

Referências bibliográficas

- [1] Tielens, Alexander GGM. The physics and chemistry of the interstellar medium. Cambridge University Press, 2005.
- [2] Shaw, Andrew M. Astrochemistry: From astronomy to astrobiology. Wiley, 2006.
- [3] Particle Data Group. "J. Beringer et al." Phys. Rev. D 86 (2012): 010001.
- [4] <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>
- [5] Gibb, E. L., D. C. B. Whittet, A. C. A. Boogert, and A. G. G. M. Tielens. "Interstellar ice: The infrared space observatory legacy." The Astrophysical Journal Supplement Series 151, no. 1 (2004): 35.
- [6] R. E. Johnson, Sputtering of ices in the outer solar system, 1996. Rev. Mod. Phys. 68, 305–312.
- [7] Peter Darwin Iza , PhD Teses: Extensão do modelo de traço nuclear para descrever a dessorção iônica. Aplicação aos agregados de água [recurso eletrônico]; orientador: Enio Frota da Silveira, 2006.
- [8] Eduardo Seperuelo Duarte. Estudo por espectrometria de infravermelho dos efeitos da irradiação de gelos astrofísicos por íons pesados e rápidos. 2009. Tese (Doutorado em Pós graduação) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. Orientador: Enio Frota da Silveira.
- [9] K P Sigmund, Fundamental processes in sputtering of atoms and molecules, - Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd, 1993.
- [10] Johnson, R. E. Introduction to atomic and molecular collisions. New York: Plenum Press, 1982.
- [11] Luna, H., Eric Gama Cavalcanti, J. Nickles, G. M. Sigaud, and E. C. Montenegro. "CH₄ ionization and dissociation by proton and electron impact." Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 36, no. 23 (2003): 4717.
- [12] Ziegler, J. F., Biersack, J. P., and Littmark, U. 1985, The Stopping and Range of Ions in Solids (New York: Pergamon). <http://www.srim.org>.
- [13] Nastasi, Michael, James Mayer, and James K. Hirvonen. Ion-solid interactions: Fundamentals and applications. Cambridge University Press, 1996.
- [14] Bringa, E. M., and R. E. Johnson. "Ion interactions with solids: Astrophysical applications." In Solid State Astrochemistry, pp. 357-393. Springer Netherlands, 2003.
- [15] Famá, M., J. Shi, and R. A. Baragiola. "Sputtering of ice by low-energy ions." Surface Science 602, no. 1 (2008): 156-161.

- [16] Johnson, Robert E., Robert W. Carlson, Timothy A. Cassidy, and Marcelo Fama. "Sputtering of ices." In *The Science of Solar System Ices*, pp. 551-581. Springer New York, 2013.
- [17] Hofsäss, H., H. Feldermann, R. Merk, M. Sebastian, and C. Ronning. "Cylindrical spike model for the formation of diamondlike thin films by ion deposition." *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 66, no. 2 (1998): 153-181.
- [18] Peter R. Griffiths and James A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Second Edition, 2007, Wiley-Interscience.
- [19] Cassia Ribeiro Ponciano. Desenvolvimento de espectrômetros de massa por tempo de voo para PDMS e MALDI. Aplicações de PDMS em compostos não voláteis. 1997. Tese (Doutorado em Química (Química Analítica Inorgânica)) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, . Orientador: Enio Frota da Silveira.
- [20] Chapados C. And Cabana A. , Infrared spectra and structures of solid CH₄, and CD₄ in phases I and II, 1972, *Can. J. Chem.* 50, 3521.
- [21] Khanna R. K. and Ngoh M. A. , Crystal field effects on the infrared spectra of phases I and II of crystalline CH₄, 1989, *Spectrochimica Acta*, vol 46A.
- [22] Pearl J., Ngoh M. and Khanna R. Optical constants of Solid methane and ethane from 10,000 to 450 cm⁻¹, 1991, *J. Geophys. Res.*, 96.
- [23] Ngoh M. A. , Khanna R. K. And Fox K. Temperature dependence of ν_3 and ν_4 bandwidths and complex refractive indices for crystalline methane, 1993, *J. Geophys. Res.*, 98.
- [24] Leto, G., and G. A. Baratta. "Ly-photon induced amorphization of Ic water ice at 16 Kelvin." *Astronomy and Astrophysics* 397, no. 1 (2003): 7-13.
- [25] Gomis, O., G. Leto, and G. Strazzulla. "Hydrogen peroxide production by ion irradiation of thin water ice films." *Astronomy and Astrophysics* 420, no. 2 (2004): 405-410.
- [26] Raut, U., Teolis, B. D., Loeffler, M. J., Vidal, R. A., Fama, M., & Baragiola, R. A.. Compaction of microporous amorphous solid water by ion irradiation. *The Journal of chemical physics*, 126, 244511 (2007).
- [27] Loeffler, M. J., U. Raut, and R. A. Baragiola. "Radiation chemistry in ammonia-water ices." *The Journal of chemical physics* 132 (2010): 054508.
- [28] Mulas, G., G. A. Baratta, M. E. Palumbo, and G. Strazzulla. "Profile of CH₄ IR bands in ice mixtures." *Astronomy and Astrophysics* 333 (1998): 1025-1033.
- [29] Gerakines, P. A., W. A. Schutte, and P. Ehrenfreund. "Ultraviolet processing of interstellar ice analogs. I. Pure ices." *Astronomy and Astrophysics* 312 (1996): 289-305.

- [30] Moore, M. H., and R. L. Hudson. "Infrared study of ion-irradiated water-ice mixtures with hydrocarbons relevant to comets." *Icarus* 135, no. 2 (1998): 518-527.
- [31] Moore, M. H., and R. L. Hudson. "Infrared study of ion-irradiated N₂ dominated ices relevant to Triton and Pluto: formation of HCN and HNC." *Icarus* 161, no. 2 (2003): 486-500.
- [32] Bennett, Chris J., Corey S. Jamieson, Yoshihiro Osamura, and Ralf I. Kaiser. "Laboratory studies on the irradiation of methane in interstellar, cometary, and solar system ices." *The Astrophysical Journal* 653, no. 1 (2006): 792.
- [33] de Barros, A. L. F., V. Bordalo, E. Seperuelo Duarte, E. F da Silveira, A. Domaracka, H. Rothard, and P. Boduch. "Cosmic ray impact on astrophysical ices: laboratory studies on heavy ion irradiation of methane." *Astronomy & Astrophysics* 531 (2011).
- [34] Kaiser, R. I., and K. Roessler. "Theoretical and Laboratory Studies on the Interaction of Cosmic-Ray Particles with Interstellar Ices. III. Suprathermal Chemistry-Induced Formation of Hydrocarbon Molecules in Solid Methane (CH₄), Ethylene (C₂H₄), and Acetylene (C₂H₂)." *The Astrophysical Journal* 503, no. 2 (1998): 959.
- [35] Knez, C., M. H. Moore, R. F. Ferrante, and R. L. Hudson. "Laboratory IR Studies and Astrophysical Implications of C₂H₂ Containing Binary Ices." *The Astrophysical Journal* 748, no. 2 (2012): 95.
- [36] Kim, Y. S., C. J. Bennett, Li-Hsieh Chen, K. O'Brien, and R. I. Kaiser. "Laboratory Studies on the Irradiation of Solid Ethane Analog Ices and Implications to Titan's Chemistry." *The Astrophysical Journal* 711, no. 2 (2010): 744.
- [37] Hudson, R. L., M. H. Moore, and L. L. Raines. "Ethane ices in the outer Solar System: Spectroscopy and chemistry." *Icarus* 203.2 (2009): 677-680.
- [38] Zhao, G., Ospina, M. J., & Khanna, R. K. (1988). Infrared intensities and optical constants of crystalline C₂H₄ and C₂D₄. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 44(1), 27-31.
- [39] J.J. Comeford, John H. Gould. Infrared spectra of solid hydrocarbons at very low temperatures. *Journal of Molecular Spectroscopy*. V. 5, Issues 1-6, (1961), Pages 474-481.
- [40] de Barros, A. L. F., P. Boduch, A. Domaracka, H. Rothard, and E. F. da Silveira. "Radiolysis of astrophysical ices by heavy ion irradiation: destruction cross section measurement." *Low Temperature Physics* 38 (2012): 759.
- [41] Moore, M. H., and R. L. Hudson. "Infrared study of ion-irradiated N₂ dominated ices relevant to Triton and Pluto: formation of HCN and HNC." *Icarus* 161, no. 2 (2003): 486-500.

