

Capítulo 5

Aglomerados de haletos alcalinos desorvidos por laser

Neste capítulo descreve-se a caracterização dos íons desorvidos de haletos alcalinos, irradiados por pulsos laser UV, pela técnica de tempo-de-vôo com extração contínua. A formação de aglomerados iônicos é caracterizada em função da composição do alvo, das estruturas dos aglomerados e da intensidade do laser. Ao contrário dos agregados homogêneos (constituídos por um só tipo de átomo) tratados no capítulo anterior, a desorção dos haletos alcalinos gera agregados heterogêneos.

5.1

Introdução

Um possível método de inspeção de mecanismos de formação de novas espécies químicas é o estudo da distribuição de abundâncias dos aglomerados emitidos durante a desorção induzida por laser [114, 115]. Observou-se, em particular, que as espécies emitidas podem ter as mesmas estequiometrias que as do material precursor (o do alvo) [116]. A formação de aglomerados pode estar igualmente relacionada com o mecanismo dominante na desorção laser. Os mecanismos de deposição e de transferência de energia entre os componentes que absorvem a radiação laser e os componentes transparentes constituem fenômenos básicos na Física da desorção laser [24]. O estudo destes tipos de processos é difícil em sistemas de interesse prático, dada a existência de uma variedade enorme de moléculas grandes e de condições energéticas que resultam em reações químicas de sistemas complexos que produzem novas espécies. Este tipo de fenômeno é atualmente amplamente utilizado em aplicações tecnológicas, tais como o MALDI-TOF-MS [117], a cirurgia por foto-ablação [118] e a ablação laser de materiais dopados [119].

Para esclarecer os mecanismos fundamentais no processo de desorção laser, foram estudados os aglomerados iônicos desorvidos a partir de haletos alcalinos, utilizando a

técnica de tempo-de-vôo com extração contínua. Em particular, foi pesquisada a relação das estruturas dos aglomerados com as abundâncias no espectro de massa.

5.2

Método experimental

5.2.1

Preparação dos alvos

Com os sais CsI e KCl (99,5 % de pureza da Merck, Darmstadt, Alemanha), KI e KBr (99,5 % de pureza da Isofar, Brasil) e RbI (99,8 % de pureza da Coinbrook Bucks, Inglaterra) foram preparados:

a) cinco alvos unitários – chamados alvos “puros” - por evaporação em vácuo de cada sal sobre os suportes (porta-amostra) do espectrômetro Bruker/BIFLEX III.

b) sete alvos binários, isto é, constituídos por dois sais sobre o mesmo substrato. Eles se subdividem em dois tipos:

- dois alvos homogêneos – chamados alvos “mesclados” – um de CsI + KBr e outro de RbI + KCl, confeccionados pelo método da “gota seca” (*standard dried droplet* [46]) a partir de uma mistura de 1 : 1 de soluções equimolares dos dois sais.

- cinco alvos – chamados alvos “em camadas” - preparados evaporando seqüencialmente duas camadas de dois sais sobre o mesmo substrato do espectrômetro Bruker/BIFLEX III: KBr/CsI, CsI/KBr, KCl/RbI, RbI/KCl e 2*RbI/KCl. O alvo 2*RbI/KCl foi preparado evaporando duas camadas de RbI sobre uma camada de KCl, tendo a camada de RbI o dobro de espessura da camada de RbI da amostra RbI/KCl.

5.2.2

Características dos alvos

Os coeficientes de absorção ultravioleta das soluções aquosas dos sais foram medidos com um espectrofotômetro HP8542A da Hewlett-Packard. A densidade óptica (A) é definida como $A = \varepsilon_{MA} \times C \times d$, onde ε_{MA} é o coeficiente de absorção molar, C é a concentração molar e d é a distância que a luz atravessa dentro da célula de quartzo do espectrofotômetro.

Os coeficientes de absorção ($\lambda = 337$ nm) obtidos para as soluções de cada sal são dados na Tabela 5.1 e comparados com os pontos de ebulição e a energia de coesão dos mesmos compostos na forma cristalina [108, 120-121].

	CsI	RbI	KI	KBr	KCl
ϵ_{MA} [$\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	371	143	8	1	0.6
Ponto de ebulição [°C]	621	642	723	730	776
Energia de coesão [eV / par de átomos]	-5,6	-6,30	-6,49	-6,86	-7,18
Massa [u]	260	212,5	166	119	74,5

Tabela 5.1. Coeficientes de absorção para $\lambda = 337$ nm, pontos de ebulição, energia de coesão e massa dos haletos alcalinos estudados. Note que todos os valores crescem / decrescem sistematicamente, sugerindo uma correlação entre eles.

Os valores da Tabela 5.1 indicam uma correlação monótonica entre os valores do coeficiente de absorção, a temperatura de ebulição, a energia de coesão e a massa. Ou seja, o material que mais absorve a radiação laser UV por unidade molar e por unidade de comprimento tem o menor ponto de ebulição e a menor energia de coesão. Exceto pelo efeito isotópico, átomos de maior massa têm maior número de elétrons. É razoável pois esperar que o maior rendimento de emissão seja o do CsI e decresça progressivamente para os demais sais listados na Tabela 5.1.

Nos estudos de dessorção laser, a homogeneidade da superfície é um parâmetro importante. A título de exemplo, dois alvos foram caracterizados por microscopias óptica (450x) e de força atômica (AFM, Nanoscope III, Digital Instruments). Na Figura 5.1 são mostradas as imagens ópticas dos alvos puros de CsI e RbI evaporados. A cristalização das amostras depende bastante da técnica de crescimento do depósito, e é com a de evaporação que se obtém a melhor homogeneidade. Os dois alvos apresentam estruturas policristalinas, sendo os grãos bastante similares e ligeiramente maiores no alvo de RbI.

