

### 3

## Gelo de NH<sub>3</sub> bombardeado por íons pesados e rápidos

Neste capítulo é descrita a análise experimental da emissão de íons secundários de amônia condensada. A formação e a ejeção de íons moleculares são induzidas pelo bombardeio do gelo por fragmentos de fissão (FF) do nuclídeo <sup>252</sup>Cf, com energia cinética de 65 MeV. A espectrometria de massa <sup>252</sup>Cf-PDMS-TOF (Plasma Desorption Mass Spectrometry – Time-of-Flight) é utilizada para identificar os íons desorvidos pelos impactos dos FF. As experiências foram realizadas em câmara de análise do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas) já que a montagem experimental foi destinada para medidas tanto com FF quanto com luz síncrotron.

### 3.1

#### A câmara de análise

A câmara de análise é inicialmente evacuada até que a pressão do gás residual diminua a 10<sup>-8</sup> mbar. A amônia em fase gasosa, existente em uma pré-câmara à pressão de ~100 mbar, é introduzida com vazão baixa para dentro da câmara de modo que sua pressão se eleve entre uma e duas ordens de grandeza (dosagem da amostra). O fluxo de gás é direcionado à película fina de Au (espessura de ~1500 Å) mantida a baixa temperatura por um dedo frio conectado a um criostato de ciclo fechado, utilizando gás de He comprimido como agente criogênico (Cryogenic Pump Edwards Models CH2 / Compressor: Cryodrive 1.5).

A temperatura absoluta da película (substrato) foi variada de 25–150 K determinada com precisão de 2-3 K, por um termopar capaz de monitorar

variações de temperatura de  $\sim 1$  K. Uma blindagem térmica de cobre foi montada ao redor do alvo, diretamente conectada ao dedo frio, envolvendo a folha de Au, o suporte e o contato do termopar. Estima-se que a diferença de temperatura entre o alvo e a blindagem seja pequena, de modo que o ponto do alvo irradiado (de onde os íons secundários são emitidos) tenha uma temperatura praticamente igual àquela do contato do termopar.

### 3.2

#### Espessura do alvo

As camadas de gelo foram crescidas por condensação contínua de amônia gasosa. A determinação da espessura do gelo foi feita através da medida da perda de energia de partículas alfa no gelo.

As partículas alfa de 6,2 MeV, emitidas pela fonte  $^{252}\text{Cf}$ , atravessam o alvo e são detectadas por um detector de barreira de superfície; este gera um sinal elétrico que é enviado a um analisador multicanal EG&G Ortec. O deslocamento do pico de energia em relação à posição observada com o substrato sem gelo permite, com a ajuda de tabelas de perda de energia, medir a espessura de gelo.

Este procedimento permite determinar a taxa de crescimento momentânea da camada de gelo e foi feito simultaneamente com a aquisição dos espectros de massa.

### 3.3

#### Experiências

O espectrômetro de massa  $^{252}\text{Cf}$ -PDMS, desenhado pelo Prof. Karl Wien (Universidade de Darmstadt) foi construído no LNL em parceria com a PUC-Rio. A câmera de análise, mostrada na Fig. 3.1, permite a análise de íons

secundários produzidos por FF de uma fonte de  $^{252}\text{Cf}$ , e também a de íons fotodessorvidos por irradiação (pulsada) de luz síncrotron.

A técnica  $^{252}\text{Cf}$ -PDMS foi amplamente discutida em publicações anteriores [43-45]. Neste trabalho só serão considerados dados obtidos com este método de ionização. O  $^{252}\text{Cf}$  foi selecionado como fonte de íons primários porque oferece várias vantagens experimentais:

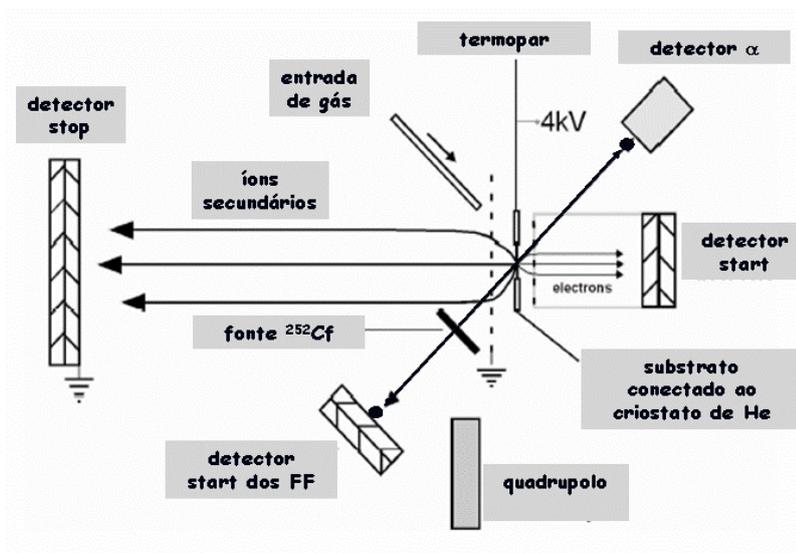


Fig 3.1: Configuração experimental utilizada para a produção e análise de íons e neutros secundários dessorvidos de gases congelados

- i) As velocidades dos FF são cinco vezes superiores à velocidade de Bohr, logo seu poder de freamento está próximo ao valor máximo da curva de Bragg (ver Cap. 6).
- ii) O fato dos FF serem elementos de  $Z$  elevado (como por exemplo, Ba ou Tc) e serem emitidos como íons multi-carregados faz com que seu poder de freamento seja muito alto (da ordem de  $\sim 0,5 \text{ keV}/\text{\AA}$  ao passar em gelo de amônia).
- iii) A fonte radioativa é muito compacta, selada, compatível com condições de ultra alto vácuo (UHV) e adequada para medidas de Tempo-de-Vôo (Time-of-Flight, TOF), evento-por-evento.

iv) Como os rendimentos de dessorção de íons secundários estão na faixa de 0,01 – 0,1 íons/impacto (Figs. 3.2, 3.3), uma fonte  $^{252}Cf$  de 20  $\mu Ci$  pode gerar espectros de massa de íons secundários, com estatística razoável, durante o tempo de aquisição de 1 minuto. Isso permite monitorar a dependência do rendimento de dessorção com a temperatura do alvo por espectrometria de massa em tempo compatível com o do aumento de temperatura.

### 3.3.1

#### **Análise de Íons Secundários**

Em um filme fino atravessado por um feixe, a dessorção de íons secundários pode ocorrer de duas formas: emissão na direção do feixe (dita por transmissão) e emissão em direção contrária (dita por reflexão).

##### **a) Método da Emissão por Transmissão.**

Neste método, o feixe de íons primários, formado pelos FF do  $^{252}Cf$ , atravessa primeiro o substrato constituído por um filme fino de Au e então colide com gelo condensado na face oposta. Os íons secundários de interesse são aqueles ejetados da superfície do alvo vista pelo detector de íons.

Uma desvantagem do método é que, durante uma condensação contínua, a energia do projétil na superfície de saída varia e, por conseqüência, o rendimento de dessorção.

