

Capítulo 5

Análise dos Resultados

A análise dos resultados apresentados no Capítulo 4 será feita a seguir. Serão estudados: os deslocamentos de bandas, as variações das absorbâncias conhecidas como *efeito subidinha*, as seções de choque de destruição da molécula precursora CH_4 , de formação e de destruição dos novos compostos C_nH_m . Após, serão discutidas as medidas de dessorção neutra (por FTIR) e iônica (por PDMS) do gelo CH_4 produzidas pelos íons pesados utilizados. Todos estes efeitos serão relacionados com o poder de freamento eletrônico (S_e) e nuclear (S_n).

5.1

Amorfização do gelo

À temperatura de 15 K, o metano sólido ordena-se em estrutura cristalina de fase II. O projétil incidente transfere ao longo do traço nuclear uma grande quantidade de energia capaz de ionizar, excitar moléculas e alterar a ordenação da rede cristalina. As moléculas originalmente presentes são parcialmente destruídas e formam novos compostos, que por sua vez perturbam a rede cristalina do metano. A modificação do ordenamento cristalino é particularmente observada através das bandas ν_3 e ν_4 do metano que mudam de perfil de fase II para fase I.

A técnica FTIR pode não ser a mais indicada para o estudo de ordenamento molecular de sólidos, mas gera espectros que permitem analisar semi-quantitativamente as variações da estrutura cristalina durante a irradiação. Existem vários estudos sobre a mudança de estrutura cristalina para estrutura amorfa de gelos de água irradiados com fótons [24], com íons leves [64] e com íons pesados [8]. Observou-se que os gelos de água, quando irradiados em forma cristalina ou amorfa, tendem para um estado intermediário entre ambas [8 e 24]; para o metano deve ser similar.

Há três efeitos que são causados por mudanças de estrutura cristalina:

1. variação da frequência média das bandas $\Delta\nu_k$,
2. variação na forma do perfil dos picos (como o “splitting” da banda ν_3)
3. variações rápidas na absorbância integrada, usual no início da irradiação (“*subidinha*” da curva $N(F)$).

Cada uma dessas variações foi estudada para o gelo metano irradiado e foi relacionada com o poder de freamento.

5.1.1.

Efeitos *subidinha* e deslocamentos das bandas

Na Seção 4.2.2 mostrou-se que uma provável explicação para o aparente aumento do número de moléculas do alvo no início da irradiação (efeito *subidinha*) é a variação da absorbância quando o gelo é compactado pela passagem do projétil (ver Figs. 4.15 e 4.16). Tipicamente, para o metano irradiado pelo O de 6 MeV, a compactação termina em $F = 5$ a 10×10^{12} íons/cm².

Na Seção 4.2.3, é visto que o máximo da banda $\nu_1 + \nu_4$ (observada no gelo virgem a 4202 cm⁻¹) desloca-se com a fluência até estabilizar-se em $\sim 10^{13}$ íons/cm². Como este deslocamento ocorre na mesma faixa de fluência que o efeito *subidinha*, é razoável atribuir a mesma causa para ambos os efeitos, ou seja, a alteração da estrutura cristalina. Fazendo um tratamento similar ao descrito no Apêndice A1.2.1, equação A1.5 em particular, pode-se definir uma seção de choque de amorfização σ_a . A taxa de variação foi medida e relacionada com o poder de freamento eletrônico e nuclear. As Figs. 5.1a e 5.1b mostram que os valores experimentais obtidos para σ_a da banda ν são proporcionais tanto ao poder de freamento nuclear S_n quanto ao total $S_t = S_n + S_e$. Deste fato tira-se que:

$$\sigma_{a,\nu} = a_{a,\nu} S_t \quad 5.1$$

cujos valores das constantes são apresentados na Tabela 5.1. Observa-se empiricamente que a relação entre as constantes a_a e a_ν é em média 12.

Tabela 5.1. Valores das constantes a_a e a_v para cada relação de $\sigma = a \times S$

$\sigma = a \times S$	a_a cm ² / [10 ⁻¹⁵ eV/(molec/cm ²)]	a_v cm ² / [10 ⁻¹⁵ eV/(molec/cm ²)]	a_a / a_v
S_n	$4,2 \times 10^{-11}$	$3,4 \times 10^{-12}$	12,4
S_e	$4,9 \times 10^{-14}$	$4,2 \times 10^{-15}$	11,7
S_t	$4,9 \times 10^{-14}$	$4,2 \times 10^{-15}$	11,7

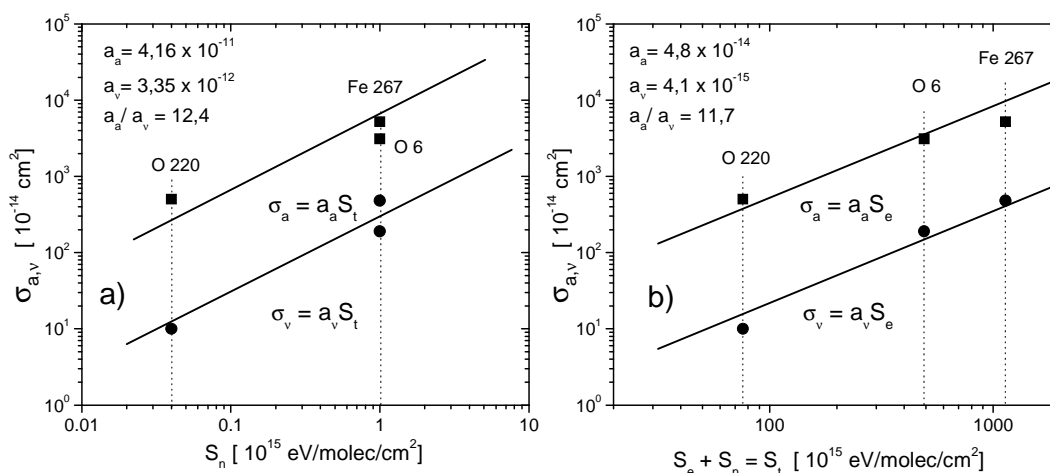


Figura 5.1. Seção de choque de amorfização, relativa ao deslocamento da banda 4202 cm⁻¹: a) versus S_n . b) versus S_t .

