

3

Métodos experimentais

Os procedimentos experimentais relativos a esta investigação consistem em: i) obter um feixe com íons atômicos e energias adequadas, ii) construir *in situ* um gelo de CH₄ com a espessura apropriada (< 2 μm), iii) analisar a amostra, a medida que ela é irradiada, com duas finalidades: observar mudanças na estrutura cristalina e medir a evolução das abundâncias das espécies químicas por espectroscopia de infravermelho e iv) analisar por espectrometria de massa os íons secundários emitidos. As medidas iii e IR foram realizadas respectivamente no *Grand Accélérateur National de Ions Lourds* (GANIL) e no Laboratório do Acelerador Van de Graaff da PUC-Rio (VDG).

Neste capítulo serão descritas as facilidades experimentais empregadas neste trabalho, os procedimentos de fabricação de amostras e as técnicas analíticas utilizadas: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) e *Plasma Desorption Mass Spectrometry* (PDMS).

3.1

Acelerador de íons pesados GANIL

Os experimentos de irradiação com feixes de íons pesados (oxigênio, ferro e zinco) foram realizados no Laboratório GANIL em Caen, França. Anexo ao GANIL encontra-se um laboratório de apoio aos seus usuários denominado Centre de Recherches sur les Ions, les Matériaux et la Photonique - CIMAP

O GANIL é um laboratório dedicado à investigação fundamental em Física Nuclear e interdisciplinar e opera sob a direção do *Comissariat à l'Energie Atomique* (CEA) e do *Centre National de la Recherche Scientifique* (CNRS). Os feixes de íons produzidos no GANIL são acelerados sequencialmente por três grandes ciclotrons, gerando um feixe principal na saída do último acelerador e feixes secundários após cada estágio intermediário. Graças a esta configuração, uma ampla faixa de energia

de feixe pode ser acessada (Fig.3.1). A configuração dos aceleradores e das salas de experiências é apresentada na Fig. 3.2. As duas fontes de íons são do tipo ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) e produzem íons altamente carregados. Eles são acelerados em uma primeira etapa por um dos dois cíclotrons injetores (C01 ou C02), o que já disponibiliza na sala IRRSUD feixes secundários de baixa energia na faixa de 0,3 a 1 MeV/u.

O feixe principal segue para o primeiro cíclotron CSS1 que acelera os íons até uma energia média de 4-13 MeV/u, particularmente útil para Física Atômica, Física do Estado Sólido e Biologia. Mais dois outros cíclotrons (CSS2 e SPIRAL) geram feixes de alta energia (até 95 MeV/u) úteis para Física Nuclear. Os feixes do GANIL podem ser de íons de carbono até íons de urânio. Além deste sistema acoplado de aceleradores, há uma facilidade independente, denominada ARIBE, que produz feixes de alguns keV a partir de uma fonte ECRC.

No presente trabalho, foram utilizadas a sala experimental IRRSUD para o feixe de oxigênio de 6,0 MeV e a SME (média energia) para os feixes de oxigênio de 220 MeV, de ferro de 267 MeV e de zinco de 606 MeV.