##### **b) Método da Emissão por Reflexão.**

A configuração experimental correspondente a este método está esboçada na Fig. 3.1. Neste arranjo, o projétil penetra a camada de gelo pela parte frontal a um ângulo médio de  $45^\circ$ . Os FF atravessam primeiro a camada de gelo e depois o substrato que o suporta, uma folha fina de Au. Note que os dois FF do mesmo

evento de fissão nuclear são emitidos simultaneamente em sentidos opostos, um em direção ao alvo e o fragmento complementar em direção a um detector, constituído por duas placas de microcanaís (MCP).

Dois sinais “start” são gerados respectivamente por cada detector start disponível no sistema:

- i) Um deles é produzido pela detecção de um dos dois FF emitidos pela fonte de  $^{252}\text{CF}$ .
- ii) Outro sinal “start” é dado pelos elétrons secundários produzidos na parte de trás do alvo pelo FF complementar que atravessa a folha de Au; os elétrons são acelerados até 2 keV e são detectados por um arranjo de placas de microcanaís.

O primeiro sinal “start” é utilizado para medidas com alvos espessos (quando então os FF não conseguem atravessá-lo) e o segundo é escolhido quando uma boa resolução em massa é desejada. Para determinar rendimentos absolutos são necessárias medidas em coincidência destes dois sinais para eliminar contagens falsas.

O impacto de FF no alvo induz tanto a dessorção de íons positivos quanto de íons negativos e de partículas neutras. Os íons dessorvidos de uma dada polaridade são acelerados pelo campo de extração em direção à região de vôo livre e são detectados pelo detector “stop”. Íons da outra polaridade podem ser detectados trocando a polaridade do potencial aplicado. Uma descrição pormenorizada deste procedimento é encontrada nas referências [46,47].

### 3.3.2

#### **Análise das Espécies Neutras Dessorvidas**

Os gases residuais na câmara de análise são formados pelas espécies sublimadas do gelo, pelos gases atmosféricos  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ , e também por

moléculas orgânicas do vapor do óleo das bombas de vácuo. Estes gases são monitorados por um espectrômetro de massa tipo quadrupolo elétrico [48] construído pela Balzers Prisma, Modelo QME 200. Em uma das extremidades do quadrupolo um feixe de elétrons ioniza os gases; os íons são acelerados em direção ao quadrupolo e filtrados de modo que suas razões massa/carga na faixa de 1 – 100 u/e permaneça constante durante um tempo pré-fixado; a medida da intensidade de corrente dos íons selecionados durante esse período é proporcional à pressão parcial da espécie química correspondente. A repetição desses ciclos mostra como o espectro de massa do gás residual (neutro) evolui com o tempo. Além disso, como o valor da temperatura do gelo é registrado periodicamente, um gráfico tridimensional pode ser construído para mostrar como a pressão parcial do gás residual varia quando a temperatura do gelo aumenta.

Exceto durante a sublimação do alvo, e porque a temperatura da parede da câmara não varia muito, as pressões parciais correspondentes pouco variam no tempo. Quando a temperatura do alvo aumenta, a taxa de sublimação do gelo pode variar de maneira dramática alterando a composição do gás residual monitorado pelo quadrupolo. Infelizmente, as pressões parciais do gás residual estão relacionadas com a taxa média das espécies desorvidas de todas as partes internas da câmara e não só do alvo. Em consequência, a análise da desorção de espécies neutras é complexa e distinta da dos íons secundários, pois os íons vêm de um ponto específico no alvo (dado pela zona irradiada pelo feixe colimado de FF), as espécies neutras vêm principalmente de partes que sofreram mudança de fase no sistema do porta-amostra e que não necessariamente estão na temperatura do alvo. A análise do gás residual, contudo é importante porque permite o monitoramento da pressão na câmara, a qual pode interferir na detecção dos íons secundários.

## 3.4

### Resultados

Os espectros de massa apresentados neste trabalho foram obtidos com o seguinte procedimento: i) a temperatura do alvo de gelo é inicialmente abaixada a 25 K, ii) o criostato é desligado e iii) o gelo, o porta-amostra e o dedo frio esquentam-se naturalmente até ~ 160 K por transferência de calor com o exterior. Os valores do rendimento de emissão de íons secundários do gelo  $\text{NH}_3$  e os da ionização do gás residual são adquiridos simultaneamente nesta faixa de temperatura.

#### 3.4.1

#### Espectros de massa $^{252}\text{Cf}$ -PDMS-TOF

Os espectros de massa de íons dessorvidos do gelo de  $\text{NH}_3$ , positivos e negativos, na faixa de 0 – 500 u são apresentados nas Figs. 3.2 e 3.3 respectivamente. Nelas é mostrado um expandido na faixa entre 0 – 100 u.

##### a) Íons Positivos

O espectro de massa de íons secundários emitidos pelo gelo de  $\text{NH}_3$  (ver Fig. 3.2) é caracterizado principalmente pela série de agregados iônicos  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$ , com  $n = 1$  a  $n \sim 30$ . Tal distribuição é muito parecida à emitida pelo gelo  $\text{H}_2\text{O}$ , bombardeado por FF [49]. Posteriormente será mostrado que a dependência do rendimento do  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$  com a massa é descrita pela soma de duas exponenciais decrescentes. Notar que cada pico correspondente a um agregado de ordem  $n$  é acompanhado por um grupo de 6 picos correspondentes a diferentes espécies químicas:

- i) o pico dominante corresponde ao íon  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$ . O íon  $\text{NH}_4^+$  é formado pela ionização de uma molécula de amônia (por impacto de elétrons, por exemplo, processo presente nesta técnica de ionização, com alta produção de elétrons):  $2\text{NH}_3 + e^- \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{NH}_3^- + e^-$ . Como o  $\text{NH}_3^-$  é instável, dissocia-se como  $\text{NH}_3^- \rightarrow \text{NH}_2^- + \text{H}^\cdot$ . Finalmente acontece a recombinação do íon  $\text{NH}_3^+$  com um hidrogênio, isto é:  $\text{NH}_3^+ + \text{H} \rightarrow \text{NH}_4^+$ . O  $\text{NH}_2^-$  pode ser neutralizado da seguinte forma:  $\text{NH}_2^- + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{NH}_3$ .
- ii) do lado das massas mais baixas, quatro picos satélites são formados pela perda de um a quatro átomos de H do íon  $\text{NH}_4^+$ , isto é, a série  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_m^+$  onde m varia de 0 a 3.
- iii) ao lado do pico dominante de cada grupo, aparece um pico satélite, uma ordem de grandeza menos intenso, e que corresponde à espécie  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_5^+$  [11,50].

A série formada por esses picos pode corresponder a estruturas como  $(\text{NH}_3)_n^+$  ou, menos provável, à  $(\text{NH}_3)_n\text{H}_2\text{O}^+$ . Esta última requer a presença do oxigênio, que pode ser fornecido pela água condensada (ao invés de  $\text{O}_2$ , ver discussão).