Na literatura não foram encontradas análises aprofundadas sobre os deslocamentos das bandas e efeito “subidinha”, no presente estudo só foram considerados os gelos irradiados com íons pesados.

5.2.

Seções de choque

5.2.1.

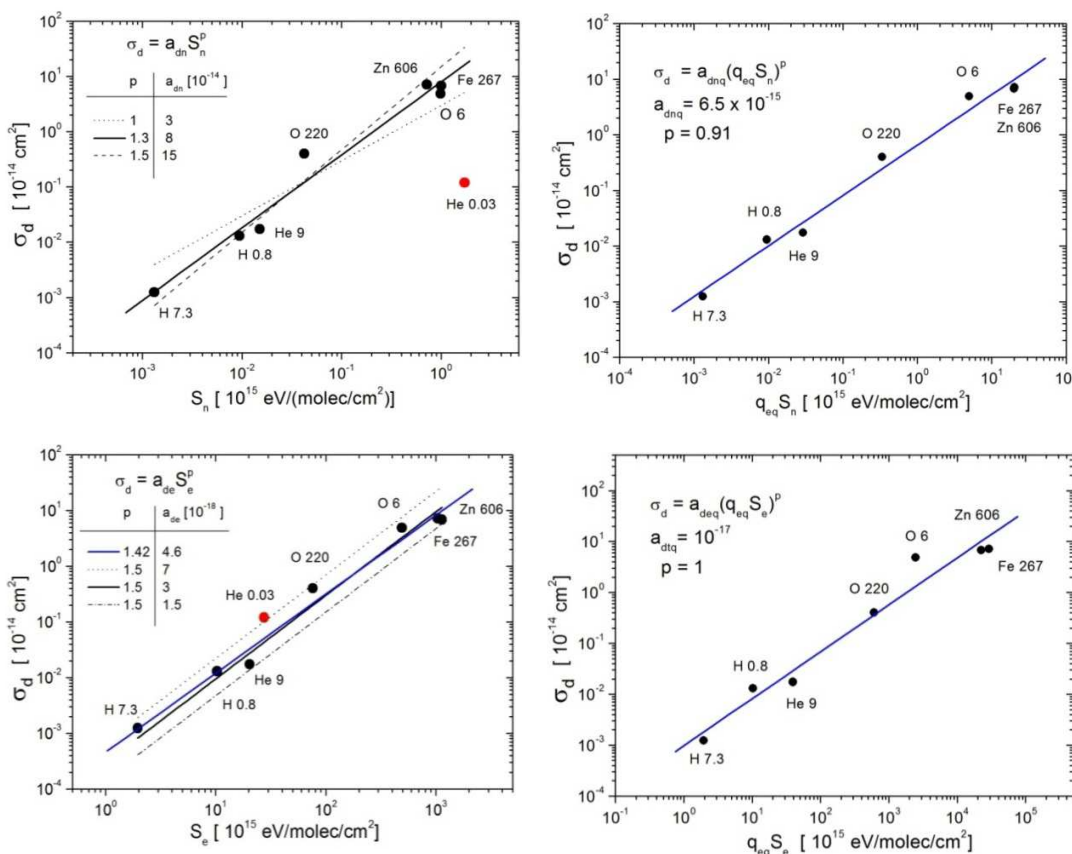
Seção de choque de destruição do metano

No Apêndice I é desenvolvido um formalismo para analisar a variação da densidade colunar em função da fluência, considerando os dois processos

dominantes: reações químicas e *sputtering*. Mostra-se em particular que para fluências baixas, $N(F)$ do pai decresce exponencialmente (Eq. A1.51), com uma seção de choque de destruição aparente dada por [40]:

$$\sigma_d^{ap} = \sigma_d + Y_0 / N_0 \tag{5.2}$$

Trabalhos anteriores [43 e 66] mostraram que σ_d relaciona-se com o poder de freamento eletrônico através de uma função potência: $\sigma_d = a_e S_e^p$, mas a dependência com o poder de freamento nuclear não foi analisada. Dados experimentais de $N(F)$ para o metano irradiado pelos quatro feixes deste trabalho (ver Fig. 4.22) foram analisados empregando-se a equação A1.51.



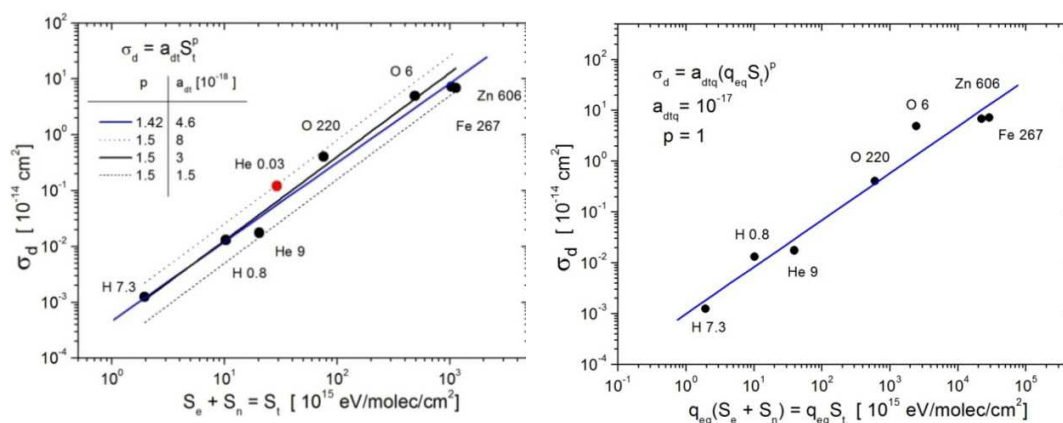


Figura 5.2. Seção de choque de destruição do metano em função do poder de freamento: a) nuclear S_n , b) nuclear multiplicada pela a carga de equilíbrio $q_{eq}S_n$, c) eletrônico S_e , d) eletrônico multiplicada pela a carga de equilíbrio $q_{eq}S_e$, e) total S_t , e f) total multiplicada pela carga de equilíbrio $q_{eq}S_t$.

