

3

Distribuição de Velocidades Iniciais e Íons Metaestáveis

Este capítulo tem por objetivo fornecer os conceitos teóricos sobre os dois temas principais do presente trabalho. Assim, serão revistos aspectos conceituais e modelos sobre a emissão de íons secundários por impacto de íons pesados multicarregados. Mais particularmente, serão abordados temas sobre a determinação da distribuição de velocidades iniciais de íons desorvidos e da emissão de íons metaestáveis.

Será inicialmente descrita a interação íon-sólido, a desorção iônica e suas etapas, a transferência de energia do projétil para o sólido e alguns modelos teóricos. Não será descrito o algoritmo matemático para a determinação das velocidades iniciais, já que esta transformação está incluída no capítulo correspondente à análise experimental.

O segundo caso, envolve o estudo dos tipos de íons produzidos na amostra; em especial os íons metaestáveis, também a análise de sua fragmentação, com as expressões para tempo de voo, e principalmente o tempo de vida média (τ) do íon precursor e a energia liberada na fragmentação.

3.1

Distribuição de Velocidades Iniciais na Desorção Iônica

A desorção consiste na ejeção de partículas neutras ou ionizadas constituintes de uma amostra sólida ou dos contaminantes presentes em sua superfície [33]. O processo de desorção iônica é essencial para a espectrometria de massa de amostras sólidas [34]. Existem vários métodos de induzir a emissão de partículas provenientes de um sólido. Como exemplo, por aquecimento do sólido, aplicação de campos elétricos intensos em sua superfície e por bombardeio do sólido por feixes energéticos de diversos tipos tais como íons, elétrons, átomos, moléculas e fótons [35].

A emissão de íons por uma amostra excitada pelo impacto de um projétil é um processo estatístico que gera uma distribuição de velocidades (ou energias) iniciais que causa uma dispersão dos tempos de voo. Tal emissão, mesmo monoenergética, mas apresentando uma distribuição angular, gera uma distribuição de velocidades tanto axiais quanto radiais [16].

Essas distribuições são inerentes à relaxação da amostra após a interação com o projétil. A energia média inicial dos íons desorvidos depende da natureza e da energia do feixe incidente [16]. Um outro mecanismo de fornecer energia cinética às partículas desorvidas é pela transferência direta de momento do projétil para os átomos do sólido, processo que acontece independentemente das propriedades do sólido [36,37,38].

3.1.1

Etapas na Dessorção Iônica

Em geral, o impacto de um íon com velocidade da ordem ou superior à velocidade de Bohr ($v_B = 0,22 \text{ cm/ns}$) sobre uma superfície sólida é capaz de induzir desorção de diferentes espécies químicas, com distintos estados de carga, num processo de grande complexidade. Para compreender melhor o processo da desorção iônica é conveniente dividi-lo cronologicamente desde o impacto do projétil na superfície até a emissão do íon desorvido. A seguir são descritas e mostradas na fig. 3.1 as etapas da desorção.

1. O projétil, com determinado estado de carga e velocidade, aproxima-se da superfície do sólido, atravessando-a no instante de tempo $t_p = 0$;
2. Ao penetrar no sólido, o projétil deposita parte de sua energia ao longo de sua trajetória, modificando seu estado de carga e velocidade. Ele pode excitar e/ou ionizar contaminantes adsorvidos (intervalo da ordem de $10^{-17} \text{ s} < t_p < 10^{-16} \text{ s}$);
3. A energia transferida do projétil ao sólido excita os componentes da rede cristalina do sólido, provocando defeitos (intervalo da ordem de $10^{-16} \text{ s} < t_p < 10^{-15} \text{ s}$);

4. O interior e a superfície do sólido relaxam após a excitação induzida pelo projétil (intervalo da ordem de $10^{-15} \text{ s} < t_p < 10^{-12} \text{ s}$);
5. Como consequência dos processos de relaxação, partículas provenientes do sólido e dos contaminantes da superfície são desorvidas. No caso de íons, ainda pode ocorrer sua neutralização à medida que se afastam da superfície (intervalo da ordem de $t_p > 10^{-13} \text{ s}$).

