

## Referências Bibliográficas

- [1] W.L. Brown, W.M. Augustiniak, E. Brady, B. Cooper, L.J. Lanzerotti, A. Ramirez, B. Evatt, R.E. Johnson, Nucl. Instr. and Meth. 170: 321, 1980.
- [2] W.L. Brown, W.M. Augustiniak, L.J. Lanzerotti, R.E. Johnson, B. Evatt, Phys. Rev. Lett. 45(29):1632, 1980.
- [3] R.E. Johnson, Braz. J. Phys. 29(3): 444, 1999.
- [4] M. Ohring, The Materials Science Of Thin Films. Academic Press, 1992.
- [5] T. Jalowy, et. al. Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B. 193: 762, 2002.
- [6] G. Brinkmalm, Sputtering of fullerenes and bioorganic molecules. Uppsala, 1992. 44 p. Monografia (Doctoral Dissertation) – Faculty of Science, Uppsala University, Sweden.
- [7] A.C. Cheung, D.M. Rank, C.H. Townes, Phys. Rev. Lett. 21: 1701, 1968.
- [8] P.T.P. Ho, C.H. Townes, Ann. Rev. Astron. Astrophys. 21: 239. 1983.
- [9] <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/ammonia/index.html>.
- [10] C.E. Cleeton, N.H. Williams, Phys. Rev. 45: 234, 1934.
- [11] W.R. Peifer, M.T. Coolbaugh, J.F. Garvey, J. Chem. Phys. 91 (11): 6684, 1989.
- [12] R.E. Johnson, Energetic Charged Particles Interaction with Atmospheres and Surfaces, Springer-Verlag, Heidelberg, 1990.
- [13] R. D. Lorenz, J.I. Lunine, Icarus 122: 79, 1996.
- [14] D.E. Woon, Icarus 149: 277, 2001.
- [15] E. L. Gibb, D. C. B. Whittet, A. C. A. Boogert, A. G. G. M. Tielens, Astrophys. J. Supplement Series, 151:35–73, 2004.
- [16] J.H. Lacy, F. Baas, L.J. Allamandola, S.E. Persson, P.J. McGregor, C.J. Lonsdale, T.R. Geballe, C.E.P. van de Bult, Astrophys. J. 276: 533, 1984.
- [17] F.A. Fernandez-Lima, T. M. Cardozo, R. Martinez, C. R. Ponciano, E.F. da Silveira, M. A. Chaer Nascimento, J. Phys. Chem A, 11: 8302, 2007.
- [18] F.A. Fernandez-Lima, C.R. Ponciano, M.A. Chaer Nascimento, E.F. da Silveira, J. Phys. Chem. A, 110: 10018, 2006.
- [19] R. Martinez, L. S. Farenzena, P.Iza, C. R.Ponciano, M.G.P.Homem, A.Naves de Brito, E. F.Silveira, K.Wien, J. Mass Spectrometry, 42: 1333 , 2007.

- [20] R. Martinez, C.R. Ponciano, L.S. Farenzena, P. Iza, M.G.P. Homem, A. Naves de Brito, E. F. da Silveira, K. Wien, *Int. J. Mass Spectr.* 262 (3): 195, 2007.
- [21] D.P.P. Andrade, M.L.M. Rocco, H.M. Boechat-Roberty, P. Iza, R. Martinez, M.G.P.Homem, E. F. da Silveira, *J. Electron Spectros. Rel. Phen.* 155: 124, 2007.
- [22] C.R. Ponciano, R. Martinez, L.S. Farenzena, P. Iza, E.F. da Silveira, M.G.P. Homem, A. Naves de Brito, K.Wien, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 17: 1120, 2006.
- [23] R. Martinez, C.R. Ponciano, L.S. Farenzena, P. Iza, M.G.P. Homem, A. Naves de Brito, K. Wien, E.F. da Silveira, *Int. J. Mass Spectrom.* 253: 112, 2006.
- [24] L.S. Farenzena, R. Martinez, P. Iza, C.R. Ponciano, M.G.P. Homem, A. Naves de Brito, E.F. da Silveira, K. Wien, *Int. J. Mass. Spectrom.* 251: 1, 2006.
- [25] L.S. Farenzena, P. Iza, R. Martinez, F.A. Fernandez-Lima, E. Seperuelo Duarte, G.S. Faraudo, C.R. Ponciano, M.G.P. Homem, A. Naves de Brito, K. Wien, E.F. da Silveira, *Earth, Moon and Planets* 97: 311–329, 2005.
- [26] R.L. Betts, E.F. da Silveira, E.A. Schweikert, *Int. J. Mass Spectrom.* 145: 9, 1995.
- [27] K Wien, C.S.C. de Castro, *Nucl. Instr. and Meth. B* 146: 178, 1998.
- [28] L.S. Farenzena, V.M. Collado, C. R. Ponciano, E. F. da Silveira, K. Wien, *Surface Science* (2004).
- [29] M. Faraday. *Phil. Trans. Royal Soc. London* 135: 155, 1845.
- [30] R.L. DeKock, H.B. Gray, *Chemical Structure and Bonding*, University Science Books, Mill Valley, CA. 1989.
- [31] J.W. Reed, P.M. Harris, *J. Chem. Phys.* 35: 1730, 1961.
- [32] Y. Enginer, S. Salihoglu, H. Yurtseven, *Mat. Chem. Phys.* 73: 57, 2002.
- [33] R.L. Mills, D.H. Liebenberg, Ph. Pruzan, *J. Phys. Chem.* 86 (26): 5219, 1982.
- [34] M. Gauthier, Ph. Pruzan, J.C. Chervin, J.M. Besson, *Phys. Rev. B* 37(4): 2102, 1988.
- [35] A.W. Hewat, C. Riekel, *Acta Cryst. A* 35(4): 569, 1979.
- [36] [http://www.es.ucl.ac.uk/research/planetaryweb/undergraduate/dom/weathering\\_titan/app2.htm](http://www.es.ucl.ac.uk/research/planetaryweb/undergraduate/dom/weathering_titan/app2.htm)

