

DESORÇÃO DE IONS INDUZIDA POR FEIXE DE PARTÍCULAS CARREGADAS. MECANISMOS E ESPECTROSCOPIA DE MASSA

Enio Frota da Silveira
Deptº de Física - PUC/RJ

e

Emile A. Schweikert
Deptº de Química - Texas A&M University

Introdução

Desorção induzida por feixe de partículas é a emissão de átomos, moléculas ou aglomerados de partículas a partir de um sólido submetido ao bombardeio de elétrons ou íons rápidos.

O freiamento dos projéteis é essencialmente feito por colisão com elétrons do alvo e as partículas desorvidas (neutras ou eletricamente carregadas) são em geral emitidas com energia cinética na faixa de 0.1 a 20 eV. Suas distribuições de massa, carga, velocidade e ângulo de emissão informam sobre os constituintes da superfície e sua estrutura, assim como sobre os processos de interação projétil-sólido. A análise do fenômeno da desorção é, pois, um campo fértil para o estudo de processos básicos de física atômica, molecular, estado sólido e de química de superfície. Além disso, a espectroscopia de massa por tempo de voo dos íons desorvidos tem se revelado uma poderosa e precisa técnica de determinação de massa de macromoléculas orgânicas e de biomoléculas.

Histórico

Os estudos de desorção de íons induzida por bombardeio de partículas começaram a ser feitos de maneira sistemática em 1973. Neste ano, durante uma experiência sobre decaimento β , um grupo de químicos nucleares observou a ocorrência frequente, em coincidência com as partículas β , de íons estranhos ao processo de desexcitação nuclear (1). Eles concluíram que átomos e moléculas presentes na superfície da amostra (principalmente hidrocarbonetos e sais contaminantes) estavam sendo ionizados e emitidos como consequência do decaimento β .

Com o intuito de aumentar o rendimento de emissão desses íons, a fonte β foi substituída por uma fonte de ^{252}Cf ,