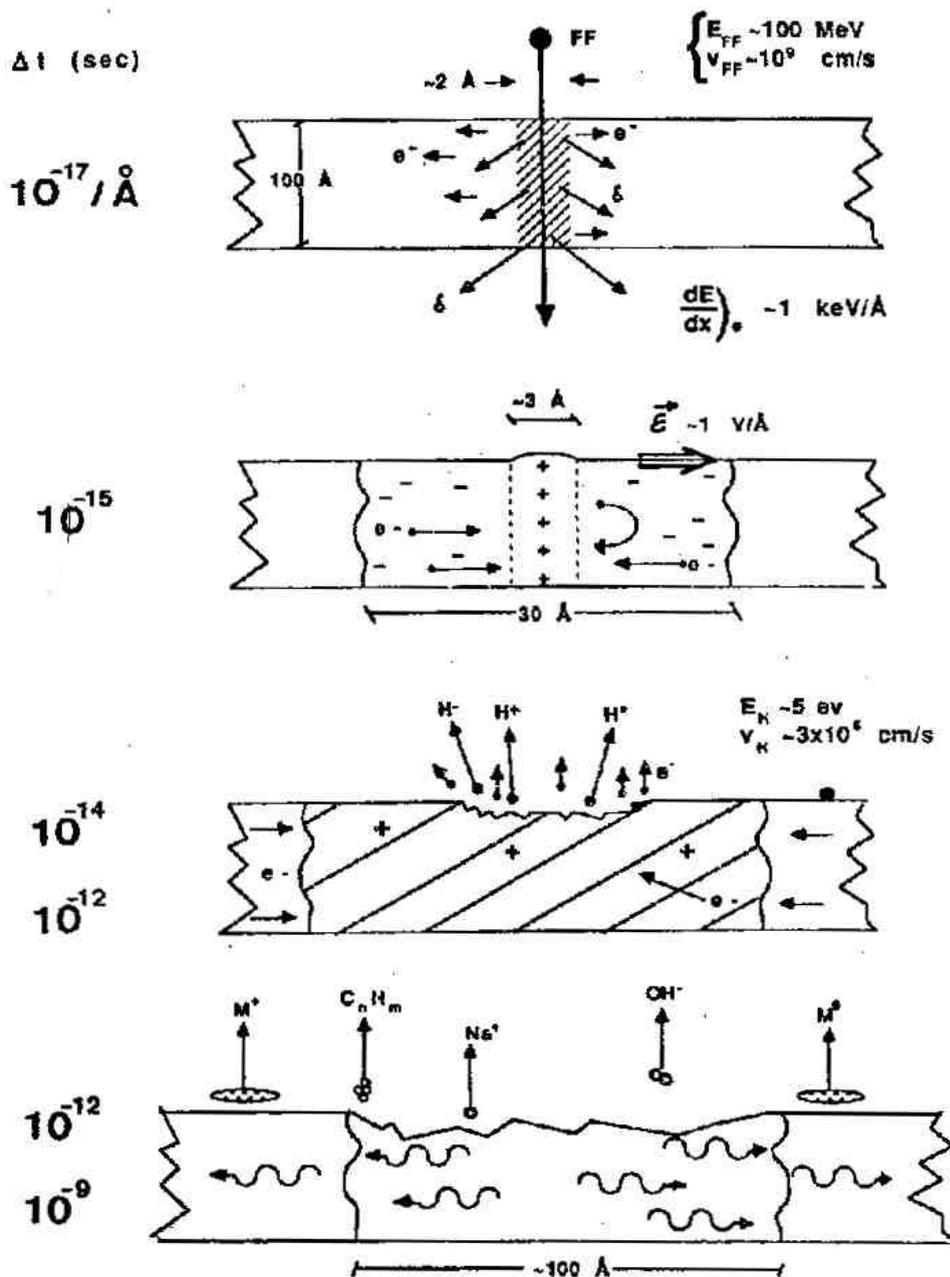


Fig. 3.1: Etapas na desorção iônica em função do tempo

3.1.2

Transferência de Energia Projétil-Alvo

De um modo geral, existem dois processos físicos distintos através dos quais o projétil pode perder energia ao penetrar num sólido. Tais processos denominam-se respectivamente perda de energia nuclear e perda de energia eletrônica [33]. Os dois regimes podem ocorrer simultaneamente, mas um deles predomina dependendo da energia do projétil. Para velocidades do projétil maiores do que a velocidade de Bohr, a perda de energia eletrônica é a contribuição mais importante [33]. A figura 3.2 mostra a curva de poder de frenamento (dE/dx) para um alvo de LiF em função da energia dos fragmentos de fissão do ^{252}Cf como projéteis (E). Esta é uma simulação feita com o programa TRIM, nas condições do nosso trabalho.

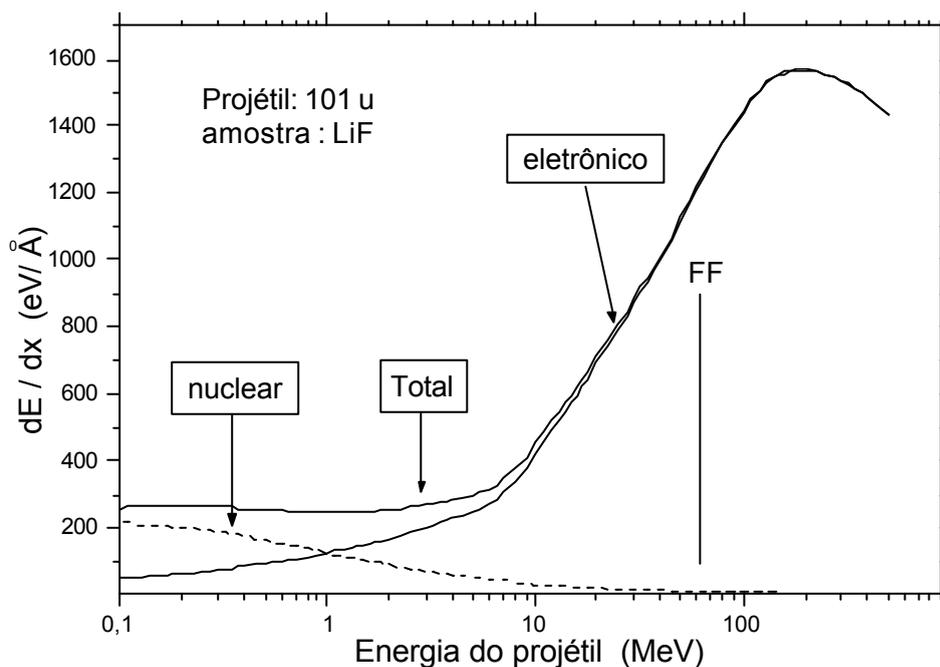


Fig. 3.2: Simulação do Poder de Frenamento de FFs do ^{252}Cf penetrando em uma amostra de LiF

a) Perda de Energia Nuclear (dE/dx)_n

A energia do projétil é transferida aos átomos da rede cristalina em colisões elásticas do projétil com o núcleo dos átomos [39]. O desenvolvimento da

teoria para o cálculo da taxa de perda de energia nuclear é baseado na aproximação de colisões binárias onde as partículas que colidem interagem por um potencial central [40].

Costuma-se classificar os eventos devidos às colisões nucleares em três categorias [40,41]. Pode-se dizer que a seção de choque e a energia transferida são os parâmetros que determinam esta classificação conforme a tabela abaixo.

Tabela 3.1 – Tipos de Colisões Nucleares

	Seção de choque	Energia transferida
a) <i>Knock-on</i>	Alta	Baixa
b) Cascata linear	Baixa	Alta
c) <i>Thermal-spike</i>	Alta	Alta

No caso (a), o projétil colide com os átomos do sólido dando-lhes energia suficiente para seu deslocamento da posição de equilíbrio e possibilitando sua emissão. Porém, a energia cinética do átomo de recuo é baixa e ele não é capaz de gerar novos átomos de recuo. Como a probabilidade de colisão *knock on* é muito baixa para projéteis com alta energia, ela ocorre principalmente com projéteis de baixa energia (\sim eV) e em colisões entre elementos leves. No caso (b), a energia dos átomos de recuo é suficiente para que eles gerem processos de colisão em cascata. Sendo a seção de choque baixa, a densidade de átomos colocados em movimento é também baixa e em boa aproximação as colisões sucessivas dentro de cada cascata se dão sempre com os átomos-alvo parados. Ocorre em uma faixa de energia mais alta e para elementos de número atômico pequeno. No caso (c), a colisão do projétil coloca um grande número de átomos em movimento e são freqüentes as colisões entre átomos de recuo em movimento. Trata-se de uma cascata dita não linear [42]. É o caso de íons pesados com energias na faixa de keV onde a taxa de perda de energia nuclear está próxima do seu máximo.

b) Perda de Energia Eletrônica (dE/dx)_e

A energia do projétil é cedida ao sistema eletrônico do cristal (energia potencial e cinética dos elétrons); constituindo-se, portanto, em colisões inelásticas entre o projétil e os demais átomos do material [39]. O presente

trabalho foi desenvolvido para situações em que os projéteis possuam velocidades superiores à velocidade de Bohr, onde o regime de perda de energia eletrônica predomina. As energias correspondentes a esta faixa de velocidades são da ordem de MeV/u. Converte-se facilmente MeV/u em cm/ns usando a expressão

$$v_p = \sqrt{E_p / (0,522.m_p)}, \text{ onde a energia é dada em MeV e a massa em u [34].}$$

Podem ocorrer excitações, predominantemente na região de baixa velocidade, e ionizações importantes quando a energia transferida for maior do que a energia de ligação dos elétrons nos átomos que compõem o sólido. Para íons pesados a variação do estado de carga q é importante. Um feixe de projéteis atômicos com estado de carga bem definido, q_0 , que adentra na matéria, inicia uma série de processos de perda e captura que afetam esse estado de carga. Como resultado final tem-se uma distribuição de estados de carga que depende da velocidade do projétil e é independente do estado de carga inicial q_0 . O valor médio dessa distribuição é dito estado de carga de equilíbrio [40].

A deposição de energia no sistema eletrônico acontece de duas formas: i) pela produção de elétrons secundários devido à interação direta com o projétil (de posição primária) e ii) pela interação desses elétrons secundários com os elétrons do sólido (deposição secundária). Assim o traço é usualmente dividido em duas sub-regiões:

- Na vizinhança imediata da trajetória do projétil uma região altamente ionizada é formada, chamada de infra-traço. Ela é determinada pelo alcance da interação projétil-elétron, sendo que a maior parte da energia subtraída do projétil fica depositada nessa região.
- Elétrons produzidos pelas partículas do feixe no infra-traço, comumente chamados de elétrons δ , transportam parte da energia depositada para pontos mais afastados da trajetória do íon dentro do material. Se energéticos o suficiente, os elétrons δ podem gerar novas ionizações além do contorno do infra-traço. Esta outra região é denominada ultra-traço. É determinada pelo alcance dos elétrons δ , projetado na direção perpendicular à trajetória do projétil no material.