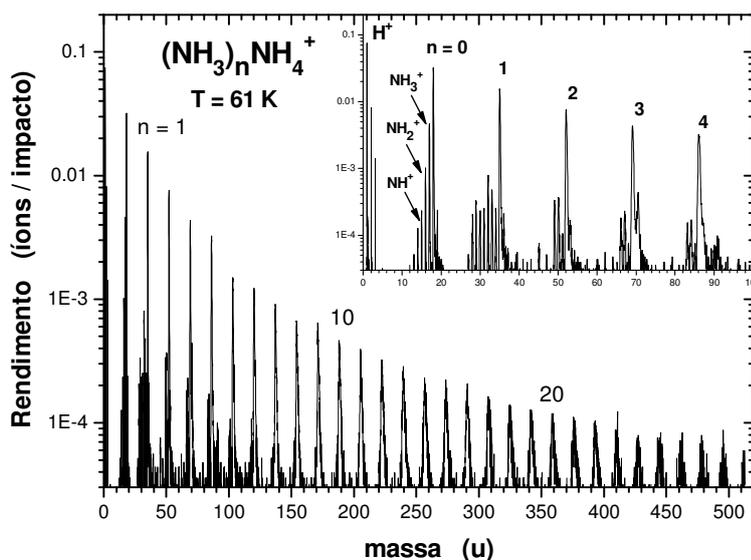


Fig. 3.2: Espectro de massa dos íons positivos desorvidos do gelo de  $\text{NH}_3$  a 61 K, irradiados por FF durante 1 h.

## b) Íons Negativos

O mesmo padrão descrito para agregados positivos é também observado para os negativos. O espectro de massa da Fig. 3.3 mostra grupos de picos com rendimentos decrescentes quando a massa dos agregados cresce. As espécies desprotonadas  $\text{NH}_2^-$  são abundantes no processo de dessorção, originárias da fragmentação  $\text{NH}_3^* \rightarrow \text{NH}_2^- + \text{H}^+$ , e são responsáveis pela série dominante  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_2^-$ . As fragmentações  $\text{NH}_3^* \rightarrow \text{NH}^- + \text{H}_2^+$  ou  $\text{NH}_2^* \rightarrow \text{NH}^- + \text{H}^+$  podem ocorrer gerando a série de íons negativos  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}^-$ . A captura eletrônica por um átomo de N livre ou por um agregado de amônia neutro pode produzir as séries  $(\text{NH}_3)_n\text{N}^-$  ou  $(\text{NH}_3)_n^-$ , respectivamente. Esses processos justificam o grupo das séries de agregados iônicos negativos  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_m^-$ , onde  $m$  varia de 0 a 3, observado no detalhe da Fig. 3.3. Notar que o rendimento típico de íons secundários negativos da amônia é quase uma ordem de grandeza menor do que o dos positivos. Na seção seguinte será mostrado que, como o rendimento de íons positivos, o rendimento de íons negativos da amônia decresce com  $n$  de acordo com a soma de duas exponenciais.

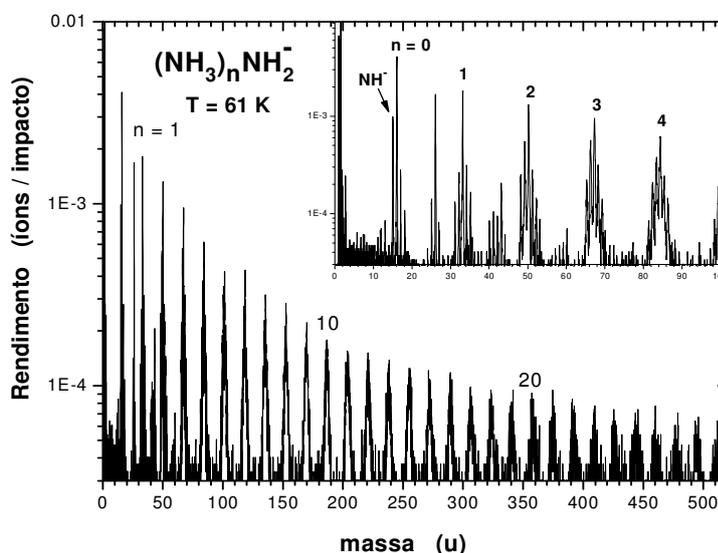


Fig. 3.3: Espectro de massa dos íons negativos dessorvidos do gelo de  $\text{NH}_3$  a 61 K, irradiados por FF durante 1 h.

**c) Distribuições de Velocidades e de Energias Iniciais**

A partir dos dados apresentados nas duas seções anteriores são determinadas as distribuições de velocidade e de energia iniciais da componente axial da trajetória dos íons secundários para as séries (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>2</sub><sup>-</sup> (ver Apêndice A.2). Os resultados de pelo menos um agregado serão utilizados no capítulo VI para testar o programa desenvolvido no laboratório Van de Graaff da PUC –Rio denominado SEID (Secondary Electron Induced Desorption).

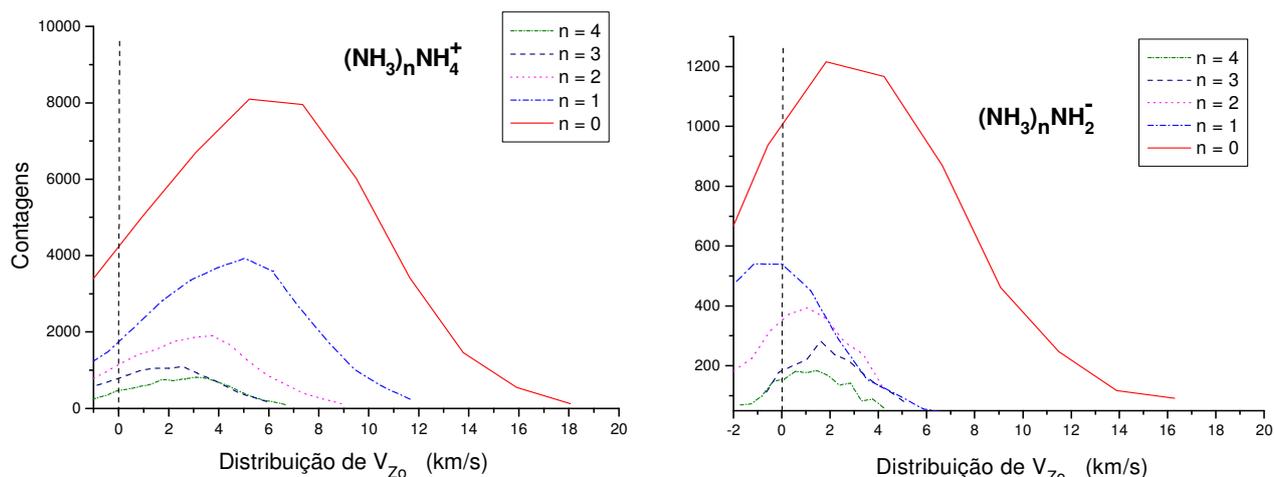


Fig. 3.4: Distribuições da componente axial das velocidades iniciais para agregados iônicos desorvidos de amônia condensada. A parte negativa de  $v_{z0}$  é explicada pelo “jitter” eletrônico.

