

Referências

- [1] A. Vertes, R. Gijbels, R.D. Levine, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 4 (1990) 228
- [2] A. Vertes, G. Irinyi, R. Gijbels, *Anal. Chem.* 65 (1993) 2389
- [3] R.E. Johnson, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 139 (1994) 25
- [4] R.E. Johnson. Models for Matrix Assisted Laser Desorption and Ionization: MALDI. In *Large Ions; Their Vaporization, Detection and Structural Analysis*, T. Baer et al. (Eds), John Wiley, 1996
- [5] X. Xu. *Appl. Surf. Sci.* 197-198 (2002) 6
- [6] T. García, E. de Posada, L. Ponce, J. L. Sánchez, S. Díaz, E. Pedrero, F. Fernández, P. Bartolo-Pérez, J. L. Peña, R. Diamant and J. A. M. Pereira, *Material Letters* 49(5) (2001) 294
- [7] A.A. Puretzki, D.B. Geohegan, G.B. Hurst, M.V. Buchanam, *Phys. Rev. Letters* 83 (1999) 444
- [8] Y. Choi, H. Im, K. Jung, *Int. J. Mass Spectrom.* 189 (1999) 115
- [9] Y. Choi, H. Im, K. Jung, *Appl. Surf. Sci.* 150 (1999) 152
- [10] R.J. Cotter. *Time-of-Flight Mass Spectrometry*, ACS Professional Reference Books, American Chemical society, 1997
- [11] W.C. Wiley, I.H. McLaren, *Sci. Instrum.* 26 (1955) 1150
- [12] J.C. Tabet, R.J. Cotter, *Anal. Chem.* 56 (1984) 1662
- [13] B. Spengler, R.J. Cotter, *Anal. Chem.* 62 (1990) 793

- [14] O.A. Mirgorodskaya, A.A. Shevchenko, I.V. Chernushevich, A.F. Dodonov, A.I. Miroshnikov, *Anal. Chem.* 66 (1994) 99
- [15] A.N. Verentchikov, W. Ens, K.G. Standing, *Anal. Chem.* 66 (1994) 126
- [16] B. Spengler, V. Bökelmann, *Nucl. Instr. and Meth. B* 82 (1993) 379
- [17] P. Juhasz, M. T. Roskey, I. P. Smirnov, L. A. Haff, M. L. Vestal, S. A. Martin, *Anal. Chem.* 68 (1996) 941
- [18] M.L. Vestal, P. Juhasz, S.A. Martin. *Rap. Comm. in Mass Spec.* 9 (1995) 1044
- [19] P. Juhasz, M. Vestal, S.A. Martin, *J. Am. Soc. Mass Spec.* 8 (1997) 209
- [20] M. Vestal, P. Juhasz, *J. Am. Soc. Mass Spec.* 9 (1998) 892
- [21] M. Glückmann, M. Karas, *J. Mass Spectrom.* 34 (1999) 467
- [22] D.C. Barbacci, R.D. Edmondson, D.H. Russell, *Int. J. Mass Spectrom. ÍON Process* 165 (1997) 221
- [23] S. Berkemkamp, C. Menzel, F. Hillenkamp, K. Dreisewerd, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 13 (2002) 209.
- [24] I. Fournier, A. Brunot, J.C. Tabet, G. Bolbach, *Int. J. Mass Spectrom.* 213 (2002) 203.
- [25] V. M. Collado, C. R. Ponciano, F. A. Fernández-Lima, E. F. da Silveira, *Rev. Sci. Instrum.* 75(6) (2004) 2163
- [26] V.M. Collado, Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2001
- [27] B.A. Mamyrin *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 131 (1994) 1
- [28] C. R. Phipps, Jr., T. P. Turner, R. F. Harrison, G. W. York, W. Z. Osborne, G. K. Anderson, X. F. Corlis, L. C. Haynes, H. S. Steele, K. C. Spicochi, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 1083

- [29] S. Fähler, H.U. Krebs, Appl. Surf. Sci. 96-98 (1996) 61
- [30] D. I. Rosen, J. Mitteldorf, G. Kothandaraman, A.N. Pirri, E.R. Pugh, J. Appl. Phys. 53 (1982) 3190
- [31] X. Mao, R.E. Russo, Appl. Phys. A 64 (1997) 1.
- [32] J. G. Lunney, R. Jordan, App. Surf. Sci. 127-129 (1998) 941-946
- [33] B. Spengler, U. Bahr, M. Karas, F. Hillenkamp, Anal. Instrum. 17 (1988) 173
- [34] R.C. Beavis, B.T. Chait, Chem. Phys. Lett. 181 (1991) 479
- [35] T. Maoney, F. Adams, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 59 (1984) 103-119
- [36] J. Zhov, W. Ens, K.G. Standing, A. Verentchikov, Rapid Commun. Mass Spectrom 6 (1992) 671
- [37] W. Ens, Y. Mão, F. Mayer, K.G. Standing, Rapid Commun. Mass Spectrom 5 (1991) 117
- [38] R.G. Dworschak, W. Ens, K.G. Standing, Proceedings of the 45th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Palm Spring, CA, 1997, p. 841
- [39] A. Valentini, E. Nappi, M.A. Nitti, Nucl. Instr. and Meth. A 482 (2002) 238
- [40] D.R. Lide (Ed.), CRC handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 1995/1996.
- [41] C. R. Phipps, R. W. Dreyfus, Laser Ionization Mass Analysis, in: A. Vertes, R. Gijbels, F. Adams (Eds), Chemical Analysis Series, Chap. 4, Vol. 124, Wiley, 1993.