- [42] Zheng, Weijun, David Jewitt, and Ralf I. Kaiser. "Formation of hydrogen, oxygen, and hydrogen peroxide in electron-irradiated crystalline water ice." *The Astrophysical Journal* 639, no. 1 (2006): 534.
- [43] de Barros, A. L. F., Domaracka, A., Andrade, D. P. P., Boduch, P., Rothard, H., & da Silveira, E. F. (2011). Radiolysis of frozen methanol by heavy cosmic ray and energetic solar particle analogues. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*.
- [44] Colangeli, L., J. R. Brucato, A. Bar-Nun, R. L. Hudson, and M. H. Moore. "Laboratory experiments on cometary materials." *Comets II* 1 (2004): 695-717.
- [45] Lanzerotti, L. J., W. L. Brown, and R. E. Johnson. "Laboratory studies of ion irradiations of water, sulfur dioxide, and methane ices." *Ices in the solar system* (1985): 317-335.
- [46] Kaiser, R. I., G. Eich, A. Gabrysch, and K. Roessler. "Theoretical and laboratory studies on the interaction of cosmic-ray particles with interstellar ices. II. Formation of atomic and molecular hydrogen in frozen organic molecules." *The Astrophysical Journal* 484, no. 1 (1997): 48.
- [47] He, Jiao, Kun Gao, Gianfranco Vidali, Chris J. Bennett, and Ralf I. Kaiser. "Formation of molecular hydrogen from methane ice." *The Astrophysical Journal* 721, no. 2 (2010): 1656.
- [48] de Vries, A. E., R. Pedrys, R. A. Haring, A. Haring, and F. W. Saris. "Emission of large hydrocarbons from frozen CH₄ by keV proton irradiation." (1984): 39-40.
- [49] Calcagno, L., D. J. Oostra, R. Pedrys, A. Haring, and A. E. de Vries. "Erosion of methane induced by electron bombardment." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 17, no. 1 (1986): 22-24.
- [50] De Vries, A. E. "Sputtering of molecules and clusters." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 27, no. 1 (1987): 173-180.
- [51] Pedrys, R., D. J. Oostra, R. A. Haring, L. Calcagno, A. Haring, and A. E. De Vries. "Emission of large molecules from methane by ion bombardment." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 17, no. 1 (1986): 15-21.
- [52] Lanzerotti, L. J., W. L. Brown, and R. E. Johnson. "Laboratory studies of ion irradiations of water, sulfur dioxide, and methane ices." *Ices in the solar system* (1985): 317-335.
- [53] Lanzerotti, L. J., W. L. Brown, and K. J. Marcantonio. "Experimental study of erosion of methane ice by energetic ions and some considerations for astrophysics." *The Astrophysical Journal* 313 (1987): 910-919.

- [54] Strazzulla, G., L. Torrissi, and G. Foti. "Light scattering from ion-irradiated frozen gases." *EPL (Europhysics Letters)* 7, no. 5 (2007): 431.
- [55] Iza, P., L. S. Farenzena, T. Jalowy, K. O. Groeneveld, and E. F. Da Silveira. "Secondary ion emission dynamics model: A tool for nuclear track analysis." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 245, no. 1 (2006): 61-66.
- [56] Theard, Lowell P., and Wesley T. Huntress Jr. "Ion-molecule reactions and vibrational deactivation of H ions in mixtures of hydrogen and helium." *The Journal of Chemical Physics* 60 (1974): 2840.
- [57] Da Silveira, E. F., and E. A. Schweikert. "On the origin of hydrogen clusters produced by particle induced desorption." *The Journal of Chemical Physics* 89 (1988): 6708.
- [58] Fantuzzi, Felipe, et al. "Theoretical and Experimental Investigation on the stability of $C_n=1-6 H^-$ and $C_n=1-4 H_x^-$ clusters." *Chemical Physics* (2012).
- [59] McLafferty, Fred W., and František Tureček. *Interpretation of mass spectra*. Univ Science Books, 1993.
- [60] Fernandez-Lima, F. A., et al. "Theoretical and experimental analysis of ammonia ionic clusters produced by ^{252}Cf fragment impact on an NH_3 ice target." *The Journal of Physical Chemistry A* 110.33 (2006): 10018-10024.
- [61] Betts, R. L., Park, M. A., Shirey, E. L., & Schweikert, E. A. (1994). Fragment ion formation from n-alkanes and cycloalkanes by plasma desorption. *Organic mass spectrometry*, 29(11), 679-683.
- [62] Betts, R. L., da Silveira, E. F., & Schweikert, E. A. (1995). A plasma desorption mass spectrometry study of CH_n^+ and $C_2H_n^+$ ion formation from frozen organic surfaces. *International journal of mass spectrometry and ion processes*, 145(1), 9-23.
- [63] Andrade, D. P. P., Boechat-Roberly, H. M., Martinez, R., Homem, M. G. P., da Silveira, E. F., & Rocco, M. L. M. (2009). Frozen methanol bombarded by energetic particles: Relevance to solid state astrochemistry. *Surface Science*, 603(9), 1190-1196.
- [64] Famá, M., M. J. Loeffler, U. Raut, and R. A. Baragiola. "Radiation-induced amorphization of crystalline ice." *Icarus* 207, no. 1 (2010): 314-319.
- [65] Eduardo Seperuelo Duarte. Estudo por espectrometria de infravermelho dos efeitos da irradiação de gelos astrofísicos por íons pesados e rápidos. 2009. Tese (Doutorado em Pós graduação) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. Orientador: Enio Frota da Silveira.
- [66] Godard, M., G. Féraud, M. Chabot, Y. Carpentier, T. Pino, R. Brunetto, J. Duprat et al. "Ion irradiation of carbonaceous interstellar analogues: Effects of cosmic rays on the $3.4 \mu m$ interstellar absorption band." *Astronomy & Astrophysics* 529 (2011).

- [67] Peter Darwin Iza Toapanta. Extensão do modelo de traço nuclear para descrever a dessorção iônica. Aplicação aos agregados de água.. 2006. Tese (Doutorado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Centro Latino Americano de Física. Orientador: Enio Frota da Silveira.
- [68] Nastasi, Michael, James Mayer, and James K. Hirvonen. Ion-solid interactions: Fundamentals and applications. Cambridge University Press, 1996.
- [69] Linstrom, Peter J., and W. G. Mallard. "NIST Chemistry webbook; NIST standard reference database No. 69." (2001).
- [70] Moore, M. H., and R. L. Hudson. "Infrared study of ion-irradiated N₂ dominated ices relevant to Triton and Pluto: formation of HCN and HNC." *Icarus* 161, no. 2 (2003): 486-500
- [71] Baratta, G. A., G. Leto, and M. E. Palumbo. "A comparison of ion irradiation and UV photolysis of CH₄ and CH₃ OH." *Astronomy and Astrophysics* 384, no. 1 (2002): 343-349.
- [72] He, Jiao, Kun Gao, Gianfranco Vidali, Chris J. Bennett, and Ralf I. Kaiser. "Formation of molecular hydrogen from methane ice." *The Astrophysical Journal* 721, no. 2 (2010): 1656.
- [73] Krasnopolsky, Vladimir A., Jean Pierre Maillard, and Tobias C. Owen. "Detection of methane in the martian atmosphere: evidence for life?." *Icarus* 172, no. 2 (2004): 537-547.
- [74] Formisano, Vittorio, Sushil Atreya, Thérèse Encrenaz, Nikolai Ignatiev, and Marco Giuranna. "Detection of methane in the atmosphere of Mars." *Science* 306, no. 5702 (2004): 1758-1761.
- [75] Festou, Michel C., H. Uwe Keller, and Harold A. Weaver. *Comets II*. University of Arizona Press, 2004.
- [76] Lacy, J. H., J. S. Carr, Neal J. Evans, F. Baas, J. M. Achtermann, and J. F. Arens. "Discovery of interstellar methane-Observations of gaseous and solid CH₄ absorption toward young stars in molecular clouds." *The Astrophysical Journal* 376 (1991): 556-560.
- [77] Swain, Mark R., Gautam Vasisht, and Giovanna Tinetti. "The presence of methane in the atmosphere of an extrasolar planet." *Nature* 452, no. 7185 (2008): 329-331.
- [78] Gibb, E. L., D. C. B. Whittet, A. C. A. Boogert, and A. G. G. M. Tielens. "Interstellar ice: The infrared space observatory legacy." *The Astrophysical Journal Supplement Series* 151, no. 1 (2004): 35.
- [79] Gibb, E. L., D. C. B. Whittet, W. A. Schutte, A. C. A. Boogert, J. E. Chiar, P. Ehrenfreund, P. A. Gerakines et al. "An inventory of interstellar ices toward the embedded protostar W33A." *The Astrophysical Journal* 536, no. 1 (2000): 347.

