

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Projeto e construção de monocromadores de
elétrons para experimentos de captura
eletrônica dissociativa em moléculas de
interesse biológico.**

Mateus Salomão Rodrigues Costa

JUIZ DE FORA
FEVEREIRO, 2021

Projeto e construção de monocromadores de elétrons para experimentos de captura eletrônica dissociativa em moléculas de interesse biológico.

MATEUS SALOMÃO RODRIGUES COSTA

Universidade Federal de Juiz de Fora

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Física

Mestrado em Física

Orientador: Fabio Zappa

JUIZ DE FORA
FEVEREIRO, 2021

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Costa, Mateus Salomão Rodrigues.

Projeto e construção de monocromadores de elétrons para experimentos de captura eletrônica dissociativa em moléculas de interesse biológico. / Mateus Salomão Rodrigues Costa. -- 2021. 115 f. : il.

Orientador: Fabio Zappa

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2021.

1. Física atômica e molecular . 2. Elétrons de baixa energia . 3. Captura eletrônica dissociativa . I. Zappa, Fabio , orient. II. Título.

Mateus Salomão Rodrigues Costa

"Projeto e construção de monocromadores de elétrons para experimentos de captura eletrônica dissociativa em moléculas de interesse biológico."

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Física. Área de concentração: Física

Aprovada em 19 de março de 2021.

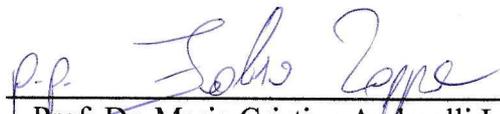
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fabio Zappa - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF



Prof. Dr. Filipe Ribeiro Ferreira da Silva
Universidade NOVA de Lisboa



Prof. Dr. Maria Cristina Andreolli Lopes
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

Agradecimentos

A Deus e a espiritualidade amiga por amparar, orientar e dar todo suporte para as batalhas da vida, oportunizando grandes experiências de crescimento, aprendizado e melhoria.

Ao meu orientador Fábio Zappa, por toda ajuda desde o início da minha formação, por me mostrar as alternativas do mundo acadêmico e principalmente por ter confiado em mim e me oportunizado o convívio com sua família e amigos na Áustria, um grande marco na minha biografia.

Aos meus pais, por me apoiarem, se doarem de corpo e alma em me ajudar a ser um homem digno e correto.

A minha vó Isabel, por ser meu esteio, meu farol moral e maior exemplo de brio e fidelidade ao Cristo que pude compartilhar da companhia.

Aos meus irmãos pela amizade, irmandade, companheirismo e parceria, deixando a vida sempre mais leve.

A Deusymara, que com todo seu carinho, apoio e amizade, me enche de energias boas e motivação para ser feliz e sempre melhor por nós.

Aos meus avós, que foram e são grandes exemplos de dignidade, trabalho e correção, de forma a me ajudar a encontrar o meu caminho.

A Mariana Maria, por ser uma grande amiga que me fez rir, refletir, crescer e principalmente ser um pouco melhor, além de ter me ajudado tanto no processo de construção deste trabalho.

As meus familiares mais próximos, que estão sempre perto para compartilhar ótimos momentos e orientar.

Aos meus bons amigos, que contribuíram tanto com ideias, conselhos, ótimos momentos regados de alegria e trabalho. Aqueles que são sabem que são.

A todos do laboratório LCAM, Universidade NOVA de Lisboa, por me receber tão bem e me ajudarem tanto em tão pouco tempo. Em especial ao Dr. Filipe Ferreira da Silva por ter me oportunizado este convívio.

Aos colegas da Universidade de Innsbruck, por me receberem de braços abertos e por terem me oportunizado grades momentos de aprendizagem e companheirismo. Em especial ao Dr. Paul Scheier e ao Dr. Stephan Denifl por abrirem seus laboratórios e me darem grande liberdade.

Ao departamento de física da UFJF por ter me disponibilizado tanto infra-estrutura

como toda formação acadêmica.

A UFJF, CNPq, CAPES e FAPEMIG, pelas ações de fomento a ciência.

Resumo

Quando estudamos elétrons de baixa energia (LEE) e a interação com moléculas uma série de diferentes tipos de aplicações surgem, desde o desenvolvimento de equipamentos para indústria de plasma, ao desenvolvimento de novos fármacos radioterápicos, a estudos de moléculas orgânicas com interesses biomédicos e exobiológicos.

Para que possamos estudar estes diferentes processos uma série de equipamentos são essenciais, pois nos permitirão simular fenômenos muitas vezes naturais em ambientes totalmente controlados. Alguns equipamentos que podem ser destacados são os monocromadores de partículas (TEM e HEM) e os espectrômetros de massa (reflectron e quadrupolo).

Com este trabalho tivemos o intuito de compreender todo o processo de investigação desde a escolha do design de alguns aparatos, modelagem e simulação, construção, operação e análise dos dados. Para isso foram estudadas duas configurações de equipamentos, o TEM-ToF (na Universidade NOVA de Lisboa) e o Wippi (na Universidade de Innsbruck) dando maior atenção aos monocromadores ali utilizados, pois o intuito foi absorver todos os processos destacados anteriormente, obter os melhores resultados, medidas e análises e com isso concluir a construção da linha de colisões atômicas no laboratório CACIS na UFJF.

Palavras-chave: Elétrons de baixa energia, Simion, monocromador, espectrômetro de massa.

Abstract

When we study low energy electrons (LEE) and the interaction with molecules, a series of different types of applications arise, from the development of equipment for the plasma industry, to the development of new radiotherapeutic drugs, to studies of organic molecules with biomedical and exobiological interests. .

In order for us to study these different processes, a series of equipment is essential, as they will allow us to simulate phenomena that are often natural in fully controlled environments. Some equipment that can be highlighted are particle monochromators (TEM and HEM) and mass spectrometers (reflectron and quadrupole).

With this work we aimed to understand the entire investigation process from the choice of design of some devices, modeling and simulation, construction, operation and data analysis. For this, two equipment configurations were studied, the TEM-ToF (at Universidade NOVA de Lisboa) and Wippi (at the University of Innsbruck), giving greater attention to the monochromators used there, since the aim was to absorb all the processes highlighted previously, obtain the better results, measurements and analyzes and with that to complete the construction of the atomic collision line in the CACIS laboratory at UFJF.

Keywords: Low energy electrons, Simion, monochromator, mass spectrometry

*"Só o Amor educa, só a ternura faz as
almas crescerem no bem"*

-Herculano Pires

*"Feliz aquele que transfere o que sabe e
aprende o que ensina"*

-Cora Coralina

Conteúdo

Lista de Figuras	7
Lista de Tabelas	11
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
2 Bases teóricas	1
2.1 Espalhamento de Elétrons	1
2.2 Espalhamento inelástico	4
2.3 Ressonância	4
2.4 Captura eletrônica	6
2.4.1 Captura eletrônica dissociativa	7
3 Conhecimento básico para o desenvolvimento e estudos de colisões atômicas	10
3.1 Sistema de Vácuo	10
3.1.1 Fontes de elétrons	18
3.2 Lentes Eletrostáticas	22
3.3 Monocromadores	27
3.3.1 Monocromador Trocoidal de Elétrons (TEM)	27
3.3.2 Monocromador Hemisférico de Elétrons (HEM)	36
3.4 Espectrômetros de Massa	39
3.4.1 TOF - Reflectron	39
3.4.2 Quadrupolo	41
3.5 Detector de partículas	44
3.5.1 Copo de Faraday	44
3.5.2 Multiplicador de Elétrons Channeltron	45
3.6 Softwares de Modelagem e Simulação	47
3.6.1 Simion	47
3.6.2 SolidWorks	47
4 TEM-ToF e seus resultados	49
4.1 Visão geral da máquina	49
4.1.1 TEM-Design, modelagem e fabricação	49
4.2 Campo Magnético	57
4.2.1 Simulação e Ajustes do Campo Magnético	57
4.3 Sistemas Elétricos e de Aquisição	58
4.4 Simulações do TEM	62
4.4.1 Potenciais para ajuste de resolução do feixe de elétrons	63
4.5 Calibração feixe de elétrons do TEM	64
5 Wippi e seus resultados	68
5.1 Visão Geral da Máquina (Wippi)	68
5.1.1 Sistema de Vácuo Wippi	69

5.1.2	Introdução da Amostra Sólida	70
5.2	Monocromador Hemisférico de Elétrons (HEM)	70
5.2.1	Design e Modelagem do HEM	71
5.2.2	Campo Magnético de Compensação	76
5.2.3	Operando o HEM	77
5.2.4	Manutenção e Limpeza	79
5.3	Eletrônica de Detecção e Aquisição de Dados	80
5.4	Análise de uma amostra	81
5.4.1	Alvos Utilizados	81
5.4.2	Análise dos Resultados e Discussões	82
6	Conclusão	91

Lista de Figuras

1.1	A lesão direta do DNA ocasiona a quebra de suas ligações estruturais. Na lesão indireta, há deslocamento de elétron e^- da molécula de água H_2O , que se torna um íon água positivo $(H_2O)^+$. O elétron reagirá com outra molécula de água formando $(H_2O)^-$, que se dissocia em íon hidroxila $(OH)^-$ e radical livre hidrogênio $(H\bullet)$. O íon água positivo $(H_2O)^+$ se dissocia em íon hidrogênio positivo H^+ e radical livre hidroxila $(OH\bullet)$. Os íons e radicais livres são altamente reativos com as estruturas celulares.[3]	2
2.1	Figura esquemática do espalhamento de um elétron devido a um campo $V(r)$	1
2.2	Desenho esquemático dos possíveis tipos de excitação. [12]	2
2.3	Esquema para os tipos de ressonância com base no mecanismo de captura e com respeito a energia do estado pai[16]	5
2.4	Diagrama de energia potencial da formação de ressonância de canal aberto de carço e ressonância de canal fechado Feshbach para mesma molécula em que AB é o fragmento com maior EA. (Adaptado de [16])	6
2.5	Diagrama de energia potencial para energia total de uma molécula ABCD e duas curvas ressonantes acessíveis por uma transição vertical de estado fundamental da molécula neutra. Sendo EA (eletroafinidade), VDE (energia vertical de libertação), VAE (energia vertical de captura), LUMO (Orbital molecular desocupado mais baixo) e HOMO (Orbital molecular ocupado mais alto). [17]	7
2.6	Diagrama de energia potencial para um processo de dissociação quase-diatômica por meio de uma captura eletrônica(DEA). A curva vermelha é a curva potencial da molécula pai neutra. A curva verde é a curva potencial para o processo de DEA. A curva preta é a curva potencial de fixação não dissociativa de elétrons. As linhas de energia nas curvas vermelha e preta são os níveis de energia vibracional de excitações. A área marcada em cinza (região de Franck-Condon) denota as transições permitidas. O limiar termoquímico ($E_{th}(B^-)$) é dado pela diferença entre a eletroafinidade ($(EA(B))$) e a energia dissociativa de ligações para AB ($BDE(AB)$). [14]	8
3.1	Configuração genérica de um sistema de vácuo [51].	12
3.2	Imagem esquemática do regime de pressão para cada bomba de vácuo (adaptada de [51].	12
3.3	Esquema do funcionamento de uma bomba do tipo palheta rotativa. (a) Entrada do gás (b) Região de compressão (c) Válvula de escoamento do gás (adaptada de [52]).	13
3.4	Esquema de funcionamento de uma bomba de vácuo de diafragma. Adaptado de [51].	14
3.5	Esquema de operação de um sistema de dois estágios de bombeamento. Adaptado de [59].	14
3.6	Desenho esquemático da bomba difusora e turbomolecular (a) Esquema de funcionamento da bomba difusora [54] (b) Esquema de funcionamento bomba turbomolecular.	16

3.7	Medidor de pressão do tipo Pirani com ponte de Wheatstone. Adaptado de [60]	17
3.8	Medidor de pressão do tipo UHV-24 Nude Bayard-Alpert (a) Imagem esquemática (b) Fotografia. Extraído de [51] e [61]).	17
3.9	Ilustrações de diferentes tipos de filamentos (adaptada de [41]	18
3.10	Ilustração esquemática da Emissão Termiônica, Fotoemissão e Emissão de efeito de campo e os níveis energéticos. Sendo a curva em preto a barreira de potencial sem aplicação de um campo e, a curva em vermelho com aplicação de campo.	19
3.11	Desenho esquemático de uma fonte termiônica de elétrons [42].	20
3.12	Comparação entre os gráficos de distribuição de Energia Total e Normal para Emissão de campo e Emissão Termiônica [33].	22
3.13	Comparativo entre interseção de meios em lentes óticas e eletrostáticas. Energia do feixe de elétrons de 10eV. Simulações feitas no Software Simion.	23
3.14	Refração do feixe de partículas carregadas na interseção entre potenciais [39].	23
3.15	(a) Potencial elétrico entre os dois cilindros com $V_1 = 0V$ e $V_2 = 110V$ (b) Degrau de potencial e curvas de potencial elétrico planejadas.	25
3.16	Mudança da posição da imagem formada na lente de dois componentes.	25
3.17	Figura do sistema Einzel com variação de potenciais de forma a demonstrar mudança do foco do feixe de íons. Energia dos íons utilizada foi de 50eV e o ângulo de emissão foi igual a 2 graus.	26
3.18	Esquema monocromador trocoidal desenvolvido por Stamatovic e Schulz [37].	28
3.19	Imagem esquemática da região de dispersão [37].	28
3.20	Imagem representando curva parametrizada trocoidal.	30
3.21	Imagem esquemática par de bobinas paralelas ao plano XY, com N espiras cada, separadas por uma distância D e de raio R.	32
3.22	Desenho esquemático dos dois hemisférios da região de dispersão. Os hemisférios possuem raio r_1 e raio r_2 , ambos centrados em 0 e com potenciais V_1 e V_2 aplicados. O parâmetro r_0 é a distância média entre os dois hemisférios à origem e, d é a abertura de entrada.	36
3.23	Geometria modificada para evitar os efeitos do campo espúrio.	38
3.24	Trajetória dos elétrons (r, θ) pela região hemisférica com ângulo de entrada α ($-2\tilde{r} < \alpha < 2\tilde{r}$) e $\theta_d = \pi - 2\theta'$. (a) Campo ideal (b) Campo real para hemisfério com $\theta' = 0\text{graus}$ (c) Campo real para hemisfério com $\theta' = 0\tilde{r}$ e o efeito do campo espúrio (d) Campo real com a correção no ângulo de entrada.[66]	38
3.25	Ângulo θ' versus a distância inter-hemisféricos $\Delta G/r_0$. [66]	39
3.26	Desenho esquemático de um espectrometro de massa do tipo Refletron-ToF. SF é a região de foco da fonte de íons. [50]	40
3.27	Espectrômetro de massa quadrupolo (a) Configuração com cilindros (b) Configuração com hiperbolóides [73]	41
3.28	Diagrama de estabilidade da trajetória para um quadrupolo linear. (a) Diagrama completo (b) Zoom na região I mostrando a dependência da resolução e seleção das massas para com os parâmetros a e q. (c) Varredura de massa por um quadrupolo, com a razão U/V constante [73].	43
3.29	Figura copo de Faraday e esquema básico de montagem	45
3.30	Esquema do multiplicador de elétrons contínuo (a) Multiplicador de elétrons com canal linear (b) Multiplicador de elétrons com canal curvado.	46
3.31	Fotografia de um channeltron [73].	46

4.1	Monocromador Trocoidal construído na Universidade da Islândia. (M1) Resistores Filamento (M2-M4) Lentes colimadoras e de focalização (M5-M6) região de dispersão (M7-M8 e C1) lentes de saída (C2) Eletrodo de extração (C4-C5) região de coleta do elétrons (C6) Copo de Faraday (C3 e F1-F3) ótica de extração dos íons [47].	50
4.2	Imagem SolidWorks filamento.	50
4.3	Imagem da montagem do conjunto filamento retirada do modelo via SolidWorks 2019. (a) Montagem (b) Vista explodida.	51
4.4	Imagem dos conjunto das lentes da região de monocromatização do feixe. (a) Montagem (b) Vista explodida da montagem.	52
4.5	Imagem a esquerda e retirada do modelo SolidWorks 2019 das três placas lado a lado.	52
4.6	Imagem retirados o modelo via SolidWorks.(a) Modelo esquemático com os nomes das placas (b) Vista isométrica dos blocos	53
4.7	Imagem dos blocos retirados o modelo via SolidWorks.(a) Modelo esquemático das duas lentes finais do conjunto M (b) Vista isométrica das lentes, incluindo a lente C1.	53
4.8	Diagrama do arranjo do eletrodos do conjunto de lentes C. O diâmetro dos furos estão indicados na figura, juntamente com o diâmetro do chanfro em cada abertura.	54
4.9	(a) Montagem da montagem da seção (b) vista explodida da montagem	55
4.10	Diagrama do arranjo do eletrodos de extração.	55
4.11	Imagem das peças que compõem o sistema de extração.	56
4.12	As fotografias foram tiradas no laboratório LCAM, parceiro no trabalho, na ocasião da visita a Universidade NOVA de Lisboa.	56
4.13	Linhas de campo geradas pelas bobinas de Helmholtz por meio do software Simion. (a) Linhas de campo no plano ZY (b) Linhas de campo no volume da bobina.	57
4.14	Gráfico da proporção entre campo magnético e corrente aplicada foi obtida com os parâmetros de $R=382,5\text{mm}$ e $N=240$ espiras.	58
4.15	Gráfico da variação do campo em relação a origem (ponto médio entre as bobinas) (a) Gráfico obtido dos resultados do Simion (b) Gráfico obtido da aproximação de MacLaurin.	58
4.16	Divisor de tensão de resistores.	59
4.17	Esquema elétrico dos módulos da seção de lentes M. PB (Pinos banana), Amp-Op (Amplificador operacional), FC (Fonte de corrente).	60
4.18	Esquema elétrico dos módulos da seção de lentes C. PB (Pinos banana), SP (Switch mudança de polaridade).	61
4.19	Bloco esquemático do sistema elétrico do equipamento no LCAM.(Adaptado [49])	61
4.20	Esquema elétrico dos módulos da seção de lentes F. SP (Switch mudança de polaridade).	62
4.21	Imagem gerada pelo software Simion 8.0 no modelo do TEM (a) Malha de potencial elétrico gerada pelos eletrodos (b)Malha do gradiente do potencial elétrico gerada pelos eletrodos.	63
4.22	Figura do comportamento do feixe de 0eV com 45 gauss de campo magnético e resolução de 117meV . Imagem retirada da simulação via Simion.	64
4.23	Histograma da resolução do feixe de elétrons dos dados obtidos via simulação.	64

4.24	Gráficos do sinal obtido no copo de Faraday. (a) Ajuste sigmoidal de boltzmann (b) Derivação do gráfico (a) e (c) Inversão de sinal da derivada. . . .	65
4.25	Gráfico do plot sigmoidal de Boltzmann e a gassiana obtida da derivada dI/dV	67
5.1	Imagem esquemática da montagem do Wippi e seus principais componentes. Adaptada de [55].	68
5.2	Fotografia do forno montado na flange de fixação e seus subcomponentes. . .	70
5.3	Monocromador hemisférico de elétrons (HEM). (a) Modelagem 3D feita no SolidWorks (b) Fotografia do HEM.	71
5.4	Imagem indicando cada parte do HEM.	72
5.5	Montagem do bloco Filamento e seus subcomponentes. (a) Imagem explodida da seção e montagem (b) Bloco do filamento (Modelagem e medidas).	72
5.6	Montagem das lentes do sistema P. (a) Montagem da seção e visão explodida das lentes (b) Imagem esquemática das lentes. Ao lado das lentes estão identificados o diâmetro dos furos e a nomenclatura usada para cada lente.	73
5.7	Montagem da região H. (a) Montagem Solidworks (b) Vista explodida (c) Fotografia do conjunto montado (d) Imagem com sua respectiva nomenclatura.	74
5.8	Montagem da região S. (a) Vista exploda do conjunto de lentes (b) Imagem esquemática das lentes. Ao lado das lentes estão identificados o diâmetro dos furos e a nomenclatura usada para cada lente.	75
5.9	Montagem da região I. (a) Vista explodida e montagem (b) Imagem esquemática das lentes. Ao lado das lentes estão indicados a nomenclatura utilizada e o diâmetro dos furos de cada lente.	76
5.10	Conjunto de bobinas cúbicas [67].	77
5.11	Espectro de calibragem com Cl^- feito no Wippi com $2,4 \times 10^{-7}$ mbar, FWHM de 110meV.	78
5.12	Fotografia das peças dispostas antes de serem limpas.	79
5.13	Diagrama do circuito elétrico das lentes do HEM [57].	80
5.14	Síntese do Uracil-5-yl-sulfamato	82
5.15	Figura esquemática do Uracil-5-yl-sulfamato gerada no software ChamSketch.	82
5.16	Curva de eficiência de geração de íons em função da energia eletrônica para os fragmentos $NH_2SO_3^-$ e $NHSO_3^-$	85
5.17	Curva de eficiência de geração de íons em função da energia eletrônica para os fragmentos m/z 127, 126 e 80.	86
5.18	Curva de eficiência de geração de íons em função da energia eletrônica para os fragmentos m/z 99, 86 e 42.	88
5.19	Curva de eficiência e formação dos ânions em função da energia dos elétrons para os fragmentos de m/z 48, 62 e 62.	90
5.20	Curva de eficiência e formação dos ânions em função da energia dos elétrons para os fragmentos de m/z 48, 62 e 62.	90

Lista de Tabelas

3.1	Tabela dos diferentes níveis de vácuo e suas denominações. Adaptada de [51].	10
3.2	Relação entre valores para o parâmetro de Knudsen e regime de escoamento [51].	11
3.3	Função trabalho para diferentes materiais [27].	19
3.4	Propriedades das diferentes fontes de elétrons. Adaptada de [41].	20
4.1	Tabela com os potenciais aplicados a cada lente, corrente aplicada ao filamento e o campo magnético utilizado para o feixe a 0eV.	66
5.1	Informações condensadas da posição de ressonância, limite experimental e limite termodinâmica calculado para os ânions encontrados.	83

1 Introdução

1.1 Motivação

A interação de elétrons de baixa energia com átomos e moléculas desperta interesse há décadas e uma das áreas que mais se empenhou, no início, em compreendê-la e aprofundar seus estudos neste campo foi a indústria de plasma. Tecnologias baseadas no plasma possuem um impacto bilionário na indústria, por produzir uma porção considerável de produtos relacionados a telecomunicação, transporte e outras mais. [1] Além de todo impacto no cenário aeroespacial, na produção de papel, filmes finos e microeletrônica de larga escala, mais de 70% da luz no planeta advém de processos associados ao plasma. Além disso há uma larga aplicação em biomedicina.

Já na astrobiologia e astrofísica a grande pergunta é: qual é a origem e como se formam as moléculas orgânicas de interesse exobiológico no meio interestelar (MI)? Daí a necessidade de compreender como se formam estas moléculas em nuvens densas e regiões mais profundas do MI. As moléculas de maior interesse são os isômeros de $C_2H_4O_2$, pois o glicolaldeído (um dos isômeros) é um açúcar simples e base para açúcares mais complexos como a ribose.[2]

O processo de interação de radiação (desde UV a raios gama) com moléculas orgânicas diariamente gera impactos benéficos e maléficos a vida, podendo gerar mutações ou até a morte das células (podendo salvar vidas ou causar doenças graves). O desenvolvimento e pesquisa a cerca dos efeitos da radiação sobre sistemas biológicos constitui uma área bastante consolidada e possui uma característica bastante técnica e interdisciplinar. Do ponto de vista da ciência básica, esta área recebeu uma injeção de animo nos últimos 20 anos, em particular com o objetivo de compreender melhor os danos causados pela radiação, partindo de fenômenos físicos e químicos, chegando até a biologia molecular.

As alterações no DNA provocadas pela radiação são classificadas em direta ou indireta. A ação direta da radiação ocorre quando existe a transferência de energia para a partícula, fazendo com que ocorra a excitação de elétrons e a ionização partes constituintes

do DNA. Por conta da energia depositada acaba havendo a produção de íons, radicais e elétrons secundários (ES) que poderão interagir com o DNA. A interação indireta ocorre quando há ionização da água, por radiólise, formando radicais livres bastante reativos $\text{OH}\cdot$ e $\text{H}\cdot$ (Vide reação abaixo) que interagiram com o DNA. [5][4]

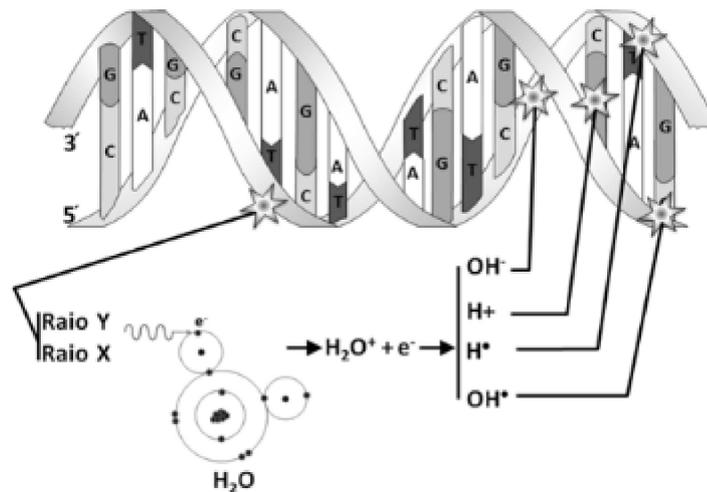
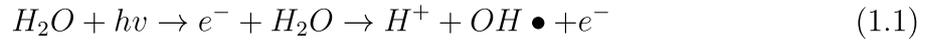


Figura 1.1: A lesão direta do DNA ocasiona a quebra de suas ligações estruturais. Na lesão indireta, há deslocamento de elétron e^- da molécula de água H_2O , que se torna um íon água positivo $(\text{H}_2\text{O})^+$. O elétron reagirá com outra molécula de água formando $(\text{H}_2\text{O})^-$, que se dissocia em íon hidroxila $(\text{OH})^-$ e radical livre hidrogênio $(\text{H}\cdot)$. O íon água positivo $(\text{H}_2\text{O})^+$ se dissocia em íon hidrogênio positivo H^+ e radical livre hidroxila $(\text{OH}\cdot)$. Os íons e radicais livres são altamente reativos com as estruturas celulares.[3]

Um grande impulso dado no campo dos danos causados a sistemas biológicos, devido a interação com radiação, remonta ao início dos anos 2000 com trabalho desenvolvido na universidade de Sherbrooke (Canadá), que observou-se as quebras simples e duplas de cadeias do DNA por impactos de feixes de elétrons com energias abaixo do limiar de ionização (valores inferiores a 15eV) [6]. Este resultado teve um expressivo impacto, pois anteriormente se esperava que maior parte dos danos causados ao DNA ocorressem devido a interação direta com radiação ionizante, todavia viu-se que o processo dissociativos devido a elétrons de baixa energia (Low energy electrons - LEE) também teriam relevância, isso porque é exatamente esta faixa de energia que os elétrons secundários são emitidos no caminho das radiações de alta energia [7] [8], podendo acarretar danos antes não conhecidos e também abrir oportunidades de se aprimorar processos de tratamentos com

a inserção e desenvolvimento de novos radiosensibilizantes.

Câncer é a segunda causa de morte no mundo com mais de 9 milhões de mortes em 2018 dentre os 18 milhões de casos registrados, isto segundo a agencia internacional para Pesquisa do câncer (IARC, sigla em inglês). Além disso a projeção é que tenhamos mais de 20 milhões até 2030 [9]. No Brasil este cenário não é diferente e espera-se que nos próximos 20 anos aumente o número de casos em 78% e um aumento de 98% no número de óbitos. Quando falamos em tratamento, uma das principais técnicas utilizadas é a radioterapia.

Associado ao tratamento de radioterapia (exposição à radiação ionizante), a utilização de radiosensibilizadores é de grande importância para o aumento da eficiência do procedimento. Os radiosensibilizadores são agentes químicos que aumentam a sensibilidade das células hipóxia (celular com níveis de oxigenação próximo a 1,5%, muito abaixo da média de 7%[10]) à radiação e desta forma aumentando a eficácia nos tratamentos do câncer.

Um conjunto de dados sobre diferentes radiosensibilizadores nucleobases /nucleotídeos sugere que um eficaz químico seria aquele que se decompõe devido ao aprisionamento de elétrons [11]. Essas observações motivam diversos grupos a estudarem o impacto de elétrons com bases nitrogenadas e a formação de íons negativos através da captura eletrônica dissociativa (Dissociative Electron Attachment-DEA).

Portanto para que possamos estudar, do ponto de vista experimental, a interação de diferentes tipos de moléculas com elétrons de baixa energia, uma serie de processos são necessários. Desde uma avaliação e simulação de casos, à elaboração de um equipamento que nos fornecerá os recursos necessários para estes estudos.

Desta forma o intuito principal da seguinte dissertação foi avalia (desde o processo de simulação e modelagem até a operação e coletada de resultados) duas configurações de equipamentos que tem esta aplicação.

A seguinte dissertação foi dividida em 6 capítulos. Este primeiro trouxe um panorama motivacional para os estudos que serão apresentados nos capítulos a frente. O segundo capítulo abordaremos conceitos teóricos que justificam os tipos de equipamentos desenvolvidos e apresentam os caminhos para os processos físico. Já no terceiro capítulo

foi explicado, de forma geral, o funcionamento de cada subsistema dos equipamentos utilizados. Nos capítulos 4 e 5 foram apresentadas as especificações de cada máquina, com as modelagens, simulações e os dados, todos feitos e obtidos por mim. Por fim, no capítulo 6 é feita uma breve conclusão.

2 Bases teóricas

2.1 Espalhamento de Elétrons

No início do século passado Phillip Lenard (físico alemão - premio Nobel do ano de 1905) percebeu que elétrons são emitidos ao irradiar raios ultra violeta sobre uma superfície metálica e além disso percebeu que para ionizar certos gases era necessário uma quantidade mínima de energia. James Franck e Gustav Hertz, por meio de alguns experimentos, notaram que o elétron perde sempre uma parcela de energia cinética quando interage com outros elétrons. A absorção de energia, pelo átomo, é sempre quantizado.

Quando tratamos de colisões do tipo elétron-átomo ou elétron-molécula alguns tipos de processos podem ocorrer. Nosso maior interesse, nesta dissertação, é tratar das interações, a baixa energia ($<20\text{eV}$), de elétrons com moléculas, por conta disso efeitos relativísticos não serão levados em conta.

Como um primeiro nível de avaliação vamos tratar de um espalhamento do tipo clássico, em que duas partículas interagem entre si sendo espalhadas e sua trajetória pode ser prevista caso conheçamos o tipo de espalhamento e a região de interação

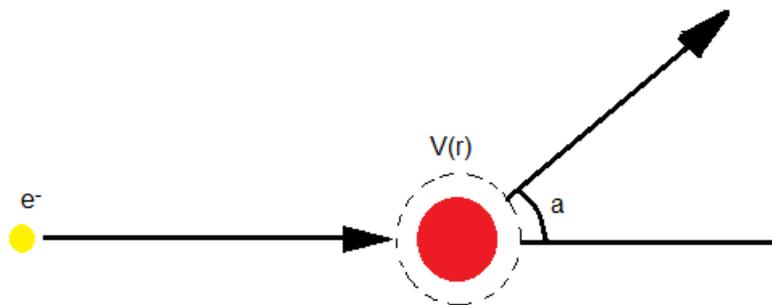


Figura 2.1: Figura esquemática do espalhamento de um elétron devido a um campo $V(r)$

Supondo que duas partículas se aproximem uma da outra gerando uma deflexão até o momento que elas se afastarão da região de interação. Considerando agora que o momento e energia se conservam, isto é:

$$p_1 + p_2 = (p_1)' + (p_2)' \quad (2.1)$$

$$p_1^2/(2m) + p_2^2/(2m) = p_1'^2/(2m) + p_2'^2/(2m) - Q \quad (2.2)$$

sendo m a massa das partículas, p o momento antes do espalhamento, p' o momento depois da espalhamento e Q é a energia cinética que se converte em energia interna.