Os valores de σ_d^{ap} foram apresentados na Tabela 4.4. Os mesmos valores, juntamente com as seções de choque de destruição correspondentes a íons de H e He [30, 31 e 34] e a íons de O de 220 MeV [33], são agora mostrados em função do poder de S_e , S_n e S_t nas Figuras 5.2a, c, e d. Nas mesmas figuras são também apresentados os ajustes feitos com a função $\sigma_d = a_e S^p$, onde S é o poder de freamento nuclear, eletrônico ou total. As constantes “a” para cada caso são mostradas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Valores das constantes a e a_q para cada relação de $\sigma_d = a \times S_k^{3/2}$ ou $\sigma_d = a_q \times q_{eq} \times S_k$.

CH ₄	$\sigma_d = a \times S_k^{3/2}$	$\sigma_d = a_q \times q_{eq} \times S_k$	$\sigma_d = a \times S_k^{3/2}$	$\sigma_d = a_q \times q_{eq} \times S_k$
S_k	a	a_q	$S_k = (\sigma_m/a)^{2/3}$	$q_{eq}S_k = \sigma_m/a_q$
$10^{-15} \text{ eV} / (\text{molec/cm}^2)$	$\text{cm}^2 [10^{-15} \text{ eV} / (\text{molec/cm}^2)]^{-3/2}$	$\text{cm}^2 [10^{-15} \text{ eV} / (\text{molec/cm}^2)]^{-3/2}$	$10^{-15} \text{ eV} / (\text{molec/cm}^2)$	$10^{-15} \text{ eV} / (\text{molec/cm}^2)$
S_n	$1,5 \times 10^{-13}$	9×10^{-15}	0,05	0,18
S_e	3×10^{-18}	1×10^{-17}	65,8	160
S_t	3×10^{-18}	1×10^{-17}	65,8	160

Destes ajustes conclui-se que a função potência fornece ajustes relativamente bons; as melhores potências obtidas são $p = 1,3$ (para S_n), $p = 1,5$ (para S_e) e $p = 1,5$

(para S_t). Do lado direito da Fig. 5.2, os valores de σ_d são apresentados em função de cada tipo de poder de freamento multiplicado pela carga de equilíbrio do projétil no metano; isto é, da grandeza $q_{eq} S$. Com esta representação empírica, σ_d torna-se praticamente proporcional aos S : $p = 0,91$ (para S_n), $p = 1,0$ (para S_e) e $p = 1,0$ (para S_t). Os valores das últimas colunas serão comentados ao final deste capítulo.

Outra representação empírica é mostrada na Fig. 5.3, na qual o poder de freamento aparece multiplicado pelo número atômico do projétil. Ao proceder desta forma, a potência de S_e se torna praticamente igual a 1. Embora seja difícil dar uma fundamentação teórica para este ajuste, ele pode ser eventualmente útil para inter e extrapolações.

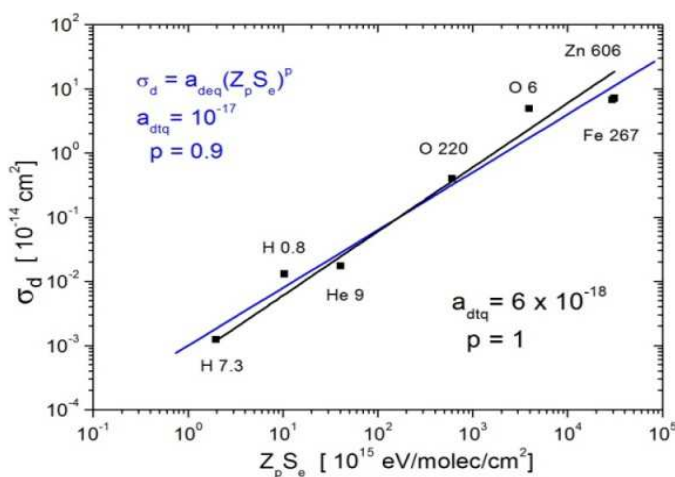


Figura 5.3. Seção de choque de destruição do metano em função do poder de freamento nuclear multiplicado pelo número atômico do projétil, Z_p .

5.2.2.

Seção de choque de formação dos hidrocarbonetos

Consistentemente com o que se passa com a seção de choque de destruição do pai, a seção de choque de formação de novas espécies mostra-se dependente do poder de freamento com a função potência [43 e 66]. De fato, na Figura 5.4 observa-se que o ajuste de σ_f com o $S_e^{3/2}$ é bom para o C_2H_6 , e aceitável para o C_2H_4 e o C_2H_2 [30, 31, 32 e 33]. Para estes dois últimos compostos, não há valores disponíveis na

literatura para os feixes de H e He que permitam uma generalização. Na Tabela 5.3 estão os valores das constantes “b” para o ajuste com potência 3/2.

O C₂H₆ é a mais abundante dos compostos formados e sua banda é de fácil análise. A Figura 5.5 mostra os ajustes feitos de σ_f do etano em função de S_n, q_{eq}S_n, S_e e q_{eq}S_e. Nota-se que os ajustes para S_n e S_e com as potências 1,2 e 1,3 são melhores do que o com a potência 3/2.

Tabela 5.3. Valores das constantes “b” da relação $\sigma_f = b \times S_e^{3/2}$, obtida para cada molécula. A última coluna mostra a relação entre o valor “b” com o valor “a” do CH₄.

$\sigma_f = b_e \times S_e^{3/2}$	b_e	100% $\times b_e/a$
molécula	$10^{-18} \text{ cm}^2 \times [10^{-15} \text{ eV}/(\text{molec}/\text{cm}^2)]^{-3/2}$	100% $\times \sigma_f/\sigma_d$
C ₂ H ₂	0,2	6,66
C ₂ H ₄	0,1	3,33
C ₂ H ₆	0,8	26,6

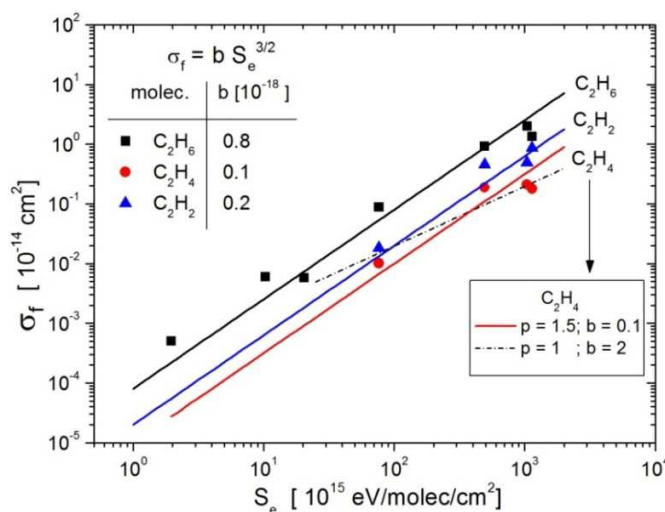


Figura 5.4- Seção de choque de formação do C₂H₂, C₂H₄ e C₂H₆ em função de S_e. A linha sólida corresponde ao ajuste com p = 3/2 e a tracejada com p = 1.