- [80] Chiar, J. E., A. G. G. M. Tielens, D. C. B. Whittet, W. A. Schutte, A. C. A. Boogert, D. Lutz, E. F. Van Dishoeck, and M. P. Bernstein. "The composition and distribution of dust along the line of sight toward the galactic center." *The Astrophysical Journal* 537, no. 2 (2000): 749.
- [81] Öberg, Karin I., AC Adwin Boogert, Klaus M. Pontoppidan, Geoffrey A. Blake, Neal J. Evans, Fred Lahuis, and Ewine F. Van Dishoeck. "The c2d spitzer spectroscopic survey of ices around low-mass young stellar objects. III. CH₄." *The Astrophysical Journal* 678, no. 2 (2008): 1032.
- [82] Donahue, Thomas M., and R. Richard Hodges Jr. "Venus methane and water." *Geophysical research letters* 20, no. 7 (1993): 591-594.
- [83] Stern, S. Alan. "The lunar atmosphere: History, status, current problems, and context." *REVIEWS OF GEOPHYSICS-RICHMOND VIRGINIA THEN WASHINGTON-* 37 (1999): 453-492.
- [84] NASA, Jupiter fact sheet.
<http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/jupiterfact.html>
- [85] Brown, Robert, Jean Pierre Lebreton, and Hunter Waite, eds. *Titan from Cassini-Huygens*. Springer, 2009.
- [86] Waite Jr, J. Hunter, Michael R. Combi, Wing-Huen Ip, Thomas E. Cravens, Ralph L. McNutt Jr, Wayne Kasprzak, Roger Yelle et al. "Cassini ion and neutral mass spectrometer: Enceladus plume composition and structure." *Science* 311, no. 5766 (2006): 1419-1422.
- [87] Dalton, J. B., D. P. Cruikshank, K. Stephan, T. B. McCord, A. Coustenis, R. W. Carlson, and A. Coradini. "Chemical composition of icy satellite surfaces." *Space science reviews* 153, no. 1 (2010): 113-154.
- [88] Broadfoot, A. L., S. K. Atreya, J. L. Bertaux, J. E. Blamont, A. J. Dessler, T. M. Donahue, W. T. Forrester et al. "Ultraviolet spectrometer observations of Neptune and Triton." *Science (New York, NY)* 246, no. 4936 (1989): 1459.
- [89] Spencer, John R., Marc W. Buie, and Gordon L. Bjoraker. "Solid methane on Triton and Pluto: 3-to 4- μ m spectrophotometry." *Icarus* 88, no. 2 (1990): 491-496.
- [90] Sicardy, B., A. Bellucci, E. Gendron, F. Lacombe, S. Lacour, J. Lecacheux, E. Lellouch et al. "Charon's size and an upper limit on its atmosphere from a stellar occultation." *Nature* 439, no. 7072 (2006): 52-54.
- [91] Mennella, V., G. A. Baratta, A. Esposito, G. Ferini, and Y. J. Pendleton. "The effects of ion irradiation on the evolution of the carrier of the 3.4 micron interstellar absorption band." *The Astrophysical Journal* 587, no. 2 (2008): 727.
- [92] Mewaldt, R. A., G. M. Mason, G. Gloeckler, E. R. Christian, C. M. S. Cohen, A. C. Cummings, J. R. Dwyer et al. "Long-term fluences of energetic particles in the heliosphere." In *International Cosmic Ray Conference*, vol. 10, p. 3984. 2001.

- [93] de Barros, A. L. F., A. Domaracka, D. P. P. Andrade, P. Boduch, H. Rothard, and E. F. da Silveira. "Radiolysis of frozen methanol by heavy cosmic ray and energetic solar particle analogues." *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* (2011).
- [94] Shen, C. J., J. M. Greenberg, W. A. Schutte, and E. F. Van Dishoeck. "Cosmic ray induced explosive chemical desorption in dense clouds." *Astronomy and Astrophysics* 415, no. 1 (2004): 203-2.
- [95] Andrade, Diana PP, Ana LF de Barros, Sérgio Pilling, Alicja Domaracka, Hermann Rothard, Philippe Boduch, and Enio F. da Silveira. "Chemical reactions induced in frozen formic acid by heavy ion cosmic rays." *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 430, no. 2 (2013): 787-796.
- [96] Tielens, Alexander GGM. *The physics and chemistry of the interstellar medium*. Cambridge University Press, 2005.
- [97] Particle Data Group. "J. Beringer et al." *Phys. Rev. D* 86 (2012): 010001.
- [98] Brown, W. L., W. M. Augustyniak, K. J. Marcantonio, E. H. Simmons, J. W. Boring, R. E. Johnson, and C. T. Reimann. "Electronic sputtering of low temperature molecular solids." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 1, no. 2 (1984): 307-314.
- [99] Seperuelo Duarte, E., Alicja Domaracka, Philippe Boduch, Hermann Rothard, E. Dartois, and E. F. Da Silveira. "Laboratory simulation of heavy-ion cosmic-ray interaction with condensed CO." *Astronomy and Astrophysics* 512 (2010).
- [100] Herbst, Eric, and William Klemperer. "The formation and depletion of molecules in dense interstellar clouds." *The Astrophysical Journal* 185 (1973): 505-534.
- [101] Pilling, S., D. P. P. Andrade, R. Neves, A. M. Ferreira-Rodrigues, A. C. F. Santos, and H. M. Boechat-Roberty. "Production of H₃⁺ via photodissociation of organic molecules in interstellar clouds." *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 375, no. 4 (2007): 1488-1494.
- [102] Shaw, Andrew M. *Astrochemistry: From astronomy to astrobiology*. Wiley, 2006.
- [103] Keller, C. N., V. G. Anicich, and T. E. Cravens. "Model of Titans ionosphere with detailed hydrocarbon ion chemistry." *Planetary and space science* 46, no. 9 (1998): 1157-1174.
- [104] Anicich, Vincent G., and Murray J. McEwan. "Ion-molecule chemistry in Titan's ionosphere." *Planetary and space science* 45, no. 8 (1997): 897-921.
- [105] Mellon, Michael T., and Roger J. Phillips. "Recent gullies on Mars and the source of liquid water." *Journal of Geophysical research* 106, no. E10 (2001): 23165-23.

- [106] Ennis, Courtney, Hanqiu Yuan, S. J. Sibener, and Ralf I. Kaiser. "On the chemical processing of hydrocarbon surfaces by fast oxygen ions." *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, no. 39 (2011): 17870-17884.

Apêndice I

A1. Análise de dados por FTIR: Sputtering e Reações Químicas

No Capítulo 2, Seções 2.1 e 2.6, os principais processos de interação projétil-sólido foram descritos. Neste Apêndice o formalismo da evolução da densidade colunar das espécies químicas na amostra será detalhado.

A1.1 Processos com variação de massa, mas sem reações químicas

Havendo várias espécies moleculares mostrou-se que:

$$N_k = N_{k0} + \left(\frac{L_k - D_k}{\phi} + 1 - Y_k \right) F \quad 2.20 \text{ e A1.1}$$

Se o gelo for suficientemente fino, os projéteis o atravessam completamente e não deve constar na expressão 2.18 o termo ϕ referente à implantação de feixe. Não havendo deposição ou sublimação, a espessura do gelo decresce linearmente: $N = N_0 - YF$.

Deve ser notado que, em geral, Y_k é uma função da fluência, $Y(F)$, seja porque as concentrações C_k das espécies químicas mudam durante a irradiação, seja porque a própria alteração de espécie química muda a barreira de potencial para emissão do sólido. Neste trabalho será considerada apenas a primeira situação, ou seja, que o rendimento de desorção é proporcional à concentração da espécie considerada:

$$Y_k(F) = \frac{C_k(F)}{\sum_i C_i(F)} Y_{0k} \approx \frac{C_k(F)}{\sum_i C_i(F)} Y_0 \quad \text{A1.2}$$

Considerou-se aqui que Y_0F é a densidade colunar total do material removido até a fluência F e que o sputtering não é muito sensível às mudanças químicas do alvo.

A1.2

Processos envolvendo reações químicas, mas sem variação de massa.

A1.2.1 Dissociação única irreversível $AB \rightarrow A + B$

Para o processo dissociativo $AB \rightarrow A + B$, a seção de choque de dissociação ou de destruição molecular escreve-se:

$$\sigma_{AB \rightarrow A+B} = \frac{\Delta N_{A+B}}{N_{AB} \Delta F} \quad \text{A1.3}$$

Como $\Delta N_{A+B} = -\Delta N_{AB}$, a relação A1.3 escreve-se em uma forma diferencial para a dissociação da espécie química k :

$$\sigma_{d,k} = -\frac{1}{N_k} \frac{dN_k}{dF} \quad \text{A1.4}$$

Ignorando momentaneamente o índice k , não havendo o processo inverso $A + B \rightarrow AB$ e se σ_d não depender de F , a expressão A1.4 pode ser integrada:

$$N(F) = N_0 \exp(-\sigma_d F) \quad \text{A1.5}$$

A1.2.2 Dissociação única reversível $AB \leftrightarrow A + B$

Evolução do precursor:

Caso haja recombinação dos fragmentos moleculares com uma seção de choque $\sigma_{f,k}$, temos:

$$\frac{dN_{AB}}{dF} = \sigma_f N_{A+B} - \sigma_d N_{AB} \quad \text{A1.6}$$

Usando a conservação $N_{AB} + N_{A+B} = N_0$, a integração de A1.6 é imediata:

$$\frac{N_{AB}}{N_0} = \frac{\sigma_f}{\sigma_f + \sigma_d} + \frac{\sigma_d}{\sigma_f + \sigma_d} \exp[-(\sigma_f + \sigma_d)F] \quad \text{A1.7}$$

Que também pode ser escrita sob a forma de:

$$N_{AB}(F) = [N_0 - N_{AB}(\infty)] \exp[-(\sigma_f + \sigma_d)F] + N_{AB}(\infty) \quad \text{A1.8}$$

com a definição $N_{AB}(\infty) = \frac{\sigma_f}{\sigma_f + \sigma_d} N_0$ A1.9

Para baixas fluências, $\exp[-(\sigma_f + \sigma_d)F] \approx 1 - (\sigma_f + \sigma_d)F + \frac{1}{2}(\sigma_f + \sigma_d)^2 F^2$, e:

$$\frac{N_{AB}}{N_0} \approx 1 - \sigma_d F \left[1 + \frac{1}{2}(\sigma_f + \sigma_d)F \right] \quad \text{A1.10}$$

Conclui-se da expressão A1.10 que, para baixas fluências, o comportamento de $N(F)$ depende essencialmente de σ_d . De A1.9 vê-se que, para altas fluências, a razão σ_d/σ_f

é o parâmetro importante. Na Fig. 2.2 mostra-se a evolução da densidade de coluna com as mudanças de σ_d/σ_f para valores de 1, 0.5 e 0.1, observa-se que as assíntotas tendem para valores dados por $N/N_0 = \sigma_d/(\sigma_f + \sigma_d)$.

