

6

Comparações entre resultados teóricos e experimentais

No capítulo 4, um estudo sistemático quantificou os efeitos dos parâmetros do modelo proposto sobre as grandezas físicas observáveis. A seguir, será apresentada uma análise sobre os parâmetros mais adequados para o sistema $N^{2+} \rightarrow H_2O$, tendo como objetivo o acordo com os resultados experimentais apresentados no capítulo 5.

6.1

Metodologia

No modelo, quase todas as ionizações na superfície do sólido situadas no semi-plano $x > 0$ foram excluídas do cálculo quando $\theta_p \neq 0$. Esta é uma aproximação radical, mas coerente com a hipótese de que elétrons secundários apenas se deslocam no interior do sólido em direções perpendiculares à trajetória do projétil: o ultratraço não intercepta a superfície em $x > 0$. Nestas condições, apenas os elétrons originários do infratraço atravessam a superfície em $x > 0$, pois são provenientes das interações pré-impacto entre o projétil e a superfície. A formação de cátions na superfície diretamente pelo projétil ocorre dentro de uma pequena elipse centrada no ponto de impacto e possuindo semi-eixos b_{max} e $b_{max}/\cos\theta_p$.

No semiplano $x < 0$, as ionizações e trajetórias no quadrante $y < 0$ também foram excluídas na execução do código. Isto foi feito em função da simetria especular dos fenômenos em relação ao plano de incidência do feixe (plano XZ): os resultados obtidos para $y > 0$ são repetidos para $-y$.

Como conseqüência de cálculos preliminares constatou-se que a grande maioria das emissões iônicas ocorria no quadrado limitado por $x = y = 20 \text{ \AA}$. As simulações subseqüentes ficaram então restritas a essa região (ver figura 6.1). Um retículo com passo de $0,5 \text{ \AA}$ nas direções X e Y foi empregado de modo a gerar $41 \times 41 = 1641$ células, adicionadas àquelas das interações pre-

impacto em $x > 0$.

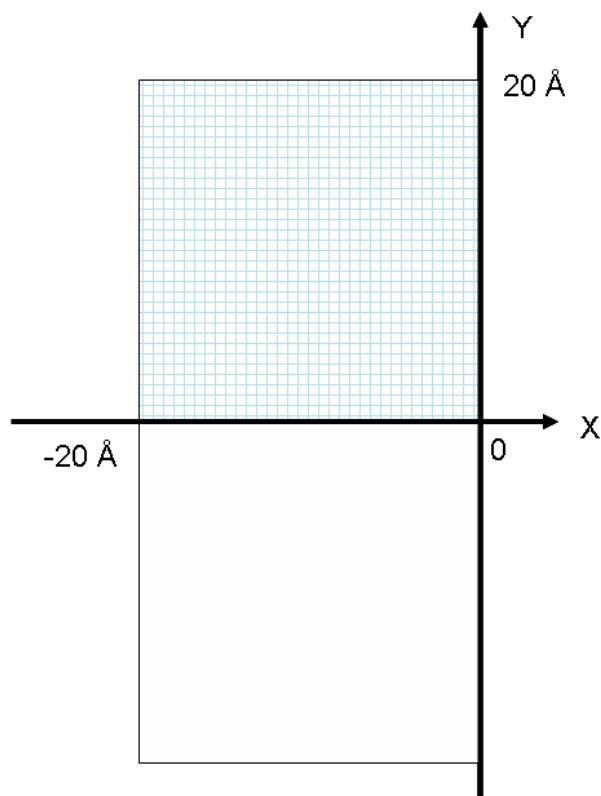


Figura 6.1: A superfície reticulada foi considerada para o cálculo, onde uma trajetória se inicia a cada célula de $0,5 \text{ \AA}$ de lado. Para cada trajetória será associada uma probabilidade de que um íon secundário a percorra.

Partindo de cada uma destas células, foi calculada uma trajetória para cada espécie química desorvida. A velocidade desses íons foi determinada passo a passo até 5 ps após o impacto. Nos primeiros 3 ps o passo considerado foi de $0,01 \text{ ps}$, aumentando para $0,1$ nos últimos 2 ps . Os resultados finais permaneceram estáveis para variações do passo em torno desses valores. Para o cálculo de distribuição angular e de energia (velocidade), uma densidade de íons secundários $\sigma_M(x, y)$ foi associada para cada célula (ver seção 6.2.3).

Os melhores valores obtidos para as vidas médias de neutralização dos traços positivo e negativo, tomando como base as distribuições de velocidades axiais experimentais dos íons H^+ e H^- , foram $\tau^+ = 0,2 \text{ ps}$ e $\tau^- = 0,3 \text{ ps}$. O valor de τ^+ concorda com resultados de Wien [44], obtidos para materiais orgânicos com a equação (3-20) que completa a expressão proposta por Fenyő et al. [58].

O valor de $\lambda_q = 6 \text{ \AA}$ foi mantido constante em todas as simulações; este é um valor aceitável para o sistema $N^{2+} \rightarrow H_2O$.

6.2

Grandezas físicas de controle

Como o modelo possui etapas bem definidas, valores de algumas grandezas podem ser avaliados para controlar se os resultados intermediários evoluem de maneira adequada.

Dentre estas grandezas, três são particularmente importantes: o potencial eletrostático $V(x,y)$ em $t = 0$ na superfície, o rendimento γ de elétrons secundários, e a densidade superficial $\sigma_I(x,y)$ de íons formados na superfície.

6.2.1

Potencial eletrostático na superfície do sólido

Se as cargas do infra e ultra traços não se neutralizassem com o tempo, o fenômeno da dessorção iônica seria conservativo e a energia potencial dos íons na superfície poderia ser somada à energia cinética inicial para determinar a energia final dos íons emitidos. Nestas circunstâncias, a mera inspeção do mapa de potenciais eletrostáticos $V(x,y)$ em $t = 0$ permite identificar as regiões da superfície do sólido que são possíveis emissoras de íons positivos ou negativos. Mais ainda, o valor da área ocupada pelos íons capazes de escapar ao sólido indica aproximadamente o seu rendimento de dessorção.

