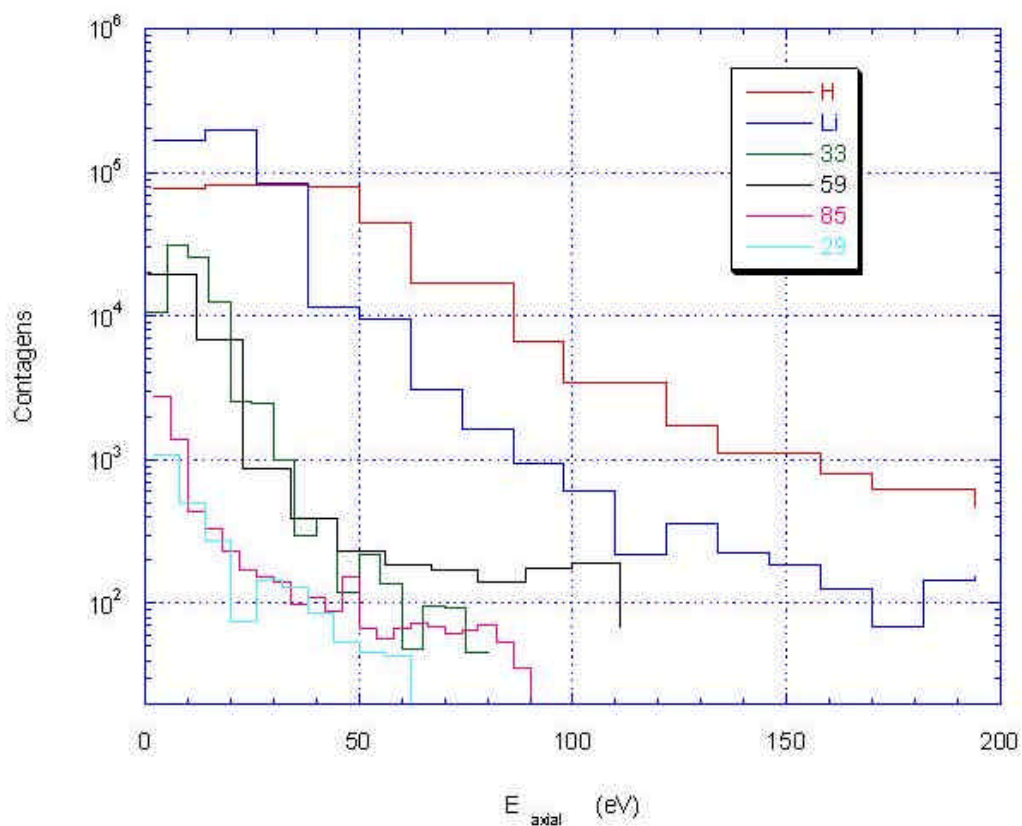


Fig. 5.11: Distribuição de energias iniciais axiais

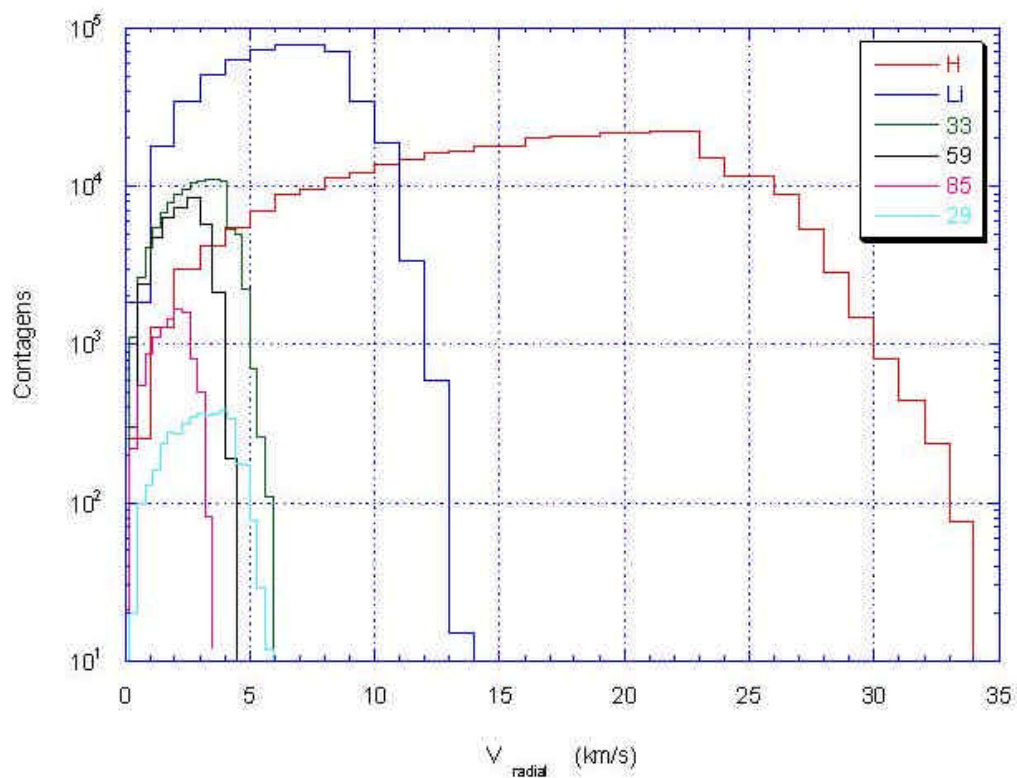


Fig. 5.12: Distribuição de velocidades iniciais radiais

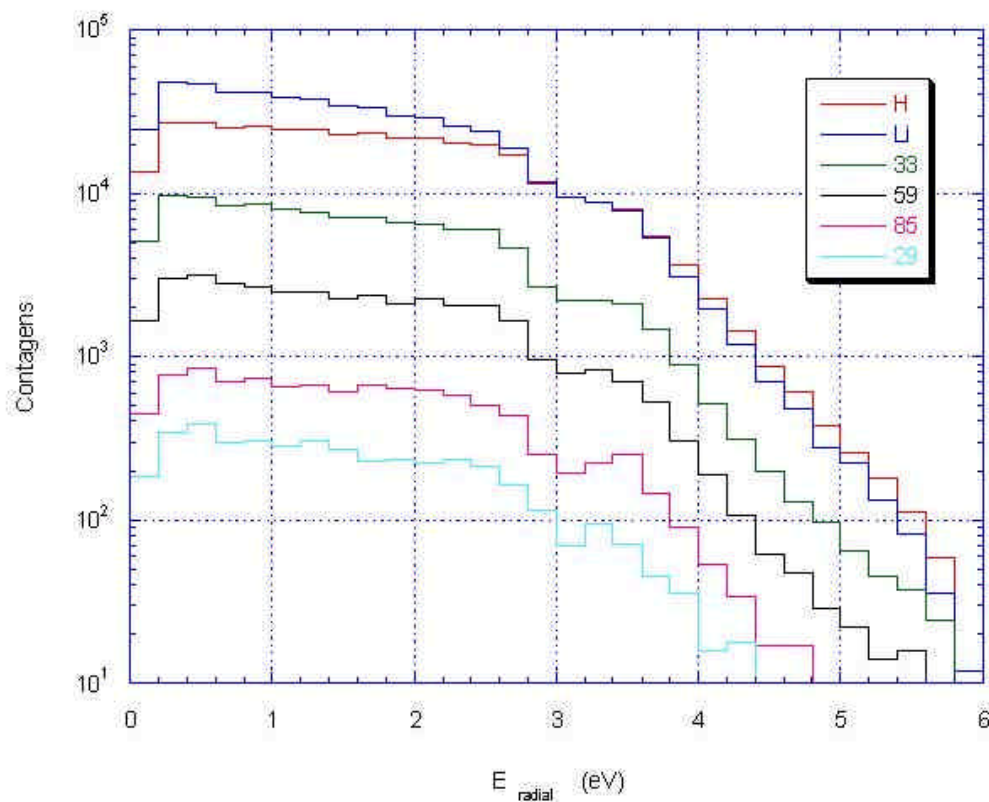