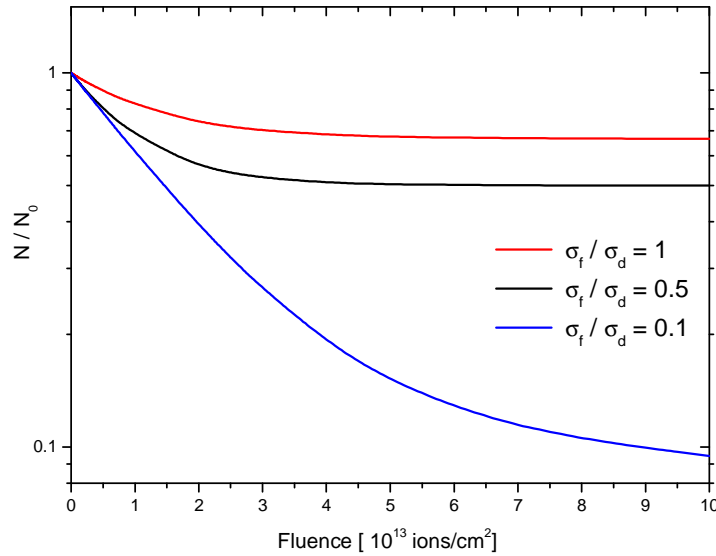


Fig. A1.1 Simulação da equação 2.12 para três valores do parâmetro σ_f/σ_d : 1, 0.5 e 0.1

Evolução dos fragmentos:

$$\frac{dN_{A+B}}{dF} = \sigma_d N_{AB} - \sigma_f N_{A+B} \quad \text{A1.11}$$

onde σ_d e σ_f referem-se às seções de choque do precursor e não do filho.

A solução desta equação para A+B ou para os produtos A ou B é obtida diretamente de A1.7:

$$\frac{N_{A+B}}{N_0} = 1 - \frac{N_{AB}}{N_0} = \frac{\sigma_d}{\sigma_f + \sigma_d} [1 - \exp(-(\sigma_f + \sigma_d) F)] \quad \text{A1.12}$$

A conservação de massa (ou de número de átomos) implica que a seção de choque de destruição do precursor seja igual à seção de choque de formação do filho e vice-versa.

Para baixas fluências, equação A1.12 reduz-se a

$$\frac{N_{A+B}}{N_0} \approx \sigma_d F - \frac{1}{2} \sigma_d (\sigma_f + \sigma_d) F^2 \quad \text{A1.13}$$

Para fluências muito grandes, $dN_{AB}/dF \rightarrow dN_{A+B}/dF \rightarrow 0$. Da equação A1.6 ou da A1.11 tira-se a condição de equilíbrio secular: $\sigma_d/\sigma_f \rightarrow N_{A+B}/N_{AB}$, o que mostra que, durante a irradiação, a curva da densidade colunar do filho cruza a do pai se $\sigma_d > \sigma_f$.

Para $F \rightarrow \infty$ tem-se que:

$$\frac{N_{A+B}}{N_0} = \frac{\sigma_d}{\sigma_f + \sigma_d} = \frac{1}{1 + \sigma_f/\sigma_d} \quad \text{A1.14}$$

Evolução do precursor e fragmentos, sem conservação no número de átomos

Será usada aqui uma notação mais simétrica para permitir generalizações: o índice 1 para o a quebra A+B. Sem impor a condição $N_{AB}(F) + N_1(F) = N_0$, a solução geral e exata do sistema de equações A1.6 e A1.11 é:

$$\frac{N_{AB}(F)}{N_0} = \left[\frac{\sigma_{d,1} - \sigma_{d,AB}}{\sigma_\Delta} \sinh(\sigma_\Delta F) + \cosh(\sigma_\Delta F) \right] \exp\left(-\frac{\sigma_{d,AB} + \sigma_{d,1}}{2} F\right) \quad \text{A1.15}$$

$$\frac{N_{A+B}(F)}{N_0} = \frac{2\sigma_{f,1}}{\sigma_\Delta} \sinh\left(\frac{\sigma_\Delta F}{2}\right) \exp\left(-\frac{\sigma_{d,AB} + \sigma_{d,1}}{2} F\right) \quad \text{A1.16}$$

onde $\sigma_\Delta^2 = (\sigma_{d,AB} - \sigma_{d,1})^2 - 4\sigma_{f,AB}\sigma_{f,1}$. A condição para A1.15 e A1.16 não divirjam nem se anulem quando $F \rightarrow \infty$ é que $\sigma_{d,AB} = \sigma_{f,1}$ e que $\sigma_{f,AB} = \sigma_{d,1}$. Neste caso: $\sigma_\Delta = \sigma_{d,AB} + \sigma_{d,1}$.

A expressão aproximada para baixas fluências ($\sigma F \ll 1$) é:

$$\frac{N_1(F)}{N_0} = \sigma_{1,f} F \left[1 - \frac{\sigma_{d,AB} + \sigma_{d,1}}{2} F \right] \quad \text{A1.17}$$

Observa-se que, à medida que a irradiação acontece, o aumento rápido inicial do fragmento filho é determinado apenas pela sua seção de choque de formação, $\sigma_{1,f}$. Com a superposição dos traços nucleares, o termo de 2ª ordem não é mais desprezível e aparece um encurvamento imposto pela destruição tanto da molécula precursora como do fragmento formado, isto é, pela soma das seções de choque ($\sigma_{d,AB} + \sigma_{d,1}$). O

encurvamento passa a ser visível a partir de $F_{\text{sat}} \sim 0,2/(\sigma_{d,AB} + \sigma_{d,I})$. Para o gelo CH_4 , temos os $\sigma_d \sim 10^{-14} \text{ cm}^2$, implicando que: $F_{\text{satura}} \sim 0,2/10^{-14} = 2 \times 10^{13} \text{ íons/cm}^2$.

Um caso particular da situação do sistema irreversível ocorre quando o pai não é reconstituído ($\sigma_{f,AB} = 0$) e o filho pode decair em um neto ($\sigma_{d,I} \neq 0$). Nestas condições, temos que $\sigma_{\Delta} = \sigma_{d,AB} - \sigma_{d,I}$ e o pai decresce segundo uma exponencial única. O filho evolui segundo:

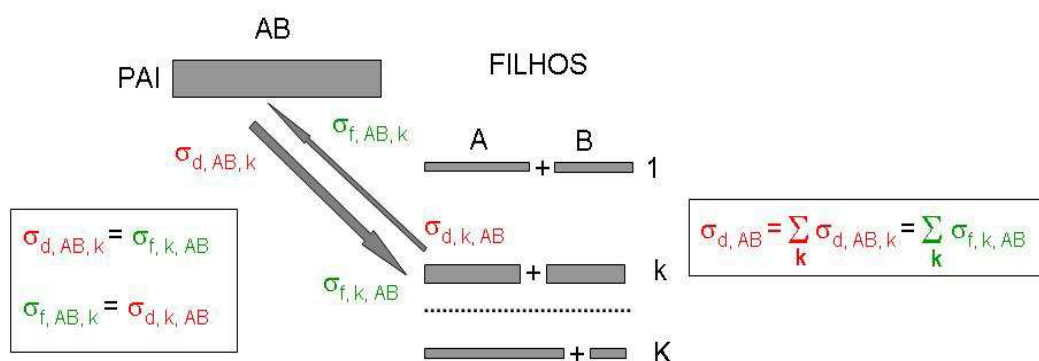
$$\frac{N_{A+B}(F)}{N_0} = \frac{\sigma_{f,1}}{\sigma_{d,AB} - \sigma_{d,1}} [\exp(-\sigma_{d,1}F) - \exp(-\sigma_{d,AB}F)] \quad \text{A1.18}$$

Se o filho não decair, $\sigma_{d,I} = 0$ e:

$$\frac{N_{A+B}(F)}{N_0} = \frac{\sigma_{f,1}}{\sigma_{d,AB}} [1 - \exp(-\sigma_{d,AB}F)] \quad \text{A1.19}$$

Expressão que também pode ser obtida a partir de A1.12.

A1.2.3 Dissociações múltiplas reversíveis: $AB \rightarrow A+B, \dots AB \rightarrow A_k+B_k, \dots$



Havendo K modos de dissociação, como $AB \rightarrow A+B, \dots AB \rightarrow A_k+B_k, \dots$ pode-se generalizar a expressão A1.6 sob certas condições. Escreve-se o sistema de equações diferenciais:

$$\frac{dN_{AB}}{dF} = \sum_k \sigma_{f,AB,k} N_k - (\sum_k \sigma_{d,AB,k}) N_{AB} \quad \text{para a molécula-pai, com } k = 1, \dots, K \quad \text{A1.20}$$

$$\frac{dN_k}{dF} = \sigma_{f,k,AB} N_{AB} - \sigma_{d,k,AB} N_k \quad \text{para cada canal de dissociação} \quad \text{A1.21}$$

Considera-se que não há interação entre os filhos, isto é, cada filho k só interage com o pai AB. O sistema tem solução analítica, do tipo:

$$N_k(F) = \sum_j D_{jk} \exp(-d_{jk}F) + N_k(\infty) \quad \text{com } j = AB, 1, \dots, K \quad A1.22$$

Com as condições iniciais:

$$N_{AB}(0) = N_0 = \sum_j D_{jAB} + N_{AB}(\infty) \quad A1.23$$

$$N_k(0) = 0 = \sum_j D_{jk} + N_k(\infty) \quad A1.24$$

A conservação de átomos impõe que $\sigma_{d,AB,k} = \sigma_{f,k,AB}$ e que $\sigma_{f,AB,k} = \sigma_{d,k,AB}$.