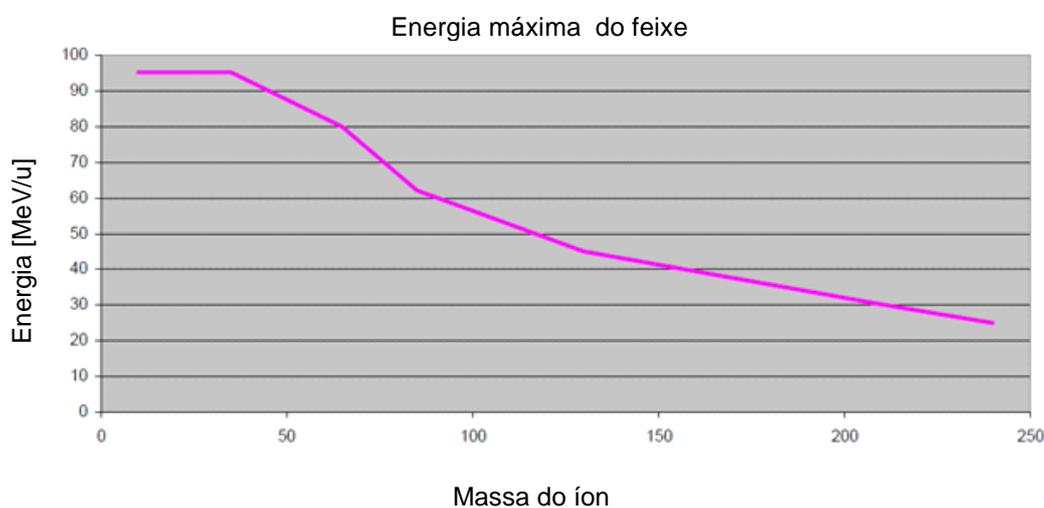


Fig. 3.1 – Faixa de valores de energia por nucleon (MeV/u) disponíveis no GANIL.

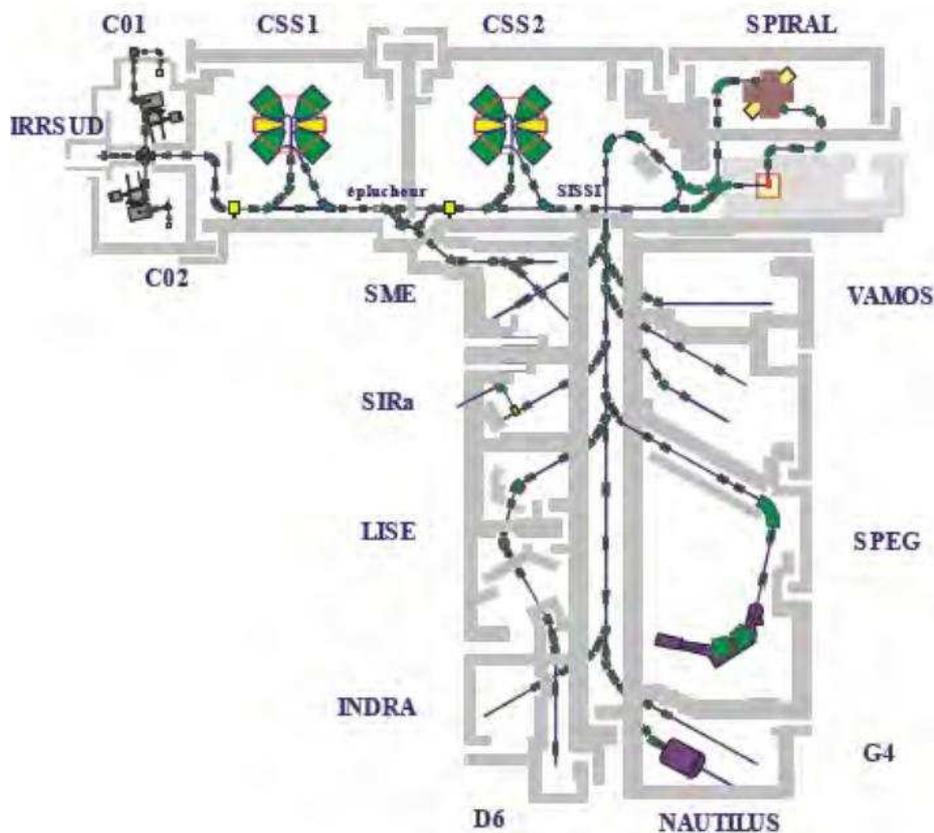


Fig. 3.2. Esquema do acelerador de íons pesados GANIL.

3.2

Câmara de análise experimental

A Fig. 3.3 é a foto da câmara de alto-vácuo (10^{-8} mbar), onde a amostra de gelo é preparada sobre um substrato de iodeto de cézio (CsI) fixado em um sistema que gira solidário a um criostato de ciclo fechado de hélio e que é capaz de esfriar o porta-amostra até uma dezena de Kelvin. Ao se introduzir um gás na câmara, ele é dirigido ao substrato de CsI, onde se condensa. O porta-alvos permite girar a amostra para a irradiação por feixe de íons e para a aquisição de espectros ópticos na faixa do infravermelho (FTIR). Os espectros são tomados antes e após a irradiação. O processo é repetido ciclicamente até que a fluência desejada seja atingida.