- [37] J. Eckert, R.L. Mills, S.K. Satija, *J. Chem. Phys.* 81(12): 6034, 1983.
- [38] R.B. Von Dreele, *Acta Cryst. C* 40(10): 1635, 1984.
- [39] J.S. Loveday, R.J. Nelmes, W.G. Marshall, J.M. Besson, S. Klotz, G. Hamel, *Phys. Rev. Lett.* 76(1): 74, 1996.
- [40] J.S. Holt, D. Sadoskas, C.J. Pursell, *J. Chem. Phys.* 120 (15): 7153, 2004.
- [41] R.L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*, Taylor & Francis, London, 2002.
- [42] S. Sugano, *Microclusters Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [43] R. Martinez, Estudo da emissão de íons estáveis e metaestáveis  $(\text{LiF})_n\text{Li}^+$  induzida por fragmentos de fissão do  $^{252}\text{Cf}$ . Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro, 2003.
- [44] R.D. Macfarlane, D.F. Torgerson, *Science* 191: 920, 1976.
- [45] K. Wien, *Nucl. Instr. Meth. B.* 131: 38, 1997.
- [46] P. Hakansson, *Braz. J. Phys.* 29 (3): 422, 1999.
- [47] M. Guilhaus, *J. Mass Spectrom.* 30: 1519, 1995.
- [48] M.J. Drinkwine, D. Lichtman, *Partial Pressure Analyzers and Analysis*, Milwaukee, Educational Publications, American Vacuum Society, Wisconsin, pp. 23.
- [49] V.M. Collado, L.S. Farenzena, C.R. Ponciano, E.F. da Silveira, K. Wien, *Surf. Sci.* 569 (2004) 149.
- [50] J.F. Garvey, R.B. Bernstein, *Chem. Phys. Lett.* 143: 13, 1988.
- [51] H. Ogasawara, N. Horimoto, M. Kawai, *J. Chem. Phys.* 112: 8229, 2000.
- [52] H. Shinohara, N. Nishi, N. Washida, *J. Chem. Phys.* 83: 1939, 1985.
- [53] H. Shinohara, N. Nishi, N. Washida, *Chem. Phys. Lett.* 106: 302, 1984.
- [54] F.A. Fernandez-Lima, C.R. Ponciano, M.A. Chaer Nascimento, E.F. da Silveira, *J. Phys. Chem. B*, submitted for publication.
- [55] L.S. Farenzena, V.M. Collado, C.R. Ponciano, E.F. da Silveira, K. Wien, *Int. J. Mass Spectrom.* 243: 85, 2005.
- [56] V.Q. Nguyen, X.G. Chen, A.L. Yergey, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 8: 1175, 1997.
- [57] D.R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 76th ed., CRC Press, Boca Raton, 1995–1996.