As previsões de SEID para $V(x,y)$ em $t = 0$ estão apresentadas na figura 6.2a. A região de maior potencial ($\sim 3 \text{ V}$) encontra-se em torno de $x = -5 \text{ \AA}$ e $y = 0$. Como $V(x,y)$ é positivo sobre toda a região escolhida para o cálculo, pode-se antecipar que íons negativos com energia cinética inicial nula ou quase nula não podem ser emitidos em $t = 0$.

Em função do valor $\tau^+ = 0,2 \text{ ps}$ e da escolha $\tau^+ < \tau^-$, esta situação muda rapidamente. A figura 6.2b mostra $V(x,y)$ $0,1 \text{ ps}$ após o impacto. O potencial da parte central torna-se menos positivo (máximo em $\sim 1 \text{ V}$) e o da parte periférica negativo. Como os íons positivos de massa alta movem-se mais lentamente do que os de massa baixa e como o campo elétrico sobre eles também depende da distância à superfície, tal mudança na configuração de $V(x,y)$ acarretará para aqueles uma distribuição de energia cinética final

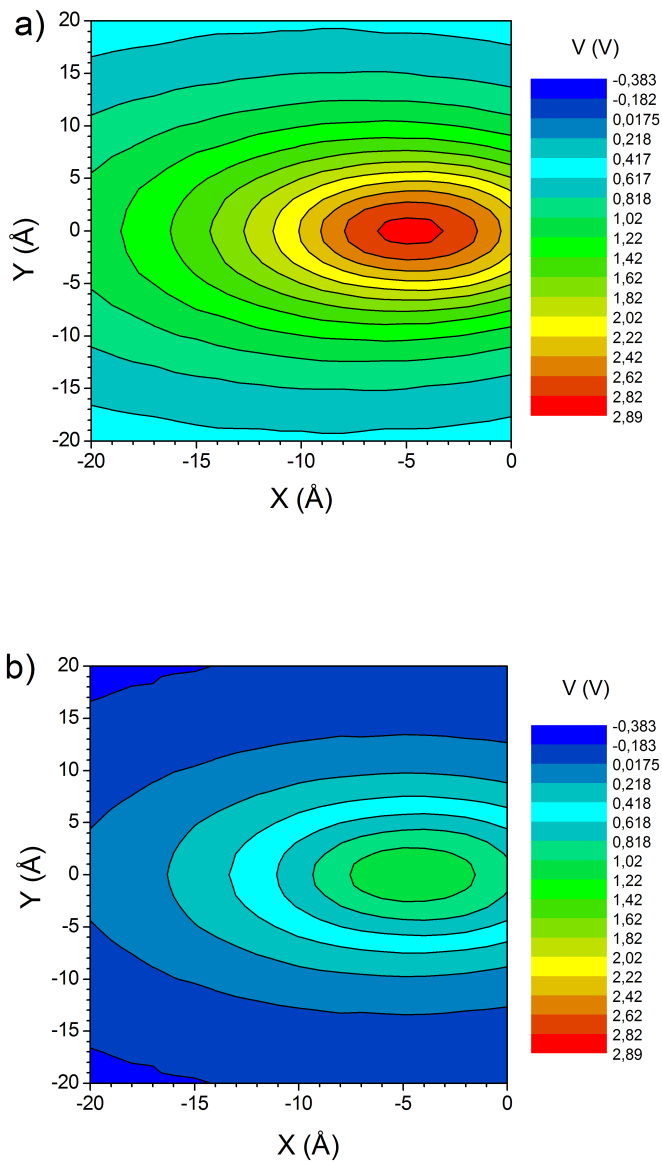


Figura 6.2: Potencial eletrostático $V(x,y)$ na superfície em a) $t = 0$ e b) $t = 0, 1$ ps.

inferior a dos íons mais leves. Os íons negativos lentos e periféricos, que sobreviveram a espera de $0,1 \text{ ps}$ sem neutralização, podem então iniciar sua desorção empurrados por uma força axial positiva.

Transcorrido um lapso da ordem de τ^+ , $V(x,y)$ torna-se negativo sobre praticamente toda a superfície. Os íons positivos, em vôo, passam a ser desacelerados mas geralmente não retornam à superfície. Os íons negativos continuam a ser emitidos mas sofrem uma neutralização mais efetiva em relação aos positivos.

6.2.2

Rendimento de elétrons secundários γ

SEID calcula o número de elétrons secundários que atravessam a superfície. Desprezando variações provocadas por captura eletrônica ou ionização de moléculas superficiais, este número deve ser próximo do valor medido do rendimento de elétrons secundários γ .

Para o caso de $N^{2+}(1,7 \text{ MeV}) \rightarrow H_2O$, SEID prevê $\gamma = 3,6$.

O valor experimental de γ nas mesmas circunstâncias não foi encontrado na literatura, mas será avaliado a seguir. J. Schou fornece $\gamma_H \sim 1,1$ para H^+ (de 121 keV) $\rightarrow Al$ [48]. Esta energia de prótons corresponde a uma velocidade igual à dos íons nitrogênio empregados na presente medida. Admitindo uma dependência do poder de freamento eletrônico com a profundidade, estima-se que íons de nitrogênio com $q_{eq} = 2,8$ produzam $\gamma_N = [(dE/ds)_e(N(q_{eq}))]/(dE/ds)_e(H^+) \gamma_H \sim (48/7,57)/1,1 = 7,0$, onde $(dE/ds)_e$ é dado em $\text{eV}/\text{Å}$. O acordo é pois bastante razoável, uma vez que o número atômico do alumínio é pouco maior do que o do oxigênio que forma a água.

Outra verificação possível é através da dependência $\gamma(\theta_p)$. É conhecido que os rendimentos experimentais de elétrons secundários e de íons secundários são aproximadamente proporcionais a $1/\cos\theta_p$ [59]. Com efeito, tanto o comprimento L_T do traço como sua carga total têm esta dependência com θ_p .

