

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento e a construção de lasers marcaram um período importante no desenvolvimento da Física em meados do século passado. A geração de um gás quase totalmente ionizado (*plasma*) pela incidência de radiação laser sobre materiais deu lugar à formação de uma nova área da Física: a **Física da dessorção ou da ablação induzida por laser**.

Atualmente existe o consenso de chamar “dessorção induzida por laser” ao processo de emissão de íons, átomos e moléculas de um sólido irradiado por laser sem que apareçam na sua superfície modificações evidentes. Por outro lado, associa-se ao fenômeno de “ablação laser” à ruptura em escala macroscópica da superfície e a distúrbios nas estruturas geométricas e eletrônicas das zonas vizinhas, com possíveis perdas da estequiometria e alterações substanciais na composição. À ablação associa-se também a formação de uma nuvem de material emitido (*pluma*), que apresenta grau variável de ionização e que segue as leis do plasma e da gasodinâmica. Entendido que as diferenças entre os processos de ablação e dessorção se devam essencialmente à intensidade da radiação, o processo de emissão de íons da superfície de um sólido, induzido pela irradiação laser, será tratado indistintamente por ablação ou por dessorção. Por simplicidade, a “dessorção induzida por pulsos de laser ultravioleta” será aqui designada por “dessorção laser”.

Apesar da dessorção laser ser utilizada desde a década de 70 do século passado, os mecanismos fundamentais envolvidos neste fenômeno ainda não estão completamente esclarecidos. A Física associada à dessorção laser é muito complexa, uma vez que depende tanto das propriedades termofísicas do sólido e do material ejetado como das características do pulso de radiação laser. A interação laser-sólido envolve a formação e a expansão do plasma, com toda a Física Atômica e Gasodinâmica própria deste tipo de sistema.

A tecnologia laser encontra-se atualmente em praticamente todas as áreas de pesquisa científica e tecnológica. Inicialmente, o maior número de aplicações da ablação laser efetivaram-se na ciência de materiais (deposição de filmes finos entre outros). Com o aprimoramento da tecnologia (duração dos pulsos, novos comprimentos de onda, tipos de lasers), o laser popularizou-se também em outras áreas como a biologia (ablação de tecidos biológicos), a medicina (cirurgia a laser) e a biotecnologia (análise de macromoléculas).

Estes desafios científicos, juntamente com o interesse despertado por importantes aplicações em diversas áreas, mantêm o estudo da dessorção laser entre as principais áreas de pesquisa em Física.

1.1

Problema científico, objeto de estudo e objetivo geral

Vários modelos foram propostos para descrever o fenômeno de dessorção laser [1-4]. Como o fenômeno de dessorção laser se manifesta de forma diferente em função das características do sólido e do laser, torna-se difícil formular um modelo geral que considere as diversas combinações de materiais, os diferentes tipos de laser e o ambiente residual (vácuo ou atmosfera controlada).

De forma básica, um pulso intenso de radiação laser provoca a emissão de material da superfície de forma explosiva (a pluma). As condições de pressão e temperatura durante a irradiação são tão elevadas que o material é expulso no estado de plasma. O plasma formado passa por vários processos, como por exemplo: i) de ionização e de recombinação de espécies, ii) de colisões entre os íons e as partículas neutras, produzindo trocas singulares nas distribuições de velocidades, iii) de absorção da radiação laser e iv) de emissão de radiação pelo plasma.

Estes processos podem ocorrer de forma simultânea e numa escala de tempo compreendida entre nano e pico segundos, circunstâncias que complicam o seu estudo experimental. A interação laser-sólido tem sido abordada experimentalmente por diferentes vias: pela análise das modificações químicas e físicas do sólido após a incidência da radiação (é a mais utilizada) [5,6], por espectroscopia óptica de luminescência durante a irradiação [7] e pela análise do material removido [8,9].

Entre as grandezas observáveis mais importantes para a caracterização do plasma estão: a distribuição das velocidades iniciais, a temperatura e a densidade eletrônica. Vários métodos para medir as velocidades iniciais baseiam-se na espectrometria de massa por sua capacidade de fornecer simultaneamente informações da composição do plasma e da dinâmica dos íons gerados. Por outro lado, a análise da pluma emitida por materiais sólidos, além de fornecer informações sobre o mecanismo de dessorção laser, revela as reações químicas no seu interior. A espectrometria de massa é uma ferramenta fundamental tanto para caracterizar os diversos materiais da amostra como para buscar respostas a perguntas básicas sobre a formação e emissão das espécies identificadas: são elas pré-formadas ou geradas durante a dessorção?

Do ponto de vista fundamental, as estruturas das espécies emitidas estão fortemente relacionadas com as densidades eletrônicas, o que determina a maioria das propriedades químicas das espécies. Dado que muitas características dos aglomerados (por exemplo: geometria, energias de ligação) são difíceis de medir experimentalmente, modelos teóricos e métodos computacionais são usados na sua previsão, ajudando na interpretação dos espectros de massa.