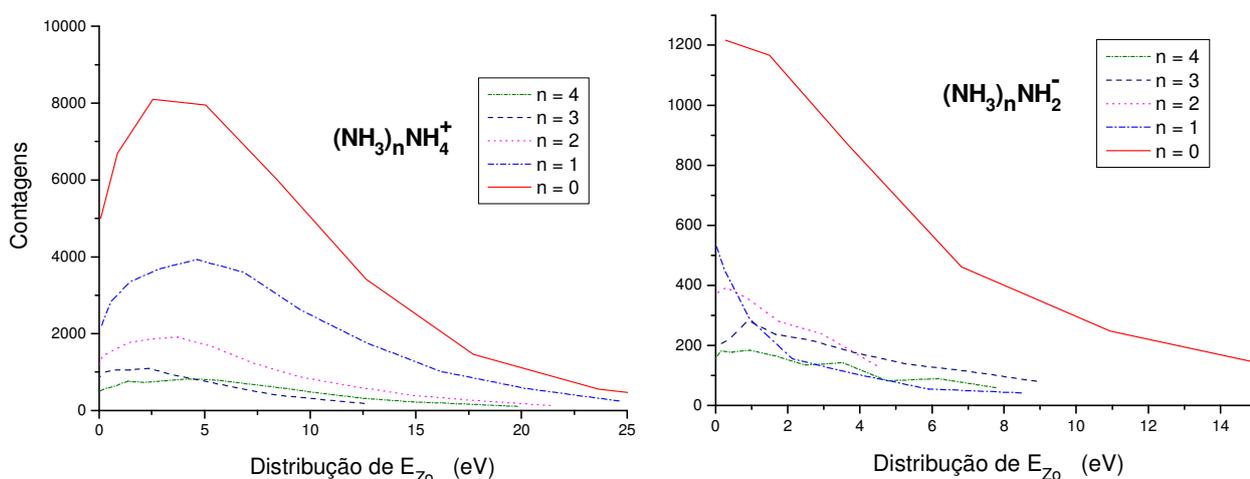


Fig. 3.5: Distribuições das energias iniciais para agregados iônicos desorvidos de amônia condensada

Na Fig. 3.4 são mostrados dois espectros correspondentes às distribuições de velocidades axiais dos agregados iônicos positivos e negativos respectivamente. Os valores maiores da velocidade axial correspondem aos agregados mais leves em ambas as séries:  $\sim 6,5$  km/s para o  $\text{NH}_4^+$  e  $\sim 3$  km/s para o  $\text{NH}_2^-$ . As velocidades diminuem a medida que a massa (ou número de constituintes,  $n$ ) do agregado aumenta.

Na Fig. 3.5 são apresentadas as distribuições de energia axial. Os agregados positivos têm o máximo de sua distribuição de energia axial em torno de  $\sim 3,0$  eV e os agregados negativos em torno de  $\sim 0,5$  eV.

### 3.4.2

#### Dependência do Rendimento de Agregados sobre a Nucleação

A nucleação de agregados,  $n$ , é definida como o número de constituintes do agregado. No caso dos agregados de amônia, esse parâmetro é entendido como o número de moléculas de  $\text{NH}_3$  ligadas a um radical  $\text{R}^{+(-)}$  formando o agregado iônico. Somente as séries dominantes,  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$  para íons positivos e  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_2^-$  para íons negativos, serão consideradas na presente análise.

Na Fig. 3.6 são apresentados os rendimentos da dessorção de agregados iônicos do gelo de amônia, a 61 K, obtidos dos espectros de massa das Figs. 3.2 e 3.3 em função de  $n$ , cujo valor varia de 1 a 25. Como os dados são mostrados num gráfico semi-log, as duas observações óbvias são que os rendimentos dos íons positivos e negativos são proporcionais um ao outro e que a dependência em  $n$  não é exponencial. No entanto, desde que os pontos estão praticamente alinhados para valores de  $n$  baixo e alto, os rendimentos poderiam ser descritos pela soma de duas exponenciais.

De fato, as duas linhas contínuas mostradas no gráfico foram calculadas a partir da expressão:

$$Y = Y_0^F \exp(-k^F n) + Y_0^S \exp(-k^S n) \quad (\text{Eq. 3.1.})$$

onde  $Y_0^F$  e  $k^F$  são respectivamente o rendimento de dessorção correspondente a  $n = 0$  e o coeficiente de inclinação relativo ao regime de decaimento rápido (F).  $Y_0^S$  e  $k^S$  são os parâmetros correspondentes ao regime de decaimento lento (S). A concordância com os dados experimentais é muito boa e o significado físico desta expressão é atribuída à contribuição de dois mecanismos distintos na formação dos agregados (ver item 3.6).

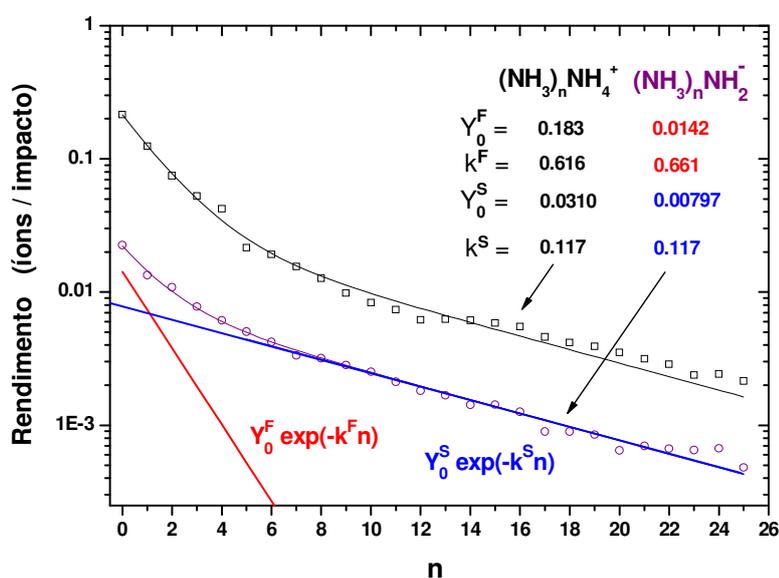


Fig. 3.6: Dependência do rendimento iônico dos agregados positivos e negativos com o número de constituintes  $n$  (numero de moléculas de NH<sub>3</sub>)

### 3.4.3

#### Varição da Dessorção Iônica com a Temperatura do Alvo

Aquisições contínuas de espectros de massa foram feitas enquanto o alvo de amônia gelo era aquecido. As faixas de temperatura de 95 – 104 K e de 118 – 128 K não foram registradas porque a taxa da dessorção tornou-se muito intensa causando saturação no detector stop. A dependência do rendimento de  $(\text{NH}_3)_n \text{NH}_4^+$  com a temperatura do gelo (60 – 150 K) é mostrada na Fig. 3.7 onde,

para efeito de clareza, só agregados com  $n = 0 - 4$  e múltiplos de 4 são apresentados; as principais características observadas com suas respectivas interpretações são descritas a seguir:

- i) os rendimentos são quase constantes para agregados pequenos ( $n < 4$ ) até  $\sim 100$  K, o que sugere que em sua maioria são produzidos em uma região do alvo (definida pelo traço nuclear) localmente quente, cuja temperatura não é influenciada pela temperatura média do gelo;
- ii) rendimentos de agregados pequenos têm incrementos moderados em  $T = 75 - 85$  K; estes agregados são emitidos de uma região fria (ao redor do traço) e podem estar correlacionados com uma fase metaestável, tal como o reportado para  $T = 50$  e  $80$  K [40];