Fig. 5.13: Distribuição de energias iniciais radiais

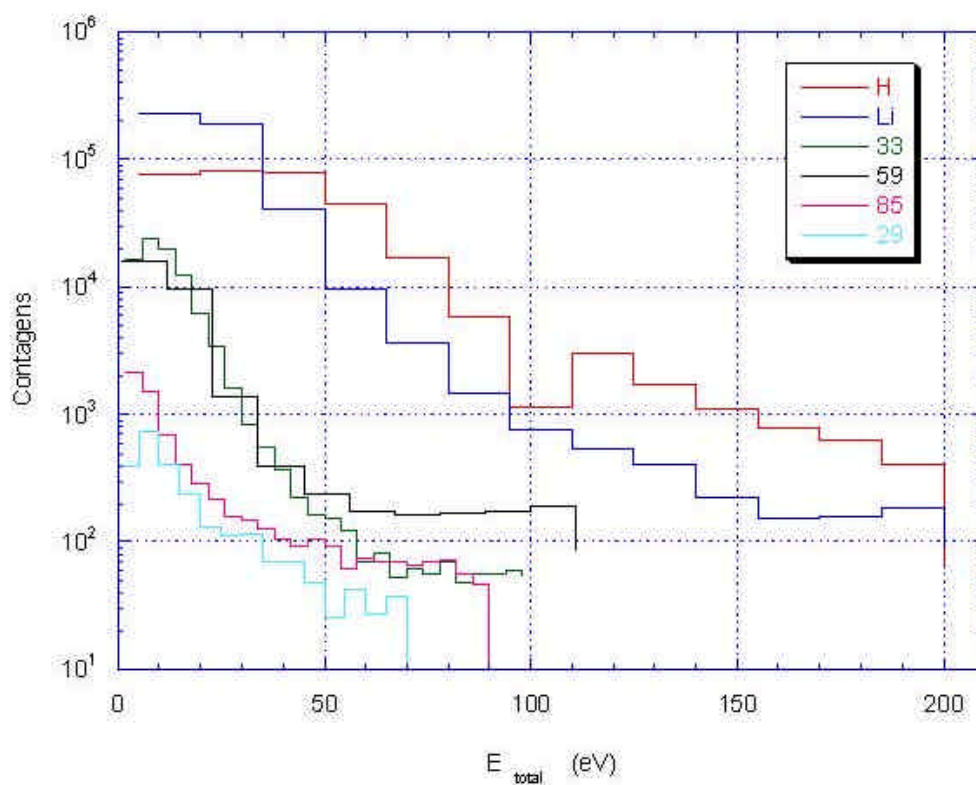


Fig. 5.14: Distribuição de Energia Total

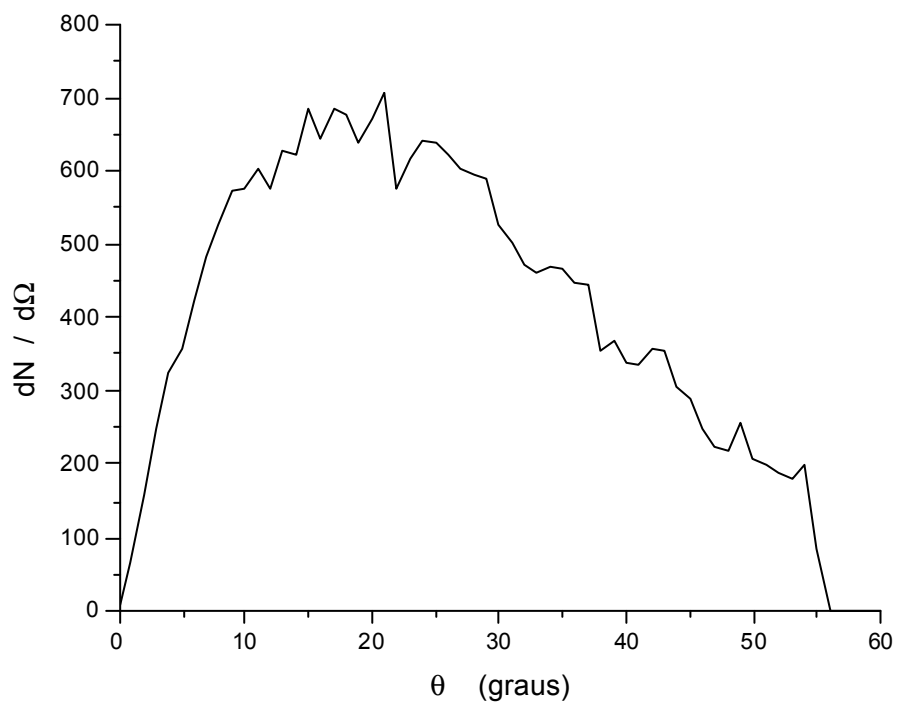


Fig. 5.15: Distribuição Angular (íons emitidos entre θ e $\theta+d\theta$) do íon $m = 55$ u.