- [42] R. E. Kidder in: Proceedings of the International School of Physics, Course 48, P. Caldirola and H. Knoepfel (Eds), pp 278-305, Academic Press, New York, 1971.
- [43] J.F. Ready. Effects of High-Power Laser Radiation, Academic Press, New York. 1971
- [44] G.J. Van Wylen, R.E. Sonntag, Fundamentals of Classical Thermodynamics, Chap. 10, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [45] M. W. Zemansky, Heat and Thermodynamics, Chap. 12, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [46] P. Roepstorff, M.R. Larsen, H. Rahbek-Nielsen, E. Nordhoff, Sample preparation for Matrix-Assited Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry of Peptides, Proteins, and Nucleic Acids in Cell Biology: A laboratory Handboook, Vol. 4, Academic Press, 1998, p. 556.
- [47] F. Fernández-Lima, V. M. Collado, C. R. Ponciano, L. S. Farenzena, E. Pedrero, E. F. da Silveira, Appl. Surf. Sci. 217(1-5) (2003) 155.
- [48] F. Fernández-Lima, V. M. Collado, C. R. Ponciano, L. S. Farenzena, E. Pedrero, E. F. da Silveira, METANICA 2003. 8va Convención y Feria de las Industrias Metalúrgica, Mecánica y del Reciclaje, 14-18 de Julio, La Habana, Cuba, 2003, ISSN-1607-6281.
- [49] V. M. Collado, F. A. Fernández-Lima, C. R. Ponciano, Marco Antonio Chaer Nascimento, L. Velazquez, E. F. da Silveira, Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 1971
- [50] F. Fernández-Lima, V. M. Collado, C. R. Ponciano, L. S. Farenzena, E. Pedrero, E. F. da Silveira. Braz. J. Phys. 35(1) (2005) 170.

- [51] F. Fernández-Lima, V. M. Collado, C. R. Ponciano, L. S. Farenzena, E. Pedrero, E. F. da Silveira. METANICA 2003.8va Convención y Feria de las Industrias Metalúrgica, Mecánica y del Reciclaje, 14-18 de Julio, La Habana, Cuba, 2003, ISSN-1607-6281.
- [52] M. J. Lopez, J. Jellinek, Phys. Rev A 50(2) (1954) 1445.
- [53] R. F. Curl, R. E. Smalley, Science 242 (1988) 1017.
- [54] S. W. McElvany, J. Chem. Phys. 89(4) (1988) 2063.
- [55] J. L. Robertson, S. C. Moss, Y. Lifshits, S. R. Yasi, J. W. Rabalais, G. D. Lempert, E. Rappaport, Science 243 (1989) 1047
- [56] W.A. Yarbrough, R. Messier, Science 247 (1990) 688.
- [57] H. W. Kroto, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 86 (1990) 2465.
- [58] Y. Zhang, S. Iijima, Appl. Phys. Lett. 75(20) (1999) 3087.
- [59] W. Weltner Jr., R. Van Zee, J. Chem. Rev. 89 (1989) 1713.
- [60] A. Van Orden, R. J. Saykally, Chem. Rev. 98 (1998) 2313.
- [61] C. Lifshitz, Int. J. Mass Spect. 200 (2000) 423.
- [62] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, J. Chem. Phys. 81 (1984) 3322.
- [63] W. R. Creasy, J. T. Brenna, J. Chem. Phys. 92 (1990) 2269.
- [64] O. Sedo, M. Alberti, J. Janca, J. Havel, Carbon 44 (2006) 840.
- [65] Y.K. Choi, H. S. Im, K. W. Jung, Int. J. Mass Spectrom. 189 (1999) 115
- [66] J.J. Gaumet, A. Wakisaka, Y. Shimizu, Y. Tamori, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89 (1993) 1667.
- [67] H. Feld, R. Zurmuhlen, A. Leute, A. Benninghoven, J. Phys. Chem. 94 (1990) 4595.
- [68] G. Brinkmalm, P. Demirev, D. Fenyo, P. Hakanson, J. Kopniczky, B. U. R. Sundqvist, Phys. Rev. B 47(12) (1993) 7560.

- [69] C. R. Ponciano, R. Martinez, L. S. Farenzena, P. Iza, M.G.P. Homem, A. Naves de Brito, E. F. da Silveira, K. Wien, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 17 (2006) 1120.
- [70] G. von Helden, M.T. Hsu, P. R. Kemper, M.T. Bowers, J. Chem. Phys. 95 (1991) 3835.
- [71] G. von Helden, N.G. Gotts, W.E. Palke, M.T. Bowers, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 138 (1994) 33.
- [72] F.A. Fernandez-Lima, C.R. Ponciano, E. Pedrero, E.F. da Silveira. Brazilian Journal of Vacuum Applications 24(2) (2005) 74
- [73] B.R. Eggen, R.L. Johnson, J.N. Murrell, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90 (1994) 3029.
- [74] K. S. Pitzer, E. Clementi, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 4477.
- [75] J. M. L. Martin, P.R. Taylor, J. Phys. Chem. 100 (1996) 6047.
- [76] J. M. L. Martin, P.R. Taylor, J. Chem. Phys. 102 (1995) 8270.
- [77] J. M. L. Martin, J. El-Jazal, J. P. Francois, Chem. Phys. Lett. 242 (1995) 570.
- [78] J. F. Fuller, J. Szczepanski, M. Vala, Chem. Phys. Lett. 323 (2000) 86.
- [79] A. F. Jalbout, S. Fernandez, H. Chen, J. Mol. Struct. THEOHEM 584 (2002) 143.
- [80] A. F. Jalbout, S. Fernandez, J. Mol. Struct. THEOHEM 584 (2002) 169.
- [81] Z. Cao, M. Muhlhauser, M. Hanrath, S. D. Peyerimhoff, Chem. Phys. Lett. 351 (2002) 327.
- [82] A. Fura, F. Turecek, F. W. McLafferty, Int. J. Mass Spectrom. 217 (2002) 81.