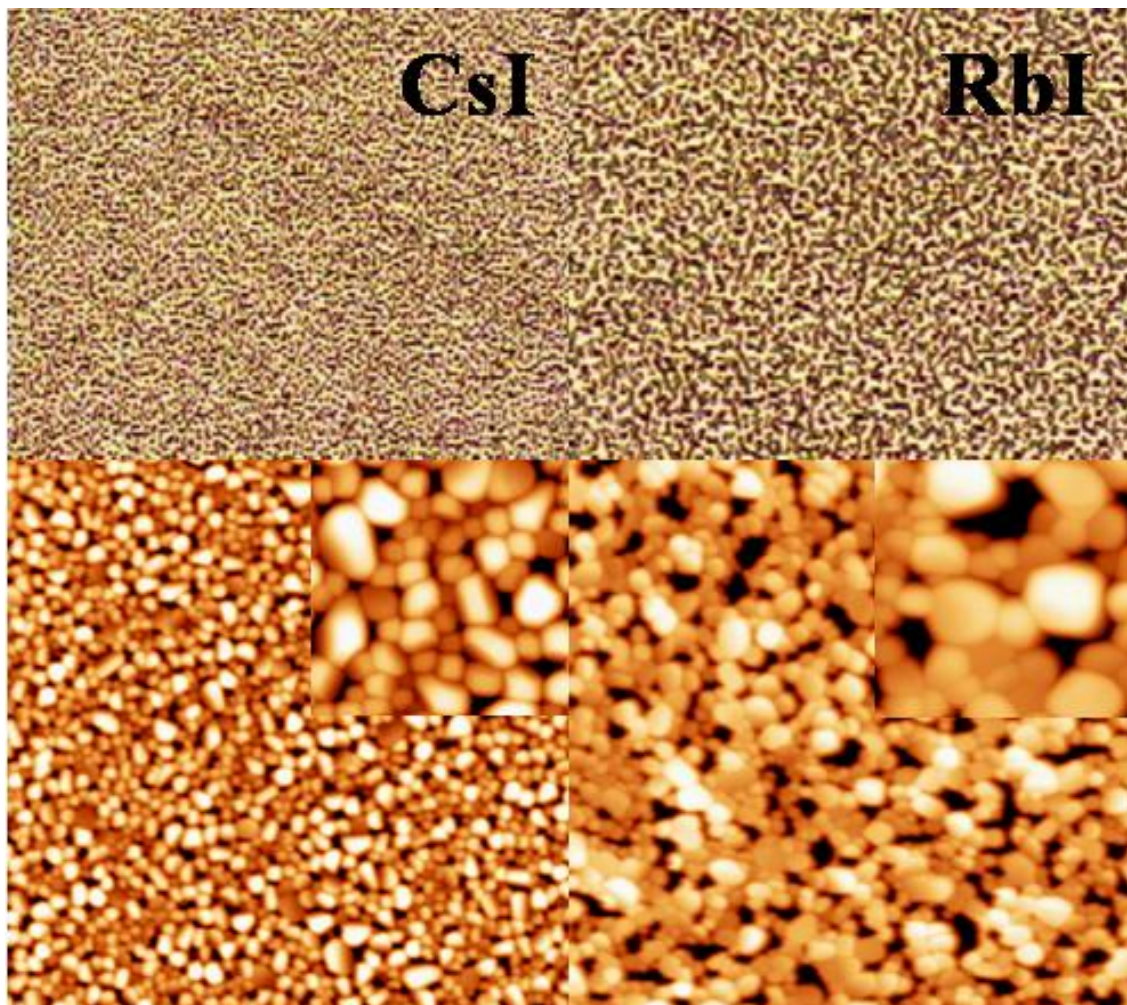


Figura 5.1. Imagens ópticas (superior) e de microscopia de força atômica (inferior) de alvos puros de CsI (esquerda) e RbI (direita). As imagens ópticas e de microscopia de força atômica correspondem a 450x e 50 μm x 50 μm (em detalhe: 10 μm x 10 μm), respectivamente.

5.2.3

Análise por espectrometria de massa por tempo-de-vôo

A análise por espectrometria de massa por tempo-de-vôo foi realizada com o espectrômetro de massa Bruker/BIFLEX III e o espectrômetro PUC-1 (descritos na seção 2.3). Os parâmetros de aquisição dos espectros no espectrômetro Bruker/BIFLEX III foram HV1 = 19,0 kV e HV2 = 10,0 kV. No espectrômetro PUC-1 foram de HV1 = 9,7 kV, HV2 = 9,0 kV, $d_1 = 0,45$ cm $d_2 = 2,0$ cm e $L = 27,65$ cm. A intensidade do laser foi ajustada para cada experimento (detalhes em cada seção posterior).

5.3

Detalhes computacionais

As estruturas dos aglomerados de CsI e RbI foram calculadas com base na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) no nível B3LYP/LACV3P utilizando o programa Jaguar 5.5 [102] (descrita na seção 4.3). A base LACV3P, desenvolvida e testada em Schrödinger Inc., utiliza potencias de caroço efetivos (Effective Core Potentials, ECP) para os átomos K-Cu, Rb-Ag, Cs-La e Hf-Au; e as bases 6-311G para H-Ar e LAV3P para Zn-Kr, Cd-Xe e Hg-Bi [103]. Para os íons negativos foram incluídas funções difusas. Não foram impostas restrições de simetria durante o processo de otimização das geometrias. A análise vibracional foi realizada para garantir que as estruturas otimizadas correspondem verdadeiramente a mínimos na superfície de energia potencial.

5.4

Resultados e discussão

5.4.1

Dessorção dos haletos alcalinos “puros”

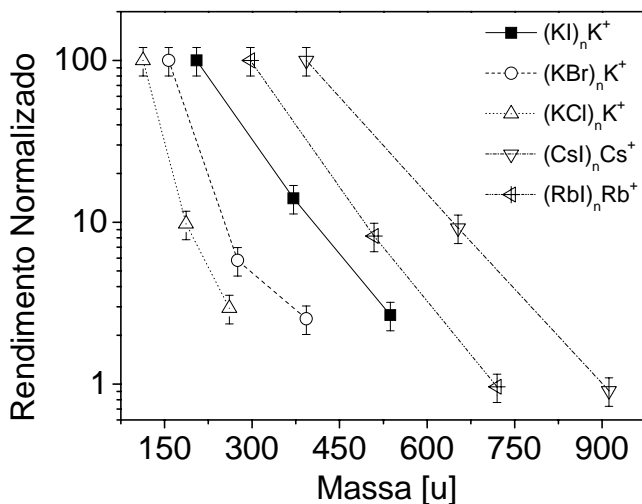
A irradiação laser de haletos alcalinos produz séries de aglomerados iônicos, positivos e negativos, que podem ser escritos como $(XY)_nX^+$ e $(XY)_nY^-$, onde XY é o haleto alcalino analisado (ou seja, CsI, RbI, KBr, KCl, ou KI), X^+ é um cátion (Cs^+ , Rb^+ ou K^+) e Y^- é um ânion (I^- , Br^- ou Cl^-). As contagens nos espectros de massa obtidos permitem que os rendimentos possam ser determinados com exatidão para $n = 0$ a 3 e, em alguns casos, também para $n = 4$.

Na Figura 5.2 são mostrados os rendimentos de dessorção dos aglomerados dos sais puros analisados, normalizados a 100 pelo primeiro aglomerado ($n = 1$). Para todos os íons secundários analisados, a distribuição dos rendimentos pode ser razoavelmente descrita através da função exponencial:

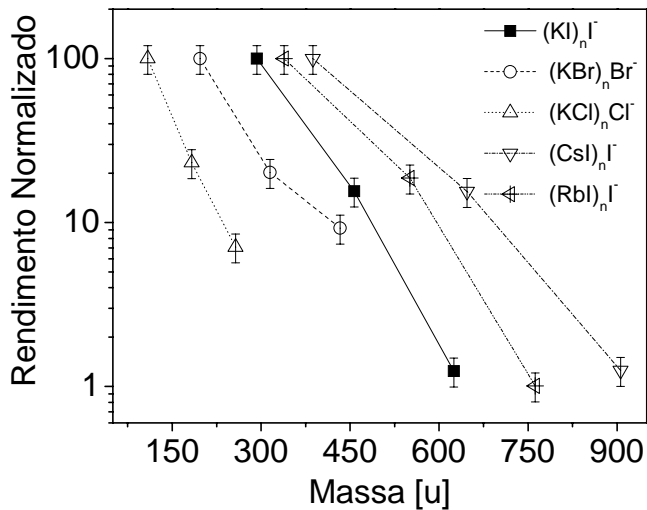
$$Y(I, m) = Y_o(I) \exp(-k_m m) = Y_o'(I) \exp(-k n) \quad (5.1)$$

onde I é a intensidade do laser, m a massa do aglomerado, k_m (ou k) o coeficiente da função exponencial, $n = (m - m_o) / M$ é o número de monômeros XY do aglomerado, sendo M a massa “molecular” de XY e m_o a massa do átomo X ou Y. Este tipo de comportamento foi observado tanto para as séries de íons positivos como para as de íons

negativos, independente da intensidade do laser. Os valores representados na Figura 5.2 correspondem à média obtida para várias intensidades de laser (0,89 – 4,61 GWcm⁻²). Os valores de k_m (e também de $k = k_m \times M$) são apresentados na Tabela 5.2.



a)



b)

Figura 5.2. Rendimentos de desorção iônica das amostras puras dos haletos alcalinos normalizados para o primeiro aglomerado ($n = 1$): os íons a) positivos e b) negativos. Foi considerada a média de várias intensidades do laser (0,89 – 4,61 GWcm⁻²); cada medida corresponde a um só disparo do laser.