Podemos identificar três formas de interação: espalhamento elástico ($Q=0$), espalhamento inelástico ($Q,<0$) e espalhamento super-elástico ($Q>0$).

No espalhamento elástico não existe a transferência de energia para os graus de liberdade interno da molécula, não alterando seu estado. Já no espalhamento super elástico ocorre o aumento de energia cinética devido a de-excitação do alvo (isso, claro, para alvos excitados). Para o caso do espalhamento inelástico há transferência de parte da energia do elétron para o alvo, podendo acarretar uma série de fenômenos (excitações, ionizações ou dissociações) e por isso este tipo de espalhamento é a que mais nos interessa.



Sendo $E_1 > E_2$ e AB^* estado excitado da molécula. Quando há a excitação de um alvo molecular existem 3 possíveis casos: vibracional, rotacional e eletrônico.

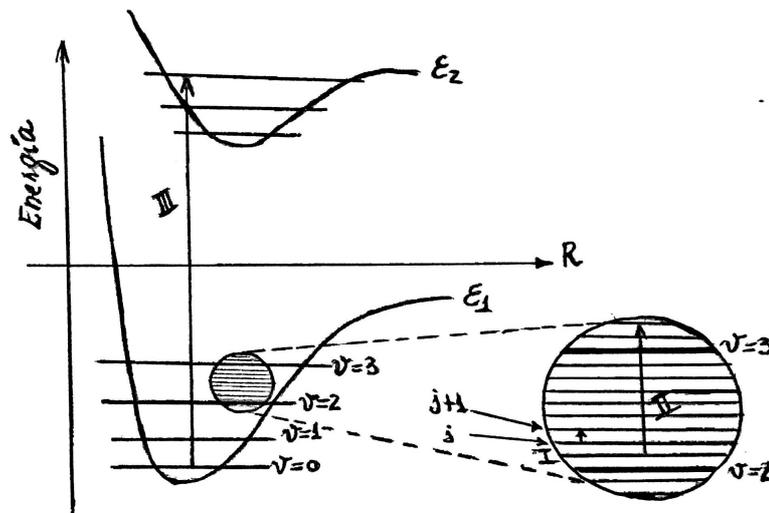


Figura 2.2: Desenho esquemático dos possíveis tipos de excitação. [12]

Na figura acima (2.2) possuímos uma transição puramente rotacional (I), uma mudança rotacional e vibracional (II) e a terceira transição (III) temos uma mudança eletrô-

nica (sendo possível também mudança vibracional e rotacional). [12]

Antes de partimos para falar um pouco mais sobre este tópico uma aproximação interessante de citar é a aproximação de Born-Oppernheiner (Born-Oppenheimer approximation-BOA). Como a massa do núcleo é muito maior que a dos elétrons então faz-se a separação do movimento nuclear com o do movimento eletrônico, isso é, ao invés de resolver as equações de Schrödinger para todas as partículas simultaneamente, resolve-se primeiro a parte eletrônica e depois faz cálculos para o movimento do núcleo.

Definindo a hamiltoniana (H) em termos da energia cinética dos núcleos e elétrons e em termos das interações eletrostáticas, temos que

$$H = K_N + K_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee} \quad (2.4)$$

sendo K_N a energia cinética dos núcleos, K_e a energia cinética dos eletros, V_{Ne} energia potencial entre núcleos e elétrons, V_{NN} energia potencial entre núcleos e V_{ee} é a energia potencial entre os elétrons. Tomando então a função de onda $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, escrito por

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}) \quad (2.5)$$

Sendo $\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ que descreve o movimento dos elétrons (dependendo das coordenadas dos elétrons e núcleo) e $\Psi_N(\mathbf{R})$ é função que descreve o movimento do núcleo.[13] Assim, desta forma, obtemos a energia total molecular como

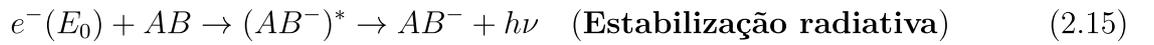
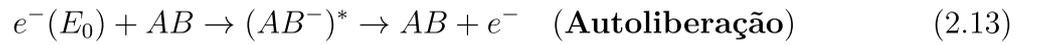
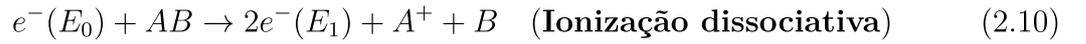
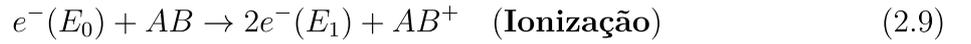
$$E_{total} = E_{eletrônica} + E_{vibracional} + E_{rotacional}. \quad (2.6)$$

Além disso sabemos que a transição vibrônica (mudança simultâneas nos níveis de energia eletrônico e vibracional de uma molécula) mais provável será aquela que não envolve mudanças nas coordenadas dos núcleos, aquele que representa a transição vertical (Princípio de Franck-Condon) (2.2). A separação nuclear no estado fundamental vibracional está entre limites R_1 e R_2 , que é chamado de região de Franck-Condo. Nesta região o sistema pode transitar em qualquer outra curva de energia potencial, sendo a transição vertical. [13]

2.2 Espalhamento inelástico

No caso de espalhamento inelástico (caso mais interessante para nosso trabalho) o elétron transferirá energia para o alvo (não há conservação da energia cinética, já comentado anteriormente) que se transformará em uma excitação molecular (vibracional, eletrônica ou rotacional) e o que pode acabar gerando quebras de ligações.

Os possíveis caminhos de interação estão representados nas equações abaixo, para uma suposta molécula AB,



sendo que $E_0 > E_1$. [14] [15]

Sendo que os caminhos que teremos maior interesse e serão abordados em maior detalhe nas próximas seções são a autoliberação (Autodetachment - AD) e a captura eletrônica dissociativa (Dissociative electron attachment - DEA).

2.3 Ressonância

Quando há o aprisionamento de um elétron temporariamente, por um alvo, há a formação de um íon negativo temporário (Temporary Negative Ion - TNI) e assim a

formação de uma ressonância.

A formação da ressonância pode influenciar o canal de espalhamento elástico, havendo a interferência (superposição) entre estados ou acarretar transferência de energia aos graus de liberdade do alvo, podendo gerar processos inelásticos e reações anteriormente citadas, mas uma ressonância não implica necessariamente em transferências de energia para os canais internos.

Podemos dividi-las em três grupos, sendo elas: de forma, de caroço excitado e a Feshbach.

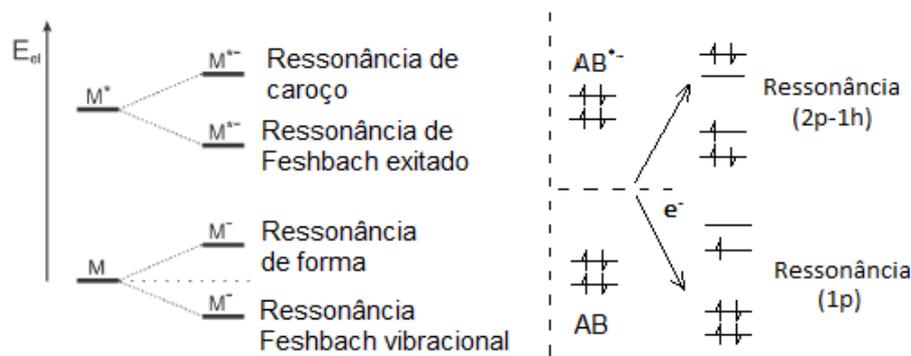


Figura 2.3: Esquema para os tipos de ressonância com base no mecanismo de captura e com respeito a energia do estado pai[16]

Quando há a captura de um elétron em um orbital molecular vazio, é chamado de ressonância de uma partícula (1p) ou ressonância de forma de canal aberto. No entanto, em uma excitação eletrônica acontece que dois elétrons são capturados em um orbital molecular desocupado no estado fundamental, e chamamos de excitação de duas partículas e um buraco (2p-1h) ou excitação de caroço. Se o nível ressonante estiver abaixo do nível neutro então chamamos de canal fechado ou ressonância de Feshbach. [16]

A ressonância de forma de canal aberto acontece com a interação do elétron incidente e a molécula neutra no estado fundamental. Normalmente, neste caso ele decai para autoliberação, preferencialmente para estado parental, mas se for energeticamente possível, eles podem também decair via DEA. [16]

No caso da ressonância de caroço temos que o nível de energia está acima do estado pai. Ela ocorre simultaneamente à de forma, no entanto o elétron pode excitar eletronicamente a molécula e interagir com estado eletronicamente excitado. Da mesma forma ele decai em AD ou DEA.

Já no caso da ressonância de Feshbach o estado parental excitado ou fundamental está em um nível de energia acima ao nível do mesmo. Neste caso ele não pode simplesmente retornar ao estado parental ejetando um elétron, ele pode relaxar ao estado inferior ou a um estado fundamental da molécula e para estes dois processos é necessário a transição de dois elétrons e com isso aumenta consideravelmente o tempo de vida da ressonância.

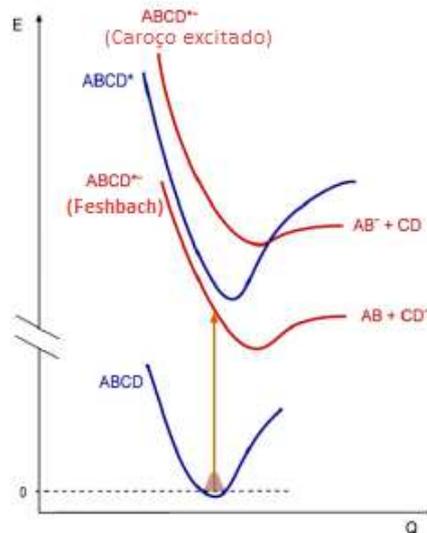


Figura 2.4: Diagrama de energia potencial da formação de ressonância de canal aberto de carço e ressonância de canal fechado Feshbach para mesma molécula em que AB é o fragmento com maior EA. (Adaptado de [16])

2.4 Captura eletrônica

No caso de espalhamento direto a interação elétron-alvo é muito breve, no caso de um espalhamento ressonante o elétron é capturado pela molécula por um tempo consideravelmente maior. No período em que o elétron permaneça associado a molécula ele forma um íon negativo temporário (TNI), isso quer dizer que há uma transição eletrônica de um estado contínuo ($M + e^-$) para um estado discreto (quase ligado) do ânion (M^-).[16]

Como mostrado nas equações anteriores, um TNI isolado pode se estabilizar por três formas: emitindo o elétron extra (autoliberação), emitindo um fóton (estabilização radioativa) e pela a dissociação do íon em dois fragmentos termodinamicamente estáveis, um carregado negativamente e outro neutro.

A eletroafinidade e VDE descreve a energia necessária para ejetar um elétron do

O processo de dissociação por captura de elétrons pode ser muito bem explicado utilizando o diagrama de abaixo.

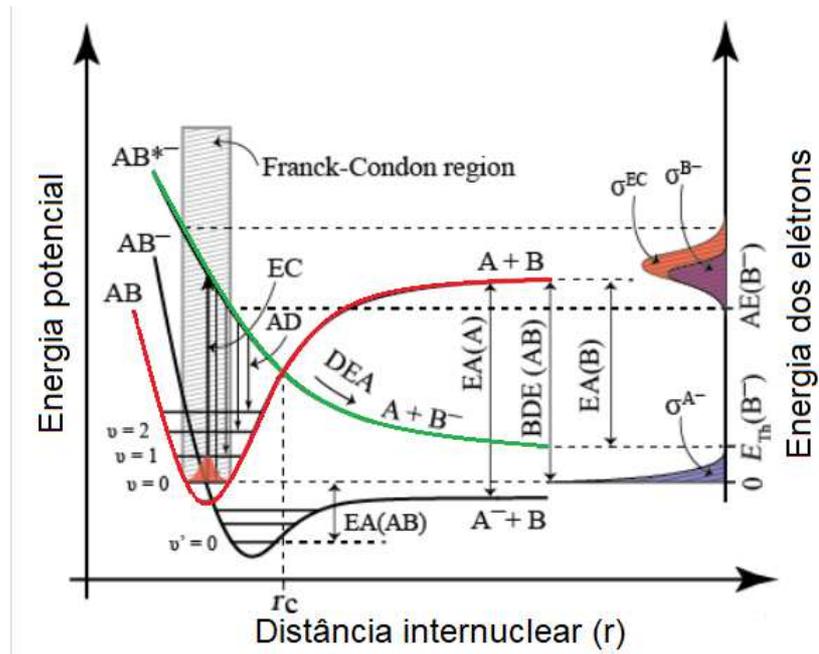


Figura 2.6: Diagrama de energia potencial para um processo de dissociação quase-diatômica por meio de uma captura eletrônica (DEA). A curva vermelha é a curva potencial da molécula pai neutra. A curva verde é a curva potencial para o processo de DEA. A curva preta é a curva potencial de fixação não dissociativa de elétrons. As linhas de energia nas curvas vermelha e preta são os níveis de energia vibracional de excitações. A área marcada em cinza (região de Franck-Condon) denota as transições permitidas. O limiar termoquímico ($E_{th}(B^-)$) é dado pela diferença entre a eletroafinidade ($EA(B)$) e a energia dissociativa de ligações para AB ($BDE(AB)$). [14]

No processo de formação do TNI ocorre uma transição vertical do estado fundamental da molécula neutra a um estado fundamental ou a um estado excitado acessível (como ilustrado na figura 2.6) do ânion. Sendo o TNI (AB^- e AB^{*-}) formado em um estado (vibracional e/ou eletrônico) excitado pela captura do elétron (EC) na região de Franck-Condon. [14]

A captura de um elétron em 0eV pode, portanto, levar diretamente para a formação de um ânion estável B^- ou relaxar ao seu estado fundamental. Para o estado AB^{*-} não há a possibilidade que haja o relaxamento nuclear e a autoliberação além do ponto de cruzamento com estado fundamental (r_c - distancia nuclear) e assim o único processo possível é o DEA[14].

Para que o processo seja termodinamicamente acessível em 0eV, temos que a EA do fragmento aniônico formado deve ser maior que a energia dissociativa de ligação.

Para algumas quebras de ligação podemos descrever DEA como uma dissociação diatômica. No entanto para o caso de moléculas poliatômicas, elas possuem muitos mais graus de liberdade vibracionais e portanto o excesso de energia pode ser distribuído eficientemente aumentando o tempo de vida do TNI. O processo dissociativo pode adicionar maior quantidade de energia aos fragmentos podendo acarretar novas fragmentações em uma escala de tempo metaestável ($>10^{-6}$ s). [17]

Além disso, o processo de DEA não irá prosseguir diretamente, mas mais provavelmente por meio de vários processos indiretos que incluem pré-dissociação ou rearranjo eletrônico e vibracional no íon precursor que pode eventualmente levar dissociação.

A seção eficaz do processo de captura eletrônica dissociativa é definida pelo produto da seção eficaz de captura inicial pela probabilidade de o TNI sobreviver ao relaxamento nuclear para além do ponto r_c .

As curvas de rendimento dos íons representam a probabilidade de transição na região de Franck-Condon, sendo que ao passar pelo ponto r_c não há como ele retornar à curva de potencial original.[14]

3 Conhecimento básico para o desenvolvimento e estudos de colisões atômicas

Como já abordado no capítulo anterior, para que possamos realizar experimentos que possuam a capacidade de atuar a níveis atômicos e moleculares, uma série de equipamentos básicos deverão ser projetados e implementados. No presente capítulo serão apresentados, de forma geral, os subsistemas necessários que comporão um aparato completo para a execução dos experimentos.

3.1 Sistema de Vácuo

Podemos dividir os sistemas de vácuo em alguns grupos seguindo seu intervalo de pressão (tabela 3.1). Quando tratamos de sistema de baixa pressão (pressão atmosférica) é observado um número grande de colisões entre as moléculas e suas vizinhanças e quanto mais se diminui esta pressão menor será a possibilidade que ocorram estas colisões. O nível de vácuo utilizado é definido de acordo com o regime, método e aplicação (gravação a laser de metais faz uso de vácuo a baixa pressão, já para sistemas de litografia UV é utilizado ultra alto vácuo de forma a obter um ambiente livre de qualquer contaminação).

Graus de vácuo	Intervalo de pressão (mbar)
Baixo	$10^3 > P > 3,3 \times 10^1$
Médio	$3,3 \times 10^1 \geq P > 10^{-3}$
Alto (HV)	$10^{-3} \geq P > 10^{-6}$
Muito alto	$10^{-6} \geq P > 10^{-9}$
Ultra alto (UHV)	$10^{-9} \geq P > 10^{-12}$

Tabela 3.1: Tabela dos diferentes níveis de vácuo e suas denominações. Adaptada de [51].

Com relação aos regimes de escoamento podemos definir três níveis: viscoso, intermediário e molecular. No regime viscoso os efeitos de viscosidade estão presentes, isso quer dizer que o número de choques entre moléculas são maiores do que molécula-parede.

Isso quer dizer também que o livre caminho médio (espaço médio percorrido entre duas colisões sucessivas) é pequeno comparado a região bombeada. No caso de escoamentos viscosos em baixa velocidade dizemos que estamos em um regime laminar, já no caso de escoamento em alta velocidade surgem fortes perturbações que acarretam em um regime turbulento. Estes dois subníveis do regime viscoso podem ser definido por alguns parâmetros, dentre eles o número de Reynolds (Re), que é dado por:

$$Re = \rho Dv/\eta \quad (3.1)$$

Em que ρ é a densidade do fluido, D é o dimensão típica do recipiente, v é a velocidade média de escoamento e η e o coeficiente de viscosidade. No caso que para o caso de $Re > 2200$ temos um regime viscoso turbulento e para $Re < 1200$ temos caso de regime viscoso laminar.[51]

No caso do escoamento molecular temos que o livre caminho médio é maior que a câmara de vácuo, desta forma teremos o caso em que prevalece as colisões moléculas-parede e o livre caminho médio é grande o suficiente. Para identificar os diferentes tipos de escoamento podemos definir parâmetro de Knudsen [51], que é dado por

$$N_K = \lambda/D \quad (3.2)$$

sendo λ o livre caminho médio. Deste parâmetro podemos obter os intervalos correspondentes a cada escoamento.

$N_k < 0,01$	Escoamento viscoso
$0,01 < N_k < 1$	Escoamento intermediário
$N_k > 1$	Escoamento molecular

Tabela 3.2: Relação entre valores para o parâmetro de Knudsen e regime de escoamento [51].

Para o estudo de colisões entre elétrons e moléculas faz-se necessário que o livre caminho médio seja grande suficiente para que em toda região de interação ocorram apenas colisões binárias. Devido a esta necessidade, com intuito de atingir regime de fluxo molecular, é necessário que se estabeleça um sistema de alto vácuo.

Um sistema de vácuo é construído a partir da combinação de bombas de vácuo,

válvulas e sistemas de canos e tubulações próprias de forma a obter um ambiente de baixa pressão.

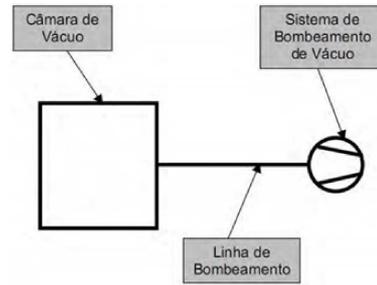


Figura 3.1: Configuração genérica de um sistema de vácuo [51].

Não existe nenhuma bomba de vácuo que seja capaz de bombear o sistema por completo passando por todos os regimes (viscoso, intermediário e molecular). Cada uma atua no intervalo específico de pressão (Figura 3.2).

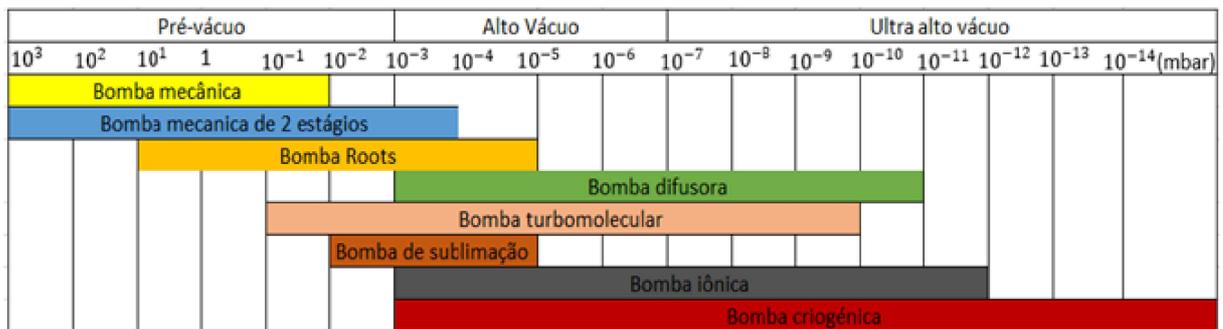


Figura 3.2: Imagem esquemática do regime de pressão para cada bomba de vácuo (adaptada de [51]).

Pré-vácuo:

Para que seja removido o ar da câmara, à pressão atmosférica, normalmente são utilizadas bombas mecânicas (bombas de palhetas rotativas, bombas de pistão ou diafragma) de forma a obter o pré-vácuo. As bombas mecânicas conseguem atingir apenas o nível de alto vácuo. Isso porque a medida que o livre caminho médio vai aumentando o número de colisões entre moléculas vão diminuindo, e como neste sistema o escoamento se dá principalmente devido as colisões a eficiência diminuiu consideravelmente com a diminuição da pressão. No caso de uma bomba mecânica seu regime de escoamento será viscoso.

Estas bombas envolvem três etapas: a captura do volume de gás, compressão e, por último, expulsão do gás. De forma simples o gás é capturado pelo pistão ou pela palheta

passando pelas válvulas e em seguida é comprimido, quando as válvulas se fecham. Na sequência a válvula de saída é aberta e o gás é liberado para região de alta pressão (Figura 3.3).

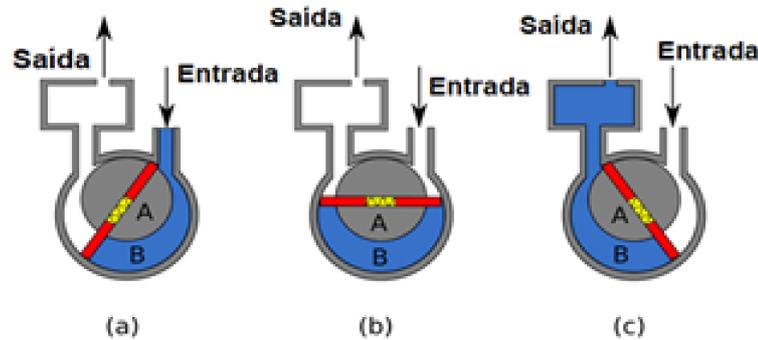


Figura 3.3: Esquema do funcionamento de uma bomba do tipo palheta rotativa. (a) Entrada do gás (b) Região de compressão (c) Válvula de escoamento do gás (adaptada de [52]).

Um dos problemas que existe neste tipo de bomba é que caso seja atingida a pressão de vapor do gás e, conseqüentemente seja alcançado um estado de condensação, o vapor ao misturar-se ao óleo, que é responsável pela vedação do sistema, prejudica consideravelmente o funcionamento da máquina. Além de que isso também causa a corrosão dos sistemas usinados internamente. A solução para este problema é a utilização de um esquema com lastro de gás que prevenirá a condensação no estágio de compressão, pois ele permitirá a entrada de ar (ou um gás seco) diminuindo a taxa de compressão e evitando que seja atingida a pressão de vapor. No entanto, isso acarreta uma perda na performance da bomba, sendo usado apenas no início do bombeamento.

A bomba de diafragma, ilustrada na Figura 3.4, é uma bomba mecânica que utiliza de um pistão conectado a um diafragma dentro de uma câmara pequena (com o mínimo de espaço vazio). O pistão é conectado a um rotor acêntrico de forma a ter um movimento que oscila de um lado a outro e ao descer o gás entra pela válvula à esquerda e depois, ao subir, é liberada pela válvula da direita como apresentado na Figura 3.4.

Ao usar uma bomba deste modelo com apenas um estágio de bombeamento é obtido uma pressão de até 70mbar, então é necessário que seja utilizado um sistema de mais de um estágio de bombeamento. Em um sistema de múltiplos estágios, a saída de uma câmara é conectada a entrada da seguinte e cada estágio de bombeamento possui uma defasagem de

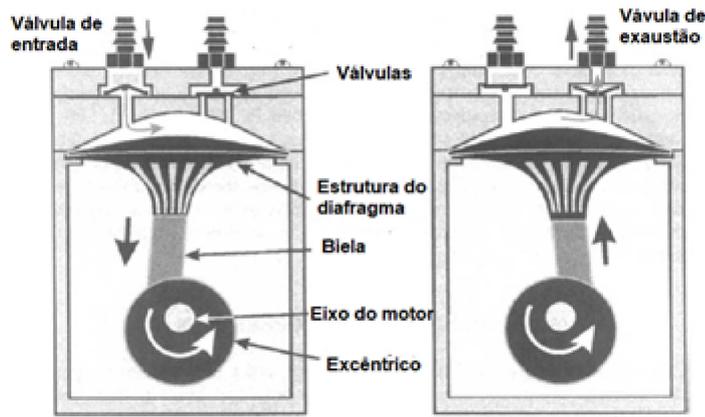


Figura 3.4: Esquema de funcionamento de uma bomba de vácuo de diafragma. Adaptado de [51].

meio ciclo de forma que quando o primeiro estágio está expandindo o diafragma, o estágio seguinte está comprimindo (Figura 3.5) de forma a existir um ritmo entre a entrada principal e a saída final.

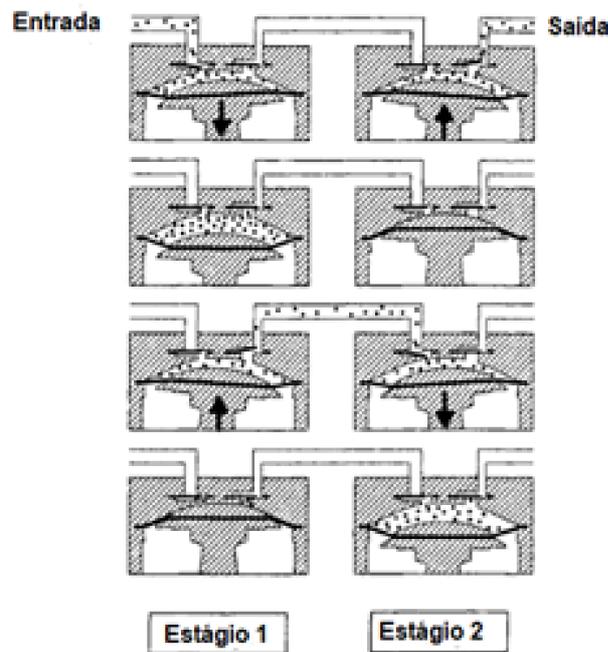


Figura 3.5: Esquema de operação de um sistema de dois estágios de bombeamento. Adaptado de [59].

Alto vácuo:

Para atingir o estágio de menor pressão faz-se necessária a utilização de bombas de vácuo do tipo difusora ou turbomoleculares (como mostrado na figura 3.2), isso porque o regime de escoamento neste estágio passa a ser não mais um regime viscoso, mas um regime molecular (pois agora o livre caminho médio se torna superior a toda região de escoamento

e com isso prevalece o choque do tipo paredes-moléculas). Tanto as bombas difusoras quanto as turbomoleculares utilizam da transferência de momento para a extração dos gases da câmara.

As bombas difusoras utilizam-se de um jato supersônico gerado a partir de vapor de óleo volatilizado da caldeira, que colide com as paredes e as moléculas provenientes da câmara de vácuo. Ao colidir com o jato as moléculas são transferidas para a flange de saída do sistema de pré-vácuo ou escoem, pela parede, juntamente com o óleo condensado. Essa condensação ocorre devido à serpentina refrigerante no exterior da bomba que faz com que o óleo escorra em uma fina camada em direção ao reservatório. [53] Essas bombas têm uma alta velocidade de bombeamento, todavia existem algumas desvantagens que estão relacionadas a fuga do vapor de óleo para fora da bomba (perda do óleo para o ambiente) e para dentro da câmara o que gera uma contaminação de todo sistema. Estes problemas são amenizados com o uso de “armadilhas” (trap baffle e cold trap) que impedem a entrada no interior da câmara (Figura 3.6(a)). Outra questão também é seu elevado tamanho em comparação a bombas que possuem igual resultado.

As bombas turbomoleculares possuem um funcionamento similar ao das bombas difusoras, todavia ao invés de transferir momento com a colisão de um jato supersônico é feita a transferência pela colisão das moléculas com as palhetas rotativas. O sistema possui um conjunto de palhetas (similares a um motor a jato - Figura 3.6(b)) que são giradas a mais de 2000rpm e extraem os gases. Como a bomba difusora ela também necessita de um sistema primário, para manter uma baixa pressão na saída. Uma grande vantagem desta bomba é sua pequena dimensão considerando sua capacidade de bombeamento e as desvantagens estão ligadas ao custo de fabricação.

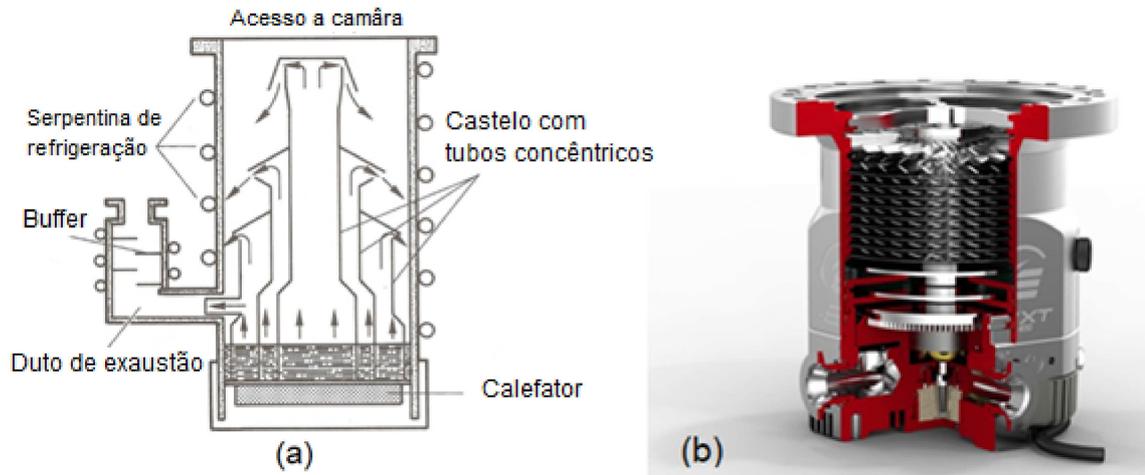


Figura 3.6: Desenho esquemático da bomba difusora e turbomolecular (a) Esquema de funcionamento da bomba difusora [54] (b) Esquema de funcionamento bomba turbomolecular.

