

6

Discussão e Conclusões

Este trabalho tratou basicamente do **aperfeiçoamento** de um espectrômetro de tempo-de-vôo para permitir seu emprego em **medidas** outras que massa de íons. Tais aperfeiçoamentos consistiram em:

- i) **construir e instalar *hardwares*** (blindagens, placas defletoras, lentes focalizadoras, detector sensível à posição),
- ii) **desenvolver *softwares*** (equações, algoritmos para transformação de variáveis, programas de aquisição de dados),
- iii) **estabelecer métodos e procedimentos** (dedução de equações para a determinação de vidas médias, como fazer calibrações e escolher parâmetros dos algoritmos)
- iv) **realizar medidas e interpretá-las** (determinação de velocidades iniciais, analisar espectro de partículas neutras, medir vidas médias de metaestáveis).

Especificamente, os estudos realizados foram:

1. determinação, com o espectrômetro otimizado, das distribuições angulares de íons secundários dessorvidos de um filme fino de LiF policristalino, utilizando fragmentos de fissão como projéteis ionizantes e um detector de íons secundários sensível à posição;
2. análise do espectro de partículas neutras gerado pelo detector *stop* linear, quando se utiliza o espelho eletrostático com potencial superior ao potencial de aceleração.

Considerações detalhadas sobre as implementações do espectrômetro e sobre os resultados experimentais obtidos se seguem.

6.1

Aperfeiçoamento e Caracterização do Espectrômetro de Massa

Três aperfeiçoamentos foram implementados:

- a) Melhoria na blindagem do detector *start*, cuja taxa de produção de pulsos elétricos indicativos de chegada de partículas estava variando com a tensão de aceleração de íons secundários. Concluiu-se que este efeito era produzido por elétrons secundários que chegavam ao detector e que geravam pulsos elétricos diferentes a medida que a tensão do alvo era modificada. O sistema sofreu uma modificação e o problema foi sanado. Deve ser mencionado que o inconveniente prejudicava análises que necessitavam variar a tensão do alvo.
- b) Caracterização das placas defletoras de íons secundários. O funcionamento dos dois pares de placas defletoras existentes no espectrômetro ainda não tinha sido examinado com detalhe.
- c) Projeto, instalação e caracterização da lente “Eizel”. Planejou-se a instalação de uma lente eletrostática no espectrômetro de massa com o objetivo de obter uma melhor focalização do feixe de íons dessorvidos de amostras. Este efeito foi observado mediante uma simulação feita no programa Simion utilizando uma lente eletrostática do tipo Einzel (fig. 4.4). Esta lente é constituída de três eletrodos cilíndricos de diâmetro de 4.8 cm, dispostos em série e espaçados de 0.5 cm, tendo comprimentos de 5 cm, 7 cm e 5 cm. A lente Einzel assim desenhada e construída, foi instalada no início do tubo de vôo livre, a 20 cm do alvo.

Uma vez instalada a lente, foi preciso determinar as suas condições de operação mais apropriadas. A caracterização foi feita variando a tensão aplicada na lente para diferentes potenciais de aceleração. Com este procedimento, foram obtidos os resultados apresentados nas seções 4.2.4 e 4.2.5b.

6.2

Análise de Distribuições Angulares

Foram examinadas as distribuições angulares dos íons H^+ , $(LiF)_nLi^+$ e do $C_2H_5^+$ emitidos da amostra fina de LiF atravessada por fragmentos de fissão. Observou-se que as velocidades iniciais de alguns íons emitidos chegam a até 100 km/s (correspondentes a energias iniciais de 20 eV). Os íons de hidrogênio aparecem como os mais energéticos e velozes, mas como discutido no Cap. 5, estes valores estão bastante aumentados por efeitos instrumentais. Uma análise teórica aprofundada deste fenômeno foge à meta do presente trabalho.

