

## Capítulo 4

### Dessorção induzida por laser de aglomerados de carbono

Neste capítulo são estudados os efeitos da estrutura cristalina do carbono (amorfo e grafite) sobre a dessorção por laser de aglomerados de carbono ( $C_n^+$ ). Tenta-se estabelecer uma correlação entre as estruturas dos aglomerados iônicos emitidos com suas abundâncias observadas. É feita uma comparação das abundâncias dos aglomerados iônicos de carbono gerados por laser com os produzidos pelo bombardeio iônico de fragmentos de fissão de  $^{252}\text{Cf}$  sobre gelo de CO.

#### 4.1

##### Introdução

O estudo de “moléculas” de carbono puro tornou-se de grande interesse astrofísico desde a descoberta de aglomerados de carbono em estrelas de carbono, em caudas de cometas e em nuvens interestelares. Além disso, o conhecimento das propriedades físicas e químicas dos aglomerados de carbono é importante para entender uma grande variedade de sistemas, tais como: chamas de hidrocarbonetos, filmes finos de carbeto de silício e de diamante [52-57]. Este conhecimento é também crucial no desenvolvimento de uma modelagem capaz de descrever as fases iniciais de formação de nanotubos de carbono [58].

A vasta literatura sobre aglomerados de carbono anterior a 2000 pode ser vista nos artigos de revisão [59-61]. Resumidamente, os aglomerados de carbono têm sido produzidos por vários métodos (vaporização por laser, impacto de elétrons, bombardeio de íons, descargas elétricas, entre outros) e a partir de vários materiais (grafite, diamante sintético, carbono cristalino, nanotubos de carbono, filmes finos de diamante e polímeros orgânicos, entre outros) [62-69].

Para pequenos aglomerados iônicos de carbono ( $C_n^+$ , onde  $n < 20$ ) é observada uma abundância relativamente alta para  $n = 3, 5, 7, 11, 15$  e  $19$  nos espectros de massa produzidos pela vaporização de grafite por laser [65, 66]. Essa tendência é acentuada nos aglomerados de carbono produzidos por bombardeio iônico ou por descargas elétricas, que apresentam uma periodicidade de paridade nas abundâncias dos  $C_n^+$  em função de  $n$ , sendo os de  $n$  - ímpar os mais abundantes [67, 68].

Do ponto de vista estrutural, as formas dos aglomerados de carbono foram analisadas através da técnica de mobilidade iônica [70-72]. Este método baseia-se no fato de que a seção macroscópica de choque colisional de íons em meio gasoso diminui progressivamente de estruturas lineares para estruturas esféricas.

Do ponto de vista teórico, pequenos aglomerados de carbono (neutros,  $n < 10$ ) foram estudados utilizando métodos: i) semi-empíricos de orbitais moleculares, ii) *ab initio* (do tipo Hartree Fock e de teoria das perturbações de Moller Plesset) e iii) baseado na Teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory) [60, 73-82]. Porém, os poucos cálculos reportados para aglomerados de carbono positivos ( $C_n^+$ , somente para  $n = 1 - 10$ ) mostram a existência de estruturas lineares e monocíclicas [60, 82-83].

Conclui-se deste relato que, apesar do grande volume de trabalho sobre a formação de agregados de carbono por dessorção laser, o assunto ainda carece de entendimento básico.

## 4.2

### Geração de aglomerados de carbono

Os aglomerados de carbono foram gerados pela incidência de radiação laser de nitrogênio ( $\lambda = 337$  nm) sobre dois tipos de alvos em vácuo: um alvo de carbono amorfo e um alvo de grafite. O alvo de carbono amorfo foi crescido por sputtering [84] a partir de pastilhas de grafite. O alvo de grafite foi adquirido de Lê Carbone-Lorraine, France.

A análise dos íons secundários dessorvidos por laser foi realizada com um espectrômetro de massa BRUKER/BIFLEX-III, tendo a aquisição dos espectros de massa sido feita no modo linear de operação (seção 2.3). Os parâmetros utilizados na aquisição foram:  $HV1 = 19,0$  kV,  $HV2 = 10,0$  kV e  $I = 1$  GW/cm<sup>2</sup>.

Os rendimentos de dessorção induzida pela radiação laser sobre os dois alvos utilizados são mostrados na Figura 4.1. Para efeito de comparação, aglomerados de carbono gerados por bombardeio iônico com fragmentos de fissão (FF) de  $^{252}\text{Cf}$  sobre gelo de CO [85] (pela técnica PDMS-TOF, Plasma Desorption Mass Spectrometry [85-87]) também são mostrados na Figura 4.1.

A seguir é descrito resumidamente a geração dos aglomerados de carbono por bombardeio iônico com fragmentos de fissão de  $^{252}\text{Cf}$  sobre gelo de CO. O gelo de CO foi crescido sobre um filme de ouro (Au) pela condensação de gás de CO a baixas temperaturas ( $\sim 25$  K). Fragmentos de fissão de  $^{252}\text{Cf}$  incidem sobre o gelo de CO produzindo a dessorção de moléculas neutras e ionizadas em alto vácuo ( $10^{-9}$  mbar). As espécies iônicas dessorvidas são aceleradas por um campo de extração até a região livre de campo elétrico, onde se separam pelas suas razões massa / carga e são coletadas num detector de placas de micro-canais (MCP). O espectro de massa obtido é composto por íons atômicos ( $\text{C}^+$ ,  $\text{O}^+$ ), moléculas do alvo ionizadas ( $\text{CO}^+$ ) e principalmente por produtos iônicos resultantes das reações químicas que se seguem ao impacto pelos FF ( $\text{C}_n^+$ ,  $(\text{CO})_n\text{C}^+$ , etc.). Dentre todos os íons observados, na Figura 4.1 são apresentados apenas os rendimentos dos aglomerados  $\text{C}_n^+$ .