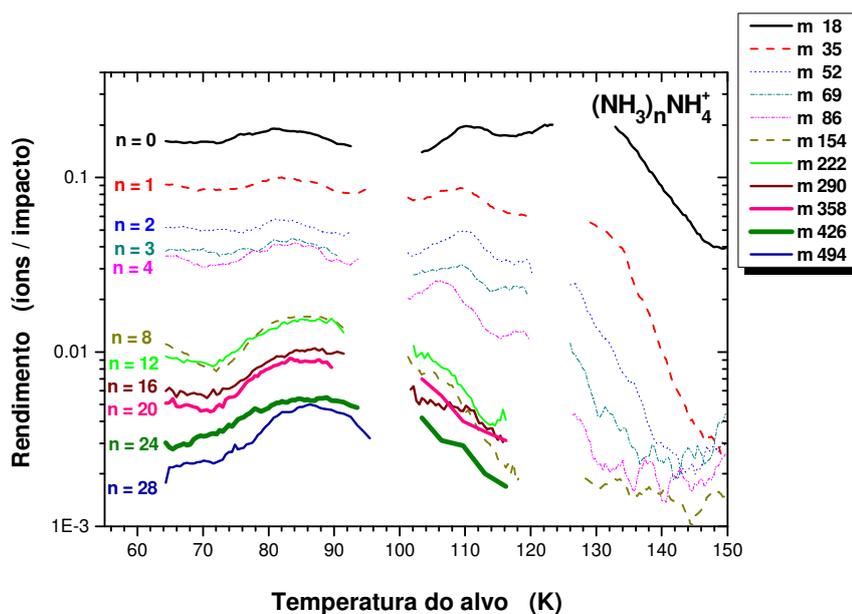


Fig. 3.7: Rendimentos de desorção dos agregados iônicos  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$  em função da temperatura do alvo. Para maior clareza, para  $n > 4$  foram desenhados apenas os rendimentos de agregados com  $n$  múltiplos de quatro.

- iii) este aumento no rendimento é mais evidente para agregados maiores, o que sugere que sejam produzidos principalmente nas regiões frias do alvo, onde os efeitos da estrutura do sólido influenciam a forma do espectro de massa;

- iv) acima de  $\sim 100$  K, o rendimento do íon  $\text{NH}_4^+$  cresce, enquanto os rendimentos dos outros agregados iônicos decrescem, uma evidência de que – perto da sublimação ou para camadas de gelo muito finas – os agregados formados tendem a se dissociar liberando o íon  $\text{NH}_4^+$ ;
- v) estruturas com rendimentos levemente maiores à tendência aparecem para  $n = 2, 3$  e 4 entre 110 e 120 K; poderíamos tentar associar estes máximos com os picos de TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) a 112 e 125 K reportados por Ogasawara [51];
- vi) finalmente, na faixa entre 130 – 150 K, os rendimentos de todos os íons da amônia decrescem rapidamente indicando que a camada de gelo está próxima a se extinguir.

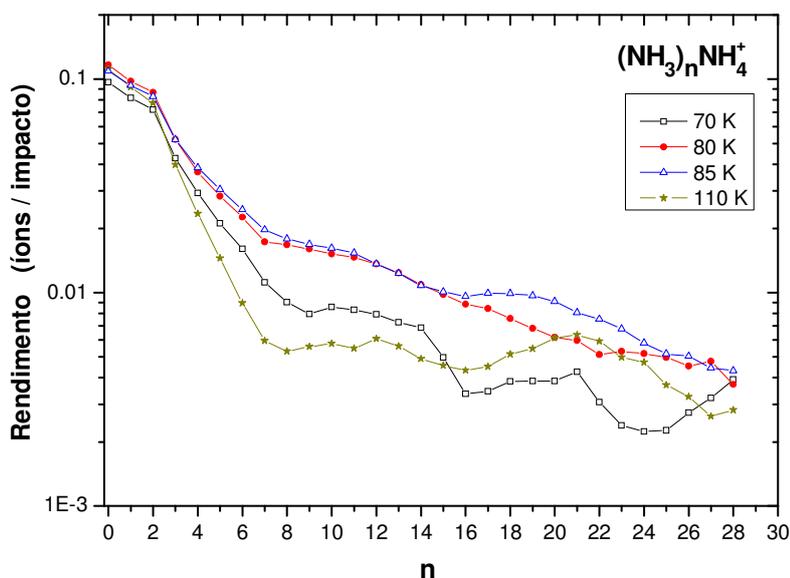


Fig. 3.8: Rendimentos dos agregados iônicos para a serie  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$  em função do número de constituintes  $n$ , para diferentes temperaturas do gelo.

Uma outra forma de apresentar os mesmos dados é representada na Fig. 3.8 onde os rendimentos dos agregados de amônia são desenhados em função do número de constituintes para 4 temperaturas do gelo. Os regimes de decaimento rápido (F) e lento (S), dados pela Eq. (3.1), são claramente observados para as diferentes temperaturas, com algumas variações. A tendência geral dos

rendimentos é que são baixos para temperaturas baixas (70 K), têm um máximo a 80 – 85 K, perto da temperatura de sublimação da amônia, e depois decrescem (110 K) porque a camada de gelo começa a desaparecer. Note que o mecanismo dominante responsável pela formação de agregados pequenos não é sensível à temperatura, enquanto aquele para a formação de agregados maiores o é. Em termos da Eq. (3.1), isto significa que: (i)  $Y_0^S$  é uma função da temperatura do gelo enquanto  $Y_0^F$  não, e que (ii)  $Y_0^F \gg Y_0^S$ .

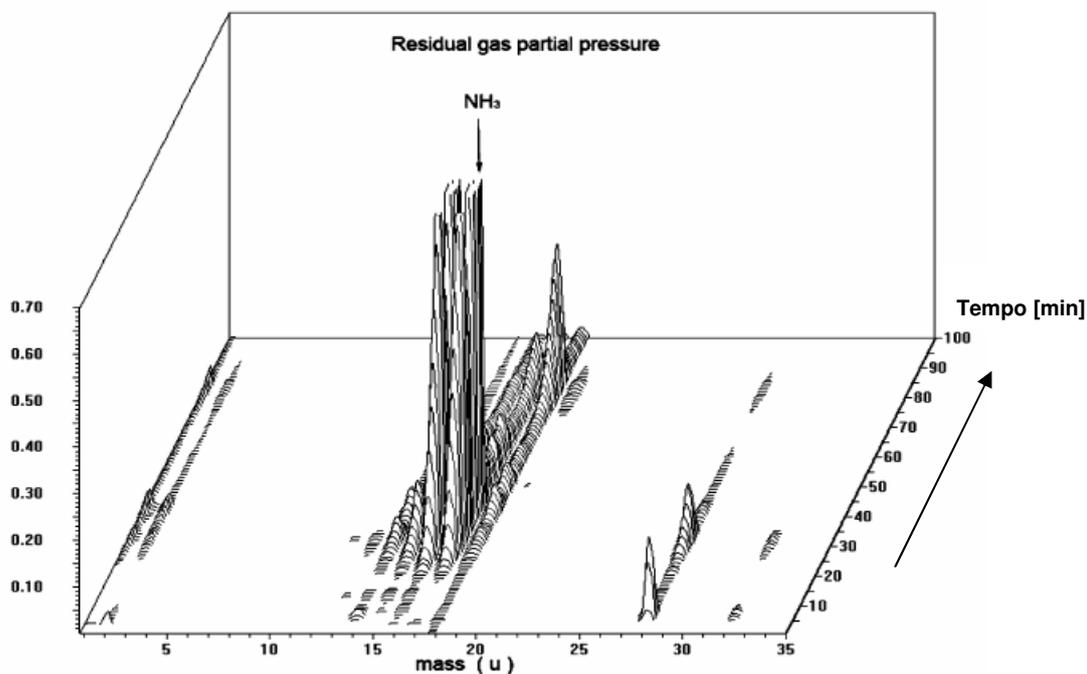


Fig. 3.9: Espectros de massa dos gases residuais, obtidos com o espectrômetro de quadrupolo durante aquecimento do alvo. O eixo vertical representa a corrente dos íons no quadrupolo (unidades arbitrárias proporcionais à pressão parcial das moléculas neutras). Cada linha horizontal corresponde a uma medida de tempo (minutos).