Medidores de pressão:

Para que seja mensurada a pressão nos sistemas é necessário um conjunto de medidores de pressão, pois (similarmente às bombas de vácuo) os medidores possuem um intervalo específico de pressão que eles podem averiguar. Existem dois grupos principais de medidores: os que fazem a medida direta (paredes sólidas e paredes líquidas) e, os de medidas indiretas (transferência de momento, transferência de carga e condutividade térmica ou transferência de energia). Para determinar qual medidor será utilizado avalia-se alguns aspectos que são: qual regime de pressão que deseja medir, qual a precisão necessária, qual o design da montagem de todo o conjunto e, se deseja medir pressões parciais ou totais. Dentre os dois principais grupos de medidores os de medição indireta terão mais atenção nesta dissertação. Mais especificamente os medidores que utilizam transferência de carga (cátodo quente, cátodo frio) e os de condução térmica (Pirani).

Os medidores Pirani fazem uso da condutividade térmica dos gases para aferir a pressão do ambiente, isto é, quanto maior for a pressão mais energia térmica será dissipada (por condução) e a relação pressão e temperatura aferirá a pressão no sistema. Dentro da câmara é colocado um tubo com o filamento que será conectado a um circuito elétrico externo (representado na figura 3.7) responsável pela calibragem e aferição da pressão interna da máquina. A curva de calibragem varia com relação a cada gás e normalmente é utilizada a do nitrogênio [51].

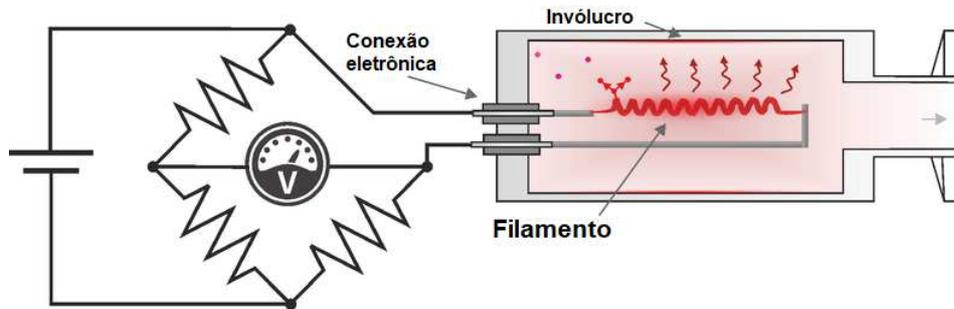


Figura 3.7: Medidor de pressão do tipo Pirani com ponte de Wheatstone. Adaptado de [60].

Já os medidores com cátodos, tanto o quente quanto o frio, utilizam-se da ionização do gás e a detecção dos íons gerados. A medição é realizada através de efeitos magnéticos (no caso do cátodo frio) ou elétricos (no caso do cátodo quente).

A estrutura do cátodo quente possui um par de filamentos (normalmente tungstênio), as grades (onde se aplica potencial elétrico) e um coletor de íons (como pode ser visto na Figura 3.8).

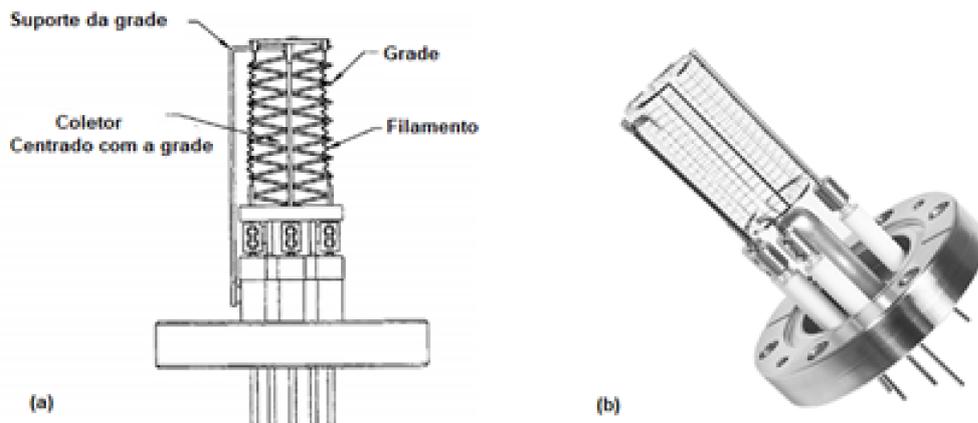


Figura 3.8: Medidor de pressão do tipo UHV-24 Nude Bayard-Alpert (a) Imagem esquemática (b) Fotografia. Extraído de [51] e [61]).

Ao aplicar um potencial às grades (em torno de 150 V) os elétrons que saem do filamento são acelerados e ionizam as moléculas gasosas, o coletor internamente às grades recebe um potencial negativo que coletará os íons. O número de íons positivos formados são proporcionais a densidade de gases. Podemos falar que este tipo de medidor não é em si um medidor de pressão, mas sim um medidor de densidade de partículas, pois sua leitura é proporcional à pressão apenas quando a temperatura é constante. [51]

Por meio de uma relação linear entre a corrente mensurada no coletor e a corrente de emissão no filamento obtém-se a pressão que será dada pelo coeficiente angular a menos

de um fator de sensibilidade (devido a geometria do medidor e a relação tensão da grade e do detector). É importante lembrar que, como a aferição está intrinsecamente ligada à ionização de gases, existe uma curva de calibragem para cada tipo de gás utilizado e além disso este medidor só funciona a pressões abaixo de $10^{-3}mbar$ por conta do filamento [51].

Destes dois grandes grupos (sistemas de pré-vácuo e sistemas de alto e ultra alto vácuo) teremos a estrutura principal para a geração de um ambiente de baixíssima pressão, o que possibilitará os estudos pretendidos da interação de elétrons e moléculas.

3.1.1 Fontes de elétrons

Os elétrons são obtidos quando há a transferência de energia suficiente para que eles ultrapassem barreira de potencial que os liga a superfície. Para que haja esta extração existem quatro diferentes mecanismos: termiônica (filamentos de tungstênio, cristais de CeB_6 ou LaB_6), efeito de campo (ponta de tungstênio), fotoemissão (feixe de laser pulsado) e efeito Schottky. A maior parte dos materiais utilizados para a confecção dos filamentos são de alta condutividade de forma a não haver carregamento durante a emissão dos elétrons.

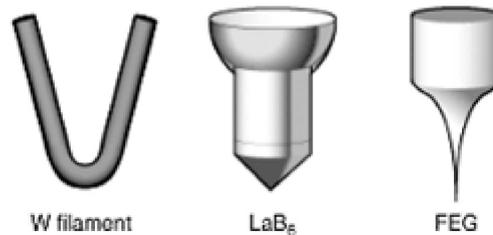


Figura 3.9: Ilustrações de diferentes tipos de filamentos (adaptada de [41])

Com intuito de compreender melhor como se dá a emissão de elétrons por superfícies metálicas é importante entender como estas partículas se dispõem no material. Nos metais existem dois tipos de elétrons (ligados e de condução). Após a formação das redes cristalinas esses elétrons possuem a possibilidade de se deslocar pela superfície de forma quase livre [35].

Os elétrons de condução estão contidos em um poço de potencial de profundidade V_0 e são distribuídos nos níveis de energia sendo o nível mais alto chamado de Nível de

Energia de Fermi (E_f). Para que ocorra a emissão é necessária a energia mínima, chamada de Função Trabalho (Φ) (diferença entre Nível de Energia de Vácuo (E_v) e E_f). Quando estudamos as possíveis formas de emissão um importante fator a ser observado é se existe algum tipo campo aplicado (figura 3.10).

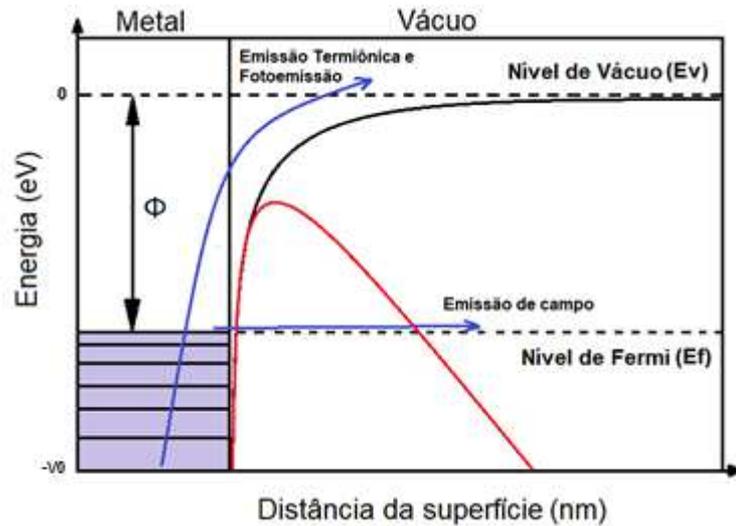


Figura 3.10: Ilustração esquemática da Emissão Termiônica, Fotoemissão e Emissão de efeito de campo e os níveis energéticos. Sendo a curva em preto a barreira de potencial sem aplicação de um campo e, a curva em vermelho com aplicação de campo.

Quando se trata de Emissão Termiônica, como o próprio nome sugere, a emissão ocorre devido ao aquecimento do filamento. Para que os elétrons sejam emitidos da superfície é necessário fornecer uma quantidade de energia mínima, chamada função trabalho (Φ), de forma a chegar ao nível de energia de vácuo. Cada material possui um valor de função trabalho (tabela 5.1).

Elemento	Φ (eV)
Prata	4,64
Tungstênio	4,55
Cobre	5,1
Molibdênio	4,53
Titânio	4,33

Tabela 3.3: Função trabalho para diferentes materiais [27].

Cada filamento possui uma característica diferente e parâmetros básicos que lhes fornecem algumas vantagens e desvantagens (tabela 3.4).

Neste trabalho à Emissão Termiônica é a que terá maior ênfase. Um dos primeiros trabalhos relacionados ao estudo deste fenômeno foi desenvolvido em 1873 pelas obser-

	Termiônicos		Efeito de campo	
	Tungstênio	Cristais	Térmicos	Frios
Diâmetro (nm)	30000	10000	20	5
Temperatura de operação (K)	2800	1900	1800	300
Vácuo necessário (Torr)	10^{-4}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-10}
Distribuição de energia (eV)	2.5	1.5	1.0	0.25
Tempo de vida útil (h)	100	1000	5000	2000
Corrente de emissão/ área (A/cm^2)	3	30	5300	17000

Tabela 3.4: Propriedades das diferentes fontes de elétrons. Adaptada de [41].

vações feitas pelo físico inglês Frederick Guthrie. Anos depois Thomas Edison apontou mais alguns casos quando observava a ruptura de filamentos em lâmpadas incandescentes, mas foi Owen W. Richardson que aprofundou mais nos fenômenos relacionados ao efeito termiônico, o que lhe rendeu um Nobel de Física em 1928 [36].

Quando tratamos de fontes termiônicas elas possuem uma configuração comum com três elementos: o filamento (cátodo), onde será criada a nuvem de elétrons ao entorno dele; o cilindro de Wehnelt, que envolve o filamento e possui apenas uma pequena abertura para saída do feixe (neste cilindro é aplicado um potencial negativo que gerará linhas de campo que ejetará os elétrons) e o anodo, que possui potencial positivo ou nulo que atrairá os elétrons e a pequena abertura fará que o feixe fique mais estreito e coerente (Figura 3.11). Entre os terminais do filamento e o Wehnelt é conectado um resistor variável de polarização de forma a obter um controle sobre a corrente do feixe.

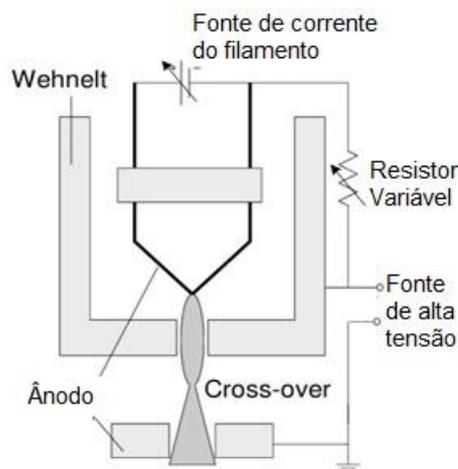


Figura 3.11: Desenho esquemático de uma fonte termiônica de elétrons [42].

O filamentos de LaB_6 são feitos de cristais de Hexaboreto de Lantânio que tem algumas vantagens em relação ao tungstênio que são seu tempo de vida útil ser muito

maior e um alto brilho a temperaturas mais baixas, todavia seu custo de aquisição e para a operação são bastante superior ao filamento W.

Uma das propriedades da fonte de elétrons que mais importa é a distribuição de energia do feixe. A corrente de elétrons emitida de um filamento aumenta de acordo com a temperatura (no caso de emissão termiônica). Para obter a resolução do feixe produzido por efeito termiônico é utilizado formalismo da distribuição de Fermi-Dirac para gás de elétrons livres em um metal e o formalismo de Richardson[31] e Dushman [30].

Os valores que mais nos interessam são a distribuição normal de energia ($P(W)dW$), a distribuição total ($P(E)dE$) e a máxima densidade de corrente (j_T) que são dadas por:

A distribuição total de energia ($P(E)dE$) dada por

$$P(E)dE = \frac{4\pi m E}{h^3} \exp\left(\frac{-E + E_F}{kT}\right) dE \quad (3.3)$$

Da equação 3.3 podemos obter a equação de Richardson-Dushman apenas integrando de 0 a infinito, obtendo a máxima densidade de corrente (j_T) dada por[29]

$$j_T = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \quad (3.4)$$

Sendo A uma constante intrínseca ao material (no caso do tungstênio $A \approx 120(AK^{-2}cm^{-2})$), k é a constante de Boltzman e Φ é a função trabalho.

Já para distribuição normal a equação é dada por

$$P(W)dW = \frac{4\pi mkT}{h^3 \exp\left[\frac{-W + E_f}{kT}\right]} dW \quad (3.5)$$

E destas equações são obtidos os gráficos da figura 3.12 e suas respectivas larguras máxima a meia altura.

A largura máxima a meia altura para distribuição total da emissão termiônica é dada por $\Delta E = 2,45kT$. Por conta deste largo intervalo de energia com que os elétron são gerados, para determinadas aplicações de nosso interesse isso acaba se tornando um fator que necessita de ajustes, de forma a termos precisão na hora de identificar as ressonâncias formadas.

Visto a necessidade de feixes mais coerentes e de alta resolução (uma largura máxima

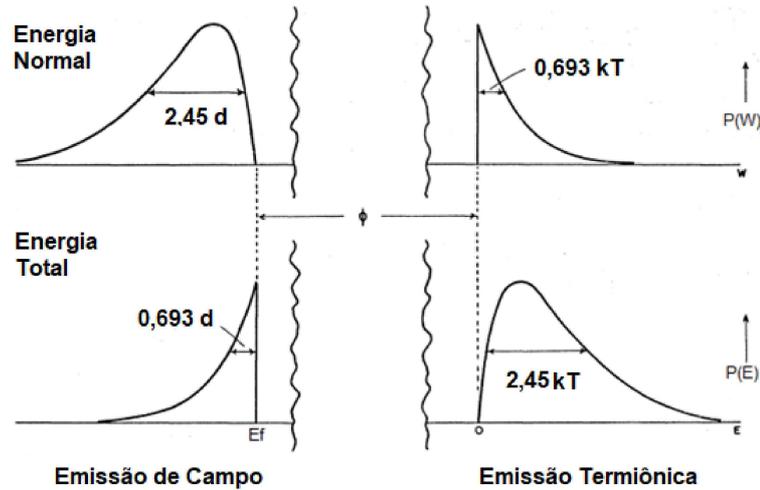


Figura 3.12: Comparação entre os gráficos de distribuição de Energia Total e Normal para Emissão de campo e Emissão Termiônica [33].

a meia altura pequena) alguns aparatos como os monocromadores (TEM e HEM) são necessários e serão descritos nas próximas seções.

3.2 Lentes Eletrostáticas

As lentes eletrostáticas recebem esta denominação de “lente” pois seu princípio de operação é similar aos de uma lente para feixe de fótons. Quando estudamos os campos elétricos e a trajetória dos elétrons, sabemos que não somos capazes de obter resultados exatos mesmo que tenhamos os campos experimentalmente mapeados. Então a introdução do conceito de refração entre meios, ou neste caso entre diferentes potenciais, nos fornece ferramentas para a interpretação dos experimentos.

Quando temos duas regiões com diferentes potenciais, as lentes eletrostáticas funcionam similarmente às lentes óticas (Figura 3.13). Quando o feixe passa entre regiões com potenciais opostos ocorre uma divergência e para potenciais iguais ocorre convergência do feixe de elétrons. Fazendo uma analogia com a mudança de velocidade das partículas carregadas devido a mudança de meio.

A lente eletrostática consiste de dois ou mais eletrodos mantidos em potenciais diferentes. Quando se planeja um sistemas de lentes eletrostáticas é frequentemente útil relembrar a analogia que existe entre estas lentes e os sistemas óticos mais familiares em ótica geométrica. No entanto, no caso de lentes eletrostáticas, ao contrário da ótica

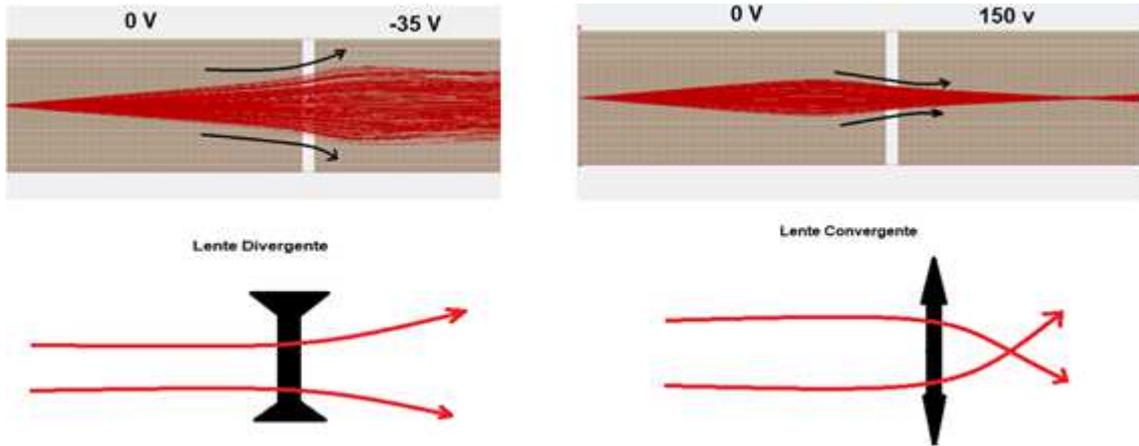


Figura 3.13: Comparativo entre interseção de meios em lentes óticas e eletrostáticas. Energia do feixe de elétrons de 10eV. Simulações feitas no Software Simion.

geométrica, a focalização pode ser alcançada com a mudança da energia cinética do feixe. Além disso, quando tratamos de lentes eletrostáticas, elas possuem muito mais aberrações que lentes óticas e as controlamos com o tamanho da abertura, número de lentes e assim acaba limitando as diferentes configurações possíveis.[34]

Podemos ainda fazer uma analogia com a refração de um raio de luz em meios com diferentes índices de refração. Quando o feixe de partículas adentra uma região com campo elétrico ela é acelerada ou desacelerada e com isso a sua trajetória dependerá do ângulo de incidência com a superfície equipotencial do campo. Como falado anteriormente a principal diferença entre as lentes eletrostáticas e a ótica geométrica é que o índice de refração varia continuamente em toda a região da lente eletrostática, tornando muito mais complexo os problemas em comparação ao análogo da ótica geométrica.

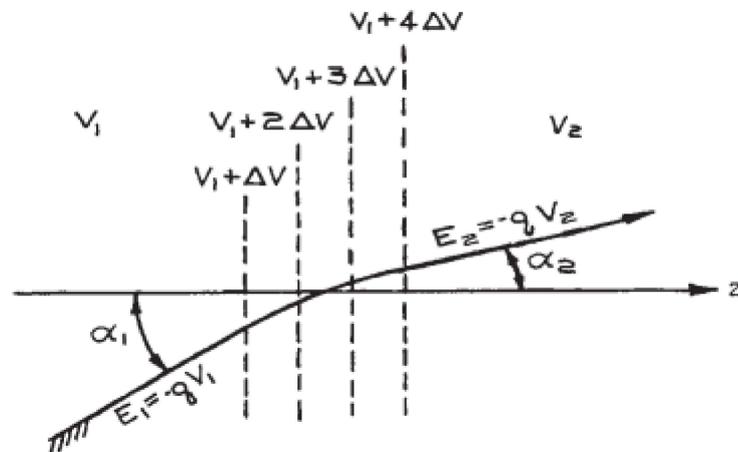


Figura 3.14: Refração do feixe de partículas carregadas na interseção entre potenciais [39].

Suponhamos então duas regiões com diferentes potenciais, V_1 e V_2 , como representado na Figura 3.14. Nesta região adentra elétrons com velocidade inicial nula e um ângulo de incidência i . Logo temos que:

$$q(V_1 - V_0) = \frac{mv_1^2}{2} \quad (3.6)$$

sabendo que apenas a componente normal da velocidade mudará, isto é:

$$v_1 \sin \alpha_1 = v_2 \sin \alpha_2 \quad (3.7)$$

Daí obtemos uma equação equivalente a Lei de Snell para lentes eletrostáticas.

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{V_1 - V_0}{V_2 - V_0}} = \frac{n_1}{n_2} \quad (3.8)$$

Quando estudamos campos axialmente simétricos às equações de movimento das partículas carregadas (quando não existe nenhum campo magnético interferindo) são dadas pelas seguintes equações:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = q \frac{\partial V}{\partial x} \quad m \frac{d^2y}{dt^2} = q \frac{\partial V}{\partial y} \quad m \frac{d^2z}{dt^2} = q \frac{\partial V}{\partial z} \quad (3.9)$$

Podemos escrever a equação de Laplace como:

$$\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial z} = 0 \quad (3.10)$$

Desta equação somos capazes de obter o campo na interseção entre diferentes potenciais todavia, normalmente, não temos soluções analíticas e são solucionadas numericamente. Por meio da solução numérica podemos visualizar as equipotenciais entre os cilindros e o degrau de potencial com as linhas de potencial planificadas utilizamos o software Simion para obter as figuras 3.15 (a) e (b).

Quando descrevemos lentes eletrostáticas existem dois tipos: são as cilíndricas e as lentes de abertura circular. Quanto maior o número de eletrodos maior será a capacidade de controle sobre as propriedades focais do feixe e a velocidade das partículas.

Para lentes de dois elementos temos dois cilindros com diâmetro D e distância entre

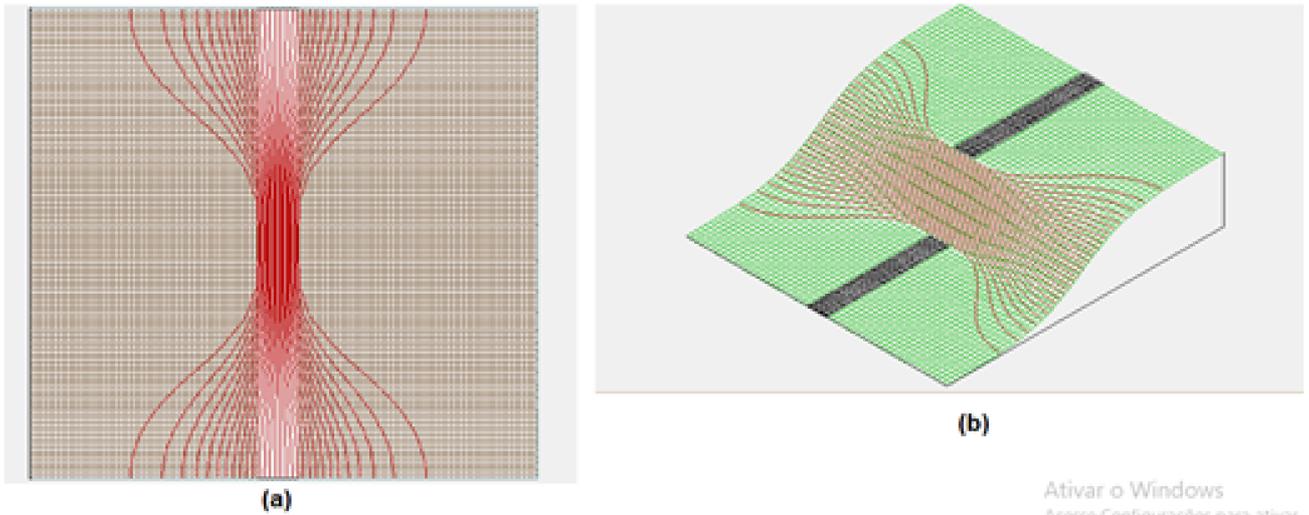


Figura 3.15: (a) Potencial elétrico entre os dois cilindros com $V_1 = 0V$ e $V_2 = 110V$ (b) Degrau de potencial e curvas de potencial elétrico planificadas.

eles (gap) de $0,1D$ de forma que os efeitos de borda sejam mínimos. Além disso os comprimentos dos cilindros devem ser maiores do que $1,5D$. Os parâmetros focais são definidos pela razão dos potenciais (V_2/V_1). A desvantagem de uma lente com dois cilindros é que quando modifica a razão V_2/V_1 a imagem formada muda de posição (vide figura 3.16) [39], [40].

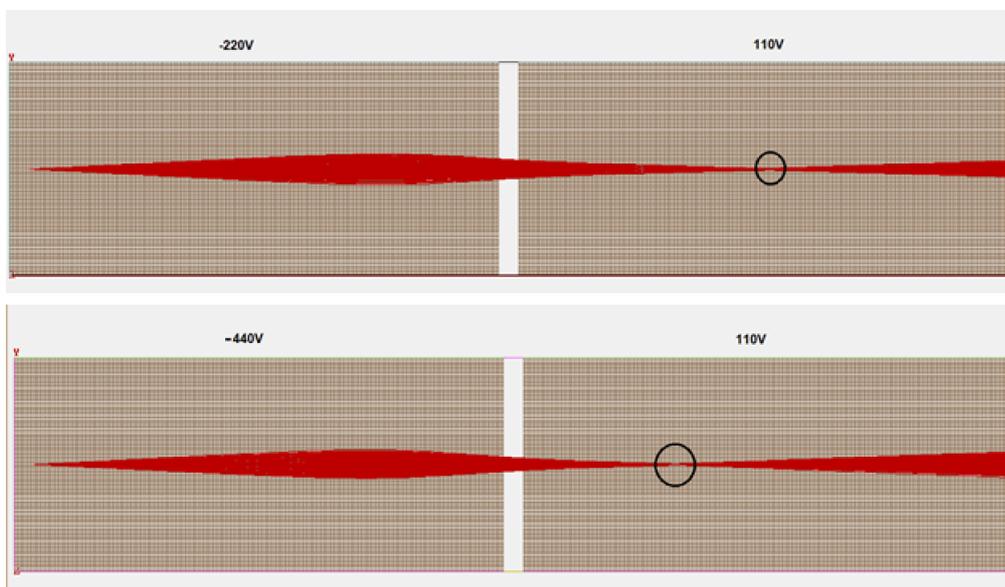


Figura 3.16: Mudança da posição da imagem formada na lente de dois componentes.

Já as lentes com três eletrodos temos que o diâmetro das lentes sendo D o gap continua sendo de $0,1D$ e normalmente o comprimento da lente central é de $0,5D$ a $1D$ dependendo das configurações de imagem e foco. As propriedades focais deste tipo de lente dependem da razão entre os potenciais (V_3/V_1 e V_2/V_1). E uma das propriedades

mais interessantes é que podemos fixar o objeto (fonte) e a imagem (detector), modificando apenas o foco por meio da razão V_3/V_1 , ou modificando V_2 . Este recurso se torna essencial, pois normalmente os detectores e as fontes são fixos. Uma das configurações, em que $V_3 = V_1$ e o elemento central com comprimento D , é conhecida como lente Einzel, que tem uma aplicação grande em focalização de feixes. [39], [41]

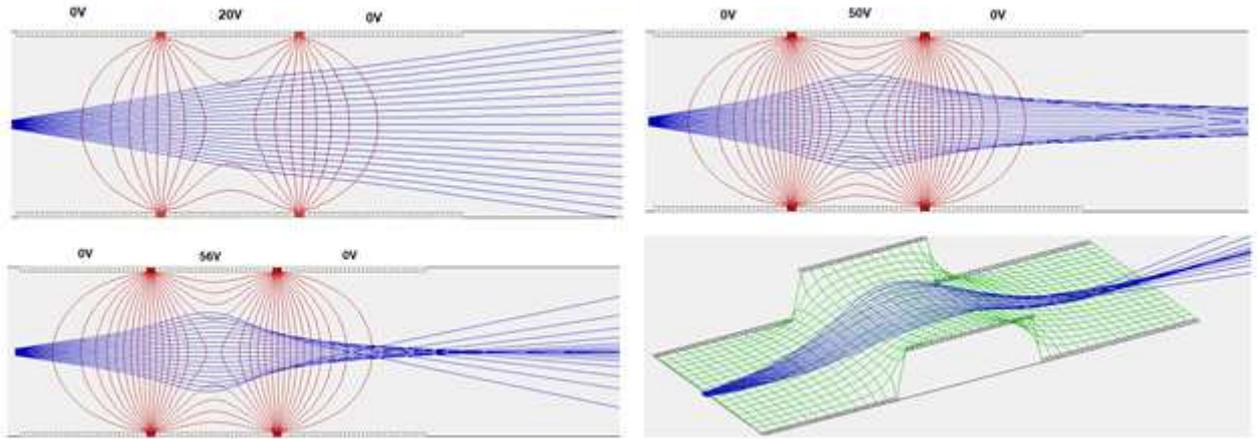


Figura 3.17: Figura do sistema Einzel com variação de potenciais de forma a demonstrar mudança do foco do feixe de íons. Energia dos íons utilizada foi de 50eV e o ângulo de emissão foi igual a 2 graus.

Uma forma interessante de descrever trajetória de partículas carregadas é utilizando um método matricial. Em um sistema cilíndricamente simétrico em torno de z a trajetória da partícula é dada pelo vetor $(r, dr/dz, z)$, em que r é a distância radial da trajetória para o eixo z e dr/dz é o ângulo entre o eixo z e o raio. Tomando dois planos distintos (entrada e saída), os parâmetros tem os seguintes valores $r_1 r'_1$ e $r_2 r'_2$. Disso podemos tirar uma relação linear dada por [34]

$$\begin{pmatrix} r_2 \\ dr_2/dz \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ dr_1/dz \end{pmatrix}; \quad M = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}$$

Onde damos o nome de matriz de transferência de raio para M , em que, normalmente, tem determinante igual a 1.