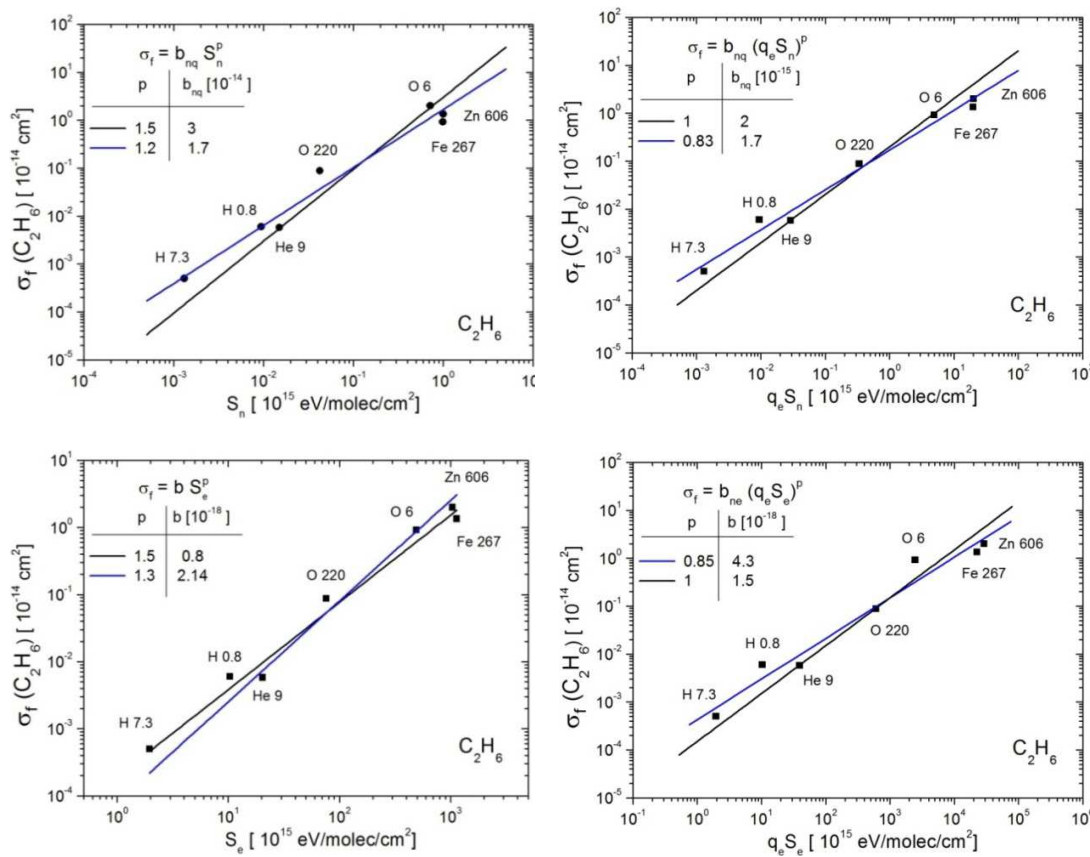


Figura 5.5. Seção de choque de formação do C₂H₆ em função de: a) S_n, b) q_{eq}S_n, c) S_e e d) q_{eq}S_e.

Para as dependências q_{eq}S_n, e q_{eq}S_e os ajustes com potência 1 não foram adequados; potências menores foram então utilizadas, em particular 0,83 e 0,85, respectivamente. Para as duas dependências, nota-se que os valores das potências foram reduzidos de 1,5 para 1,3 e de 1 para 0,8. Os valores das constantes “b” para a formação do C₂H₆ estão resumidos na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Valores das constantes b e b_q para C₂H₆ com cada ajuste de σ_f = b × S_k^{3/2} ou σ_f = b_q × q_{eq} × S_k

C ₂ H ₆	σ _f = b × S _k ^{3/2}	σ _f = b _q × q _{eq} × S _k	σ _f = b × S _k ^{3/2}	σ _f = b _q × q _{eq} × S _k
S _k	b	b _q	S _k = (σ _m /b) ^{2/3}	q _{eq} S _k = σ _m /b _q
10 ¹⁵ eV / (molec/cm ²)	cm ² [10 ¹⁵ eV / (molec/cm ²)] ^{-3/2}	cm ² [10 ¹⁵ eV / (molec/cm ²)] ^{-3/2}	10 ¹⁵ eV / (molec/cm ²)	10 ¹⁵ eV / (molec/cm ²)
S _n	3 × 10 ⁻¹⁴	2 × 10 ⁻¹⁵	0,14	0,8
S _e	0,8 × 10 ⁻¹⁸	1,5 × 10 ⁻¹⁸	159	1067
S _t = S _n + S _e	0,8 × 10 ⁻¹⁸	1,5 × 10 ⁻¹⁸	159	1067

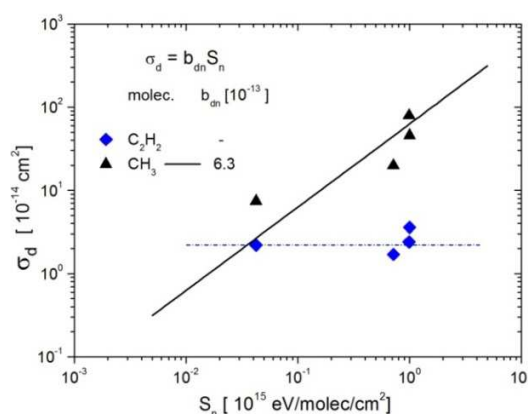
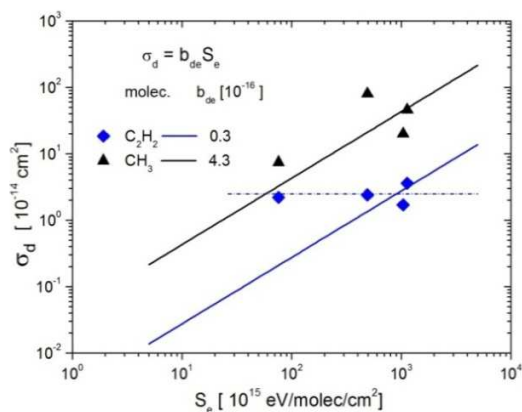
5.2.3.