5.2

Íons Metaestáveis: Dissociação

A dissociação molecular pode ocorrer de forma espontânea ou induzida [65]. O presente trabalho, embora discuta a fragmentação produzida por colisões com o gás residual no espectrômetro, está dirigido à análise da dissociação espontânea de espécies iônicas metaestáveis. Assim, neste capítulo será suposto que a pressão do gás residual é nula.

Foi considerada a situação na qual um íon precursor metaestável rápido e com carga unitária dissocia-se em dois fragmentos estáveis: um neutro e o outro mono-carregado. Sob a aplicação de um campo de aceleração típico, de alguns kV/mm, os íons metaestáveis apresentam vidas médias da ordem dos 100 ns [65]. Um método, baseado na técnica de tempo de voo (TOF), é aqui desenvolvido para estimar tais vidas médias (τ).

5.2.1

Análise de Íons Metaestáveis por MS-TOF

A fissão do ^{252}Cf produz dois fragmentos na faixa de energia dos 100 MeV. Após atravessar as folhas protetoras da fonte radioativa, os fragmentos têm aproximadamente 60 MeV. Um dos FF atinge o detector dito “*start*” que gera um sinal *start* e o outro FF atravessa o filme fino da amostra, causando a desorção de íons.

Agregados iônicos metaestáveis $(\text{LiF})_n\text{Li}^+$, com $n = 1$ a 5, são formados e ejetados de um alvo de LiF quando sua superfície é bombardeada (o filme de LiF é atravessado, em nossa configuração experimental) por fragmentos de fissão (FF) do ^{252}Cf . Acredita-se que a ejeção dos íons decorra da desestabilização da rede cristalina após ser excitada eletronicamente pelo projétil. Depois de acelerados por um campo elétrico da ordem de 2 kV/mm, os íons desorvidos são conduzidos a uma região de campo nulo, onde podem se dissociar espontaneamente em um fragmento neutro e outro iônico. Para facilitar a análise dos dados, o fragmento iônico é eliminado por intermédio de um filtro eletrostático (o espelho eletrostático). Havendo necessidade de um controle ou de realizar experiências

nas quais ambos os fragmentos sejam detectados em coincidência, os fragmentos iônicos podem ser desviados e conduzidos ao detector de íons refletidos. A massa do íon precursor é identificada pela técnica convencional de tempo de voo (TOF), isto é, medindo-se o intervalo de tempo entre o impacto do projétil no alvo e o instante de detecção do fragmento neutro.

Com o aumento sistemático da tensão do alvo (U), aumenta-se o campo elétrico de aceleração, e também a velocidade do íon metaestável na região de voo livre. Desta forma, o aumento de U implica na diminuição do tempo de voo até o detector e reduz a probabilidade de que o íon precursor se fragmente em voo livre. Entretanto, o tempo de voo dos íons dessorvidos na região de aceleração também é reduzido, o que aumenta a população de íons precursores que chegam na região de voo livre [16]. Os dois efeitos conjugados fazem com que o número de fragmentos neutros N_F (dado pela área do pico TOF), passe por um máximo quando U varia. A determinação experimental desta dependência, de N_F com U , permite calcular a vida média do íon metaestável. Os valores das vidas médias assim obtidos para os agregados encontram-se na faixa de 30 a 100 ns.

5.2.2

Detalhamento do Método

Os íons secundários são acelerados por um campo U/d_1 até a região de voo livre (sem campo). Nesta região os íons metaestáveis se dissociam seguindo o seguinte padrão de fragmentação: $m^+ \rightarrow m_1^+ + m_0$. Estes fragmentos, tanto o iônico quanto o neutro, podem ser detectados. Todos os fragmentos produzidos na região livre têm o mesmo tempo de voo, definido por:

$$T_m = t_1 + t_L \quad (5.12)$$

onde

$$t_1 = \sqrt{\frac{m}{2q}} \frac{2d_1}{\sqrt{U}} \quad t_L = \sqrt{\frac{m}{2q}} \frac{L}{\sqrt{U}} \quad (5.13)$$

Sendo N_0 o número de íons da mesma espécie (de massa m , carga q e vida média τ) desorvidos do alvo após a interação com o projétil, $N_0 e^{-t_1/t}$ será o número de íons precursores metaestáveis que chegam à região de vôo livre, e $N_0 e^{-T_m/t}$ será o número daqueles que devem chegar, em média, ao final desta região. Então, o número de fragmentos iônicos ou neutros produzidos na região de vôo livre é:

$$N_F = N_0 [e^{-t_1/t} - e^{-T_m/t}] \quad (5.14)$$

Variando a tensão de aceleração U , o número N_F varia como

$$N_F = N_0 e^{-\sqrt{\frac{m}{2q}} \frac{2d_1}{\sqrt{U}}} \left(1 - e^{-\frac{t_L}{t}}\right)$$

expressão que pode ser colocada na forma:

$$\frac{1}{a} \ln \frac{N_F}{N_0} = -\frac{1}{t} \left(\frac{1}{U^{1/2}} \right) + b \quad (5.15)$$

onde

$$a = 2d_1 \sqrt{\frac{m}{2q}} \quad b = \ln(1 - e^{-t_L/t})$$

Tem-se que $b \approx 0$ se $t_L \gg t$

Foram feitas simulações da equação (5.15) para auxiliar a análise dos resultados experimentais. Os gráficos destas simulações são apresentados na figura 5.16. Os resultados correspondem a uma simulação para uma massa representativa ($m = 85$) do agregado $(\text{LiF})_n \text{Li}^+$ ($n = 3$), a diferentes valores de τ (Fig 5.16a). Em outra simulação, o valor de τ foi mantido fixo e diferentes valores da massa do agregado foram considerados (Fig 5.16b).