- [58] T. Matsuo, T. Tonuma, H. Kumagai, H. Shibata, H. Tawara, *J. Chem. Phys.* 101: 5356, 1994.
- [59] G.M. Lancaster, F. Honda, Y. Fukuda, J.W. Rabalais, *J. Am. Chem. Soc.* 101: 1951, 1979.
- [60] S. Boudjadar, F. Haranger, T. Jalowy, A. Robin, B. Ban d'Etat, T. Been, Ph. Boduch, H. Lebius, B. Manil, L. Maunoury, H. Rothard, *Eur. Phys. J. D*, 32: 19, 2005.
- [61] H.M. Urbassek, *Nucl. Instrum. Meth. B* 31: 541, 1988.
- [62] C.R. Ponciano, L.S. Farenzena, V.M. Collado, E.F. da Silveira, K. Wien, *Int. J. Mass. Spectrom.* 244: 41, 2005.
- [63] C.C. Watson, T.A. Tombrello, *Rad. Eff.* 89: 263, 1985.
- [64] E.R. Hilf, W. Tuszynski, B. Curdes, J. Curdes, M. Wagner, K. Wien, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 125: 101, 1993.
- [65] M. Wagner, K. Wien, B. Curdes, E.R. Hilf, *Nucl. Inst. Meth. B* 82: 362, 1993.
- [66] J.M. Goodman, *Chemical applications of molecular modelling*. The Royal Society of Chemistry. 2002.
- [67] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136: 864, 1964.
- [68] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, 2<sup>a</sup> ed., 2002
- [69] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140: 1133, 1965.
- [70] Jaguar 5.5 & Jaguar 6.0; Schroedinger Inc.: Portland, OR, 2004.
- [71] C. Lifshitz, F. Louage, *J. Phys. Chem.* 93: 5635, 1989.
- [72] S. Wei, K. Kilgore, W.B. Tzeng, A.W.J. Castleman, *J. Chem. Phys.* 92: 332, 1990.
- [73] J.T. Snodgrass, J.V. Coe, C.B. Freidhoff, K.M. McHugh, S.T. Arnold, K.H. Bowen, *J. Ph. Chem.* 99: 9675, 1995.
- [74] S. A. Kulkarni, R. K. Pathak, *Chem. Phys. Lett.* 336: 278, 2001.
- [75] P. Iza, R. Sigaud, L.S. Farenzena, C.R. Ponciano, E.F. da Silveira, *Braz. J. Phys.* 35 (4A): 921, 2005.
- [76] P. Iza, L.S. Farenzena, T. Jalowy, K.O. Groeneveld, E.F. da Silveira, *Nucl. Instr. and Meth. B* 245 (1): 61, 2006.
- [77] P. Iza, L.S. Farenzena, E.F. da Silveira *Nucl. Instr. and Meth. B* 256: 483–488, 2007.

- [78] P. Iza. **Extensão do modelo de traço nuclear para descrever a dessorção iônica. Aplicação aos agregados de água.** Tese de doutorado, Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro, 2006. [http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/biblioteca/php/mostrateses.php?open=1&arqtese=0220957\\_06\\_Indice.html](http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/biblioteca/php/mostrateses.php?open=1&arqtese=0220957_06_Indice.html)
- [79] M. Nastasi, Ion-Solid Interactions: Fundamentals and applications. Solid State Science. Cambridge, 1996.
- [80] E. C. Montenegro, S. A. Cruz, C. A. Vargas-Aburto, Phys. Lett., 92A (4): 195-202, 1982.
- [81] G. Schiwietz, P. L. Grande. Casp version 3.1. [www.hmi.de/people/schiwietz/casp.html](http://www.hmi.de/people/schiwietz/casp.html), 2004.
- [82] G. Schiwietz, P. L. Grande, B. Skogvall, J. P. Biersack, R. Köhrbrück, K. Sommer, A. Schmoltdt, P. Goppelt, I. Kádár, S. Ricz, U. Stettner. Phys. Rev. Lett., 69(4): 628, 1992.
- [83] National Institute of Standards and Technology (NIST): <http://physics.nist.gov/cgi-bin/Ionization/table.pl?ionization=NH3>.
- [84] S. Klarsfeld, J.A. Oteo, Phys. Rev. A 45: 3329-3332, 1992.
- [85] N. Djuric, D. Belic, M. Kurepa, J. U. Mack, J. Rothleitner and T. D. Märk, Abstracts, 12th Int. Conf. on the Physics of Atomic and Electronic Collisions, ed. by S. Datz (Gatlinburg, 1981), p. 384.
- [86] Y. K. Kim, W. Hwang, N. M. Weinberger, M. A. Ali, M.E. Rudd, J. Chem. Phys. 106: 1026, 1997.
- [87] J.A.M. Pereira, E.F. da Silveira, Phys. Rev. Lett. 84(25): 5904, 2000.
- [88] M. Nishijima, F.P. Propst, Phys. Rev. B2 (1970) 2368.
- [89] C.S.C. De Castro, **Estudo dos mecanismos de dessorção de íons H<sup>+</sup> e H<sup>-</sup> emitidos por superfícies metálicas sob impacto de íons rápidos.** Tese de doutorado, Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro, 1997.
- [90] E.J. Kobetich, R.Katz, Phys. Rev. 170(2): 391, 1968.
- [91] A. Hedin, P. Håkansson, B. Sundqvist, Phys. Rev. B, 31(4):1780, 1985.

## APÊNDICE

### A.1

#### Espectrometria de massa por Tempo de Vôo (TOF-MS)

Os analisadores de massa por tempo de vôo foram descritos por Wiley e McLaren em 1955. Eles conseguiram reunir os requisitos de focalização espacial e de energia dos íons, tornando viável o primeiro instrumento comercial TOF-MS. [43].