Séries	k_m ($\times 10^{-3}$)	k	Séries	k_m ($\times 10^{-3}$)	k
$(\text{KCl})_n\text{K}^+$	27 ± 4	$2,3 \pm 0,3$	$(\text{KCl})_n\text{Cl}^-$	18 ± 4	$1,8 \pm 0,4$
$(\text{KBr})_n\text{K}^+$	20 ± 4	$2,5 \pm 0,5$	$(\text{KBr})_n\text{Br}^-$	12 ± 4	$1,7 \pm 0,5$
$(\text{KI})_n\text{K}^+$	11 ± 3	$1,8 \pm 0,5$	$(\text{KI})_n\text{I}^-$	13 ± 3	$2,2 \pm 0,5$
$(\text{RbI})_n\text{Rb}^+$	12 ± 3	$2,4 \pm 0,6$	$(\text{RbI})_n\text{I}^-$	8 ± 3	$1,4 \pm 0,5$
$(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$	9 ± 2	$2,0 \pm 0,4$	$(\text{CsI})_n\text{I}^-$	7 ± 2	$1,3 \pm 0,4$

Tabela 5.2. Parâmetros da função exponencial que descreve as abundâncias, k_m e k , para as espécies dos haletos alcalinos puros (séries de aglomerados positivos e negativos).

Os valores de k_m decrescem com a ordem decrescente dos cátions ou dos ânions nos grupos IA e VIIA da tabela periódica, do potássio ao céσιο e do cloro ao iodo, respectivamente. Se os rendimentos de dessorção forem expressos em função do número de monômeros, ou seja, considerando a função $Y(I,n) = Y_o'(I)\exp(-k n)$, os valores obtidos de k serão muito semelhantes entre si para todos os aglomerados analisados.

Este resultado interessante sugere que a formação de aglomerados iônicos é um processo universal (pelo menos para os sais) tanto para os aglomerados positivos como para os negativos: a distribuição exponencial com o parâmetro $k \sim 2$ é uma boa descrição do fenômeno da dessorção laser.

5.4.2

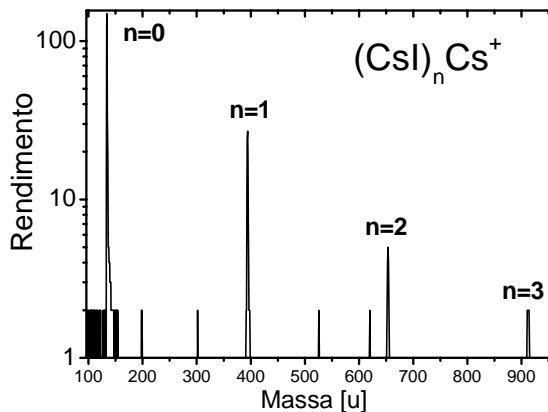
Efeito da intensidade da radiação laser no rendimento iônico de aglomerados de CsI

Na Figura 5.3a é mostrado um espectro de massa típico dos aglomerados $(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$ para uma intensidade do laser $I = 1,69 \text{ GWcm}^{-2}$. A intensidade do laser no espectrômetro PUC-1 foi variada com o objetivo de determinar a dependência da intensidade do laser com o rendimento dos aglomerados (Figura 5.3b,c).

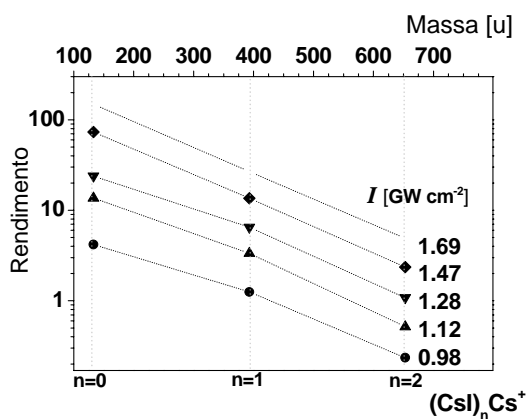
Os rendimentos dos aglomerados iônicos aumentam exponencialmente em função da intensidade do laser e decrescem também exponencialmente com o aumento do tamanho do aglomerado n . Tais resultados permitem escrever:

$$Y(I,n) = C \exp(pI) \exp(-k n), \quad (5.2)$$

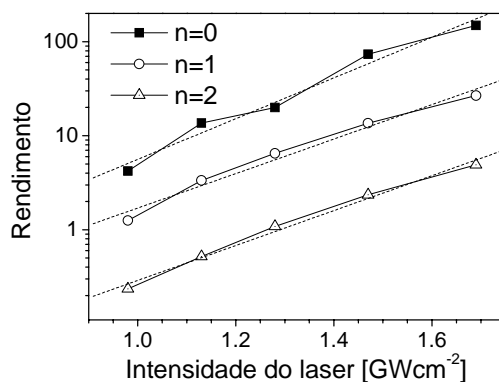
onde C é uma constante de normalização, $k = 2,1 \pm 0,2$ e $p \sim 5 \text{ GW}^{-1}\text{cm}^2$. Na determinação da intensidade do laser foi usada a calibração do atenuador óptico variável apresentada no Apêndice A.



a)



b)



c)

Figura 5.3. a) Espectro de massa típico dos aglomerados de $(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$ para a intensidade do laser $I = 1,69 \text{ GWcm}^{-2}$; rendimento dos aglomerados $(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$ em função b) do número de monômeros n e c) da intensidade do laser (0,98, 1,12, 1,28, 1,47 e $1,69 \text{ GWcm}^{-2}$).

5.4.3

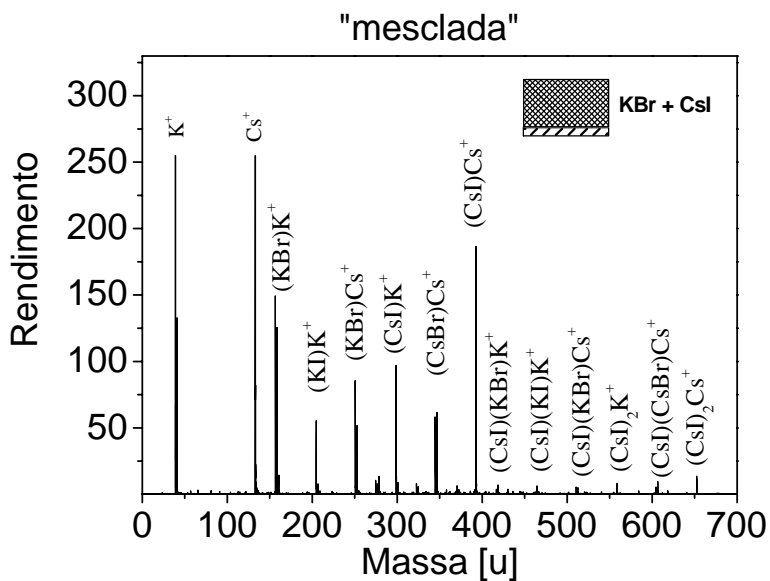
Hipótese da recombinação de íons no plasma como mecanismo de formação de aglomerados

Uma interpretação possível da dependência exponencial das abundâncias dos aglomerados de haletos alcalinos (seção 5.4.1 e 5.4.2) é proposta a seguir. Considerando as altas temperaturas observadas no plasma por dessorção laser [32, 46], o primeiro estágio do plasma é principalmente formado por espécies atômicas neutras ou ionizadas: X, Y, X⁺ e Y⁻. A temperatura do gás diminui durante a expansão, o que permite a recombinação das espécies, ou seja, a formação de aglomerados por condensação: XY, (XY)_n, (XY)_nX⁺ e (XY)_nY⁻.