Seção de choque de destruição dos hidrocarbonetos formados a partir de CH₄

As seções de choque de destruição por íons pesados dos filhos CH₃, C₂H₂, C₂H₄ e C₂H₆ foram ajustadas com a relação $\sigma_d = b_k S_k$, incluindo os σ_d C₂H₆ da literatura [29, 30 e 31] A Figura 5.6 apresenta os ajustes dos quatro dados disponíveis. Observa-se que os valores σ_d das moléculas CH₃ e C₂H₂ não são descritos pela relação linear $\sigma_d = b_k \times S_k$, mas os das moléculas C₂H₄ e C₂H₆ se ajustaram melhor. Na Tabela 5.5 estão os respectivos valores das constantes b_k .

Tabela 5.5. Valores das constantes b_{dn} e b_{de} obtidas da relação $\sigma_d = b_k \times S_k$.

$\sigma_d = b_k \times S_k$	$\sigma_d = b_{dn} \times S_n$	$\sigma_d = b_{de} \times S_e$	$\sigma_d = b_{dt} \times S_t$
molécula	b_{dn} 10^{-16} cm^2 $\times [10^{-15} \text{ eV/}$ $(\text{molec/cm}^2)]$	b_{de} 10^{-13} cm^2 $\times [10^{-15} \text{ eV/}$ $(\text{molec/cm}^2)]$	b_{dt} 10^{-18} cm^2 $\times [10^{-15} \text{ eV/}$ $(\text{molec/cm}^2)]$
CH ₃	4,3	6,3	6,3
C ₂ H ₂	0,3	0,3	0,3
C ₂ H ₄	1,2	1,2	1,2
C ₂ H ₆	1,5	1,5	1,5



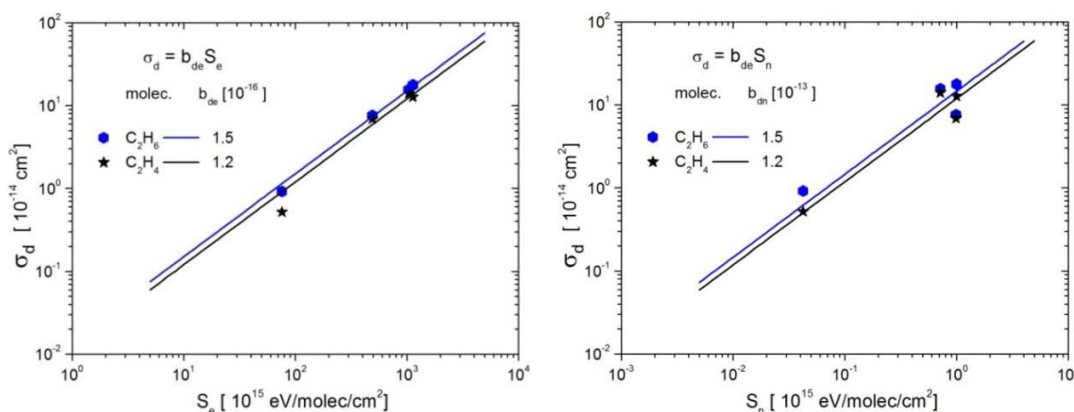


Figura 5.6. Seção de choque de destruição de: CH₃ e C₂H₂ em função de a) S_e e b) S_n; C₂H₄ e C₂H₆ em função de c) S_e e d) S_n.

Mais dados experimentais sobre um domínio mais amplo de poder de freamento são necessários para uma melhor definição da função correta para o ajuste.

5.2.4.

Razão entre seções de choque de formação de filhos e de destruição do CH₄

Durante a irradiação há um rearranjo das ligações entre os átomos de carbono e de hidrogênio existentes na amostra, com a conservação do número de átomos destes dois elementos de forma independente. Esta conservação impõe que a taxa de moléculas destruídas de CH₄ seja igual à soma das taxas de formação das novas espécies C_nH_m. Em particular, se N_{CH₄} moléculas de metano são dissociadas, formando N_k moléculas de cada espécie k, cada uma destas contendo n_k átomos de carbono, a conservação do número de carbonos impõe:

$$\Delta N_{CH_4} = \sum_k n_k N_k \tag{5.3}$$

Definindo $dN_{CH_4}/dF = \sigma_{d,CH_4} N_0$, assim como $dN_k/dF = \sigma_{f,k} N_0 = \sigma_{f,k}^* (N_0/n_k)$, resulta que σ_{d,CH_4} tem que ser igual à soma das seções de choque de formação $\sigma_{f,k}^* = n_k \sigma_{f,k}$ (ver Apêndice III.1):

$$\sigma_{d,CH_4} = \sum_k \sigma_{f,k}^* = \sum_k n_k \sigma_{f,k} \tag{AIII.3 — 5.4}$$

Sabe-se, entretanto, que σ_d e $\sigma_{f,k}$ são grandezas que variam com a energia do projétil e com o tipo de projétil. A pergunta então é: como a probabilidade de formação de cada espécie $P_k = \sigma_{f,k}^* / \sigma_{d,CH_4}$ varia com a energia? Note que

esta definição de probabilidade é baseada na distribuição de átomos de carbono nos filhos e difere levemente da distribuição de moléculas em um dado momento da irradiação, que é dada por $N_k(F)/\sum_k N_k(F)$.

Pelos resultados apresentados nas Fig. 5.2 (para a destruição do metano) e Fig. 5.4 (para a formação dos principais filhos), vê-se todas as seções de choque variam com $\sim S_e^{3/2}$ e, conseqüentemente, as probabilidades P_k devem permanecer constantes.

Esta análise foi estendida para dados da literatura obtidos com íons leves [30 e 31], íons pesados [33], elétrons [32] e fótons [29 e 71], chegando-se à interessante conclusão que - para uma dada espécie k - o valor de P_k correspondente ainda é o mesmo para todos os projéteis. As Figs 5.7 e 5.8 apresentam os ajustes para as moléculas C_2H_4 e C_2H_6 , respectivamente.