Em conseqüência.

$$\sigma_{d,AB} \equiv \sum_k \sigma_{d,AB,k} = \sum_k \sigma_{f,k,AB} \quad A1.25$$

$$N_{AB}(F) + \sum_k N_k(F) = N_0 \quad A1.26$$

$$\frac{dN_k(\infty)}{dF} = 0 \Rightarrow N_k(\infty) = \frac{\sigma_{f,k,AB}}{\sigma_{d,AB,k}} N_{AB}(\infty) \quad A1.27$$

$$\frac{dN_{AB}(\infty)}{dF} = 0 \Rightarrow N_{AB}(\infty) = \frac{\sum_k \sigma_{f,AB,k} N_k(\infty)}{\sigma_{d,AB}} = \sum_k \frac{\sigma_{d,k,AB}}{\sigma_{d,AB}} N_k(\infty) \quad A1.28$$

Vê-se nesta última expressão que $N_{AB}(\infty)$ é a soma ponderada por $\sigma_{d,k,AB}/\sigma_{d,AB}$ das contribuições $N_k(\infty)$ de cada filho.

Como o formalismo desenvolvido ignora interações entre filhos, ele deve ser correto no início da irradiação, caso em que aproximações de 2ª ordem são adequadas.

Resolvendo A1.20 e A1.21 em 2ª ordem encontra-se:

$$\frac{N_{AB}}{N_0} = \exp(-\sigma_{d,AB}F) + \frac{1}{2} \left(\sum_k \sigma_{f,AB,k} \sigma_{d,AB,k} \right) F^2 \quad A1.29$$

$$\frac{N_k}{N_0} = \sigma_{f,k,AB} \left[F - \frac{1}{2} (\sigma_{d,AB,k} + \sigma_{d,k,AB}) F^2 \right] \quad A1.30$$

A primeira expressão mostra que a queda exponencial do pai é desviada para valores superiores, devido a sua reconstituição por todos os filhos. Também se nota que o relevante é o produto da seção de choque de formação pela destruição de cada canal.

A segunda expressão é a generalização de A1.17. Esta função apresenta um máximo em $F_{\max} = 1/(\sigma_{d,AB,k} + \sigma_{d,k,AB})$ que se encontra exatamente à metade do valor de

saturação da função $N_k(\infty)$ ($1 - \exp(-\sigma_{d,AB,k} - \sigma_{d,k,AB})$). Esta propriedade matemática permite a determinação de $N_k(\infty)$:

$$\frac{N_k(\infty)}{N_0} = 2 \frac{N_k(F_{\max})}{N_0} = \frac{\sigma_{f,k,AB}}{\sigma_{d,k,AB} + \sigma_{d,AB,k}} = \frac{\sigma_{d,AB,k}}{\sigma_{f,AB,k} + \sigma_{d,AB,k}} \quad \text{A1.31}$$

(comparar a expressão A1.31 com a A1.14)

Tal propriedade também permite reescrever A1.30, em aproximação de 2ª ordem, como:

$$N_k(F) = N_k(\infty) \left[(\sigma_{d,k,AB} + \sigma_{d,AB,k})F - \frac{1}{2}(\sigma_{d,k,AB} + \sigma_{d,AB,k})^2 F^2 \right] \quad \text{A1.32}$$

A1.2.4 Análise dos dados ajustando-os com uma única exponencial

As equações A1.7 e A1.12 mostram que para um sistema fechado (com conservação do número de átomos) com apenas um precursor e um canal único de dissociação, a evolução das densidades colunares de pai e fragmentos é expressa analiticamente de forma exata através de uma única exponencial e um termo constante. Entretanto, nos casos reais, acontece que: i) muitos canais de dissociação existem, e ii) as flutuações estatísticas das medidas de $N(F)$ e o número de pontos medidos não permitem que funções com mais de dois ou três parâmetros livres possam ser usadas no ajuste de maneira unívoca. A questão que se coloca é qual é o significado destes parâmetros quando há muitos canais presentes. Naturalmente, as equações A1.21 e A1.12 já apontam para a resposta.

Consideremos que a evolução de cada filho possa ser descrita por:

$$\frac{N_k}{N_k(\infty)} = 1 - \exp(-\sigma_k F) \quad \text{A1.33}$$

Expandindo esta expressão até 2ª ordem e comparando-a com A1.32, reconhece-se imediatamente que:

$$\sigma_k = \sigma_{d,k,AB} + \sigma_{d,AB,k} = \sigma_{d,k,AB} + \sigma_{f,k,AB} \quad \text{A1.34}$$

$$\text{e que } \sigma_{f,k,AB} = \sigma_k N_k(\infty) / N_0 \quad \text{A1.35}$$

$$\text{ou seja, } N_k(\infty) = N_0 \frac{\sigma_{f,k,AB}}{\sigma_{f,k,AB} + \sigma_{d,k,AB}} \quad \text{A1.36}$$

Com isso, a partir de N_0 , do pai, e de σ_k e $N_k(\infty)$, do ajuste das funções $N_k(F)$, pode-se determinar diretamente os valores de $\sigma_{k,f}$ e $\sigma_{k,d}$ para cada filho:

$$\sigma_{f,k,AB} = \sigma_k \frac{N_k(\infty)}{N_0} \quad \text{A1.37}$$

$$\sigma_{d,k,AB} = \sigma_k \left(1 - \frac{N_k(\infty)}{N_0}\right) \quad \text{A1.38}$$

Introduzindo-se A1.37 em A1.28 encontra-se que:

$$\frac{N_{AB}(\infty)}{N_0} = \frac{1}{\sigma_{d,AB}} \sum_k \frac{\sigma_{f,k,AB} \sigma_{f,AB,k}}{\sigma_{f,k,AB} + \sigma_{d,k,AB}} = \sum_k \frac{\sigma_{f,AB,k}}{\sum_j \sigma_{d,j,AB}} \frac{1}{1 + \sigma_{d,k,AB} / \sigma_{f,k,AB}}$$

A1.39

que, naturalmente, reduz-se a A1.14 quando só há 1 filho. Uma conclusão importante deste modelo matemático para filhos independentes entre si é que a densidade colunar de cada filho observado experimentalmente é bem descrito pelo formalismo. Entretanto, a análise da do pai é prejudicada pelo fato que as seções de choque de todos os filhos intervêm no cálculo, mas nem todos (incluindo eventualmente o mais abundante) têm a sua observação garantida por FTIR.

A1.2.5 Dissociações sucessivas $ABC \rightarrow AB + C \leftrightarrow A + B + C$

Até agora foram considerados apenas filhos de 1ª geração, isto é, provenientes diretamente da molécula precursora; deve ser notado na equação 2.23 que os termos são lineares em N_j , não havendo dependência com o produto $N_k N_j$. Algumas considerações sobre reações químicas envolvendo mais de uma espécie química precursora são apresentadas no Apêndice II.

Seja $(ABC) \rightarrow (AB)+(C)$ onde a molécula (AB) se dissocie em processo reversível em

$(AB) \leftrightarrow (A)+(B)$. As equações diferenciais são:

$$\frac{dN_{ABC}}{dF} = -\sigma_{d,ABC,AB} N_{ABC} \equiv \sigma_1 N_{ABC} \quad \text{grupo A1.40}$$

$$\frac{dN_{AB}}{dF} = -\sigma_{d,AB,A} N_{AB} + \sigma_{f,AB,ABC} N_{ABC} + \sigma_{f,AB,A} N_A \equiv -\sigma_2 N_{AB} + \sigma_1 N_{ABC} + \sigma_3 N_A$$

$$\frac{dN_A}{dF} = -\sigma_{d,A,B} N_A + \sigma_{f,A,AB} N_{AB} \equiv -\sigma_3 N_{AB} + \sigma_2 N_{AB}$$

cuja solução exata é:

$$\frac{N_{ABC}}{N_0} = \exp(-\sigma_1 F)$$

grupo A1.41

$$\frac{N_{AB}}{N_0} = \frac{\sigma_3}{\sigma_2 + \sigma_3} - \frac{\sigma_3 - \sigma_1}{\sigma_3 + \sigma_2 - \sigma_1} \exp(-\sigma_1 F) - \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_3(\sigma_3 + 2\sigma_2 - \sigma_1) + \sigma_2^2 - \sigma_1 \sigma_2} \exp[-(\sigma_2 + \sigma_3)F]$$

$$\frac{N_A}{N_0} = \frac{\sigma_2}{\sigma_2 + \sigma_3} - \frac{\sigma_2}{\sigma_3 + \sigma_2 - \sigma_1} \exp(-\sigma_1 F) + \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_3(\sigma_3 + 2\sigma_2 - \sigma_1) + \sigma_2^2 - \sigma_1 \sigma_2} \exp[-(\sigma_2 + \sigma_3)F]$$

É de interesse observar como são estas funções para $\sigma F \ll 1$:

$$\frac{N_{AB}}{N_0} \approx \sigma_1 F \left(1 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} F\right) \quad \text{A1.42}$$

$$\frac{N_A}{N_0} \approx \frac{1}{2} \sigma_1 \sigma_2 F^2 \left[1 - \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)F\right] \quad \text{A1.43}$$

A última expressão mostra que, em 1ª ordem, a formação do neto depende do produto das seções de choque dos processos pai-filho e filho-neto. Resultados numéricos do grupo de equações A1. 41 são mostrados na Fig. A1.2a. As seções de choque utilizadas estão indicadas na própria figura. Na Fig. A1.2 b são comparadas as simulações com os valores de σ_2 e σ_3 trocados. Note que, no início da evolução ($F \sim 0$), ambos os filhos crescem com a mesma taxa, pois ela só depende da destruição do pai; já a evolução dos netos apresenta a diferença sempre.