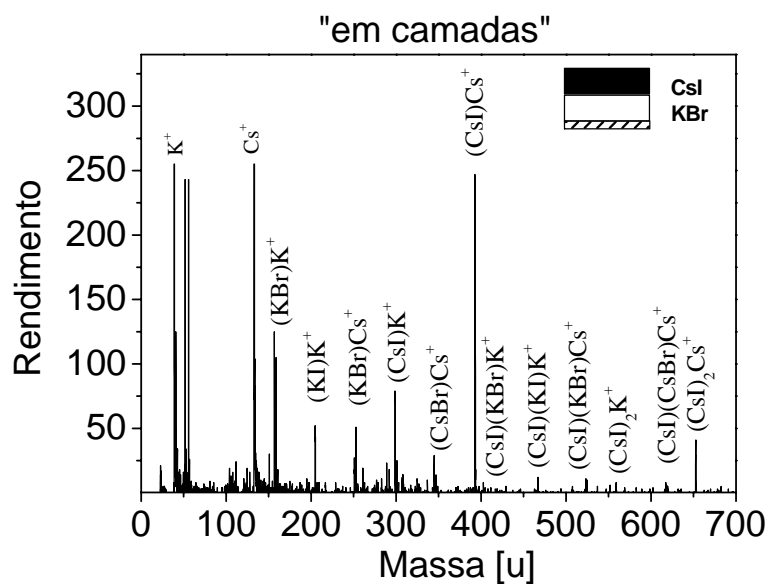
A hipótese da recombinação de espécies atômicas durante a expansão da nuvem de alta densidade e altamente ionizada, que leva à formação de aglomerados, pode ser confirmada pela comparação entre os espectros de massa dos alvos de CsI e KBr “mesclados” e “em camadas”.

Na Figura 5.4 são mostrados os espectros de massa de uma amostra mesclada (KBr + CsI) e de uma amostra em camada (CsI/KBr). O espectro de massa da amostra mesclada representa a média de 10 pulsos de radiação laser de intensidade $I = 0,3 \text{ GW cm}^{-2}$. O espectro de massa da amostra em camadas foi adquirido com um único disparo do laser de intensidade $I = 4,5 \text{ GW cm}^{-2}$, para garantir que cada medida correspondesse a uma região virgem do alvo. Com tal intensidade, uma pequena cratera foi produzida, pois todo o sal foi sublimado de uma só vez.

As duas experiências mostram compostos dessorvidos com a mesma combinação em espécies iônicas de três átomos, confirmando a hipótese da recombinação de espécies atômicas dentro do plasma, com a formação de aglomerados.



a)



b)

Figura 5.4. Espectros de massa de uma amostra a) mesclada (KBr + CsI) e b) em camadas (CsI/KBr).

No detalhe, as características de deposição das amostras.

5.4.4

Efeito das estruturas dos aglomerados nos rendimentos de desorção

Nas seções anteriores, foi mostrado que o rendimento de desorção dos aglomerados iônicos decresce exponencialmente em função de sua massa (ou do número

de constituintes). Na Figura 5.5 é mostrada a dependência da energia interna total dos aglomerados positivos e negativos de CsI e RbI em função de sua massa (no nível DFT/B3LYP/LACV3P, incluindo a correção de ponto zero). Como foi discutido na seção 4.4.1 e observado na Figura 5.5 para o caso específico dos haletos alcalinos, a energia interna total decresce linearmente à medida que o número de átomos no aglomerado aumenta:

$$\overline{E}_n = E_o + a n \tag{5.3}$$

a interpretação de E_o e de a é dada generalizando-se a expressão (4.20) para uma série heterogênea $(XY)_n Z^\pm$: $E_o = [E(Z^\pm)]$ e $a = [E(XY) + Q_m]$.

Os valores dos coeficientes a e E_o são apresentados na Tabela 5.3. As inclinações são idênticas para os agregados positivos e negativos, pois correspondem à mesma variação de energia, devido ao acréscimo do monômero (XY) . O parâmetro E_o corresponde à energia total do cátion ou ânion, respectivamente.

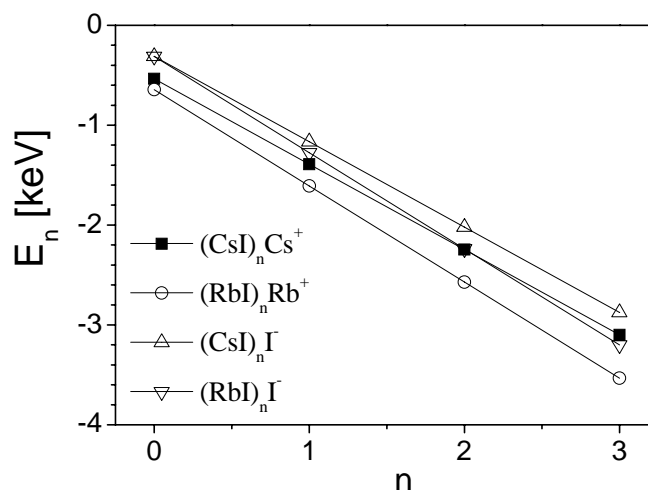


Figura 5.5. Energia total dos aglomerados de CsI e RbI em função do número de monômeros n. Os valores de energia foram calculados por DFT/B3LYP/LACV3P. Notar a dependência linear de E_n .

Série	E_o [eV]			a [eV]*		
	Cs ⁺	Rb ⁺	I ⁻	Cs ⁺	Rb ⁺	I ⁻
(CsI) _n	-536,94		-312,18	-854,6		-854,6
(RbI) _n		-645,08	-312,18		-963,1	-963,1

* O erro dos valores de a é de $\pm 0,1$ eV

Tabela 5.3. Coeficientes a e E_o relativos à expressão (5.3).

As estruturas correspondentes às energias totais mínimas para cada membro das séries de aglomerados de CsI e RbI (íons positivos e negativos) são mostradas na Figura 5.6. Os aglomerados iônicos de carga positiva e negativa possuem a mesma estrutura para $n = 1, 2$ e 3 , provavelmente devido a natureza iônica das ligações. Os valores dos ângulos são iguais para os aglomerados de CsI e RbI e as distâncias interatômicas são ligeiramente superiores no caso de CsI (Tabela 5.4).

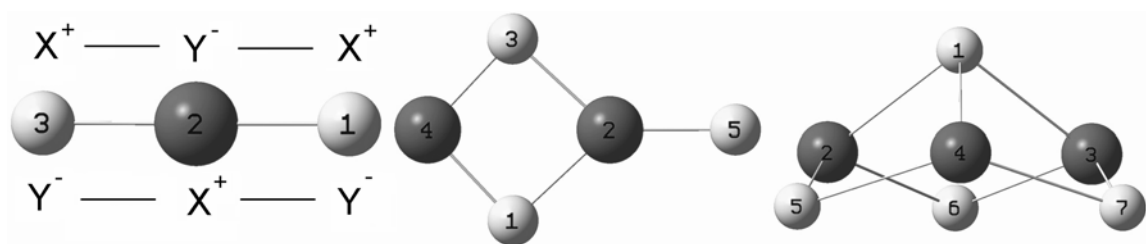


Figura 5.6. Estruturas otimizadas dos aglomerados positivos e negativos de $(XY)_nX^+$ e $(YX)_nY^-$ (onde $X = Cs$ ou Rb e $Y = I$).

XY	$(XY)_1X$ ou $(XY)_1Y$	$(XY)_2X$ ou $(XY)_2Y$	$(XY)_3X$ ou $(XY)_3Y$
	$A_{123} = 180^\circ$	$A_{123} = 83^\circ$ $A_{143} = 94^\circ$ $A_{125} = 137^\circ$	$A_{214} = A_{413} = A_{312} = 86^\circ$ $A_{517} = A_{716} = A_{615} = 80^\circ$ $A_{215} = 45^\circ$ $DA_{1243} = -57^\circ$ $DA_{1567} = -61^\circ$
CsI	$d_{12} = d_{23} = 3,7$	$d_{12} = d_{23} = 4,0$ $d_{34} = d_{14} = 3,7$ $d_{25} = 3,8$	$d_{12} = d_{13} = d_{14} = 3,9$ $d_{15} = d_{16} = d_{17} = 5,4$
RbI	$d_{12} = d_{23} = 3,5$	$d_{12} = d_{23} = 3,8$ $d_{34} = d_{14} = 3,5$ $d_{25} = 3,6$	$d_{12} = d_{13} = d_{14} = 3,7$ $d_{15} = d_{16} = d_{17} = 5,1$

Tabela 5.4. Distâncias interatômicas (em Å) e ângulos (em graus) das formas geométricas otimizadas segundo a numeração dos íons definida na Figura 5.6. DA é o ângulo diedro.