A figura 6.3 mostra que as previsões de SEID de $\gamma(\theta_p)$ fornecem o comportamento próximo ao esperado. Discrepâncias desta função em relação a $1/\cos\theta_p$ são devidas à forma cilíndrica do ultratraço e sua interseção com a

superfície do sólido. Naturalmente, em $\theta_p = 0$ o modelo fornece incorretamente $\gamma = 0$ já que todas as trajetórias dos elétrons secundários são perpendiculares ao traço.

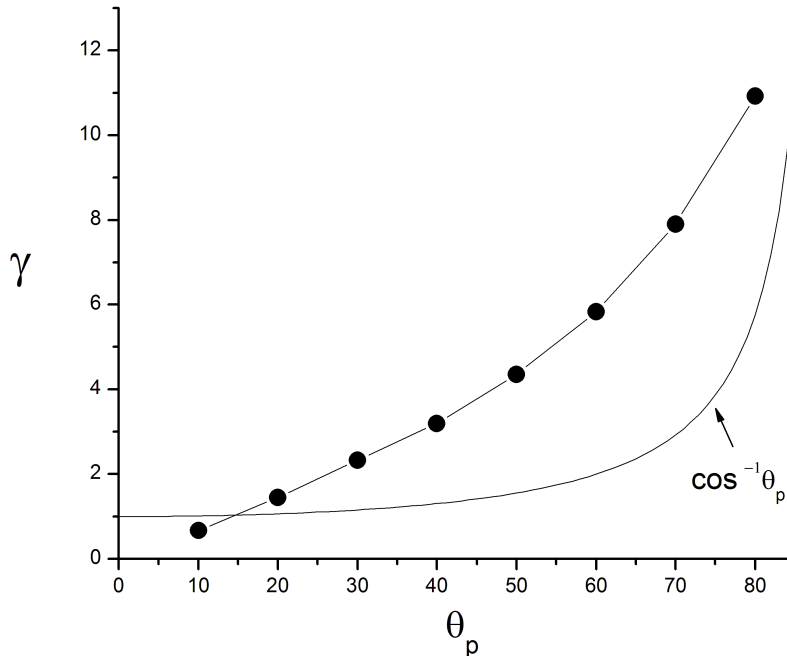


Figura 6.3: Rendimento de elétrons secundários em função do ângulo de impacto do projétil, θ_p .

6.2.3 Densidade superficial de íons σ_I

Para uma dada pequena área na superfície do sólido, o número de íons formados nela é calculado multiplicando-se o número de elétrons que a atravessam após o impacto pelo número de moléculas ali localizadas e pela seção de choque de ionização (captura ou perda), (eq. 3-39). A densidade de íons formados, σ_I , é a razão entre este número e o valor da área escolhida.

As seções de choque de produção de H^+ e de H^- por impacto de elétrons em moléculas isoladas de H_2O , H_2 e H são apresentadas na figura 6.4 e 6.5, respectivamente. Uma comparação entre elas é feita na figura 6.6. É interessante observar nestas figuras: i) o limiar de produção de íons, ii) a região de energia dos elétrons em que a seção de choque tem seus maiores valores e iii) seus valores absolutos. Elétrons secundários com $E < 6\text{ eV}$ não produzem íons; se têm energias entre 6 e 13 eV, só íons H^- podem ser gerados. Para

energias mais elevadas, a produção de H^+ domina.

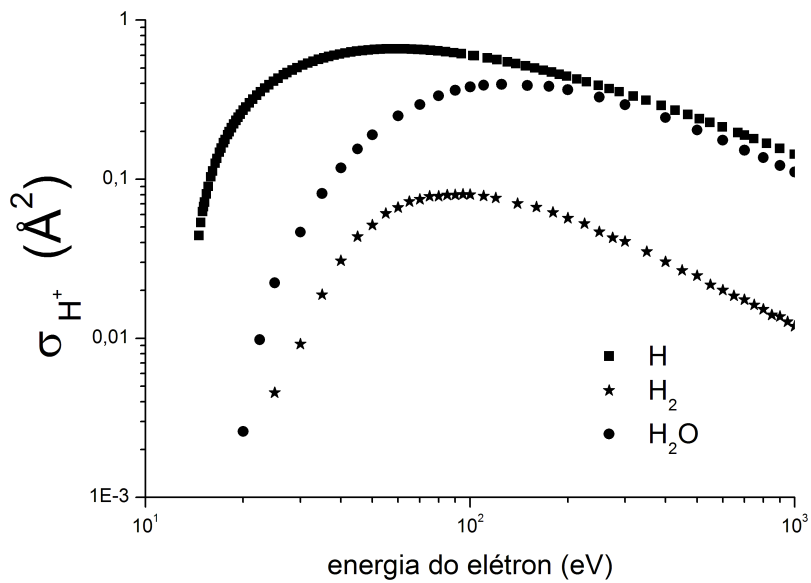


Figura 6.4: Seção de choque de produção de H^+ a partir de impacto de e^- em H [60], H_2 [61] e em H_2O [62].

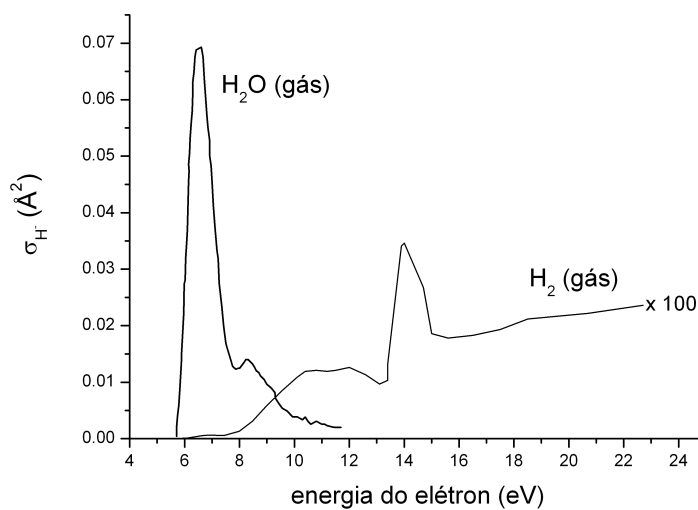


Figura 6.5: Seção de choque de produção de H^- a partir de captura eletrônica em H_2 [63] e em H_2O [64], ambos na fase gasosa.