- [83] J.M.L. Martin, J. El-Jazal, J.P. Francois, Chem. Phys. Lett. 242 (1995) 570.
- [84] M. Ohring, The Materials science of Thin Films, Academic Press, San Diego, 1992
- [85] L. S. Farenzena, R. Martinez, P. Iza, C. R. Ponciano, M.G.P. Homem, A. Naves de Brito, E. F. da Silveira, K. Wien, Int. J. Mass Spectrom. 251 (2006) 1.
- [86] R.D. Macfarlane in Collision Processes of Ion, positron, Electron and Photon Beams with Matter, ed. A.C.A. Souza, E. F. da Silveira, J.C. Nogueira, M.A.C. Nascimento and D.P Almeida, Singapore; World Scientific, 1991.
- [87] V. M. Collado, L. S. Farenzena, C. R. Ponciano, E. F. da Silveira, K. Wien, Surf. Sci. 569 (2004) 149.
- [88] R.G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, New York, Oxford University Press, 1989.
- [89] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1927) 542
- [90] E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73
- [91] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26 (1930) 376
- [92] E.P. Wigner. Phys. Ver. 46 (1934) 1002
- [93] P. Hohenberg, W. Khon, Phys. Rev. A 136 (1964) 864
- [94] W. Khon, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133
- [95] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648
- [96] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, J. Phys. Chem. 98 (1994) 11623

- [97] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids. McGraw-Hill: New York, 1974
- [98] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098
- [99] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200
- [100] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785
- [101] A. Szabo, N. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, New York, Dover Publications, 1996
- [102] Jaguar 5.5 e 6.0. Schroedinger Inc., Portland, OR, 2004
- [103] Jaguar 6.0. Users Manual, Schrödinger Press, 2005, p. 55
- [104] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. von R. Schleyer, J. Comput. Chem. 4 (1983) 294
- [105] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, J. Chem. Phys. 80 (1984) 3265
- [106] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 72 (1980) 650
- [107] A. D. McLean, G. S. Chandler, J. Chem. Phys. 72 (1980) 5639
- [108] Handbook of Chemistry and Physics, D. R. Lide ed., CRC Press, Inc. 1995.
- [109] P. Atkins, Chemical principles: the quest for insight, W.H. Freeman and Company, 2da ed. New York, 2002, p. 98.
- [110] S. Bjornholm, J. Borggreen, O. Echt, K. Hansen, J. Pedersen, H.D. Rasmussen, Z. Phys. D 19 (1991) 47.
- [111] C. E. Klotz, J. Chem. Phys. 92(21) (1988) 5864.

- [112] W. A. de Heer, W.D. Knight, M.Y. Chou, M.L. Cohen, in Solid State Physics, ed. H. Ehrenreich and D. Turnbull, Academic, New York, 1987, Vol 40, p 93.
- [113] F.A. Fernandez-Lima, C.R. Ponciano, M.A. Chaer Nascimento, E.F. da Silveira, Chem. Phys. Letter **xxx (2006) xxx**.
- [114] D.L. Hogan, V.V. Golovlev, M.J. Gresalfi, J.A. Chaney, C.S. Feigerle, J.C. Miller, G. Romer, P. Messier, Appl. Spectrosc. 53 (1999) 1161
- [115] X. H. Liu,; X.G. Zhang, Y. Li, X.Y. Wang, N.Q. Lou, B. Bunseng, Phys. Chem. 101 (1997) 1071
- [116] X. H. Liu, X.G. Zhang, Y. Li, X.Y. Wang, N.Q. Lou, Chem. Phys. Lett. 288 (1998) 804
- [117] M. Karas, U. Bahr, U. Gessman, Mass. Spec. Rev. 10 (1991) 335
- [118] C. Puliafito, ed. Proc. Ophtalmic Technol. SPIE (1991) 1423
- [119] R. Srinivasan, B. Baren, Chem. Rev. 89 (1989) 1303
- [120] M.P. Tosi, in Solid State Physics, vol. 16, F. Seitz and D. Turnbull eds., Academic press, New York, 1964, p. 54.
- [121] S. Satpathy, Phys. Rev.B 32 (12) (1986) 8706.
- [122] F. Fernández-Lima, C. R. Ponciano, H. D. Fonseca Filho, E. Pedrero, M.A. Chaer Nascimento, E. F. da Silveira, Appl. Surf. Sci. **xxx (2005) xxx**
- [123] F. Fernández-Lima, C. R. Ponciano, E. F. da Silveira, [enviado a publicação](#).

Apêndice A

Características das instalações experimentais (Espectrômetro PUC-1)

A.1

Atenuador óptico

O atenuador variável (Oriel, Stratford, CT, USA) consiste de um disco de quartzo recoberto por uma liga metálica cuja espessura varia com o ângulo de giro. Assim, a transmissão do atenuador diminui à medida que a densidade óptica (neutra) local aumenta. Na Figura A1 mostra-se a calibração do atenuador variável.