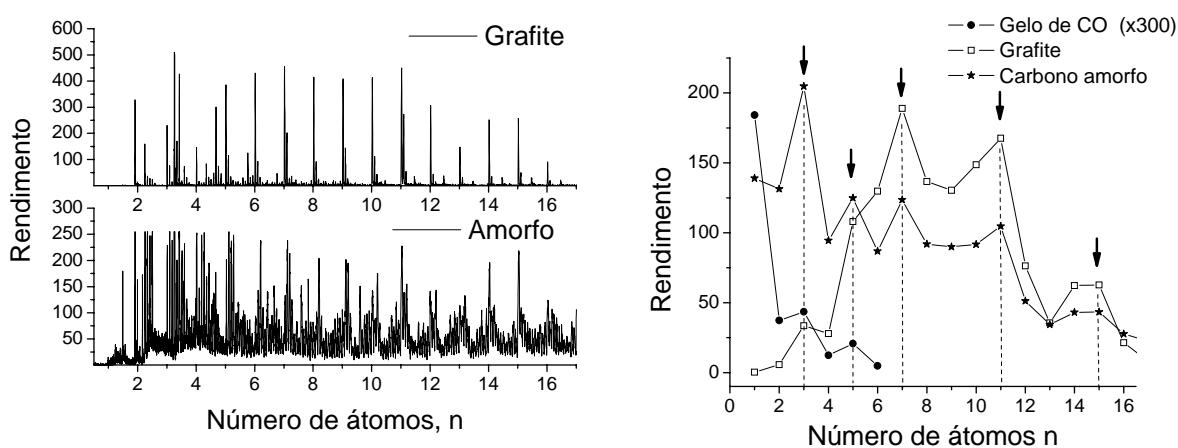


Figura 4.1.a) Espectros característicos e b) Rendimentos de dessorção para íons  $\text{C}_n^+$  produzidos pela incidência do laser sobre alvos de carbono amorfo e grafite e por bombardeio iônico com FF de  $^{252}\text{Cf}$  sobre gelo de CO. As altas abundâncias relativas para  $n = 3, 5, 7, 11,$  e  $15$  estão marcadas com setas.

### 4.3

#### Análise Teórica

A análise teórica consiste no cálculo das estruturas mais estáveis através de teorias quanto-mecânicas. A primeira aproximação básica da química quântica consiste na aproximação de Born-Oppenheimer. Partindo do fato de que a massa dos núcleos é muito maior do que a massa dos elétrons, a aproximação baseia-se em separar o problema do cálculo da energia de todos os núcleos e elétrons (sistema molecular) em dois: o do sistema eletrônico e o do movimento dos núcleos. O problema eletrônico é resolvido considerando os núcleos estáticos. O problema do movimento dos núcleos é resolvido subsequentemente utilizando-se os valores da superfície de energia potencial (energia do problema eletrônico associado).

Definindo  $R$  e  $r$  como os vetores das posições dos núcleos e dos elétrons relativos ao centro de massa, respectivamente, o Hamiltoniano exato  $H(R,r)$  para um sistema molecular pode ser escrito como:

$$\hat{H}(R,r) = \hat{T}_n(R) + \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{ee}(r,r) + \hat{V}_{ne}(R,r) + \hat{V}_{nn}(R,R) \quad (4.1)$$

onde  $\hat{T}_n(R)$  e  $\hat{T}_e(r)$  são os operadores que correspondem as energias cinéticas dos núcleos e dos elétrons;  $\hat{V}_{ee}(r,r)$ ,  $\hat{V}_{ne}(R,r)$  e  $\hat{V}_{nn}(R,R)$  são os operadores relativos as interações elétron-elétron, núcleo-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente.

É definido o Hamiltoniano eletrônico como:

$$\hat{H}_{elec}(r) = \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{ee}(r,r) + \hat{V}_{ne}(R,r) \quad (4.2)$$

O problema eletrônico fica então equacionado:

$$\hat{H}_{elec}(r)\Psi_{elec} = E_{elec}\Psi_{elec} \quad (4.3)$$

Como o movimento dos elétrons é muito mais rápido do que o dos núcleos, o movimento detalhado dos elétrons pode ser descrito através de sua probabilidade de ocupação média (posição média); o Hamiltoniano do sistema fica:

$$\begin{aligned} \hat{H}(R,r) &= \hat{H}(R, \langle r \rangle) = \hat{T}_n(R) + \langle \hat{H}_{elec} \rangle + \hat{V}_{nn}(R,R) = \\ &= \hat{T}_n(R) + E_{elec} + \hat{V}_{nn}(R,R) \end{aligned} \quad (4.4)$$

A superfície de energia potencial  $V_{PES}(R)$  é:

$$\hat{V}_{PES}(R) = \hat{V}(R) = E_{elec} + \hat{V}_{nn}(R,R) \quad (4.5)$$

e o Hamiltoniano reescreve-se:

$$\hat{H}(R) = \hat{T}_n(R) + \hat{V}(R) \quad (4.6)$$

A solução da equação de Schrödinger para o Hamiltoniano da equação (4.6) descreverá os estados vibracionais, rotacionais e translacionais do sistema molecular.

### 4.3.1

#### Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

As técnicas *ab initio* tradicionais buscam resolver a equação de Schrödinger para a função de onda  $\Psi_{elec}$  descrevendo o sistema molecular através do Hamiltoniano eletrônico (equação 4.3). Com as funções de onda obtidas, que dependem das  $3N$  coordenadas de todos os  $N$  elétrons, pode ser calculada a densidade eletrônica pela integral do quadrado do módulo da função de onda sobre todas as partículas menos uma:

$$\rho(r_1) = \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_2 \dots dr_N \quad (4.7)$$

A densidade eletrônica é muito mais simples do que a função de onda, porque depende somente de 3 variáveis ao invés de  $3N$ . A idéia da Teoria do Funcional da Densidade consiste em determinar a energia e as propriedades das moléculas pelo cálculo da densidade eletrônica em lugar da função de onda [88].