3.1.3

A passagem do regime de interação nuclear para o eletrônico

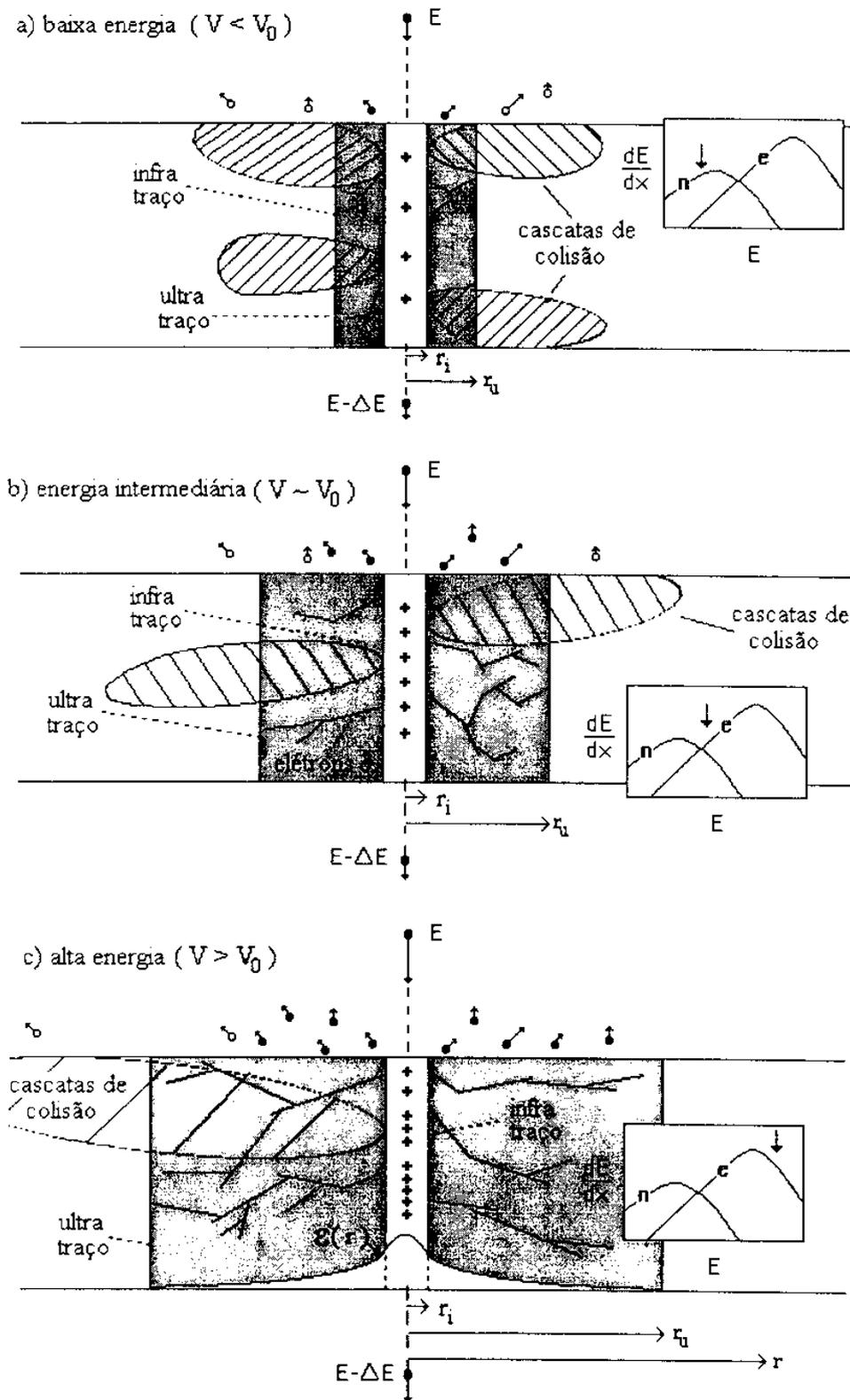


Fig. 3.3: Interação projétil-alvo: formação de traços e cascatas de colisão

As figuras 3.3 a, b e c ilustram esquematicamente a formação de traços e cascatas de colisão para três diferentes regimes de interação. Cada regime é caracterizado pela importância de $(dE/dx)_n$ comparada a $(dE/dx)_e$, conforme representado no pequeno quadro à direita de cada figura principal.

Na situação (a), a energia E do projétil é baixa e tal que $(dE/dx)_n > (dE/dx)_e$. A seção de choque para colisão nuclear (Rutherford) é alta e como resultado tem-se a formação de cascatas de colisão densas. Nessas condições, o projétil não tem energia suficiente para promover excitações eletrônicas efetivamente. A energia cinética média transferida aos elétrons é baixa. A flecha no quadro dE/dx versus E indica que a energia do projétil corresponde ao regime onde $(dE/dx)_n$ é dominante.

Na situação (b) tem-se $(dE/dx)_n \sim (dE/dx)_e$. A seção de choque de Rutherford diminui mas a energia transferida média aumenta de forma que as cascatas se tornam mais esparsas. Pela mesma razão, os encontros nucleares ficam menos frequentes e as cascatas são iniciadas em pontos mais distantes da superfície. O projétil é mais eficaz na produção de excitações eletrônicas no sólido na região de deposição primária delimitada pelo raio do chamado infra-traço, r_i . A energia cinética média transferida aos elétrons é maior e o raio da região de deposição secundária, r_u , definido pelo alcance dos elétrons secundários, aumenta.

Na situação (c), onde $(dE/dx)_n < (dE/dx)_e$, tem-se um alto grau de ionização e a formação de traços é o efeito principal. O alcance dos elétrons é ainda maior, aumentando o volume da região onde a energia proveniente do projétil é depositada. A densidade de energia depositada, $\epsilon(r)$, é mostrada esquematicamente para esta situação na parte inferior da figura. O traço é estabelecido em ~ 1 fs [33].

3.1.4

Mecanismo de Emissão de Partículas por Sputtering Eletrônico

Modelos de naturezas diversas foram desenvolvidos para descrever como a energia depositada no sistema eletrônico do sólido gera a energia cinética necessária para a emissão de partículas. A maior parte dos modelos para a descrição deste tipo de mecanismo oferece uma descrição da variação do rendimento da emissão com a taxa de perda de energia do projétil. Eles podem ser

classificados como: modelos térmicos, de explosão coulombiana e de expansão. No final se cita, brevemente, um modelo que é aplicado a haletos alcalinos.

a) Modelos Térmicos

A energia cedida pelo projétil ao sistema eletrônico é usada na criação de um micro-plasma de onde os íons são emitidos. Estes modelos são também comumente chamados de *thermal spikes* eletrônicos. Eles diferem do *thermal spike* provocado pelas colisões nucleares onde o sistema nuclear é aquecido diretamente pelo projétil. No *thermal spike* eletrônico, o movimento dos núcleos é gerado indiretamente através de um processo de termalização entre os sistemas eletrônico e nuclear que se inicia após a energia cedida pelo projétil esquentar o sistema eletrônico.

Na referência [43], a distribuição de Maxwell-Boltzmann é utilizada para um ajuste da distribuição de energia cinética de íons secundários tendo a temperatura como o parâmetro livre. Temperaturas de 25000 K foram encontradas para os íons H^+ e H_2^+ , e 4500 K para outros íons como o CH_3^+ e o Na^+ sugerindo um processo de resfriamento do plasma. Nesse caso, a amostra era um filme de nitrocelulose e o bombardeio era feito por fragmentos de fissão de uma fonte de ^{252}Cf com energias da ordem de 1 MeV/u.