Todo o sistema experimental do detector XY-TOF, hardware e software, pioneiro no país, foi utilizado em nosso espectrômetro PDMS com o objetivo de determinar distribuições de velocidades radiais e distribuições angulares. Na Fig. 6.1, a distribuição angular do íon $(LiF)_2Li^+$ é apresentada na forma de uma projeção ortográfica, na qual a distância ao centro é dada pelo ângulo polar (θ) e o ângulo com a horizontal (eixo X) é o ângulo azimutal (ϕ). Nota-se que o cone de emissão é cerca de 25° , com o máximo da emissão em $\theta = 0$.

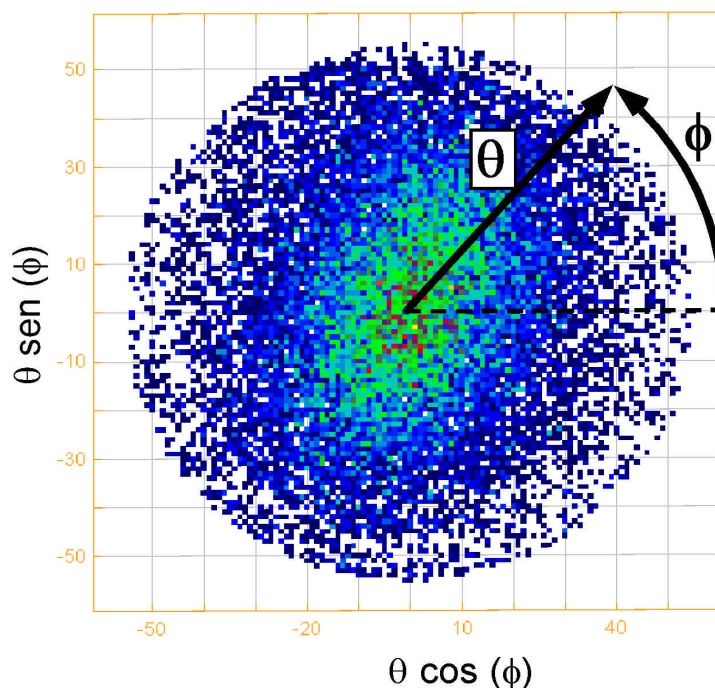


Fig. 6.1 - Projeção ortográfica do 2º agregado iônico LiF, massa 59 u.

ϕ é o ângulo azimutal e θ (raio nesta figura) é o ângulo polar.

Na Fig. 6.2 ilustra-se a distribuição angular do agregado $(\text{LiF})_2\text{Li}^+$ na sua forma usual, isto é, $dN/d\theta$ versus θ . Para obter tal resultado, fez uma média integrando-se F de 0 a 360° para cada anel compreendido entre θ e $\theta + d\theta$ e dividindo o resultado por $2\pi \sin \theta$. O resultado integrado mas não normalizado é exibido na Fig. 5.15.

Os dados desta figura reforçam a conclusão de que a emissão iônica ocorre majoritariamente dentro de um cone cujo semi-ângulo é cerca de 25° .