### 4.3.2

#### Teorema de Hohenberg-Kohn

Embora as origens da teoria do Funcional da Densidade remontem aos trabalhos de Thomas [89], Fermi [90], Dirac [91] e Wigner [92], esta teoria só ganhou grande impulso após a publicação dos teoremas de Hohenberg [93] e Kohn [94].

Os teoremas de Hohenberg e Kohn dizem que: a energia total (nuclear e eletrônica)  $E_o$  e todas as propriedades do estado fundamental de um sistema ficam univocamente determinadas pela densidade eletrônica do estado fundamental. Dizemos que a energia é uma função universal da densidade eletrônica,  $E_o = E_o(\rho)$ . O valor exato da energia só será obtido quando  $\rho$  for exato; valores aproximados de  $\rho$  só levarão a energias superiores às exatas.

Pelo termo funcional considera-se que a energia depende somente da densidade através de uma combinação de funções. O objetivo do método DFT é de desenhar funcionais que liguem a densidade eletrônica à energia do sistema. Vamos inicialmente separar a energia eletrônica  $E(\rho)$  em três contribuições:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{ne}(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (4.8)$$

onde  $T(\rho)$  é a energia cinética dos elétrons,  $E_{ne}(\rho)$  é a energia de atração elétron-núcleo e  $E_{ee}(\rho)$  é a energia de repulsão inter-eletrônica. Além disso, vamos também explicitar  $E_{ee}(\rho)$  como a soma de duas contribuições, uma de origem coulombiana  $J(\rho)$  e outra correspondente à interação de troca  $K(\rho)$ . Os funcionais  $E_{ne}(\rho)$  e  $J(\rho)$  são dados por suas expressões clássicas:

$$E_{ne}(\rho) = \sum_A \frac{Z_A \rho(r) dr}{|R_A - r|} \quad (4.9)$$

onde A é o índice para cada núcleo do sistema e  $Z_A$  sua carga.

$$J(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r') dr dr'}{|r - r'|} \quad (4.10)$$

onde o fator  $1/2$  foi incluído para não se contar duas vezes a repulsão coulombiana, permitindo-se assim que a integração ocorra sobre todo o espaço para ambas as variáveis.

As primeiras tentativas de dedução de funcionais para a energia cinética e a energia de troca consideraram um gás homogêneo de elétrons, sem interação, e de densidade  $\rho$ . Este é um sistema hipotético, eletricamente neutro, de volume finito, e constituído de um número infinito de elétrons, movendo-se num espaço através do qual a carga positiva é distribuída de forma contínua e uniforme. Para este sistema, é possível mostrar que  $T(\rho)$  e  $K(\rho)$  são dados por:

$$T_{TF}(\rho) = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr, \text{ onde } C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (4.11)$$

$$K_{TF}(\rho) = -C_X \int \rho^{4/3}(r) dr, \text{ onde } C_X = \frac{3}{14} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad (4.12)$$

O funcional  $E_{TF}(\rho) = T_{TF}(\rho) + E_{ne}(\rho) + J(\rho)$  é o utilizado no modelo de Thomas-Fermi [89-90].

Os funcionais  $T(\rho)$  e  $K(\rho)$  podem ser melhorados pela adição de termos que dependam não somente da densidade como também de seu gradiente, o que equivale à introdução do modelo de gás não homogêneo de elétrons. O problema

crucial do DFT é o de obter a expressão adequada para a densidade, de tal forma que forneça resultados equivalentes aos obtidos pelos métodos *ab initio*.

### 4.3.3

#### Teoria de Kohn-Sham (KS)

A chave para o uso dos métodos DFT em química computacional é a introdução de orbitais para exprimir a densidade, feita por Kohn e Sham [94]. Seu princípio é o de separar o funcional para a parte cinética  $T$  na soma de dois termos, um que pode ser calculado exatamente, e outro constituído por um pequeno termo de correção. Para tanto, vamos supor que o Hamiltoniano do sistema possa ser escrito na forma:

$$H_{elec} = T + V_{ext}(\lambda) + \lambda V_{ee} \quad (4.13)$$

onde  $0 \leq \lambda \leq 1$ . Se  $\lambda = 1$ ,  $V_{ext} = V_{ne}$ ; se  $\lambda = 0$ , admite-se que  $V_{ext}(\lambda)$  possa ser ajustado de forma que a densidade seja obtida para o caso real onde  $\lambda = 1$  (sistema real) e para  $\lambda = 0$  (sistema de elétrons que não interagem).

A estratégia na teoria de KS é o cálculo da energia cinética total num modelo de elétrons que não interagem. Admite-se que a diferença da energia cinética exata  $T(\rho)$  e a energia cinética  $T_s(\rho)$  seja pequena o suficiente para ser absorvida num termo de correção de troca-correlação, gerando uma expressão geral para a energia DFT, dada por:

$$E_{DFT}(\rho) = T_s(\rho) + E_{ne}(\rho) + J(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (4.14)$$

$$T_s(\rho) = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle$$

onde o somatório é feito sobre todos os  $N$  elétrons e  $\phi_i$  é a função de onda inicial utilizada para calcular a primeira densidade eletrônica. A definição da base da função de onda determina o nível de exatidão do cálculo DFT.

Se a expressão acima for igualada à energia exata, define-se como energia de troca-correlação  $E_{XC}(\rho)$  a parte que permanece após o cancelamento da energia cinética dos elétrons não interagentes e os termos de energia potencial  $E_{ne}(\rho)$  e  $J(\rho)$ :

$$E_{XC}(\rho) = [T(\rho) - T_s(\rho)] + [E_{ee}(\rho) - J(\rho)] \quad (4.15)$$

O primeiro termo, entre colchetes, é a energia cinética de correlação, enquanto o segundo é a energia potencial de correlação e troca. É importante

ressaltar que a energia de troca é a parcela dominante no cálculo de  $E_{XC}$ . O problema da Teoria do Funcional de Densidade consiste, então, em derivar fórmulas adequadas para o termo de correlação-troca. A diferença entre os métodos DFT reside na escolha da forma funcional da energia de correlação-troca.