O princípio de operação do TOF-MS envolve a medida do tempo que um íon leva para viajar da fonte de íons até o detector. Todos os íons recebem o mesmo acréscimo de energia cinética (e. g., 10 kV) durante uma aceleração rápida (na faixa de 0.1 a 1  $\mu$ s), mas como eles têm diferentes valores de  $m/q$  são progressivamente separados em grupos de acordo com a sua velocidade (e portanto segundo a quantidade  $m/q$ ) a medida que atravessam a região livre de campo entre a fonte de íons e o detector. Os íons batem seqüencialmente no detector em ordem de valor crescente de  $m/q$ , produzindo pulsos elétricos. A seguir as equações básicas (axiais) para tempo de vôo (TOF) são apresentadas, assim como um diagrama definindo as diferentes regiões e parâmetros utilizados em uma montagem para PDMS (fig. A.1).

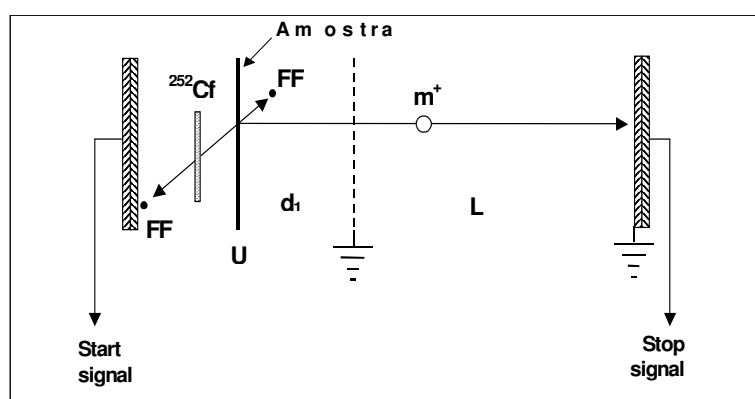


Fig. A.1. Esquema de um espectrômetro TOF linear ( $^{252}\text{Cf}$  - PDMS)

- Força e aceleração

$$a = \frac{F}{m} = \frac{Eq}{m} \quad (\text{A1.1})$$

- Velocidade e tempo

$$v = \int a dt = \int \frac{qE}{m} dt \quad (\text{A1.2})$$

se  $E = \text{constante}$ ,

$$v = v_0 + \frac{Eq}{m} t \quad (\text{A1.3})$$

onde  $v$  e  $v_0$  são as velocidades final e inicial do íon.

O tempo necessário para o íon atravessar a região de aceleração é:

$$t_1 = \frac{v - v_0}{E} \left( \frac{m}{q} \right) \quad (\text{A1.4})$$

A energia potencial eletrostática determina o aumento de energia cinética do íon na região de aceleração:

$$qU = \frac{1}{2} m v^2 \quad (\text{A1.5})$$

desprezando-se a velocidade inicial  $v_0$ , a velocidade na região de vôo livre torna-se proporcional ao inverso da raiz quadrada da massa:

$$v = \sqrt{\frac{2qU}{m}} \quad (\text{A1.6})$$

- Tempo de vôo total

$$TOF = t_1 + t_L \quad (\text{A1.7})$$

$$t_L = \frac{L}{v} \quad (\text{A1.8})$$

$$t_L = L \sqrt{\frac{m}{2qU}}$$

onde:

$t_1 \rightarrow$  tempo em que o íon é acelerado

$t_L \rightarrow$  tempo que o íon viaja a velocidade constante

## A.2

### Determinação de velocidades e energias iniciais (axiais)

Mostra-se, na figura A.2, um diagrama da região de aceleração detalhando as variáveis utilizadas.

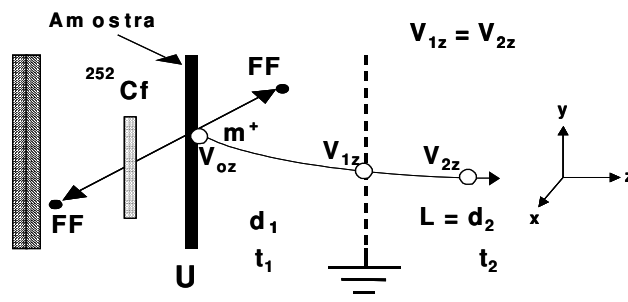


Fig. A.2: Região de aceleração

A variação de energia cinética, na região de aceleração, é dada por:

$$\Delta E_K = qU \quad (\text{A2.1})$$

$$\frac{1}{2}mv_{1z}^2 - \frac{1}{2}mv_{0z}^2 = qU \quad (\text{A2.2})$$

resolvendo para a velocidade no final da região de aceleração:

$$v_{1z}^2 = v_{0z}^2 + \frac{2qU}{m} \quad (\text{A2.3})$$

$$\text{como: } a_1 = \frac{qU}{md_1}$$

$$\Rightarrow v_{1z}^2 = v_{0z}^2 + 2a_1d_1 \quad (\text{A2.4})$$

Considerando o incremento de velocidade na região de aceleração devido ao campo elétrico constante aplicado, pode-se também escrever:

$$v_{1z} = v_{0z} + a_1t_1 \quad (\text{A2.5})$$

Utilizando as equações (A2.4) e (A2.5), determina-se a velocidade inicial axial da seguinte maneira:

o TOF é a soma dos tempos em cada região:

$$T = t_1 + t_2 \quad (\text{A2.6})$$

$$\text{onde: } t_1 = \frac{v_{1z} - v_{0z}}{a_1} = \frac{v_{2z} - v_{0z}}{a_1} \text{ (pois } v_{2z} = v_{1z}) \text{ e } t_2 = \frac{d_2}{v_{2z}}$$



então:

$$T = \frac{v_{2z} - v_{0z}}{a_1} + \frac{d_2}{v_{2z}} \quad (\text{A2.7})$$

Resolvendo para a velocidade inicial:

$$v_{0z} = -Ta_1 + \frac{d_2}{v_{2z}}a_1 + v_{2z} \quad (\text{A2.8})$$

Note que

$$T_0 \equiv T(v_{0z} = 0) = \frac{\sqrt{2a_1d_1}}{a_1} + \frac{d_2}{\sqrt{2a_1d_1}}$$

Considerando que  $v_{0z}^2 \ll v_{1z}^2$ , na eq. (A2.4) tem-se  $v_{1z}^2 \approx 2a_1d_1$ ; e como  $v_{2z} = v_{1z}$ , então  $v_{2z} = \pm\sqrt{2a_1d_1}$ . Substituindo este resultado na eq. (A2.8) e assumindo que a velocidade é positiva, temos:

$$v_{0z} \approx a_1(T_0 - T)$$

ou

$$v_{0z} \approx \sqrt{2a_1d_1} + d_2\sqrt{\frac{a_1}{2d_1}} - Ta_1 \quad (\text{A2.9})$$

onde  $a_1 = qU/md_1$ .

Se  $(T_0 - T)/T_0$  não for muito pequeno, deve ser acrescentado um termo de segunda ordem em (A2.9) ou um método iterativo deve ser empregado.

A energia cinética inicial de um íon de massa  $m$  é determinada a partir da componente axial da velocidade inicial:

$$E_0 = \frac{1}{2}mv_{0z}^2 \quad (\text{A2.10})$$

## A.3

## Cálculo do número de elétrons secundários

Tabela A.1: Energias de ligação de orbitais moleculares

H		N		NH <sub>3</sub>	
Orbital	Energia (eV)	Orbital	Energia (eV)	Orbital	Energia (eV)
1s	13.6	2p <sub>3/2</sub>	14.5	3a <sub>1</sub>	10.85
		2p <sub>1/2</sub>	15.4	1e	17.19
		2s <sub>1/2</sub>	25.8	2a <sub>1</sub>	31.13
		1s <sub>1/2</sub>	425.5	1a <sub>1</sub>	422.61

$N_A = 6,023 \times 10^{23}$       número de Avogadro  
 $M = 17,03 \text{ g/mol}$       molécula-grama da amônia  
 $\rho = 0,93 \text{ g/cm}^3$       densidade da amônia condensada.

Temos que  $N_A$  moléculas ocupam o Volume  $V$  dado por:

$$V = \frac{M}{\rho} = \frac{17,03 \text{ g/mol}}{0,93 \text{ g/cm}^3} = 18,3 \text{ cm}^3 / \text{mol} = 18,3 \times 10^{24} \text{ \AA}^3 / \text{mol}$$

O volume de 1 molécula é:

$$V_{molec} = \frac{V}{N_A} = \frac{18,3 \times 10^{24} \text{ \AA}^3 / \text{mol}}{6,023 \times 10^{23} \text{ molec/mol}} = 3,04 \times 10^{23} / \text{molec} = 30,4 \text{ \AA}^3 / \text{molec}$$

Considerando a molécula como esférica, ela terá um raio de:

$$R = 2,13 \text{ \AA}$$

$$\text{Diâmetro} = D = 2R = 4,26 \text{ \AA}$$

Existem  $7 + 3 = 10$  elétrons por molécula de NH<sub>3</sub>.

A densidade de elétrons é:

$$\rho_e = \frac{N_A \times 10 \text{ elétrons}}{V} = \frac{(6,023 \times 10^{23} \text{ molec/mol})(10 \text{ elétrons})}{(18,3 \times 10^{24} \text{ \AA}^3 / \text{mol})} = 0,329 \text{ elétrons/\AA}^3$$

Consideramos agora um **cilindro** de volume  $V_c$  e de raio  $b_{\max}$  ( $b_{\max} = 3,5 \text{ \AA}$ ):

$$V_c = \pi b_{\max}^2 \times 2R = \pi 3,5^2 \times 4,26 = 164 \text{ \AA}^3$$

Nesse volume encontram-se:

$$\# \text{ elétrons} = \rho_e V_c = (0,329 \text{ elétrons/\AA}^3)(164 \text{ \AA}^3) = 53,9 \text{ elétrons}$$

$$\# \text{ molec} = \frac{V_c}{V_{molec}} = \frac{164 \text{ \AA}^3}{30,4 \text{ \AA}^3 / \text{molec}} = 5,39 \text{ moléculas}$$