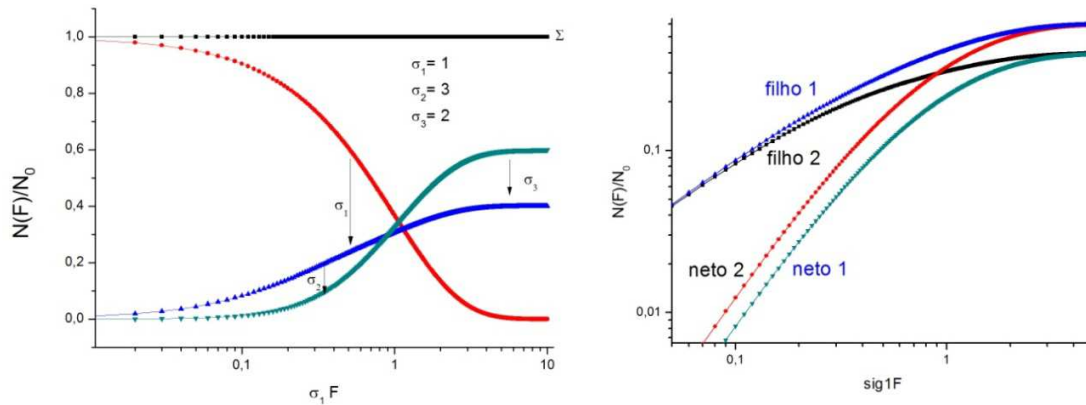


Fig. A1.2 – (a) Previsões para o decaimento do pai e para a formação de filho e neto. (b) Previsão quando as seções de choque de filho e neto são trocadas. Note em (b) a escala log-log que indica claramente a evolução linear dos pais e a evolução parabólica dos netos para fluências baixas ($\sigma_f F \ll 1$).

A1.3.

Processos de reações químicas com transferência de massa na superfície

Agora serão descritos os processos tratados nas Seções A1.1 e A1.2, mas quando ocorrem simultaneamente. Há, entretanto, uma condição restritiva importante: enquanto as reações químicas ocorrem homoganeamente ao longo de toda a mostra, os fenômenos de transferência de massa acontecem apenas na superfície dela por onde o feixe incide (a superfície de saída está em geral sobre um substrato). Isso permite escrever primeiramente as equações diferenciais de reações químicas para o interior da amostra, sem incluir os termos referentes à transferência de massa, e resolve-las conforme descrito em A1.2. Em seguida, escrevem-se as equações pertinentes para a superfície da amostra, impondo que evolução das abundâncias (ou concentrações) relativas das espécies químicas seja a mesma da encontrada para o interior da amostra. Este procedimento pode ser feito matematicamente de forma elegante trocando-se nas equações as densidades colunares pelas concentrações.

$$\frac{dN_k}{dF} = \frac{L_k - D_k}{\phi} - Y_k - \sigma_{k,d} N_k + \sum_{j \neq k} \sigma_{f,j} N_j \quad \text{A1.44}$$

A concentração da espécie k é definida por N_k dividida pela quantidade total das espécies na fração restante da amostra naquele instante. Como $Y_0 F$ é a densidade colunar total do material removido até a fluência F , a expressão $N_0 - Y_0 F$ representa a quantidade de moléculas que ainda resta no alvo naquela área unitária:

$$Y_k(F) = \frac{C_k}{C_{pai} + \sum_j C_j} Y_0 = \frac{N_k(F)}{N_{pai}(F) + \sum_j N_j(F)} Y_0 \approx \frac{N_k(F)}{N_0 - Y_0 F} Y_0 \quad A1.45$$

$$\frac{dN_k}{dF} = \frac{L_k - D_k}{\phi} - \left(\frac{Y_0}{N_0 - Y_0 F} + \sigma_{k,d} \right) N_k + \sum_{j \neq k} \sigma_{f,j} N_j \quad A1.46$$

Dividindo todos os termos por $N_0 - Y_0 F$ e lembrando que no interior da amostra $L_k = D_k = 0$:

$$\frac{1}{N_0 - Y_0 F} \frac{dN_k}{dF} + \frac{Y_0}{(N_0 - Y_0 F)^2} N_k = \frac{d}{dF} \left[\frac{N_k}{N_0 - Y_0 F} \right] = \sum_{j \neq k} \sigma_{f,j} \frac{N_j}{N_0 - Y_0 F} - \sigma_d \frac{N_k}{N_0 - Y_0 F}$$

Usando-se a definição de concentrações:

$$\frac{dC_k}{dF} = \sum_{j \neq k} \sigma_{f,j} C_j - \sigma_d C_k \quad A1.47$$

Esta é uma equação formalmente idêntica à expressão A1.6 e cuja solução, $C_k(F)$, é análoga à discutida na Seção A1.2. Para sistemas em que L_k e D_k são desprezíveis, a solução geral para sputtering com reações químicas é:

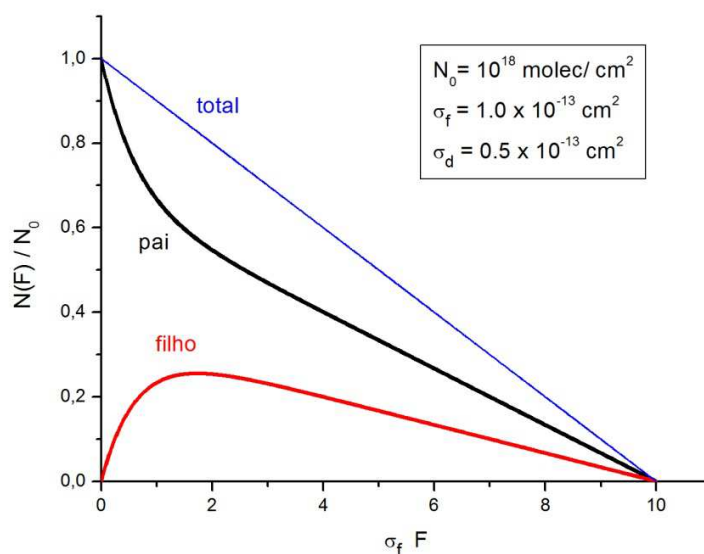
$$N_k(F) = (N_0 - Y_0 F) C_k(F) \quad A1.48$$

O desaparecimento do gelo ocorre para F finito (igual a $F_{fm} = N_0/Y_0$), enquanto que as reações químicas levam a um desaparecimento assintótico. Em outras palavras, o *sputtering* tem uma importância relativa cada vez mais dominante em fluências altas e/ou em gelos finos.

Se $AB \leftrightarrow A+B$:

$$N_{AB}(F) = (N_0 - Y_0 F) \left[\frac{\sigma_f}{\sigma_f + \sigma_d} + \frac{\sigma_d}{\sigma_f + \sigma_d} \exp[-(\sigma_f + \sigma_d)F] \right] \quad A1.49$$

$$N_{A+B}(F) = (N_0 - Y_0 F) \frac{\sigma_d}{\sigma_f + \sigma_d} [1 - \exp(-(\sigma_f + \sigma_d)F)] \quad A1.50$$



O comportamento de $N_{AB}(F)$ no início da irradiação escreve-se em 1ª ordem:

$$N_{AB}(F)/N_0 = \exp[-(Y_0/N_0 + \sigma_d)F] \quad \text{A1.51}$$

O novo expoente mostra que $Y_0/N_0 + \sigma_d \equiv \sigma_d^{ap}$ atua como se fosse uma seção de choque de destruição aparente do pai, maior do que a de destruição química. *Não é, pois, possível separar as duas contribuições se os dados experimentais se restringem à região de decréscimo linear de $N(F)$.* Para determinar ambas as grandezas, torna-se necessário medir a concavidade da função $N(F)$, ou seja, incluir o termo de 2ª ordem em A1.51 e invalidando a função exponencial. Esta situação pode ser forçada experimentalmente, colocando-se uma camada de outro gelo sobre a amostra de forma a impedir o *sputtering* (as moléculas emitidas da amostra ficam implantadas na camada superficial).

O comportamento de $N_{A+B}(F)$ no início da irradiação escreve-se em 1ª ordem:

$$N_{A+B}(F)/N_0 = \sigma_d F \left[1 - \frac{(2Y_0/N_0) + (\sigma_f + \sigma_d)}{2} F \right] \quad \text{A1.52}$$

Na evolução do filho, o rendimento de sputtering aparece a partir do termo de 2ª ordem, mostrando que a determinação da seção de choque de formação do filho (igual ao σ_d do pai) não é afetada pela ação do sputtering. Pode-se definir uma seção

de choque de destruição efetiva do filho como sendo a soma de duas seções de choque aparentes:

$$\sigma_{d,A}^{ef} = 2 \frac{Y_0}{N_0} + \sigma_{d,AB} + \sigma_{d,A} = \left(\frac{Y_0}{N_0} + \sigma_{d,AB} \right) + \left(\frac{Y_0}{N_0} + \sigma_{d,A} \right) \equiv \sigma_{d,A}^{ap} + \sigma_{d,AB}^{ap} \quad A1.53$$

O fator 2 junto ao termo Y_0/N_0 foi interpretado como sendo a soma dos rendimentos de sputtering $Y(F)$ do pai e do filho.