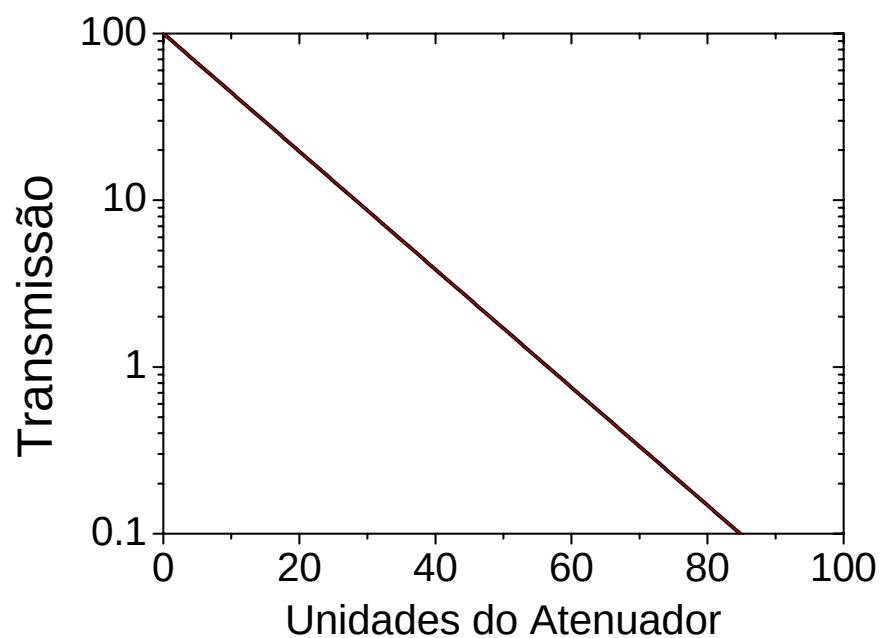


Figura A1. Calibração do atenuador óptico variável.

A.2

Sistema de extração retardada

A implementação de sistemas de extração retardada requer um comutador de alta tensão capaz de pulsar diferenças de voltagem da ordem de kV, em intervalos de tempo comparáveis com o tempo de vôo dos íons, entre o porta-alvo e o fim da região de aceleração. O comutador instalado no espectrômetro PUC-1 é o HTS 300 (Behlke Electronic, Kronberg, Alemanha). Este comutador é capaz de aplicar tensões DC de até 30 kV e suportar picos de corrente de até 30 A. O tempo de subida do pulso oscila entre 15-100 ns, dependendo das tensões de isolamento do circuito. A duração do ciclo é de 10 μ s e o isolamento entre a alta tensão e o fio terra é da ordem de 40 kV.

Com a ajuda de um divisor de voltagem foi medida a variação no tempo da tensão aplicada e o resultado é ilustrado na Figura A2. Pode-se ver a forma do pulso do tipo degrau, assim como o tempo que o comutador leva para subir a tensão após receber o sinal e as oscilações atenuadas de alta frequência.

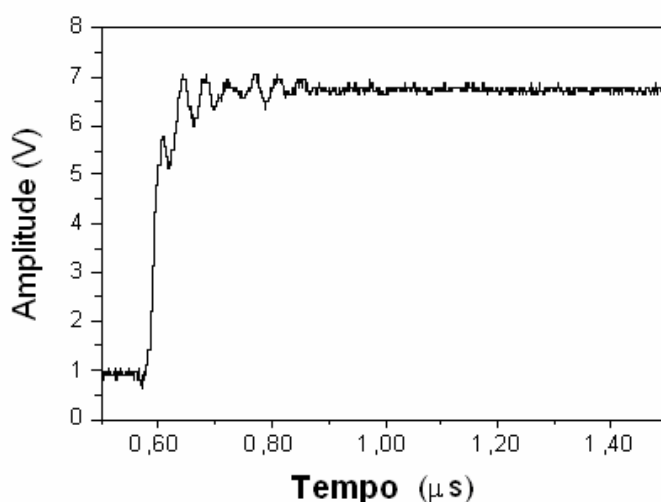


Figura A2. Sinal de saída do comutador observado no osciloscópio.

O esquema de operação do comutador é ilustrado na Figura A3. Com o comutador em posição aberta, a saída (U_{oi}) tem o valor de HV2. Uma vez acionado o comutador, a tensão na saída (agora U_o) passa a ser de HV1.