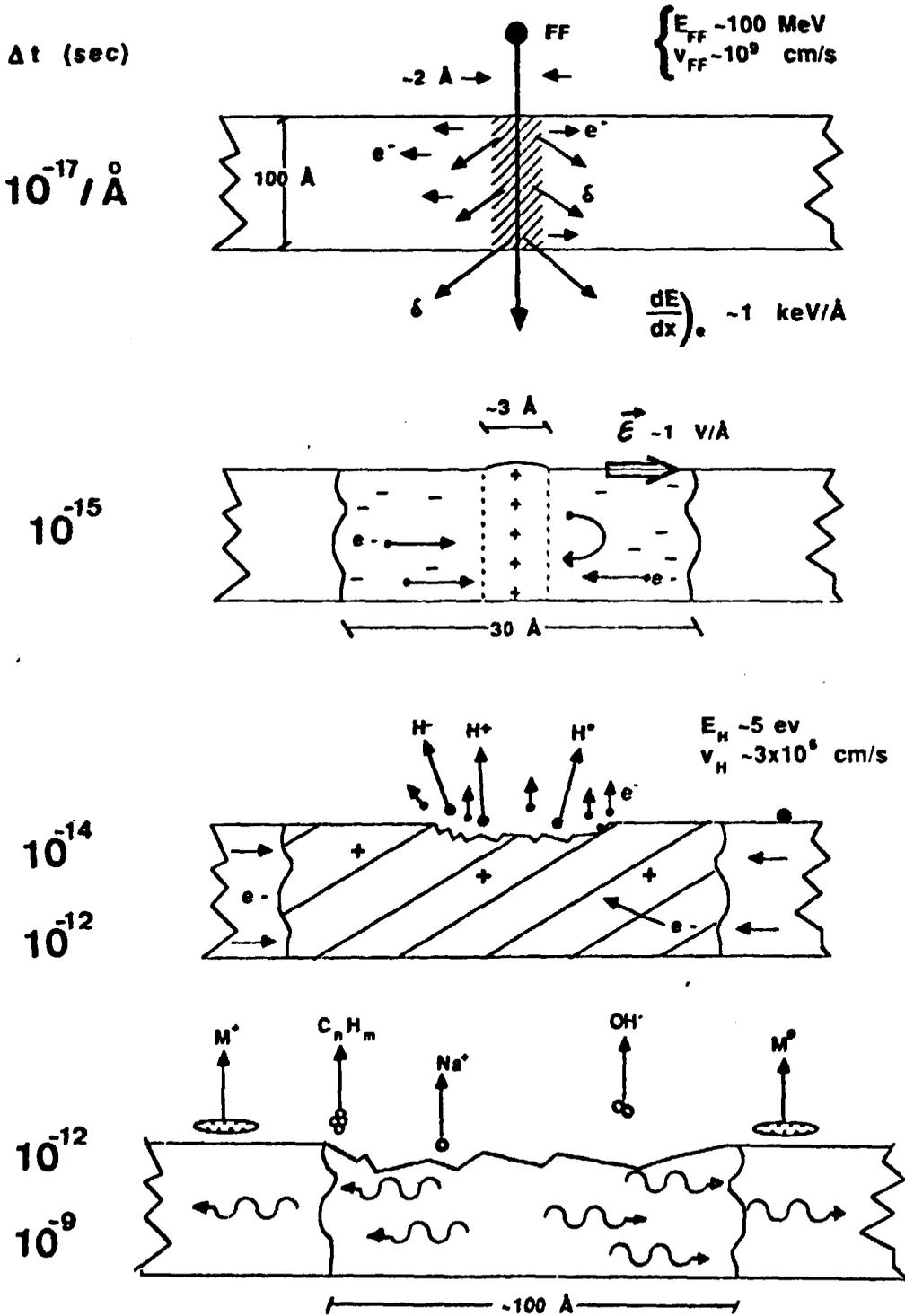


FIGURA 1

cujos fragmentos de fissão depositam muito mais energia na superfície do alvo (~ 1 kev/Å). Além disso, o fato dos fragmentos de fissão serem emitidos com alta velocidade (~ 1 cm/ns) e em sentidos opostos, faz com que eles sejam vantajosamente utilizados como gatilhos em sistemas de medida de tempo de voo.

Mecanismo de desorção

O mecanismo da desorção ainda não está bem estabelecido. Há vários processos através dos quais uma fração da energia cinética do projétil pode ser transferida à partícula desorvida. Presumivelmente o mecanismo de desorção de um íon H^+ (emitido com 2 - 20 eV e 10^{-14} segundos após o impacto do projétil) não é o mesmo que o de uma molécula de massa 20000 vezes maior (emitida com 0.2 - 2 eV, 10^{-10} segundos mais tarde e longe do ponto de impacto).

A figura 1 ilustra uma possível sequência de eventos para o mecanismo. Um fragmento de fissão (1 Mev/nucleon) incide sobre um alvo e o atravessa com a velocidade de ~ 0.03 c, isto é, 1 Å em cada 10^{-17} s. Emissão de raios δ , vacâncias internas, ionizações e excitações eletrônicas são produzidas nessa mesma escala de tempo ao longo da trilha do projétil. Em meios não condutores, a região central dessa trilha ("infratrack") fica parcial e temporariamente desprovida de elétrons, criando um campo elétrico radial de módulo ~ 1 V/Å. Enquanto os elétrons voltam das regiões vizinhas à trilha ("ultratrack"), progressivamente para a "infratrack", íons positivos começam a ser acelerados na superfície, ao mesmo tempo que aí ocorrem explosões coulombianas e dissociações moleculares. Decorridos 10^{-14} s do impacto, os íons H^+ , que são os íons mais leves, já percorreram uma distância de vários angstroms a partir de suas posições iniciais. Com a neutralização da região de impacto, íons negativos e em particular íons H^- podem escapar mais facilmente da superfície.

Decorridos 10^{-11} s, completa-se praticamente a recaptura e desexcitação ^{dos elétrons}, sendo sua energia em grande parte transferida para rede sob a forma de fonons. Vibrações na superfície liberam grandes moléculas adsorvidas que, neutras ou ionizadas, incólumes ou fragmentadas, são emitidas de uma grande área em torno do ponto de impacto.