Os efeitos de deslocamento entre regiões de z_1 a z_2 é obtido através da relação:

$$\begin{pmatrix} r_2 \\ dr_2/dz \end{pmatrix} = M(z_1 \rightarrow z_2) \begin{pmatrix} r_1 \\ dr_1/dz \end{pmatrix}; \quad M = \begin{pmatrix} 1 & \Delta z \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \Delta z = z_2 - z_1$$

A matriz de transformação M de z_1 a z_2 em um campo uniforme na direção de z é dado por:

$$M(\text{campo uniforme}) = \begin{pmatrix} 1 & \frac{2\Delta z V_1}{V_2 - V_1} \sqrt{\frac{V_2}{V_1} - 1} \\ 0 & \sqrt{\frac{V_2}{V_1}} \end{pmatrix}$$

onde V_1 e V_2 são os potenciais das superfícies equipotenciais planas perpendiculares ao eixo z em z_1 e z_2 [39].

3.3 Monocromadores

Com intuito de obter um feixe de elétrons de baixa energia, boa intensidade e resolução em energia melhor do que a nominal os monocromadores foram sendo desenvolvidos em suas diversas geometrias. Mesmo antes da espectroscopia de massa se tornar uma ferramenta apreciável os monocromadores já estavam sendo aprimorados e possuem suas origens com trabalho de Stamatovic e Schulz [37] em meados de 1970 com o monocromador trocoidal (TM). Este monocromador utiliza de uma relação entre campos eletrostáticos e um campo magnético uniforme para a geração de um feixe monoenergético.

3.3.1 Monocromador Trocoidal de Elétrons (TEM)

Os monocromadores trocoidais tem seu primeiro projeto desenvolvido por Stamatovic e Schulz [37] na década de 70. Ele possuía três seções de lentes eletrostáticas (Fig. 3.18).

As primeiras placas paralelas tem a função de colimação e focalização dos elétrons, em seguida entra na região de dispersão, onde há a interação do campo magnético uniforme (produzido por bobinas de Helmholtz) perpendicular ao campo elétrico gerado pelas

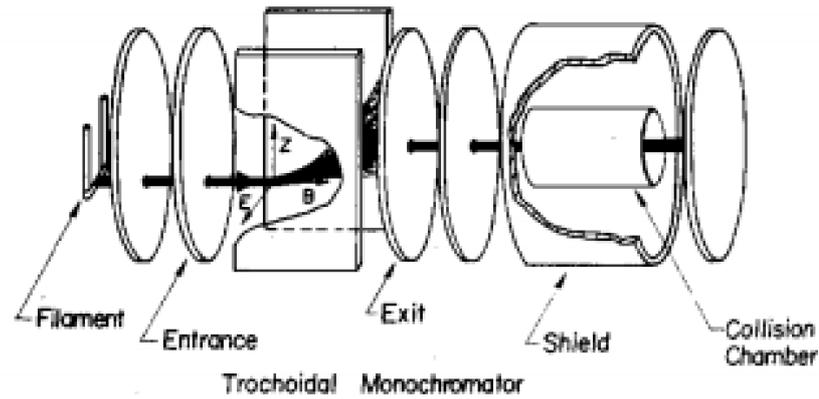


Figura 3.18: Esquema monocromador trocoidal desenvolvido por Stamatovic e Schulz [37].

placas, e nesta região há a seleção fina da energia dos elétrons.

O nome deste aparato advém do tipo movimento que os elétrons fazem ao entrarem em uma região de dispersão.

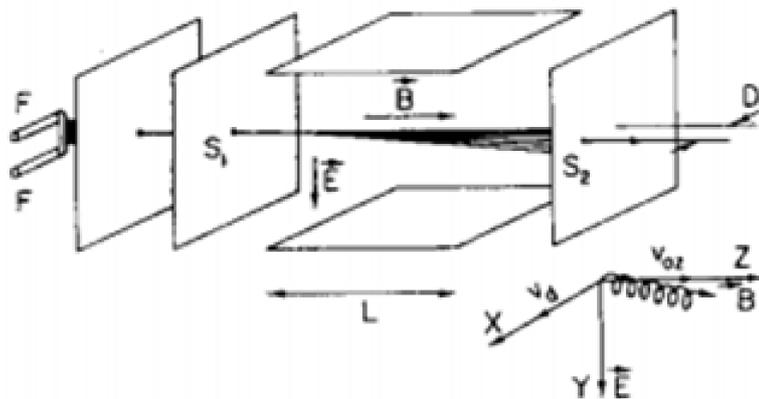


Figura 3.19: Imagem esquemática da região de dispersão [37].

Descrição teórica da trajetória e algumas propriedades do TEM

Os elétrons entram ao longo do eixo Z pela abertura ΔS_1 , mostrada na Figura 3.19, onde teremos um campo magnético B uniforme na direção de Z e um campo elétrico uniforme E na direção de Y devido a diferença de potencial ΔV entre as placas de dispersão.

$$\Delta S_1 = (x_0, y_0, z_0) \quad (3.11)$$

$$\vec{E} = E\hat{y}; \quad \vec{B} = B\hat{z} \quad (3.12)$$

$$\vec{v} = v_x\hat{x} + v_y\hat{y} + v_z\hat{z} \quad (3.13)$$

Ao entrar nesta região o movimento das partículas será controlado pela seguinte equação, seguindo a segunda lei de Newton (Equação de Lorentz)

$$\sum \vec{F} = q (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (3.14)$$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{e}{m} (E\hat{y} + \vec{v} \times B\hat{z}) \quad (3.15)$$

Para descrever o movimento escolheremos coordenadas cartesianas. Do produto vetorial entre \vec{v} e \vec{B} teremos

$$\frac{dv_x}{dt} = -\frac{e}{m} (v_y B) \quad (3.16)$$

$$\frac{dv_y}{dt} = \frac{e}{m} (E + v_x B) \quad (3.17)$$

$$\frac{dv_z}{dt} = 0 \quad (3.18)$$

A equação em Z é simples de resolver $v_z = v_{z0} = \text{constante}$ logo temos $z(t) = v_{z0}t + z_0$, isto é, na direção Z a partícula se desloca como uma partícula livre. Já na direção X e Y temos um conjunto de equações acopladas e para resolvermos às combinamos da seguinte forma

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dv_x}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left(-\frac{e}{m} (v_y B) \right) \quad (3.19)$$

$$\frac{d^2 v_x}{dt^2} = -\frac{e}{m} \left(\frac{dv_y}{dt} B \right) \quad (3.20)$$

Substituindo a equação em Y teremos que

$$\frac{d^2 v_x}{dt^2} = -\frac{e}{m} \left(\frac{e}{m} (E + v_x B) B \right) \quad (3.21)$$

$$\frac{d^2 v_x}{dt^2} = -\left(\frac{eB}{m}\right)^2 v_x - \left(\frac{e}{m}\right)^2 E \cdot B \quad (3.22)$$

Para obter a solução desta equação escreveremos a solução em cossenos e senos de forma a obtermos

$$x(t) = -\left(\frac{v_D}{\omega}\right) \sin(\omega t + \varphi) + v_D t + x_0; \quad (3.23)$$

$$y(t) = -\left(\frac{v_D}{\omega}\right) \cos(\omega t + \varphi) + y_0; \quad (3.24)$$

$$z(t) = v_{z0} t + z_0; \quad (3.25)$$

em que v_{z0} é a velocidade de deslocamento na direção Z, $\omega = \frac{eB}{m}$ é a frequência angular e $v_D = E/B$.

Um ponto interessante a citar é que, ao parametrizar as equações de movimento em x e y (eq.3.23 e eq.3.24) obtemos a curva chamada de trocoidal 3.20, justificando o nome do equipamento.

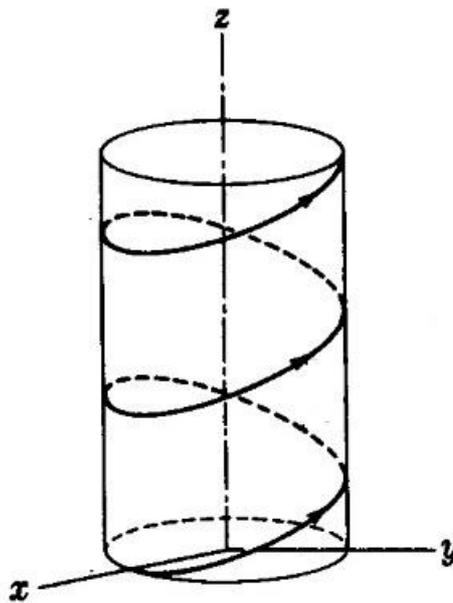


Figura 3.20: Imagem representando curva parametrizada trocoidal.

A seleção da energia dos elétrons na região de dispersão depende do tempo que o elétron permanece na região de interação dos campos. O deslocamento D do eixo principal é dado por:

$$D = v_D t \quad (3.26)$$

onde t é o tempo de deslocamento na região que é facilmente obtido pela equação de deslocamento em Z , em que a distância percorrida será L (como mostrado na figura 3.19).

$$t = \frac{L}{v_{z0}} \quad (3.27)$$

Sabendo que a energia cinética das partículas é dada por $K = \frac{mv_{z0}^2}{2}$, temos então que:

$$t = \frac{Lm^{\frac{1}{2}}}{(2K)^{1/2}} \quad (3.28)$$

Logo podemos escrever que:

$$D = v_D \frac{Lm^{\frac{1}{2}}}{(2K)^{1/2}} \quad (3.29)$$

Diferenciando a equação acima obtemos a proporção de energia ΔK :

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{2\Delta D}{D} \quad (3.30)$$

onde ΔD é dada pela soma dos diâmetros das aberturas de entrada e saída da região de dispersão, isto é:

$$\Delta D = S_1 + S_2 \quad (3.31)$$

E com estas equações pode-se calcular a largura de energia capaz de ser obtida, conforme as configurações, por meio da equação:

$$\Delta K = \frac{E^2 L^2 m \Delta D}{B^2 D^3} + eES_1 \quad (3.32)$$

$$K = \frac{E^2 L^2 m}{B^2 D^2} \quad (3.33)$$

em que na equação de ΔK o primeiro termo está ligado com as propriedades de dispersão do feixe na região e o segundo termo está relacionado com o campo gerado devido a queda de tensão na entrada ou saída da região dispersiva [46].

Do projeto de Stamatovic e Schulz [37] outros cientistas foram aprimorando e modificando configurações de lentes, dimensionamento dos campos tanto elétrico como magnéticos e materiais utilizados (referências [43], [44] e [45]) de forma a obter feixes com uma alta resolução em energia ($\sim 100\text{meV}$ FWHM).

Bobinas de helmholtz

Para o monocromador trocoidal de elétrons necessitamos gerar um campo magnético uniforme sobre um volume da região do aparato, de forma a termos os efeitos de dispersão anteriormente discutidos.

Bobinas de Helmholtz foram desenvolvidas por Hermann Ludwig von Helmholtz. Este tipo de configuração possui diversas aplicações (calibragem, ajustagem e em instrumentação). Normalmente é configurada com suas bobinas circulares, mas também existem projetos de bobinas quadradas. No atual estudos daremos enfoque ao projeto que utiliza de bobinas com geometria circular, paralelas, concêntricas e com os mesmos parâmetros.

Supondo então duas bobinas circulares de raio R e número de espiras N que estão separadas por uma distância D entre elas (Figura 3.21).

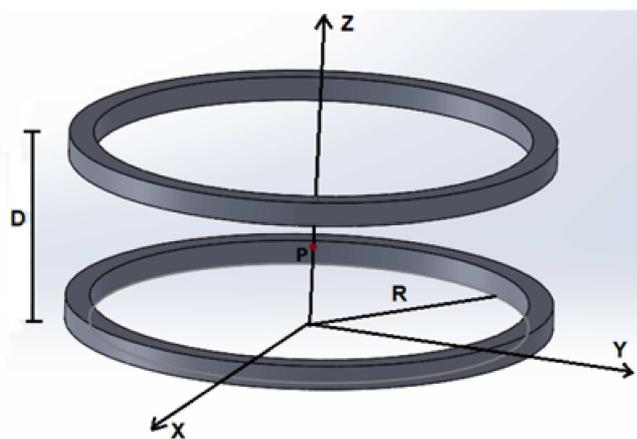


Figura 3.21: Imagem esquemática par de bobinas paralelas ao plano XY, com N espiras cada, separadas por uma distância D e de raio R .

Sabendo que o campo magnético de uma bobina, situada em $z=0$, é dada por

$$\vec{B}_1 = \left(\frac{N\mu_0 i R^2}{2(z^2 + R^2)^{3/2}} \right) \hat{z} \quad (3.34)$$

onde o fator $(z^2 + R^2)^{3/2}$ advém da distância da bobina ao ponto em que será calculado o campo magnético e μ_0 é permissividade magnética do vácuo ($\mu_0 = 1,2566 \times 10^{-6} H/m$). Para calcular o campo gerado pela bobina em $z = D$ teremos que, simplesmente substituir a distância ao ponto de interesse por $((D - z)^2 + R^2)^{3/2}$ e será obtido o campo magnético da bobina dois, no ponto P:

$$\vec{B}_2 = \left(\frac{N\mu_0 i R^2}{2((D - z)^2 + R^2)^{3/2}} \right) \hat{z} \quad (3.35)$$

Portanto o campo resultante no ponto P é dado pela soma dos vetores acima:

$$\vec{B} = \vec{B}_1 + \vec{B}_2 \quad (3.36)$$

$$\vec{B} = \left(\frac{N\mu_0 i R^2}{2((D - z)^2 + R^2)^{3/2}} + \frac{N\mu_0 i R^2}{2(z^2 + R^2)^{3/2}} \right) \hat{z} \quad (3.37)$$

partindo desta equação, para que o campo seja homogêneo em determinado ponto a derivada primeira e a derivada segunda devem ser nulas de forma a termos neste ponto uma mudança de concavidade (ponto de inflexão). Isso significa que o vetor campo magnético estará praticamente paralelo ao eixo das abcissas. Calculando as derivadas em relação a z será obtido que

$$\frac{dB}{dz} = \frac{3N\mu_0 i R^2}{2} \left(\frac{D - z}{((D - z)^2 + R^2)^{5/2}} - \frac{z}{(z^2 + R^2)^{5/2}} \right) \quad (3.38)$$

$$\frac{d^2B}{dz^2} = -\frac{3N\mu_0 i R^2}{2} \left(\frac{R^2 - 4(D - z)^2}{((D - z)^2 + R^2)^{7/2}} + \frac{R^2 - 4z^2}{(z^2 + R^2)^{7/2}} \right) \quad (3.39)$$

aplicando as condições dadas anteriormente $\left(\frac{d\vec{B}}{dz} = 0 \quad e \quad \frac{d^2\vec{B}}{dz^2} = 0 \right)$ teremos que:

$$\frac{D - z}{((D - z)^2 + R^2)^{5/2}} = \frac{z}{(z^2 + R^2)^{5/2}} \quad (3.40)$$

neste caso o único ponto que satisfaz esta equação será:

$$z_0 = \frac{D}{2} \quad (3.41)$$

Deste resultado conclui-se que o ponto crítico estará localizado no ponto médio entre as duas bobinas. Calculando agora a derivada segunda no ponto z_0 .

$$\frac{d^2 B}{z^2}(z_0) = -\frac{3N\mu_0 i R^2}{2} \left(\frac{R^2 - 4(D - z_0)^2}{((D - z_0)^2 + R^2)^{7/2}} + \frac{R^2 - 4z_0^2}{(z^2 + R^2)^{7/2}} \right) \quad (3.42)$$

$$\frac{d^2 B}{z^2}(z_0) = -\frac{3N\mu_0 i R^2}{2} \left(\frac{R^2 - D^2}{\left(\frac{D^2}{4} + R^2\right)^{7/2}} + \frac{R^2 - D^2}{\left(\frac{D^2}{2} + R^2\right)^{7/2}} \right) \quad (3.43)$$

$$\frac{d^2 B}{z^2}(z_0) = -3N\mu_0 i R^2 \left(\frac{R^2 - D^2}{\left(\frac{D^2}{4} + R^2\right)^{7/2}} \right) \quad (3.44)$$

Do segundo critério $\left(\frac{d^2 \vec{B}}{dz^2} = 0\right)$ é obtido que

$$-3N\mu_0 i R^2 \left(\frac{R^2 - D^2}{\left(\frac{D^2}{4} + R^2\right)^{7/2}} \right) = 0 \quad (3.45)$$

Como o denominador não pode ser zero:

$$R^2 - D^2 = 0 \rightarrow R = D \quad (3.46)$$

Deste resultado é conquistado mais uma importante informação que a distância entre as bobinas deverá ser igual ao raio para que assim o campo magnético seja uniforme no centro entre as bobinas.

Utilizando as informações obtidas dos cálculos acima o campo magnético no ponto z_0 será dado por

$$\vec{B}(z_0) = \left(\frac{N\mu_0 i R^2}{2 \left(\left(R - \frac{R}{2} \right)^2 + R^2 \right)^{3/2}} + \frac{N\mu_0 i R^2}{2 \left(\frac{R^2}{4} + R^2 \right)^{3/2}} \right) \hat{z} \quad (3.47)$$

$$\vec{B} = N\mu_0 i R^2 \left(\frac{1}{\left(\frac{5R^2}{4} \right)^{3/2}} + \frac{1}{\left(\frac{5R^2}{4} \right)^{3/2}} \right) \hat{z} \quad (3.48)$$

$$\vec{B} = \left(\frac{4}{5} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{N\mu_0 i}{R} \hat{z} \quad (3.49)$$

Para que seja possível verificar quão grande é a região que o campo magnético ainda permanecesse constante pode ser feita a expansão em série de MacLaurin em torno do ponto crítico z_0 .

$$\begin{aligned} \vec{B}(z) = & B(z_0) + \left(z - \frac{R}{2} \right) \frac{dB}{dz}(z_0) + \frac{1}{2!} \left(z - \frac{R}{2} \right)^2 \frac{d^2B}{dz^2}(z_0) \\ & + \frac{1}{3!} \left(z - \frac{R}{2} \right)^3 \frac{d^3B}{dz^3}(z_0) + \frac{1}{4!} \left(z - \frac{R}{2} \right)^4 \frac{d^4B}{dz^4}(z_0) + \dots \end{aligned} \quad (3.50)$$

O termo de ordem zero será o campo obtido acima. É fácil concluir que os termos de ordem um e de ordem dois são iguais a zero, pois já calculamos anteriormente. Fazendo alguns cálculos o termo de ordem três, isto é, a derivada terceira do campo B, é obtido por

$$\frac{d^3B}{dz^3}(z_0) = \frac{3N\mu_0 i R^2}{2} \left(\frac{5R^3}{\left(\frac{5R}{4} \right)^{9/2}} - \frac{5R^2}{\left(\frac{5R}{4} \right)^{9/2}} \right) = 0 \quad (3.51)$$

que também será zero, então por enquanto o campo magnético continua sendo apenas o termo zero. Com mais alguns cálculos obtém-se o termo de quarta ordem dado por

$$\frac{d^4B}{dz^4}(z_0) = -\frac{135N\mu_0 i R^2}{2} \left(\frac{\frac{R^4}{2}}{\left(\frac{5R}{4} \right)^{\frac{11}{2}}} + \frac{\frac{R^4}{2}}{\left(\frac{5R}{4} \right)^{\frac{11}{2}}} \right) = -\frac{135N\mu_0 i R^6}{2} \left(\frac{5R}{4} \right)^{-\frac{11}{2}} \quad (3.52)$$

neste caso o termo não mais é zero e, da equação de MacLaurin tem-se que

$$\vec{B}(z) = B(z_0) + \frac{1}{4!} \left(z - \frac{R}{2} \right)^4 \frac{d^4 B}{dz^4}(z_0) \quad (3.53)$$

com algumas aproximações, supondo uma distância de $R/4$ ao ponto crítico, é obtido que o campo será

$$\vec{B}(z) = 0,9955B(z_0) \quad (3.54)$$

isto é 99,55% do campo no ponto médio. O que significa que a região em que o campo magnético é constante é razoavelmente grande.

3.3.2 Monocromador Hemisférico de Elétrons (HEM)

A maior diferença entre o TEM e o HEM está na região de dispersão. Quando tratamos do Monocromador Trocoidal mostramos que a interação entre o campo elétrico e o campo magnético é responsável pela análise de energia dos elétrons. Já no Monocromador Hemisférico, a seleção é feita apenas pelo campo eletrostático gerado por um par de hemisférios.

Em uma primeira análise serão definidos dois hemisférios concêntricos de raio r_1 e r_2 e, ângulo entre o eixo x e o vetor \mathbf{r}_i de θ , como mostrados na Figura 4.25.

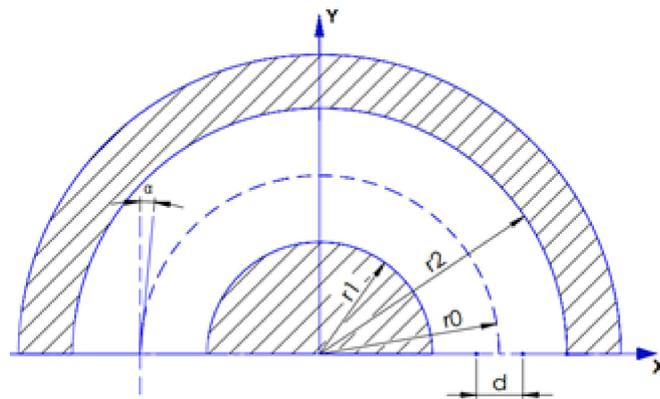


Figura 3.22: Desenho esquemático dos dois hemisférios da região de dispersão. Os hemisférios possuem raio r_1 e raio r_2 , ambos centrados em 0 e com potenciais V_1 e V_2 aplicados. O parâmetro r_0 é a distância média entre os dois hemisférios à origem e, d é a abertura de entrada.

A entrada e a saída dos elétrons têm uma largura definida d e a distância r_0 igual a $(r_1 + r_2)/2$ com relação origem. Um campo elétrico do tipo $1/r^2$ é produzido devido

a diferença de potencial entre os dois hemisférios. O campo elétrico E entre os dois hemisférios é dado por:

$$E_r(r) = -\frac{\Delta V r_1 r_2}{(r_2 - r_1) r^2} \quad (3.55)$$

em que r é o raio dado pelas coordenadas polares e ΔV é a diferença de potencial entre os dois hemisférios. Já a energia de um elétron (E_0) que percorre a região entre os hemisférios em uma trajetória circular é dada por

$$E_0 = e\Delta V \frac{r_1 r_2}{(r_2 - r_1) 2r_0} \quad (3.56)$$

Partindo da Hamiltoniana dos elétrons obtivemos a equação diferencial do movimento

$$\frac{d^2 \left(\frac{R_0}{r} \right)}{d\theta^2} + \frac{R_0}{r} = \frac{E_0 r_0}{R_0 E \cos^2 \alpha} \quad (3.57)$$

Sendo θ uma das coordenadas polares, α ângulo de incidência, R_0 distancia para a origem e energia do elétron. A equação diferencial acima fornece a seguinte solução

$$\frac{R_0}{r} = \frac{E_0 r_0}{R_0 E \cos^2 \alpha} (1 - \cos \theta) + \cos \theta - \tan \alpha \cdot \sin \theta \quad (3.58)$$

Em uma primeira aproximação será definido $\theta = 180^\circ$. Substituindo na equação acima e tomando α pequeno, temos que a equação para posição de entrada e saída do elétron é dada por

$$\frac{x_1 + x_2}{2r_0} \approx \frac{\Delta E}{E_0} - \alpha^2 \quad (3.59)$$

onde x_1 e x_2 são respectivamente a posição de entrada e saída dos elétrons e ΔE será dado pela diferença entre E_0 e a energia de entrada E .

Da equação acima é obtido a largura à meia altura dada por

$$\frac{\Delta E_{\frac{1}{2}}}{E_0} = \frac{\frac{1}{2} \Delta X}{r_0} + \frac{\alpha^2}{4} \quad (3.60)$$

Todavia quando abordamos estas aproximações deixamos de levar em consideração alguns efeitos de borda na entrada e saída da região dos hemisférios que acabam gerando interferência nas trajetórias (Figura 3.23). Certos autores abordam algumas soluções para compensar estes efeitos [64], [65].

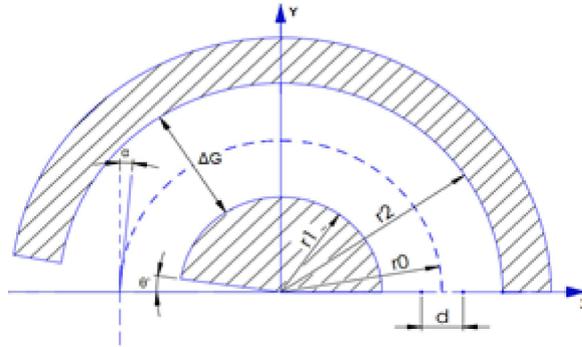


Figura 3.23: Geometria modificada para evitar os efeitos do campo espúrio.

Para solucionar esta questão é proposto que o ângulo de entrada do hemisfério seja modificado (correção Herzog), conforme a Figura 3.23, isso porque, como demonstrado por Coudana [66] na Figura 3.24 que caso não ocorra esta mudança no ângulo, as propriedades focais acabarão sendo prejudicadas. [66]

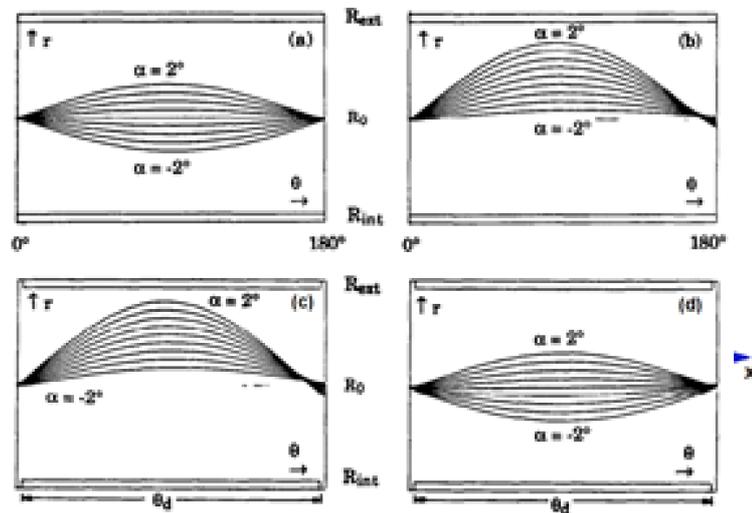


Figura 3.24: Trajetória dos elétrons (r, θ) pela região hemisférica com ângulo de entrada α $(-2\check{r} < \alpha < 2\check{r})$ e $\theta_d = \pi - 2\theta'$. (a) Campo ideal (b) Campo real para hemisfério com $\theta' = 0\text{ graus}$ (c) Campo real para hemisfério com $\theta' = 0\check{r}$ e o efeito do campo espúrio (d) Campo real com a correção no ângulo de entrada.[66]

Neste mesmo artigo [66] é abordado que a correção do ângulo depende da distância relativa entre os dois hemisférios $\Delta G/r_0$. Com isso obteve-se o gráfico abaixo (Figura

3.25) por meio de alguns cálculos computacionais e assim restaurando as propriedades focais do monocromador escolhendo o ângulo ideal. [66]

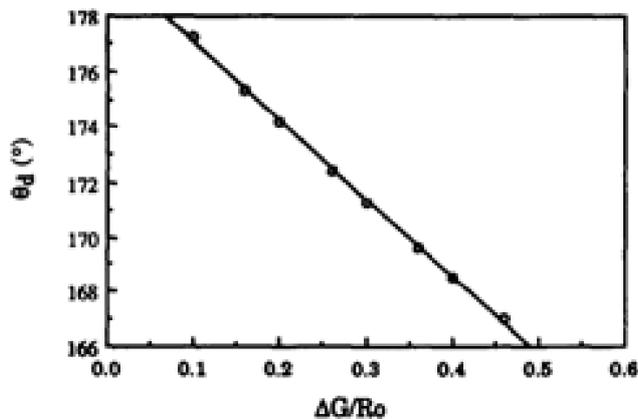


Figura 3.25: Ângulo θ' versus a distância inter-hemisférica $\Delta G/r_0$. [66]

3.4 Espectrômetros de Massa

Há mais de 100 anos o primeiro espectrômetro de massa foi inventado por J. J. Thomson e F. W. Aston. Com passar dos anos as técnicas foram se aprimorando e se modificando rapidamente devido à invenção de instrumentos como quadrupolo desenvolvido por W. Paul em 1953 [71] e o Time-of-Flight (TOF) elaborado por Wiley e McLaren em 1955 [72].

3.4.1 TOF - Reflectron

O analisador ToF do tipo reflectron (ReToF) foi desenvolvido por Mamyrin [48] e de lá para cá uma série de novos formatos e designs foram sendo elaborados e aprimorados. Neste equipamento o processo de reflexão funciona como um espelho de íons que focaliza diferentes íons com energias cinéticas diferentes ao mesmo tempo. Podendo usar múltiplos estágios para que tenha uma melhor resolução.

Um ReToF simples consiste em uma fonte de íons (com uma ou duas regiões de aceleração), uma região livre de campo por onde haverá o deslocamento dos íons (field-free drift), o refletor e o detector.

Partindo da figura 3.26 será explicado o processo de funcionamento deste equipa-

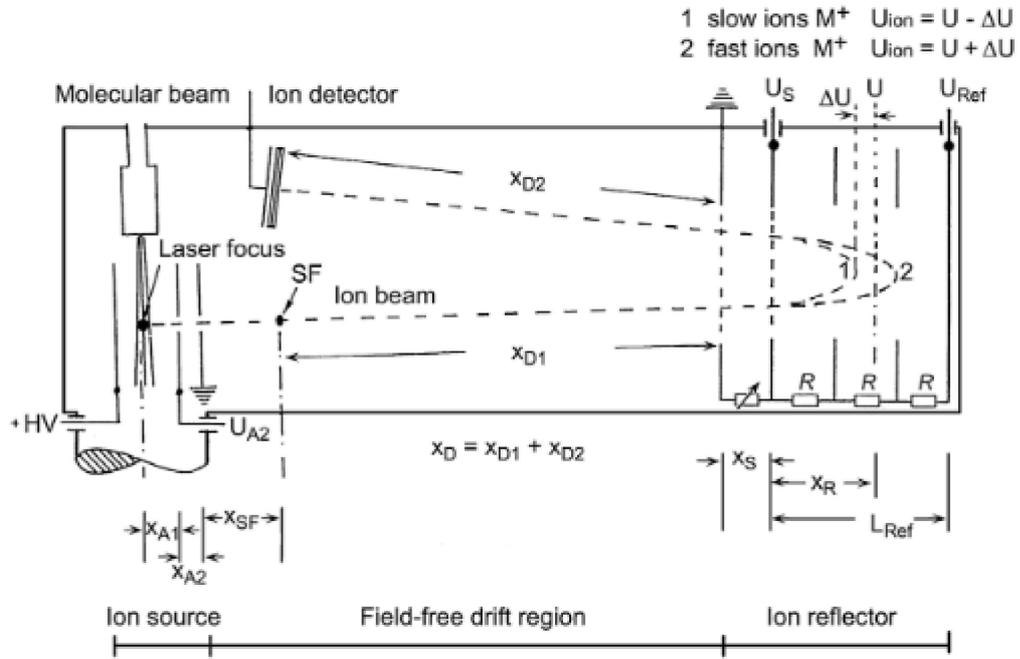


Figura 3.26: Desenho esquemático de um espectrômetro de massa do tipo Refletron-ToF. SF é a região de foco da fonte de íons. [50]

mento. Os íons adentram a região de focalização (utilizando de duas lentes eletrostáticas) e irão em direção a região de reflexão percorrendo o tubo de voo (livre de campo). Ao adentrar a região de reflexão os íons sofrerão uma desaceleração, devido ao campo retardador aplicado. Ao passar pela primeira seção de grade os íons irão passar pela lente primária que terá um potencial aplicado de 75% (região x_S – potencial $E_S = U_S/x_S$) do potencial acelerador da fonte de íons, que acarretará uma primeira desaceleração. Ao passar pela lente inicial existirá mais um potencial retardador (região x_R – potencial $E_R = (U_{Ref} - U_S)/L_{Ref}$) que desacelerará o íons de acordo com sua velocidade de entrada, energia cinética adquirida na fonte de íons ($qE_R x_R + qU_S = qU$). Como pode ser visto os íons mais lentos serão desacelerados mais rapidamente e percorrem um menor caminho dentro do refletor que os íons mais rápidos, portanto o íon 1 terá uma vantagem inicial para saída em direção ao detector, os íons 2 possuem maior energia e com isso caminharão uma maior distância até ser totalmente desacelerado.[50]

Todos os outros íons da mesma massa que passam pelo ponto de foco espacial da fonte de íons - em tempos diferentes Δt_{SF} chegarão ao seu ponto de viragem no campo de reflexão de íons e, portanto, superfície do detector nas diferenças de tempo Δt_{SF} . Isso significa que Δt_{SF} se comporta como um erro de tempo verdadeiro com respeito à

compensação das distribuições de tempo, espaço e velocidade no refletor de íons.