Nos cálculos realizados neste trabalho foi utilizado o funcional híbrido B3-LYP. Este funcional foi definido por Becke [95] e determinado empiricamente pela comparação com resultados de cálculos muito exatos. O funcional híbrido B3LYP contém no termo de energia de troca [95, 96]: i) o Hartree Fock exato (20%), ii) o funcional local de Slater (8%) [97] e iii) a correção de gradiente não-local Becke 1988 (72%) [98]. O mesmo funcional híbrido B3LYP contém no termo de energia de correlação os funcionais: i) local de Vosko-Wilk-Nusair (VWN) (18%) [99] e ii) local e não local de Lee-Yang-Parr (82%) [100].

#### 4.3.4

#### Obtenção das constantes de Força e Frequências Vibracionais

O método de obtenção das constantes vibracionais se baseia no cálculo da Hessiana [101], definida como:

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E(x)}{\partial X_i \partial X_j} \quad (4.16)$$

Após obter-se a energia total do sistema (parte eletrônica e parte nuclear), calculam-se as segundas derivadas em relação às coordenadas da molécula. A expressão da Hessiana conduz ao valor da constante vibracional  $k$  que, posteriormente, é utilizada para a obtenção da frequência vibracional natural  $\nu_0$  a partir da seguinte expressão:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.17)$$

onde  $\mu$  é o valor da massa reduzida do sistema.

Se um ponto estacionário for um mínimo na superfície de energia potencial, os autovalores da matriz Hessiana  $H$  serão todos positivos. Se o ponto estacionário for um estado de transição, um e somente um dos valores será negativo, resultando numa frequência imaginária para esta “vibração”.



### 4.3.5

#### Detalhes computacionais

As estruturas dos aglomerados iônicos positivos de carbono foram calculadas com base na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) no nível B3LYP/6-311G\*\*, empregando o programa Jaguar 6.0 [102, 103]. A base 6-311G utiliza para os átomos H, Li, C-F, Na e Si-Cl o método pseudospectral assim como para o resto dos átomos [104-107]. O sobrescrito \*\* significa a inclusão de funções de polarização para todos os átomos. Não foram impostas restrições de simetria durante a otimização das geometrias. A análise vibracional foi realizada para garantir que as estruturas otimizadas correspondam a mínimos verdadeiros da superfície de energia potencial. O programa fornece como saídas as geometrias otimizadas (distâncias e ângulos interatômicos) e a energia DFT total do sistema (eletrônica + repulsão coulombiana dos núcleos).

## 4.4

### Resultados e discussão

Com a metodologia teórica descrita, foi realizada a procura sistemática por todos os possíveis aglomerados iônicos de carbono até  $n = 16$ . Os valores das energias internas totais (incluindo a correção de ponto zero) são mostrados na Tabela 4.1. Pode-se avaliar a exatidão do cálculo DFT com a base utilizada pela comparação das energias totais do átomo de carbono neutro (-1028,29 eV) e positivo (-1018,55 eV) com os valores experimentais (-1030,11 e -1018,85 eV, respectivamente) [108]. Para os átomos neutros, é necessária a utilização de bases maiores para poder reproduzir os resultados, porém, para os iônicos observa-se uma melhor correspondência. As estruturas obtidas podem ser classificadas por similaridade de suas conformações ou, como é proposto adiante, por suas energias internas.

#### 4.4.1

##### Classificação dos aglomerados por suas energias: *D*-plot

Em uma primeira análise, a energia total  $E_n(i)$  do  $i$ -ésimo isômero dos aglomerados  $C_n^+$  (ver valores na Tabela 4.1) pode ser escrita em função da energia de cada constituinte (um deles com a carga positiva) mais um termo de correção ( $Q_n(i)$ ):

$$E_n(i) = (n-1) E(C^0) + E(C^+) + Q_n(i) \quad (4.18)$$

O valor do termo de correção,  $Q_n(i)$ , seria equivalente ao calor de atomização do aglomerado, ou seja, a energia necessária para separá-lo em átomos. Na Figura 4.2 é mostrada a evidente variação linear de  $Q_n(i)$  com o número de constituintes  $n$ , o que sugere a expressão  $\overline{Q_n} = (n - 1) Q_m$ , onde foi feita a média sobre todos os isômeros. Um ajuste por mínimos quadrados de  $Q_n(i)$  fornece  $Q_m = - 8.42$  eV, que é interpretado como a energia média de atomização por átomo. Esta energia é comparável com as energias de ligação típicas carbono-carbono: simples 3,62 eV, dupla 6,37 eV e tripla 8,71 eV [109].

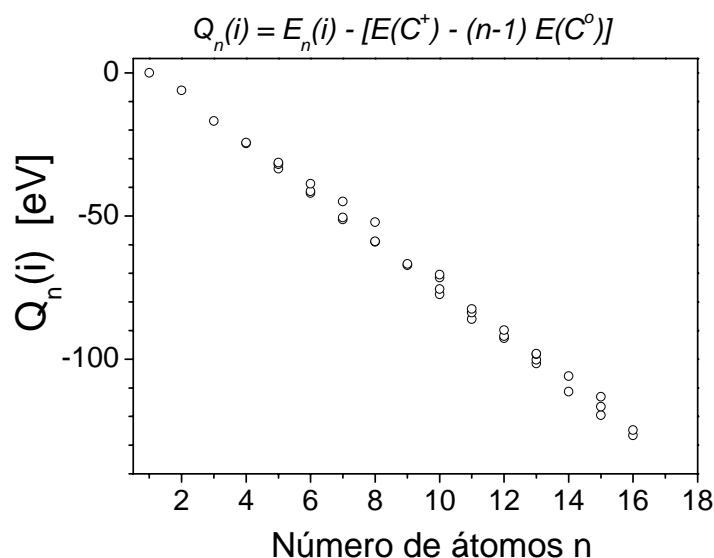


Figura 4.2. Dependência do calor de atomização,  $Q_n(i)$ , com o número de átomos de carbono  $n$ .