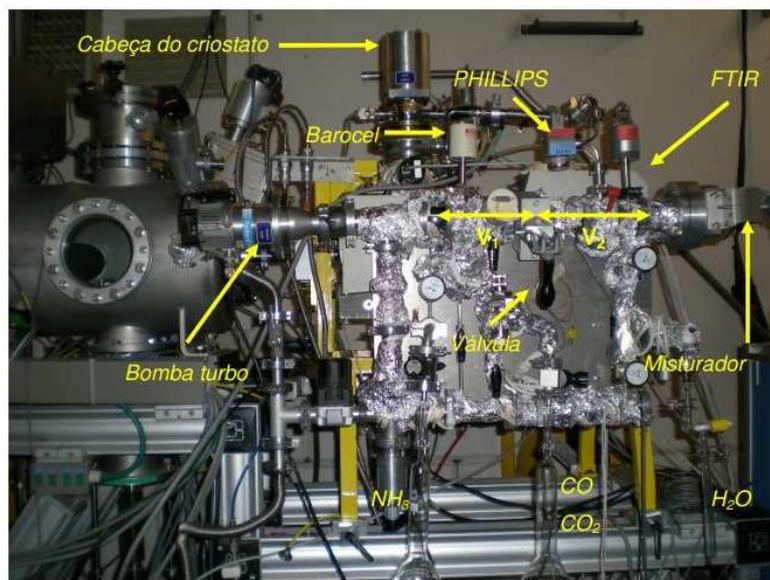


Fig. 3.3. Foto da câmara de análise da amostra irradiada, com o sistema misturador de gases [8].

O interior da câmara de análise FTIR deve ser mantido em alto-vácuo por várias razões: i) evita que os íons do feixe colidam com moléculas do gás residual; ii) minimiza as condensações do gás residual sobre a amostra congelada; iii) minimiza a absorção da radiação infravermelha no caminho óptico pelo gás residual; e iv) mantém o isolamento térmico da amostra.

3.3

Criostato e porta amostra

A Fig. 3.4 mostra o diagrama do interior da câmara de análise. A câmara é equipada com um criostato (Fig. 3.5) capaz de abaixar a temperatura até 10-15 K através de ciclos de compressão e de expansão de He. O criostato é do tipo APD CS 320 fabricado por NICOLET [8]. O porta amostras abriga um substrato de CsI de 13 mm de diâmetro e 2 mm de espessura (Fig. 3.5). O composto CsI tem a propriedade óptica de absorver minimamente a radiação infravermelha (IR); ele pode ser aquecido por resistores elétricos que, com informações obtidas por sensores térmicos, possibilitam o aumento e o controle da temperatura.