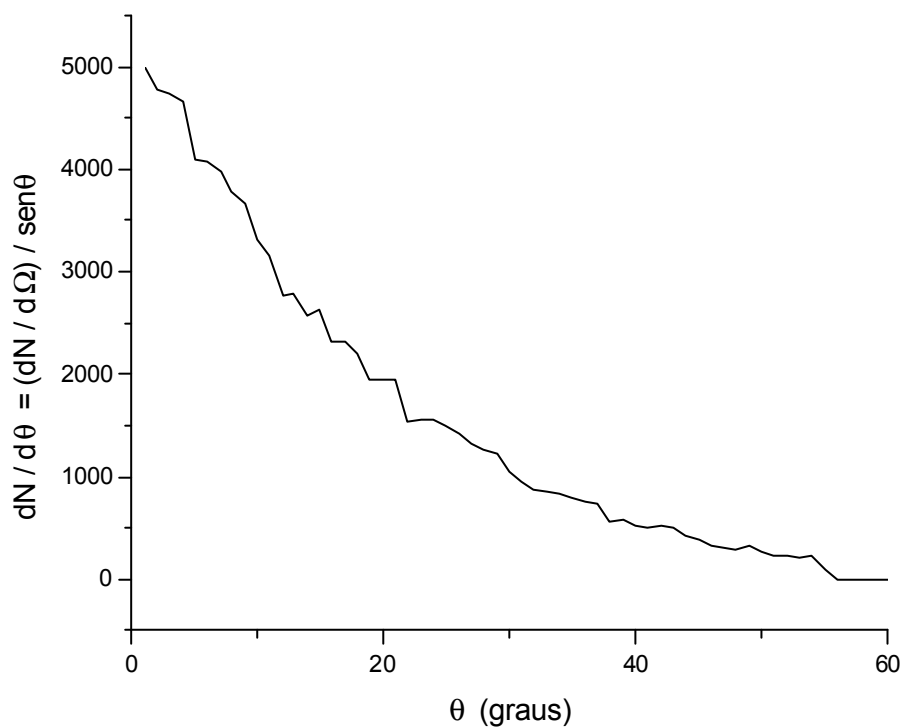


Fig. 6.2 – Distribuição angular do agregado $(\text{LiF})_2\text{Li}^+$

6.3

Análise do Espectro TOF de Partículas Neutras

O procedimento com o qual obteve-se o conjunto de resultados apresentados no capítulo 5, supõe que os íons positivos acelerados conservem sua identidade ao longo de toda a região de aceleração (entre o alvo e a grade). De fato, a condição para que um dado evento seja contabilizado no pico TOF correspondente é que a razão m/q do íon permaneça constante durante sua aceleração.

Por outro lado, ao se aplicar no espelho eletrostático um potencial retardador superior ao potencial acelerador, ele se torna um filtro de íons, isto é, só as partículas neutras podem atravessá-lo e ser detectadas. Nas medidas em tal situação ocorre, um dos três fenômenos acontece com o íon na região livre de campo:

- a) ele captura um elétron e se neutraliza;
- b) ele colide com um átomo do gás residual e se dissocia em um fragmento neutro e outro carregado ou
- c) sendo um íon metaestável, ele se dissocia espontaneamente (este foi o processo suposto no capítulo 5).

Cada um destes processos é discutido a seguir.

6.3.1

Captura eletrônica

Um íon em vôo pode capturar um elétron livre ou recebê-lo por transferência de carga ao colidir com uma molécula do gás residual. O processo de captura de elétron livre é altamente improvável nas condições do presente experimento: a densidade de elétrons livres é praticamente nula e a seção de choque de captura é bem pequena para as velocidades relativas íon-elétron de $\sim 10^{-2}$ cm/ns. A principal fonte de elétrons livres do espectrômetro seria a cabeça Penning do medidor de pressão, mas esta permaneceu desligada durante as medidas. Elétrons secundários são produzidos pelo impacto de fragmentos de

fissão no alvo e de íons no detector; porém, os eletrodos positivos locais retiram os elétrons das imediações.

O processo de transferência de elétron por colisão é entretanto bem mais provável. Em uma pressão de $p = 10^{-6}$ torr, o gás residual é formado por moléculas de N_2 , O_2 , H_2O , por moléculas orgânicas provenientes das bombas de vácuo e apresenta uma densidade típica à temperatura ambiente de

$$r = \frac{p}{kT} \sim 3 \times 10^{10} \text{ moléculas/cm}^3$$

Nas mesmas condições, o livre caminho médio de uma molécula que atravessa o gás é [84]

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}pr} \sim 200 \text{ m}$$

onde $d \sim 6 \text{ \AA}$ é a soma dos raios das moléculas em colisão.

Dado que a distância da região de aceleração até o espelho eletrostático do espectrômetro é $L \sim 1 \text{ m}$, obtém-se que a fração $L/\lambda \sim 10^{-2}$ dos íons secundários que sofrem colisão entre o alvo e o detector. Este valor é confirmado pela análise das espécies atômicas neutras detectadas, já que elas têm que ser aceleradas como íons e neutralizadas antes de chegar ao espelho eletrostático.