Subtraindo esta nova dependência média de  $E_n(i)$  com  $n$ , pode-se definir finalmente uma função de desvio da energia  $D_n(i)$  que caracteriza especificamente as variações isoméricas de energia:

$$D_n(i) = E_n(i) - [E(C^+) + (n-1)(E(C^0) + Q_m)] = E_n(i) - \overline{E}_n \quad (4.19)$$

onde  $\overline{E}_n$  é a função de energia média de todos os isômeros, definida por:

$$\overline{E}_n = E_o + a n, n \geq 1 \quad (4.20)$$

onde  $E_o = 19.46 \sim E(C^+) - E(C^0) - Q_m$  e  $a = -1036.71 = E(C^0) + Q_m$  eV.

O aspecto mais relevante do gráfico *D-plot* é que como alguns isômeros apresentam o mesmo desvio sistemático, eles podem ser agrupados em séries (Figura 4.3). A interpretação subjacente deste fato é que as variações de energia interna variam regularmente dentro de estruturas de mesmo tipo.

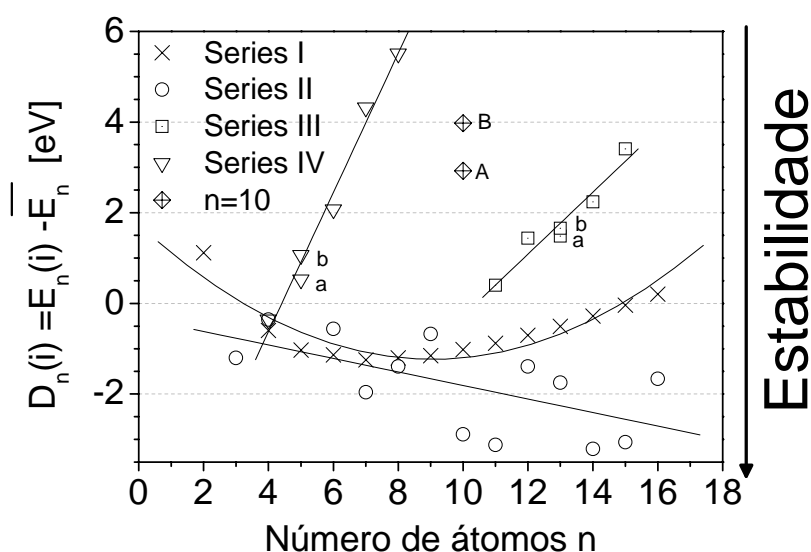


Figura 4.3. *D-plot*: Desvios das energias internas totais em função do tamanho  $n$  dos aglomerados.

O valor de cada desvio  $D_n(i)$  é a diferença entre a energia do aglomerado  $E_n(i)$  e a energia  $\overline{E}_n$ .

Várias informações importantes estão condensadas no *D-plot* para os aglomerados de carbono  $C_n^+$ : i) quatro séries podem ser identificadas pelo comportamento dos valores de  $D_n(i)$ , representados por linhas na Figura 4.3; ii) os valores de  $D_n(i)$  indicam a estabilidade relativa do aglomerado dentro de cada série e iii) para um dado valor de  $n$ , os valores de  $D_n(i)$  também indicam as estabilidades relativas dos diferentes isômeros.

Apesar do grande número de conformações obtidas na busca sistemática descrita na seção 4.3, não é possível assegurar que todas as estruturas tenham sido encontradas. Uma forma mais eficaz de obter todas elas pode ser gerá-las

aleatoriamente e, em seguida, otimizá-las e proceder a análise vibracional. Porém, no nível de cálculo utilizado, isto seria impraticável para aglomerados com um grande número de átomos.

$C_n^+$	Energia [eV]	$C_n^+$	Energia [eV]	$C_n^+$	Energia [eV]
$C^+$	-1018,55	$C_7^+$ IV	-7233,20	$C_{12}^+$ I	-12421,71
$C^0$	-1028,29	$C_8^+$ II	-8275,61	$C_{12}^+$ III	-12419,57
$C_2^+$ I	-2052,92	$C_8^+$ I	-8275,42	$C_{13}^+$ II	-13459,45
$C_3^+$ II	-3091,94	$C_8^+$ IV	-8268,71	$C_{13}^+$ I	-13458,21
$C_4^+$ I	-4128,03	$C_9^+$ I	-9312,07	$C_{13}^+$ III <sub>a</sub>	-13456,22
$C_4^+$ II / IV	-4127,79	$C_9^+$ II	-9311,59	$C_{13}^+$ III <sub>b</sub>	-13456,05
$C_5^+$ I	-5165,16	$C_{10}^+$ II	-10350,50	$C_{14}^+$ II	-14497,61
$C_5^+$ IV <sub>a</sub>	-5163,60	$C_{10}^+$ I	-10348,63	$C_{14}^+$ I	-14494,68
$C_5^+$ IV <sub>b</sub>	-5163,06	$C_{10}^+$ A	-10344,69	$C_{14}^+$ III	-14492,16
$C_6^+$ I	-6201,96	$C_{10}^+$ B	-10343,64	$C_{15}^+$ II	-15534,16
$C_6^+$ II	-6201,39	$C_{11}^+$ II	-11387,43	$C_{15}^+$ I	-15531,14
$C_6^+$ IV	-6198,75	$C_{11}^+$ I	-11385,19	$C_{15}^+$ III	-15527,69
$C_7^+$ II	-7239,48	$C_{11}^+$ III	-11383,91	$C_{16}^+$ II	-16569,46
$C_7^+$ I	-7238,77	$C_{12}^+$ II	-12422,40	$C_{16}^+$ I	-16567,59

Tabela 4.1. Energia total interna dos aglomerados de carbono, incluindo a correção de ponto zero, calculadas no nível DFT/B3LYP/6-311G\*\*.