Outros modelos, tais como o "thermal spike", o de ondas de choque, o "pop corn", etc procuram explicar diferentes aspectos dos dados experimentais. O leitor poderá encontrar mais detalhes sobre eles em artigos de revisão (2,3).

Experimental

O principal problema experimental relativo à desorção é detecção e identificação da partícula desorvida. Devido à baixa energia cinética dessas partículas (alguns eV), usa-se normalmen-

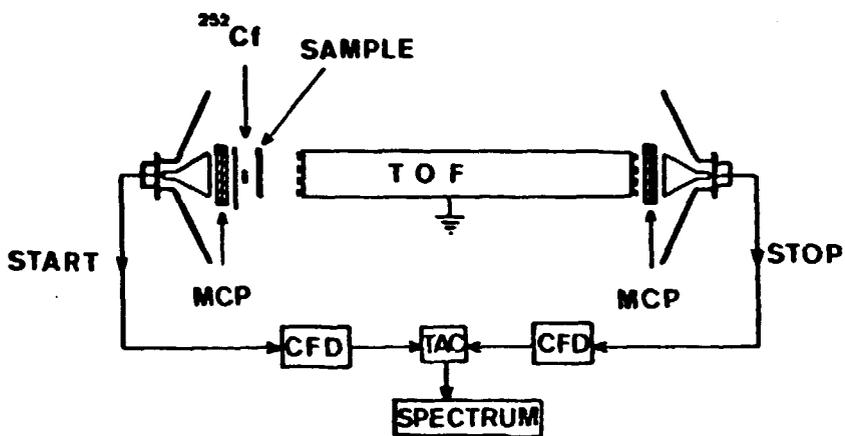
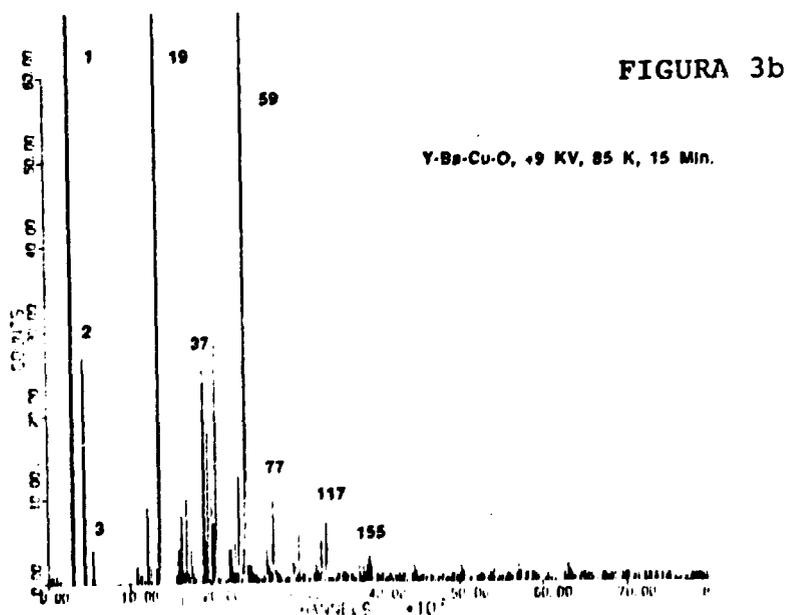
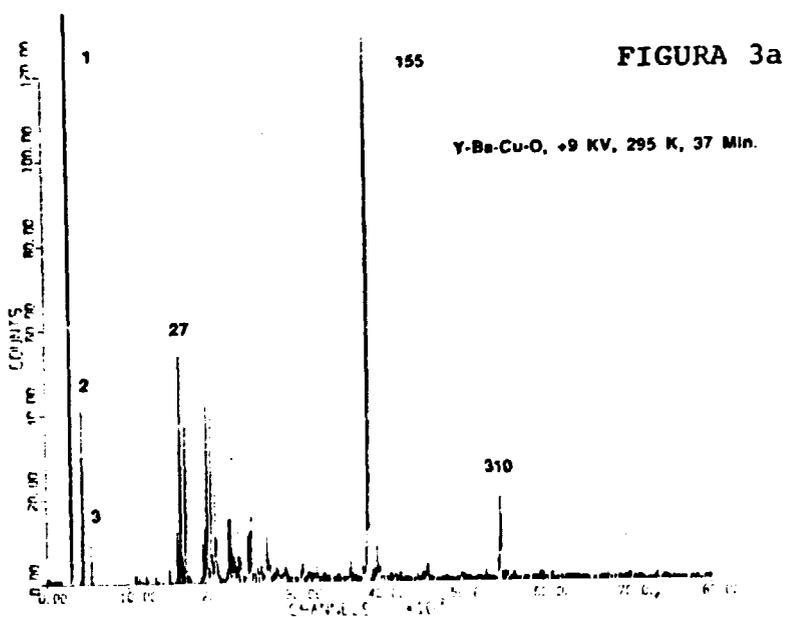