Introduzindo estas seções de choque em (3-51) e levando em consideração o σ_M discutido em (3-52), determina-se σ_I . Os resultados para H^+ , H^- e H_2O^+ são apresentados na figura 6.7 para regiões adjuntas ao eixo X . Alguns fatos são notáveis:

— $\sigma_I(H^+) \gg \sigma_I(H^-)$.

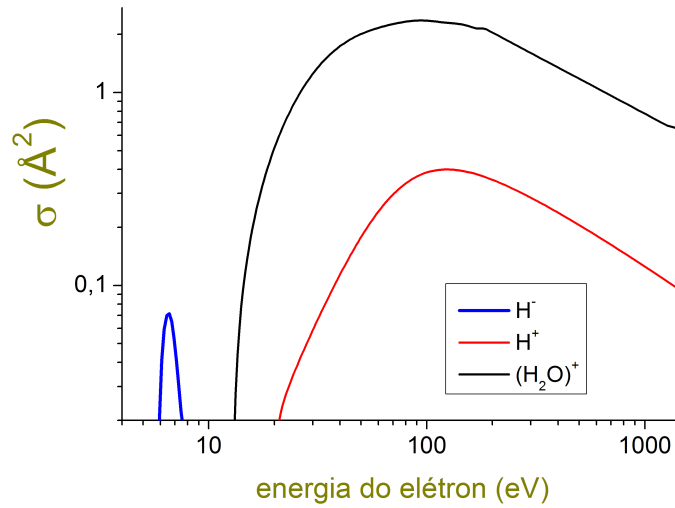


Figura 6.6: Comparação das seções de choque de produção de H^- , H^+ e H_2O^+ por impacto de e^- em H_2O .

- $\sigma_I(\text{H}_2\text{O}^+) \gg \sigma_I(\text{H}^+)$.
- $\sigma_I(x > b_{max}/\cos\theta_p) = 0$, já que o fluxo de elétrons na superfície é nulo para essa região.
- σ_I é máximo em $(x \sim 0, y = 0)$ devido ao número de elétrons secundários relativamente grande que convergem e atravessam a superfície próximo ao ponto de impacto.

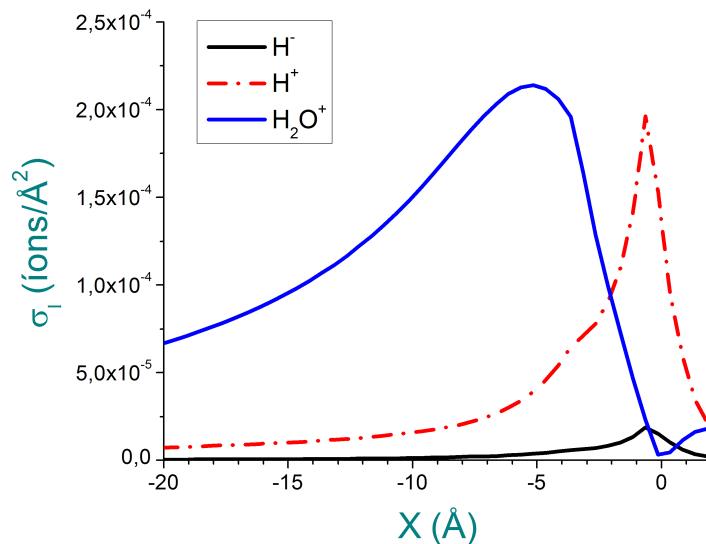


Figura 6.7: Densidades superficiais, ao longo do eixo x , de formação dos íons H^+ , H^- e $(\text{H}_2\text{O})^+$.

6.3

Emissão dos íons H^+ e H^-

Pelo fato de serem íons atômicos, espera-se que a descrição da emissão deles seja mais simples do que a dos agregados iônicos e será feita em primeiro lugar.

6.3.1

Rendimentos de dessorção em valores absolutos

Na tabela 6.1, os valores absolutos de rendimentos de dessorção de H^+ e H^- calculados por SEID são confrontados por valores experimentais. Note que os cálculos foram feitos para uma energia do feixe de nitrogênio que é o dobro do feixe utilizado na experiência. O acordo é bastante razoável.

	Y_{SEID} (N 1,7 MeV)	Y_{exp} (N 0,85 MeV) [54]
H^+	25×10^{-3}	21×10^{-3}
H^-	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$

Tabela 6.1: Rendimentos de dessorção teóricos e experimentais.

6.3.2

Distribuição de velocidades axiais

A determinação das componentes axiais das velocidades finais (isto é, após terminado o efeito dos campos elétricos locais) é feita diretamente pela medida de tempo de voo dos íons secundários. Isto é, ela não necessita das medidas XY do detector sensível à posição.

Na figura 6.8 são comparadas as distribuições de velocidade axial v_z obtidas por SEID com dados experimentais dos íons H^+ e H^- . Considerou-se inicialmente no cálculo que todos os íons tenham $E_0 = 1$ eV ao deixarem a superfície e que sejam emitidos com $\theta_0 = 0$. O acordo teoria-experiência entre os valores absolutos de v_z (em km/s) já é razoável, no sentido de que os máximos das respectivas distribuições de velocidade concordam em valores absolutos. A causa provável de haver 2 picos nos resultados de SEID é que os rendimentos de dessorção estão superestimados na região do pico de velocidade baixa por falta de um tratamento de neutralização.