Os efeitos da variação com o tempo-temperatura foram também monitorados através de medidas feitas com o espectrômetro de massa tipo quadrupolo. As transições de fase da amônia sólida acontecem supostamente a 50 K (de cristalino a metaestável) e a 80 K (metaestável a amorfo). A sublimação

deve acontecer também a  $\sim 80$  K para pressões de  $10^{-8}$  mbar. Os resultados obtidos com o quadrupolo são mostrados no diagrama 3D da Fig. 3.9 (corrente iônica vs massa do íon e tempo-temperatura do alvo). A sublimação da amônia a  $\sim 80$  K é observada pelo crescimento rápido da corrente dos íons de massa 17, 16, 15 e 14 u ( $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}^+$  e  $\text{N}^+$ ). Picos correspondentes às massas 1, 2 e 28 são atribuídos aos íons  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$  e  $\text{N}_2^+$ , provavelmente originários das moléculas de  $\text{H}_2$  e de  $\text{N}_2$  presas dentro do gelo da amônia e/ou formado na região de ionização do quadrupolo por impacto de elétrons no  $\text{NH}_3$ .

Notar que todos os picos exibem a mesma dependência com o tempo (temperatura). Um pico muito pequeno de  $\text{O}_2^+$  devido ao  $\text{O}_2$  adsorvido no gelo aparece a  $\sim 80$  K. A sublimação da amônia ocorre em temperatura inferior a da água ( $m = 18$  u): as intensidades dos íons do grupo  $\text{NH}_n^+$  ( $n = 0 - 3$ ) praticamente somem a temperatura acima de 145 K, enquanto o pico  $\text{H}_2\text{O}^+$  tem um máximo em 155 K. O pico de  $\text{H}^+$  visível a 115 K é atribuído à fragmentação molecular da água.

### 3.5

#### Discussão

A análise dos espectros de massa de íons positivos e negativos da amônia revela que as massas dos íons correspondentes aos picos observados podem ser separadas ou classificadas em séries tendo a estrutura  $(\text{NH}_3)_n\text{R}^+$  ou  $(\text{NH}_3)_n\text{R}^-$ , onde  $\mathbf{R}$  são íons atômicos ou moleculares, como  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_m^+$ ,  $\text{H}^-$  e  $\text{NH}_m^-$ . Tal designação se encaixa muito bem para dois processos diferentes de emissão de agregados. Em um primeiro cenário, supõe-se que parte do sólido próxima à região do impacto é fragmentada pelo projétil em moléculas, átomos e íons. Uma vez emitidas, as moléculas neutras começam a condensar preferencialmente ao

redor dos radicais iônicos  $\text{R}^{+(-)}$ . O rendimento total relativo de cada série  $(\text{NH}_3)_n\text{R}^{+(-)}$  é então proporcional ao rendimento de dessorção de cada  $\text{R}^{+(-)}$ . As distribuições dos rendimentos em  $n$  para diferentes R's dependem da taxa de aglutinação dos neutros. O quadro proposto descreve o mecanismo responsável pelo regime de re-combinação rápida (F).

Um segundo cenário é a emissão de agregados pré-formados. Eles podem ser emitidos já ionizados ou ser ionizados em vôo. No primeiro caso, “pedaços” são produzidos por ondas de choque e são ionizados por elétrons secundários. No outro caso, os agregados de  $(\text{NH}_3)_n$  são emitidos num estado excitado, perdem um elétron, decaindo em  $10^{-14} - 10^{-13}$  s, com eventual liberação de algumas moléculas de  $\text{NH}_3$  (ou um fragmento molecular), enquanto a migração de um próton forma o íon central  $\text{NH}_4^+$  [52,53]. Agregados  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_m^-$ , formados por captura eletrônica, sofrem uma evolução parecida. Tais mecanismos podem ser responsáveis pelo regime de decaimento lento (S).

### 3.5.1

#### $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$ ou $(\text{NH}_3)_{n+1}\text{H}^+$

Dois argumentos são propostos na literatura a favor da estrutura  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_m^+$ : (i) o deslocamento para o vermelho observado dos modos vibracionais no centro do  $\text{NH}_4^+$  [41] e (ii) resultados teóricos mostram que esta estrutura é a mais estável [54]. De fato, a espectroscopia de infravermelho para os agregados de amônia protonados  $(\text{NH}_3)_{n+1}\text{H}^+$  tem mostrado que existem bandas de absorção fortes devido ao cátion de amônia  $\text{NH}_4^+$  central e bandas mais fracas devido aos agregados de amônia neutras restantes, de modo que a estrutura dos agregados é melhor descrita como  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$  [41]. Essa estrutura é análoga àquela proposta para agregados de água protonada [49,55]. Por outro lado, o argumento de um  $\text{NH}_4^+$  central pode ser questionado para agregados formados

muito rapidamente por sputtering eletrônico: é importante assinalar que, nesses experimentos, os quartetos obtidos por Pfeiffer et. al. [11] não são observados, provavelmente porque as condições experimentais são diferentes (eles utilizaram ionização por impacto de elétrons à temperatura ambiente).

Em favor da estrutura  $(NH_3)_{n+i}H^+$ , na qual o  $H^+$  se encontra na periferia do agregado e não no centro, há uma conexão com o cenário mencionado acima. Em particular, a designação de uma série  $(NH_3)_{n+i}H_2^+$  é compatível com a existência de uma série  $(NH_3)_{n+i}H^+$  constituindo a principal estrutura dos agregados, já que as taxas dos rendimentos de dessorção do  $H_2^+/H^+$  e do  $(NH_3)_{n+i}H_2^+/(NH_3)_{n+i}H^+$  são as mesmas ( $\sim 0,1$ ). Por exemplo, em estudos sobre agregados similares, Nguyen et. al. [56] analisaram íons de hidratos de alquilamônio em fase gasosa e propuseram que suas estruturas são formadas pela ligação do íon a um agregado de água externo, mais do que a formação de uma estrutura com um íon central.

### 3.5.2

#### Rendimentos dos íons positivos e negativos

Como foi visto nas seções 3.4.1.a e b, as Figs. 3.2 e 3.3 mostram espectros de massa  $^{252}Cf$ -PDMS-TOF típicos de íons secundários, positivos e negativos de amônia congelada irradiada por FF de  $\sim 65$  MeV emitidos pelo  $^{252}Cf$ . Os rendimentos da série dos íons positivos são uma ordem de grandeza maior do que os da série de negativos, provavelmente devido ao processo de sputtering eletrônico no qual um grande número de elétrons secundários é arrancado das moléculas situadas na região de impacto, criando mais íons positivos do que negativos. Uma fração dos íons negativos é retida pelo traço positivo produzido no alvo, enquanto os íons positivos são fortemente repelidos, sendo menos provável a sua neutralização em vôo por captura eletrônica. A existência de íons secundários negativos é consequência da taxa de produção iônica muito alta e/ou

de afinidade eletrônica grande. Como por exemplo, a afinidade eletrônica do  $CN^-$  é 3,862 eV [57], um dos valores mais altos encontrados para compostos químicos.