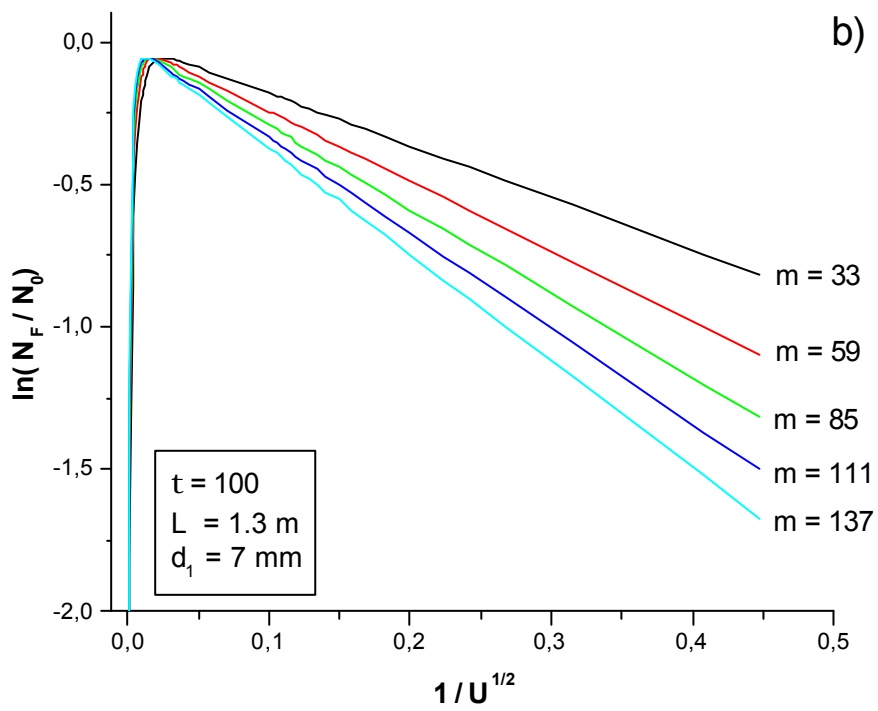
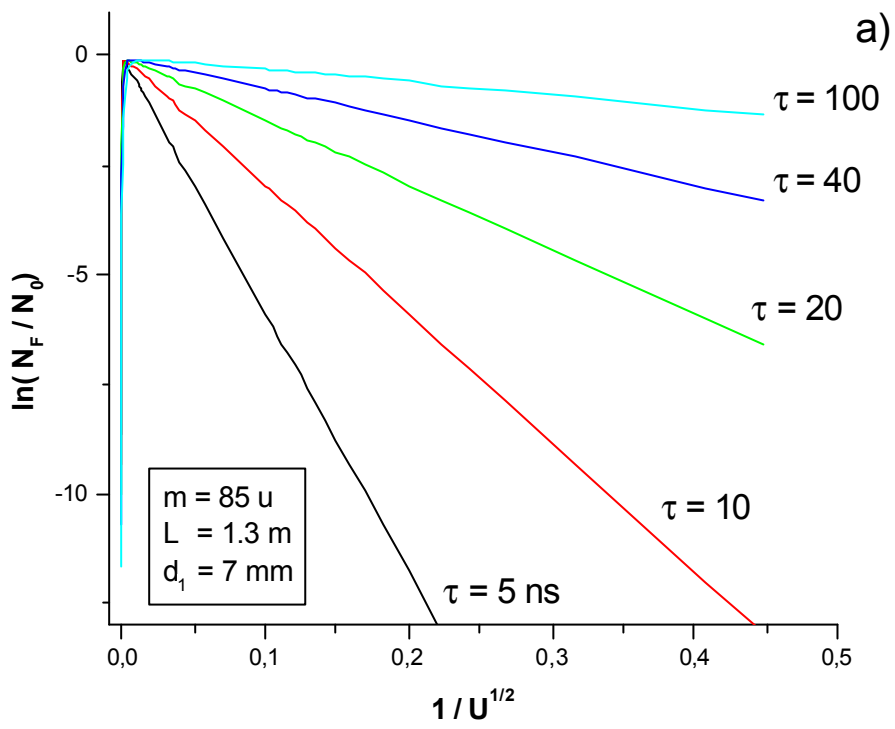


fig. 5.16 a,b: Simulações feitas com a equação 5.15

A função $\ln(N_F/N_0)$ versus $U^{-1/2}$, desenhada, apresenta, tipicamente, dois ramos com as seguintes características:

- O primeiro ramo, correspondente a $U^{-1/2}$ muito pequeno, é um segmento reto de alto coeficiente angular (quase paralelo ao eixo Y e que pouco depende de τ , nesta escala). Esta parte da curva corresponde ao termo b da equação (5.15), que tende a zero quando $U^{-1/2}$ tende a zero, isto é, quando τ é muito menor do que t_L .
- A segunda parte da curva tem um coeficiente angular com grande dependência de τ , na faixa dos valores experimentais de U. Na aproximação $t_L \gg \tau$, a função $\ln(N_F/N_0) \sim -(a/\tau)U^{-1/2}$, reduzindo-se ao primeiro termo da eq. (5.15). Note que as extrapolações deste ramo se cruzam na origem das coordenadas.

Foi empregada, neste trabalho, a inclinação do segundo ramo para a determinação de τ .

5.2.3

Determinação da Eficiência do Detector MCP-Stop

Nesta análise, se a eficiência do detector *stop* for assumida igual a 1, no espectro TOF de fragmentos neutros, N_F deve corresponder à área do pico TOF correspondente ao íon precursor.

Mas a detecção de todos os íons dessorvidos do alvo, como resultado do impacto de um projétil, não é possível devido aos seguintes motivos:

- A emissão dos íons secundários se dá com uma determinada distribuição angular. Aqueles que são emitidos com ângulo muito grande não chegarão ao detector e portanto não serão observados.
- Os íons que chegam ao detector com energias muito baixas também não são detectados porque, ao incidir no MCP com baixa velocidade, não conseguem gerar elétrons secundários necessários para gerar um sinal processável eletronicamente.
- Os detectores de MCP têm uma razão de área ativa (*open area ratio*) de cerca de 60%, sendo portanto este valor sua máxima eficiência.