FIGURA 2



te um campo elétrico acelerador para encaminhar os íons através de um tubo, dito de tempo de voo, e lançá-los a um detetor com a velocidade adequada. Graças à medida do tempo de voo, a massa dos íons pode ser determinada. Entretanto, as partículas neutras, que representam a maioria das partículas desorvidas, não podem ser detetadas.

Na figura 2 está representada uma montagem típica de um sistema PDMS (Particle Desorption Mass Spectrometry). Um dos fragmentos de fissão do ^{252}Cf produz o sinal "start" no detetor de micro canais (MCP), enquanto o fragmento complementar atravessa um alvo fino. Estando o alvo sob alta tensão, os íons desorvidos com idêntica polaridade são acelerados em direção à entrada do tubo de tempo de voo (TOF). Um segundo detetor gera o sinal "stop" e o tempo entre os dois sinais é enviado pelo relógio (TAC) para armazenamento. O feixe da fonte de ^{252}Cf pode ser substituído por um feixe de elétrons ou de íons produzidos por um acelerador.

A seguir, uma série de exemplos ilustrará algumas aplicações da análise de desorção induzida por feixe de partículas.

Um espectro PDMS típico está mostrado na figura 3a. Neste exemplo, o alvo utilizado é uma amostra do material supercondutor Y-Ba-Cu-O, à temperatura ambiente. Observa-se em particular a importância dos picos correspondentes aos íons H^+ , H_2^+ , H_3^+ , C_nH_m^+ (hidrocarboneto de massa 27) e BaO^+ (massa 155). O pico correspondente à massa 310 é o aglomerado 2BaO^+ . Na figura 3b encontra-se o espectro de massa da amostra refrigerada por nitrogênio líquido. A condensação de algumas monocamadas de água sobre a superfície do alvo é suficiente para criar novos picos (H_2O^+ por exemplo) e responsável pelo desaparecimento dos picos do substrato.

A figura 4 apresenta um espectro PDMS, obtido com íons negativos, onde é observada uma interessante sequência de compostos orgânicos C_nH_m^- , com n variando de 1 a 17. Como a eficiência do detetor decresce rapidamente a medida que a massa do íon aumenta, a série de íons realmente desorvida deve ser mais extensa. Observa-se também que a paridade de n tem um efeito sobre o rendimento da desorção e que apenas são visíveis linhas correspondentes a $m < 2$. A interpretação neste caso é a estabilidade dos íons formados: por exemplo, compostos iônicos negativos com $m > 3$ geralmente se decompõem em uma molécula neutra e um íon H^- .

A figura 5 ilustra um espectro PDMS de tempo de voo de moléculas orgânicas. Na abcissa, esse tempo é representado em função da grandeza massa/carga do íon. Espectros desse tipo demonstram claramente que:

a) essa técnica de espectroscopia de massa pode ser utilizada para íons com massa de pelo menos 25.000 daltons.

b) moléculas gigantes subsistem ao violento impacto dos fragmentos de fissão de 100 MeV sobre a superfície, podendo ser ionizadas a ser emitidas sem fragmentação.

c) a molécula pode ser emitida com diferentes estados de carga. No caso específico, estes variam de 1^+ a 6^+ .