### 4.4.2

#### Características das séries de aglomerados iônicos de carbono

As estruturas dos membros da *série I* ( $n = 1 - 16$ ) são todas lineares. Destacável é o fato de que a estrutura do trímero linear (carga +1), reportada anteriormente na literatura [82], não tenha sido obtida neste nível de cálculo.

Os membros da *série II* se caracterizam por terem estruturas monocíclicas de átomos de carbono. Todas as estruturas monocíclicas até  $n = 16$ , excetuando  $n = 5$ , foram obtidas neste nível de cálculo.

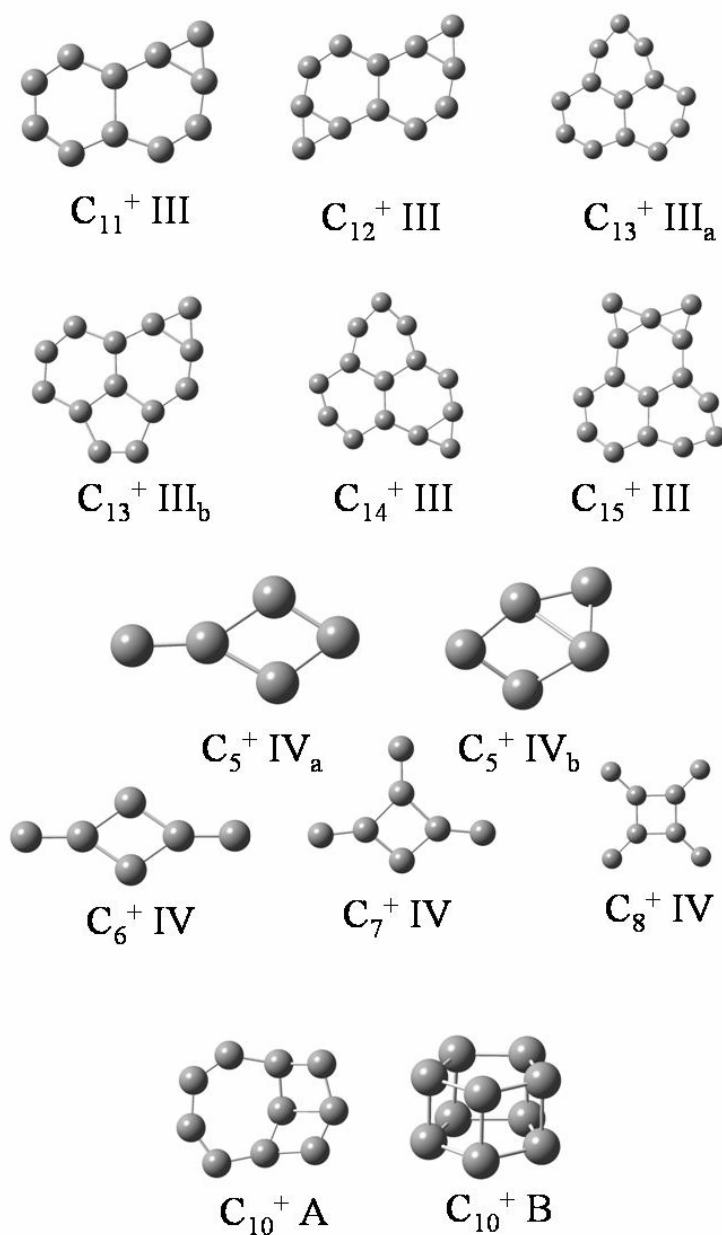


Figura 4.4. Estruturas otimizadas das séries III e IV e isômeros de  $n = 10$  calculadas no nível DFT/B3LYP/6-311G\*\*.

Os membros da *série III* apresentam estruturas cíclicas unidas no mesmo plano, contendo pelo menos um anel de seis átomos, típico da estrutura do grafite (Figura 4.4). O primeiro ( $C_{11}^+$  III) e o segundo ( $C_{12}^+$  III) membros da *série III* são formados por dois anéis de seis átomos com um e dois átomos de carbonos unidos, respectivamente. O terceiro anel começa com  $n = 13$  e vai até  $n = 15$  (ver as estruturas  $C_{13}^+$  IIIa,b,  $C_{14}^+$  III e  $C_{15}^+$  III).

A *série IV* se caracteriza por ter uma estrutura no centro ( $C_4^+$  II), na qual os átomos de carbono se unem, até  $n = 8$ . Estruturas maiores na *série IV*,  $n > 9$ , são instáveis neste nível de cálculo.

Dois novos isômeros para  $n = 10$  foram obtidos. A estrutura  $C_{10}^+$  A apresenta uma estrutura complexa formada por dois anéis de 4 átomos que pertencem também a um anel de 7 átomos. A estrutura  $C_{10}^+$  B apresenta dois anéis de 5 átomos paralelos. Estruturas similares a esta última com anéis paralelos de 4 e 6 átomos não foram encontradas (Figura 4.4).

#### 4.4.3

#### Abundâncias dos aglomerados nos espectros de massa

A análise dos dados apresentados na seção 4.2 objetiva elucidar os mecanismos de produção / ionização induzidos por pulsos de radiação laser de 337 nm, comparando-os com os induzidos por FF-  $^{252}\text{Cf}$ .