Depósito de energia em  $V_c$ :

$$\Delta E = S_e \times 2R = 485 \text{ eV} / \text{\AA} \times 4,26 \text{ \AA} = 2066 \text{ eV}$$

Depósito de energia por molécula de  $\text{NH}_3$ :

$$E_{\text{molec}} = 2066 \text{ eV} / 5,39 \text{ molec} = 383 \text{ eV/molec}$$

Se toda a energia perdida pelo projétil fosse for transferida uniformemente a todos os elétrons, cada elétron receberia:

$$2086 / 53,9 = \mathbf{38,7 \text{ eV}}$$

Segundo a Tabela A.1, os elétrons do  $\text{NH}_3$ , poderiam escapar de 3 orbitais:

$3a1$ ,  $1e$  e  $2a1$ , cujas energias de ionização sugerem a média  $I \approx 26 \text{ eV}$ . Esse valor foi reportado para feixes de íons leves [87].

Havendo multi-ionização na molécula e/ou havendo moléculas ionizadas vizinhas, a energia necessária para retirar os elétrons restantes aumenta rapidamente. Um valor  $I \approx 35 \text{ eV}$  para uma ionização dupla parece razoável.

Em cada cilindro de altura  $2R$ , existem 5,4 moléculas cedendo 2 elétrons, 10,8 elétrons são emitidos em  $4,26 \text{ \AA}$ .

1- Densidade máxima de ionização

O valor máximo de  $\lambda$ , que ocorre quando  $C_i = \xi = 1$ , será:

$$\lambda_M = S_e / I = 485 \text{ eV/\AA} / 35 \text{ eV} \sim 14 \text{ elétrons / \AA} \text{ (sem energia cinética).}$$

2- Densidade de ionização segundo o modelo de Bohr

Em cada  $ds$ , a energia  $dE$  perdida pelo projétil, a fração  $(1-C_i) dE$  é transferida a excitações eletrônicas e  $C_i dE$  a ionizações. Desta última parcela,  $(1-\xi) C_i dE$  é transformada em energia cinética e  $\xi C_i dE = \lambda ds I$  é empregada na ionização propriamente dita. Assim,  $C_i S_e = (1-\xi) C_i S_e + \lambda I$ ,

$$\text{onde } (1-\xi) C_i S_e = 2\pi \frac{\lambda}{\pi(b_{\text{max}}^2 - b_{\text{min}}^2)} I b_{\text{max}}^2 \ln \frac{b_{\text{max}}}{b_{\text{min}}} = 2I\lambda \frac{\eta^2}{\eta^2 - 1} \ln \eta$$

Destas expressões tira-se o valor de  $\xi$ :

$$\xi = \frac{\lambda I}{C_i S_e} = \frac{1}{2C_i \ln \eta} \left(1 - \frac{1}{\eta^2}\right) \approx \frac{1}{\ln \eta} \text{ pois } C_i \approx 0,5 \text{ e } \eta \equiv b_{\text{max}}/b_{\text{min}} \gg 1.$$

Para o presente caso,  $b_{\text{max}} = 3,6 \text{ \AA}$ ,  $b_{\text{min}} = 0,37 \text{ \AA}$  e  $1 / \ln \eta = 0,43$ .

Conclui-se que a fração  $1 - \xi = 1 - 0,43 = \mathbf{0,57}$  da energia transferida aos elétrons secundários vai para a energia cinética deles.

$$\lambda = \xi C_i S_e = 0,43 \times 0,5 \times 485 / 35 = 3,0 \text{ elétrons/ \AA}.$$

## A.4

### Calculo do número de íons secundários

Da Eq. (6.13), o número, médio de elétrons por unidade de área  $\phi(E)$  é:

$$\phi(E, x_0, y_0) = \frac{d\lambda(E_b)}{dE} \frac{1}{2\pi} \frac{x_0 \sin \theta_p \cos \theta_p}{x_0^2 \cos^2 \theta_p + y_0^2} \quad \text{Eq. (A4.1)}$$

onde  $d\lambda(E_b)/dE$  é a densidade linear de elétrons produzidos com energia  $E_b$ , isto é, produzidos por unidade de comprimento no traço.  $\lambda$  pode ser calculado supondo que a densidade de elétrons do alvo é uniforme dentro do volume  $V$ :

$$\lambda = \int \frac{d\lambda}{dV} 2\pi b db = \frac{d\lambda}{dV} \int_{b_{\min}}^{b_{\max}} 2\pi b db = \frac{d\lambda}{dV} \pi (b_{\max}^2 - b_{\min}^2) \quad \text{Eq. (A4.2)}$$

logo

$$\frac{d\lambda}{dV} = \frac{C_i \xi}{I \pi b_{\max}^2} \frac{dE}{ds} \quad \text{Eq. (A4.3)}$$