Nesse sentido, para corrigir tanto a eficiência de transmissão iônica ao longo do espectrômetro quanto a eficiência de detecção iônica (já que o terceiro ponto é uma característica inerente aos detectores), introduziu-se uma correção nos cálculos que consiste em dividir o rendimento dos fragmentos detectados pelo rendimento dos íons estáveis. Ao fazer isto, as eficiências que deveriam ser consideradas em cada rendimento se cancelaram. No gráfico da figura 5.17 pode-se observar a variação da eficiência ϵ (em unidades arbitrárias) do detector com o potencial de aceleração, para a massa $m = 85$ u, do agregado $(\text{LiF})_3\text{Li}^+$.

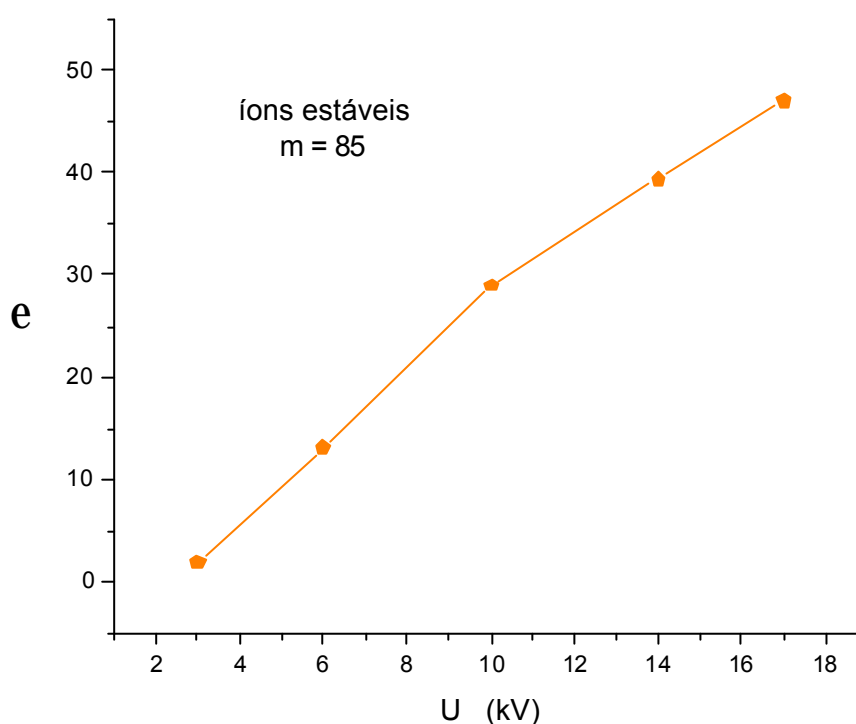


Fig. 5.17: Eficiência total de detecção, definida por $N^{\text{det}} = \epsilon(U)N$

As hipóteses subjacentes a este procedimento, são:

- Fragmento neutro ou iônico de mesma massa e velocidade têm a mesma produção de elétrons secundários.
- A energia liberada na dissociação é nula, fazendo com que os fragmentos tenham a mesma trajetória à do centro de massa (não há perda de detecção devido ao aumento da velocidade radial de cada fragmento).

5.2.4

Resultados Experimentais

Os resultados experimentais abaixo apresentados correspondem a várias medidas feitas com o sistema de aquisição descrito no item 4.1.4.a. Estas aquisições foram feitas para cinco tensões de aceleração, sendo que para cada tensão foram feitas duas medidas: uma para detectar apenas neutros e a outra para detectar todas as partículas emitidas, íons e neutras.

Com tempos de aquisição da ordem de duas horas, só foi possível detectar até o quinto agregado metaestável do LiF. As áreas dos picos de massas maiores apresentam contagens muito baixas, gerando grandes flutuações estatísticas. As cinco tensões de aceleração foram escolhidas dentro da faixa de funcionamento do espectrômetro. Como já analisado na fig. 5.17, a tensão $U = 3\text{kV}$, próxima no limite inferior de detecção, não permitiu obter sinais stop adequados para todos os agregados, impossibilitando a detecção dos de massa mais alta. A seguir são mostrados os espectros e a análise dos dados deles extraídos.

a) Espectros de Massa

Para cada tensão de aceleração dois tipos de espectros foram adquiridos: um espectro com apenas os fragmentos neutros e um espectro de neutros e íons, podendo estes ser íons estáveis, íons precursores que não fragmentaram em vôo, ou fragmentos iônicos. A mudança relevante nos diferentes espectros é o aumento de área dos picos quando U aumenta, como mostrado na tabela 5.1. Na fig. 5.18 a e b são apresentados dois espectros representativos, um de fragmentos neutros e outro de íons e neutros, respectivamente.

A abundância das espécies no espectro de massa é mostrada em escala logarítmica. O espectro de íons mostra um decréscimo exponencial na detecção dos agregados $(\text{LiF})_n\text{Li}^+$; ou seja os íons de massa maiores são produzidos em menor quantidade e/ou fragmentam-se em íons de massas menores. Já no espectro de neutros, o pico maior corresponde ao precursor iônico de massa 85 u, sendo aparentemente menos estável que os agregados de massas mais leves (33 e 59u).