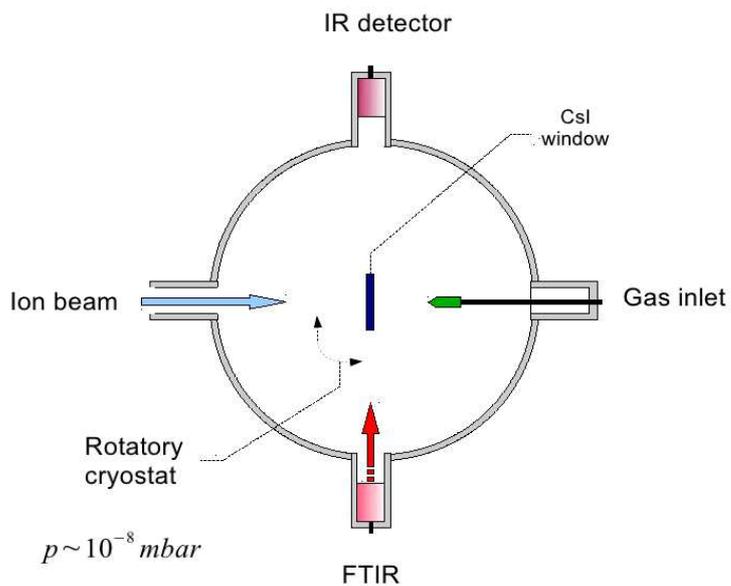


Fig. 3.4. Esquema interno da câmara

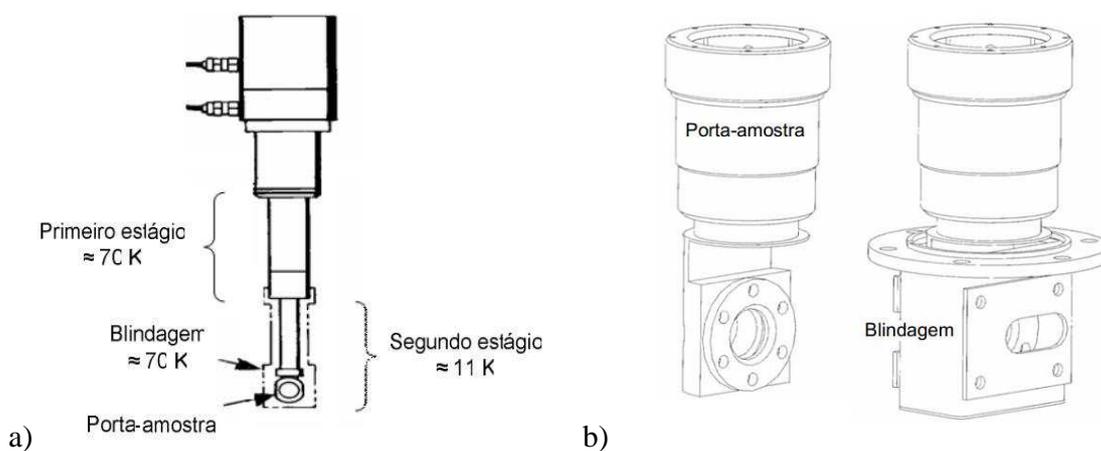


Fig. 3.5 a) Componentes do criostato e porta amostra; b) Porta amostra .

3.4

Vibrações no infravermelho

As moléculas absorvem radiação eletromagnética em algumas frequências da faixa do infravermelho e vibram. As frequências e as absorbâncias em que a absorção ocorre são medidas por um espectrômetro (Fig. 3.6) que as apresenta na forma de um espectro de absorbâncias (Fig. 3.7).

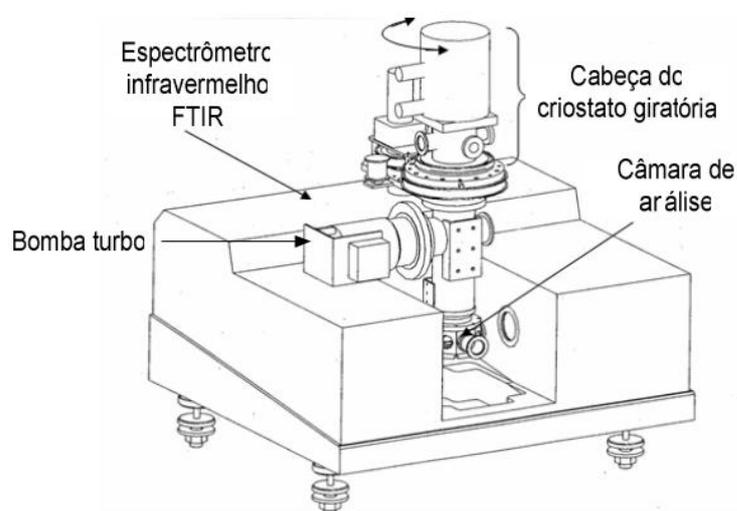


Fig. 3.6 Desenho esquemático do criostato, câmara de análise e espectrômetro FTIR [8].

Os espectros de absorção obtidos da interação da radiação IR com a estrutura molecular fornecem informações sobre a estrutura da própria molécula, sobre a interação de uma molécula com as vizinhas e sobre a estrutura cristalina do sólido. O uso da técnica da absorção IR está restrito às moléculas que têm momento de dipolo ou que possam gerá-lo no seu movimento vibracional e/ou rotacional induzido pela radiação incidente.

Costuma-se dividir o espectro eletromagnético na faixa do infravermelho em 3 regiões de acordo com a frequência ou número de onda: infravermelho próximo, médio e distante. Neste trabalho é utilizada a região média (*Mid-Infrared* ou MIR) correspondente aos números de onda entre 500 e 5000 cm^{-1} . Gelos de água,

monóxido de carbono, dióxido de carbono, amônia, metano e de grande número de moléculas orgânicas têm frequências de ressonância na MIR e podem ser analisados com espectrômetros para esta região espectral. Um espectro FTIR típico do metano sólido é apresentado na Fig. 3.7.