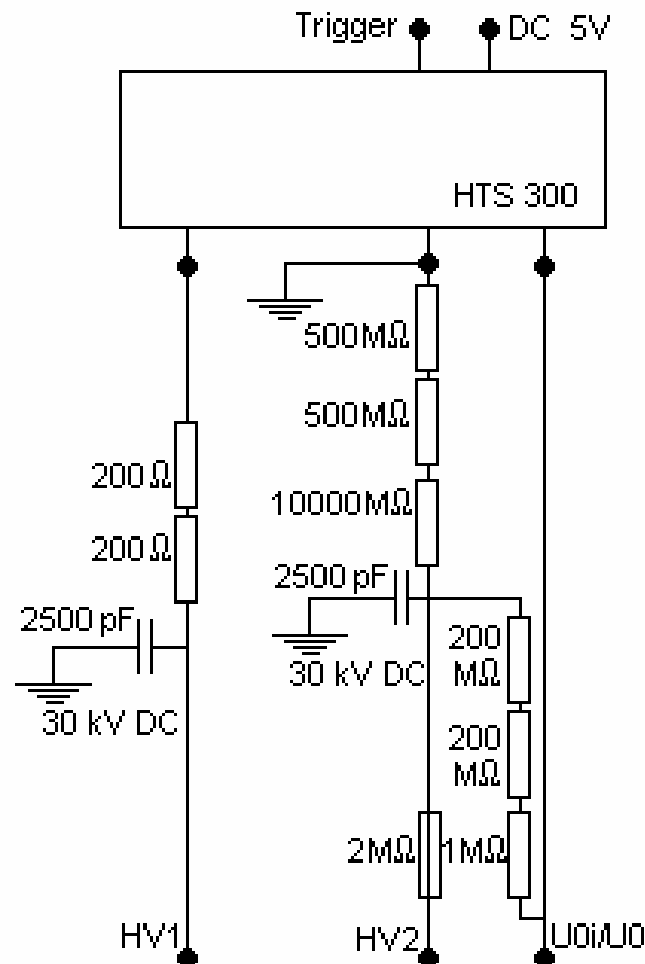


Figura A3. Esquema de operação do comutador HTS300 e suas conexões.

Apêndice B

Interação da radiação laser com a matéria

Com o descobrimento do laser de rubi, várias experiências evidenciaram a ruptura do ar com um feixe bem focalizado de radiação laser [R1-R3]. A formação de plasmas por radiação focalizada de lasers pulsados foi reportada pela primeira vez em 1963 por Maker, Terhune e Savage. Uma mancha brilhante foi observada no lugar da focalização, parecida com a descarga elétrica de dois eletrodos. Desde então muitas experiências têm sido realizadas para determinar o que inicia a ruptura, para medir o limiar da densidade de energia capaz de gerar a ignição e determinar o efeito das características do laser (comprimento de onda, diâmetro da focalização, pressão, largura do pulso) e do material durante o processo de ruptura elétrica em gases, líquidos e sólidos. Uma descrição detalhada dos primeiros trabalhos realizados até meados dos anos 70 é feita em [R4-R7].

A ruptura elétrica induzida por laser pode ser definida como a geração de um gás quase totalmente ionizado (plasma); o critério experimental que é utilizado geralmente é a observação de uma luz ou “flash” na região da focalização. Outro critério mais quantitativo é a medição da atenuação do laser e do grau de ionização na região da focalização.

Estima-se que existam três mecanismos fundamentais, descritos a seguir, para a ignição do plasma: 1) a ionização em cascata, 2) a ionização multifotônica e 3) a “partida térmica”.

B.1

Ionização em cascata ou bremsstrahlung inverso

Neste mecanismo considera-se que a radiação laser seja absorvida pelos elétrons do alvo, que - após acelerados - colidem com os átomos neutros. Quando os elétrons ganham energia suficiente, eles ionizam o gás ou sólido (M) através da reação (A.1):



A reação (A.1) é repetida com frequência crescente, em forma de ruptura em cascata, que provoca o aumento exponencial do número de elétrons livres e da concentração de íons em função do tempo. A situação é muito similar ao processo de ruptura dielétrica de sólidos, líquidos e gases. Para que ocorra este processo é necessária a existência de um elétron inicial no volume da focalização e que os elétrons ganhem mais energia do que a energia mínima para ionizar o gás (ou do gap da banda proibida no caso dos sólidos). Este é o processo inverso do *bremsstrahlung*, onde elétrons energéticos, ao passarem por um gás ou sólido, emitem radiação durante o processo de frenagem (do alemão “*bremsen*”, frear, e “*strahlung*”, radiação). Neste caso, os elétrons perdem energia por colisões elásticas e inelásticas com partículas neutras, excitando-as através dos graus de liberdade rotacionais e vibracionais das moléculas e dos estados eletrônicos moleculares e atômicos. Alguns elétrons são capturados, porém novos elétrons são gerados nas colisões ionizantes. Se a intensidade do laser for suficientemente elevada, alguns elétrons alcançam energias suficientes para gerar novos elétrons por choques ionizantes no gás, conduzindo ao crescimento em cascata.

O coeficiente de absorção por bremsstrahlung inverso é calculado pela equação [R7-R8]:

$$\alpha = 4,1 \times 10^{-23} \frac{Z^2 N_i N_e}{T_p^{7/2}} \left(\frac{kT_p}{h\nu} \right)^3 \left(1 - \exp \left(- \frac{h\nu}{kT_p} \right) \right) \text{ cm}^{-1} \quad (\text{A.2})$$

onde kT_p é a energia térmica do plasma, $h\nu$ é a energia do fóton, N_i e N_e são as densidades iônicas e eletrônicas por cm^3 .

B.2

Ionização multifotônica

A ionização multifotônica se dá pela absorção simultânea por um átomo ou molécula de um número suficiente de fótons para provocar a sua ionização ou, no caso de sólidos, a emissão de um elétron de valência para a banda de condução:



Se ε_I for tomado como o potencial de ionização (ou o gap da banda proibida), o número m de fótons necessários para ionizar deverá ser superior a parte inteira de $(\varepsilon_I / h\nu + 1)$. A taxa de ionização de um feixe de radiação laser de intensidade I constante é proporcional a I^m e a densidade eletrônica crescerá linearmente em função do tempo. O mecanismo de ionização multifotônica só é importante para pequenos comprimentos de onda.