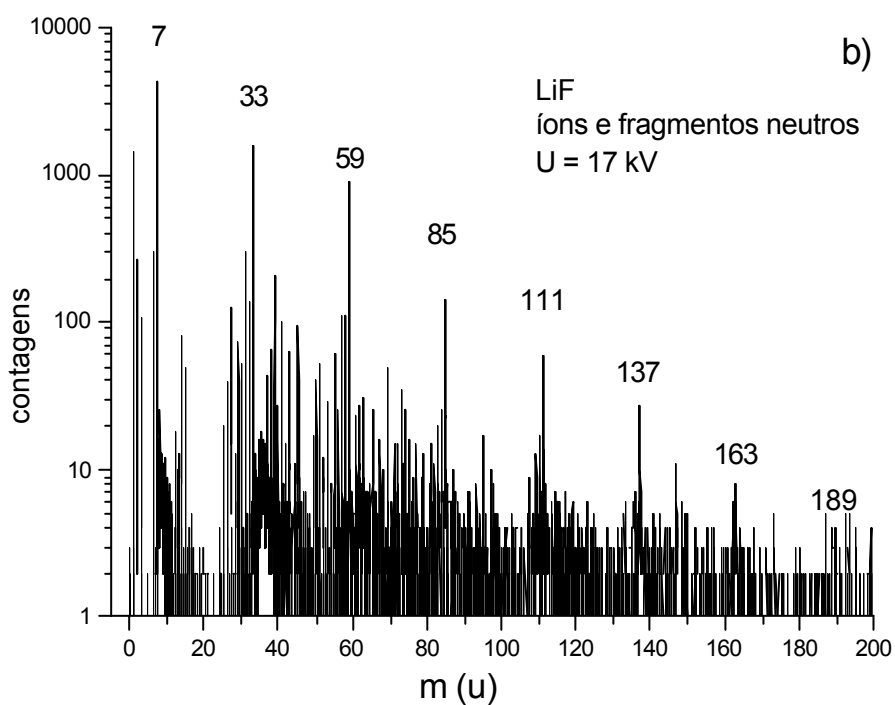
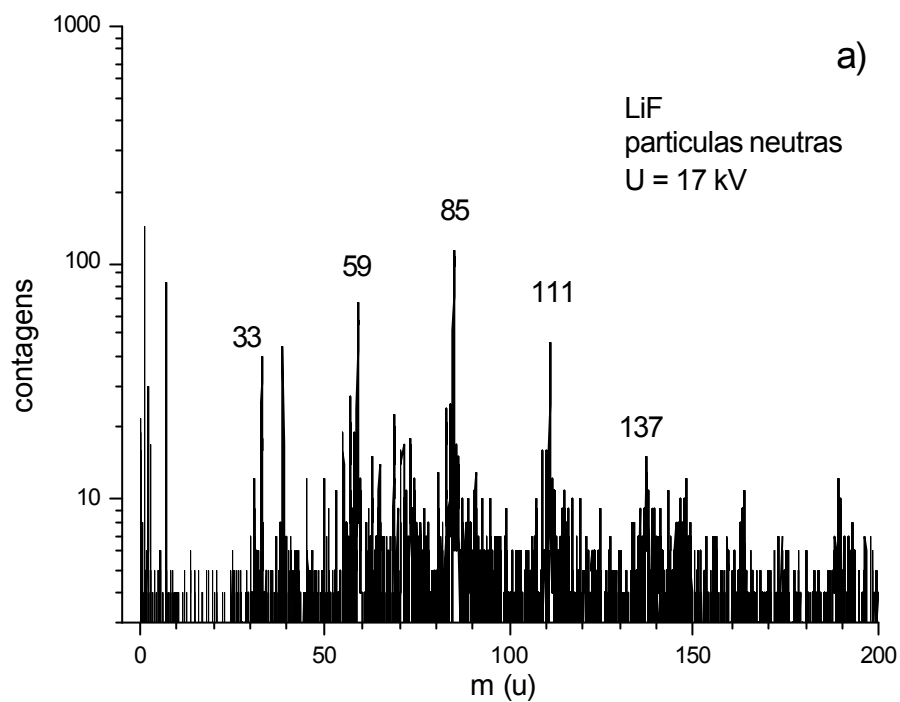


Fig. 5.18 a, b: Espectros característicos de fragmentos neutros e íons (estáveis, metaestáveis e fragmentos) de uma amostra de LiF

b) Dados obtidos

A tabela 5.1 mostra os rendimentos de dessorção (contagens *stop* / contagens *start*) obtidos dos fragmentos neutros, dos íons que permaneceram intactos durante o processo de aceleração por campo externo; para os cinco valores de U escolhidos. Como discutido em 5.2.3, os rendimentos dos íons estáveis serão utilizados para corrigir a eficiência do detector. Estes últimos valores são apresentados na terceira linha da tabela, para cada valor de U .

Na figura 5.19 é mostrada a variação do rendimento de dessorção em função de U , correspondente à massa 85 u (massa representativa), dos fragmentos neutros e dos íons estáveis. Na figura 5.20 é mostrado o rendimento de dessorção corrigido pela eficiência do detector, para as diferentes massas analisadas.

Tabela 5.1. Taxa de Detecção de íons Emitidos e de Fragmentos Neutros

ÍONS METAESTÁVEIS		TAXA DE DETECÇÃO [$\times 10^{-3}$]				
MASSA	ESPÉCIE	$U_1 = 3\text{kV}$	$U_1 = 6\text{kV}$	$U_1 = 10\text{ kV}$	$U_1 = 14\text{ kV}$	$U_1 = 17\text{ kV}$
m = 33	neutros	-	0,63	2,01	2,58	3,73
	íons**	30,99	156,04	290,92	332,85	363,14
	razão*	-	$0,40 \times 10^{-2}$	$0,69 \times 10^{-2}$	$0,77 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-2}$
m = 59	neutros	-	0,86	2,70	4,52	6,75
	íons	11,46	61,27	130,74	150,73	175,58
	razão	-	$1,40 \times 10^{-2}$	$2,07 \times 10^{-2}$	$3,00 \times 10^{-2}$	$3,84 \times 10^{-2}$
m = 85	neutros	0,30	1,98	6,63	9,56	12,88
	íons	1,92	13,13	29,03	39,38	47,04
	razão	0,156	0,151	0,228	0,243	0,274
m = 111	Neutros	-	0,54	2,53	3,79	5,62
	Íons	-	6,31	16,64	23,08	26,07
	Razão	-	0,086	0,152	0,164	0,216
m = 137	Neutros	-	0,21	0,81	1,53	2,55
	Íons	-	2,44	6,19	10,62	12,78
	Razão	-	0,086	0,131	0,144	0,200

* o fator [$\times 10^{-3}$] desaparece na razão

** por íons entende-se aqueles que foram acelerados como tal ao longo de toda a região de aceleração. Podem ter sido detectados eventualmente como neutros.