Correspondentemente, pode-se encontrar um foco espacial do refletor de íons em seu modo de saída de íons e em seu modo de entrada de íons escolhendo as melhores configurações para de x_{D1} , x_{D2} , x_S e x_R .

3.4.2 Quadrupolo

Um quadrupolo possui algumas diferentes aplicações, desde uma armadilha de íons, um guia para íons ou como analisador de massa.

Um analisador de massa do tipo quadrupolo é composto idealmente por quatro hiperbolóides, todavia devido ao alto custo de fabricação são utilizados eletrodos cilíndricos, dispostos nos vértices de um quadrado e que se estendem na direção z (como pode ser visto na Figura 3.27). Os eletrodos opostos pelo vértice são eletricamente conectados de forma a estabelecer o campo no plano xy .

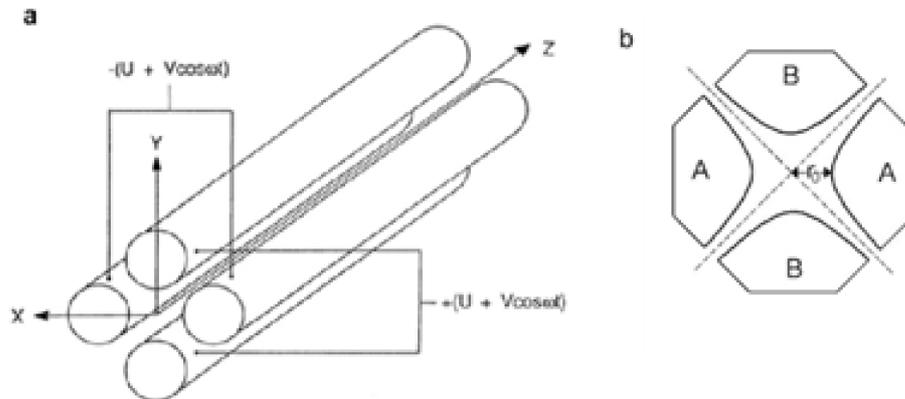


Figura 3.27: Espectrômetro de massa quadrupolo (a) Configuração com cilindros (b) Configuração com hiperbolóides [73]

Ao ser atraído pelo campo do quadrupolo, o íon, sofre a ação de um campo oscilante periodicamente, devido a aplicação de um potencial (U) de corrente contínua associado a tensão de radiofrequência (V) que oscila no tempo com frequência angular $\omega = 2\pi f$.

Então o potencial total aplicado ϕ_0 é dado pela equação

$$\phi_0 = \pm(U + V \cos \omega t) \quad (3.61)$$

Sendo que normalmente U varia de 500V à 2000V e a tensão RF (V) varia de 0V

à 3000V [73]. Ao se deslocar na direção z , os íons descrevem uma trajetória que sofre alteração na direção x e y também. As equações do movimento nestas direções são dadas por

$$x \frac{d^2 x}{dt^2} = -ze \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.62)$$

$$y \frac{d^2 y}{dt^2} = -ze \frac{\partial \phi}{\partial y} \quad (3.63)$$

$$z \frac{d^2 z}{dt^2} = 0 \quad (3.64)$$

Escrevendo ϕ em função de ϕ_0 é obtido que

$$\phi = \frac{(U + V \cos \omega t)(x^2 - y^2)}{r_0^2} \quad (3.65)$$

em que r_0 é a distância da vara cilíndrica ao centro. Substituindo a equação acima nas equações de movimento é obtido que

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{2ze}{mr_0^2} (U + V \cos \omega t) x = 0 \quad (3.66)$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} - \frac{e}{mr_0^2} (U + V \cos \omega t) y = 0 \quad (3.67)$$

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = 0 \quad (3.68)$$

Para obter o intervalo em que a trajetória dos íons é estável, utiliza-se as soluções da equação diferencial conhecidas como equações de Mathieu

$$\frac{d^2 u}{d\tau^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\tau)u = 0 \quad (3.69)$$

em que u pode ser qualquer uma das coordenadas (sejam cartesianas ou cilíndricas), τ é um parâmetro adimensional derivado da frequência ω e do tempo, e a_u e q_u são parâmetros de aprisionamento. São estes parâmetros que nos fornecem as características de estabilidade

ou instabilidade para a trajetória dos íons. Os parâmetros a_u , q_u e τ são os seguintes

$$a_x = -a_y = \frac{8eU}{mr_0^2\omega^2} \quad (3.70)$$

$$q_x = -q_y = \frac{-4eU}{mr_0^2\omega^2} \quad (3.71)$$

$$\tau = \frac{\omega t}{2} \quad (3.72)$$

Utilizando das equações acima e plotando um gráfico do parâmetro a em relação ao parâmetro q (Figura 3.28) é obtido um diagrama de estabilidade que fornece os valores de U e V ideais para que os íons sejam filtrados pelo quadrupolo. Mantendo a razão U/V constante e variando as tensões, o ponto de máximo do diagrama é desviado para esquerda ou direita dependendo da razão m/z desejada [73].

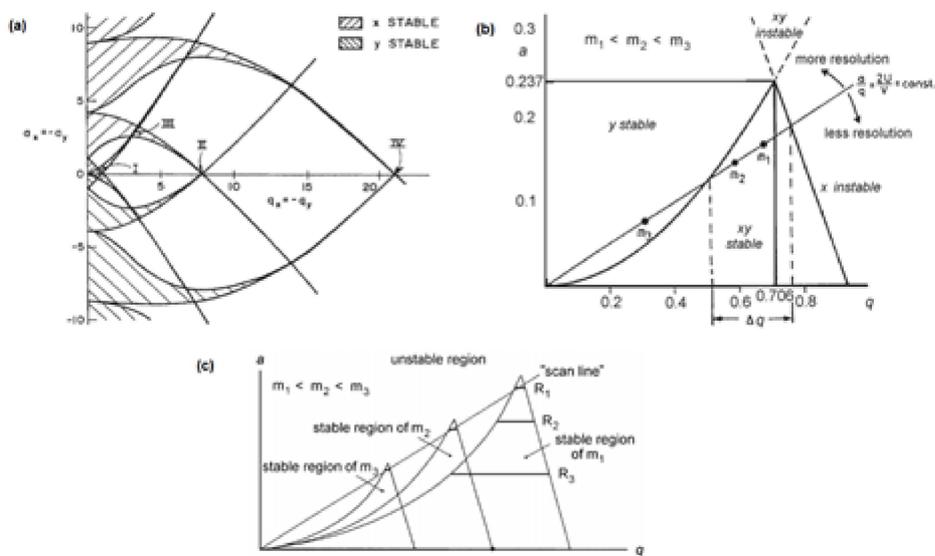


Figura 3.28: Diagrama de estabilidade da trajetória para um quadrupolo linear. (a) Diagrama completo (b) Zoom na região I mostrando a dependência da resolução e seleção das massas para com os parâmetros a e q . (c) Varredura de massa por um quadrupolo, com a razão U/V constante [73].

A largura em que há estabilidade (Δq) determina a resolução em massa, isto é, quando mais largo menor a resolução. Buscando sempre seguir os picos de cada diagrama como mostrado na Figura 3.28c.

A máxima resolução de um quadrupolo é uma unidade de massa, com isso apenas uma razão m/z pode passar pelo quadrupolo por vez, não permitindo varrer um intervalo de massa de uma vez só. Isso é uma desvantagem do quadrupolo com relação a um TOF,

mas que é compensado pela vantagem que ser compatível com uma fonte contínua de íons.

3.5 Detector de partículas

O desenvolvimento deste tipo de aparato teve seu prelúdio com as antigas placas fotográficas utilizadas por J.J Thomson por um longo período e perdurou até a década de 40.

A função de um detector de íons neste tipo de aparato é fornecer informações sobre fluxo, abundancia, características dos íons que advém de um analisador de massas. Estas informações são coletadas via sinal elétrico e convertidas e interpretadas por um circuito eletroeletrônico que os transformará em dados e em imagens (os espectro). Isso permitirá ampliar os sentidos humanos e possibilitando compreender os processos a nível atômico. Para isso os aparatos devem ter uma serie de requisitos como precisão, confiabilidade, velocidade de processamento, sensibilidade, baixo ruído e estabilidade.

Foi com Alfred Nier que começaram a surgir propostas de detectores mais precisos como o Copo de Faraday. E com passar dos anos outros aparatos foram surgindo como: multiplicador de elétrons, multicanais e fotomultiplicadores.

Este tipo de instrumento de larga aplicabilidade em física nuclear, atômica e molecular, engenharias e muitos outros âmbitos, podendo medir desde da energia com que estas partículas chegam a ele como também spin, carga, momento, massa ou até mesmo simplesmente identificar que algo ali chegou.

3.5.1 Copo de Faraday

O copo de Faraday é um dos mais simples e básicos sistemas de detecção de partículas que se tem acesso. Ele é simplesmente composto por um "copo"metálico, que pode ser apenas uma chapa, que será colocado no caminho do feixe de interesse dentro da câmara de vácuo. Esta placa metálica é conectada ao um circuito externo que terá a função de fornecer a corrente do feixe (normalmente em pico amperímetro, circuito de amplificação e um sistema de aquisição) ([11])

Para evitar interferências nas medições, devido a elétrons secundários, é utilizado

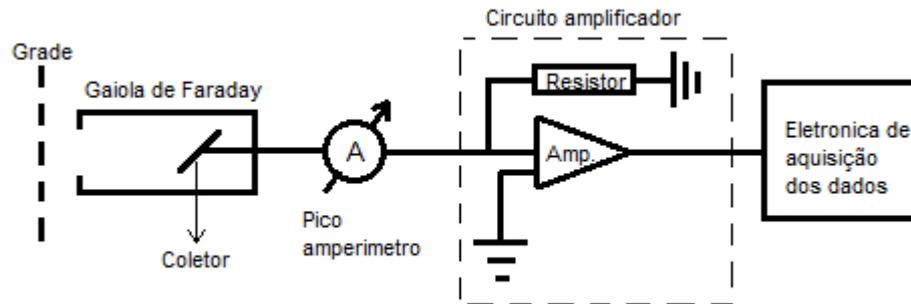


Figura 3.29: Figura copo de Faraday e esquema básico de montagem

uma grade (placa com um potencial normalmente alto) que suprimirá o retorno dos elétrons e evitará ruído e sinal falso.

Os copos de Faraday requerem um número relativamente grande de íons para produzir um sinal mensurável e, portanto, não podem ser usados para detectar eventos de íon único. No entanto, eles são estáveis e são adequados para medições de razão isotópica de precisão, especialmente em instrumentos multicoletores, onde as correntes de íons necessárias são facilmente alcançáveis.

3.5.2 Multiplicador de Elétrons Channeltron

Um dos mais simples detectores, e que já foi abordado neste trabalho, é o copo de Faraday. É simplesmente um anteparo metálico conectado a um amperímetro (responsável pela aferição da corrente causada pela colisão dos íons com a parede do detector) e o aterramento. Todavia é sabido que a colisão de 10 íons por segundo correspondem a uma corrente de $1,6 \times 10^{-18} A$, um valor muito baixo para que medições diretas sejam bem aferidas. Com isso faz-se necessária a utilização de aparatos que amplificam o sinal dos íons [74].

Quando se trata de correntes de partículas carregadas inferiores a $10^{-14} A$ é usual utilizar um multiplicador de elétrons. Um multiplicador de elétrons acelera os íons com uma aplicação de alta tensão na entrada fazendo com que eles colidam com a superfície e desta colisão serão formadas partículas secundárias que serão novamente aceleradas e que virão a colidir mais uma vez com a parede do aparato e acarretará uma cascata de elétrons secundários até o final do tubo que serão coletados e sua corrente mensurada

(Figura 3.30).

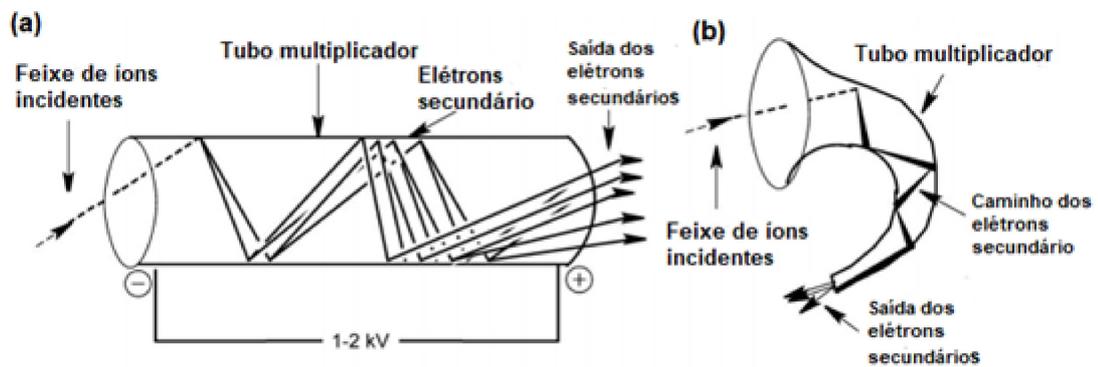


Figura 3.30: Esquema do multiplicador de elétrons contínuo (a) Multiplicador de elétrons com canal linear (b) Multiplicador de elétrons com canal curvado.

Um dos detectores com cavidade contínua é o Channeltron, que possui uma curvatura que permite suprimir algumas perturbações e melhorar o sinal (Figura 3.31). Neste detector a diferença de potencial da entrada com a saída é por volta de 2kV e que fornece um ganho da ordem de 10^8 no sinal com relação ao inicial. Seu tubo interno é feito de cerâmica revestida por um semicondutor com uma resistência (medida entre as duas extremidades) de $10^9\Omega$.

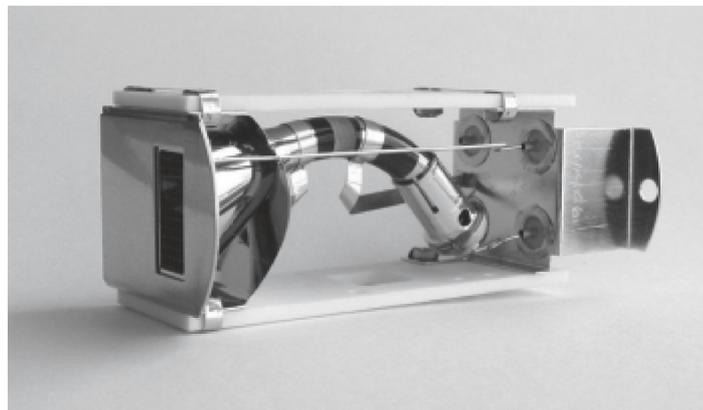


Figura 3.31: Fotografia de um channeltron [73].

De forma a determinar o que é um sinal real e uma perturbação (ao chegar à placa coletora no final do CEM) é utilizado um aparelho eletrônico (discriminador).

3.6 Softwares de Modelagem e Simulação

3.6.1 Simion

O Simion foi desenvolvido por Don McGilvery, na década de 70, com o intuito de prover um método direto e de alta interatividade para simulações de variados problemas na área de ótica de íons. O software simulador tem um dos principais focos balancear o uso simplificado com velocidade e acurácia.

Os modelos óticos possibilitam simetrias diversas (2D e 3D) aliadas a campos eletrostáticos e magnéticos. Diversos módulos dos mais simples aos mais complexos podem ser executados e analisados desde a sua modelagem, a análise dos dados; possibilitando até o link com outros softwares (SolidWorks e Excel).

Dentro das possibilidades diversas do Simion, dois, ao meu ver, se destacam que são: a possibilidade de executar modificações via linguagem de programação (LUA), permitindo modificar desde uma simples geometria a alterar completamente as leis que regem a emissão de partículas; um segundo recurso é a simples interação para geração de íons com características de energias, carga, região de emissão, massa, todas configuradas e alteradas facilmente.

Neste programa os eletrodos são discretizados em pontos pela região em uma rede de pontos. O potencial eletrostático obtido em todos os pontos é obtido pela aproximação numérica da equação de Laplace nos pontos de contorno. Entre cada eletrodo é apresentado um preenchimento por uma série de superfícies equipotenciais sendo possível ajusta-las de acordo com a precisão desejada.

3.6.2 SolidWorks

O SolidWorks é um software de modelagem sólida, paramétrica e baseada em recursos e etapas permitindo que trabalhem com ferramentas de CAD 3D (Computer-Aided Design) de forma simples e intuitiva. Para modelagem de uma peça simples até as montagens mais complexas, começamos sempre com um Sketch 2D decidindo quais planos trabalharemos e traçando o contorno da peça seguindo uma das vistas de forma a poderemos, no passo seguinte, gerar a 3^a dimensão no modelo por meio do recurso ressalto/base

extrudada. Deste modelo feito pode-se trabalhar com a peça em 3D e acrescentar todos os demais detalhes (cortes, furos, recursos de rosca, chanfros e muito outros mais). Quando tratamos de uma montagem temos que ter sempre em mente quais são as características dela, por exemplo se ela possuirá peças móveis, em qual origem pretende-se fixar sua montagem, quais recursos de posicionamento tem-se em seu modelo de forma a obter uma montagem mais funcional e limpa (no sentido de recursos e múltiplos posicionamentos).

4 TEM-ToF e seus resultados

No laboratório LCAM, sediado na Universidade NOVA de Lisboa, foi construída a máquina, chamada por eles de TEM-ToF, nos anos 2019/2020 com base em projetos propostos na Universidade de Innsbruck e por Illiberger [44] e Oddur Ingólfsson [47] na Universidade da Islândia, na cidade de Reykjavik. Em colaboração como LCAM fizemos a adequação dos projetos com relação aos parâmetros necessários para o equipamento do CACIS (laboratório da UFJF) e também para a adaptação do modelo para a simulação no Simion (que foi feita com base na montagem do LCAM). Além da participação dos experimentos no LCAM, também mandamos fabricar boa parte das peças para a construção do TEM na UFJF, seguindo as adequações e modificações que fizemos nos modelos.

4.1 Visão geral da máquina

O TEM-ToF é composto por cinco subsistemas que estão associados às estruturas tradicionais de um espectrômetro de massa: fonte da amostra, fonte dos íons, analisador de massa, detector, sistema eletrônico e sistema de aquisição. No Tem-Tof temos o forno das amostras sólidas ou um capilar para amostras líquidas ou gasosas, um monocromador trocoidal de elétrons (TEM) associado a um filamento (fonte de elétrons), um filtro reflectron que analisa as massas dos íons formados, o detector do tipo Channeltron e a eletrônica de aquisição.

Na construção do sistema de vácuo para o TEM foi utilizada uma bomba de vácuo rotativa do tipo Alcatel 2033 no sistema de pré-vácuo. Associado a essa linha temos um medidor Pirani e uma válvula que se conecta ao segundo estágio. No estágio seguinte foi utilizada uma bomba turbomolecular do tipo Pfeiffer HiPace®300.

4.1.1 TEM-Design, modelagem e fabricação

O monocromador trocoidal proposto e modelado é composto por 21 componentes formando os subsistemas (filamento, monocromador, região de colisão, extração e captura

dos elétrons). Para cada subsistema daremos uma sigla com intuito de auxiliar na ordenação e organização; o conjunto filamento, conjunto de lentes M, o conjunto de lentes C e o conjunto de lentes F.

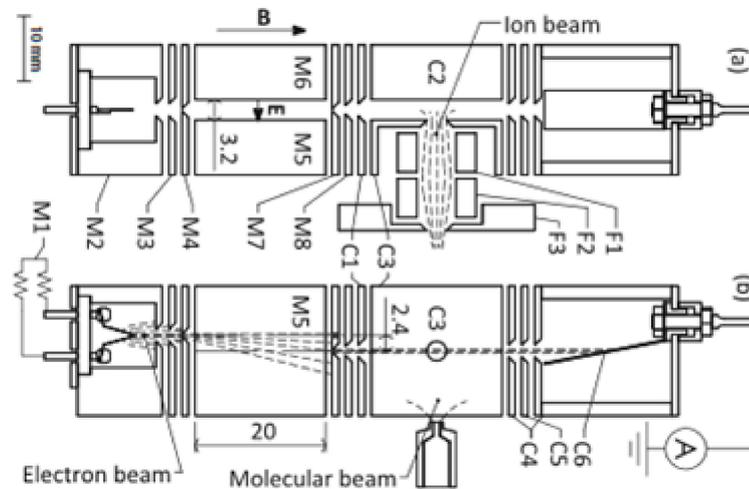


Figura 4.1: Monocromador Trocoidal construído na Universidade da Islândia. (M1) Resistores Filamento (M2-M4) Lentes colimadoras e de focalização (M5-M6) região de dispersão (M7-M8 e C1) lentes de saída (C2) Eletrodo de extração (C4-C5) região de coleta do elétrons (C6) Copo de Faraday (C3 e F1-F3) ótica de extração dos íons [47].

- **Conjunto filamento**

Neste conjunto é composto por uma estrutura de fixação do filamento de tungstênio (ilustrado na Figura 4.2). Um dos motivos da escolha deste filamento (Filamento de tungstênio) é que alguns possíveis alvos gasosos estudados neste equipamento são corrosivos o que prejudicaria o tempo de vida útil da fonte de elétrons.

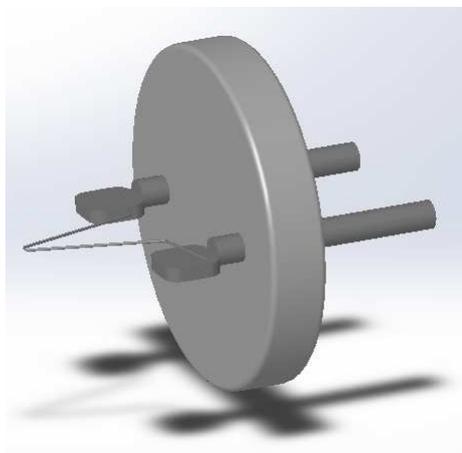


Figura 4.2: Imagem SolidWorks filamento.

Este conjunto teremos o total de 13 peças dentre elas 4 arruelas, porcas de aço inox e 4 buchas de cerâmica que terão a função de fixação dos sistemas aos fusos M3 que manterão todas as peças na posição. As três peças F1, F2 e F3 são feitas em aço inox 316L por ser um material não magnético e de menor custo que o molibdênio que foi o material utilizado na Universidade da Islândia. A placa F2, de espessura 2mm, tem a função de fixação de todo sistema como pode ser visto na Figura 4.3. Esta fixação é feita por meio de 4 fusos M3 que manterá todas as peças apertadas e presas a flange da câmara de vácuo. A placa F1, fabricada em uma chapa de 1mm, é fixada a F2 e serve de suporte ao filamento. O filamento, anteriormente falado, foi construído com fio de tungstênio e fixado aos terminais que estarão sobre uma diferença potenciais elétricos. A peça F3 foi feita de um bloco maciço utilizando corte a laser aqui na UFJF e por usinagem tradicional no LCAM, este bloco possui 10mm de comprimento e 20mm de largura. As placas F1 e F2 foram cortadas no laser e depois polidas.

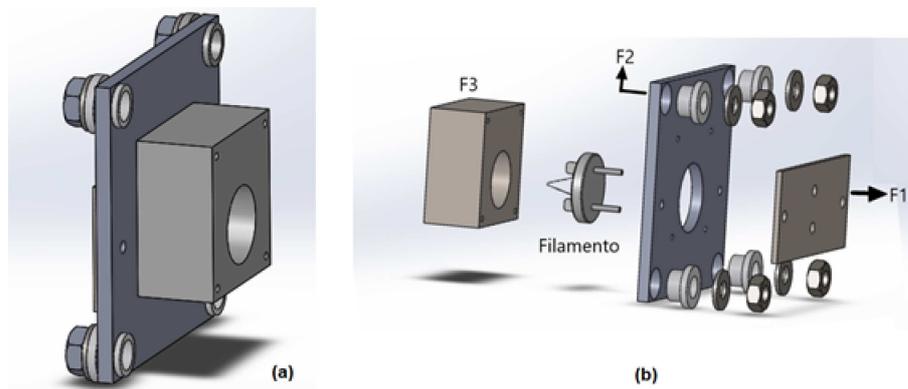


Figura 4.3: Imagem da montagem do conjunto filamento retirada do modelo via SolidWorks 2019. (a) Montagem (b) Vista explodida.

- **Conjunto de lentes M**

Este conjunto de lentes é composto por 7 eletrodos, sendo 5 deles cilíndricos e dois formados por um par de placas paralelas. Elas podem ser divididas em 3 sub-regiões (como já tratado na seção anterior sobre o TEM), sendo elas: 1^a Sub-região de colimação e focagem, 2^a Sub-região de dispersão e 3^a Sub-região de focalização e saída. A primeira e terceira sub-regiões foram feitos em chapas de 1mm de inox 316L cortadas no laser e com os furos usinados. A segunda foi usinada em um bloco maciço e para aplicação do potencial foi utilizado fusos M1.

As placas são retângulos chanfrados com espessura de 1mm que distam uma da outra em aproximadamente 1mm, separadas por esferas de cristal de forma a isolá-las. Já as placas da região de dispersão possuem 20mm de comprimento.

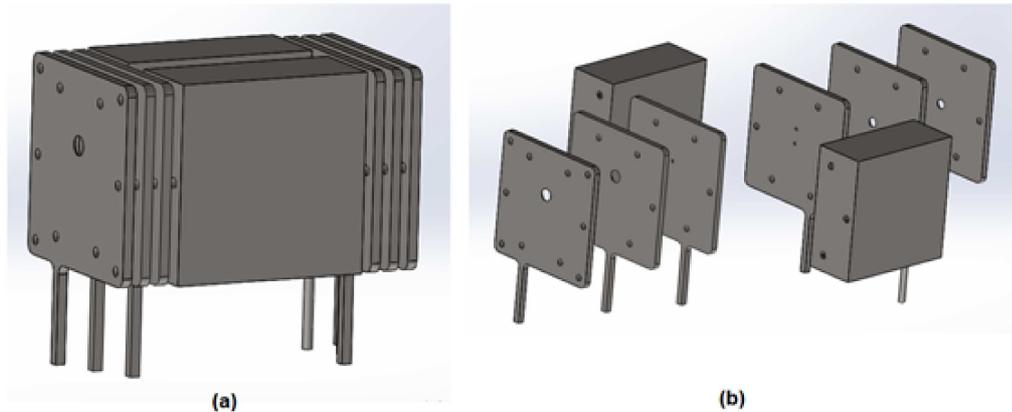


Figura 4.4: Imagem dos conjunto das lentes da região de monocromatização do feixe. (a) Montagem (b) Vista explodida da montagem.

Na primeira sub-região teremos três placas com 1mm de espessura cortadas por eletroerosão. Foram usinados chanfros cônicos nos furos.

Esta seção gera uma aceleração dos elétrons devido a uma diferença de potencial entre o filamento e a placa M2. Esta placa é afixada no cilindro Wehnelt. Os furos nas placas estão descentralizados em 2,4mm do eixo central do monocromador de forma a conseguirmos o efeito de seleção da energia como demonstrado no capítulo anterior. Do eletrodo M2 ao M4 diminui-se o diâmetro de forma a obtermos um feixe de elétrons bem colimado ao entrar na segunda sub-região que é a de dispersão.

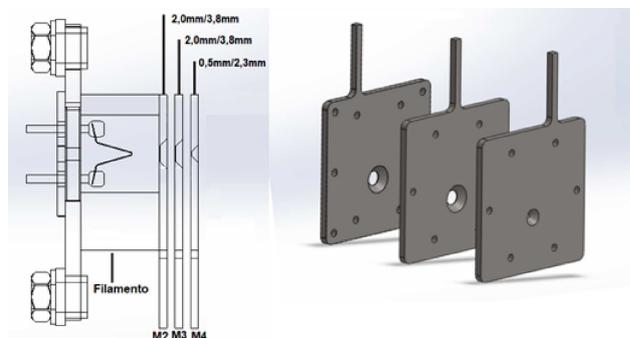


Figura 4.5: Imagem a esquerda e retirada do modelo SolidWorks 2019 das três placas lado a lado.

Na segunda sub-região (região de deflexão) teremos dois blocos maciços usinados. Os furos para as esferas foram feitos no mesmo processo. Para aplicar os potenciais

foram utilizados fusos M1, onde serão conectados os terminais. Teremos duas placas paralelas (M5-M6), com a separação de 3,2mm entre uma e outra de forma a obter o efeito de "chuveiro" para o feixe, de forma que os elétrons mais rápidos colidindo acima da abertura de saída e os mais lentos abaixo, devido a proporção campo elétrico e campo magnético e a velocidade de entrada dos elétrons.

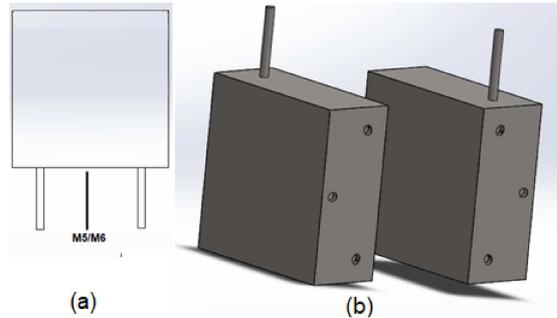


Figura 4.6: Imagem retirados o modelo via SolidWorks.(a) Modelo esquemático com os nomes das placas (b) Vista isométrica dos blocos

No últimos dois eletrodos M7-M8 teremos a sub-região de focalização e extração do feixe para região de colisão. No caso destas duas placas teremos os furos centralizados com o eixo de origem de forma a obtermos os efeitos de seleção tratados no tópico anterior. O campo elétrico gerado pela diferença de potencial entre a placa M8 e C1 nos fornece um campo retardador para evitar que elétrons mais lentos cheguem na região de colisão.

