

# 1

## Introdução

A interação íon-sólido vem sendo estudada desde o início do século passado, a partir da descoberta do núcleo atômico por Rutherford em 1911. Uma das conseqüências da interação íon-sólido é a dessorção de átomos, moléculas ou agregados, tanto neutros quanto carregados positiva ou negativamente. Este fenômeno é chamado de dessorção induzida. Embora a dessorção iônica por campo elétrico tenha surgido com sucesso em microscopia iônica nos anos 60, em espectrometria de massa ela só começou a ser estudada efetivamente a partir de 1973, quando se observou que átomos e moléculas presentes nas superfícies de amostras analisadas eram ionizados e emitidos como conseqüência do decaimento  $\beta$  da amostra [1]. Empregando a técnica de tempo de voo (time-of-flight - TOF) e substituindo os emissores  $\beta$  por uma fonte de califórmio ( $^{252}\text{Cf}$ ) externa, foi estabelecida a técnica de espectrometria de massa por dessorção de plasma (Plasma Desorption Mass Spectrometry – PDMS).

Na dessorção iônica, os íons emitidos se classificam em três tipos, de acordo com suas vidas médias: os estáveis, os instáveis e os metaestáveis. Em 1945, Hipple e Condon identificaram pela primeira vez picos em espectros de massa correspondentes a íons metaestáveis e realizaram as primeiras análises de suas características. Alguns físicos e químicos, entre eles Jennings e McLafferty, impulsionaram o desenvolvimento deste tema, com suas observações agudas e suas imaginações vivas. Vários livros, editados desde 1960, relatam procedimentos de interpretação de espectros de massa utilizados para deduzir fórmulas estruturais e, coincidentemente, todos eles se relacionam com íons metaestáveis [2].

## 1.1

### Motivação

O estudo das emissões tanto de íons estáveis quanto de metaestáveis revela propriedades relevantes da amostra estudada, do mecanismo de transferência de energia e da transferência de momento do projétil à amostra e dos processos de relaxação desta. O estudo da dinâmica da emissão dos íons estáveis é apropriado para obter informação direta sobre o mecanismo de interação do projétil com a amostra [3]. A distribuição angular dos íons emitidos auxilia sobremaneira o estudo dos mecanismos da interação projétil-alvo. Sendo a natureza do projétil bem conhecida e sabendo que a dinâmica do processo de interação é determinada por parâmetros de estrutura molecular e pela natureza química da amostra [5], é possível obter características estruturais dela. A interação das espécies dessorvidas pode formar novas espécies [4].

No caso dos íons metaestáveis, suas dissociações “espontâneas” podem ser utilizadas para estabelecer as suas estruturas e fornecer confirmação única da ocorrência de uma dissociação em particular; podem também facilitar a análise de misturas complexas [2].

Foi utilizado o fluoreto de lítio (LiF) como amostra devido ao fato de que é um haleto alcalino e com menor número de elétrons, o que facilita a análise teórica. A molécula diatômica LiF tem uma distância interatômica de 1,555 Å e uma energia de dissociação de 4,12 eV. Em um cristal, a distância Li – F é 2,014 Å. Devido à ligação iônica, o elétron mais externo do lítio transfere-se ao flúor, ficando ambos os íons com suas camadas externas completas.

## 1.2

### Objetivos

O esforço principal deste trabalho será o desenvolvimento de procedimentos de análise por espectrometria de massa por tempo de voo para o estudo das características da emissão dos íons dessorvidos. Além de realizar a tarefa precípua da determinação de massa dos íons emitidos, dois objetivos específicos serão buscados.

O primeiro será determinar as distribuições de velocidades iniciais de íons estáveis utilizando um detector sensível à posição com a técnica por tempo de voo (XY-TOF). O conhecimento da distribuição de velocidades iniciais é equivalente ao da distribuição angular e ao de energias iniciais.

O segundo objetivo será observar e determinar quais são os íons metaestáveis produzidos na interação mencionada e observar os efeitos do seu decaimento espontâneo, determinando particularmente o tempo médio que transcorre até sua fragmentação, isto é, a sua vida média.

No capítulo 2 é apresentada uma breve revisão de espectrometria de massa, com ênfase na espectrometria de massa por dessorção de plasma (PDMS). Algumas características da técnica por tempo de voo são discutidas.

No capítulo 3 são discutidos aspectos teóricos relacionados às velocidades iniciais dos íons dessorvidos com PDMS e a formação de íons metaestáveis. São também analisadas as fragmentações dos íons metaestáveis.

No capítulo 4 é descrito o funcionamento do espectrômetro de massa PDMS construído no Laboratório do Acelerador Van de Graff da PUC-Rio. Como parte deste trabalho, as características deste instrumento foram revistas e seu desempenho aperfeiçoado. Estudou-se o efeito de placas defletoras no alinhamento vertical e horizontal do feixe de íons secundários. Uma lente de óptica iônica tipo Einzel foi projetada e instalada para aumentar o rendimento na aquisição de espectros TOF.

No capítulo 5 são apresentados os métodos utilizados, os dados experimentais obtidos e uma discussão referente às velocidades iniciais e às fragmentações dos íons metaestáveis.

O capítulo 6 é dedicado às conclusões sobre o conjunto dos resultados decorrentes do presente trabalho.