FIGURA 4

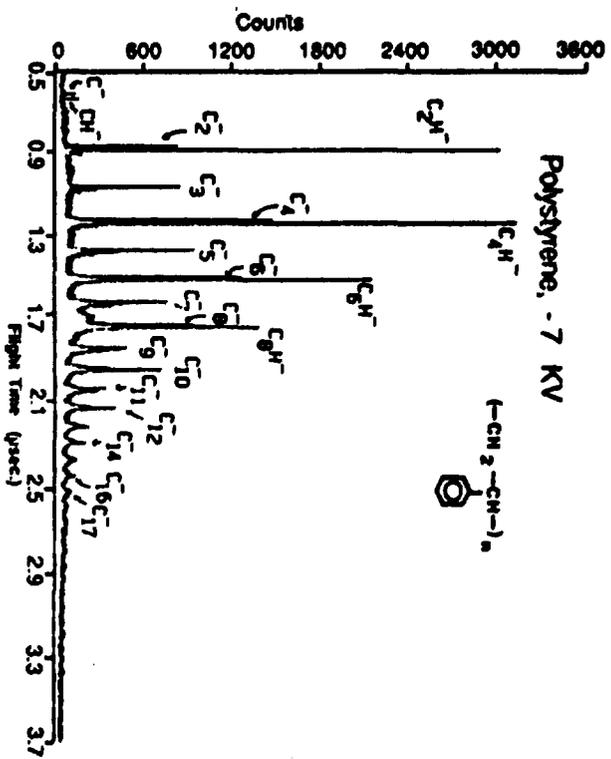


FIGURA 5

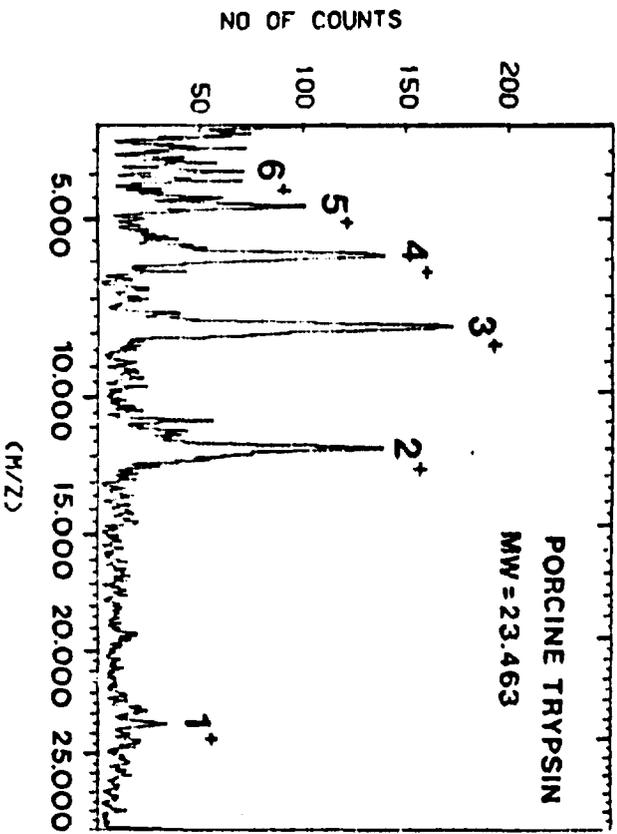
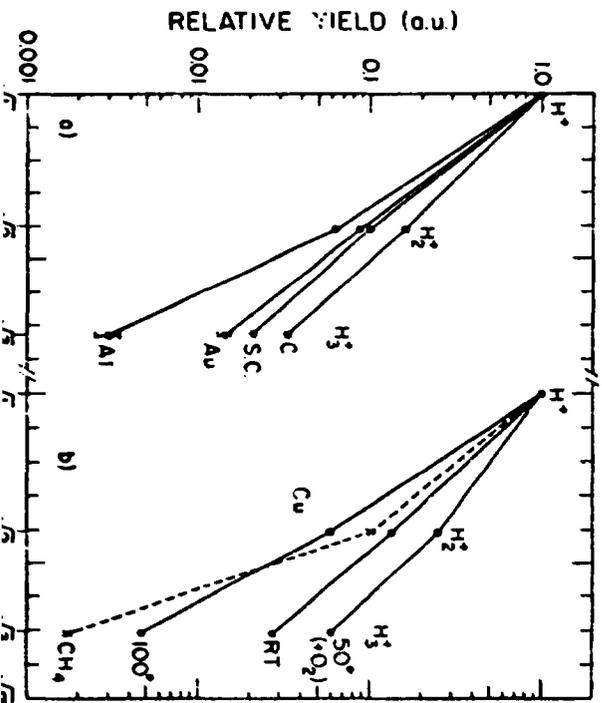