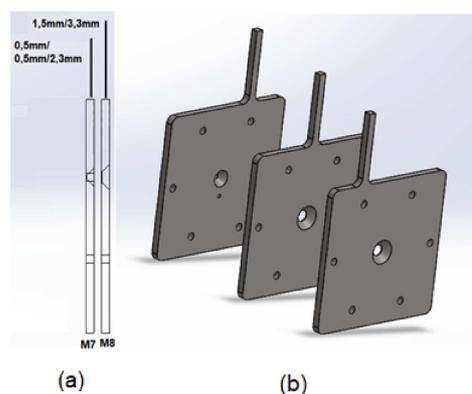


Figura 4.7: Imagem dos blocos retirados o modelo via SolidWorks.(a) Modelo esquemático das duas lentes finais do conjunto M (b) Vista isométrica das lentes, incluindo a lente C1.

- **Conjunto de lentes C**

Neste conjunto de lentes começamos pelo eletrodo C1 (anteriormente citado) que terá o papel de desacelerar o feixe e impedir que os elétrons mais lentos passem

para região de colisão com o alvo. O que efetivamente o campo retardante faz é diminuir o orifício de saída do feixe de forma que controlando os potenciais de M8 e C1, controlamos o tamanho do orifício e com isso melhoramos a resolução.

Após a passagem por C1 entramos na câmara de colisão que é composta pelos eletrodos C2 e C3. Nesta região teremos a inserção das moléculas de interesse (normalmente em estado gasoso) perpendicularmente ao feixe de elétrons. As moléculas são introduzidas pelo forno, que sublimará a amostra sólida, ou pela mudança de pressão que gaseificará a amostra líquida. Os íons negativos ou positivos são extraídos por um orifício na lente C3 e focalizados pelo conjunto de lentes F para um analisador de massa. Para que haja esta extração são aplicados potenciais de forma a obter maior quantidade de íons extraídos.

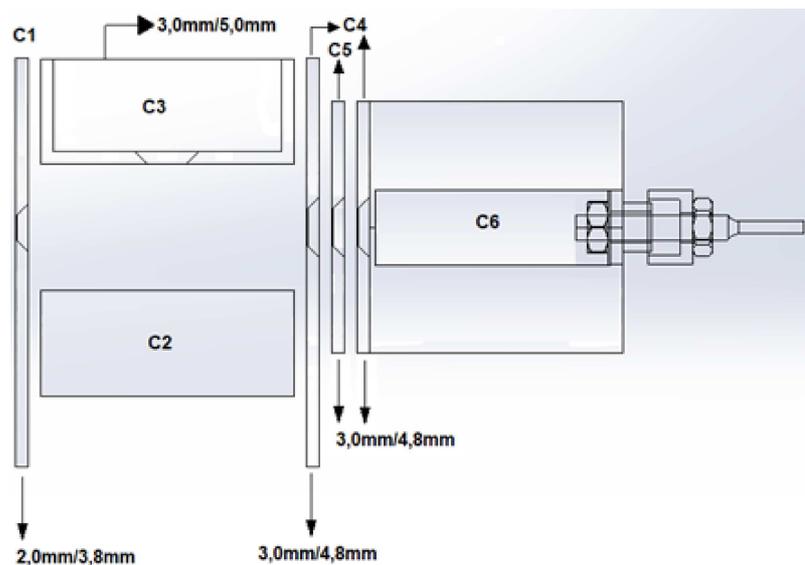


Figura 4.8: Diagrama do arranjo dos eletrodos do conjunto de lentes C. O diâmetro dos furos estão indicados na figura, juntamente com o diâmetro do chanfro em cada abertura.

Saindo da região de colisão chegamos nas lentes de captura dos elétrons (C4-C6). Estas lentes terão a função de capturar os elétrons que viajam após a colisão e ionização dos alvos e também terão um papel de ajuste da resolução do feixe pelo método de campo retardado (mais informações seções a frente).

No eletrodo C6 teremos um Copo de Faraday. Copos de Faraday detectam corrente de partículas carregadas, diretamente por um pico amperímetro, que chegam a ele. O design do Copo de Faraday é bem simples com uma chapa metálica curvada

conectada ao circuito de aquisição de dados.

Os potenciais aplicados às placas C7 e C8 devem ser ligeiramente mais altos de modo a evitar que elétrons secundários retornem a região de colisão e gerem picos falsos nos espectros (veja mais a respeito na seção sobre a parte elétrica 4.3).

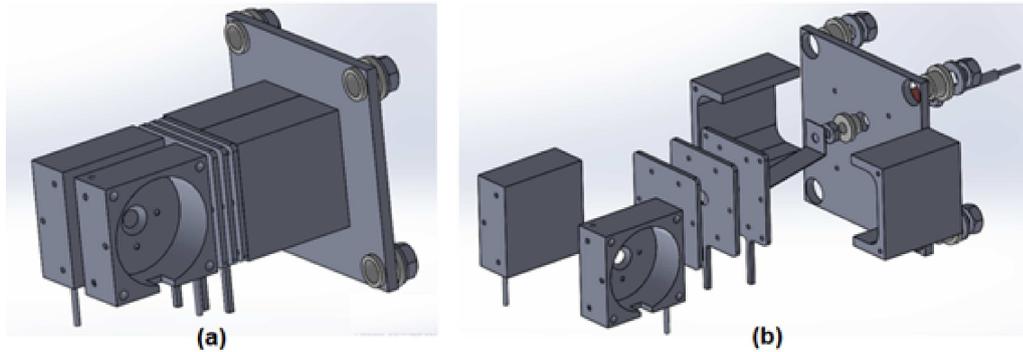


Figura 4.9: (a) Montagem da montagem da seção (b) vista explodida da montagem

- **Conjunto de lentes F**

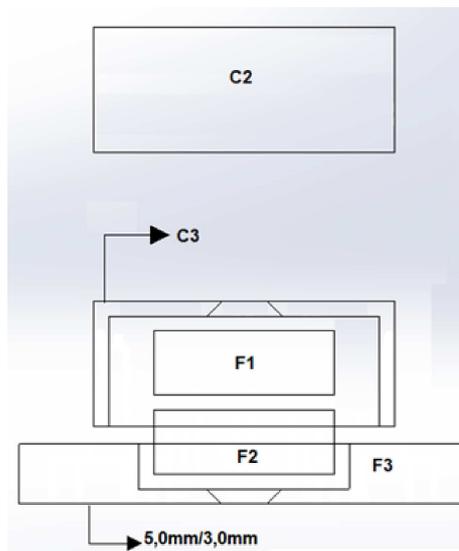


Figura 4.10: Diagrama do arranjo do eletrodos de extração.

Este conjunto de eletrodos (F1-F3) possui a função de focalizar os íons extraídos da região de colisão e direcionando-os para o espectrômetro de massa. Essas lentes vão mantendo o foco do feixe alinhando dentro da região que levará os íons para o TOF do tipo deflectron ou linear.

No conjunto de lentes F temos 3 componentes usinadas de blocos maciços de aço inox 316L e um fuso M1 utilizado como terminal de aplicação do potencial.

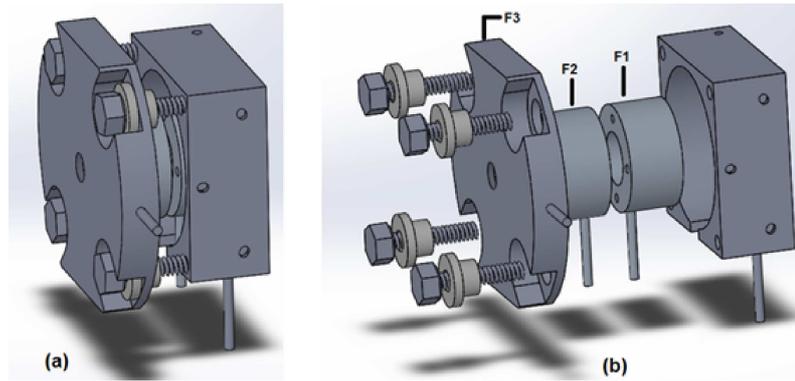


Figura 4.11: Imagem das peças que compõem o sistema de extração.

Para conectar o eletrodo F3 ao sistema é utilizado o mesmo esquema que o sistema maior passando um parafuso M2 que é enroscado no bloco da região de colisão.

Todas as placas passaram por polimento utilizando pasta diamantada (Diamond Spray) de forma a tirar qualquer irregularidade ou rebarba devido aos processos de fabricação.

Depois de todos os dimensionamentos, ajustes e modificações o modelo foi mandado para fabricação obtendo o resultado das fotografias a seguir (Figura 4.12).

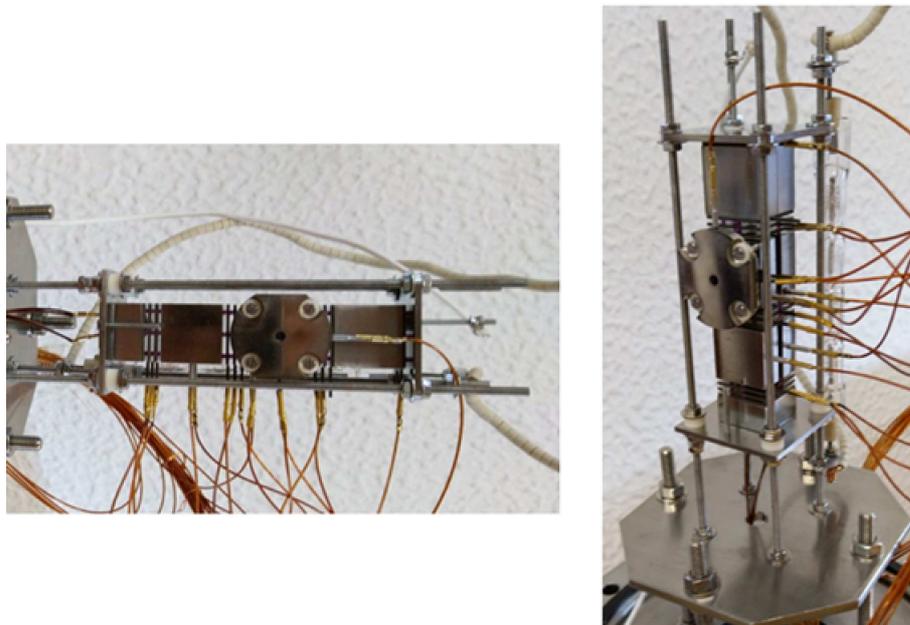


Figura 4.12: As fotografias foram tiradas no laboratório LCAM, parceiro no trabalho, na ocasião da visita a Universidade NOVA de Lisboa.

4.2 Campo Magnético

4.2.1 Simulação e Ajustes do Campo Magnético

Para definir os parâmetros das bobinas foram utilizados tanto o método teórico quanto a simulação computacional por meio do software Simion.

O software fornece ao usuário alguns recursos padrões e um deles são as próprias bobinas de Helmholtz. Este modelo utiliza-se de um programa em LUA para aplicar o campo magnético e fornecer as linhas de campo tanto no volume quanto apenas no plano ZY (Figura 4.13).

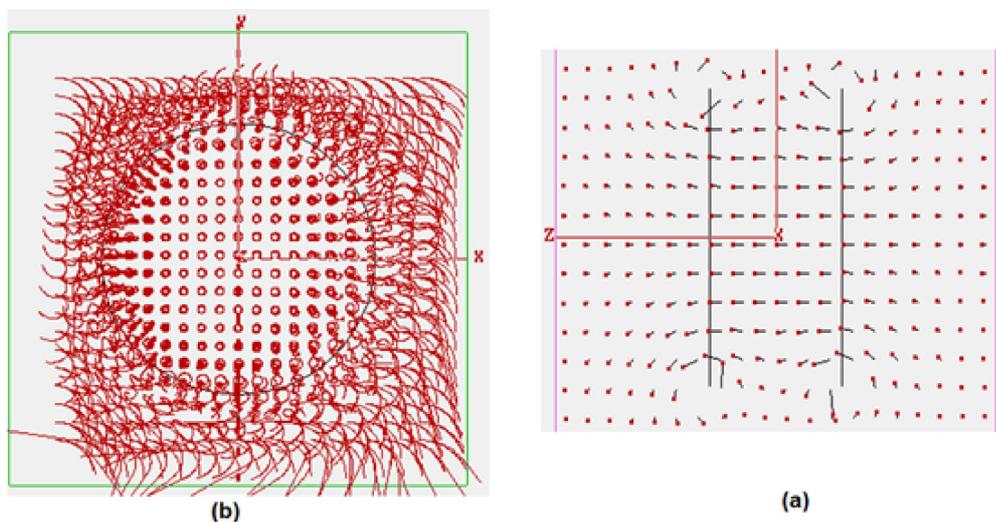


Figura 4.13: Linhas de campo geradas pelas bobinas de Helmholtz por meio do software Simion. (a) Linhas de campo no plano ZY (b) Linhas de campo no volume da bobina.

Devido às condições dimensionais do aparato e dos recursos obtidos pelo laboratório LCAM na Universidade NOVA de Lisboa foi definido que o diâmetro da bobina e o número de voltas são 382,5mm e 240 espiras. Partindo destes dois parâmetros principais foram feitas simulações com intuito de averiguar qual a corrente a ser aplicada às espiras e o quão homogêneo seria o campo magnético na região do monocromador.

Utilizando o equacionamento demonstrado na seção anterior foi obtido uma curva (Figura 4.14) da relação entre campo magnético e corrente aplicada às bobinas segundo os parâmetros estabelecidos no parágrafo anterior.

Por meio dos parâmetros obtidos foi possível avaliar o quão homogêneo permanece o campo magnético em relação a variação da distância, em z , para o centro das bobinas. Para isso fez-se uso tanto dos resultados obtidos nas simulações quanto da aproximação

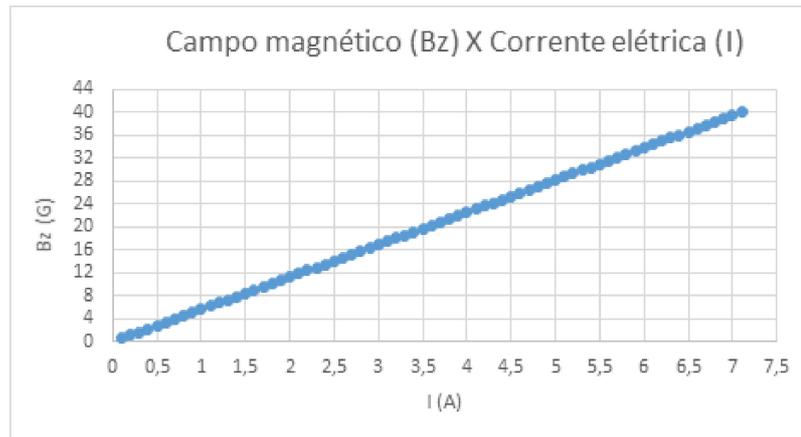


Figura 4.14: Gráfico da proporção entre campo magnético e corrente aplicada foi obtida com os parâmetros de $R=382,5\text{mm}$ e $N=240$ espiras.

demonstrada no tópico anterior. Dos resultados (Figura 4.15) viu-se que o campo permanece praticamente inalterado em toda extensão do aparato, visto que do filamento até o copo de Faraday tem-se 93mm.

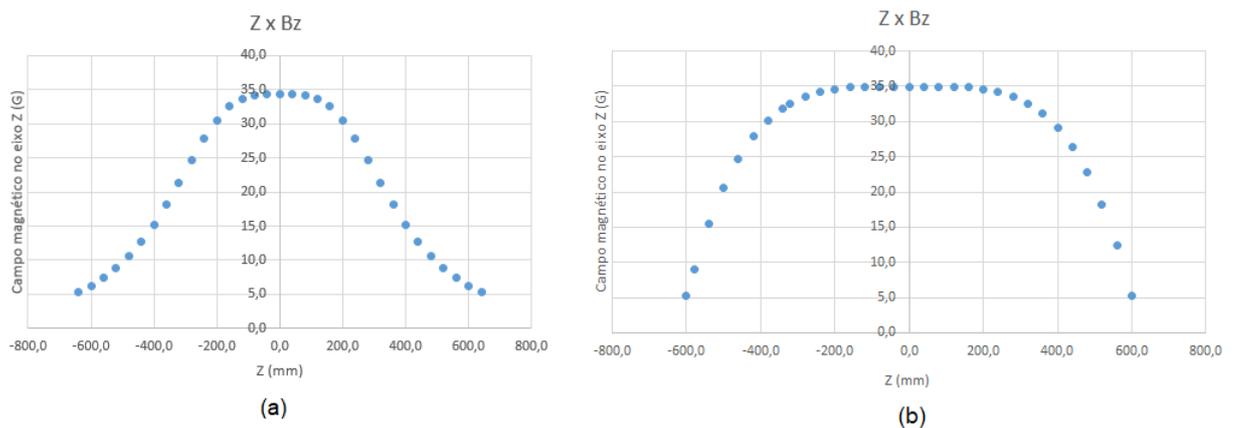


Figura 4.15: Gráfico da variação do campo em relação a origem (ponto médio entre as bobinas) (a) Gráfico obtido dos resultados do Simion (b) Gráfico obtido da aproximação de MacLaurin.

Das informações obtidas foi possível afirmar que o campo magnético em todo o monocromador será homogêneo após o alinhamento do mesmo com o centro das bobinas.

4.3 Sistemas Elétricos e de Aquisição

O sistemas elétricos das lentes são compostos por divisores de tensão que controlam e regulam os potenciais desde a emissão dos elétrons até a coleta no copo de Faraday e extração dos íons.

Um divisor de tensão tem o intuito de obter uma tensão de saída (V_{out}) proporcional à tensão de entrada (V_{in}) utilizando um conjunto de resistores. (Figura 4.16).

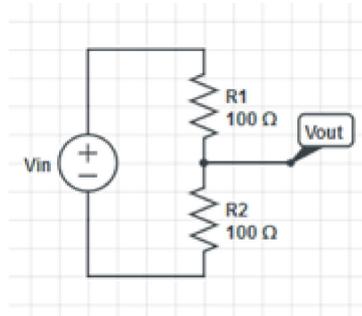


Figura 4.16: Divisor de tensão de resistores.

O cálculo é simples, utilizando apenas a lei de Ohm, obtém que:

$$V_{out} = V_{in} \frac{R_2}{(R_2 + R_1)} \quad (4.1)$$

No caso do TEM foi utilizado um resistor variável (potenciômetro) para obter este resultado de divisor de tensão, obtendo uma tensão de saída mais facilmente ajustável. Todos os circuitos demonstrados a seguir são do sistema utilizado no laboratório LCAM e servirão de base para construção aqui no CACIS.

Para os módulos das lentes do Conjunto M foi utilizado um simples divisor de tensão. Para conectar as lentes ao circuito foram utilizados pinos do tipo banana (PB) fêmea e jumpers machos. Isso foi feito com o intuito de, no momento de fazer o primeiro ajuste dos potenciais em cada lente, poder medir a corrente com um picoamperímetro Keithley em cada lente e disso fazer um ajuste por etapas. A tensão de cada lente é lida a partir de um voltímetro digital e pode ser mensurada com relação ao terra ou com relação a tensão de flutuação (V_f) (Figura 4.17).

O filamento tem a necessidade que se aplique corrente contínua próxima a 2,2A, então ao operar o aparelho, se ajusta a corrente neste nível e a tensão é regulada no decorrer da otimização. A necessidade dos dois resistores de $1M\Omega$ é para que se equilibre a diferença de potencial entre os terminais e a maior emissão de elétrons seja do centro do filamento.

A fonte PC fornece ao sistema das lentes M uma tensão de -10V a 10V que será amplificada pelo Amp-Op e é importante notar que todo circuito-M flutua em torno de

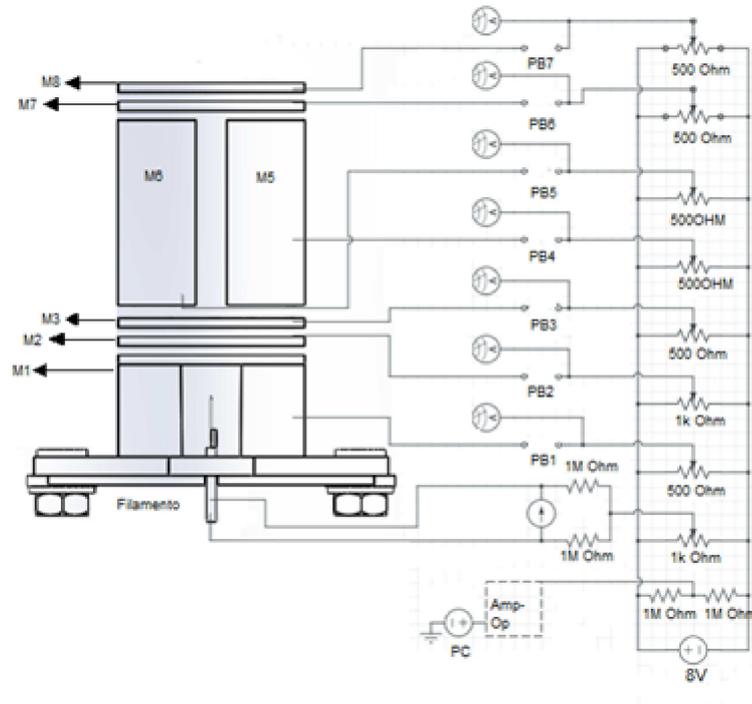


Figura 4.17: Esquema elétrico dos módulos da seção de lentes M. PB (Pinos banana), Amp-Op (Amplificador operacional), FC (Fonte de corrente).

V_f e se alterá-la acarreta uma mudança para todo o circuito com relação ao terra, o que não ocorre para as lentes da seção C e F como veremos mais à frente.

O circuito das lentes C é similar ao utilizado no circuito M. Tem-se os divisores de tensão com uma modificação que no centro entre os resistores de $1M\Omega$ é conectado ao terra de forma a ter este sempre no centro entre o polo positivo e o polo negativo. Além disso foi usado um switch para mudar a polaridade da conexão com a fonte de forma a poder mudar entre o modo positivo e negativo de análise dos íons. Nas lentes C5 e C6, primeira lente no final da região de colisão e o copo de Faraday, serão conectados a uma fonte de tensão externa constante com 32V para evitar que tenhamos elétrons secundários (faixa de energia próxima a 0 eV que são geradas ao se chocarem com as placas C5 e C6) voltando à região de interação e gerando picos falsos. Isso acontece pois este alto potencial aplicado às placas direciona o feixe melhor pelas aberturas das placas. Da mesma forma que no circuito anterior são utilizados pinos bananas para utilizar o mesmo esquema do picoamperímetro (Figura 4.18).

Para fazer as medidas da corrente no copo de Faraday coloca-se o picoamperímetro em série (como mostrado na imagem 4.18) e uma fonte de tensão associada e ela. Para

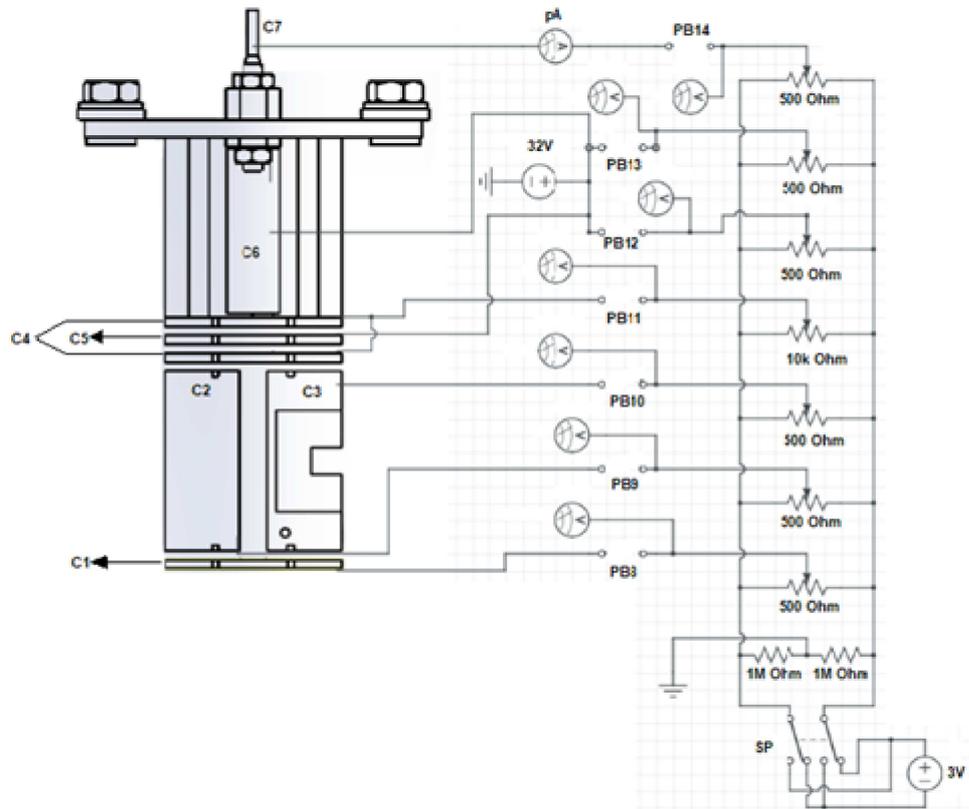


Figura 4.18: Esquema elétrico dos módulos da seção de lentes C. PB (Pinos banana), SP (Switch mudança de polaridade).

determinar a resolução em energia a 0eV , é aplicado um potencial $\sim 2\text{V}$ no copo de Faraday e em seguida faz um rampeamento de tensão entre 2V a -8V . À medida que o potencial negativo de retardo é aplicado a corrente dos elétrons tende a baixar até que todos sejam repelidos. Ao coletar os dados, utilizando de um programa em LabView, será gerado um gráfico de corrente dos elétrons em função do campo de retardo (com ajuste sigmoidal de Boltzmann) e em seguida, por meio do próprio programa, ele será diferenciado e feito um ajuste gaussiano. Dá gaussiana obtida é possível calcular a largura máxima a meia altura (Full Width Half Maximum - FWHM) e a energia média dos elétrons.[49]

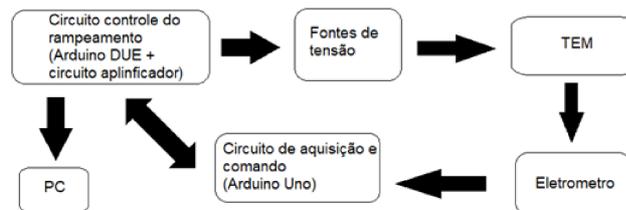


Figura 4.19: Bloco esquemático do sistema elétrico do equipamento no LCAM.(Adaptado [49])

Para os circuitos da lente F (lentes de focalização dos íons) são também feitos alguns divisores de tensão, todavia os potenciais ali aplicados são consideravelmente maiores que os das demais seções e com isso são utilizados potenciômetros de maior resistência e além disso também é utilizado uma chave de mudança de polaridade para estudos de íons positivos e negativos (Figura 4.23). Estes íons são direcionados para um tempo de voo (no caso do laboratório LCAM um Reflectron) onde são feitas as varreduras de massa e energia dos íons.

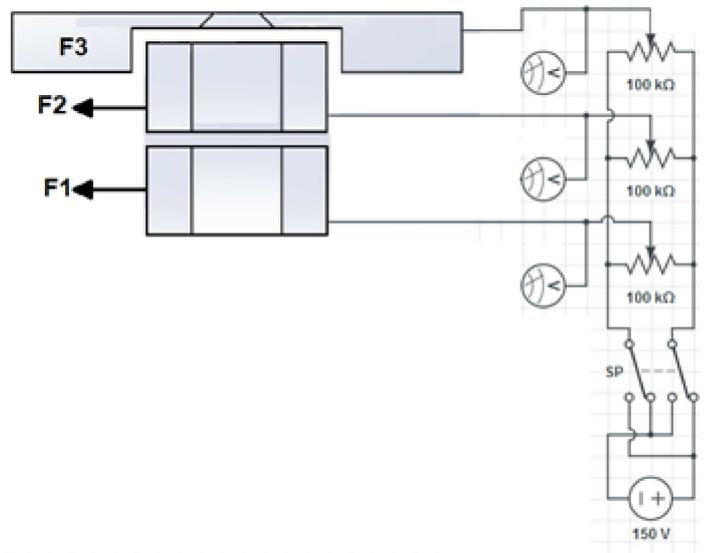


Figura 4.20: Esquema elétrico dos módulos da seção de lentes F. SP (Switch mudança de polaridade).

4.4 Simulações do TEM

Todo equipamento de pesquisa e mensuração de informações demanda uma calibragem dos parâmetros e um refinamento de cada recurso. Para isso foram feitas simulações, utilizando o software Simion, dos parâmetros aplicados ao TEM e sua relação com a resolução do feixe de elétrons e a extração dos íons, para em seguida serem feitos os experimentos e otimização dos potenciais e a resolução em energia do feixe.

Para fazer as simulações foram utilizados dois softwares, o Simion 8.0 e o SolidWorks 2019. Como mostrado anteriormente todos os modelos 3D foram feitos pelo SolidWorks 2019, sendo na sequência convertida a montagem em um arquivo STL (arquivo que transforma a superfície em uma malha triangular, dando assim uma propriedade vetorial à

superfície). Em um segundo momento se converte os arquivos de cada peça da montagem em uma extensão própria do Simion (PA.) para que em seguida sejam refinados. Para refinar é solucionadas as equações de Poisson para cada superfície e calculado o potencial aplicado ao volume, juntamente com os efeitos que eles sucedem (Figura 4.21

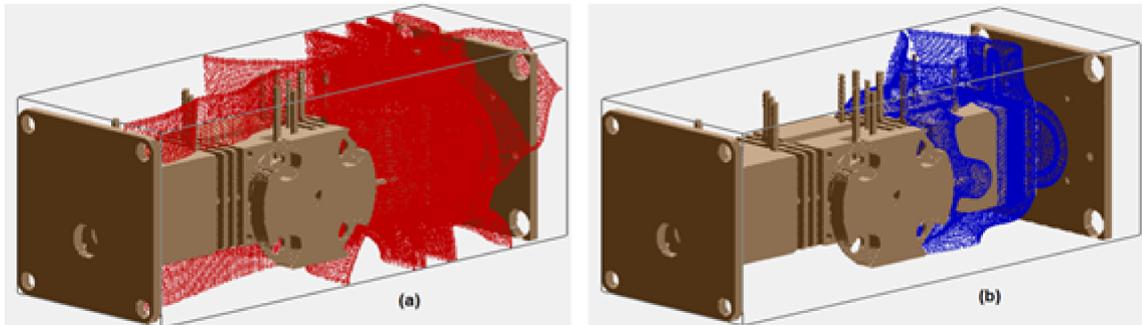


Figura 4.21: Imagem gerada pelo software Simion 8.0 no modelo do TEM (a) Malha de potencial elétrico gerada pelos eletrodos (b) Malha do gradiente do potencial elétrico gerada pelos eletrodos.

Dos arquivos gerados (todos os eletrodos refinados) é adicionado o campo magnético uniforme utilizando um script em LUA (linguagem de programação utilizada pelo software) e com isso terá o controle de todos os parâmetros necessários para que seja feita a simulação.