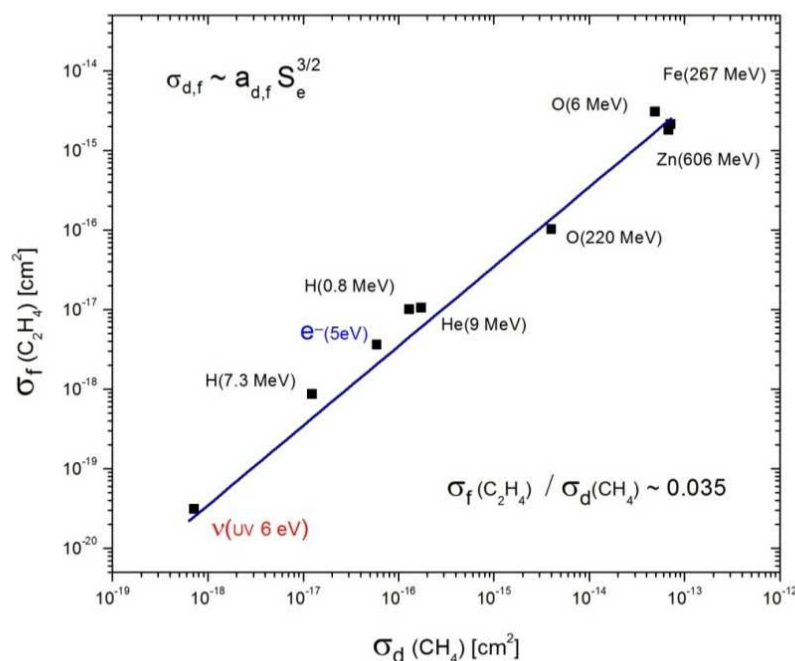


Figura 5.7. Seção de choque de formação do C_2H_4 expressa em função da seção de choque de destruição do pai CH_4 .

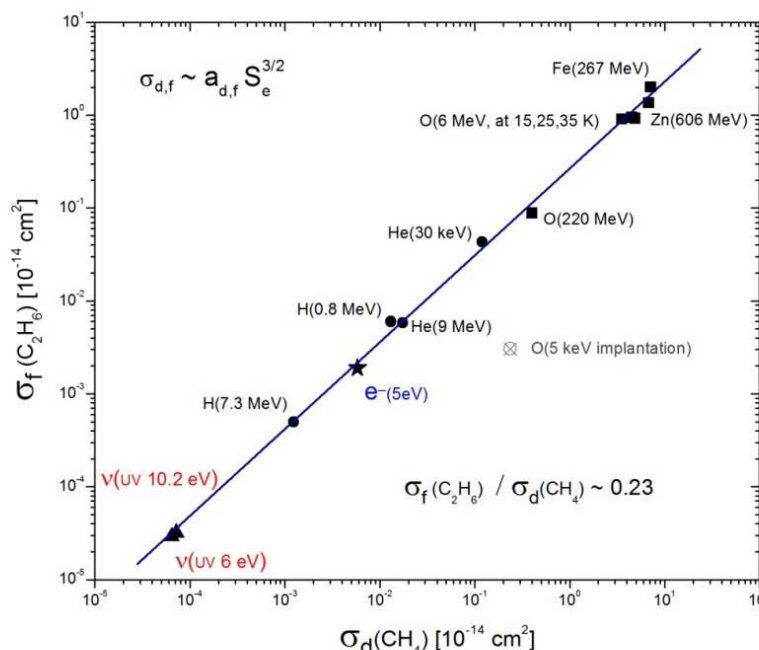


Figura 5.8. Seção de choque de formação do C₂H₆ em função da seção de choque de destruição do CH₄.

Os valores de P_k para os dois filhos mais abundantes, calculados a partir dos dados das Figs. 5.7 e 5.8 são: 46 % (C₂H₆) e 7 % (C₂H₄). Estas porcentagens são comparadas com os resultados médios apresentados na Tabela 4.8 dos íons pesados: para o C₂H₆ foi de 45 % e para o C₂H₄ foi de 6 %, valores bem próximos aos obtidos dos ajustes das Figs. 5.7 e 5.8.

5.2.5 Hidrogênio

Analisando a estequiometria dos hidrocarbonetos C_nH_m produzidos durante a irradiação observa-se que, para eles, a razão entre os números de átomos de hidrogênio e de carbono é $m/n < 4$ como foi visto na Fig 34.b [46 e 53]. Este valor é menor do que a razão correspondente ao gelo CH₄ puro antes da irradiação que, obviamente, é $m/n = 4$. Este decréscimo significa que hidrogênio atômico e/ou molecular foi formado na matriz do gelo pela irradiação, podendo lá permanecer aprisionado a temperaturas próximas a 15 K [72]. Como a temperatura de solidificação do H₂ é de 4 K, o H e o H₂ poderão se difundir no sólido até desorverem eventualmente.

Uma maneira indireta de calcular o hidrogênio restante na matriz é apresentada no Apêndice III e discutida na seção 4.4.6. A Fig. 5.9 apresenta as evoluções da densidade de coluna do H₂ em função da densidade de coluna do CH₄ durante a irradiação para cada uma das quatro experiências. A Figura 5.9 mostra-se linear para certos intervalos, ou seja, a derivada da equação A3.8 (eq. 5.5) seria constante neste intervalo.