Em um trabalho recente [85], estudou-se os aglomerados de carbono a partir do bombardeio de um alvo de CO condensado. Neste caso, não havendo agregados de  $C_n^+$  pré-formados, todos eles foram gerados durante a dessorção. O decaimento exponencial das abundâncias dos aglomerados produzidos por FF -  $^{252}\text{Cf}$  foi observado também em outros sistemas [87], e parece ser uma característica do mecanismo de produção / ionização da técnica  $^{252}\text{Cf}$ -PDMS-TOF (confirmado posteriormente na análise de estabilidade dos aglomerados).

Quando é utilizado o laser de nitrogênio para induzir a dessorção em alvos de carbono amorfo, as abundâncias dos íons secundários decrescem com o aumento de  $n$  (Figura 4.1). Porém, no caso dos alvos de grafite, as abundâncias são melhor descritas por uma distribuição Maxwell – Boltzman de aglomerados centrada em  $n = 5$ . Nos dois casos, as abundâncias elevadas são observadas em  $n = 3, 5, 7, 11$  e  $15$ , em concordância com os resultados reportados na literatura [65, 66].

Considerando que a mesma intensidade do laser foi utilizada nos dois casos, dois mecanismos de produção / ionização podem ser identificados: i) a condensação de uma nuvem altamente densa e ionizada no vácuo e ii) a emissão de moléculas grandes excitadas para o vácuo.

#### 4.4.4

#### Estabilidade dos aglomerados iônicos de carbono

A introdução da função de estabilidade  $S_n$  pode ajudar na análise das variações das abundâncias dos aglomerados. A função de estabilidade é definida como:

$$S_n = E_{n-1} + E_{n+1} - 2E_n \quad (4.21)$$

onde  $E_n$  é a energia interna total do aglomerado, incluindo a correção de ponto zero. Por construção, a função  $S_n$  indica como a energia de cada membro se compara com a energia média, calculada a partir das energias dos dois membros vizinhos.

Se a distribuição das abundâncias for dominada pelo resfriamento por evaporação, ou seja, supondo que o estágio final da emissão envolva a evaporação de átomos, Bjornholm et al [110] e Klots et al [111] propuseram o modelo do *ensemble* de evaporação, onde as abundâncias dos aglomerados são determinadas por:

$$\ln(I_n/I_{n+1}) = \Delta_2 F(n) / kT \sim (S_n - S_{n-1} / kT), \quad (4.22)$$

onde  $\Delta_2 F(n) = 2F(n) - F(n+1) - F(n-1)$  é a segunda diferença da energia livre de Helmholtz ( $F(n) = E_n - TS \sim E_n$ ). O fato de  $\Delta_2 F(n) \sim S_n - S_{n-1}$  provém da suposição de que  $E_n \gg TS$  seja válida para aglomerados pequenos e para temperaturas não muito altas.

Uma distribuição idêntica foi proposta pelo modelo de quase-equilíbrio de de Heer et al [112], em que as abundâncias dos aglomerados refletem a distribuição de quase-equilíbrio dada por:

$$\ln(I_n^2/I_{n+1}I_{n-1}) = \Delta_2 BE(N) / kT = (S_n - S_{n-1}) / kT, \quad (4.23)$$

onde  $\Delta_2 BE(N) = 2E_b(n) - E_b(n+1) - E_b(n-1) = S_n - S_{n-1}$  e  $E_b(n)$  é a energia de ligação do aglomerado.

Os mecanismos de produção e a eficiência de ionização de aglomerados, tanto por dessorção laser como por bombardeio iônico, podem ser estudados a

partir da comparação das abundâncias experimentais (Figuras 4.4 a-b) com as teóricas (Figuras 4.4 c-d). Em particular, para  $n = 5$ , foi considerado na análise só o isômero mais estável ( $C_5^+ I$ ).

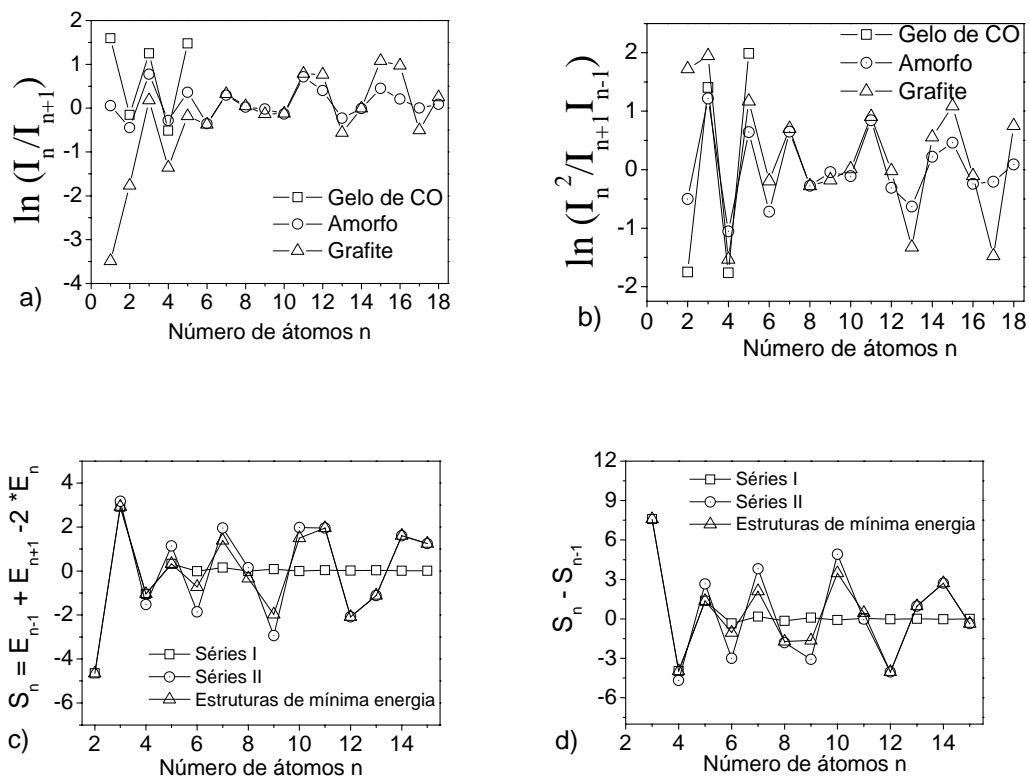


Figura 4.4. (a, b) Distribuição de abundâncias experimentais dos aglomerados; a função estabilidade  $S_n$  (c) e as estabilidades energéticas (d) previstas pelo modelo de evaporação e quase-equilíbrio para as séries I, II e os isômeros de mais baixa energia em função do tamanho do aglomerado. No caso de  $n = 5$ , foi considerado na análise só o isômero mais estável ( $C_5^+ I$ ).