Apesar das temperaturas encontradas através deste procedimento serem talvez exageradamente altas, a semelhança entre a distribuição de energia cinética dos íons secundários com a distribuição de Maxwell-Boltzmann foi uma motivação para a criação de modelos térmicos para descrever a emissão. Nestes modelos, é assumida uma forma analítica para a temperatura no traço, $T(r,t)$ em função do tempo t e da distância da trajetória do projétil [44]:

$$T(r, t) = \frac{T_0}{1 + \frac{4dt}{r_0^2}} \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2 + 4dt}\right) \quad (3.1)$$

onde δ é a difusividade térmica e r_0 é o raio de deposição primária de energia ($r_0 \sim r_1$). A dependência de $T(r,t)$ com $(dE/dx)_e$ vem através da temperatura T_0 que é estimada por:

$$T_0 = \frac{1}{\rho r^2 c} \frac{dE}{dx} \Big|_e \quad (3.2)$$

onde ρ é a densidade do material e c é o calor específico. A estimativa dada pela eq. (3.2) corresponde à temperatura do sistema eletrônico. Para estimar o aumento de temperatura médio do sistema nuclear deve-se especificar o mecanismo de termalização pelo qual a energia dos elétrons é transferida para o movimento nuclear [45]. Uma hipótese é que os elétrons cedam o excesso de energia dada pelo projétil através de colisões com os núcleos (similar ao aquecimento de uma resistência por efeito Joule). Em formulações mais recentes, o mecanismo responsável pela transmissão do calor do sistema eletrônico para os núcleos da rede é a interação elétron-fónon [46].

A distribuição de energia de emissão dos íons secundários depende da taxa de perda de energia através da temperatura do plasma de onde os íons são emitidos.

b) Modelos de explosão Coulombiana generalizada

De acordo com este modelo, a emissão dos íons ocorre pela ação de um campo elétrico intenso, o qual é causado pela criação de uma região carregada no interior do sólido durante a passagem do projétil. A energia cinética dos íons emitidos é determinada por este campo elétrico e depende da taxa de perda de energia do projétil através do número de cargas criadas no sólido [47] e do tempo de reneutralização da região que foi carregada.

Para baixas velocidades do projétil, a energia potencial armazenada no projétil é a variável relevante e costuma-se usar o termo emissão potencial. Repetidos processos de captura e decaimento do projétil quando próximo à superfície, levam os elétrons do alvo para o contínuo e tem-se a criação do chamado átomo oco (*hollow atom*). Este mecanismo produz uma região semi-esférica na superfície do sólido que contém partículas ionizadas. Esta região explode sob a ação do campo elétrico causado pelos íons, se estes não forem neutralizados antes de adquirir energia cinética suficiente para a emissão [40].

Para altas velocidades do projétil, os elétrons são promovidos ao contínuo pela transferência de energia cinética pelo projétil criando o traço pela emissão dos elétrons δ . Este processo define uma região de carga positiva com simetria cilíndrica envolvida por uma camada de carga negativa (fig. 3.3).

A componente do campo na direção perpendicular ao plano da superfície do alvo na região próxima a da superfície pode, em princípio, levar a ejeção de íons [48]. Uma questão importante na discussão deste modelo diz respeito ao tempo de reneutralização dos íons na região do traço [49]. Em geral, o tempo de reneutralização do traço depende da mobilidade eletrônica e é tomado como o tempo de retorno dos elétrons δ para o infra-traço. Ele é estimado em 4×10^{-13} s no caso de isolantes [49].

A distribuição de energia de emissão dos íons secundários depende da taxa de perda de energia através da carga produzida na região de onde os íons são emitidos. Algumas evidências do campo elétrico do traço são observadas, no caso da emissão de elétrons, tanto pela medida da energia com que eles deixam o sólido [50] como pela medida do rendimento de emissão [51]. Outras observações sugerem que a emissão de íons H^+ também está sujeita à esse campo elétrico [52]. Isso significa que o instante da emissão dessas partículas é anterior à neutralização do traço.

c) Modelos de expansão

As formações de pulsos de pressão ou ondas de choque são elementos básicos da descrição da expansão do material provocada por excitações no material. Estes modelos foram concebidos para descrever a emissão de biomoléculas e, mais recentemente, têm sido também utilizados para o entendimento do mecanismo de emissão de pequenos fragmentos orgânicos. Uma previsão importante desses modelos é a correlação entre o ângulo de emissão do íon molecular e o ângulo de incidência do projétil. Esta dependência foi observada experimentalmente para as moléculas orgânicas [33]. Esta observação traz dificuldades para o entendimento do processo de emissão dessas moléculas em termos de *thermal spikes* que produzem uma distribuição angular isotrópica independente do ângulo de incidência. [40]

d) O modelo de Knotek-Feibelman

Este modelo foi originalmente concebido para explicar o fenômeno da dessorção de íons O^+ induzida pelo impacto de um feixe de elétrons com energias na faixa de até 70 eV no TiO_2 [53, 54]. Ele é utilizado no caso de sólidos de natureza iônica como alguns óxidos metálicos e haletos alcalinos. De acordo com o modelo, o evento que culmina na dessorção é uma ionização de camada interna seguida de um decaimento Auger. No caso dos haletos alcalinos, este processo resulta na reversão da carga do ânion levando-o a um estado repulsivo e é considerado como um caso de dessorção induzida por transições eletrônicas.

3.2

Íons Metaestáveis

Em função da escala de tempo definida pela dinâmica dos íons ao longo do espectrômetro de massa, pode-se distinguir três tipos de íons produzidos na amostra: a) os que chegam ao detector sem se fragmentar, b) os que se decompõem imediatamente após serem formados (em menos de 0.1 μs) e c) os que se decompõem no intervalo de 1 a 100 μs após serem formados. Aqueles do primeiro grupo são chamados de íons *estáveis*, já que sobrevivem o suficiente para alcançar o detector como originalmente foram produzidos. Os do segundo grupo, chamados de íons *instáveis*, se decompõem em íons secundários antes que sejam acelerados. Os do terceiro grupo, chamados de íons *metaestáveis* [55], são acelerados na fonte de íons como uma espécie (íon precursor, m), mas decompõem-se em outra espécie (produto ou fragmento iônico, m_1).

Então, um íon metaestável é aquele que é suficientemente resistente para deixar a região de aceleração, mas decompõe-se antes de chegar ao detector. Estes íons que se descompõem na região livre de campo elétrico geram os “picos metaestáveis” nos espectros. Para que a decomposição de íons metaestáveis possa ser observada nos espectros é preciso que um número significativo deles seja dessorvido da amostra com a quantidade apropriada de energia interna [2].