A figura 6.3 apresenta os resultados obtidos da taxa de neutralização para os íons atômicos secundários acelerados como H^+ e Li^+ e detectados como H^0 e Li^0 em função da pressão do gás residual. Esta taxa é definida como a razão das contagens dos neutros pelos dos íons - de um dado pico TOF - obtidas respectivamente com o espelho ligado e desligado, por unidade de tempo. Os resultados mostram que o aumento desta taxa é proporcional à pressão e que seus valores confirmam os valores previstos pelo cálculo do livre caminho médio.

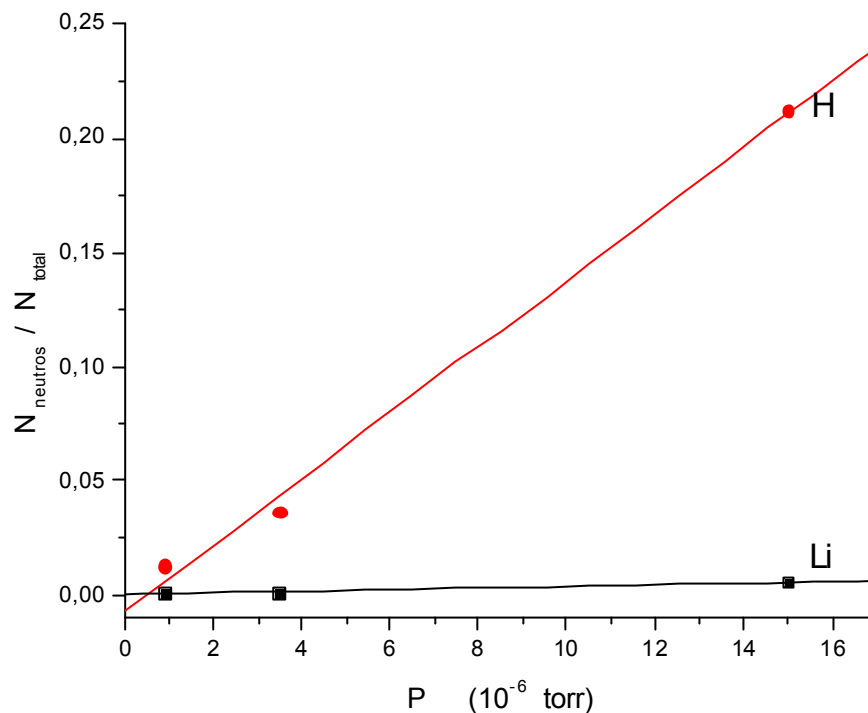


Fig. 6.3: Taxa de neutralização de íons atômicos secundários

Outra questão a ser considerada é se a taxa de neutralização varia com a velocidade do íon secundário. Segundo o modelo de colisões de íons atômicos com átomos de Bohr-Lindhardt [85], a seção de choque de captura eletrônica é $\sigma_{e^{-}} \approx 3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ até $\sim 10 \text{ keV/u}$ (com $R_1 \sim 3 \text{ \AA}$).

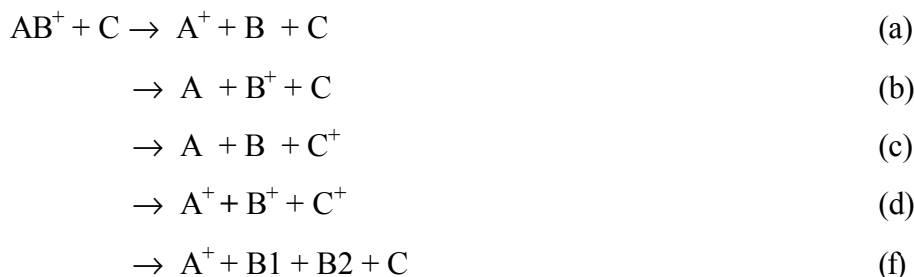
Pode-se pois estimar que a taxa de neutralização de íons moleculares também deva ser constante para a faixa de energia ($< 0.5 \text{ keV/u}$) dos agregados iônicos usada neste trabalho.

Concluindo, o processo de captura eletrônica é observado nas medidas realizadas neste trabalho, explicando a presença dos picos H e Li no espectro TOF das partículas neutras detectadas. Para os agregados iônicos $(\text{LiF})_n \text{Li}^+$, outros processos também estão presentes e são tratados a seguir.