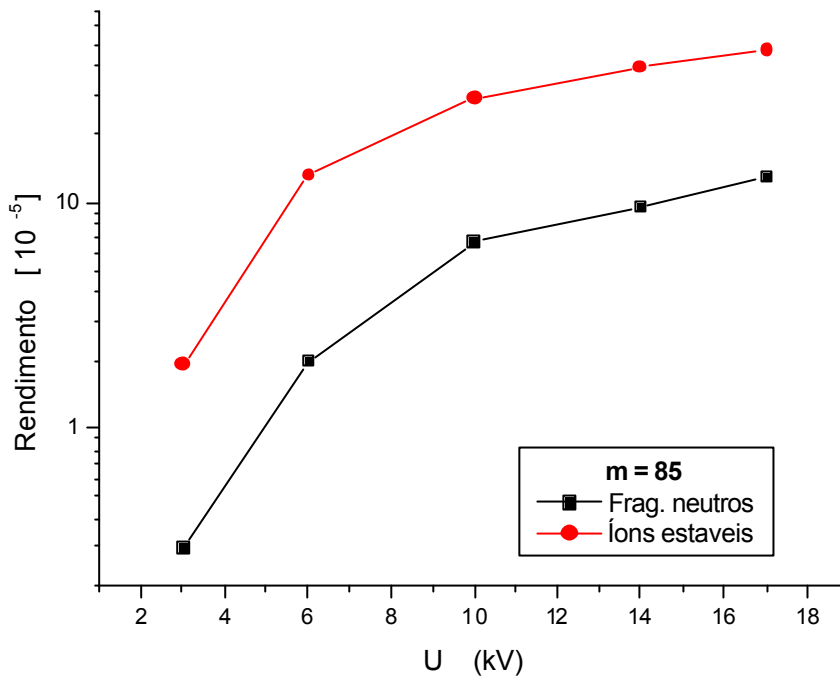


Fig. 5.19: Rendimento de detecção de fragmentos neutros e íons majoritariamente estáveis, correspondentes ao precursor de massa 85 u

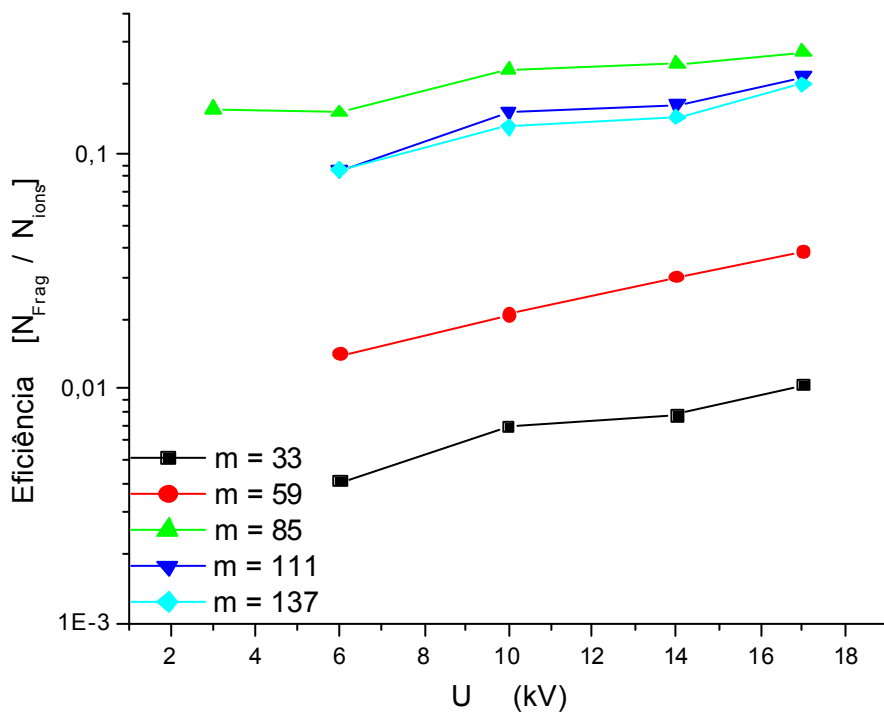


Fig 5.20 Eficiência de detecção stop

Tanto na tabela 5.1 quanto na figura 5.20 pode-se observar que o número de fragmentos neutros detectados aumenta em função de U . Isto ocorre em virtude da aproximação das trajetórias dos íons precursores devido ao aumento do campo acelerador e também devido ao aumento da eficiência de detecção quando os íons se formam mais rápido ao aumentar U . Se a fragmentação de íons por colisão com o gás residual, pode-se também admitir que o número de fragmentos neutros aumenta com U . Os valores da tabela 5.1 representam o rendimento de detecção; isto é, as contagens *stop* (área do pico) divididas pelas contagens *starts*; ao serem corrigidos pela eficiência total de detecção (incluindo a do detector e de transmissão ao longo do espectrômetro), estes valores passam a ser os rendimentos de dessorção.

c) Determinação da Vida Média

Desprezando efeitos devidos à colisão íon-gás, a variação do número de fragmentos neutros detectados, quando a tensão de aceleração aumenta, permite calcular a vida média de um determinado íon metaestável.

A equação 5.15 mostra que a função $N_F/aN_0 = f(U^{-1/2})$, desenhada em gráfico semi-logarítmico, mostra que o coeficiente angular da reta obtida é $-1/\tau$:

$$\frac{1}{a} \ln \frac{N_F}{N_0} = -\frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{U^{1/2}} \right) + b$$

supondo (seção 5.2.3) que $N_F^{\text{det}} = \epsilon(U)N_F$ e que N_{ions} , o número de íons estáveis detectados seja proporcional ao número de íons metaestáveis emitidos, temos, $N_{\text{ions}} = \epsilon(U)aN_0$.

Substituindo estas relações na eq. 5.15, há cancelamento da função $\epsilon(U)$ e obtém-se:

$$\frac{1}{a} \ln \frac{aN_F^{\text{det}}}{N_{\text{ions}}} = -\frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{U^{1/2}} \right) + b \quad (5.16)$$

ou

$$\frac{1}{a} \ln n \frac{N_F^{\det}}{N_{ions}} = -\frac{1}{t} \left(\frac{1}{U^{1/2}} \right) + \left(b - \frac{1}{na} \right) \tag{5.17}$$

Então, desenhou-se a função $[\ln(N_F^{\det} / N_{ions})] / a$ em função do inverso da raiz quadrada de U. N_F^{\det} representa as contagens de fragmentos neutros que chegaram ao detector; os parâmetros do espectrômetro de massa estão contidos nas constantes a e b. Estes gráficos são apresentados na figura 5.21.