FIGURA 6



Em PDMS, a obtenção de dados referentes aos íons de hidrogênio H^+ , H_2^+ , H_3^+ e H^- é relativamente fácil graças aos seus altos rendimentos de desorção, alta eficiência de detecção e simplicidade no tratamento de espectros. Além dessas vantagens, a análise da desorção desses íons apresenta interesse teórico especial por serem eles os que mais rapidamente se afastam do ponto de impacto e, por conseguinte, os mais apropriados a fornecer informações sobre a fase inicial da interação projétil-alvo.

O rendimento de desorção dos íons H^- é aproximadamente igual ao dos íons H^+ . Valores típicos desse rendimento encontram-se na faixa de 0.5 a 5%, para um substrato metálico e para uma pressão de 10^{-6} torr. Os rendimentos relativos H_2^+/H^+ e H_3^+/H^+ , apresentados na figura 6 para várias situações, indicam que eles diminuem exponencialmente a medida que a raiz quadrada da massa do íon aumenta. Ainda é matéria de discussão a questão, se os íons H_2^+ e H_3^+ são formados diretamente nas colisões do projétil com moléculas da superfície ou se são formados por colisões de átomos ou moléculas de hidrogênio entre si (5).

O espectro de energia cinética inicial dos íons desorvidos certamente informa sobre o mecanismo de sua produção. Essa distribuição de energia para os íons de hidrogênio é do tipo Maxwell-Boltzmann, sugerindo que eles sejam emitidos por um plasma, cuja temperatura é ~ 30000 K, formado quando fragmentos de fissão de 1 MeV/nucleon penetram no alvo (6). Entretanto, distribuição muito semelhante é observada quando um feixe de elétrons de 500 eV (figura 7) ou 150 eV atinge superfície similar (7). Um modelo envolvendo ionização de moléculas superficiais e causando sua dissociação aparece então como mais realista. Tal mecanismo é ilustrado na figura 8, onde se observa que a energia cinética adquirida pelos íons H^+ nessas dissociações (15-20 eV) corresponde corretamente à energia máxima dos íons H^+ desorvidos (fig. 6).

Outra característica interessante dos íons H^+ e H^- é a dependência de seus rendimentos de desorção com projéteis de mesma velocidade mas de diferentes massas e diferentes estados de carga. Feixes de 1.16 MeV/nucleon de Ne, Ar e Kr, com estados de carga q variando de 4 a 22, foram utilizados com esse objetivo. A figura 9 mostra que dependência acima mencionada é aproximadamente $q^{3.5}$ para H^+ e q^2 para H^- (8). A massa do projétil aparenta não desempenhar papel importante no processo. Uma possível para esse quadro pode ser obtida através de um modelo em que a ionização do alvo é seguida de um processo de captura eletrônica pelo projétil.

Conclusão

A análise de superfícies através de desorção induzida por feixes de partículas rápidas tem conhecido rápido desenvolvimento nos últimos anos. Embora envolvendo uma instrumentação característica de física nuclear e atuando por interações típicas de física atômica, molecular e estado sólido, essa técnica é relativamente simples e pouco dispendiosa, o que torna sua incorporação por pequenos laboratórios possível.