As transições metaestáveis podem ser analisadas em um instrumento de tempo de voo (TOF), se ele for munido com um refletor eletrostático que forneça

um potencial de frenamento ou desvio dos íons no fim do tubo de vôo livre [12]. Precisamente devido ao fato da espectrometria de massa por tempo de vôo utilizar em seu método medidas precisas de tempo de vôo de íons livres, ela constitui uma excelente técnica de análise de vida média de íons metaestáveis e de seu padrão de fragmentação. O emprego de espectrômetros munidos de um refletor torna ainda mais poderosa esta técnica, uma vez que estes instrumentos podem ser vistos como um duplo espectrômetro de massa, operados simultaneamente: um espectrômetro para o fragmento neutro (detecção ao fim do percurso linear do tempo de vôo) e o outro para o fragmento iônico refletido. [16]

3.2.1

Análise da Fragmentação de Íons Metaestáveis

A fragmentação molecular “espontânea” resulta do excesso da energia interna depositada no íon durante o processo de ionização e ocorre a taxas que dependem da quantidade de energia em excesso, do número de graus de liberdade no íon e das tensões em ligações específicas. Para moléculas pequenas com alta energia interna, a fragmentação pode acontecer imediatamente após a ionização. Para moléculas maiores, tal como peptídeos e proteínas, o maior número de ligações disponíveis para dividir a energia interna poderia prolongar consideravelmente o tempo de fragmentação. Já que os espectrômetros de massa de tempo de vôo extraem íons imediatamente depois de formados na amostra, os processos de fragmentação podem se estender ao longo de todo o caminho, desde o momento da ionização até o momento em que os íons chegam ao detector. O efeito sobre o espectro de massa (especialmente sobre a resolução em massa) depende de quando e onde acontece a fragmentação.

O uso do espectrômetro de massa por tempo de vôo para o estudo de íons metaestáveis é analisado nas referências [56-59]. No funcionamento deste instrumento no modo linear, os fragmentos iônicos e os fragmentos neutros produzidos por decomposições de íons metaestáveis na região de vôo livre, dificilmente podem ser distinguidos já que eles chegam ao detector quase ao mesmo tempo que os íons precursores não dissociados. Isto é devido ao fato de que as decomposições metaestáveis não mudam apreciavelmente a velocidade dos fragmentos em relação ao precursor.

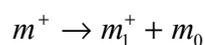
A carga dos íons precursores (geralmente $+e$) fica em apenas um fragmento, o que significa que o outro é neutro. Além disso, a dissociação libera energia cinética ao sistema. Assim os fragmentos podem ser separados num campo eletrostático e/ou analisados por um segundo sistema de tempo de voo [60]. Diversas vantagens têm sido citadas para a aplicação desta técnica:

1. O íon precursor pode ser identificado no espectro sem ambigüidade, e as transições metaestáveis resultantes da decomposição do íon precursor são exibidas. Esta vantagem é particularmente importante, já que as decomposições metaestáveis de um íon específico são usadas para caracterizar a sua estrutura [61, 62, 63],
2. A região de voo livre longa (1 a 2 metros) e o tempo de residência curto na fonte de íons aumentam a probabilidade de decomposição na região de voo livre; assim, a abundância de íons metaestáveis em relação a dos íons precursor e fragmento, é muito mais alta do que em outros instrumentos,
3. Podem ser estudadas reações bimoleculares entre íons, incluindo dissociações com colisões induzidas [63, 64]; neste caso, a região de voo livre longa, de novo, induz a uma maior probabilidade de fragmentação.

3.2.2

Expressões de Tempo de Voo para Íons Metaestáveis (Modo Linear)

Suponha que um íon de massa m e carga q seja metaestável e fragmente-se, após um tempo de voo t em dois fragmentos de massas m_1 e m_0 , sendo o primeiro de carga q e o segundo neutro:



Esta fragmentação implica na substituição do pico de tempo T_m por dois outros, T^+ e T^0 , no espectro de tempo de voo. Para evitar que expressões analíticas longas prejudiquem a análise da essência do processo de fragmentação é admitido que $U_z = 0$ e que $Q = 0$ [16]. Isto significa supor que o íon precursor seja emitido com velocidade inicial nula e que não haja aumento de energia cinética do sistema após a fragmentação.

Em um espectrômetro de tempo de vôle linear observa-se a fragmentação de íons metaestáveis em suas duas regiões: antes e depois da grade de aceleração, ou seja, o tempo de fragmentação t_f relaciona-se ao tempo de percurso t_1 do íon da fonte até a grade, da seguinte forma:

a) Fragmentação na região de aceleração: $t_f \leq t_1$

Neste caso duas situações podem ser consideradas:

- $t_f \ll t_1$: o íon metaestável decompõe-se muito próximo da amostra. O fragmento neutro não será detectado por ter energia cinética muito baixa. O fragmento iônico m_1 será acelerado praticamente ao longo de toda a região de aceleração e o espectrômetro produzirá sinais de tempo aproximadamente iguais a um íon formado na amostra, com a massa do fragmento iônico:

$$T_{m_1} \approx \sqrt{\frac{m_1}{2qU}}(2d_1 + L) \quad (3.3)$$

- $t_f < t_1$: o íon metaestável decompõe-se em ponto arbitrário da região de aceleração. Os seus dois fragmentos serão detectados em tempos distintos. Por continuar a ser acelerado até a grade G_A , o fragmento iônico terá um tempo de vôle T^+ menor do que o do neutro T^0 . O fragmento neutro terá uma velocidade constante e igual a do íon precursor no momento da fragmentação. Por isso, $T_{m1} < T^+ < T_m$ e $T^0 > T_m$.

Então, supondo que o íon precursor seja acelerado durante um intervalo de tempo t_f , quando ocorre a fragmentação, e utilizando o mesmo procedimento de análise para um íon estável, a velocidade do íon precursor e o espaço percorrido por ele até o instante da fragmentação são, respectivamente [16]:

$$v_f = v_{0z} + \frac{qUd_1}{m} t_f \quad (3.4)$$

$$z_f = v_{0z} t_f + \frac{1}{2} \frac{qU/d_1}{m} t_f^2 \quad (3.5)$$

No instante t ocorre a fragmentação. A velocidade v_f torna-se a velocidade inicial dos fragmentos iônicos e v_1^+ a velocidade de chegada à grade após percorrerem a distância $d_1 - z_f$. Como o campo de aceleração é constante pode-se escrever:

$$d_1 - z_f = \frac{v_f + v_1^+}{2} (t_1^+ - t_f)$$

então

$$v_1^+ = \sqrt{v_f^2 + 2 \frac{qU/d_1}{m_1} (d_1 - z_f)} \quad (3.6)$$

A velocidade do fragmento neutro não mudará:

$$v_1^0 = v_f \quad (3.7)$$

Os intervalos de tempo para que os fragmentos cheguem à grade são:

$$t_1^+ = t_f + \frac{d_1 - z_f}{(v_f + v_1^+)/2} \quad (3.8)$$

$$t_1^0 = t_f + \frac{d_1 - z_f}{v_f} \quad (3.9)$$

Considerando $v_{0z} = 0$, temos:

$$z_f = d_1 \frac{t_f^2}{t_1^2} \quad v_f = 2d_1 \frac{t_f}{t_1^2}$$

e também:

$$t_1 = \sqrt{\frac{m}{2qU}} 2d_1$$

substituindo nas equações (3.8) e (3.9)

$$t_1^0 = \frac{t_f}{2} \left(1 + \frac{t_1^2}{t_f^2} \right) \quad (3.10)$$

$$t_1^+ = t_f + t_1 \frac{1 - \frac{t_f^2}{t_1^2}}{\frac{t_f}{t_1} + \sqrt{\frac{m}{m_1} - \frac{m_0}{m_1} \frac{t_f^2}{t_1^2}}} \quad (3.11)$$