Para todas as séries $(XY)_nX^+$ e $(YX)_nY^-$ aqui estudadas, observou-se que seus rendimentos decrescem exponencialmente com o número de monômeros, n , (equações 5.1 e 5.2). Como a energia total dos aglomerados diminui linearmente com n (equação 5.3), o rendimento experimental de cada aglomerado pode ser reescrito como:

$$Y_n = Y_o(I) \exp\left(-k \frac{\overline{E}_n - E_o}{a}\right) = Y_o(I) \exp\left(\frac{kE_o}{a}\right) \exp\left(-\frac{k\overline{E}_n}{a}\right) \quad (5.4)$$

ou seja,

$$Y_n = C(I) \exp(-\beta^* \overline{E}_n) \quad (5.5)$$

Nestas expressões, Y_n e \overline{E}_n representam a abundância (rendimento de dessorção laser) e a energia total (negativa) do aglomerado n , $C(I)$ é um fator proporcional à intensidade do laser e função do tipo de composto. O parâmetro $\beta^* = k/a = 1/k_B T^*$ pode ser escrito de modo a explicitar uma temperatura efetiva T^* , característica do processo de recombinação (k_B é a constante de Boltzmann). Esta expressão toma a forma de uma distribuição canônica, que sugere a existência de uma evolução do gás em quase-equilíbrio.

Tal evolução em quase-equilíbrio se deve a uma velocidade de recombinação maior do que a velocidade de expansão do gás. Note que esta temperatura efetiva é negativa (diferente da temperatura do gás), característica de sistemas com inversão de população (os níveis mais energéticos são os mais populados).

As abundâncias das espécies dependem da intensidade da radiação laser e mudam durante a expansão do gás, até que o regime de expansão livre comece e a recombinação não seja mais possível. A temperatura efetiva observada experimentalmente corresponde ao estado do sistema quando começa a expansão livre. Como foi dito anteriormente, as abundâncias relativas não dependem da intensidade do laser (seção 5.4.2) e, conseqüentemente, a temperatura efetiva também não dependerá dela.

Os valores de β^* , característicos do processo de recombinação, podem ser calculados a partir da razão das abundâncias de dois membros quaisquer das séries dos aglomerados. Na Tabela 5.5 são mostrados os valores do parâmetro β^* e T^* .

Série	$-1/\beta^*$ [eV]			$-T^*$ [mK]		
	Cs⁺	Rb⁺	I⁻	Cs⁺	Rb⁺	I⁻
(CsI) _n	358±39	-	457±20	31±3	-	37±2
(RbI) _n	-	382±43	569±97	-	33±3	49±8

Tabela 5.5. Valores dos parâmetros característicos do processo de recombinação ($1/\beta^*$ e T^*).

Para as duas espécies analisadas, CsI e RbI, os valores de T^* são maiores para os íons positivos do que para os íons negativos. Este comportamento pode estar relacionado com o movimento dos elétrons durante o processo de recombinação, já que quando os íons positivos são analisados, o campo elétrico aplicado gera sobre os elétrons uma força

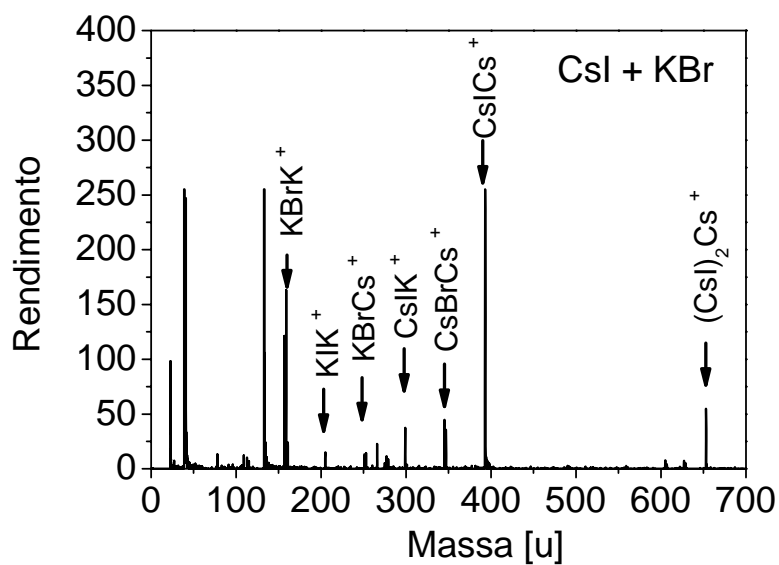
dirigida para a superfície do alvo, provocando mais colisões e ionizações. Quando os íons negativos são analisados, os elétrons são rapidamente retirados do plasma, reduzindo desta forma o número de colisões íons-elétrons, sugerindo que a recombinação seja menos provável do que no caso dos íons positivos. Devido à blindagem ao campo elétrico externo pelo plasma, este efeito ocorre apenas na periferia da pluma e predomina durante a expansão da nuvem altamente densa e ionizada.

5.4.5

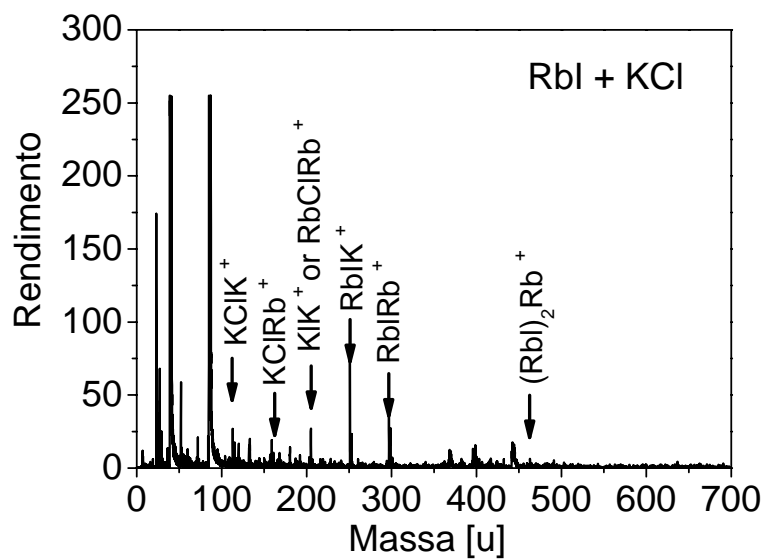
Dessorção por laser de misturas de haletos alcalinos

Nesta seção, a hipótese da recombinação de espécies durante a expansão da nuvem altamente densa e ionizada (plasma) que conduz à formação de aglomerados é analisada através da dessorção iônica de alvos de haletos alcalinos mesclados. A motivação básica é a seguinte: se o processo de dessorção laser produz um gás homogêneo, denso e altamente ionizado, formado por espécies atômicas, o mesmo espectro de massa deverá ser obtido para alvos com a mesma composição química, sempre que a estequiometria total seja a mesma. A medida dos rendimentos de emissão iônica de vários alvos (descritos na seção 5.4.1) poderá revelar se o plasma formado é ou não homogêneo.

Nas Figuras 5.7 a) e b) são exibidos os espectros de massa dos íons positivos dessorvidos dos alvos mesclados de CsI + KBr e RbI + KCl, respectivamente. Para as intensidades de radiação laser utilizadas, os pulsos elétricos gerados pelo detector de íons (que deveriam ser proporcionais às abundâncias dos cátions atômicos Cs⁺, K⁺ e Rb⁺) são enormes e saturam o sistema de aquisição de dados a 250 u.a. Várias espécies híbridas são observadas, correspondentes aos aglomerados produzidos no processo de recombinação entre os dois cátions e os dois ânions de cada espécie original XY.