Do ponto de vista de mecanismo, essa área necessita

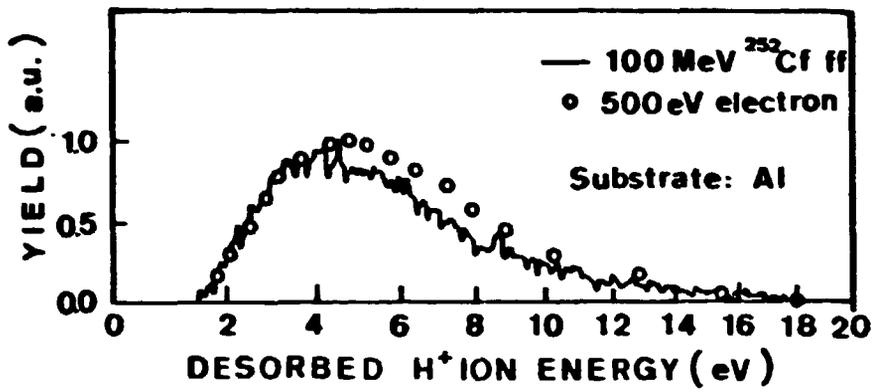


FIGURA 7

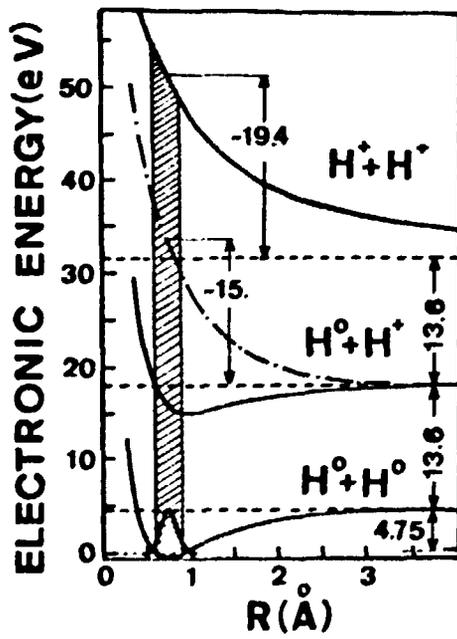


FIGURA 8

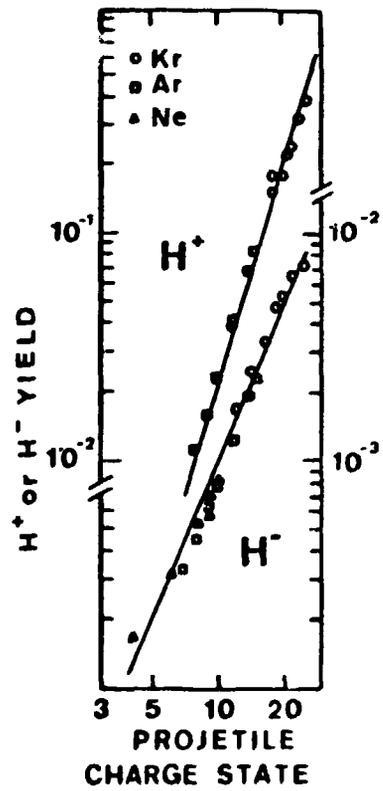


FIGURA 9

ainda de muitos esforços t ericos e experimentais para que se tenha um modelo relativamente seguro da desorção. Do ponto de vista de espectroscopia de massa, se ela oferece limitações como por exemplo baixo rendimento para certos metais, ela possui, por outro lado, enorme rendimento para hidrogênio, metais alcalinos, compostos orgânicos e opera em uma faixa de massa variando de 1 a ~ 50000 daltons.

Referências

- 1 - D.F. Torgerson, R.P. Skowronski and R.D. Macfarlane
Biochem. Biophys. Res. Commun. 60(1974)616.
- 2 - B. Sundqvist and R.D. Macfarlane
Mass Spectro. Reviews 4 (1985) 421
- 3 - R.E. Johnson
Inter. J. of Mass Spectro. Ion Proc. 78 (1987) 357
- 4 - A. Hedin, P. H kansson and B. Sundqvist
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B22 (1987) 491
- 5 - E.F. da Silveira and E.A. Schweikert
Journal of Chem. Phys., in press
- 6 - R.D. Macfarlane, J.C. Hill and D.L. Jacobs
J. Trace and Micro. Tech. 4 (1986-87) 281
- 7 - M.Q. Ding, E.M. Williams, J.P. Adrados and J.L. de Segovia
Surface Sci. 140 (1984) L264
- 8 - S. Della-Negra, O. Becker, R. Cotter, Y. Le Beyec, B. Monart,
K. Standing and K. Wien
J. Physique 48 (1987) 261