O número de elétrons produzidos na seção reta entre  $b$  e  $b+db$  é o mesmo daqueles que têm energia entre  $E_b$  e  $E_b+dE_b$ :

$$2\pi b db \frac{d\lambda}{dV} = - \frac{d\lambda(E_b)}{dE_b} dE_b \quad \text{Eq. (A4.4)}$$

e considerando a energia  $E_b$  transferida a um elétron situado em  $b$

$$E_b = \frac{2Z_1^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 v^2 m_e} \frac{1}{b^2} = \frac{C_1}{b^2} \quad \text{Eq. (A4.5)}$$

temos que:

$$\frac{d\lambda}{dE_b} = \frac{C_i \xi}{\bar{I} C_1} \frac{b^4}{b_{\max}^2} \frac{dE}{ds} \quad \text{Eq. (A4.6)}$$

Substituindo a Eq. (A4.6) em (A4.1), e esta por sua vez na Eq. (6.13) obtemos:

$$\frac{dN_i}{dA}(x_0, y_0) = \sigma_M \frac{C_i \xi}{\bar{I} C_1} \frac{b^4}{b_{\max}^2} \frac{1}{2\pi} \frac{x_0 \sin \theta_p \cos \theta_p}{x_0^2 \cos^2 \theta_p + y_0^2} \int \frac{b^4}{b_{\max}^2} \sigma(E_b) dE \quad \text{Eq. (A4.7)}$$

Fazendo uso da Eq. (A4.5), a equação anterior pode se reescrever como:

$$\frac{dN_i}{dA}(x_0, y_0) = \sigma_M \frac{C_i \xi}{\bar{I}} \frac{b^4}{b_{\max}^2} \frac{1}{2\pi} \frac{x_0 \sin \theta_p \cos \theta_p}{x_0^2 \cos^2 \theta_p + y_0^2} E_{\min} \int_{E_{\min}}^{\infty} \frac{\sigma(E_b)}{E_b^2} dE \quad \text{Eq. (A4.8)}$$

A expressão da energia transferida aos elétrons, Eq. (A4.5), é representada graficamente na Fig. A.3 (linha com círculos). Nesta figura é possível observar as diferentes situações com relação à energia transferida ao elétron localizado em  $b$ .

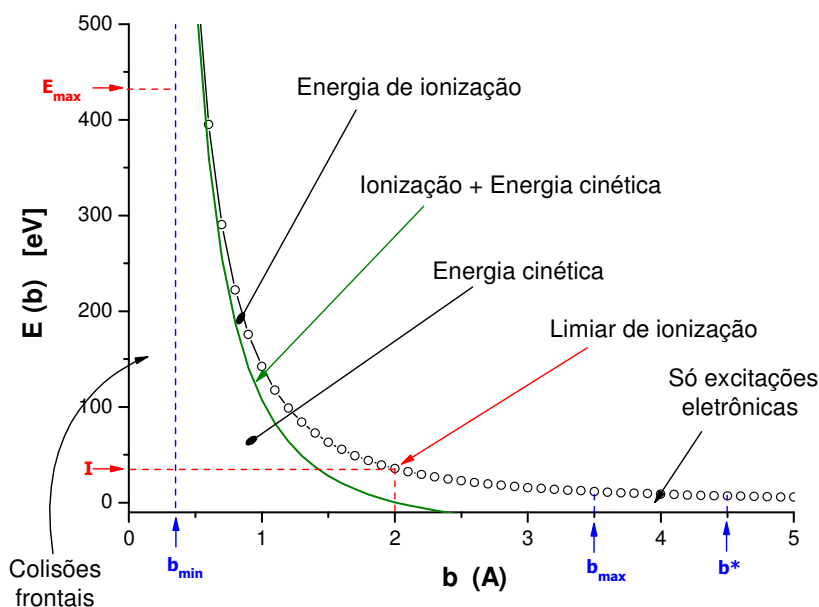


Fig. A.3: Processos de transferência de energia aos elétrons pelo projétil em função do parâmetro de impacto.

Na Fig. A.4a observa-se a superposição de duas funções dependentes da energia cinética na superfície do sólido: a seção de choque de ionização da amônia por

impacto de elétrons,  $\sigma(E)$ , e o fluxo de elétrons com energia  $E$ . Note que elétrons com energia inferior a 12 eV não podem induzir a emissão de  $\text{NH}_3^+$ , e por consequência, também não podem produzir  $\text{NH}_4^+$