Problema científico: a inexistência de um modelo geral capaz de descrever o processo de dessorção laser para diferentes combinações de materiais, lasers e ambiente residual.

Objeto de estudo: o mecanismo de dessorção de sólidos em vácuo induzida por laser ultravioleta.

Objetivo geral: contribuir para a formulação de um modelo geral através da modelagem dos processos fundamentais da dessorção laser ultravioleta de sólidos em vácuo e a sua validação com resultados experimentais obtidos pela técnica de tempo-de-vôo.

1.2

Objetivos específicos

Os objetivos específicos abaixo relacionados são trabalhos pontuais dentro do esforço de acumular informação visando o entendimento da dessorção iônica por laser ultravioleta. Todas as espécies iônicas analisadas foram geradas pela

incidência de um pulso de radiação laser ultravioleta sobre o material analisado (salvo menção em contrário). São propostos os seguintes **objetivos específicos**:

1) Para a descrição da **dinâmica dos íons dessorvidos** propõe-se:

- **determinar** experimentalmente a evolução da distribuição de velocidades dos íons Cs^+ dessorvidos a partir de policristais de iodeto de cério nos primeiros instantes da expansão ao vácuo em função da intensidade do laser, utilizando a técnica de tempo-de-vôo com extração atrasada;

- **determinar** experimentalmente a evolução da distribuição de velocidades dos íons dessorvidos de insulina $(\text{M}+\text{H})^+$ nos primeiros instantes da expansão ao vácuo em função da intensidade do laser, utilizando a técnica de tempo-de-vôo com extração atrasada (dessorção assistida por matriz de ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico);

- **propor** um modelo térmico que descreva a dinâmica do plasma gerado por dessorção laser a partir de policristais de CsI nos primeiros instantes da expansão ao vácuo;

- **propor** um novo método para determinar a velocidade média inicial dos íons dessorvidos em função da intensidade do laser.

2) Dada a complexidade do processo de expansão do plasma, propõe-se o estudo da **influência do sólido e da estrutura das espécies iônicas emitidas no rendimento de dessorção**. Para tal, propomos:

- **estudar** a influência da estrutura cristalina de alvos de carbono (carbono amorfo e grafite) na emissão de aglomerados iônicos de carbono pela ablação laser e **estabelecer** a relação das estruturas dos aglomerados com as suas abundâncias nos espectros de massa;

- **descrever** a emissão de aglomerados iônicos produzidos pela irradiação de amostras de haletos alcalinos e **correlacionar** as estruturas desses aglomerados com as suas abundâncias nos espectros de massa;

- **comparar** os resultados da ablação laser em alvos de carbono com a obtida nos alvos de haletos alcalinos.

1.3

Estrutura e conteúdo da tese

O texto foi dividido em outros cinco capítulos e quatro anexos. Devido à natureza diversa dos processos fundamentais da dessorção laser, os capítulos que os descrevem contêm uma introdução sobre os temas abordados e uma breve conclusão.

No capítulo 2 são descritos: i) as características das instalações experimentais utilizadas para o estudo do fenômeno de dessorção laser e ii) os princípios básicos da técnica de tempo de voo com extração contínua e atrasada.

No capítulo 3 é apresentado um modelo térmico que descreve o plasma gerado por dessorção laser a partir de policristais de CsI nos primeiros instantes da expansão ao vácuo. Um método novo é proposto para determinar a velocidade média inicial dos íons dessorvidos em função da intensidade do laser em dois sólidos bem diferentes: policristais de CsI e moléculas de insulina dispersas numa matriz de ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico.

No capítulo 4 são apresentados: i) o estudo do efeito da estrutura cristalina do carbono (amorfo e grafite) sobre a abundância de aglomerados iônicos de carbono dessorvidos e ii) uma breve descrição da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), utilizada para caracterizar as estruturas das espécies dessorvidas por laser.

No capítulo 5 é descrita a caracterização dos íons dessorvidos de haletos alcalinos utilizando a técnica de tempo-de-voo com extração contínua. O estudo revela o processo de formação de aglomerados iônicos de haletos alcalinos assim como a relação das estruturas dos aglomerados com as suas abundâncias nos espectros de massa.

O capítulo 6 contém as principais conclusões do presente estudo.

No anexo A são apresentados as características do atenuador óptico e o sistema de extração retardada do espectrômetro PUC-1. No anexo B são descritos os principais mecanismos de interação da radiação laser com a matéria. O anexo C mostra os programas utilizados nas simulações numéricas da dinâmica dos íons num espectrômetro de tempo-de-voo. No anexo D é descrito o programa utilizado para a otimização das estruturas dos aglomerados.