Finalmente, os tempos de voo T^0 e T^+ , respectivamente para os fragmentos neutro e carregado, escrevem-se:

$$T^0 = \frac{t_f}{2} \left(1 + \frac{t_1^2}{t_f^2} \right) + \frac{L}{2d_1} \frac{t_1^2}{t_f} \quad (3.12)$$

$$T^+ = t_f + \frac{t_1 \left(1 - \frac{t_f^2}{t_1^2} \right)}{\frac{t_f}{t_1} + \sqrt{1 + \frac{m_0}{m_1} \left(1 - \frac{t_f^2}{t_1^2} \right)}} + \frac{\frac{Lt_1}{2d_1}}{\sqrt{1 + \frac{m_0}{m_1} \left(1 - \frac{t_f^2}{t_1^2} \right)}} \quad (3.13)$$

b) Fragmentação na região de voo livre: $t_f \geq t_1$

Neste caso, como os dois fragmentos não são acelerados até serem detectados, a detecção para ambos ocorrerá simultaneamente no tempo T_m . Ou seja a fragmentação não poderá ser evidenciada, a menos que haja aumento de energia cinética total durante a fragmentação, com conseqüente alargamento do pico e/ou desvio de trajetória. A expressão de tempo de voo para ambos os fragmentos será a mesma, e igual à de um íon precursor que não se fragmentasse:

$$T_m = t_1 + t_L = \sqrt{\frac{m}{2qU}} (2d_1 + L) \quad (3.14)$$

ou
$$T_m = T^0 = T^+ = t_1 (1 + L/2d_1) \quad (3.15)$$

3.2.3

Tempo de vida média (t)

Ao contrário dos íons dessorvidos que são produzidos com energia de até alguns eV, os íons rápidos em vôo livre em um espectrômetro TOF se movimentam na faixa de energia de keV. Então, como já foi mencionado, os íons metaestáveis podem ser definidos como um caso particular de espécies instáveis que vivem um período suficientemente grande para chegar a ser íons rápidos, sobrevivendo à aceleração de um intenso campo elétrico externo e permitindo que sejam observados seus decaimentos diretamente. Usando um campo elétrico de aceleração típico de alguns kV/mm significa, na prática, que os íons metaestáveis têm vidas médias (τ) da ordem dos 100 ns [65].

De acordo com o exposto, a vida média das espécies metaestáveis (τ) é comparável ou mais longa do que o tempo que o íon leva para atravessar a região de aceleração, ou seja:

$$t \geq t_1 = \sqrt{\frac{m}{2qU}} 2d_1$$

Além disso, se τ é menor do que o tempo de vôo total T_m do íon metaestável, uma fração considerável dos íons metaestáveis dessorvidos fragmenta-se na região de vôo livre. Então, dependendo se a vida média do íon precursor é mais curta ou mais longa que t_1 , a maioria das fragmentações ocorre respectivamente na região de aceleração ou na região de vôo livre.

No desenvolvimento do modelo de fragmentação seguinte, que inclui não só a determinação da vida média (τ) mas também a análise da forma do espectro e a determinação do aumento de energia cinética (Q) dos fragmentos, admite-se que: i) não aconteçam colisões durante o vôo, ii) o processo de fragmentação seja arbitrário e isotrópico, e iii) a probabilidade de fragmentação por unidade de tempo seja constante. Isto implica que o campo de aceleração não tenha nenhuma influência sobre o processo de fragmentação.

Se N_0 é o rendimento de emissão do íon precursor de uma espécie dada (i.e. o número médio de íons metaestáveis emitidos, no tempo $t = 0$); o número de íons precursores não dissociados por evento de emissão decresce no tempo como:

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau} \quad (3.16)$$

e a taxa de dissociação a um tempo de fragmentação dado t_f é

$$n_f(t_f) \equiv -\left. \frac{dN}{dt} \right|_{t=t_f} = \frac{N_0}{\tau} e^{-t_f/\tau} \quad (3.17)$$

Estas relações mostram que o número total de fragmentações N_0 ocorre ao integrar $n(t_f)$ de $t_f = 0$ a $t_f \rightarrow \infty$:

$$N_0 = \int_0^{\infty} n(t_f) dt_f \quad (3.18)$$

o que relembra a definição da vida média

$$\tau = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t_f n(t_f) dt_f \quad (3.19)$$

3.2.4

Determinação de Q

Outra informação fornecida pela análise da forma do espectro de tempo é o aumento de energia cinética dos fragmentos devido à dissociação molecular. Este excesso de energia cinética é chamado de Q. Levando em conta sempre a fragmentação unimolecular $m^+ \rightarrow m_1^+ + m_0$, Q é dado por:

$$Q = \left(\frac{1}{2} m_0 v_0^2 + \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right) - \frac{1}{2} m v^2 \quad (3.20)$$

onde v_0 e v_1 são respectivamente as velocidades dos fragmentos neutro e iônico no instante da fragmentação (não confundir com v_1 e v_0 definidos anteriormente para tempo de vôo) e v é a velocidade do íon precursor metaestável na região de vôo livre.

No referencial do íon precursor, a fragmentação é distribuída isotropicamente. Então, o incremento das velocidades dos fragmentos neutro e iônico, e portanto as suas velocidades, são rapidamente determinadas pela conservação do momento linear, apesar da energia cinética do sistema aumentar.

$$v_1 = v \pm \Delta v_1 = v \pm \sqrt{\frac{2m_0}{mm_1}} Q \quad (3.21)$$

$$v_0 = v \pm \Delta v_0 = v \pm \sqrt{\frac{2m_1}{mm_0}} Q \quad (3.22)$$

Estas novas expressões de velocidades, levadas às fórmulas de T^0 e T^+ , mostram que haverá um alargamento (aproximadamente simétrico) dos picos no espectro de tempo. O caso mais favorável para a determinação de Q , através da medida de alargamento de picos, ocorre quando a dissociação se dá em vôo livre ($t_f > t_1$).

Se θ é o ângulo de emissão do fragmento neutro com respeito à direção da velocidade do íon precursor, as velocidades axiais dos dois fragmentos são [66]:

$$v_{0z} = v + \Delta v_0 \cos \mathbf{q} \quad (3.23)$$

$$v_{1z} = v + \Delta v_1 \cos(\mathbf{p} + \mathbf{q}) \quad (3.24)$$

Para a dissociação no tempo t_f na região de vôo livre, i.e. $t_1 \leq t_f \leq T_m$, sabendo que a distância do íon precursor no detector é $L - v(t_f - t_1)$, o tempo de vôo para os dois fragmentos, T^0 e T^+ , é dado por:

$$T = t_f + \frac{L - v(t_f - t_1)}{v + \Delta v \cos \mathbf{q}} = \frac{T_m + t_f \frac{\Delta v}{v} \cos \mathbf{q}}{1 + \frac{\Delta v}{v} \cos \mathbf{q}} \quad (3.25)$$

Onde: $T = T^0$ e $T = T^+$, que corresponde $\cos \theta$ e $\cos(\theta + \pi)$ respectivamente. Sendo usualmente $Q \ll qU$, tem-se que $\Delta v \ll v$. Então

$$\Delta T = T_m - T = \frac{\Delta v}{v} (T_m - t_f) \cos \mathbf{q} \quad (3.26)$$

Para um dado t_f , a maior expansão do TOF, $\Delta T = |T - T_m|$, ocorrerá para o intervalo de tempo correspondente a emissões quando $\theta = 0$ e $\theta = \pi$. Considerando tanto $t_L \gg t_l$ (i.e. $L \gg d_l$; $v \cong L/T_m$) quanto $t_f \cong 0$ (a taxa de fragmentação mais alta), obtém-se o valor de ΔT máximo ($\Delta T_{\text{máx}}$), tal que $\Delta v = L\Delta T_{\text{máx}}/T_m^2$. A expansão total do pico é $2\Delta T_{\text{máx}}$. Usando a eq. (3.20), obtém-se Q . No caso de neutros:

$$Q \cong \frac{m_0}{m_1} \frac{qU}{4} \left(\frac{\Delta T_{\text{máx}}^0}{T_m} \right)^2 = 2 \frac{m_0 q^2}{m_1 m L^2} (U \Delta T_{\text{máx}}^0)^2 \quad (3.27)$$

O que mostra que o produto $U \cdot \Delta T_{\text{máx}}$ deveria ser constante para cada espécie metaestável dessorvida. Quando $T_m \sqrt{U}$ é constante (ver eq. 3.12), tem-se que $\Delta T_{\text{máx}}/T_m \propto 1/\sqrt{U}$, o que significa que a expansão do TOF metaestável é relativamente mais acentuada a potenciais de aceleração baixos [66].