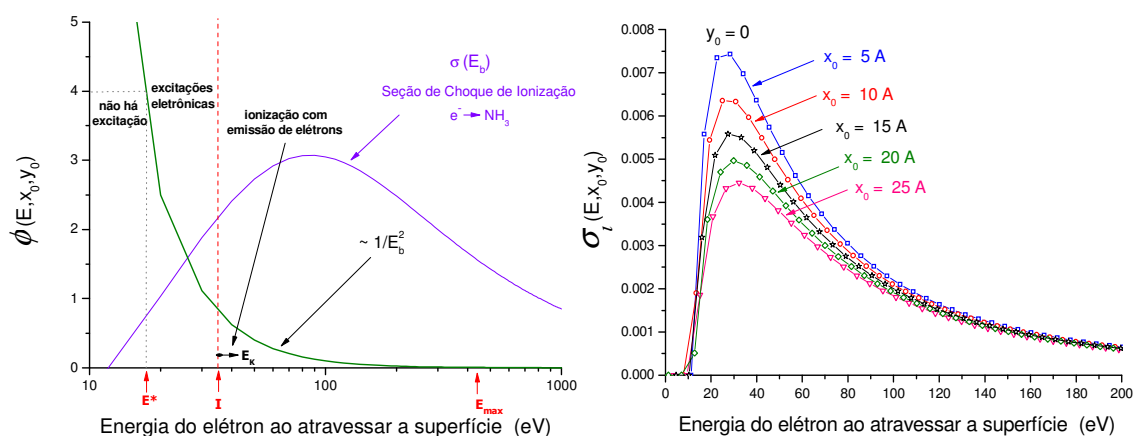


Fig. A.4: (a): Superposição da seção de choque de ionização da amônia por impacto de elétrons e o fluxo destes na superfície, em região próxima de  $X_0 = Y_0 = 0$ . (b): Seção de choque de produção de íons por impacto de elétrons, para diferentes posições em  $X_0$  e com  $Y_0 = 0$ .

Na Fig. A.4b apresenta-se o densidade de íons formados em função da energia do elétron quando chega na superfície para diferentes posições em  $X_0$  ( $Y_0 = 0$ ). A Fig. A.4 mostra claramente que os valores de  $b_{\text{min}}$  e  $b_{\text{max}}$  não são críticos na determinação do número de íons secundários que se formam na superfície. Com efeito, elétrons com energias próximas a  $E_{\text{max}}$  (que corresponde a  $b_{\text{min}}$ ) têm baixo fluxo. Já elétrons com energias próximas a  $E_{\text{min}}$  (que corresponde a  $b_{\text{max}}$ ) têm alto fluxo mas são incapazes de causar ionização no  $\text{NH}_3$ .

## A.5

### Atenuação da emissão secundária por neutralização em vôo

Durante o processo de emissão, o íon secundário pode ser neutralizado por tunelamento eletrônico enquanto ele ainda estiver próximo da superfície do sólido de uma distância da ordem do diâmetro molecular. Como a probabilidade de que isto aconteça aumenta com o tempo, íons rápidos terão uma probabilidade de sobrevivência maior do que os mais lentos.

A probabilidade de sobrevivência a uma distancia  $z$  da superfície escreve-se [89,90]:

$$P(v_z) = \exp\left(-\frac{\Delta z}{v_z} f e^{-z/z_R}\right) \quad (\text{A5.1})$$

onde  $\Delta z/v_z$  é o tempo que o íon necessita para se afastar de  $\Delta z$  da superfície com a velocidade axial  $v_z$ ,  $f$  é a taxa de neutralização e  $z_R$  é uma distância típica para o tunelamento ocorrer.

Na figura A.5, são apresentados resultados preliminares dessa correção em SEID. As 4 curvas mostradas correspondem a um escape com velocidade constante (1 km/s), e as demais para um movimento acelerado com a velocidade aumentando exponencialmente. Nota-se na ilustração que os íons mais rápidos podem ter uma probabilidade de sobrevivência que os mais lentos.

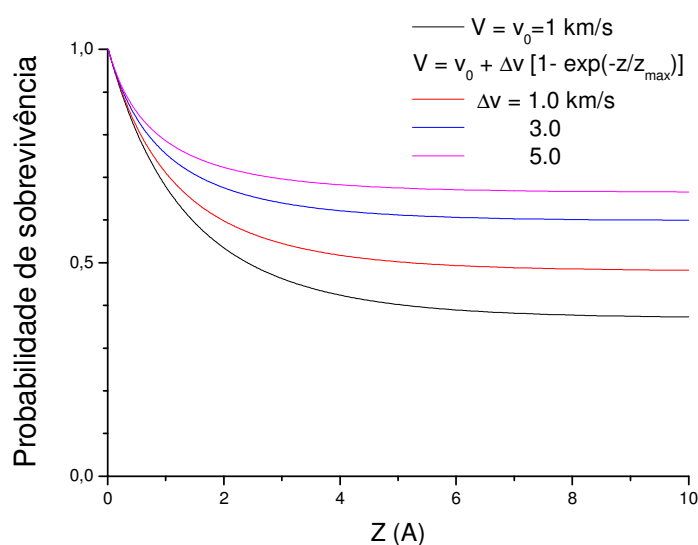


Fig. A.5: Probabilidade de sobrevivência de íons saindo da superfície com diferentes velocidades, aumentando exponencialmente.