Da comparação dos gráficos mostrados na Figura 4.4 podem ser extraídas as seguintes conclusões:

- Os aglomerados de carbono produzidos por FF -  $^{252}\text{Cf}$  apresentam flutuações iguais as exibidas pelos constituintes da *série I*, diferente de todas as demais. A periodicidade  $n$  - par /  $n$  - ímpar é bem evidente, sendo os  $n$  - ímpares os mais abundantes (Figuras 4.4 a,b). Uma vez que a análise de estabilidade (Figuras 4.4 c,d) reproduz bem as oscilações no espectro de massa, o decaimento exponencial deve estar diretamente relacionado aos mecanismos de produção e ionização.



- Para os aglomerados com  $n < 6$ , a distribuição de abundâncias dos aglomerados gerados a partir do alvo de carbono amorfo é diferente da dos aglomerados gerados no alvo de grafite. Como a *série I* descreve bem tanto as flutuações na dessorção por laser em alvos de carbono amorfo quanto as produzidas por FF -  $^{252}\text{Cf}$  sobre gelo de CO, pode-se concluir que os aglomerados iônicos lineares são formados preferencialmente em energias maiores, uma vez que eles não preservam nenhuma história da estrutura do alvo. Este resultado concorda com estudos experimentais de ablação laser de alvos de grafite com lasers de Nd-YAG, onde os aglomerados de número ímpar ( $\text{C}_n^+$ ) tornam-se predominantes quando são usadas altas intensidades de laser.

- Os aglomerados de carbono produzidos por dessorção laser apresentam  $n = 3, 5, 7, 11$  e  $15$  como estruturas abundantes, independente se o alvo é carbono amorfo ou grafite (Figuras 4.4 a,b). Estes números estão em concordância com as flutuações da função de estabilidade para os isômeros de energia mais baixa (membros das *séries I e II*), exceto para  $n = 15$  (Figuras 4.4 c,d). A contribuição da *série IV* não é observada e, para  $n > 12$  os isômeros de energias maiores (*série III*) parecem ser os preferencialmente formados, explicando o número mágico  $n = 15$ .

- As flutuações das séries são melhor reproduzidas pela função de estabilidade,  $S_n$ , (Figura 4.4 c) do que pelos modelos de evaporação e de quase-equilíbrio (Figura 4.4 d). A grande abundância do aglomerado  $n = 11$  só é reproduzida pela função de estabilidade  $S_n$ .

- Para a dessorção laser, os mecanismos de produção e/ou ionização parecem ter papel menor no processo de dessorção quando comparados com a influência das estruturas nas abundâncias experimentais (estabilidade energética). Considerando que a quantidade de material evaporado é muito maior do que no caso da dessorção por FF de  $^{252}\text{Cf}$ , a dessorção é dominada pela expansão em quase-equilíbrio térmico.

## 4.5

### Conclusões

Quatro séries de aglomerados de carbono  $\text{C}_n^+$ ,  $n$  variando de 2 a 16, foram identificadas na procura sistemática pelas estruturas de energia mínima realizada ao nível DFT/B3LYP/6-311G\*\*. Além das novas estruturas das séries lineares e

monocíclicas ( $n > 10$ ), duas novas séries foram encontradas: a série bi- ou tricíclica e a série do núcleo rômico [113].

Uma nova metodologia, *D-plot*, foi desenvolvida para classificar os aglomerados em função da variação da energia interna, em vez da estrutura. A caracterização das séries no *D-plot* é uma descrição taxonomica mais adequada para analisar os mecanismos de formação dos aglomerados. Os parâmetros da função  $D_n(i)$  têm uma interpretação física consistente: representam em última análise a influência da estrutura do aglomerado nas energias de formação atômica e molecular (isto é, seus calores de atomização). A análise efetuada mostra que os valores de  $D_n(i)$  estão correlacionados com as abundâncias experimentais, ou seja, com as intensidades dos picos no espectro de massa [113].

Dois processos competitivos de formação de aglomerados foram observados: i) a atomização e recombinação dos constituintes do alvo (para o caso do carbono amorfo) e ii) a emissão de grandes moléculas excitadas ao vácuo (para o alvo de grafite).

O comportamento dos rendimentos dos aglomerados de carbono produzidos por FF de  $^{252}\text{Cf}$  é similar ao das flutuações calculadas para a série linear. Desta forma, pode-se concluir que os aglomerados lineares são formados preferencialmente a altas energias, dado que eles não dependem da estrutura do alvo.

As características da estrutura do alvo e do mecanismo de dessorção foram descritas através da função de estabilidade. Abundâncias relativamente altas ocorrem para  $n = 3, 5, 7$  e  $11$ , para as estruturas do alvo (carbono amorfo ou grafite) estudadas; elas são bem descritas pelas flutuações da função de estabilidade das estruturas de energia mínima (*séries I e II*). Para  $n > 12$ , a função de estabilidade, usando as estruturas de energia mínima, não reproduz as flutuações nos rendimentos, o que indica que aglomerados de energia superiores estão sendo preferencialmente formados.