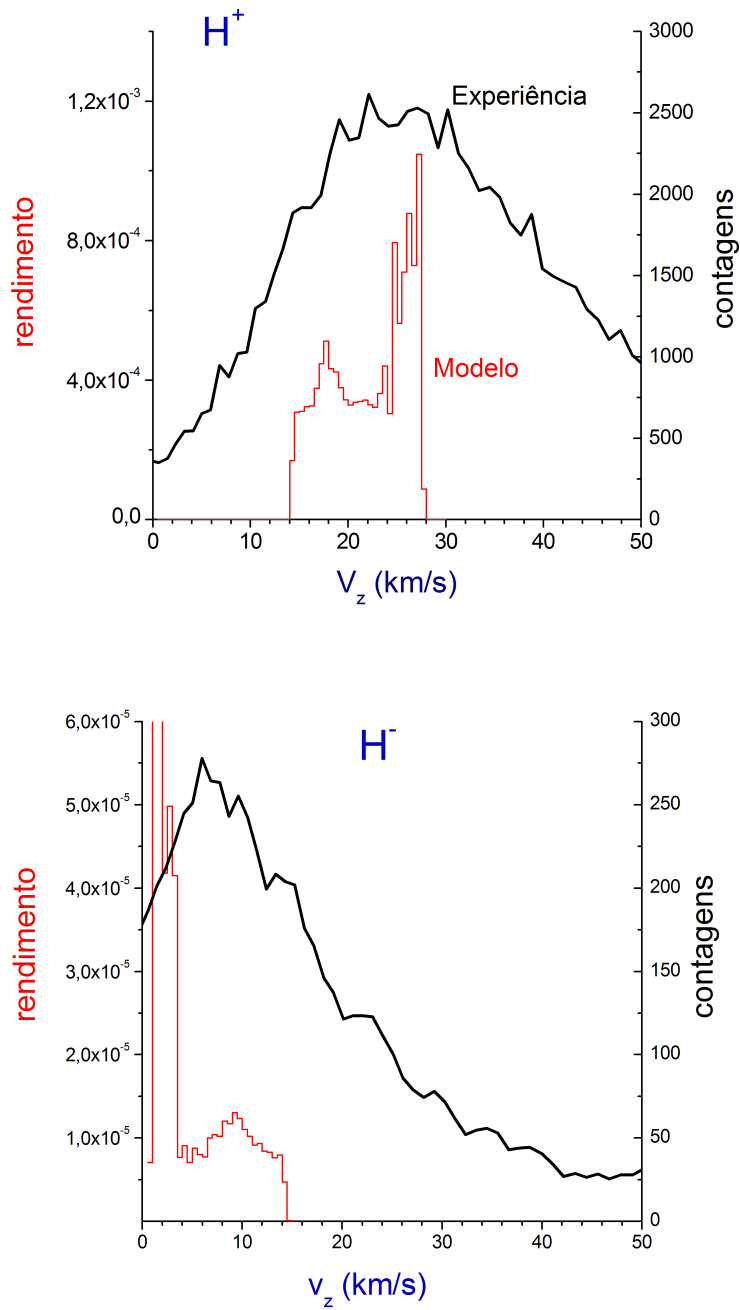


Figura 6.8: Distribuições de velocidade axial comparadas entre o modelo e os dados experimentais. a) para H⁺, e b) H⁻.

Deve ser enfatizado que a neutralização de íons por tunelamento de elétrons atinge prioritariamente os mais lentos. Como mostra a figura 6.9 para a emissão de H^+ , os íons de baixa velocidade provém da região periférica ao ponto de impacto, justamente a mais próxima do ultratraço negativo. Similarmente, muitos dos íons H^- de baixa energia provém de sítios próximos ao ponto de impacto, carregados positivamente, favorecendo a neutralização dos íons H^- .

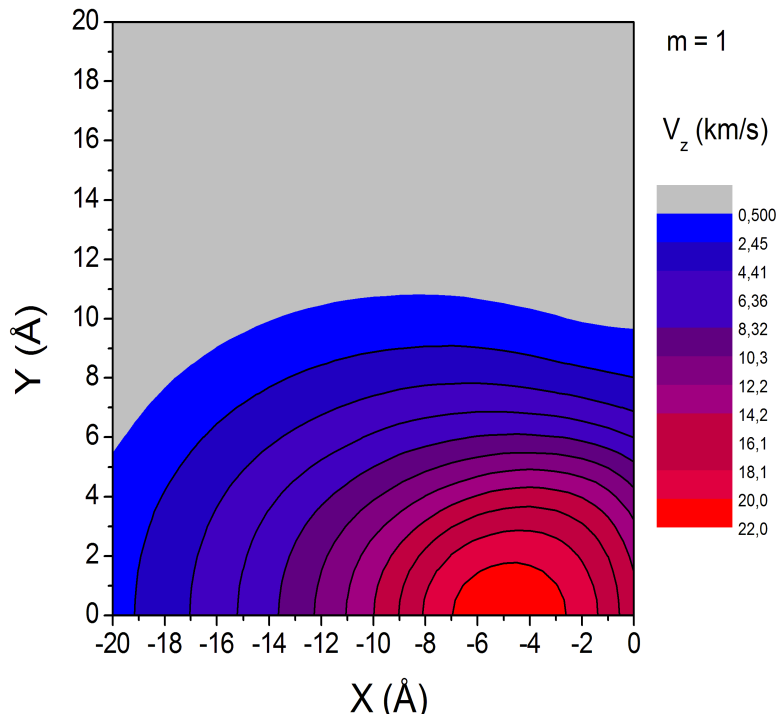


Figura 6.9: Velocidade axial final calculada por SEID para íons H^+ desorvidos, em função de seu sítio de emissão.

6.3.3 Distribuição de energia cinética

Incluindo na análise das velocidades axiais as distribuições relativas às velocidades radiais dos íons H^+ e H^- , as distribuições de energia cinética final desses íons — tanto experimental quanto teórica — podem ser determinadas.