### 3.5.3

#### Rendimento de dessorção dos agregados em função de $n$ e $T$

As distribuições dos rendimentos de dessorção da série  $(NH_3)_nNH_4^+$  podem ser muito bem ajustadas à soma de duas funções exponenciais (Eq. (3.1)). Encontrou-se que os dois parâmetros de inclinação,  $k^F$  e  $k^S$ , e o coeficiente relativo ao decaimento rápido,  $Y_0^F$ , não são muito sensíveis à temperatura, enquanto o do decaimento lento,  $Y_0^S$ , o é. Na realidade, das Figs. 3.7 e 3.8 e da Tabela 3.1, observa-se que, aquecendo o alvo e perto da temperatura de sublimação da amônia (50 – 80 K), a taxa de produção ou a estabilidade de agregados positivos grandes é mais afetada que aquela dos pequenos. O comportamento de duas exponenciais já foi reportado para outros gelos bombardeados por íons pesados em condições de poder de freamento altos [25,49]. Encontrou-se que o parâmetro  $Y_0^F$  é constante para água gelo quando a temperatura varia de 80 a 150 K [49]. Matsuo et. al. [58], usando íons de Ar (MeV) em gelo de água, atribuíram os desvios de decaimento monotônico na distribuição dos agregados à alta estabilidade de alguns agregados. É também interessante notar que Lancaster et al. observaram uma só exponencial para agregados da água gelo acima de  $n \sim 20$ , quando bombardeados com íons de  $He^+$  de 0,5 – 3 keV [59]. Para estes três experimentos com gelo da água, encontrou-se  $k^S \sim 0,14$ , valor aproximadamente igual àquele determinado no presente trabalho para gelo da amônia.

**Tabela 3.1 Parâmetros das contribuições Rápida (F) e Lenta (S) a 61 K aos rendimentos de desorção das séries de agregados iônicos da amônia e da água ( $k_m = k/M$ , onde M é a massa do monômero).**

	Temperatura (K)	$k^F$	$k^S$	$k_m^F$	$k_m^S$
(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	61	0,62	0,12	0,036	0,007
(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	61	0,66	0,12	0,39	0,007
(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H <sup>+</sup>	80	0,81	0,14	0,045	0,008
(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> OH <sup>-</sup>	80	0,63	0,16	0,035	0,009

É importante também comparar estes resultados com os da distribuição de massa de íons provenientes de alvos gasosos. Boudjadar et al. reportaram a distribuição do rendimento de agregados iônicos (em tamanho) de dióxido de urânio usando projeteis rápidos (11 MeV/u Kr<sup>32+</sup>) e lentos (83 keV Th<sup>75+</sup> e 81 keV Xe<sup>23+</sup>) [60]. Eles propuseram, para ambos os regimes de velocidade, que agregados de UO<sub>2</sub> sejam descritos pela lei de potencia  $Y \sim n^{-\delta}$ , com valores de  $\delta$  entre 1,5 e 2,9, em concordância com as previsões de modelos para ejeções coletivas, em particular com o modelo hidrodinâmico (transição de fase) [61], que prediz satisfatoriamente  $\delta = 7/3$ . Porém, uma vez que seus dados só abrangem  $n \leq 8$ , um comportamento exponencial também é aceitável, dando  $k^F \sim 0,6$ , quase o mesmo valor para agregados de amônia. O contrário não é verídico: os rendimentos de desorção dos agregados de amônia positivos ou negativos não são corretamente descritos pela distribuição de lei de potencias (Fig. 3.10), o que sugere que modelos hidrodinâmicos não são apropriados para a distribuição de agregados de amônia.

O comportamento exponencial da distribuição de massa dos agregados iônicos medidos com amônia indica que poderia ser descrito por “modelos estatísticos” [56]. Estes modelos são desenvolvidos para processos nos quais acontece uma re-agregação de átomos individuais no momento ou depois da ejeção.

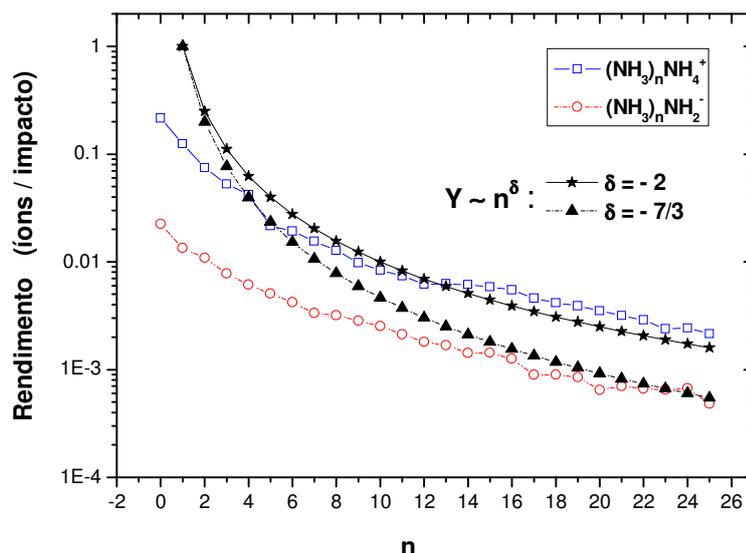


Fig. 3.10: Comparação dos dados experimentais com as previsões do modelo hidrodinâmico desenvolvido na ref. [61]

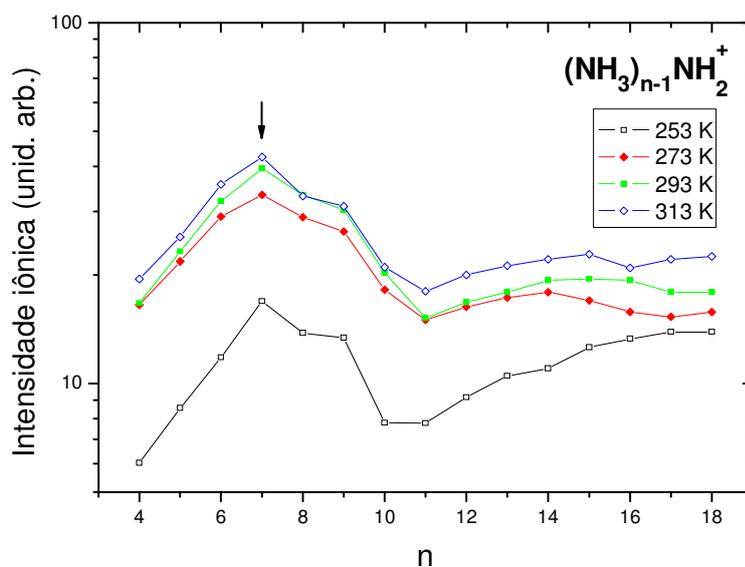


Fig. 3.11: Distribuição dos agregados iônicos  $(\text{NH}_3)_{n-1}\text{NH}_2^+$  produzidos por impacto de elétrons sobre um feixe supersônico de agregados neutros de amônia [11]

Informação adicional sobre a estabilidade dos agregados de amônia pode ser obtida inspecionando-se os rendimentos de agregados iônicos produzidos a partir de fontes outras que o gelo. Assim, resultados foram reportados por Pfeiffer et al. utilizando ionização por impacto de elétrons sobre um feixe supersônico de

agregados neutros de amônia [11]. Eles observaram uma distribuição de população dos agregados iônicos  $(\text{NH}_3)_{n-1}\text{NH}_2^+$  e  $(\text{NH}_3)_n\text{H}_2^+$  que não é exponencial nem obedece a lei de potência, evidenciando que a formação ocorre através de um outro processo (Fig. 3.11). Além disso, o número mágico  $n = 7$  foi encontrado, possivelmente devido a uma reação associativa íon-molecular entre  $\text{NH}_2^+$  filho e uma molécula solvente de  $\text{NH}_3$ .