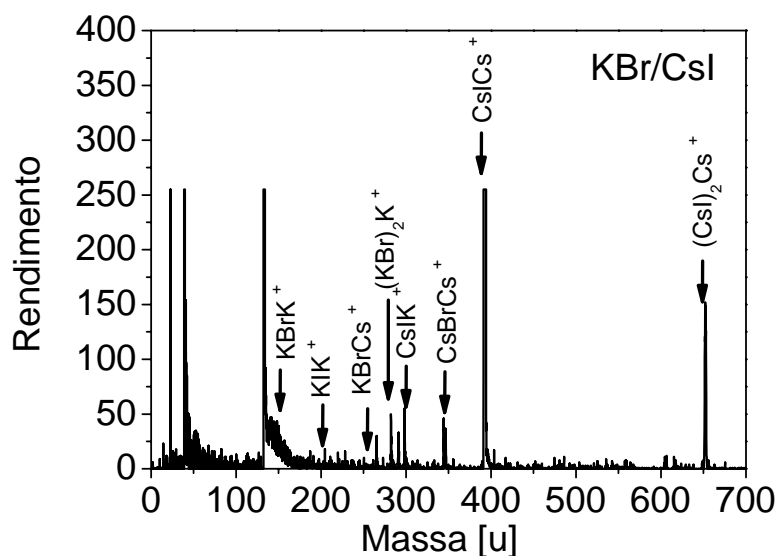
a)



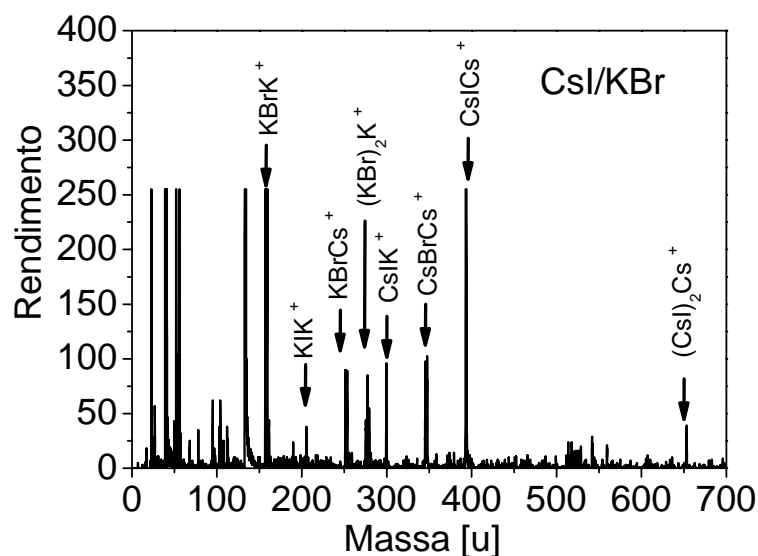
b)

Figura 5.7. Espectros de massa de íons positivos dos alvos mesclados a) CsI + KBr e b) RbI + KCl.

Os valores dos rendimentos iônicos são relativos e saturam-se em 250 u.a.



a)

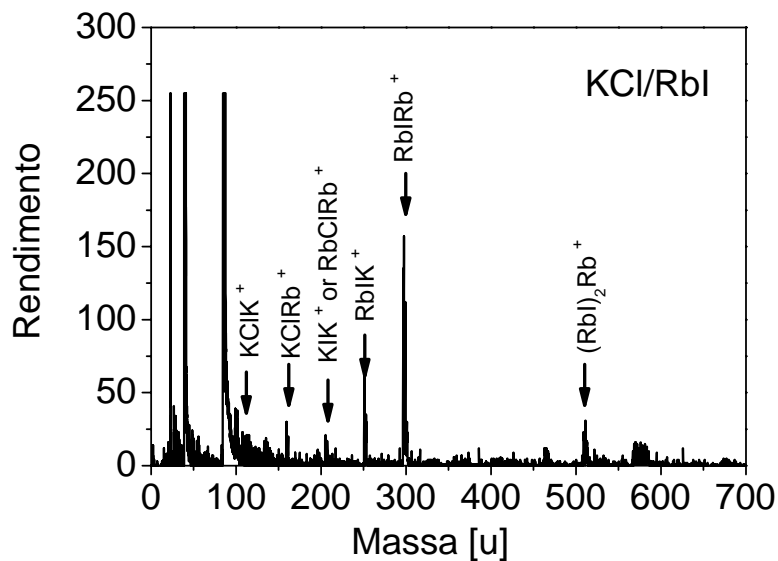


b)

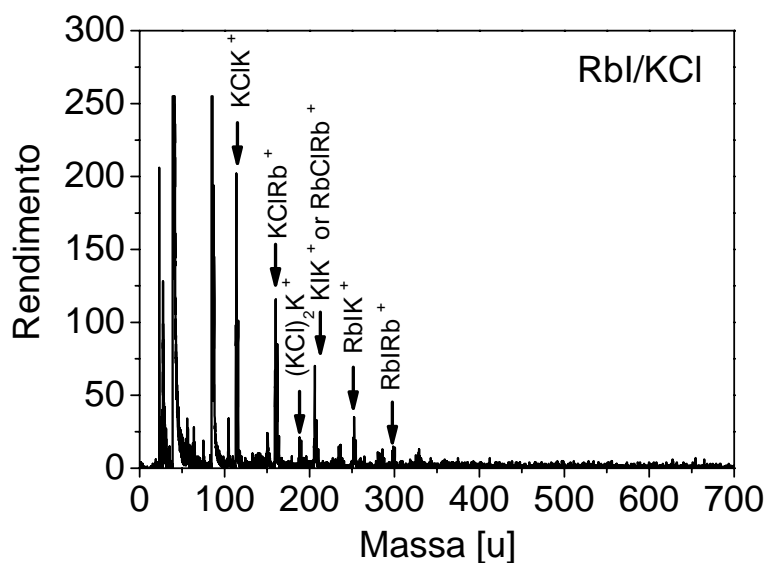
Figura 5.8. Espectros de massa de íons positivos dos alvos em camadas a) KBr/CsI e b) CsI/KBr.

Os valores dos rendimentos iônicos são relativos e saturam-se em 250 u.a.

Nas Figuras 5.8 e 5.9 são mostrados os quatro espectros de massa de íons positivos para as amostras em camadas de KBr-CsI e KCl-RbI ($I = 4,61$ e $6,4 \text{ GWcm}^{-2}$). Em ambas as figuras: a) representa o caso onde o material que menos absorve UV foi depositado sobre o que mais absorve e b) representa a geometria inversa de a), isto é, as camadas foram depositadas na ordem inversa.



a)



b)

Figura 5.9. Espectros de massa de íons positivos dos alvos em camadas a) KCl/RbI e b) RbI/KCl.

Os valores dos rendimentos iônicos são relativos e saturam-se em 250 u.a.

Os rendimentos de dessorção de todas as espécies iônicas (positivas e negativas), emitidas das amostras mescladas e em camadas, estão reunidos nas Tabela 5.6 – 5.8. Os rendimentos de dessorção foram calculados considerando somente o isótopo mais leve de cada elemento. Como os rendimentos dos aglomerados de haletos alcalinos decrescem

exponencialmente (seção 5.4.1), uma forma simples de caracterizar os aglomerados é através do valor do rendimento do primeiro membro, Y_1 , de cada uma das séries e o parâmetro k da exponencial. Os rendimentos dos cátions / ânions atômicos são relativamente altos e diferem bastante segundo as características do alvo; eles não foram discutidos uma vez que, como mencionado, seriam necessárias intensidades de radiação laser menores do que as usadas (para evitar a saturação do sinal do detector de íons), com a conseqüente redução do sinal dos aglomerados maiores (de interesse no estudo). Na Tabela 5.6 são apresentados os rendimentos iônicos normalizados de quatro das seis possíveis combinações de três átomos (normalizados com relação à soma de todos os seis possíveis).