6.3.2

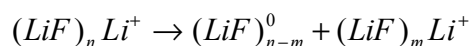
Dissociação Induzida por Colisão entre Moléculas

A análise deste processo é mais complexa em virtude das diversas possibilidades de dissociação :



Em princípio, cada dissociação pode ser separado pelo espectrômetro utilizado. As vias (a) e (b) podem ser selecionadas fazendo-se medidas de coincidência entre os sinais dos detectores de partículas neutras e os de íons refletidos. As vias (c) e (d) exigem medidas de coincidência no mesmo detector e no mesmo instante de chegada (mesmo pico TOF), porém em posições diferentes, podem ser reconhecidas por um detector sensível à posição XY.

No presente trabalho, entretanto, não foram feitas medidas de coincidência [58, 86]. Nesta forma de aquisição, com o espelho eletrostático ligado, tanto a partícula “B” dos canais (a) e (c), quanto a partícula “A” dos canais (b) e (c) podem chegar no mesmo instante no detector *stop* linear. Para o caso de agregados iônicos de LiF, espera-se que a fragmentação seja sempre do tipo exemplificado:



O processo da dissociação molecular por colisões tem alguns pontos em comum com o da captura eletrônica: em ambos a taxa de fragmentação deve ser proporcional à pressão e o valor da seção de choque deve ser proporcional à área média transversal da molécula, ou seja, aumentar com $M^{2/3}$. As figuras 6.4 e 6.5 mostram respectivamente como a taxa de *stops* de partículas neutras (razão dos *stops* obtidos com o espelho ligado com os obtidos com ele desligado) aumenta com a pressão e com a massa dos agregados precursores $(LiF)_n Li^+$.