Uma técnica complementar na análise da energia liberada na fragmentação consiste na introdução de campos elétricos axiais aceleradores/retardadores no fim da região de vôo livre [67, 68]. Este procedimento permite separar, no espectro de tempo de vôo, os picos dos precursores não dissociados dos picos correspondentes aos dois tipos de fragmentos. Além disso, permite um estudo de Q através da dispersão em energia cinética (que é a mesma para ambos fragmentos).

A energia cinética E do fragmento neutro (ou iônico) é

$$E = \frac{1}{2} m_0 v_0^2 \approx \frac{1}{2} m_0 v^2 \pm m_0 v \Delta v_0 \quad (3.28)$$

a largura máxima da distribuição de energia é

$$\Delta E = 2 \left[\frac{1}{2} m_0 v_0^2 - \frac{1}{2} m_0 v^2 \right] \approx 2v \sqrt{\frac{2m_0 m_1}{m}} Q \quad (3.29)$$

Lembrando que a energia cinética do íon precursor é $E_m = \frac{1}{2} m v^2$, tem-se:
[16]

$$Q = \frac{m^2}{16m_0 m_1} \frac{(\Delta E)^2}{E_m} \quad (3.30)$$

3.2.5

Forma do Espectro

Os sinais obtidos dos fragmentos iônicos, que resultam da fragmentação de íons precursores metaestáveis, quando detectados tornaram-se conhecidos como picos metaestáveis. Um pico metaestável é observado quando uma quantidade de energia interna é convertida em energia de translação durante a fragmentação. A forma do pico reflete esta transferência, mas a relação exata entre aquela forma e a distribuição da energia cinética liberada ainda não está bem compreendida.

A forma detalhada dos picos metaestáveis é de muito interesse em diversos estudos na espectrometria de massa, mas a comparação de picos observados nas experiências com aqueles preditos por cálculos matemáticos não é óbvia devido às dificuldades no cálculo causadas: a) pelas várias velocidades e direções adquiridas pelos fragmentos, b) pela conseqüente variedade de caminhos através dos campos focalizadores, c) pelo fato de que as decomposições ocorrem ao longo de toda a extensão da região de vôo livre e nas margens dos campos, d) pelas várias energias liberadas, e) pelas várias vidas médias envolvidas. Esta situação aparentemente irremediável, pode, não obstante, ser tratada por modelos e assim serem compreendidas as características gerais dos picos observados [2].

O estudo de qualquer espectro de massa indicará que os picos metaestáveis são invariavelmente largos e podem apresentar várias formas. A natureza difusa dos picos é devida inteiramente à conversão da energia interna em energia cinética de separação dos fragmentos.

Se a decomposição ocorre sem conversão de energia interna em energia cinética, o fragmento iônico continuará se movimentando ao longo da direção original de movimento do íon precursor e com a mesma velocidade. Tem-se algumas conseqüências importantes como resultado deste simples fato: a) a energia cinética é conservada na fragmentação; como já foi dito, a energia cinética inicial será igual à energia cinética total dos fragmentos que é dividida entre os fragmentos em proporção a suas massas; b) já que as direções de movimento de todos os fragmentos iônicos coincidem com as direções originais de movimento dos íons precursores, eles se parecerão a um feixe energético com a mesma divergência angular que os íons precursores. [2]. Nestas condições, tanto o íon precursor quanto os fragmentos (neutro e iônico) contribuirão para um único pico no espectro, se a fragmentação ocorre na região de vôo livre. Como conseqüência disto, tem-se a formação de uma cauda no pico (pico difuso). Assim, a forma do espectro normal de tempo de vôo é um indicativo da distribuição de íons moleculares e fragmentos iônicos [68] (fig. 3.4).

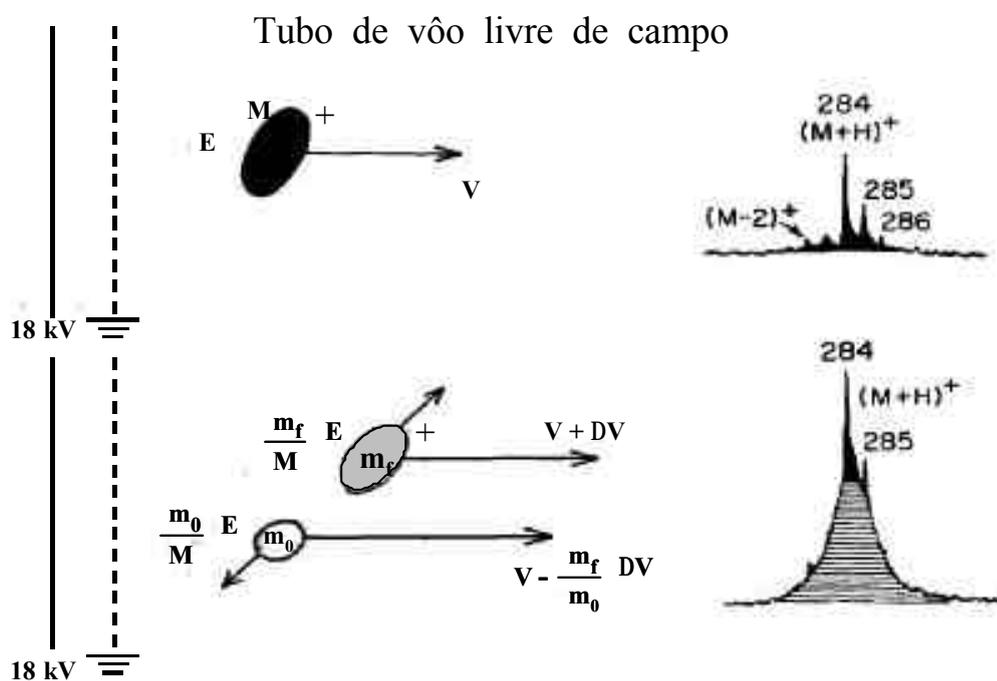


Fig. 3.4: Exemplo da fragmentação de íons metaestáveis no tubo de vôo livre:

na figura acima, o pico do íon molecular ($m = 284$) é gerado por íons estáveis apenas; embaixo, tem-se o mesmo pico mas incluindo a contribuição dos fragmentos da quebra do íon metaestável.