A figura 6.10 permite fazer a confrontação dos resultados medidos e calculados. O acordo é razoável considerando a simplicidade das condições iniciais. As observações já feitas sobre o pico correspondente às velocidades mais baixas continuam válidas. A cauda da direita das distribuições experimentais (parte de energia alta) é produzida pelo sputtering nuclear [65] e não tem que

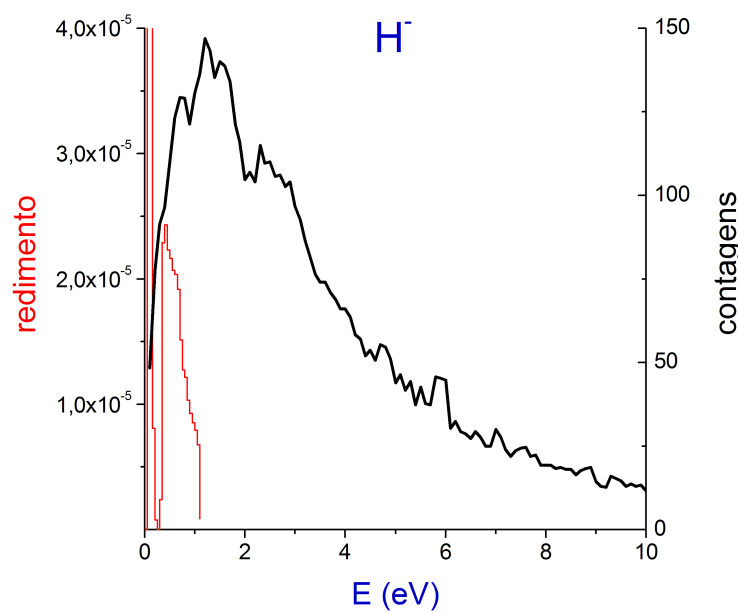
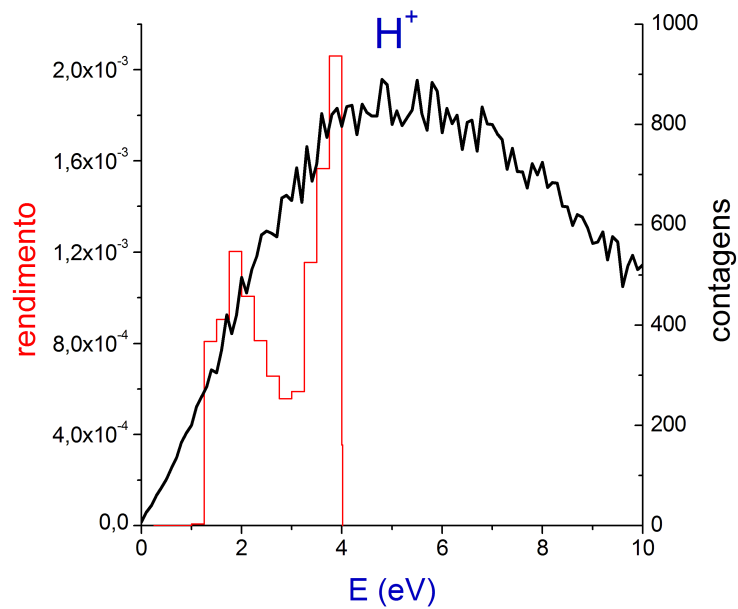


Figura 6.10: Distribuições de energia total comparadas: experimental e simulada. a) para H^+ , e b) H^- .

ser reproduzida por um modelo que só trata do sputtering eletrônico.

6.4 Distribuição angular do H⁺

O traço nuclear produzido por uma incidência oblíqua do projétil modifica de modo desigual as trajetórias dos íons emitidos.

Considerando apenas os íons emitidos com $\theta_0 = 0$ das células ao longo do eixo x, uma dispersão de $\sim 15^\circ$ é obtida para íons H⁺ com $E_0 = 1\text{ eV}$, dispersão essa que aumenta se E_0 diminui. A distribuição angular experimental mostrada na figura 5.19 indica entretanto que as emissões de H⁺ ocorrem dentro de um cone com ângulo muito maior. Para avaliar qual seria esse cone, previsões de SEID para $\theta_0 = 20^\circ$ foram acrescentadas à de $\theta_0 = 0$ e são confrontadas na figura 6.11 com a distribuição medida.

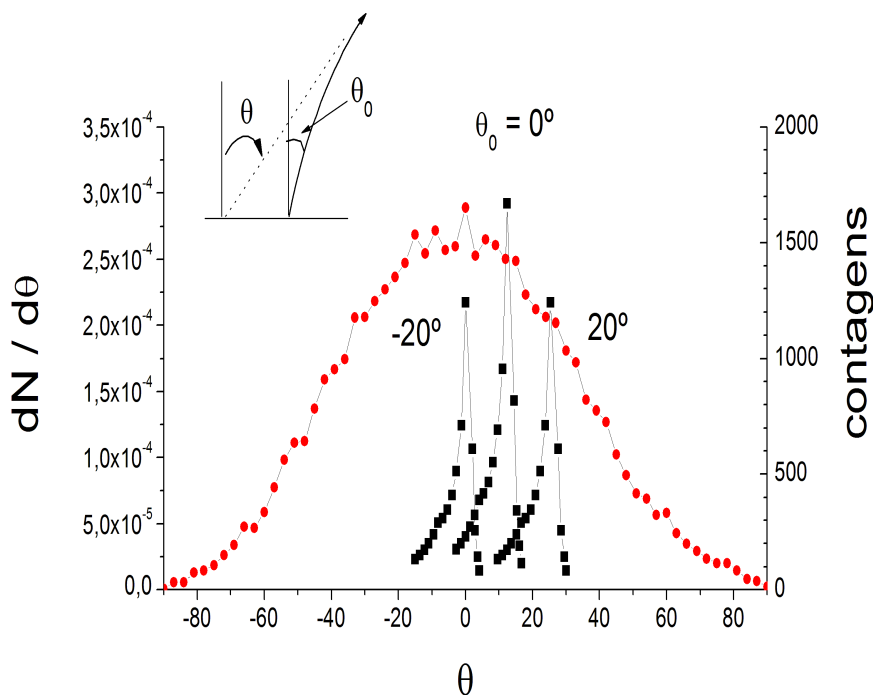


Figura 6.11: Distribuição angular experimental e teórica para H⁺.

Conclui-se que as direções de emissão dos íons H⁺ devem ocorrer para θ_0 variando continuamente de zero até valores bem superiores a 20° . A grande simetria de rotação em torno do eixo z e a grande abertura angular observada

para θ_0 sugerem que a desorção de H^+ é fortemente dominada por uma fragmentação de moléculas H_2 ou H_2O .

6.5

Emissão dos agregados iônicos da água $(H_2O)_nH^+$

Partindo das equações (3-51) e (3-53), a figura 6.12 apresenta o σ_I calculado para os íons $(H_2O)_nH^+$ de massas $m = 19$ ($n = 1$), 109 ($n = 6$), 235 ($n = 13$) e 343 u ($n = 19$). O decréscimo de σ_I com n reflete o fato de que, maior o agregado, menor sua densidade superficial.