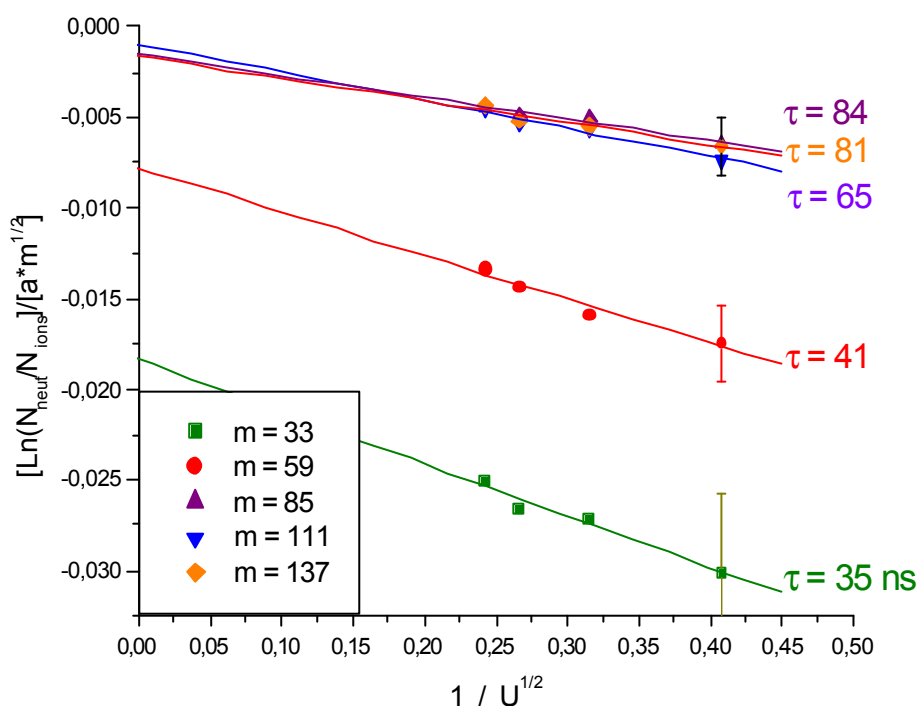


Fig. 5.21: Vidas média experimentais

Como visto, as inclinações destas curvas representam o inverso da vida média de cada íon metaestável.

Na figura 5.22 observam-se os dados experimentais desenhados sob as curvas obtidas a partir da eq. 5.17. Note-se que os pontos experimentais concordam muito bem com as curvas teóricas, principalmente a inclinação. Em cada caso apresenta-se a vida média do íon metaestável.

Uma discussão sobre estes resultados será feita no capítulo 6.

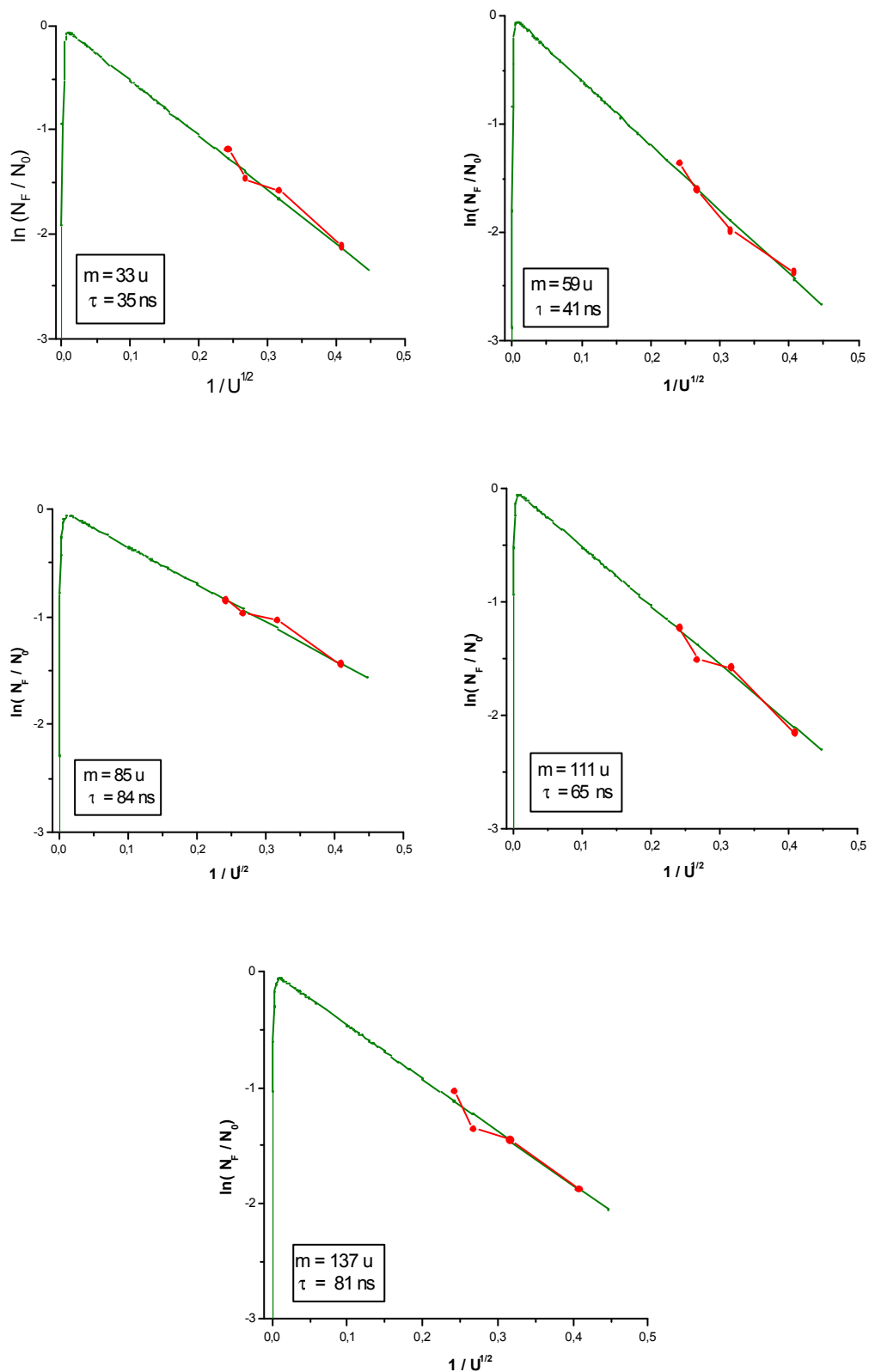


Fig. 5.22: Comparação dos resultados experimentais com as simulações, para as diferentes massas analisadas