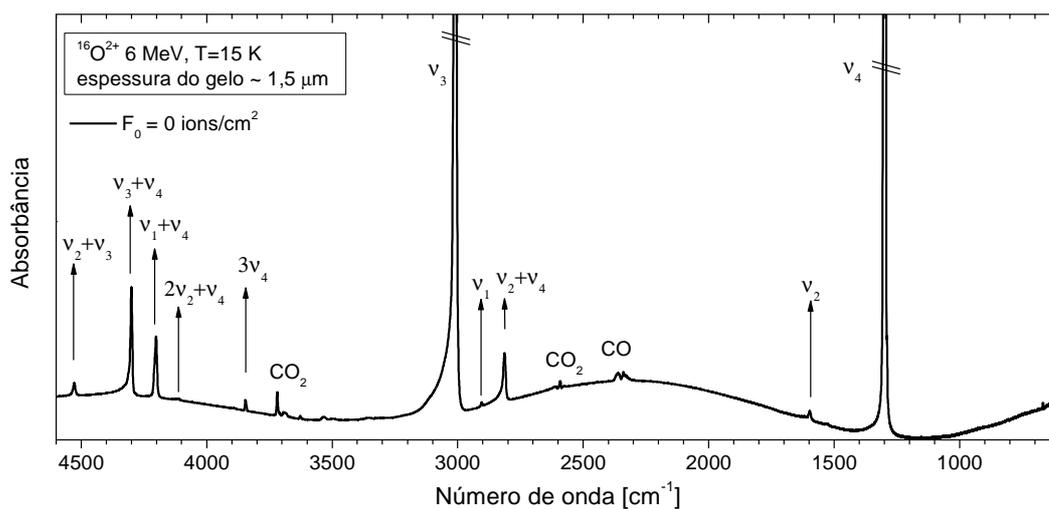


Fig. 3.7 Espectro típico do CH₄ na faixa MIR. Número de onda $\nu \equiv 1/\lambda = f/c = E/hc$

Quando uma molécula absorve um fóton, ela passa a vibrar na frequência natural correspondente, fazendo com que a amplitude do seu movimento aumente.

As diferentes frequências (ou números de onda) de ressonância são classificadas como:

1. modo normal (fundamental) de vibração: quando a molécula realiza oscilações harmônicas simples em torno de sua posição de equilíbrio, designadas como ν_1, ν_2 , etc;
2. banda sobretom: é uma banda harmônica que corresponde a um múltiplo inteiro de uma das bandas de modo fundamental, ex.: $3\nu_4$;
3. banda de combinação: é formada por combinação linear de frequências de vibração dos modos normais, ex.: $\nu_1+\nu_4, 2\nu_2+\nu_4$.

3.4.1

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Com o avanço tecnológico, os caros monocromadores de análise IR foram substituídos por interferômetros de qualidade equivalente e mais baratos. A nova técnica recebeu o nome de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Depois de passar pela amostra, a radiação é analisada e gera um interferograma. Através de uma transformada de Fourier, o interferograma gera um espectro IR idêntico ao produzido pela espectroscopia IR convencional. Outra vantagem é que a aquisição de dados é que todas as frequências são analisadas simultaneamente.

3.4.2

Lei de Lambert – Beer

A absorção da radiação IR pelas moléculas da amostra em determinado número de onda ν depende de dois fatores [17]: i) da capacidade intrínseca de cada molécula absorver os fótons com aquele número de onda e ii) do número de moléculas ao longo do caminho atravessado pela radiação. O produto destes dois fatores é denominado absorbância $A(\nu)$. Mais exatamente:

$$A(\nu) = \varepsilon(\nu) N \ln 10 \quad 3.1$$

$\varepsilon(\nu)$ é o coeficiente de absorção ($\text{cm}^2/\text{molécula}$), N é a densidade colunar ($\text{moléculas}/\text{cm}^2$), e o fator $\ln 10 = 2,3026$ aparece para conciliar definições históricas. A Lei de Lambert-Beer diz que a intensidade da radiação através da amostra decai exponencialmente com a absorbância:

$$I(N) = I_0 \exp(-A(\nu)) \quad 3.2$$

I_0 é a intensidade incidente na amostra. Para uma banda de largura $\nu_2 - \nu_1$, N é obtido através de uma integração da expressão 3.1 sobre toda a banda:

$$N = \frac{\ln 10 \int_{\nu_1}^{\nu_2} A(\nu_k) d\nu}{\int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu_k) d\nu} \equiv \frac{2,3 S(\nu_k)}{A - \text{value}} \quad 3.3$$

Ao denominador $\int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu_k) d\nu$ dá-se o nome de força da banda ou “*A-value*” da banda k ; ele representa a eficiência que tem a molécula de absorver luz nesse intervalo da banda. Os valores do “*A-value*” dependem do tipo de estrutura cristalina e da mistura com outras espécies químicas que podem alterar o dipolo elétrico da molécula. A integral $\int_{\nu_i}^{\nu_f} A(\nu_k) d\nu$ é determinada diretamente pela área do pico corresponde à absorção no espectro de absorbância.