Os primeiros cálculos do coeficiente de ionização multifotônica foram realizados nos anos 60 [R8-R12]. A maioria destes trabalhos faz uso da teoria perturbativa de ordem m para avaliar o elemento da matriz de transição $\langle i | [(e/c)pA]^m | f \rangle$, onde $|i\rangle$ é o estado inicial (ligado), $|f\rangle$ é o estado final (livre) e A é o vetor potencial do campo eletromagnético associado ao feixe do laser. Os cálculos tornam-se complexos e lentos quando m é muito grande.

Uma expressão mais simples para a ionização multifotônica foi obtida por Grey-Morgan em 1975 [R5]:

$$W_m = \left(\frac{\sigma}{\hbar \omega^2} \right)^m \frac{2\pi\omega}{(m-1)!} \quad (\text{A.4})$$

Tomando $\sigma = 10^{-16} \text{ cm}^2$, essa expressão concorda razoavelmente com os valores experimentais [R13].

Outros autores [R14] propõem o uso da fórmula (A.5) para a foto-ionização do hidrogênio

$$\sigma_p = 7,9 \times 10^{-18} \left(\frac{E_I^*}{h\nu} \right)^3 \left(\frac{I_H}{E_I^*} \right)^{1/2} \text{ cm}^2 \quad (\text{A.5})$$

onde I_H é o potencial de ionização para o hidrogênio e E_I^* é a energia de ionização típica para estados excitados que podem ser ionizados.

B.3

Partida térmica

Tanto as ionizações em cascata como as ionizações multifotônicas requerem intensidades de laser elevadas. Para o caso de um sólido transparente à radiação laser, uma ruptura a baixas intensidades pode ser produzida por um fenômeno não-linear conhecido como autofocalização (*self-focusing*). A partir de determinado limiar de energia do laser, a autofocalização consiste em uma focalização mais intensa do que seria esperado pelas leis da óptica utilizando o índice de refração para campos fracos no meio.

Para o caso de um sólido absorvente ou que tenha sítios microscópicos de absorção, pode-se invocar um terceiro mecanismo chamado de “partida térmica” (*thermal runaway*) para explicar os limiares baixos. A absorção da radiação pelo sólido

(com ou sem sítios de impurezas) provoca a sua vaporização. A absorção da radiação por elétrons no vapor ou no ar rarefeito conduz ao aquecimento do vapor que, por sua vez, conduz a geração térmica de mais elétrons e conseqüentemente produz uma taxa de absorção maior, ou seja, provoca a "partida térmica". A "partida térmica" ocorre quando o vapor ou o ar rarefeito contém um número inicial de elétrons suficiente para aquecer o gás durante o pulso de radiação laser.

Referências

- [R1] Y. Choi, H. Im, K. Jung, Appl. Surf. Sci. 150 (1999) 152
- [R2] E Damon, and R.Thomlinson, (1963). Observation of ionization of gases by ruby laser, App. Opt.,2:546-547.
- [R3] R.G. Meyerand, and A.F. Haught, (1963). Gas breakdown at optical frequencies, Phys. Rev. Lett.,9:401-403.
- [R4] R.W. Minck, (1964). Optical frequency electrical discharges in gases, J. Appl. Phys.,35:252-254.
- [R5] Yu.P. Raizer, (1977).Laser Induced Discharge Phenomena, Consultants Burreau, New York.
- [R6] D.C. Smith, and R.G. Meyerand, , (1976). Laser radiation induced gas breakdown, in Principles of Laser Plasma (G. Bekefi, ed.), Wiley, New York, pp.457-507.
- [R7] C. Grey-Morgan, (1975). Laser induced breakdown of gases, Rep. Prog. Phys., 38:621-665.
- [R8] J.F. Ready, (1971). Effects of High-Power Laser Radiation, Academic Press, New York.

- [R9] T. Keldish, (1965). Ionization in the field of a strong electromagnetic wave, Sov. Phys. JETP, 20:1307-1314.
- [R10] H. Bebb, and A. Gold, (1965). Multiphoton ionization of a hydrogen and rare gas atoms, Phys. Rev., 143:1-24.
- [R11] Y. Gontier, and M. Trahin, (1968). Multiphoton ionization of atomic hydrogen in the ground state, Phys.rev., 172:83-87.
- [R12] V. Morton, Multiphoton absorption in monoatomic gases. Proc. Phys. Soc. (London) 92 (1967) 301.
- [R13] G.M. Weyl, (1989). Physics of Laser-Induced Breakdown: An Update in Laser induced Plasmas and Applications (Radziemski L.J. and Cremers D.A. ed.), New york and Basel. pp 1-58.
- [R14] Y.B. Zeldovich, Y.P. Raizer, Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamics Phenomena, Vol I, Academic Press, New York, 1966.

Apêndice C

Programas utilizados

As simulações numéricas seguintes descrevem a dinâmica dos íons (tempo de vôle) num espectrômetro de massa com extração retardada por meio das equações descritas no capítulo 2. O programa determina o tempo-de-vôle dos íons dessorvidos em função dos parâmetros do espectrômetro, das correções devidas à penetração de campo elétrico (ou campo de fuga), da forma do pulso de extração e da distribuição das velocidades iniciais dos íons.

Para determinar as temperaturas críticas características da expansão do plasma, foram simuladas com o programa Fue2 os picos de tempo de vôle dos íons Cs^+ com os parâmetros livres A e $T(K)$, conhecidos todos os demais parâmetros experimentais. O programa Fue2 foi desenvolvido no laboratório na linguagem de programação LabView 6.0 (National Instruments). A tela gerada pelo Fue2 é apresentada na Figura C1.