a)	Y ₁ Normalizado(%)		Distribuição dos rendimentos			Alvo
	CsI	KBr	cluster	k _m (x 10 ⁻³)	k	
Cs	71.1	1.6	(CsI) _n Cs ⁺	9	2.3	mesclado
K	5.2	14.7	(KBr) _n K ⁺	23	2.7	
Cs	78.2	0.8	(CsI) _n Cs ⁺	5	1.3	KBr/CsI
K	5.7	6.9	(KBr) _n K ⁺	35	4.1	
Cs	11.5	18.0	(CsI) _n Cs ⁺	9	2.3	CsI/KBr
K	6.9	47.0	(KBr) _n K ⁺	16	1.9	
b)	RbI	KCl				
Rb	18.1	11.1	(RbI) _n Rb ⁺	16	3.4	mesclado
K	30.2	18.9	(KCl) _n K ⁺	20	1.5	
Rb	57.3	6.8	(RbI) _n Rb ⁺	10	2.1	KCl/RbI
K	21.9	7.3	(KCl) _n K ⁺	26	1.9	
Rb	2.5	28.4	(RbI) _n Rb ⁺	10	2.1	RbI/KCl
K	3.9	57.8	(KCl) _n K ⁺	23	1.8	
Rb	1.0	3.6	(RbI) _n Rb ⁺	13	2.8	2*RbI/KCl
K	14.6	31.0	(KCl) _n K ⁺	26	1.9	

Tabela 5.6. Na esquerda: a) rendimentos de dessorção do primeiro membro ($n = 1$) de cada uma das séries $(CsI)_n Cs^+$ e $(KBr)_n K^+$, para os três tipos de alvos: CsI + KBr mesclados; KBr/CsI e CsI/KBr em camadas; b) idem para os sais RbI e KCl; nestes casos, existem duas espessuras da camada de RbI para a combinação RbI/KCl. Para cada amostra, o rendimento global foi normalizado a 100% (ou seja, a soma dos seis rendimentos equivale ao 100%); notar que os valores mais altos estão em negrito e encontram-se nas diagonais de cada matriz correspondente às espécies pré-formadas. Na direita: valores do parâmetro k da exponencial para as séries de aglomerados observadas; os erros típicos destes valores são $\pm 0,002$ a $0,003$.

Para as amostras em camadas, a observação de picos correspondentes às massas de espécies novas é claramente um indício do processo de recombinação no plasma. Por outro lado, a observação de picos devidos às massas dos sais originais não necessariamente caracteriza as espécies pré-formadas. Dissociações completas, seguidas por recombinações (ou condensações) nos compostos originais, podem ocorrer e levam ao mesmo efeito. A análise das amostras puras é útil como referência.

Em relação à combinação CsI-KBr, pode-se observar na Tabela 5.6.a :

- a) No alvo mesclado, os aglomerados $(\text{CsI})\text{Cs}^+$ e $(\text{KBr})\text{K}^+$ apresentam rendimentos maiores do que os de $(\text{CsI})\text{K}^+$ e $(\text{KBr})\text{Cs}^+$. Por sua vez, os rendimentos de $(\text{CsI})\text{Cs}^+$ são maiores do que os de $(\text{KBr})\text{K}^+$.
- b) No alvo em camadas KBr/CsI, o rendimento dos aglomerados pré-formados da camada inferior $(\text{CsI})\text{Cs}^+$ é uma ordem de grandeza maior do que o dos pré-formados $(\text{KBr})\text{K}^+$ e os das novas espécies $(\text{CsI})\text{K}^+$ e $(\text{KBr})\text{Cs}^+$.
- c) No alvo em camadas CsI/KBr, novamente, o rendimento dos aglomerados pré-formados da camada inferior é o superior.

Portanto, para as amostras mescladas, uma hipótese possível é que os sais não tenham sido completamente dissolvidos na água (os novos materiais policristalinos seriam compostos de pequenos clusters pré-formados) ou a recombinação no plasma produz preferencialmente espécies simétricas XYX em vez de assimétricas XYX' . Cabe destacar que os rendimentos maiores foram observados para $(\text{CsI})\text{Cs}^+$, o sal que mais absorve a radiação laser UV e portanto produz a maior dessorção do alvo. Além disso, o céσιο tem o menor potencial de ionização (3,89 eV) comparado ao do rubídio (4,18 eV) e do potássio (4,34 eV) [108].

Para os alvos em camadas, ficou claro que as espécies das camadas inferiores produzem o maior número de aglomerados iônicos. Esta pode ser uma evidência experimental de que estes aglomerados são pré-formados, sendo resíduos “frios” do sólido. Os rendimentos dos íons provenientes das camadas superiores são inferiores aos das espécies criadas por recombinação, o que pode ser uma indicação de que estes aglomerados foram formados pelo processo de recombinação no plasma. Ambos resultados mostram a existência de um forte gradiente de temperatura no interior do sólido: a superfície do material é completamente atomizada, homogeneizada e parcialmente recombinada, enquanto que o material das camadas inferiores pode ser ejetado “frio”, conservando a estrutura original.

Estas considerações foram confirmadas com um segundo grupo de haletos alcalinos, RbI-KCl, cujos resultados experimentais são mostrados na Tabela 5.6.b. Para o caso dos alvos mesclados, provavelmente porque nesta medida a dissociação em água foi mais eficiente, os rendimentos das quatro combinações estão mais equilibrados. No caso dos alvos em camadas, os resultados confirmam as previsões anteriores: as espécies pré-formadas das camadas inferiores são as mais abundantes. Em relação ao alvo $2^*RbI/KCl$, o efeito do gradiente de temperatura torna a recombinação em espécies novas o processo predominante, corresponde a quase 50% dos íons emitidos (ver rendimento de $m = 205$, mostrado na Tabela 5.8). De novo, para a camada dupla de RbI, ocorre uma mistura incompleta no plasma, uma vez que as espécies da camada inferior são uma ordem de grandeza mais abundantes do que as da camada superior.

O aumento do rendimento das espécies pré-formadas pode ser observado também pela análise do parâmetro k da exponencial. Os valores de k das espécies pré-formadas (Tabela 5.6, última coluna) das camadas inferiores são menores do que os das camadas superiores, indicando que a produção de aglomerados maiores (ou preservação) é mais eficiente. Um método equivalente para realizar a mesma análise pode ser a inspeção dos rendimentos dos aglomerados constituídos por cinco átomos ($n = 2$). Os dados resumidos nas Tabelas 5.6 e 5.7 mostram que os rendimentos dos aglomerados com $n = 2$ seguem a mesma tendência dos com de $n = 1$: as espécies das camadas inferiores apresentam os rendimentos maiores.

Partindo de dois pares de haletos alcalinos, todas as possíveis combinações em aglomerados iônicos foram observadas experimentalmente (Tabelas 5.7 e 5.8). Apesar da diminuição dos rendimentos com o aumento do tamanho dos aglomerados (n), o processo de recombinação também é observado em aglomerados grandes. No caso do primeiro grupo de alvos em camadas, CsI-KBr, a formação das séries $(KI)_nK^+$ e $(CsBr)_nCs^+$ ilustra o processo de recombinação. Estas duas últimas séries, $(KI)_nK^+$ e $(CsBr)_nCs^+$, não apresentam nenhuma influência dos haletos alcalinos pré-formados CsI e KBr. Esta hipótese é corroborada no segundo caso de haletos alcalinos em camadas, KCl-RbI, na observação das séries $(KI)_nK^+$ e $(RbCl)_nRb^+$ (Tabela 5.8).