4.4.1 Potenciais para ajuste de resolução do feixe de elétrons

Para que seja possível estudar o comportamento dos elétrons, sob aplicação do campo elétrico e magnético, devido ao efeito termiônico são definidos parâmetros posição de emissão, direção de emissão e distribuição de energia. Para definir o parâmetro de posição foi considerado que maior parte das partículas serão emitidas do centro do filamento (devido aos ajustes eletroeletrônicos citados anteriormente) seguindo uma distribuição linear de energia. Em relação à direção de emissão definiu-se um volume cônico.

Com a simulação foi possível testar diferentes configurações de campos magnéticos e elétricos podendo observar que a alteração no campo magnético gera um distúrbio na resolução do feixe de elétrons, todavia, alterações brandas não modificaram drasticamente o sinal obtido na gaiola de Faraday.

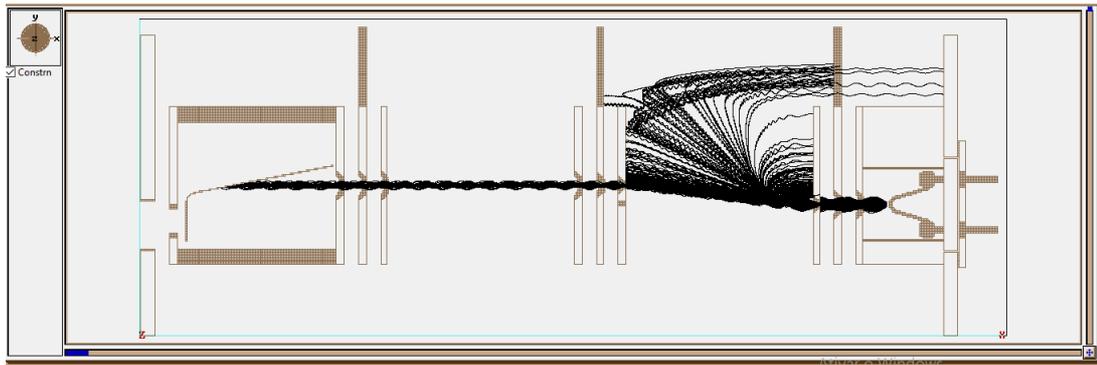


Figura 4.22: Figura do comportamento do feixe de 0eV com 45 gauss de campo magnético e resolução de 117meV. Imagem retirada da simulação via Simion.

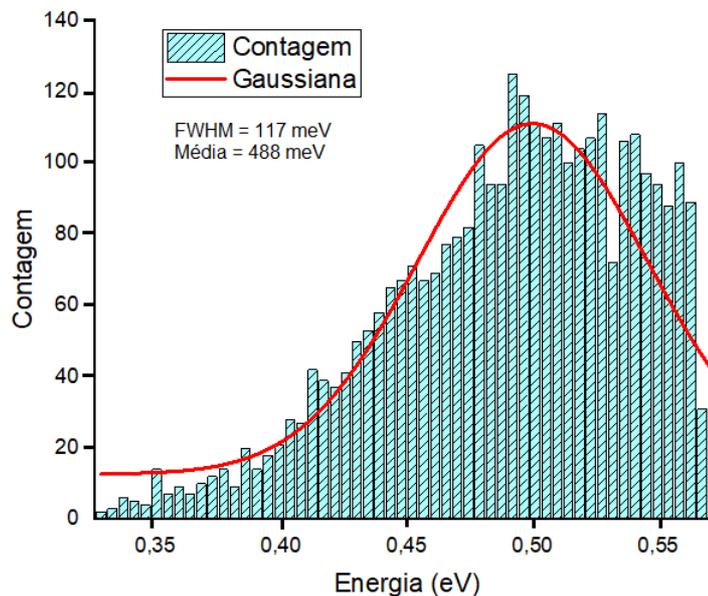


Figura 4.23: Histograma da resolução do feixe de elétrons dos dados obtidos via simulação.

4.5 Calibração feixe de elétrons do TEM

No período que estive no laboratório LCAM, na Universidade NOVA de Lisboa, tive a oportunidade de fazer a otimização do monocromador e tirar os dados de resolução do feixe utilizando apenas pelo método de campo retardado.

Inicialmente foram ligados todos os potenciais, as bobinas de Helmholtz conectadas e ajustadas para 45 gauss (melhor configuração do campo obtida na simulação) e lentamente foi aumentando a corrente aplicada ao filamento até por volta de 2,2A. Utilizando o esquema dos pinos banana (descrito na seção sobre sistema elétrico) mediu-se a corrente do feixe desde a primeira a lente até chegar no copo de Faraday. A cada nova seção adicionada, os potenciais das lentes anteriores eram reajustadas de forma a obter melhor

configuração. Algo importante a citar é que ao alterar o campo magnético aplicado seria necessário uma nova otimização, no entanto notou-se, tanto na simulação quanto nos experimentos, que ligeiras mudanças não causavam drásticas mudanças na corrente obtida na gaiola de Faraday e permitindo então uma maior flexibilidade na hora de otimizar.

Por meio do sistema de aquisição, já descrito anteriormente, obteve-se o gráfico da corrente obtida no copo de Faraday em função do campo retardado aplicado a mesma. Em seguida, feito um ajuste sigmoidal de Boltzmann e derivando o ajuste de corrente com relação ao potencial aplicado, obtém-se derivada negativa que com simples mudança de sinal encontra-se a gaussiana, que fornecerá a solução da energia média e da largura total à meia altura (FWMH) do feixe de elétrons (4.24).

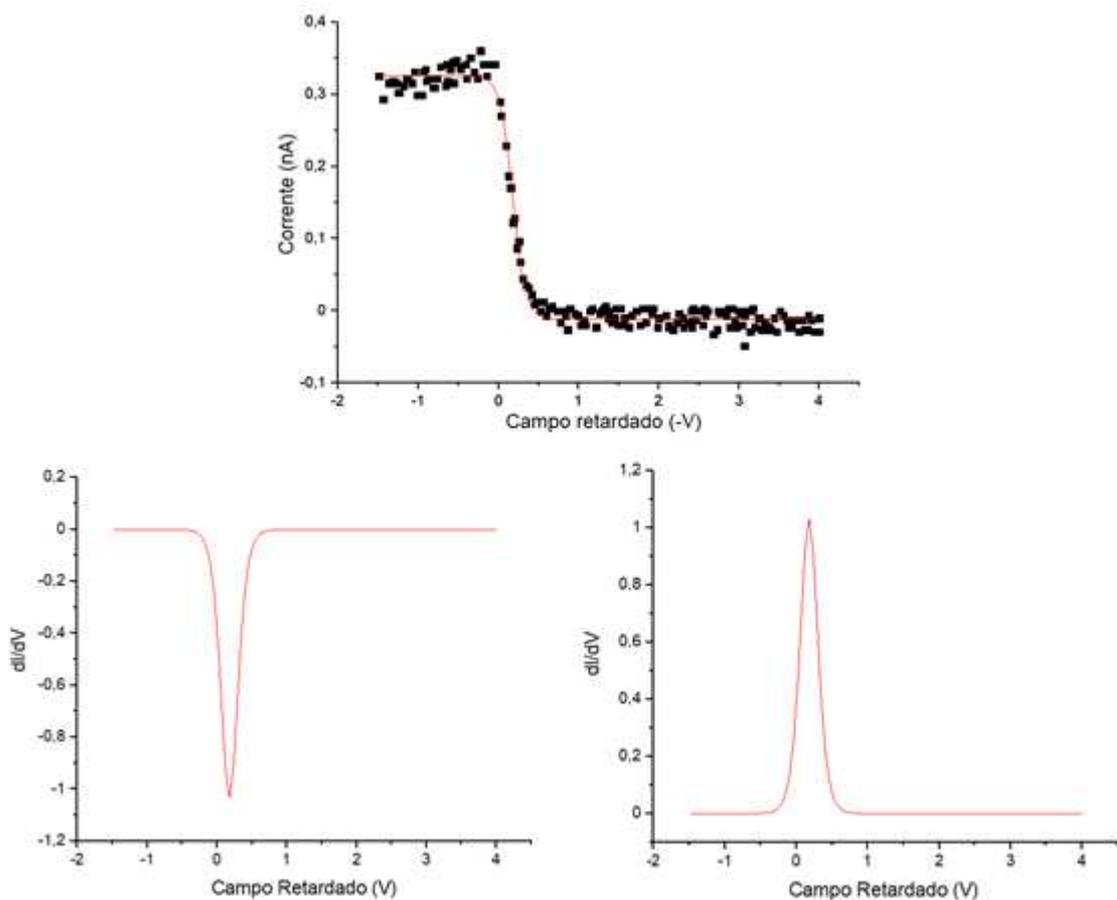


Figura 4.24: Gráficos do sinal obtido no copo de Faraday. (a) Ajuste sigmoidal de boltzmann (b) Derivação do gráfico (a) e (c) Inversão de sinal da derivada.

A otimização foi feita para elétrons próximos a 0eV utilizando os seguintes parâmetros de tensão, corrente e campo magnético.

Lentes	Potencial aplicado (V)
M1	0,39
M2	2,43
M3	0,195
M4	2,0
M5	0,666
M6	-0,666
M7	-0,469
M8	4,87
C1	-0,89
C2	4,81
C3	-4,18
C4	3,99
C5	-0,7
F1	-16,2
F2	-0,01
F3	79,6
Corrente filamento	2,26A
Campo magnético	45G

Tabela 4.1: Tabela com os potenciais aplicados a cada lente, corrente aplicada ao filamento e o campo magnético utilizado para o feixe a 0eV.

Levando em consideração as simulações e testes pregressos foi feito uma análise gráfica do feixe de 0eV, demonstrado na figura 4.25

A resolução em energia obtida para o feixe próximo a 0eV foi de 253meV. E para obter esta resolução em energia foi feita uma varredura do potencial de retardo aplicado no copo de Faraday de +2V a -8V, sendo assim possível determinar o perfil de corrente dos elétrons em 0eV.

A resolução obtida no copo de Faraday será menor que a de interesse na região de interação (região de colisão). Ela será melhor averiguada pelo método do gás, utilizando CCl_4 ou SF_6 , e que será explicado com mais detalhes no próximo capítulo.

Deste resultados, mesmo que ainda preliminares, foi possível notar que todas as lentes exercem um papel importante para o funcionamento, no entanto um dos parâmetros cruciais na otimização está associado com os valores do potencial da zona de dispersão, definindo a energia média do feixe estudado.

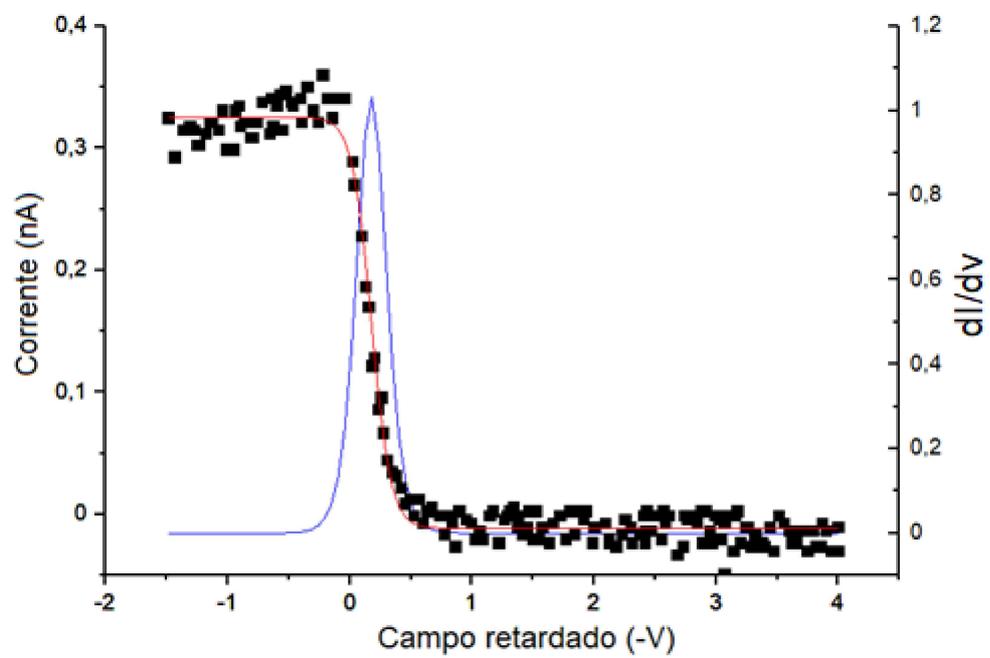


Figura 4.25: Gráfico do plot sigmoidal de Boltzmann e a gassiana obtida da derivada dI/dV .

5 Wippi e seus resultados

Wippi é o nome dado à máquina de espectroscopia de massa construída no laboratório da Universidade de Innsbruck. Este aparato normalmente é utilizado para estudos de interação entre elétrons e moléculas. O Wippi foi projetado e construído inicialmente em 1995 por Stefan Matejcek [56] e mais tarde reconstruído por Daniela Muigg e Gunter Denifl.[57], [58]

5.1 Visão Geral da Máquina (Wippi)

O Wippi é composto por cinco subsistemas que estão associados às estruturas tradicionais de um espectrômetro de massa (fonte da amostra, fonte dos íons, analisador de massa, detector, sistema eletrônico e sistema de aquisição). No Wippi temos o forno das amostras sólidas ou um capilar para amostras líquidas ou gasosas, um monocromador hemisférico de elétrons (HEM) associado a um filamento (fonte de elétrons), um filtro quadrupolo que analisa as massas dos íons formados, o detector do tipo Channeltron e a eletrônica de aquisição. Esses subsistemas são esquematizados na Figura 5.1.

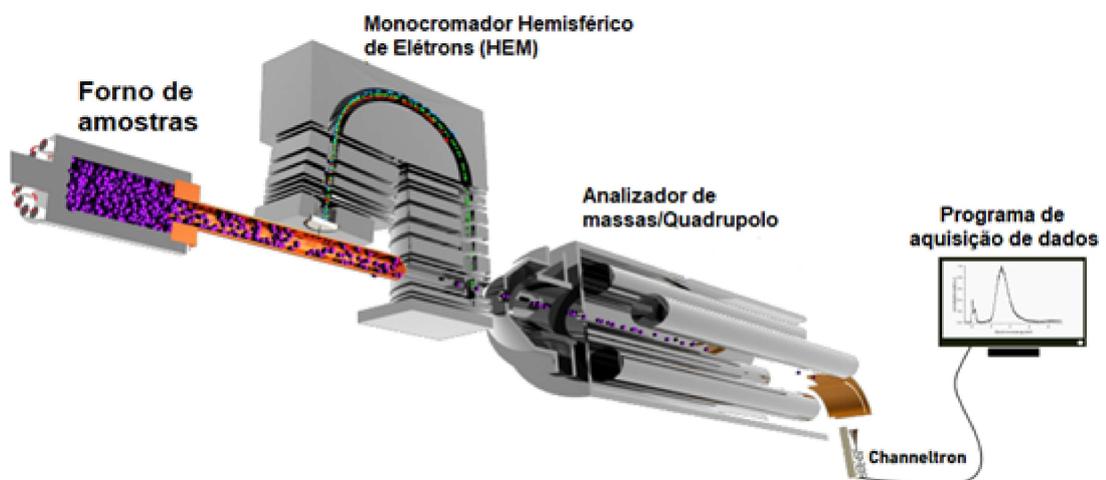


Figura 5.1: Imagem esquemática da montagem do Wippi e seus principais componentes. Adaptada de [55].

5.1.1 Sistema de Vácuo Wippi

Como tratado na seção 3.1, para que tenhamos um livre caminho médio maior que a região de interação, faz-se necessário que tenhamos níveis de pressão de $10^{-6}mbar$ a $10^{-9}mbar$.

Para que se obtenha estes níveis de vácuo é necessário que sejam construídos, de forma similar ao tratado na seção 3.1, estágios de bombeamento com diferentes subsistemas (vácuo primário e alto vácuo).

O sistema de pré-vácuo do Wippi consiste de uma bomba de diafragma do tipo MD 4C NT que reduzirá a pressão de 1bar até por volta de 1mbar. O modelo MD 4C NT, da empresa Vaccubrand, tem uma configuração de três estágios e todas as partes principais, que entram em contato com o meio, são feitas de fluoroplásticos quimicamente resistentes, o que a torna interessante por conta do uso de Tetracloreto de Carbono (CCl_4) na calibragem do Wippi.

Em um segundo estágio, para que seja atingido o nível de vácuo proposto, é utilizado uma bomba turbomolecular do modelo TMU 521 P da empresa *Pfeiffer Vacuum* controlada pelo DCU300 da mesma empresa.

Para acompanhar a pressão interna da câmara é necessário o uso de medidores de pressão. Dentre os diferentes medidores e seus específicos intervalos de mensuração são utilizados dois tipos específicos no Wippi. Na tubulação de gás e de pré-vácuo utiliza-se um medidor de convecção térmica (anteriormente abordado), mais especificamente Varian ConvecTorr P-Typer.

Para mensurar pressões inferiores a $10^{-4}mbar$ é necessário o uso de um outro medidor devido à baixa densidade de partículas para o uso de um medidor por convecção. Para isso utiliza-se um medidor por ionização Bayard-Alpert (medidor do tipo catodo quente abordado anteriormente). O modelo utilizado é o UHV-24 Nude Bayard-Alpert da empresa Varian Agilent que consegue atingir pressões da escala de $10^{-10}mbar$ e é representado na figura 3.8.

5.1.2 Introdução da Amostra Sólida

A maior parte das medidas feitas nesta máquina são de amostras sólidas e por conta de altas temperaturas para a evaporação destas moléculas é necessário o uso de um forno de cobre introduzido dentro da câmara (Figura 5.2) e que possui um capilar, aproximadamente de 1mm, alinhado diretamente com a região de colisão no HEM. O forno de cobre é montado em um cilindro de aço inoxidável aquecido, por efeito Joule, através de resistências. Para que seja feita a medida de temperatura são utilizados dois sensores PT100: um conectado ao bloco de cobre e, o outro, ao cilindro de aço inox. O aquecimento das resistências e a temperatura é medida por meio da conexão do feedthrough com fonte e multímetro que medirá a variação da resistência elétrica no PT100. Por meio de uma tabela de conversão [62] obtém-se a temperatura que se correlacionará com a resistência mensurada.

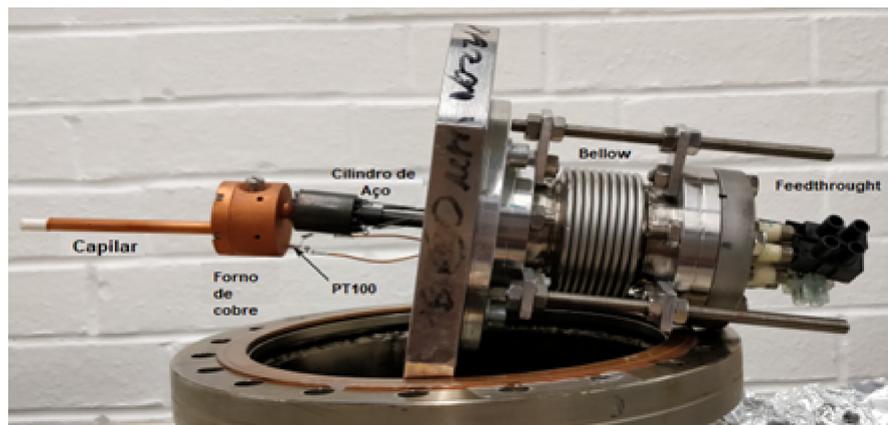


Figura 5.2: Fotografia do forno montado na flange de fixação e seus subcomponentes.

Para manter a câmara sempre em uma temperatura superior a 90°C , para evitar condensação da amostra ao entrar em contato com a superfície fria, são utilizadas duas lâmpadas halogênicas de 500W dentro da câmara de vácuo, conectadas a um autotransformador.

5.2 Monocromador Hemisférico de Elétrons (HEM)

A fonte de íons do Wippi que é composto pelo canhão de elétrons, o HEM e região de colisão. Este tipo de aparato é largamente utilizado em diferentes laboratórios. No laboratório de Innsbruck foi projetado e construído com as condições requeridas para os

tipos de experimentos ali realizados e a modelagem no SolidWorks foi feita por mim para auxilia-los em futuras simulações e modificações.

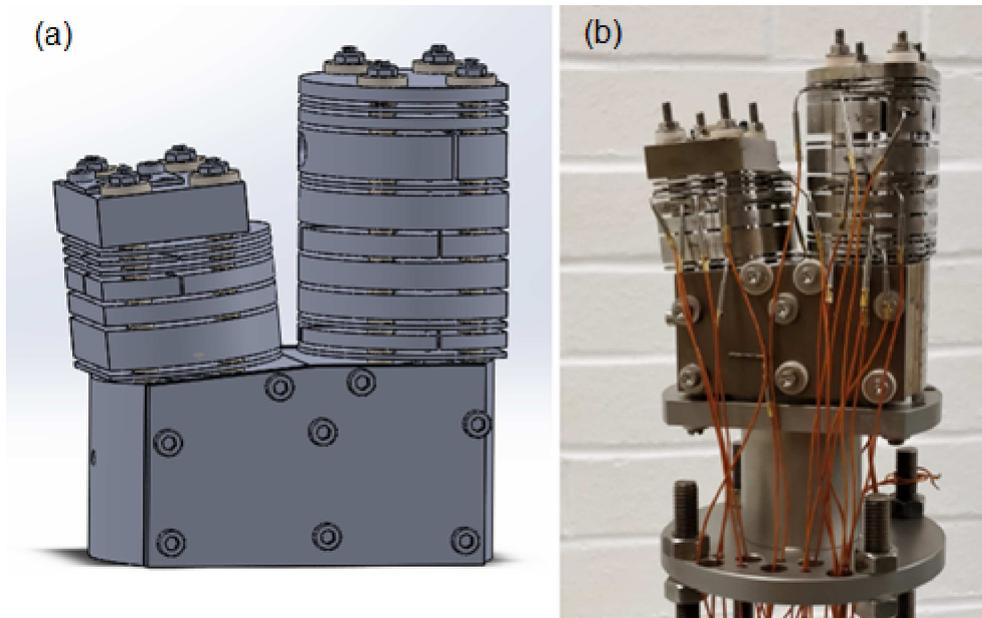


Figura 5.3: Monocromador hemisférico de elétrons (HEM). (a) Modelagem 3D feita no SolidWorks (b) Fotografia do HEM.

5.2.1 Design e Modelagem do HEM

Este modelo de monocromador pode ser dividido em cinco partes:

- Filamento (F)
- Sistemas de lentes primárias (torre pequena) (P)
- Hemisfério (H)
- Lentes de saída (torre grande) (S)
- Região de ionização e copo de Faraday (I)

Todo o sistema é composto de 34 componentes (contando lentes seccionadas e o filamento). As lentes são separadas por esferas de zircônio com 1,55mm de diâmetro e 2,5mm para esfera que separa o conjunto S e I, assim isolando umas das outras. Todo sistema é fixado por barras roscadas que se conectam ao conjunto H e possuem espaçadores de cerâmica evitando o contato deles com as lentes.

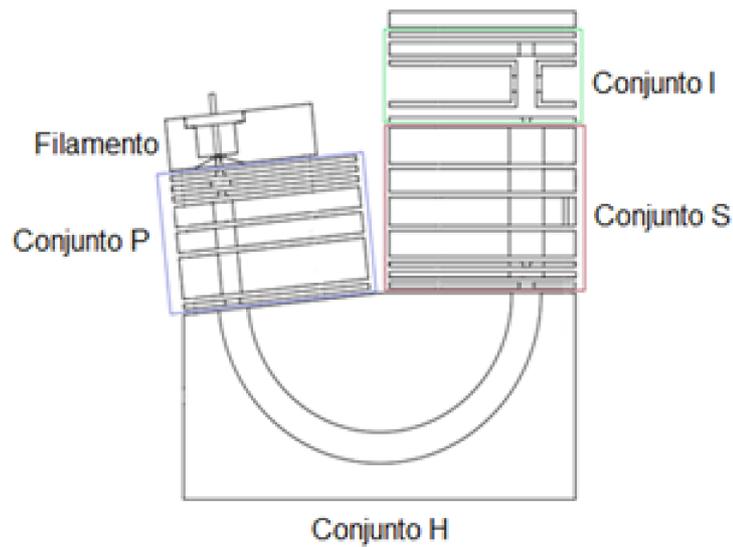


Figura 5.4: Imagem indicando cada parte do HEM.

Filamento (F)

Este conjunto é composto de um bloco maciço de aço inoxidável e um disco de cerâmica com os terminais para o filamento de tungstênio (Agar Scientific, AGA054) com espessura de 0,125mm. Normalmente é aplicada uma corrente de 2,2A à 2,4A que fornecerá um feixe de elétrons com energias menores do que 1eV com uma resolução em torno de 800meV, por conta disso a necessidade do monocromador para se obter uma resolução melhores que 100meV.

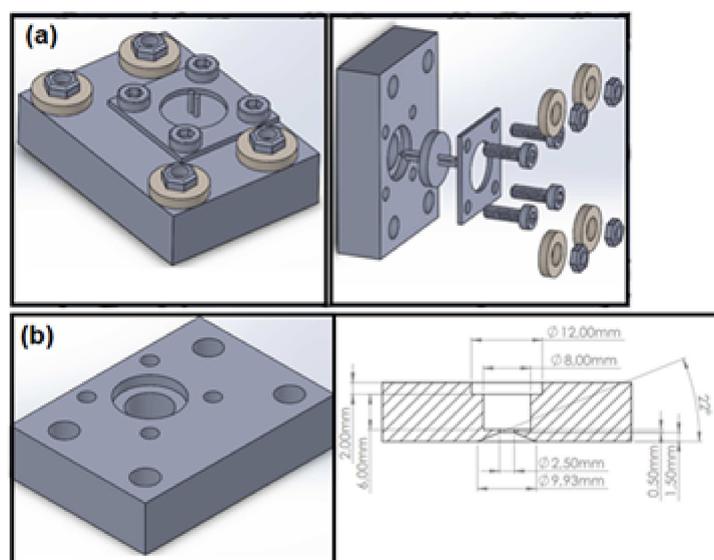


Figura 5.5: Montagem do bloco Filamento e seus subcomponentes. (a) Imagem explodida da seção e montagem (b) Bloco do filamento (Modelagem e medidas).

Este bloco foi usinado em aço inox 416L e segue o design proposto por J.R. Pierce em 1940 para um canhão de elétrons [63]. O isolamento entre ele e a primeira placa do sistema seguinte é feito por 6 esferas de zircônio com 1,55mm de diâmetro.

Sistema de Lentes Primárias (P)

Neste segundo grupo temos 7 componentes, todos feitos de aço inox polido. Neste sistema temos 4 lentes (L1, L2, L3, L4), na Figura 5.6.

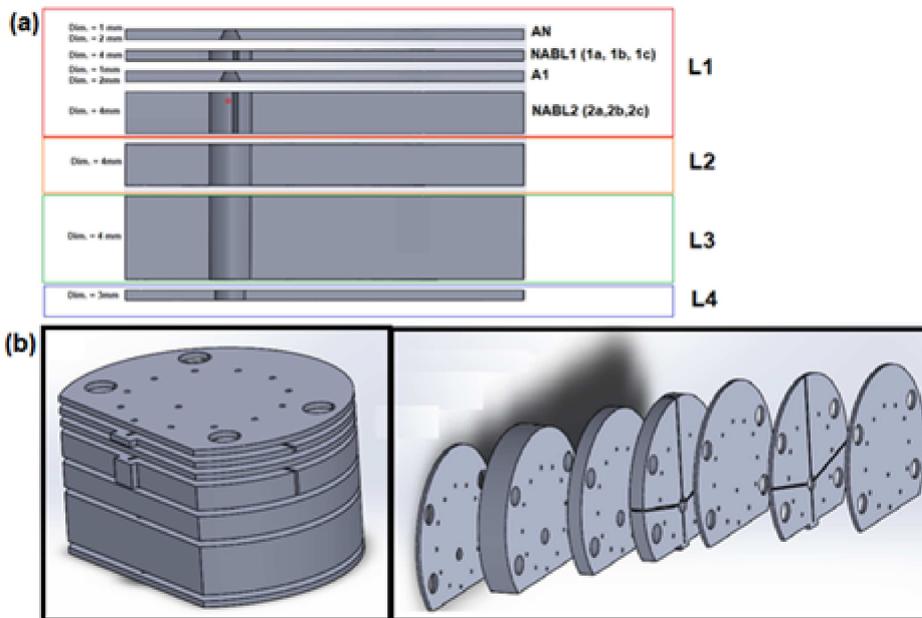


Figura 5.6: Montagem das lentes do sistema P. (a) Montagem da seção e visão explodida das lentes (b) Imagem esquemática das lentes. Ao lado das lentes estão identificados o diâmetro dos furos e a nomenclatura usada para cada lente.

A primeira lente (L1) do sistema consiste em um conjunto de 4 eletrodos. O anodo (AN) é o primeiro que terá a responsabilidade de extrair os elétrons da região do filamento, sua espessura é de 1mm. O primeiro conjunto de lentes Einzel é composto pelos três eletrodos (NABL1, A1, NABL2). Os eletrodos NABL1e NABL2 são seccionados em 3 partes (Xa, Xb, Xc), como pode ser visto na Figura 5.2. A1 possui a mesma geometria de AN. As lentes seccionadas possuem a função de deflexão do feixe em que os elementos 1c e 2c agem na focalização enquanto os elementos 1a, 2a, 1b e 2b têm a função de guiar o feixe. Importante citar que os elementos Xa e Xb possuem tensão flutuando com relação a de Xc. O eletrodo A1 tem a função de adicionar mais um grau de ajuste ao sistema.

O segundo conjunto Einzel (L2, L3, L4) também tem a função de focalizar e direcionar os elétrons para região de análise de energia (Hemisfério). Importante observar que o potencial aplicado à lente L4 está diretamente correlacionado com o potencial aplicado à lente L5 e à resolução do feixe.

Hemisfério (H)

Este conjunto é formado por 4 elementos dentre eles dois hemisférios e duas placas planas. Os dois hemisférios (U_i e U_a) são concêntricos sendo um de raio de 27mm e o outro, maior, com raio de 33mm. Por meio dos valores é obtido que $\Delta G/r_0 = 0,2$ e por meio do gráfico da Figura 3.25 conclui-se que o ângulo entre a entrada e a saída da região de H deve ser de 174° e assim as propriedades de focalização serão restabelecidas à ideal (correção Herzong) [66]. Os outros dois elementos são duas placas que fixam os elementos U_i e U_a na posição correta. Dois fios de aço inox são afixados em cada placa (D1 e D2) com a função de guiar os elétrons para o interior da região dispersiva (Figura 5.7).