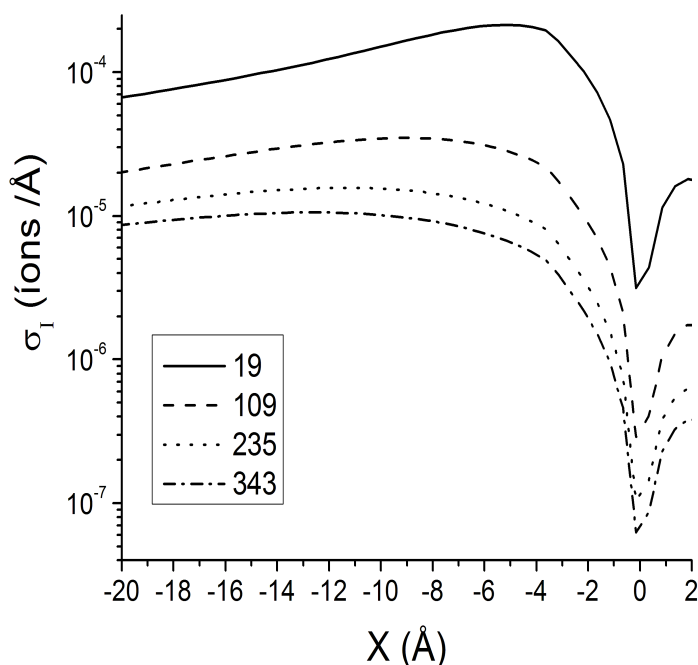


Figura 6.12: Densidades de íons ao longo do eixo x.

A etapa seguinte é o cálculo das velocidades axiais finais para cada posição inicial dos íons na superfície da amostra. A figura 6.13 ilustra resultados para $n = 1$ ($E_0 = 1\text{ eV}$ e $\theta = 0$). O fato marcante é que a região que gera as maiores velocidades não é mais o ponto de impacto: logo, as distribuições angulares não devem mais ser simétricas com relação a $x = y = 0$, em acordo com os resultados mostrados na figura 5.18.

A figura 6.14 mostra a comparação entre os resultados do modelo e os experimentais para as distribuições de velocidade axial e energia de emissão

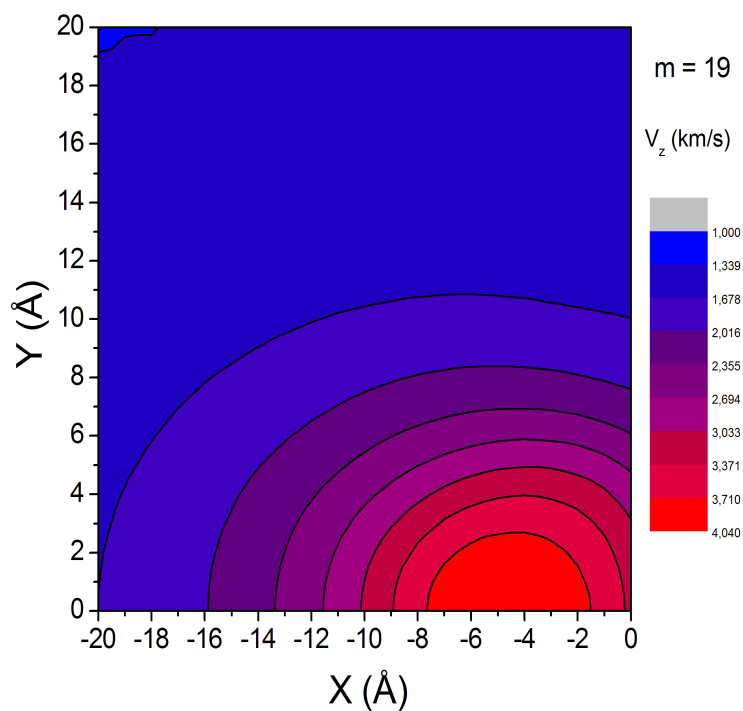


Figura 6.13: Densidades de velocidades axiais de íons $(H_2O)_nH^+$.

dos agregados $(H_2O)_nH^+$. Observa-se que SEID acompanha o decréscimo das velocidades quando n cresce e que os picos de baixa velocidade se intensificam. Em consequência deste decréscimo, as correções de neutralização devem ser maiores que as do hidrogênio.