A1.3.2 Irradiação concomitante com depósito de água

Um caso importante, por ser uma situação comum experimentalmente, é a irradiação de gelo de água ao mesmo tempo em que ela se condensa na superfície da amostra fria com uma taxa L constante no tempo. Duas dificuldades deste processo: i) não se conhecer a fração de água pura e de água processada que é removida em cada impacto (isso depende da taxa de deposição e da profundidade da região removida) e ii) a concentração relativa dentro da amostra varia com a distância à superfície (camada mais superficiais são menos processadas que as mais profundas).

Em um intervalo de tempo dt , a espessura da amostra aumenta de dz ; se a taxa de deposição é L moléculas por unidade de área e por unidade de tempo, o número de moléculas depositadas por unidade de área é $dN = \rho_N dv / A = \rho_N dz = L dt$. Logo, $dz/dt = L/\rho_N$, onde a densidade ρ_N é o número de moléculas por unidade de volume. Como o fluxo do feixe é $\phi = dF/dt$, tem-se ainda que $dz/dF = L/(\rho\phi)$. Se a densidade colunar inicial da água for N_0 , a espessura inicial do gelo é $z_0 = N_0/\rho_N$. Durante o mesmo intervalo de tempo, $dF = \phi dt$ projéteis removem por sputtering $Y_0 dF$ moléculas por unidade de área correspondentes a um volume $Y_0 dF/\rho_N$

A evolução da espessura com F escreve-se:

$$z(F) = z_0 + [L/(\rho_N \phi) - Y_0/\rho_N] F \quad A1.54$$

Inversamente, essa expressão dá a fluência de cada camada de gelo em função da profundidade. A densidade colunar de uma espécie química será a integral das concentrações de z_0 a z ou de 0 a F :

$$N_k(F) = \int_{z_0}^z C(z) dz = \frac{L/\phi - Y_0}{\rho_N} \int_0^F C(F) dF \quad A1.55$$

Ilustrando o método com o sistema de um pai e um filho,

$$C_{AB}(F) = C_0 \left[\frac{\sigma_f}{\sigma_f + \sigma_d} + \frac{\sigma_d}{\sigma_f + \sigma_d} \exp[-(\sigma_f + \sigma_d)F] \right]$$

$$C_{A+B}(F) = C_0 \frac{\sigma_d}{\sigma_f + \sigma_d} [1 - \exp(-(\sigma_f + \sigma_d)F)]$$

A1.3.2.1 Depósito de água inicialmente nulo $N_0 = 0$

Integrando A1.56 com $N_0 = 0$, obtemos a função N^+ , para o pai e para cada um dos filhos:

$$N_{AB}^+(F) = C_0 \frac{L/\phi - Y_0}{\rho_N} \left[\frac{\sigma_f}{\sigma_f + \sigma_d} F + \frac{\sigma_d}{(\sigma_f + \sigma_d)^2} (1 - \exp[-(\sigma_f + \sigma_d)F]) \right] \quad A1.56$$

$$N_{A+B}^+(F) = C_0 \frac{L/\phi - Y_0}{\rho_N} \left[\frac{\sigma_d}{\sigma_f + \sigma_d} F - \frac{\sigma_d}{(\sigma_f + \sigma_d)^2} (1 - \exp[-(\sigma_f + \sigma_d)F]) \right]$$

A1.57

Funções que têm as seguintes propriedades:

$$N_{AB}^+(F) + N_{A+B}^+(F) = C_0 \frac{L/\phi - Y_0}{\rho_N} F \quad \text{para qualquer } F.$$

A1.58

- no início da irradiação:

$$N_{AB}^+(\sim 0) \approx C_0 \frac{L/\phi - Y_0}{\rho_N} \left(F - \frac{1}{2} \sigma_d F^2 \right) \quad A1.59$$

$$N_{A+B}^+(\sim 0) \approx C_0 \frac{L/\phi - Y_0}{\rho_N} \frac{1}{2} \sigma_d F^2 \quad A1.60$$

- para longas irradiações:

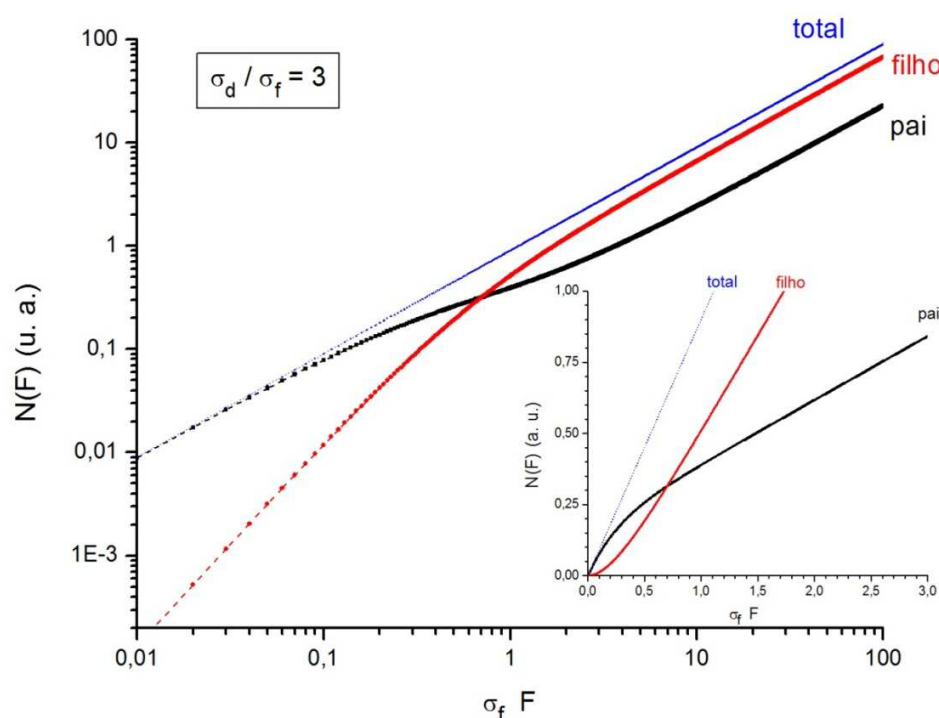
$$N_{AB}^+(\infty) \approx C_0 \frac{L/\phi - Y_0}{\rho_N} \frac{\sigma_f}{\sigma_f + \sigma_d} F \quad A1.61$$

$$N_{A+B}^+(\infty) \approx C_0 \frac{L/\phi - Y_0}{\rho_N} \frac{\sigma_d}{\sigma_f + \sigma_d} F = N_{AB}^+(\infty) \frac{\sigma_d}{\sigma_f} \quad A1.62$$

Notar que $N_{AB}^+(F)$ sempre cresce, mas sua derivada tende a diminuir quando $F \rightarrow \infty$:

$$\frac{d}{dF} N_{AB}^+(\infty) = \frac{\sigma_f}{\sigma_f + \sigma_d} \frac{d}{dF} N_{AB}^+(0) = \frac{\sigma_f}{\sigma_f + \sigma_d} C_0 \frac{L/\phi - Y_0}{\rho_N} \quad A1.63$$

A figura abaixo ilustra resultados de $N_{AB}^+(F)$ e de $N_k^+(F)$, dados pelas eqs A1.56 e A1.57 respectivamente, para o caso em que σ_d é igual a $3\sigma_f$. No gráfico log-log vê-se a dependência linear em F tanto para fluências baixas quanto para muito altas; já o filho cresce inicialmente com F^2 mas torna-se linear para altas fluências. No gráfico com escalas lineares, vê-se claramente a variação das derivadas de ambas as curvas; elas deixam de variar quando $(\sigma_f + \sigma_d)F \gg 1$.



A1.3.2.2 Depósito de água já existente antes da irradiação ($N_0 > 0$)

Há 3 casos a considerar, dependendo se $L/\phi - Y_0$ é negativo, nulo ou positivo. Se for negativo, a taxa de sputtering supera a de condensação e a espessura do gelo diminuirá com a fluência até seu completo desaparecimento. Se $L/\phi = Y_0$, a espessura se manterá constante e as abundâncias de pai e filhos tenderão para os valores dados por A1.9 e A.14.