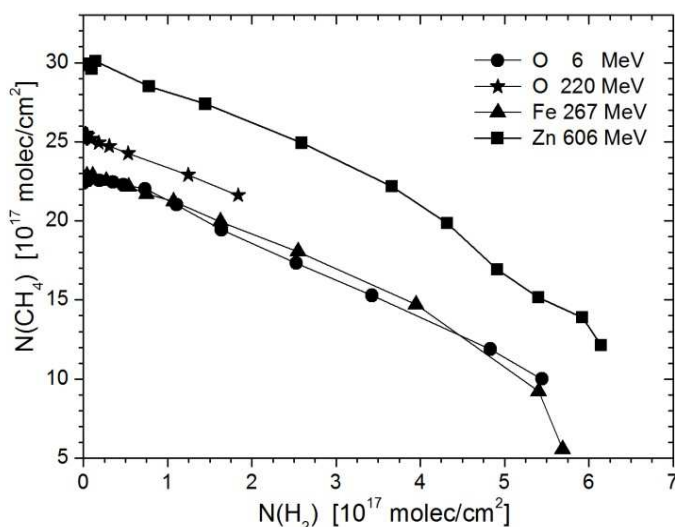


Fig. 5.9 Densidade colunar do H₂ em função do CH₄

Na Figura 5.10 são apresentadas as seções de choque de formação do H₂ versus: S_n, S_e, e σ_d do CH₄ calculadas a partir de

$$\frac{dN(H_2)}{dF} \sim \sigma_{fH_2} N_0 \quad 5.5$$

Destes dados resulta que σ_f(H₂) / σ_d(CH₄) = 0,5; este valor significa que é necessário destruir duas moléculas de CH₄ para a formação de uma molécula de H₂. Isto é coerente com o fato de que para cada CH₄ destruída é obtido um átomo de hidrogênio, como mostrado na Figura 5.11 para os íons estudados.

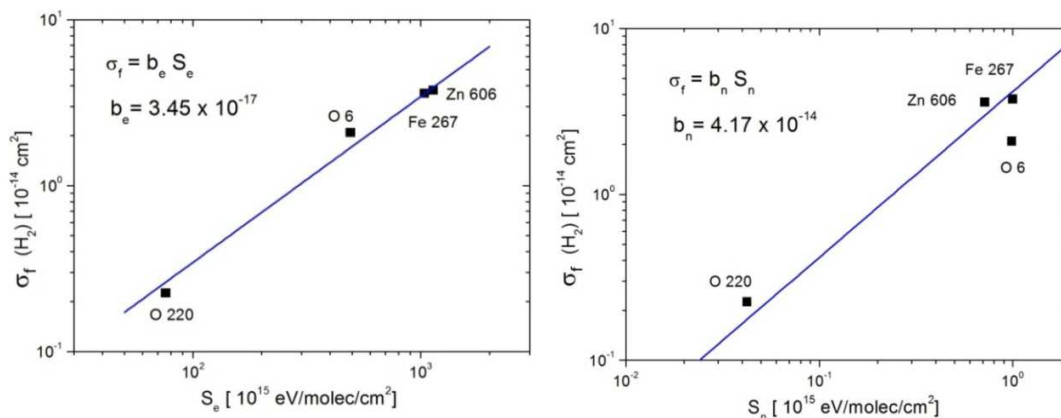


Figura 5.10. Seção de choque de formação do H₂ em função de a) S_e, b) S_n,

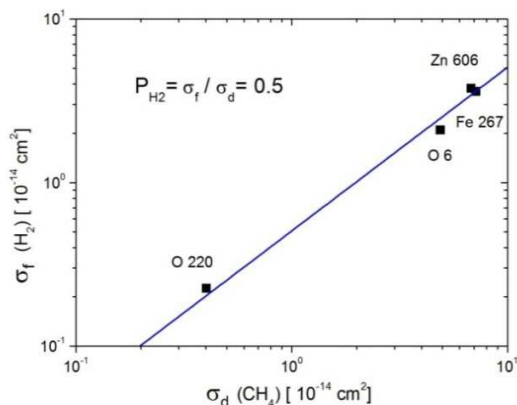


Figura 5.11. Seção de choque de formação do H₂ em função do σ_d do CH₄

5.3.

Dessorção do gelo

Mostrou-se na seção 2.4.1 que o rendimento de dessorção é uma função do poder de freamento [15 e 16]:

$$Y_0 = c_n S_n + c_e S_e^2 \tag{5.6}$$

As constantes c_n e c_e dependem em particular do estado de carga do projétil, do seu número atômico e das forças moleculares de coesão do CH₄.

A Figura 5.12 apresenta resultados experimentais que seguem o comportamento da equação 4.12 e os valores dos rendimentos de dessorção da Tabela 4.9. Para a componente eletrônica, a relação é efetivamente do tipo $Y_{e0} = c_e S_e^2$;

entretanto, para a componente nuclear foi necessário multiplicar seu valor pela carga de equilíbrio q_e para obter uma relação linear $Y_{n0} = c'_n q_e S_n$. A dessorção total, entretanto, pode ser uma combinação linear das duas contribuições $Y_0 = (1 - \varphi)Y_{n0} + \varphi Y_{e0}$, com $\varphi < 1$, mas os poucos dados da Figura 5.12 não foi possível saber com exatidão o valor do fator φ . Especulando que $\varphi = 1/2$ seja razoável, obtém-se:

$$Y_0 = 2,5 \times 10^3 q_e S_n + 5 \times 10^{-2} S_e^2 \tag{5.7}$$

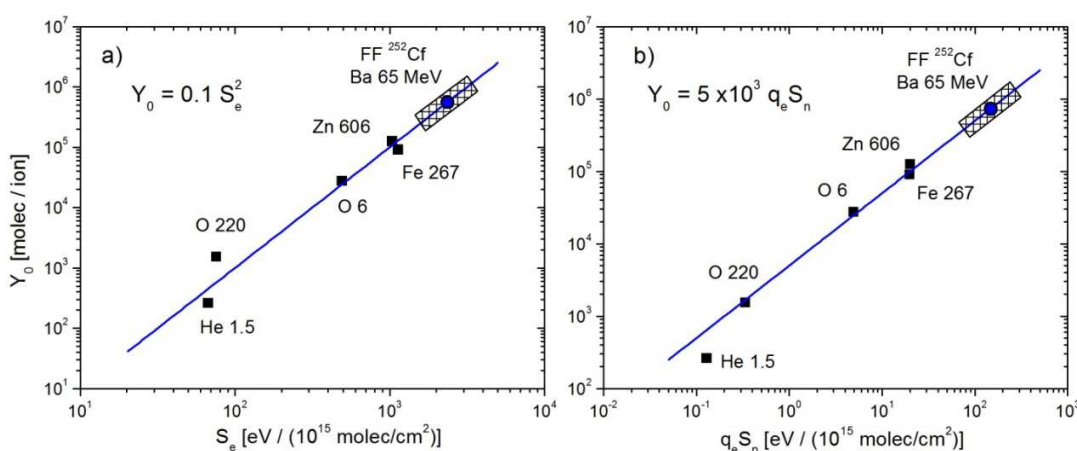


Figura 5.12. Relações do rendimento de dessorção do CH₄ com o poder de freamento: a) S_e e b) $q_e S_n$. Os FF-²⁵²Cf foram extrapolados neste ajuste igual que o FF típico Ba 65 MeV [19].