Um espectro do metano sólido a 15 K é mostrado na Fig. 3.7. Nele, são observadas:

- i) as bandas fundamentais ν_2 , ν_3 e ν_4 ,
- ii) a banda sobretom $3\nu_4$ e
- iii) as bandas combinadas representadas como a soma das outras bandas fundamentais e que, às vezes, são representadas pelo símbolo de somatória $\Sigma\nu_i$.

Além disto, são identificadas contaminações por moléculas de H_2O , CO_2 e CO .

3.5

Espectrômetro de massa por tempo de voo

A dessorção, definida no capítulo anterior, já foi e continua sendo muito estudada. Em particular, para analisar a dessorção iônica, uma das técnicas utilizadas é a espectrometria de massa por tempo de voo ^{252}Cf -PDMS-TOF (*Plasma Desorption Mass Spectrometry - Time of Flight*) [18], que consiste em acelerar os íons dessorvidos em uma região com campo elétrico constante, deixá-los percorrer uma segunda região livre de campo e detectá-los no final do trajeto. Os intervalos de tempo que os íons levam para atingir o detector estão relacionados com sua massa por $\sqrt{m/q}$, sendo m a massa e q a sua carga.

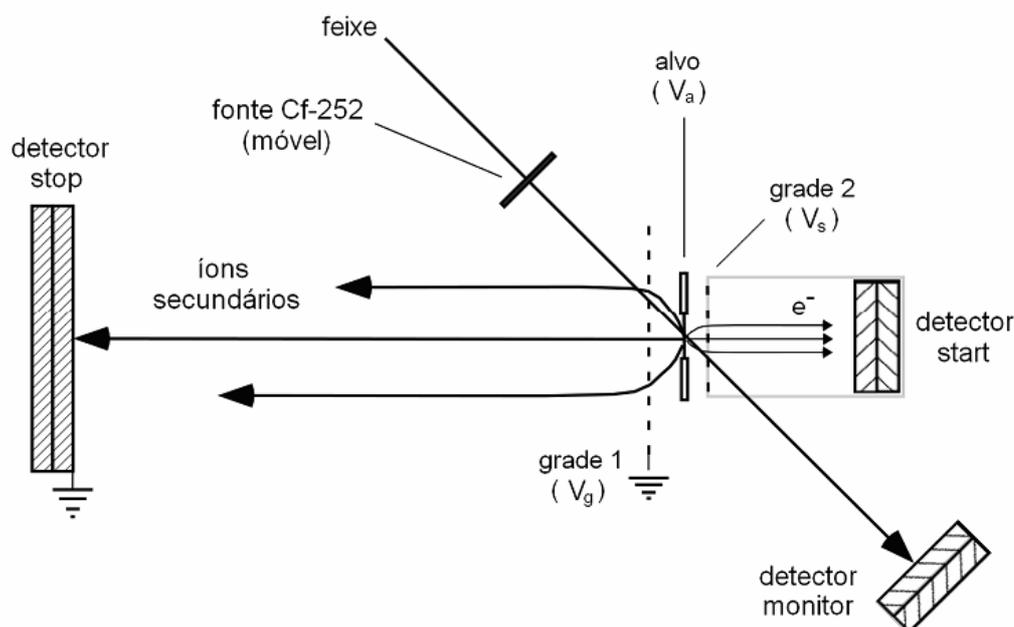


Fig. 3.8. Esquema do sistema de análise por TOF [7]. O detector *stop* é sensível à posição do íon secundário detectado, o que permite determinar *a posteriori* o ângulo de emissão dos íons secundários desorvidos (facilidade não usada neste trabalho).