Para determinar os valores dos parâmetros (livres na simulação) do modelo proposto no capítulo 3, ou seja, as velocidades iniciais $v_o(I)$ e a distância quando começa a expansão livre $d_o(I)$ foi desenvolvido o programa Fue3, também escrito na linguagem de programação LabView 6.0 (National Instruments). A visualização da tela criada pelo programa Fue3 é mostrada na Figura C2.

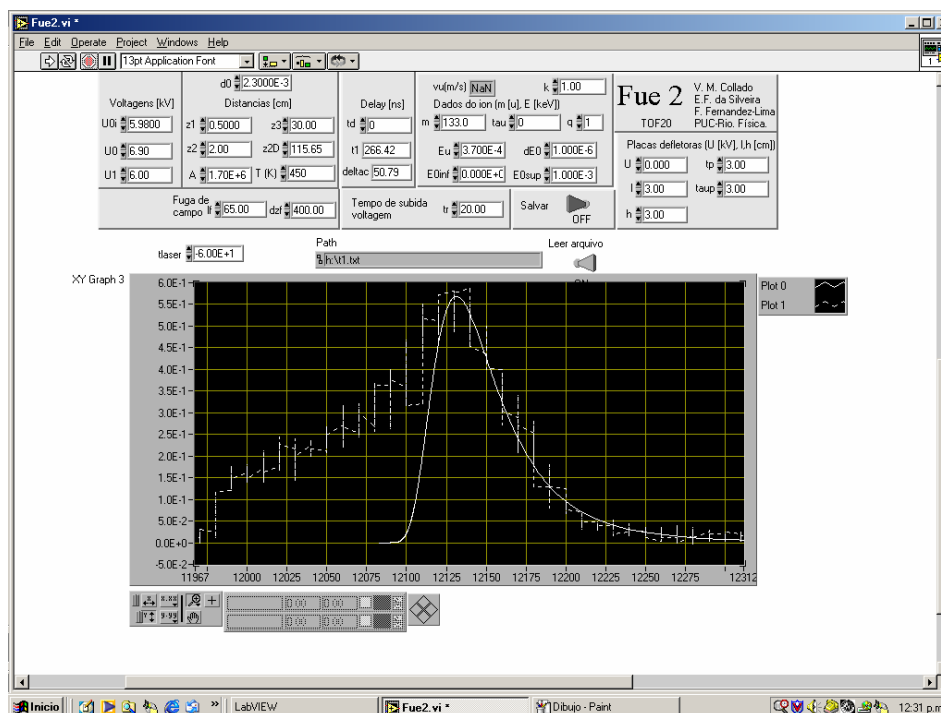


Figura C1. Visualização da tela do programa Fue2.

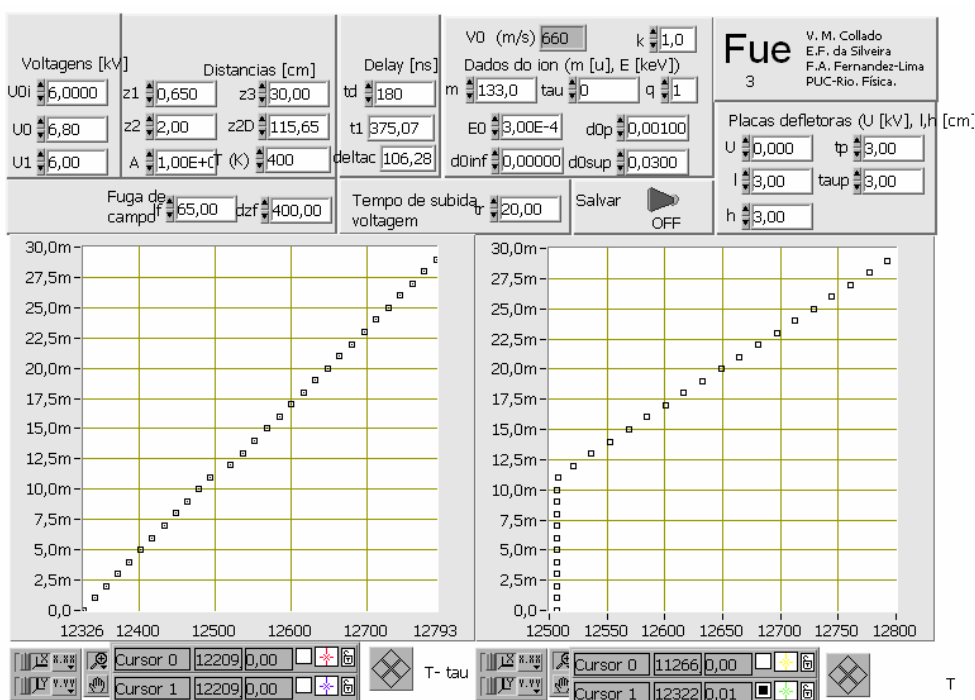


Figura C2. Visualização na tela do programa Fue3.