5.4.

Comentários sobre as constantes

Amorfização

O número de moléculas que sofreram amorfização \mathcal{N}_a pode-se definir como [13]:

$$\mathcal{N}_a = \int_{E_i}^{E_f} \frac{\sigma_c(E)}{S_e(E)} dE \tag{5.8}$$

Para íons rápidos e energéticos σ_c e S_e são aproximadamente constantes ao passar por uma monocamada de moléculas ($\approx 10^{15}$ molec/cm²), isto é

$$N_a \approx \frac{\sigma_c}{S_e} \Delta E \quad 5.9$$

Substituindo a expressão empírica $\sigma_c = a_c S_e$ obtém-se a relação da constante “ a_c ” com a energia depositada por monocamada ΔE , $a_c = N_a/\Delta E = 4,9 \times 10^{-14}$ (10^{15} molec/eV), o que corresponde a 0,02 eV por molécula. A constante “ a_v ” corresponde a 0,24 eV por molécula.

Radiólise e Síntese

As seções de choque de radiólise e de síntese da equação estão ligadas pela relação 5.4 $P_k = n_k \frac{\sigma_{fk}}{\sigma_d}$, e pela relação empírica $\sigma_d = a_d S_e^{3/2}$ e $\sigma_{fk} = b_{fk} S_e^{3/2}$, isto resulta em

$$P_k = n_k \frac{b_{fk}}{a_d} \quad 5.10$$

Para o etano e eteno, P_k assume valores de 0,53 e 0,06 que estão bastante próximos dos valores obtidos para íons, elétrons e fótons apresentadas nas Figuras 5.7 e 5.8, respectivamente.

O número de moléculas destruídas por projétil é

$$N_d = \int_{E_i}^{E_f} \frac{\sigma(E)}{S_e(E)} dE \approx \sigma_d N_0 = \left(\frac{\delta d S_e}{\Delta E} \right)^p \quad 5.11$$

$$a_d = \frac{1}{N_0} \left(\frac{\delta d}{\Delta E} \right)^{3/2} \quad 5.12$$

Para uma camada $N_0 \approx 10^{15}$ molec/cm², $\delta d \approx d^{-2}$ ($d \approx 4 \times 10^{-8}$ cm) e $a_{de} = 3 \times 10^{-18}$ cm²/(10^{-15} eVcm²/molec)^{3/2} e $a_{dn} = 1,5 \times 10^{-13}$ cm²/(10^{-15} eVcm²/molec)^{3/2} que corresponde a 30 (eletrônico) e 0,02 (nuclear) eV por molécula.

Sputtering

Os resultados $Y_{e0} = 0,1 S_e^2$ e $Y_{n0} = 5 \times 10^3 q_e S_n$ em baixas energias mostram que $Y_0 = Y_{e0} \approx Y_{n0}$; logo, para dessorver uma molécula só seria ($Y_0 = 1$) necessária energia de 3 eV (eletrônico) e $1,25 \times 10^{-4}$ eV/ q_e (nuclear) por molécula dessorvida. Johnson *et al* [16] mostraram que

$$Y_{e0} = c \left(\frac{\ell \delta S_e}{U} \right)^2 \quad 5.13$$

Sendo $U \sim 0,18$ eV a energia de coesão para o metano, ℓ espaço médio entre as moléculas $\ell \sim \delta^{-1/3}$, com δ a densidade volumétrica e c uma constante empírica que

toma valores de 0,1 a 0,2. Para $Y_{e0} = 1$, $S_e \approx 1$ (10^{-15} eVcm²/molec) que é aproximadamente 1 eV por molécula. Esta discrepância com o resultado empírico ($Y_{e0} = 0,1S_e^2$) deve-se possivelmente a que não se considerou a carga do íon durante a colisão.

PDMS

Por último, o valores de rendimento de *sputtering* produzido pelos fragmentos de fissão do ²⁵²Cf foram extrapolados no ajuste para obter sua predição. Os FF- ²⁵²Cf mostram ser muito eficientes na indução do rendimento de dessorção e alcança o valor máximo de $\sim 10^6$ moléculas dessorvidas por íon.

Da Eq. 2.5, espera-se encontrar as constantes $c_{n,e}^{+,-}$ para os íons secundários, assim:

$$Y_0^{+,-} = c_n^{+,-} q_e S_n + c_e^{+,-} S_e^2 \quad 5.14$$

O rendimento iônico é calculado dividindo o número de sinais *stops* pelo número de sinais *starts*, durante os 40 minutos de aquisição dos dados para os íons secundários positivos e negativos foi de $Y_0^+ = 12290/250000 \sim 5 \times 10^{-2}$ e $Y_0^- = 3757/200000 \sim 2 \times 10^{-2}$ [íons/projétil] respectivamente. Com tais valores é possível estimar as constantes $c^{+,-}$:

$$\begin{aligned} Y_0^+ &= 1,3 \times 10^{-4} q_e S_n + 2,5 \times 10^{-9} S_e^2 \\ Y_0^- &= 5 \times 10^{-5} q_e S_n + 10^{-9} S_e^2 \end{aligned} \quad 5.15$$

O *sputtering* iônico (positivo e negativo) representa 7×10^{-6} % do total da matéria dessorvida, o restante corresponde às espécies neutras.

O hidrogênio H_n^+ representa 2×10^{-5} % dos íons positivos, enquanto o H^- é $1,5 \times 10^{-5}$ % dos íons negativos, isto significa que $1,3 \times 10^{-6}$ % da dessorção total Y_0 são hidrogênios positivos ou negativos $H_n^{+,-}$ que foram produzidos por *sputtering*. Em geral, para qualquer espécie carregada $C_n H_m^{+,-}$, o rendimento de dessorção por projétil pode-se calcular com:

$$Y_0^{+,-}(C_n H_m^{+,-}) \approx \frac{(\text{stops } C_n H_m^{+,-})}{(\text{starts})} Y_0^{+,-} \quad 5.16$$