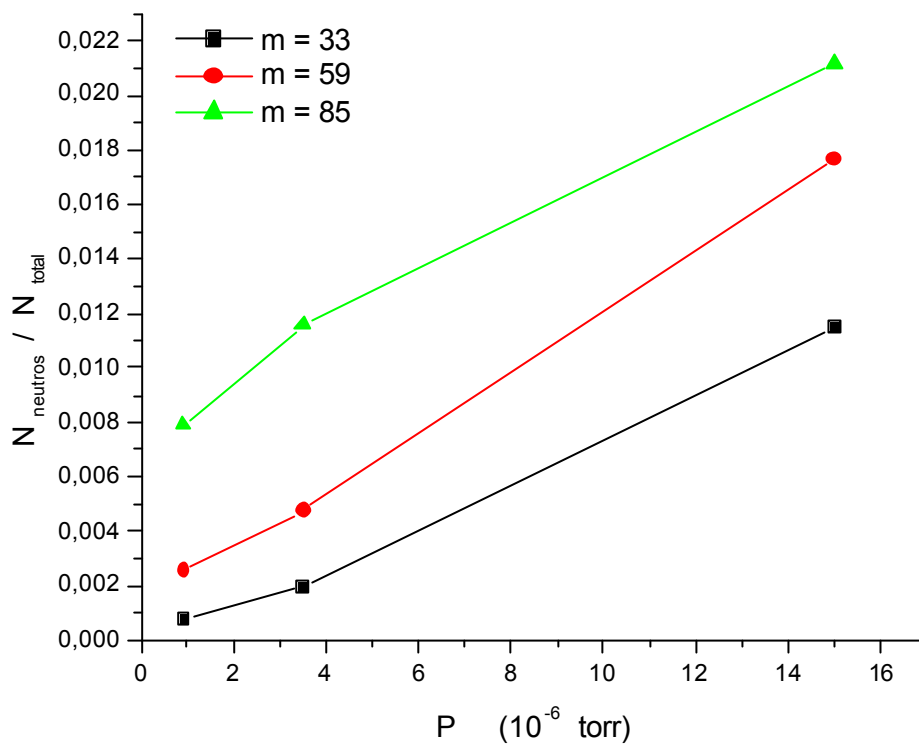


Fig. 6.4 – Aumento do número de fragmentações com a pressão do gás residual

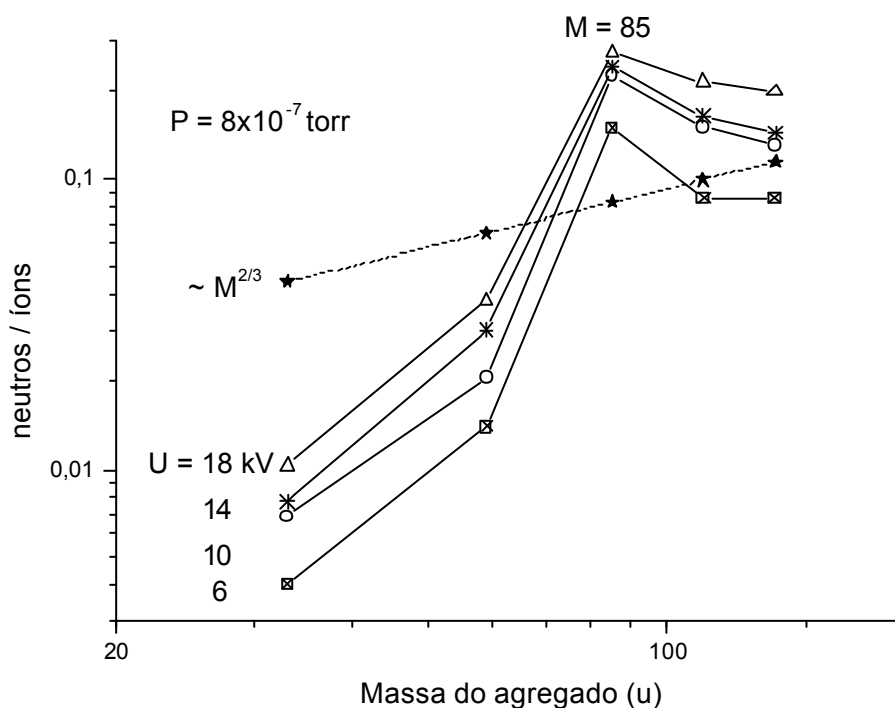


Fig. 6.5 - Variação do número de fragmentações com a massa e com a energia do precursor

Pode-se concluir que o processo da dissociação molecular está presente no sistema analisado. A dependência da taxa de neutros com a pressão é forte evidência disso. Se só existisse captura eletrônica, não seria possível a detecção de fragmentos iônicos e neutros em coincidência [86]. A contribuição de cada processo colisional pode ser obtida comparando-se o aumento das taxas de fragmentos iônicos refletidos no espelho (só fragmentação) com a taxa de partículas neutras (ambos os processos).

6.3.3

Dissociação de Metaestáveis

Naturalmente este processo seria idealmente estudado se a pressão do gás residual fosse nula. As medidas apresentadas no capítulo 5 foram feitas com a pressão mais baixa do sistema, $p = 8 \times 10^{-7}$ torr. A Figura 6.4 permite avaliar a importância da contribuição dos processos colisionais, fazendo uma extrapolação das curvas para $p = 0$. Observa-se que os agregados $n = 1$ e $n = 2$ apresentam contribuições desses processos colisionais grande e moderada respectivamente. Já os agregados $n = 3, 4$ e 5 tem apenas cerca de 10% de contribuição deles. Este resultado dá sentido à medida de vida média dos metaestáveis, uma vez que este último processo é dominante para as espécies mencionadas.

A Fig. 6.5 fornece outra forte evidência da formação de metaestáveis e de sua fragmentação. A taxa de fragmentação não tem uma dependência monótona e esperada a medida que a massa (volume) dos agregados ionizados aumenta. Em particular, o agregado $n = 3$ é relativamente mais frágil que os outros membros pois gera um maior número de fragmentos neutros que os demais membros. Entretanto, essa aparente fragilidade não corresponde a uma diminuição da vida média do agregado, que – segundo os resultados apresentados na Fig. 5.22 – seria de 84 ns, o maior valor dentre os obtidos.

Mais dados experimentais são necessários para esclarecer o assunto.