Para resolver numericamente o modelo térmico proposto no Capítulo 3, foi desenvolvido o seguinte algoritmo em MatCad2001 (Figura C3).

```

Nl ← 0
Tb ← 773
l ← 0
Npp ← 0
Tp ← To
for ii ∈ 1..1600
    top ← 10-11
    Tsii ← To
    a ← 1 if Tsii-1 > Tb
    a ← 0 if Tsii-1 < Tb
    Pv ← e( $\frac{-19357.73951}{Ts_{ii-1}}$ )} · e24.05611
    dNl ←  $\frac{Pv \cdot top \cdot 10^{-4}}{\sqrt{2 \cdot 3.141 \cdot Masa \cdot kb1 \cdot Ts_{ii-1}}}$ 
    Nl ← Nl + dNl
    Ipii ←  $\alpha b \cdot Tp^4 \cdot \left(1 - e^{\frac{-Nl \cdot \sigma}{\cos(\theta 1)}}\right)$ 
    dTp ←  $\frac{I(tl \cdot top) \cdot \left[1 + Rl \cdot e^{\left(\frac{-Nl \cdot \sigma}{\cos(\theta 1)}\right)}\right] \cdot \left(1 - e^{\left(\frac{-Nl \cdot \sigma}{\cos(\theta 1)}\right)}\right) \cdot (1 - Rl) - \left[2 - Rp \cdot e^{\left(\frac{-Nl \cdot \sigma}{2 \cdot \cos(\theta 1)}\right)}\right] \cdot Ip_{ii} \cdot top}{kb1 \cdot Nl \cdot \gamma \cdot (Z + 1) \cdot \left[\frac{1}{\gamma \cdot (\gamma - 1)} + \frac{M^2}{2}\right]}$ 
    ka ·  $\left[\sum_{l=1}^{tl} (Ip_l + Ip_{l-1}) \cdot \frac{1}{2}\right] \cdot e^{\left(\frac{-Nl \cdot \sigma}{2 \cdot \cos(\theta 1)}\right)} \cdot (1 - Rp) \cdot top$ 
    terminolii ←  $\frac{\rho \cdot Cp}{\rho \cdot Cp}$ 
    Tsii ← To -  $\frac{Lf \cdot a}{Cp} + terminol_{ii} + ka \cdot (1 - Rl) \cdot \frac{e^{\left(\frac{-Nl \cdot \sigma}{\cos(\theta 1)}\right)}}{(\rho \cdot Cp)} \cdot \int_0^{tl \cdot top} I(y) dy$ 
    -ka · Nl · top · Lv · a - ka · top ·  $\alpha b \cdot \left[\sum_{l=1}^{tl} [(Ts_l)^4 + (Ts_{l-1})^4] \cdot \frac{1}{2}\right]$ 
    Tsii ← Tsii +  $\frac{\rho \cdot Cp}{\rho \cdot Cp}$ 
    Tp ← Tp + dTp
    l ← l +  $\sqrt{\gamma \cdot (Z + 1) \cdot kb1 \cdot \frac{Tp}{Masa} \cdot top}$ 
    numioii ←  $\sqrt{2.4 \cdot 10^{15} \cdot \frac{Nl}{l \cdot 100} \cdot Tp^2 \cdot e^{\left(\frac{-U1}{kb \cdot Tp}\right)}}$ 
    OMEii ← 8900 ·  $\sqrt{numio_{ii}}$ 
    Npp ← Npp +  $3.14 \cdot (4 \cdot 10^{-8})^2 \cdot \frac{Nl \cdot \sqrt{\gamma \cdot (Z + 1) \cdot kb1 \cdot \frac{Tp}{Masa} \cdot top}}{1}$ 
    Plii ← Tp
Pl

```

Figura C3. Algoritmo de cálculo do modelo térmico empregado no Capítulo 3.

Apêndice D

Programa Jaguar 6.0

O programa Jaguar foi desenvolvido por Schroedinger Inc para realizar cálculos quanto-mecânicos. Os detalhes do programa podem ser vistos em www.schrodinger.com. O programa possui uma interface gráfica (Maestro), mostrada na Figura D1, que permite selecionar (ou desenhar) a molécula, o método de cálculo, e a base, assim como as grandezas a serem calculadas. O tempo de execução é função do tamanho da molécula, do tipo de cálculo e da base utilizada.

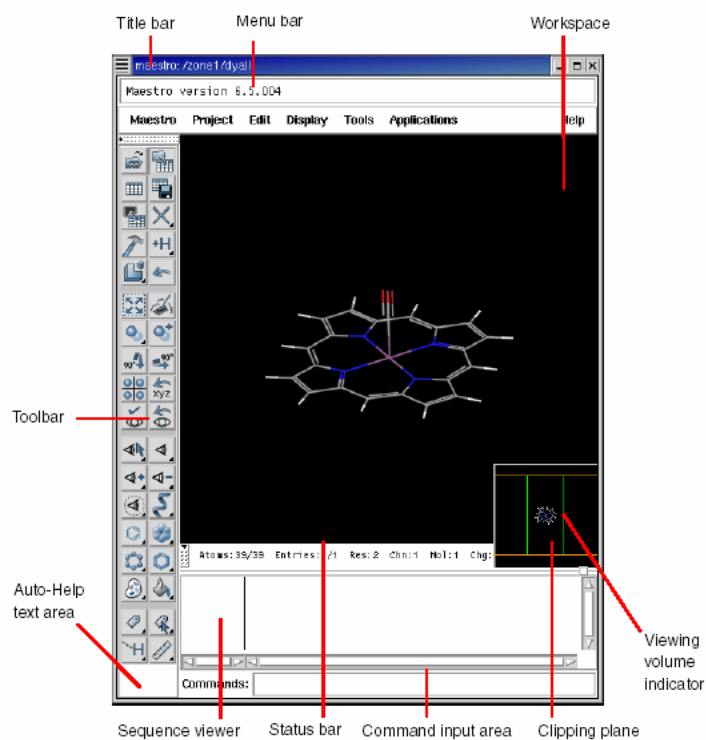


Figura D1. Visualização da tela do Maestro.