Das equações dos tempos de vôo para o íon precursor e para os fragmentos carregado e neutro (eq. 3.12, 3.13, 3.14) pode-se tirar algumas propriedades. Estas podem também ser evidenciadas através da figura 3.5, que representa as respectivas equações horárias do movimento e o espectro de tempo:

- O tempo de vôo do fragmento neutro não depende da razão m_1/m_0 . Já o do fragmento iônico depende.
 - se $m_1/m_0 \rightarrow 0$: $m_0 \rightarrow m$, $T^+ \rightarrow t_f$ (T^0 não se altera)
 - se $m_1/m_0 \rightarrow \infty$: $m_1 \rightarrow m$, $T^+ \rightarrow T_m$ (T^0 não se altera)
- As relações $T^0(t_f)$ e $T^+(t_f)$ mostram que é possível associar, seqüencialmente, cada valor de tempo do espectro de tempo de vôo ao instante e a posição da fragmentação:
 - fragmentações sobre a amostra: $t_f \rightarrow 0$, $T^0 \rightarrow \infty$ e $T^+ \rightarrow T_{m1}$
 - fragmentações perto da amostra: $t_f \ll t_1$

$$T^0 \approx T_m \frac{t_1}{t_f} \quad T^+ \approx T_{m_1} + \frac{m_0}{m} t_f \quad (3.31)$$

Se definirmos o intervalo de tempo de vôo $\Delta T^+ \equiv T^+ - T_{m1}$, cuja origem é o pico do fragmento iônico, a relação $\Delta T^+ = (m_0/m)t_f$ mostra que o que se observa junto ao pico do fragmento iônico reflete, linearmente e com uma escala de tempo comprimido (pois $m_0/m < 1$), o ocorrido logo após a dessorção.

- fragmentações perto da grade: $t_f < t_1$ e $t_f \rightarrow t_1 \simeq$

$$T^0 \approx T_m + \frac{L}{2d_1}(t_1 - t_f) \quad \text{e} \quad T^+ \approx T_{m_1} - \frac{m_0}{m} \frac{L}{2d_1}(t_1 - t_f) \quad (3.32)$$

Neste caso, a variação ΔT nas proximidades do pico metaestável (T_m), devido ao fator $L/2d_1$, é dilatada temporalmente em relação a ΔT_f e depende das dimensões do espectrômetro. Das equações (3.32) com $\Delta T^+ = T^+ - T_m$ e $\Delta T^0 = T^0 - T_m$, retira-se a relação $\Delta T^+/\Delta T^0 = m_0/m_1$, a qual mostra que os níveis do fundo à esquerda e a direita do pico T_m não são os mesmos e dependem apenas da razão das massas dos fragmentos.

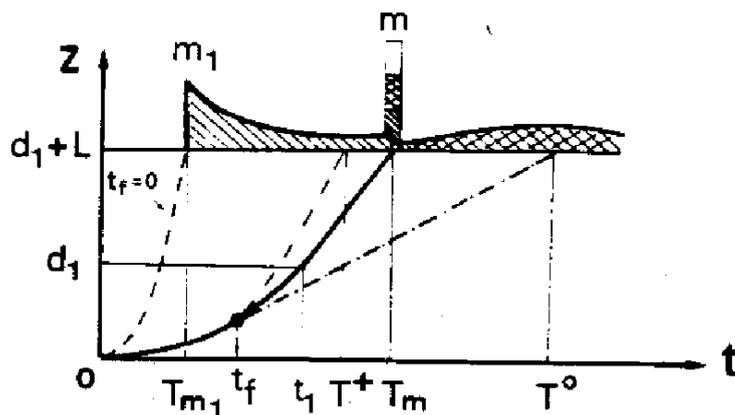


Fig. 3.5: Forma do espectro TOF mostrando o pico correspondente ao precursor não fragmentado e o fundo difuso devido às fragmentações

A curva sólida da fig. 3.5 corresponde a equação horária do íon precursor se ele não se fragmentar. A curva tracejada a esquerda é relativa ao fragmento iônico quando formado na amostra ($t_f = 0$). A outra curva tracejada corresponde ao fragmento iônico, se a fragmentação ocorrer no instante t_f assinalado. A curva tracejada com pontos corresponde ao fragmento neutro. No alto do gráfico é representado o espectro de tempo de voo. A área do pico relativo à massa m é devida aos íons precursores que não se fragmentaram (região em branco) e aos dois fragmentos formados após $t_f = t_1$ (regiões hachuradas e em xadrez). [2]

A forma de um espectro de tempo de voo é determinada pela variação da taxa de detecção de íons, $\dot{n}(T)$, em função do tempo T decorrido após o impacto de cada projétil no alvo. Considerando inicialmente $Q = 0$, os fragmentos iônico ou neutro produzidos por dissociação entre t_f e $t_f + dt_f$ chegam ao detector no intervalo de tempo entre T e $T+dT$. Levando em conta a eficiência do detector ϵ , o número de fragmentos iônicos (ou neutros) detectados por impacto é dado por:

$$n(T)dT = \mathbf{e} n_f(t_f) dt_f \tag{3.33}$$

então, usando a eq. (3.17), a forma do espectro de tempo de vôo da fragmentação é descrita pela função:

$$n(T) = \mathbf{e} n_f(t_f) \frac{dt_f}{dT} = \mathbf{e} \frac{N_0}{t} e^{-t_f/t} \frac{dt_f}{dT} \tag{3.34}$$

a mesma que pode ser calculada analítica ou numericamente a partir da equação (3.11). Lembrar que para processos com $Q = 0$ que ocorrem na região de vôo livre ($t_1 < t_f < T_m$), os fragmentos têm a velocidade do íon precursor e, conseqüentemente, o mesmo tempo de vôo, gerando um pico só. Para fragmentações nesta região, o fato de que T não varia quando t_f cresce implica que dt_f/dT diverge na eq. (3.34), gerando um pico agudo no tempo T_m no espectro de tempo.

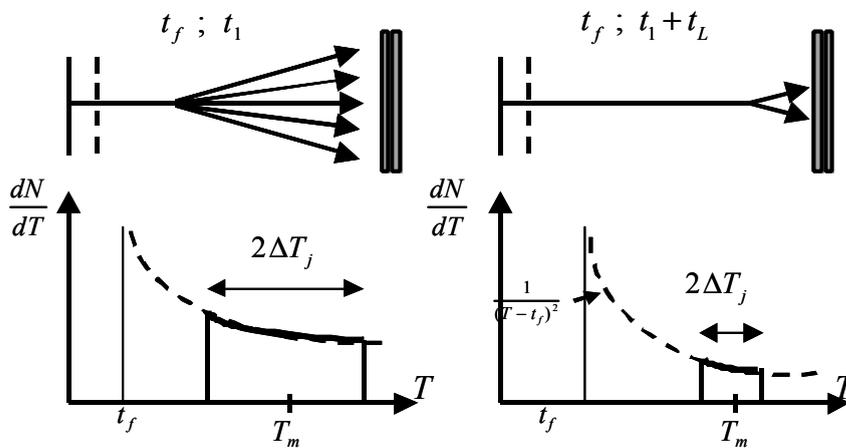


Fig. 3.6: Expansão do pico em função do momento da quebra no tubo de vôo livre.

Se $Q > 0$, o pico em T_m expande-se devido à existência de diferentes velocidades axiais para cada fragmento (eqs. 3.21 e 3.22) como se mostra na fig. 3.6, esta expansão é máxima se $t_f \equiv t_1$ e desaparece se $t_f \rightarrow T_m$

Nos espectrômetros lineares, o fundo na base do pico T_m é proporcional a:

$$n(t_1) = \frac{N_0 e^{-t_1/t}}{t} \quad (3.35)$$

que é função de τ e apresenta um máximo para $\tau = t_1$. Como visto anteriormente, os níveis desse fundo são diferentes à esquerda e à direita do pico se $m_0 \neq m_1$ devido aos fatores dt_f/dT^+ e dt_f/dT^0 , os quais dependem das velocidades médias de cada fragmento formado na parte final da região de aceleração (ver eq. 3.32) [2].

Com os conceitos apresentados espera-se entender melhor os processos e os dados experimentais a serem encontrados na fase experimental; ajudando na análise a ser feita tanto nas distribuições angulares de íons secundários quanto na análise do espectro de partículas neutras para a determinação das vidas médias dos íons metaestáveis.