Se $L/\phi > Y_0$, a espessura crescerá indefinidamente por acréscimo da camada $N^+(F)$, com as novas contribuições dadas por A1.56 e A1.57. Para os três casos, o procedimento para o cálculo de $N(F)$ consiste em determinar primeiramente a evolução do depósito inicial, $N_k(F) = N_0 C_k(F)$, como se não

houvesse sputtering ou deposição e descrito pelas equações A1.7 e A1.12. Em seguida, alterar para:

$$\text{i) } L/\phi > Y_0: \quad N_k(F) = N_0 C_k(F) + N_k^+(F) \quad \text{A1.64}$$

$$\text{ii) } L/\phi = Y_0: \quad N_k(F) = N_0 C_k(F) \quad \text{A1.65}$$

$$\text{iii) } L/\phi < Y_0 \quad N_k(F) = [N_0 - (Y_0 + L/\phi)F] C_k(F) \quad \text{A1.66}$$

Note que, para $L/\phi < Y_0$, o afinamento do gelo ocorre com uma taxa inferior àquela sem deposição. A consequência disto é que, apesar de não se ver pico de água no espectro FTIR, a seção de que de destruição da amostra (de água ou outro material) fica aparentemente menor do que em medidas feitas com sputtering mas sem deposição de água ($L = 0$):

$$\sigma_d^{ap} = \sigma_d + (Y_0 - L/\phi)/N_0. \quad \text{A1.67}$$

Apêndice II

Modelo para a descrição da amorfização por irradiação

O efeito da amorfização pela irradiação pode ser descrito conjuntamente com o da destruição da molécula do gás condensado.

$$\frac{dN}{dF} = \left(\frac{dN}{dF}\right)_{\text{chemical+sputtering}} + \left(\frac{dN}{dF}\right)_{\text{amorfization}} \quad AII.1$$

Para a parte que sofre os efeitos de amorfização observado no *A-value* a relação é

$$\left(\frac{dN}{dF}\right)_c = \sigma_c(N_0 - N_v)e^{-\sigma_c F} \quad AII.2$$

Sendo a equação diferencial

$$\frac{dN}{dF} = -\sigma_{ap}N + \sigma_c(N_0 - N_v)e^{-\sigma_c F} \quad AII.3$$

A solução é fácil

$$N = \frac{(\sigma_c N_0 - \sigma_{ap} N_v)}{\sigma_c - \sigma_{ap}} e^{-\sigma_{ap} F} - \frac{\sigma_c (N_0 - N_v)}{\sigma_c - \sigma_{ap}} e^{-\sigma_c F} \quad AII.4$$

Com $\sigma_{ap} = \sigma_{ch} + Y_0/N_v$ para as primeiras irradiações ($F < 10^{12}$), sendo N_v a densidade de coluna em $F = 0$ e σ_c seção de choque de amorfização. Esta solução descreve bastante bem o comportamento do efeito “subidinha”; encontrou-se que σ_c é aproximadamente 100 vezes o σ_{ap} (Tabela 4.3), isto pode ser escrito como $\sigma_c - \sigma_{ap} \approx \sigma_c$, e a aproximação $\sigma_{ap}/(\sigma_c - \sigma_{ap}) \approx 0$, para obter uma equação mais adequada para fitar a “subidinha”

$$N = N_0 e^{-\sigma_{ap} F} - (N_0 - N_v) e^{-\sigma_c F} \quad AII.5$$

Para valores de $F > 10^{11}$ em que $e^{-\sigma_c F} \approx 0$, então $N = N_0 e^{-\sigma_{ap} F}$. Com $N_0 =$

1.1 N_v , este valor será usado em valores de fluências e $10^{11} < F < 10^{12}$ [ions/cm²] para o cálculo do σ_{ap} .

A equação AII.2 pode ser facilmente integrada mostrando que

$$\left(\frac{dN}{dF}\right)_c = \sigma_c(N_0 - N_v)e^{-\sigma_c F} \quad AII.6$$

$$N_c = (N_0 - N_v)(1 - e^{-\sigma_c F}) \quad AII.7$$

o pequeno incremento na densidade de coluna ($N_0 - N_v$) é na verdade interpretado como uma variação do A-value da lei de Lambert-Beer por que o número de moléculas não pode aumentar, então o A-value varia

$$N_c = \frac{A_{area}}{A_{value}(F)} \ln(10) \quad AII.8$$

Então a variação do A-value é

$$A_{value}(F) = \frac{A_{area}^{virgem}}{(N_0 - N_v)(1 - e^{-\sigma_c F})} \ln(10) \quad AII.9$$

Onde A_{area}^{virgem} é a área do primeiro espectro virgem antes da irradiação mantido constante para valores de e $F < 10^{11}$ [ions/cm²].

Apêndice III

AIII.1

Seção de choque de destruição do CH₄ vs. seção de choque de formação dos hidrocarbonetos formados.

O número de carbonos durante a irradiação é escrito como

$$N_0 = N(F) + \sum_k n_k N_k(F) + N_y(F) \quad \text{AIII. 1}$$

sendo N_0 o número inicial de carbonos igual ao número de moléculas do CH₄. $N(F)$ é o número de moléculas de CH₄ em função da fluência F , n_k é o número de moléculas de CH₄ necessárias para formar o hidrocarboneto C_nH_m, que é o mesmo número de carbonos “n” que contém a molécula produzida. Finalmente $N_y(F)$ é o número de moléculas desorvidas do gelo. Usando a definição da concentração molecular durante a irradiação $C(F) = N(F)/(N_0 - N_0(F))$ a conservação de massa se reduz para

$$C + \sum n_k C_k = 1 \quad \text{AIII. 2}$$

Ao substituir cada solução de C e C_k pelas soluções obtidas ao desconsiderar processos secundários de destruição dos novos compostos, chega-se na equação

$$\sigma_d = \sum n_k \sigma_{fk} \quad \text{AIII. 3}$$

Definindo a probabilidade de formação de um composto C_nH_m depois de que o CH₄ foi destruído, temos:

$$P_k = n_k \frac{\sigma_{fk}}{\sigma_d} \quad \text{AIII. 4}$$

AIII.2

Estimativa da quantidade de hidrogênio retido no gelo após a irradiação

O hidrogênio que abandonou o gelo, é quantificar o H a partir dos C_nH_m produzidos. O número de hidrogênios antes da irradiação no gelo CH₄ ($4N_0$) deve ser igual ao número de hidrogênios durante a irradiação para cada: CH₄ restante ($4N$), C_nH_m produzido (mN_k), quantidade de hidrogênios desorvidos pelo íon das camadas externas ($4N_Y$) e o hidrogênio que permanece no gelo após a passagem do íon ($N(H)$). Isto, na forma de equação:

$$4N_0(CH_4) = 4N(CH_4) + \sum_k mN_k(C_nH_m) + 4N_Y + N(H) \quad \text{AIII.5}$$

Usando a eq. 5.8 obtém-se a relação:

$$N(H) = \sum_k (4n - m)N_k(C_nH_m) \quad \text{AIII.7}$$

Substituindo a solução $N_k(C_nH_m) = (N_0 - N_Y)C_k(C_nH_m)$, que inclui a dessorção, obtém-se

$$N(H_2) = (N_0 - N_Y) \sum_k \frac{(4n - m)}{2} C_k(C_nH_m) \quad \text{AIII.8}$$

Para as primeiras fluências, a aproximação em séries de Taylor é $C_k(C_nH_m) \approx \sigma_{fk}F$, então

$$N(H_2) \approx (N_0 - N_Y) \sum_k \frac{(4n - m)}{2} \sigma_{fk}F \quad \text{AIII.9}$$

Os termos do somatório dão sempre uma constante σ_{fH_2} , que de fato é a seção de choque de formação do H_2

$$\sigma_{fH_2} = \sum_k \frac{(4n - m)}{2} \sigma_{fk} \quad \text{AIII.10}$$

Apêndice IV. Rendimento iônico de dessorção dos íons secundários do CH₄ produzidos por fragmentos de fissão do ²⁵²Cf, obtidos por PDMS.

Íons Positivos				Íons Negativos			
m/q	rendimento	m/q	rendimento	m/q	rendimento	m/q	rendimento
1	2101	67	82	1	560	80	4
2	350	68	33	9	19	81	0
3	51	69	25	12	23	83	0
12	7	70	35	13	76	84	20
13	24	71	21	16	23	85	31
14	60	72	9	17	23	86	24
15	118	73	18	24	135	87	2
16	26	74	56	25	684	89	5
17	414	75	44	26	389	91	7
18	40	76	39	27	8	92	6
19	62	77	92	32	44	93	4
24	3	78	50	36	155	95	4
25	12	79	71	37	66	96	21
26	108	80	41	38	52	97	23
27	755	81	48	39	26	98	13
28	119	82	28	40	9	99	9
29	390	83	7	41	11	100	11
30	64	84	5	42	24	102	8
31	43	85	13	44	10	103	5
32	100	86	25	45	0	104	15
33	137	87	40	47	8	105	3
34	17	88	33	48	127	108	7
35	22	89	65	49	304	109	6
36	3	90	45	50	50	110	14
37	78	91	77	51	15	111	8
38	157	92	31	52	20	112	0
39	765	93	53	53	15	113	11
40	64	94	12	56	7	114	6
41	295	95	22	57	4	115	9
42	95	96	16	58	3	116	5
43	173	97	22	59	15	117	5
44	37	98	18	60	77	118	5
45	55	99	21	61	53	121	22
46	11	100	12	62	60	122	1
47	30	101	17	63	38	123	7
48	40	102	20	64	19	124	8
49	61	103	36	65	20	125	5
50	157	104	9	66	10	126	4
51	279	105	32	67	9	128	8
52	109	106	14	68	9	129	3
53	239	107	19	69	2	133	6
54	56	108	16	71	2	134	6
55	140	109	11	72	118	135	11
56	46	112	9	73	29	136	6
57	41	113	24	74	9	137	5
58	19	114	14	75	4	138	4
59	9	115	36	77	5	140	6
60	22	116	27				
61	54	117	25				
62	91	118	4				
63	188	119	13				
64	66	120	2				
65	136	121	14				
66	55						