A Fig. 3.8 mostra o esquema da montagem experimental do aparato; nas referências [7] e [19] se explica com detalhe a montagem e funcionamento do aparato:

1. A superfície do sólido é bombardeada com fragmentos de fissão nuclear, FF, do isótopo radioativo ^{252}Cf ; a distribuição em massa destes fragmentos apresenta dois picos [18 e 19], um dos quais tem seu máximo no nuclídeo Ba^{137} . Os íons de bário emitidos na fissão têm uma energia cinética da ordem de 100 MeV, mas após atravessarem uma lâmina de proteção radiológica esta energia é reduzida para ~ 65 MeV. O substrato do alvo é condutor e encontra-se submetido ao potencial elétrico V_a .
2. Duas grades metálicas, grades 1 e 2, são colocadas paralelas ao alvo (a uma distância ~ 7 mm dele), nas quais são aplicados os potenciais V_g e V_s , respectivamente. Os FF do ^{252}Cf atravessam a grade 1, incidem no gelo

causando dessorção; atravessam o alvo e, ao deixarem o substrato de cobre pelo outro lado, induzem a emissão de elétrons secundários. O potencial da grade 2 para elétrons secundários, V_s , tem que ser maior do que o do alvo, V_a , para que os elétrons secundários emitidos pelo substrato sejam acelerados para longe dele e tenham velocidade suficiente para que sejam detectados adequadamente pelo detector *start*.

3. Os íons secundários dessorvidos da amostra pelo impacto dos FF são acelerados na região entre o alvo e a grade 1 e depois seguem em vôo livre até incidirem no detector *stop*.

Os detectores *start* e *stop* geram pulsos elétricos de duração de centenas de picosegundos que são usados como marcadores em um cronômetro digital. O intervalo de tempo entre cada par de sinais *start* e *stop* é igual ao tempo de vôo do íon secundário dessorvido que lhe corresponde e é proporcional a $\sqrt{m/q}$. Após uma calibração adequada, o valor de m para cada íon é determinado e usado para montar, íon após íon, o espectro de massa. Na Fig. 3.9 é exibido um espectro de massa TOF obtido para o gelo de CH_4 .

Vê-se que a resolução em massa permite separar facilmente os picos nessa região. As massas 1, 2 e 3 u correspondem aos íons de hidrogênio H^+ , H_2^+ e H_3^+ . Em massas superiores, são observados os agregados de íons positivos C_nH_m^+ .

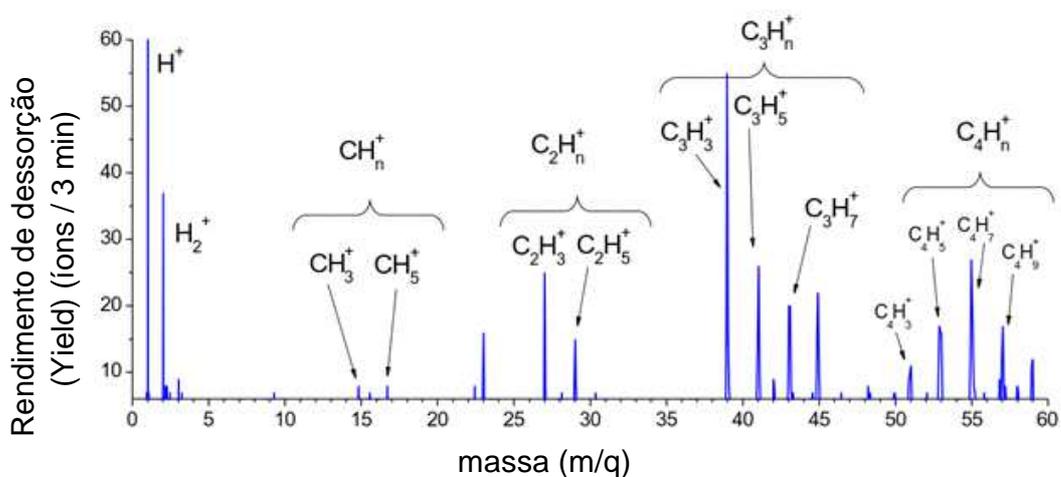


Fig. 3.9. Espectro de massa ^{252}Cf -PDMS de íons positivos desorvidos do gelo de CH_4 . Os eixos horizontal e vertical fornecem respectivamente as razões dos íons secundários detectados e o número de íons de cada razão M/Z (massa/carga) e o *Yield* (ou rendimento de desorção), detectados em 3 minutos de irradiação do gelo. Observa-se a família dos agregados positivos C_mH_n^+ .