

# 1

## Introdução

A interação íon-sólido vem sendo estudada desde o início do século passado, a partir da descoberta do núcleo atômico por Rutherford em 1911. Uma das conseqüências da interação íon-sólido é a dessorção de átomos, moléculas ou agregados, tanto neutros quanto carregados, positiva ou negativamente. Este fenômeno é chamado de dessorção induzida. Este fenômeno, quando causado por impacto de feixes energéticos de íons ou de partículas neutras, é comumente denominado de sputtering (erosão), mas quando ocorre sob o efeito da temperatura ou de baixa pressão da fase gasosa, é chamado de sublimação.

A variável que descreve a transferência de energia do projétil para o sólido é denominada poder de freamento ou taxa de perda de energia. Tal processo, dependendo da energia do projétil, pode ter duas origens: interação eletrônica ou interação nuclear, cujos respectivos domínios ocorrem para altas e baixas energias do projétil. Empregando uma fonte de califórnio ( $^{252}\text{Cf}$ ) para gerar os projéteis ionizantes e a técnica de tempo de voo (time-of-flight - TOF) para a análise dos íons secundários dessorvidos no impacto, foi desenvolvida a espectrometria de massa por dessorção de plasma (Plasma Desorption Mass Spectrometry – PDMS). Esta técnica, devido aos fragmentos de fissão (FF) energéticos e multicarregados, se enquadra dentro do regime de interação eletrônica.

Existem inúmeras ocorrências da dessorção iônica em diferentes áreas. Em Astrofísica, por exemplo, este fenômeno é um dos responsáveis pela erosão de gases condensados (isto é, gelo) por íons rápidos [1-3] e seu estudo busca explicar a formação de atmosferas de planetas e de luas ou de caudas nos cometas; em Ciência dos Materiais, é usado no crescimento de filmes em escala industrial [4]; em Química e Bioquímica, a dessorção iônica é utilizada para análises de substâncias não voláteis, polímeros, peptídeos, proteínas, etc. por espectrometria de massa de amostras sólidas.

## 1.1

### Motivação

O estudo das emissões de íons revela propriedades intrínsecas da amostra estudada, do mecanismo de transferência de energia e da transferência de momento do projétil à amostra e dos processos de relaxação desta. O estudo da dinâmica da emissão dos íons estáveis é apropriado para obter informação direta sobre o mecanismo de interação do projétil com a amostra [5]. É possível também estudar, por meio de emissão de íons secundários, o processo de formação de novas espécies nessa interação [6].

Foi utilizada a amônia ( $\text{NH}_3$ ) como amostra devido ao fato de que é um composto relativamente simples de grande importância: por sua semelhança com a água (no sentido em que são moléculas que contêm átomos de hidrogênio na sua estrutura e quando formam agregados, as moléculas estão unidas por meio de pontes de hidrogênio) e pelo atual interesse em determinar a formação de compostos orgânicos nas superfícies de grãos de poeira interestelar. A molécula tetra-atômica  $\text{NH}_3$  tem comprimento de ligação N-H de 1,02 Å e ângulo de 107,8° entre as direções das ligações H-N-H. O átomo de nitrogênio na molécula tem um par isolado de elétrons, razão pela qual a amônia age como um receptor de prótons. A energia de ionização da amônia é de 10,0 eV. Nas condições de temperatura e pressão do meio ambiente, a amônia é um gás; já nas condições interestelares, onde as temperaturas são da ordem de dezenas de Kelvin e pressões da ordem ou inferior a  $10^{-6}$  mbar, a amônia sólida apresenta três fases: amorfa (~ 20 K), metaestável (~ 70 K) e cristalina (~ 100 K).

## 1.2

### Objetivos

Um aspecto relevante deste trabalho é o desenvolvimento de procedimentos de análise por espectrometria de massa por tempo de voo para o estudo das características da emissão dos íons desorvidos de amostras condensadas, especificamente da amônia. Além de realizar a tarefa precípua da

determinação de massa dos íons emitidos, dois objetivos específicos foram buscados.

O primeiro foi o de determinar os rendimentos totais de dessorção dos agregados iônicos e propor uma dinâmica de dessorção a partir dos rendimentos em função do número de agregados. Isto implica em procurar um modelo capaz de descrever quantitativamente o mecanismo de dessorção e a formação de agregados. O segundo objetivo foi o de determinar, por meio de cálculos teóricos, as estruturas mais estáveis encontradas experimentalmente, ou seja, prever as conformações mais prováveis, coerentes com as massas dos agregados encontradas nos espectros.

No capítulo 2 é apresentada uma breve revisão das propriedades da amônia e da teoria de agregados, com especial atenção aos agregados moleculares - mais especificamente aos agregados da amônia.

No capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos experimentalmente tendo como amostra o gelo da amônia pura. Detalha-se a montagem experimental e a geometria de emissão de íons secundários com relação à superfície da amostra e à trajetória do projétil. É apresentado também um modelo de dessorção para os rendimentos de dessorção.

No capítulo 4 é analisada a dessorção induzida de uma mistura de amônia com monóxido de carbono pelo bombardeio de FF do  $^{252}\text{Cf}$  (íons de 65 MeV). A tarefa mais importante neste capítulo é a procura por íons moleculares híbridos. São apresentados espectros e rendimentos de íons moleculares híbridos, e também os dos gelos puros de CO e de  $\text{NH}_3$ . É também analisada a presença de grupos de hidrocarbonetos presentes no espectro da mistura.

No capítulo 5 são apresentados os resultados dos cálculos teóricos realizados referentes à estabilidade dos agregados de amônia. São apresentadas as estruturas mais estáveis dos agregados mais abundantes, determinadas por meio da minimização em energia. Os resultados são comparados com as abundâncias relativas experimentais dos agregados iônicos.

No capítulo 6 são apresentados os resultados obtidos com o modelo teórico de dessorção iônica induzida por elétrons (SEID: Secondary Electron Induced Desorption) desenvolvido no Laboratório do Acelerador Van de Graaff da PUC-Rio, assim como também as comparações respectivas com os dados experimentais obtidos para a amônia.

O capítulo 7 é dedicado às conclusões sobre o conjunto dos resultados decorrentes do presente trabalho e perspectivas futuras.