Aglomerados detectados			Massa do Aglomerado [u]	Rendimento		
Pré-formados XY	Novos X'Y'	X ⁺ / Y ⁻		mesclados	em camadas	
					KBr/CsI	CsI/KBr
KBr	-	K⁺ / Br⁻	157 / 197	265 / 10	182 / 10	(2808) / (2228)
		Cs ⁺ / I ⁻	251 / 245	29 / 10	22 / 29	1078 / 792
CsI	-	K ⁺ / Br ⁻	299 / 339	94 / 6	149 / 134	416 / 87
		Cs⁺ / I⁻	393 / 387	1280 / 180	(2040) / (2295)	690 / 161
-	KI	K ⁺ / I ⁻	205 / 293	31 / 21	40 / 779	592 / 649
	CsBr	Cs ⁺ / Br ⁻	345 / 291	100 / 2	173 / 2	384 / 94
(KBr)₂	-	K⁺ / Br⁻	275 / 315	11 / 2	3 / 1	422 / 98
		Cs ⁺ / I ⁻	369 / 363	3 / 0	0 / 0	63 / 57
(CsI)₂	-	K ⁺ / Br ⁻	559 / 599	6 / 6	39 / 20	52 / 14
		Cs⁺ / I⁻	653 / 647	122 / 9	581 / 541	81 / 12
KBr	KI	K ⁺ / I ⁻	323 / 411	6 / 0	1 / 2	81 / 19
	CsBr	Cs ⁺ / Br ⁻	463 / 409	2 / 0	0 / 7	48 / 2
CsI	KI	K ⁺ / I ⁻	465 / 553	1 / 1	0 / 44	52 / 21
	CsBr	Cs ⁺ / Br ⁻	605 / 551	12 / 2	30 / 11	43 / 0
(KBr)(CsI)	-	K ⁺ / Br ⁻	417 / 457	1 / 1	21 / 5	45 / 3
		Cs ⁺ / I ⁻	511 / 505	3 / 0	4 / 5	59 / 4
-	(KI) ₂	K ⁺ / Br ⁻	371 / 411	2 / 0	2 / 2	174 / 19
	(CsBr) ₂	Cs ⁺ / I ⁻	557 / 551	3 / 1	3 / 11	24 / 0

Tabela 5.7. Rendimentos de dessorção dos aglomerados iônicos (XY)(X'Y')X⁺ e (XY)(X'Y')Y⁻ emitidos do alvo mesclado CsI + KBr e dos alvos em camadas KBr-CsI. Nas colunas do centro e nas da direita são dadas as massas e as abundâncias dos íons positivos / negativos. Os valores entre parêntesis correspondem a sinais saturados do detector, os valores verdadeiros devem ser maiores.

Aglomerados detectados			Massa do Aglomerado [u]	Rendimento			
Pré-formados XY	Novos X'Y'	X ⁺ /Y ⁻		mesclados	em camadas		
					KCl/RbI	RbI/KCl	2*RbI/KCl
KCl	-	K ⁺ /Cl ⁻	113 / 109	112 / 17	141 / 539	659 / 335	398 / 186
		Rb ⁺ /I ⁻	159 / 201	66 / 16	132 / 11	324 / 21	46 / 36
RbI	-	K ⁺ /Cl ⁻	251 / 247	179 / 6	424 / 8	45 / 13	187 / 13
		Rb ⁺ /I ⁻	297 / 339	107 / 34	1107 / 1823	29 / 67	14 / 400
-	KI	K ⁺ /I ⁻	205 / 293	127* / 30	127* / 775	83* / 19	635* / 1366
	RbCl	Rb ⁺ /Cl ⁻	205 / 155	127* / 3	127* / 30	83* / 22	635* / 300
(KCl)₂	-	K ⁺ /Cl ⁻	187 / 183	25 / 2	17 / 51	27 / 43	81 / 6
		Rb ⁺ /I ⁻	233 / 275	18 / 1	14 / 5	23 / 8	13 / 3
(RbI)₂	-	K ⁺ /Cl ⁻	463 / 459	16 / 3	63 / 10	0 / 1	13 / 345
		Rb ⁺ /I ⁻	509 / 551	4 / 0	121 / 72	3 / 0	1 / 1
KCl	KI	K ⁺ /Cl ⁻	279 / 229	12 / 1	10 / 43	8 / 38	16 / 5
	RbCl	Rb ⁺ /I ⁻	279 / 367	12 / 2*	10 / 2*	8 / 6*	16 / 0*
RbI	KI	K ⁺ /Cl ⁻	417 / 367	24 / 2*	13 / 2*	5 / 6*	19 / 0*
	RbCl	Rb ⁺ /I ⁻	417 / 505	24 / 1	13 / 52	5 / 2	19 / 51
(KCl)(RbI)	-	K ⁺ /Cl ⁻	325 / 321	76 / 0	9 / 9	20 / 9	4 / 5
		Rb ⁺ /I ⁻	371 / 413	31* / 1	5* / 1	9* / 0	44* / 3
-	(KI) ₂	K ⁺ /Cl ⁻	371 / 367	31* / 2	5* / 2*	9* / 6	44* / 0
	(RbCl) ₂	Rb ⁺ /I ⁻	325 / 367	8 / 2*	9 / 2*	20 / 6*	0 / 0*

*massas coincidentes de espécies diferentes

Tabela 5.8. Rendimentos de desorção dos aglomerados iônicos (XY)(X'Y')X⁺ e (XY)(X'Y')Y⁻ emitidos do alvo mesclado RbI + KCl e dos alvos em camadas KCl-RbI. Note que as duas colunas para os alvos de RbI sobre KCl correspondem a duas espessuras da camada de RbI

5.5

Conclusões

Os rendimentos de desorção laser dos haletos alcalinos (CsI, RbI, KI, KBr e KCl) se caracterizam pelo seu decrescimento exponencial em função do número de monômeros: $Y(I, n) = Y_o'(I) \exp(-k n)$. Este resultado sugere que a formação de aglomerados iônicos é um processo universal tanto para os aglomerados positivos como

para os negativos: a distribuição exponencial com o parâmetro universal $k \sim 2$ é uma boa descrição do fenômeno da desorção laser.

No estudo da variação dos rendimentos de desorção em função da intensidade do laser, realizado para policristais de CsI por terem o maior poder de absorção entre os estudados, observou-se que os rendimentos dos aglomerados iônicos aumentam exponencialmente em função da intensidade do laser. O rendimento de desorção pode então ser descrito pela função: $Y(I, m) = C \exp(pI) \exp(-k n)$, onde C é uma constante de normalização, $k = 2,1 \pm 0,2$ e $p \sim 5 \text{ GW}^{-1} \text{ cm}^2$.

A análise teórica mostrou a existência de estruturas geométricas similares de energia mínima, ao nível DFT/B3LYP/LACV3P, para os íons positivos e negativos dos três primeiros aglomerados iônicos de CsI e RbI. A dependência linear da energia total com o número dos monômeros n permitiu escrever as abundâncias experimentais em função da energia total dos monômeros: $Y_n \sim \exp(-k n) \sim \exp(-\beta^* \overline{E}_n)$. Esta equação sugere a evolução do plasma em quase-equilíbrio e a formação de aglomerados através da recombinação das espécies desorvidas. O processo de recombinação é descrito por uma temperatura específica ($T^* = 1 / k_B \beta^*$), característica para cada espécie. Os valores de T^* são maiores para os íons positivos do que para os íons negativos, e a diferença pode estar relacionada com o movimento dos elétrons durante o processo de desorção [49, 122].

O estudo da desorção em função da composição do alvo, utilizando várias combinações de sais e formas de preparação (mesclados e em camadas), permitiu a validação da hipótese de recombinação de espécies, assim como o estudo das espécies pré-formadas [122].

Partindo de dois pares de haletos alcalinos, mesclados ou em camadas, todas as possíveis combinações em aglomerados iônicos foram observadas experimentalmente. Apesar da diminuição dos rendimentos com o aumento do número de monômeros, o processo de recombinação também é observado em aglomerados grandes. Os resultados mostram a existência de um forte gradiente de temperatura no interior do sólido: a superfície do material é completamente atomizada, homogeneizada e parcialmente recombinada, enquanto que o material das camadas inferiores pode ser ejetado “frio”, conservando a estrutura original. O aumento do rendimento das espécies pré-formadas também foi observado através do parâmetro k da exponencial. Os valores de k das espécies pré-formadas das camadas inferiores são menores do que os das camadas superiores, indicando que a produção (ou a preservação) de aglomerados maiores é mais

eficiente. Desta forma, a desorção laser pode ser caracterizada por dois processos fundamentais concomitantes: i) a atomização e posterior recombinação dos constituintes do alvo formando aglomerados e ii) a emissão de aglomerados pré-formados do material [123].