Os rendimentos de agregados negativos  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_2^-$  podem também ser ajustados, em boa aproximação, pela soma de duas funções exponenciais (Fig. 3.9); os correspondentes parâmetros de inclinação  $k$  são também mostrados na Tabela 3.1 para 61 K. Se forem considerados apenas  $n = 0 - 5$ ,  $k^F \sim 0,661$ ; para  $n > 5$ ,  $k^S \sim 0,117$ . É importante notar que o valor de  $k$  é quase o mesmo para agregados positivos e negativos produzidos por FF. Isto sugere o mesmo mecanismo de formação para ambos, embora as probabilidades de formação/sobrevivência sejam diferentes em uma ordem de grandeza. A comparação entre os parâmetros de inclinação obtidos para a amônia e para os agregados  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$  e  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{OH}^-$ , medidos nas mesmas condições, mostra que eles são praticamente os mesmos, ressaltando a sugestão de que o mesmo mecanismo de dessorção ocorre para ambos [58].

### 3.6

#### Modelo de emissão de agregados

As observações feitas no presente trabalho e nas referências são consistentes com um modelo de emissão de agregados baseado em dois regimes simultâneos e independentes:

i) O regime de recombinação (regime F) ocorre muito perto do infratraço (região de interação projétil-alvo onde os elétrons deste são emitidos ao ganhar energia suficiente do projétil) onde a temperatura é alta comparada com a temperatura do gelo (o que explica porque este processo não é sensível à temperatura do gelo). O material sublima completamente no infratraço, pelo menos na região perto da superfície onde a pressão local não pode ser muito alta devido à emissão de material no vácuo. O regime F baseia-se na alta taxa de fragmentação molecular em átomos e/ou em íons na região do infratraço. A expansão de gás produz condensação, mas as altas velocidades de emissão ( $\sim 30$  Km/s) e a quantidade relativamente pequena de material ejetado (milhares de átomos) constituem um ambiente ineficiente para produção de agregados com grande número de constituintes (o que explica a queda rápida na inclinação da distribuição, i.e., valores elevados de  $k^F$ ). Espera-se que a condensação seja mais eficiente quando a molécula “semente” é um íon ao invés de uma molécula neutra (a energia de ligação íon-neutro é maior do que a de neutro-neutro: os efeitos de polarização de atração são incrementados especialmente para moléculas pequenas). O rendimento absoluto de uma série de agregados caracterizados por um radical iônico R é proporcional à densidade de R na fase gasosa. A taxa de crescimento de agregados iônicos positivos é quase a mesma que a de negativos já que ambas dependem igualmente da probabilidade de ligação de moléculas neutras (o que explica que a distribuição de rendimentos de dessorção de espécies positivas seja proporcional às negativas). As estruturas dos agregados são determinadas pelo processo de condensação, i.e., a configuração termodinâmica mais favorável. Este regime só acontece quando se forma um traço com temperatura alta, o que depende em particular do poder de freamento do projétil no gelo. Projéteis não pesados com poder de freamento mais baixo que certo limite não induzem dessorção no regime F.

ii) O regime de fragmentação (regime S) acontece numa região mais fria, ao redor do infratraço, tal que os rendimentos de desorção correspondentes dependem da temperatura do gelo e da estrutura do material. O regime S não é muito destrutivo, i.e., as partes fraturadas do sólido, pequenas e grandes, são arrancadas da superfície originando agregados neutros e agregados carregados (positivos e negativos). As estruturas dos agregados lembram a estrutura do material já que a memória “cristalina” é preservada. O rendimento total cresce com o valor do poder de freamento, mas o padrão de fragmentação do sólido é relativamente insensível a isto, no sentido que as formas da distribuição dos rendimentos (a inclinação  $k^S$ ) são quase as mesmas. Espera-se que as cargas das partes fraturadas sejam geradas ao longo das linhas das fraturas, mas durante a análise do tempo de vôo (na faixa de tempo de  $\mu s$ ), migrações de cargas e mudanças estruturais podem ocorrer para agregados excitados, conduzindo a transições para configurações mais estáveis produzidas no regime F. Fragmentações de moléculas também podem acontecer nesta etapa de relaxação, assim como fragmentações de agregados grandes muito excitados em pequenos.

### 3.7

#### Conclusões

Nesta parte do presente trabalho, foram analisados os rendimentos dos agregados iônicos positivos e negativos emitidos de amônia gelo como consequência do bombardeio por FF. As distribuições dos rendimentos observadas não mostram uma indicação clara da existência de números mágicos. Em vez disso, a forma da distribuição de seus rendimentos decrescentes, quando a massa do agregado cresce, é bem ajustada pela soma de duas exponenciais: uma

descreve o regime de decaimento rápido (F) e a outra corresponde ao regime de decaimento lento (S). A contribuição do rendimento dos agregados iônicos para o regime S depende da temperatura do gelo enquanto que a contribuição para o regime F não depende. As distribuições dos rendimentos dos agregados iônicos positivos são proporcionais às dos negativos, tanto no regime F quanto no S, fornecendo um bom argumento para afirmar que os processos de formação de agregados iônicos positivos e negativos são os mesmos.

Estas observações apóiam o modelo baseado em dois processos simultâneos, mas não ubíquos: são os processos de recombinação e fragmentação, associados aos regimes F e S, respectivamente. O processo de recombinação acontece muito perto do traço central enquanto que as fragmentações acontecem periféricamente.

A análise da estabilidade estrutural dos agregados é dificultada pelo fato de que a distribuição observada é atribuída principalmente ao processo de formação do agregado. Sempre que a temperatura do alvo aumenta, quase atingindo a temperatura de sublimação do gelo nas condições de vácuo, os processos dissociativos são mais importantes diminuindo conseqüentemente a população de agregados maiores, e aumentando muito a emissão do íon monômero (neste caso o  $NH_4^+$ ).

É preciso um trabalho teórico mais avançado para descrever a emissão de agregados iônicos. Os chamados modelos estatísticos predizem distribuições com leis exponenciais e consideram a sublimação molecular seguida de uma re-agregação dinâmica em região muito próxima do local de impacto. Esta situação corresponde ao regime F. Enquanto que os modelos coletivos descrevem a emissão de “pedaços”, emissão no regime S, predizendo distribuições com leis de potência, sendo que não são observadas em alvos com gases condensados.