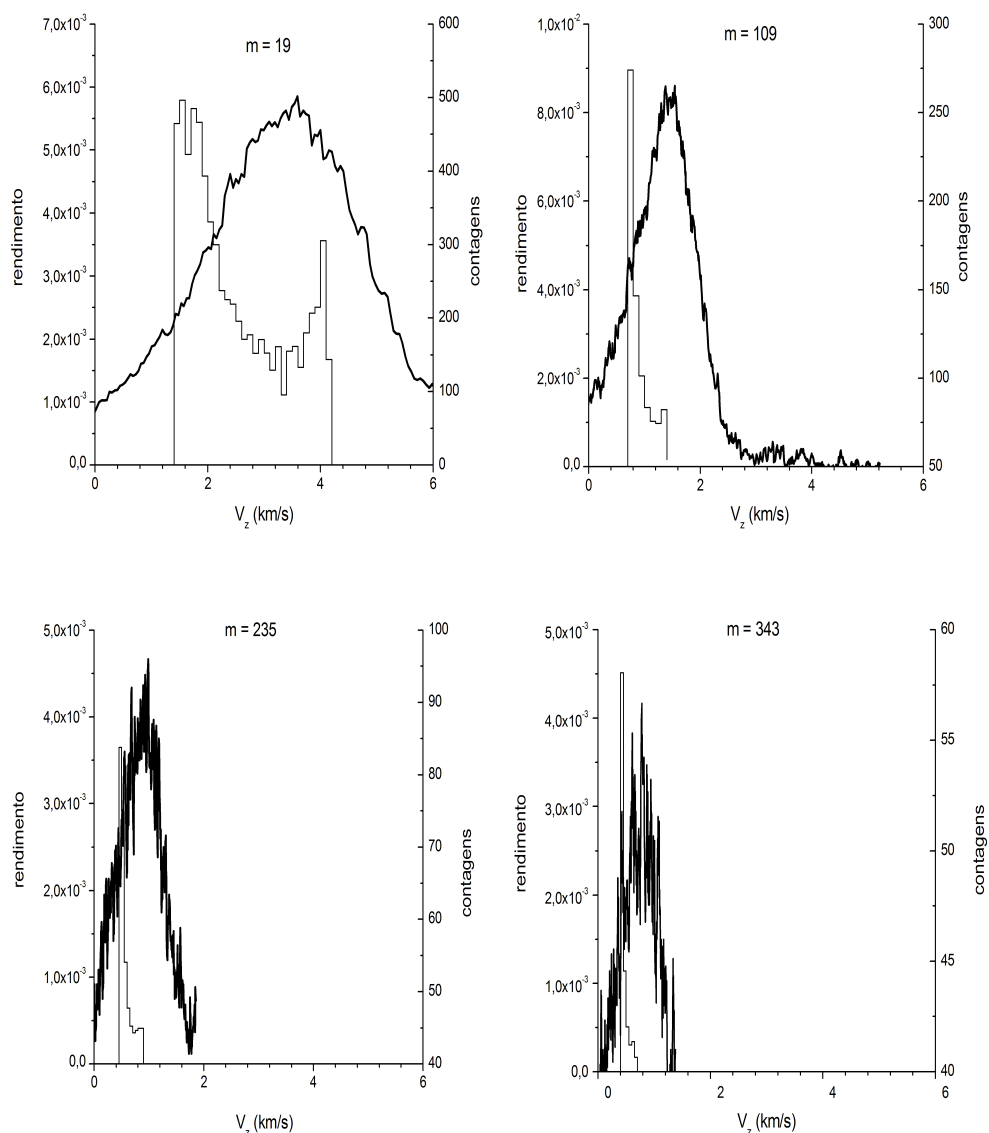


Figura 6.14: Distribuições de velocidade axial.

6.6 Distribuições de energia

As distribuições de energia final experimentais e teóricas para os agregados de água encontram-se na figura 6.15. As energias de emissão dos agregados são inferiores às dos íons H^+ , fato descrito, também pelo modelo. Entretanto, o desacordo qualitativo geral verificado reforça a necessidade já identificada de completar o modelo e de acrescentar tratamento específico para a emissão de agregados iônicos. Essa será uma tarefa futura.

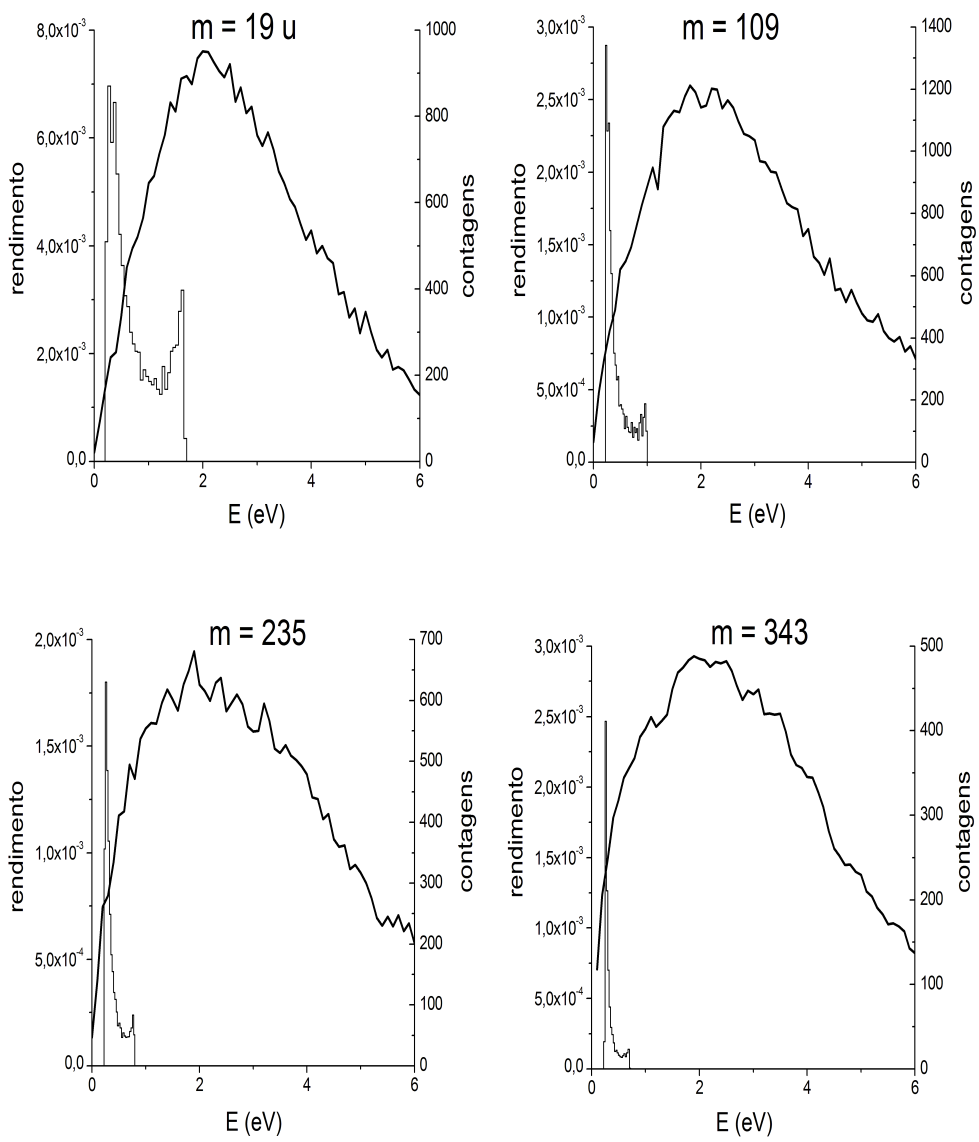


Figura 6.15: Distribuições de energia.