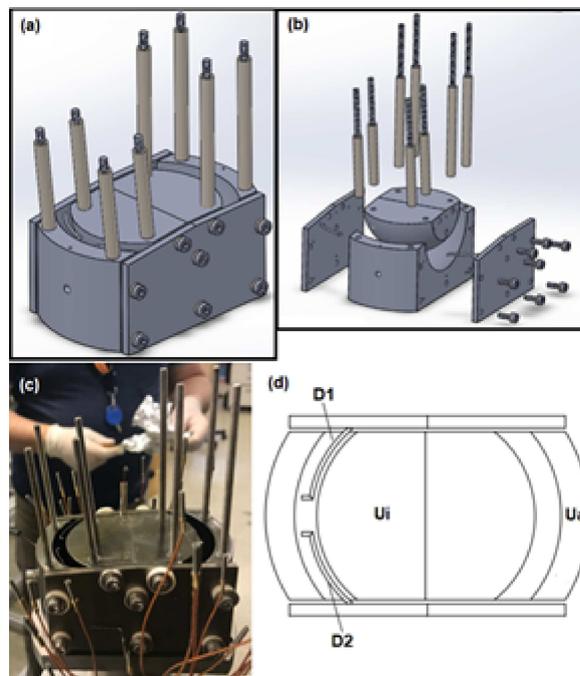


Figura 5.7: Montagem da região H. (a) Montagem Solidworks (b) Vista explodida (c) Fotografia do conjunto montado (d) Imagem com sua respectiva nomenclatura.

Os potenciais dos hemisférios (U_i e U_a) estão flutuando com correlação ao potencial UHKM, como pode ser visto na seção à frente sobre a eletrônica 5.3.

Lentes de Saída (S)

Depois de passar pela região H os elétrons adentram na “Torre maior” sendo o primeiro eletrodo o L5, que possui a mesma geometria da lente L4. Os demais elementos (3X, A2, L6, L7,4X, L8, A3) atuam similarmente às lentes da “Torre menor”. O primeiro (Ls2) conjunto de lentes possui uma lente defletora (3a, 3b, 3c), A2 e L6. O segundo conjunto é composto pela lente L7 (que não possui um potencial aplicado a ela) e o último conjunto (Ls4) é composto da lente defletora (4a, 4b, 4c) e o par de lentes L8 e A3 que têm a responsabilidade de acelerar ou desacelerar os elétrons para a câmara de colisão (Figura 5.8).

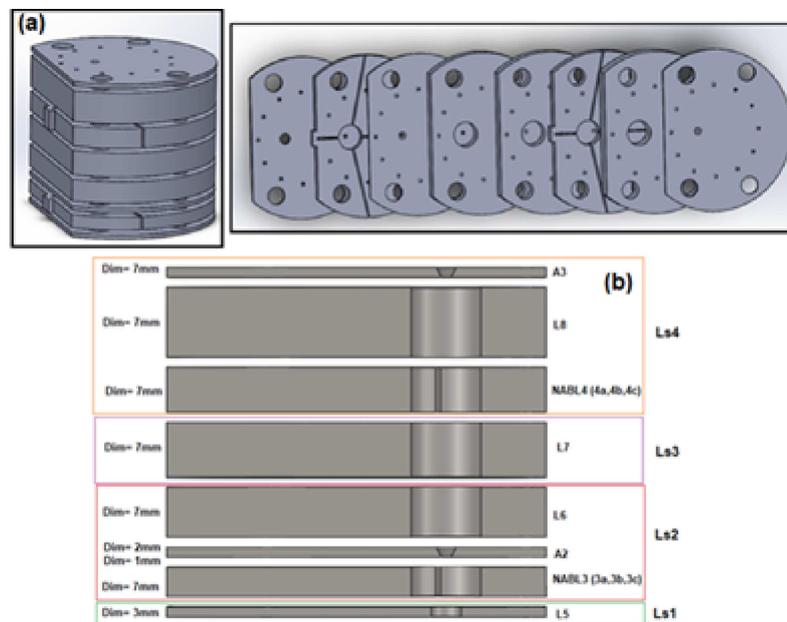


Figura 5.8: Montagem da região S. (a) Vista exploda do conjunto de lentes (b) Imagem esquemática das lentes. Ao lado das lentes estão identificados o diâmetro dos furos e a nomenclatura usada para cada lente.

Região de Ionização e Copo de Faraday (I)

Ao passar pela lente A3, os elétrons adentram na região de colisão. A flange SK é bipartida e pelo lado esquerdo a amostra é introduzida perpendicularmente à trajetória do feixe e os fragmentos são extraídos pelo orifício em SK2 para um espectrômetro de massa do tipo quadrupolo. Nas lentes depois da célula de colisão são fixadas mais três lentes com a função de coletar os elétrons (Copo de Faraday).

As lentes SK1 e SK2 tem potenciais flutuando em relação a um potencial $U_{exmitte}$,

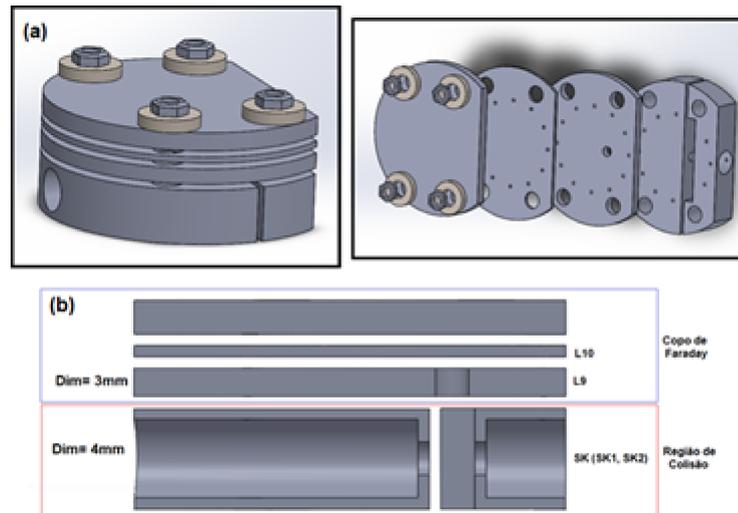


Figura 5.9: Montagem da região I. (a) Vista explodida e montagem (b) Imagem esquemática das lentes. Ao lado das lentes estão indicados a nomenclatura utilizada e o diâmetro dos furos de cada lente.

como pode ser visto na seção 5.3. Importante citar que alguns elétrons de 0eV podem ser levados ao quadrupolo, caso as condições de extração sejam as mesmas do ânion, e acabar gerando alguma ionização no caminho (do quadrupolo) e por consequência um aumento falso do pico de 0eV no espectro de energia. Para evitar isso a ótica de extração (Optik außen) deve ter sua tensão bem regulada e ajustada [57].

5.2.2 Campo Magnético de Compensação

Quando se estuda interação de elétrons de baixa energia com qualquer que seja o intuito o efeito de campos magnéticos espúrios (um exemplo é o campo magnético da Terra) deve ser levado em consideração, pois eles podem causar diferentes aberrações devido à sensibilidade do feixe próximo a 0eV.

A solução encontrada para minimizar o efeito dos campos magnéticos externos foi a utilização da configuração de 3 pares de bobinas de Helmholtz na direção dos três eixos cartesianos (Gaiola de Helmholtz), como ilustrado na Figura 5.10 abaixo.

Tomando todas as condições para o máximo de homogeneidade do campo gerado é obtida a equação a seguir que demonstra a relação inversamente proporcional entre o campo e o comprimento L , sendo diretamente proporcional à corrente I e ao número de voltas n . O campo magnético é calculado no centro entre as duas bobinas [68].

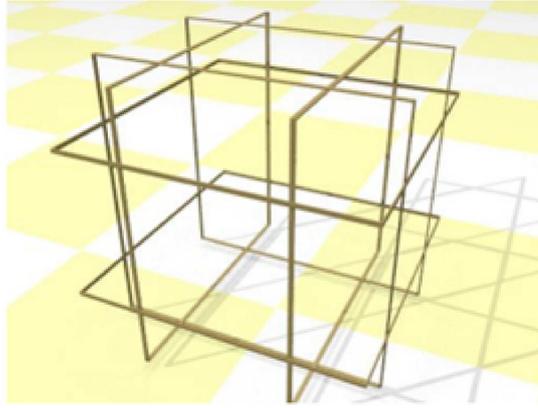


Figura 5.10: Conjunto de bobinas cúbicas [67].

$$B = 1,6287 \cdot \frac{10^{-6}nI}{L} [T] \quad (5.1)$$

No caso do Wippi, devido à sua dimensão e à sua resolução, é necessário que o campo da Terra (que está próximo a 200mG) seja compensado até valores próximos a 1mG. Para isso foram construídas os três conjuntos de bobinas com 125cm, com intuito de obter a melhor relação entre volume de uniformidade do campo e magnitude. Nesta configuração é possível manter o campo residual na região do aparato abaixo de 3,0mG [69], compensando então, eficientemente o campo magnético terrestre.

Além de toda esta compensação evita-se colocar qualquer equipamento magnético ou material ferromagnético próximo ao feixe de elétrons, impossibilitando gerar perturbações indesejadas.

5.2.3 Operando o HEM

O Wippi, normalmente, é aquecido a temperaturas próximas a 90°C utilizando duas lâmpadas alógenas. Isso diminui substancialmente a contaminação da máquina pela condensação das moléculas remanescentes de experimentos anteriores e também evita que as amostras sublimadas se depositem nas placas do equipamento. Esta temperatura pode ser ajustada de acordo com as características das amostras estudadas.

Como abordado anteriormente, o potencial de cada lente é ajustado individualmente, no entanto alguns parâmetros estão conectados (5.3). A principal atividade feita, quando se trata da operação do HEM, é a otimização dos potenciais com intuito de obter a melhor

proporção entre resolução do feixe na Gaiola de Faraday (ou indiretamente pelo método do gás) e intensidade de sinal.

No caso do Wippi normalmente utiliza-se o método do gás para calibragem, que consiste em medir, a 0eV, os picos de Cl^- ou SF_6^- obtidos da DEA do CCL_4 e SF_6 . A largura da ressonância é determinada pela convolução da distribuição de energia do feixe de elétrons com a seção de choque da onda s. Isso gera um pico proeminente facilitando a mensuração da distribuição de energia dos elétrons e com isso a resolução do feixe (5.11).

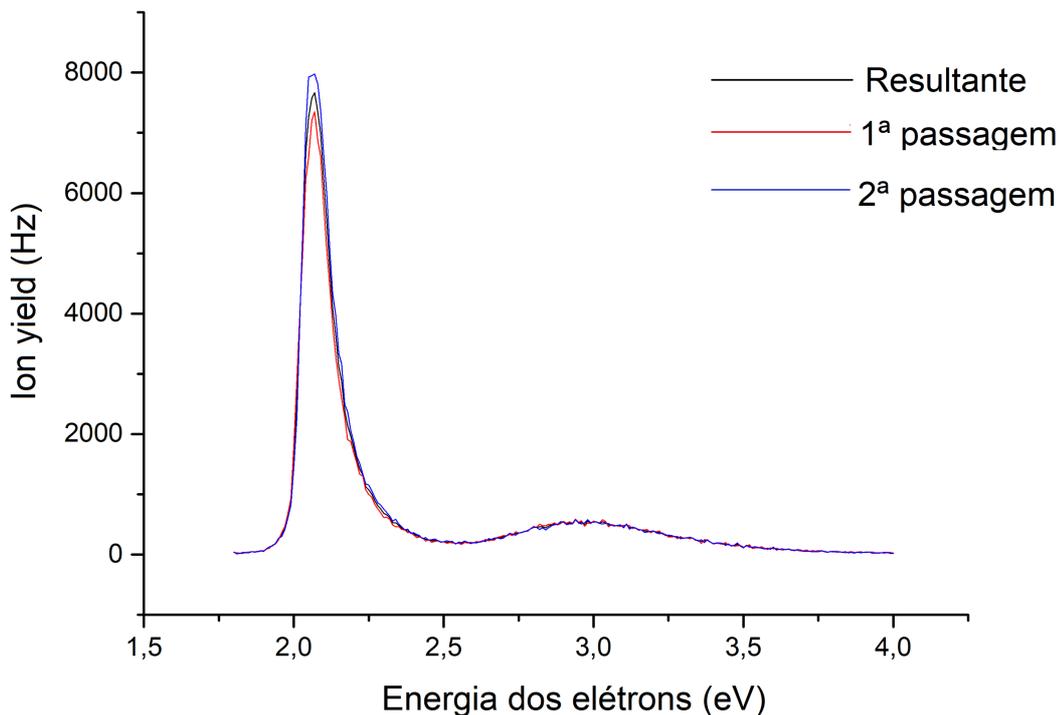


Figura 5.11: Espectro de calibragem com Cl^- feito no Wippi com $2,4 \times 10^{-7}$ mbar, FWHM de 110meV.

Para otimizar os potenciais aplicados a cada placa não existe uma sequência de passos, todavia com a experiência coletada por antigos usuários da máquina e que foram sendo passados de usuário a usuário tem-se algumas indicações para se obter melhor resultado. Para o potencial UHKM é necessário mantê-lo abaixo de 1V de forma a obter uma melhor resolução, além disso com relação a região dos hemisférios é utilizado U_a próximo ao valor de $-U_i$. É interessante testar o ajuste com valores próximos para L4 e L5. Para obter uma melhor resolução é vantajoso manter a tensão aplicada a A2 próxima a 40V. As tensões aplicadas à "Torre maior" devem ser menores, de forma a evitar perturbações no feixe, o que acarretaria uma perda principalmente na resolução. O potencial A3 deve ser sempre 0V. Importante citar que sempre que houver uma mudança

drástica em algum potencial aplicado deve-se retornar aos anteriores de forma a encontrar a melhor configuração.

5.2.4 Manutenção e Limpeza

Quando se trata de experimentos com alta precisão a manutenção de cada segmento é essencial, visto que a superfície dos componentes se contamina com o passar do tempo ou até mesmo se deterioram. Desta forma iniciou-se tentando otimizar a máquina observando a ressonância de 0eV de Cl^- e foi notado uma defasagem no sinal e na corrente da primeira medição para a segunda. Além disso observou um desvio entre cada corrida de medida. Desta forma foi constatado que seria necessário desligar a máquina e fazer uma checagem de todas as conexões e uma limpeza de cada lente. Foi retirada cada lente e disposta em sequência sobre a bancada, sendo que os parafusos, espaçadores de cerâmica, porcas e arruelas forma colocados em potes de álcool isopropílico (Figura 5.12).



Figura 5.12: Fotografia das peças dispostas antes de serem limpas.

Cada lente é polida com um spray de diamante, dando o máximo de atenção a cada detalhe e principalmente aos furos, retirando toda a aréola escurecida (como pode ser visto na Figura 5.12). Ao finalizar o polimento, o excesso do spray é retirado passando álcool isopropílico. As conexões rompidas são ressoldadas e em seguida as lentes são levadas para um banho ultrassônico, dentro de um pote com álcool isopropílico, por alguns minutos para acelerar a limpeza pelo processo de cavitação (colapso de milhões de pequenas bolhas microscópicas em um líquido que agem como escovas de esferas) [70]. Por último as peças

são retiradas do recipiente e são levados ao forno por alguns minutos. Ao remontar são usadas novas esferas de zircônio e todo o sistema é recolocado no interior da câmara.

5.3 Eletrônica de Detecção e Aquisição de Dados

Como abordado anteriormente algumas lentes estão eletricamente conectadas umas às outras, gerando uma dependência em seus potenciais. O potencial aplicado à ponta do filamento é a principal referência para a maior parte dos eletrodos do sistema, com exceção das lentes de extração e do Copo de Faraday. A energia dos elétrons na célula de colisão tem direta ligação com a diferença de potencial entre a lente L9 e a ponta do filamento (U_9). Além disso o potencial aplicado às lentes L10, SK1, SK2, A3 e L9 estão diretamente correlacionadas com U_9 .

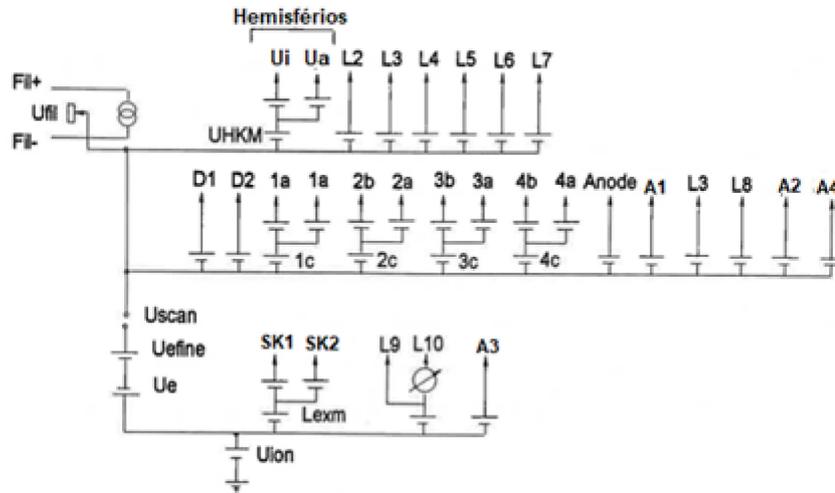


Figura 5.13: Diagrama do circuito elétrico das lentes do HEM [57].

Entre o filamento e L9 temos três fontes de tensão (U_{efine} , U_e e U_{scan}) sendo que U_{efine} tem polaridade invertida com relação às outras duas (como pode ser visto na Figura 5.13). Disso obtemos que a energia dos elétrons na câmara de colisão será dada por

$$E_k = U_e + U_{scan} - U_{efine} \quad (5.2)$$

Visto que, como mencionado anteriormente, a calibragem do aparelho é feita utilizando ressonância com energia 0eV, e para isso a utilização do potencial U_{efine} (que possui um intervalo de tensão de -10V à 10V) é essencial, pois assim é mantido U_e (-100V

à 100V) em tensões relativamente baixas ($<5V$) e varia U_{efine} até a ressonância surgir. Quando tem o intuito de se medir o sinal dos íons em função da energia utiliza-se a tensão U_{scan} , que possui um intervalo de tensão conhecido, pelo rampeamento feito por um Multichannel scaler PC-card, de 0V à 10V.

Por conta de toda sensibilidade do equipamento, já tratada anteriormente, todos os fios não blindados são enrolados com papel laminado e por conta dos dispositivos que podem causar perturbações (bombas turbo, medidores de pressão) um filtro passa baixa (corte das frequências mais altas) filtra a tensão aplicada a cada lente [57].

5.4 Análise de uma amostra

5.4.1 Alvos Utilizados

Utilizando de um espectrômetro de massa, foi feito a análise dos ânions formados após a colisão com feixe de elétrons de baixa energia, com uma potencial molécula radiosensibilizante (Uracil-5-yl-sulfamato) e os resultados obtidos, por nós, compôs um artigo publicado em parceria com o grupo de Sensibilizantes biológicos da Universidade de Gdansk. [81]

Sabe-se que compostos do tipo uridine, parte componente do DNA, são bons radiosensibilizantes, visto resultados obtidos com outras moléculas. [82] [83] [84] Os canais dissociativos via interação de LEE e as moléculas em estado gasoso, são de interesse, pois alguns destes canais podem ocorrer no estado aquoso.

Os sinais obtidos das dissociações, desencadeadas pela interação dos LEE com a amostra em estado gasoso, foram apoiados pelos cálculos dos limites termodinâmicos para a formação dos ânions observados, e estão apresentados na tabela 5.1.

O Uracil-5-yl-sulfamato tem a fórmula química $NH_2SO_3C_4H_4N_2O$ e uma massa molecular de 207 g.mol⁻¹. Esta molécula foi sintetizada pelo grupo de Sensibilizantes biológicos da Universidade de Gdansk, na Polônia, por meio da reação entre 5-Hidroxiuracil com cloreto de sulfamoyl (H_2NSO_2Cl) em solução catalítica de DMA (Dimetilacetamida) (Figura 5.14) [75].

Desta síntetização é obtido o Uracil-5-yl-sulfamato, um conjunto de um anel com

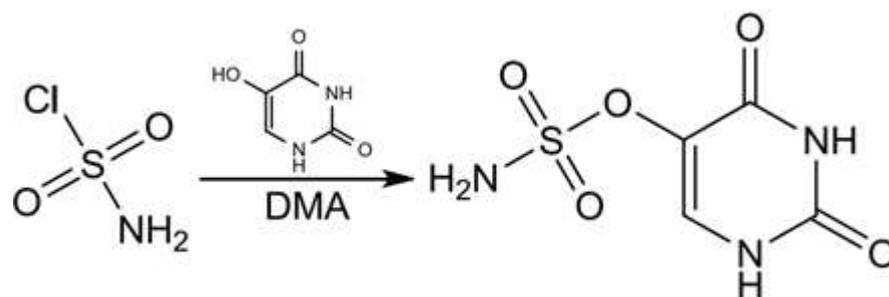


Figura 5.14: Síntese do Uracil-5-yl-sulfamato

ramificações, dentre elas o sulfamato (Figura 5.15)

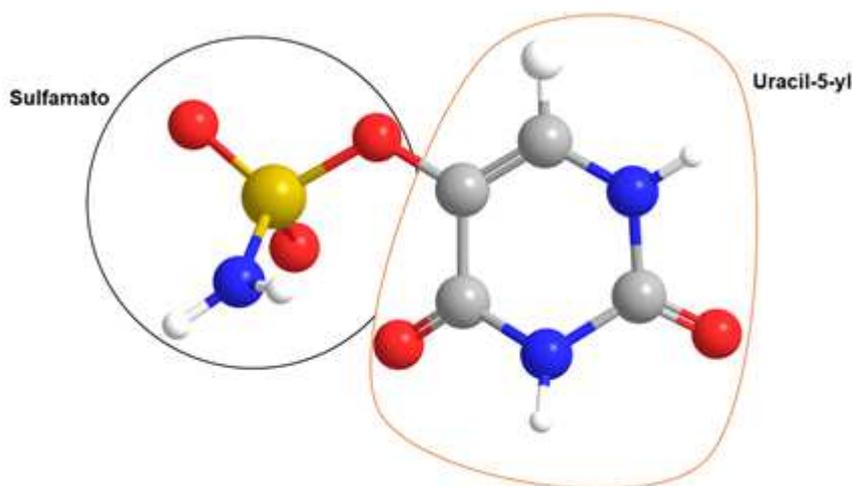


Figura 5.15: Figura esquemática do Uracil-5-yl-sulfamato gerada no software ChamSketch.

Neste experimento era necessário que as moléculas estivessem em estado gasoso, desta forma a amostra foi aquecida até 428K, para que haja uma sublimação suficiente para as análises.

A amostra foi introduzida (via capilar) na região de colisão e, perpendicularmente a trajetória da amostra temos o feixe de elétrons com resolução de 100meV e corrente de 5-30nA de forma a obter o melhor equilíbrio entre intensidade e resolução de feixe. Os fragmentos são extraídos para a região do quadrupolo e em seguida feita a detecção.

5.4.2 Análise dos Resultados e Discussões

Ao interagir o feixe de elétrons com a molécula de interesse radiosensibilizante, em um processo de captura eletrônica dissociativa, é obtido os fragmentos aniônicos.

No presente estudo foram encontrados 12 fragmentos aniônicos da molécula em

estado gasoso, e como no processo de DEA podem ocorrer diferentes quebras das ligações. Os fragmentos serão divididos em 4 grupos

- i Ânions provenientes dos quebra da ligação C-O.
- ii Ânions provenientes dos quebra da ligação S-O.
- iii Ânions provenientes da quebra de simples ou múltiplas ligações do grupo uracil-5-y.
- iv Ânions provenientes de quebras simples ou múltiplas ligações do grupo sufamato.

Os resumo dos ânions obtidos estão na tabela 5.1, onde serão apresentado também as informação de posição dos picos ressonantes, limite experimental e o limite termodinâmico calculado e em seguida serão discorridos com maior detalhe sobre cada fragmento.

							Limite (eV) em $1,58 \times 10^{-11} atm$		
							Calculado		
	massa m/z	Ânion	1	2	3	4	Experimentalmente (430,15K)	298,15K	430,15K
i	96	NH_2SO_3	0	0,3	1,3	-	0	-0,12	-0,65
	95	$NHSO_3$	0	0,2	-	-	0	-0,89	-1,41
ii	127	$C_4H_3N_2O_3$	0	0,2	1,5	-	0	-0,36	-0,9
	126	$C_4H_2N_2O_3$	0	0,1	0,2	1,2	0	-0,25	-0,78
	80	NH_2SO_2	0	-	-	-	0	-0,79	-1,33
		SO_3					0	-1,76	-2,29
iii	99	$C_3H_3N_2O_2$	0,1	0,8	-	-	0	-0,66	-1,7
	86	$C_2H_2N_2O_2$	0,1	0,3	0,9	-	0	-	-
	42	OCN	0	0,4	1,3	-	0	-	-
iv	64	SO_2	1,1	5,8	-	-	0	0,09	-0,45
	62	NSO	0,6	0,8	-	-	0,3	-0,98	-2,01
	48	NH_2O_2	5	5,4	-	-	4,5	3,84	3,31
	16	NH_2	4,9	8,3	11,6	-	4	2,63	2,11
O		2,86						2,4	

Tabela 5.1: Informações condensadas da posição de ressonância, limite experimental e limite termodinâmica calculado para os ânions encontrados.

Para se calcular o limite termodinâmico (utilizado na tabela acima) é necessário calcular a diferença da energia livre de Gibbs (ΔG) do produto da dissociação pelo estado inicial

$$\Delta G = G_{final} - G_{inicial} \quad (5.3)$$

Para se obter as características termoquímicas do sistema é necessário que se faça o cálculo de frequência no mesmo nível, ambos no estado inicial (298,15K e 1atm) e as condições experimentais eram de 430,15K e $1,58 \times 10^{-11}$ atm. Para que seja feita a correção para pressão experimental é utilizado a seguinte equação

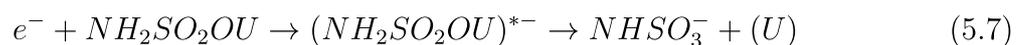
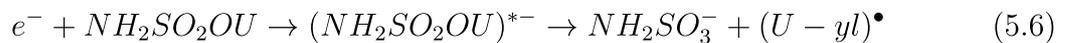
$$G_{1,58 \times 10^{-11} \text{atm}, T} = G_{1 \text{atm}, T} + TS_{trans; 1 \text{atm}, T} - TS_{trans; 1,58 \times 10^{-11} \text{atm}, T} \quad (5.4)$$

$$G_{1,58 \times 10^{-11} \text{atm}; T} = G_{1 \text{atm}, T} + TS_{trans; 1 \text{atm}, T} - TS_{trans; 1,58 \times 10^{-11} \text{atm}, T} \quad (5.5)$$

Sendo que $G_{p, T}$ é a entalpia livre na pressão p e temperatura T e $TS_{trans; p, T}$ é o produto da temperatura (T) com a entropia translacional na pressão p e temperatura T [79][80]

i. Ânions provenientes dos quebra da ligação C-O

A quebra da ligação carbono oxigênio entre o anel e o grupo sulfamato pode ocorrer de duas formas



Em uma única quebra de ligação a molécula é dividida em dois fragmentos e como neste tipo de experimento só é possível detectar os elementos carregados negativamente, assim atribuímos o pico de m/z 96 ao $NH_2SO_3^-$. Além disso pode-se afirmar que a reação de formação do $(U - yl)^-$ não é observado neste caso devido à sua instabilidade, o que acaba gerando outras dissociações subseqüentes e que serão abordadas mais a frente.

Na figura acima observamos o espectro de energia para o ânion em m/z 96 com um pico de ressonância em 0 eV, uma menor ressonância em 0,25 eV e uma ampla ressonância em torno de 1,31 eV. Também foi possível observar o ânion $NHSO_3^{\ddagger}$ obtido via reação exotérmica (5.7), que acarreta a perda de um átomo de hidrogênio. Os dois espectros são similares, a menos do pico próximo a 1 eV.

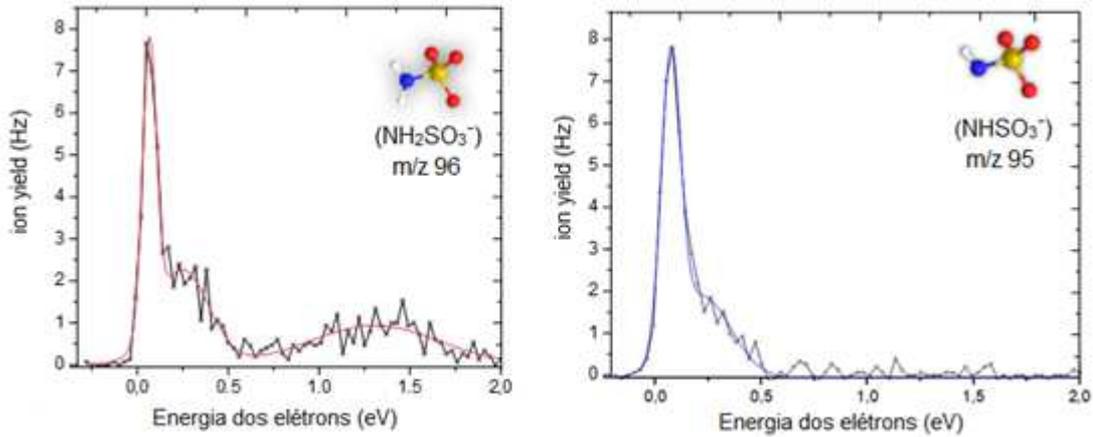
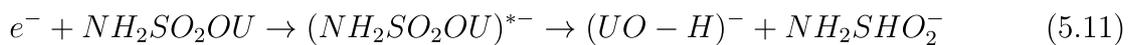
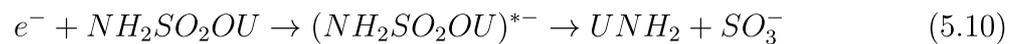
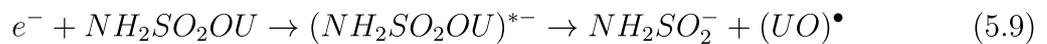
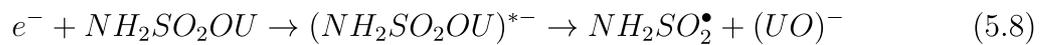


Figura 5.16: Curva de eficiência de geração de íons em função da energia eletrônica para os fragmentos $NH_2SO_3^-$ e $NHSO_3^-$.

ii. Ânions provenientes dos quebra da ligação S-O

Quando se trata da quebra da ligação enxofre-oxigênio pode ser observado diferente fragmentos (5.17) que estão ilustradas nas equações abaixo



São observados fragmentos com m/z 127 o que foi atribuído ao $(OU)^-/(SU-NH_2SO_2)^-$. As curvas de eficiência em formação dos ânions produto das equações 5.9, 5.10 e 5.11 estão na 5.17. O espectro para o fragmento $(OU)^-$ em m/z 127 possui um pico proeminente próximo a 0eV, um segundo pico um pouco menor próximo a 0,3eV e um terceiro mais longo em torno de 1.5eV. Além disso foi observado um fragmento com m/z 80 que foi associada a dois fragmentos $(NH_2SO_2)^-$ ou $(SO_3)^-$ que são resultado da reações 5.9 e 5.10. A formação de cada ânion começa no limite experimental de 0 eV o que esta coerente com o limite termodinâmico calculado e que está exposto na tabela 1.

Além dos fragmentos expostos acima um dos que foi observado e que teve um maior sinal associado foi o ânion com m/z 126 e o que foi associado a $(OU - H)^-/(SU -$

$NH_2SO_2 - H)^-$ e que foi formado via perda de um átomo hidrogênio pelo ânion $(UO)^-$. No espectro foram observados 4 picos sendo em 0eV o mais proeminente, seguidos de duas ressonâncias menores em 0,1eV e 0,2eV e um último pico mais largo próxima 1,1eV.

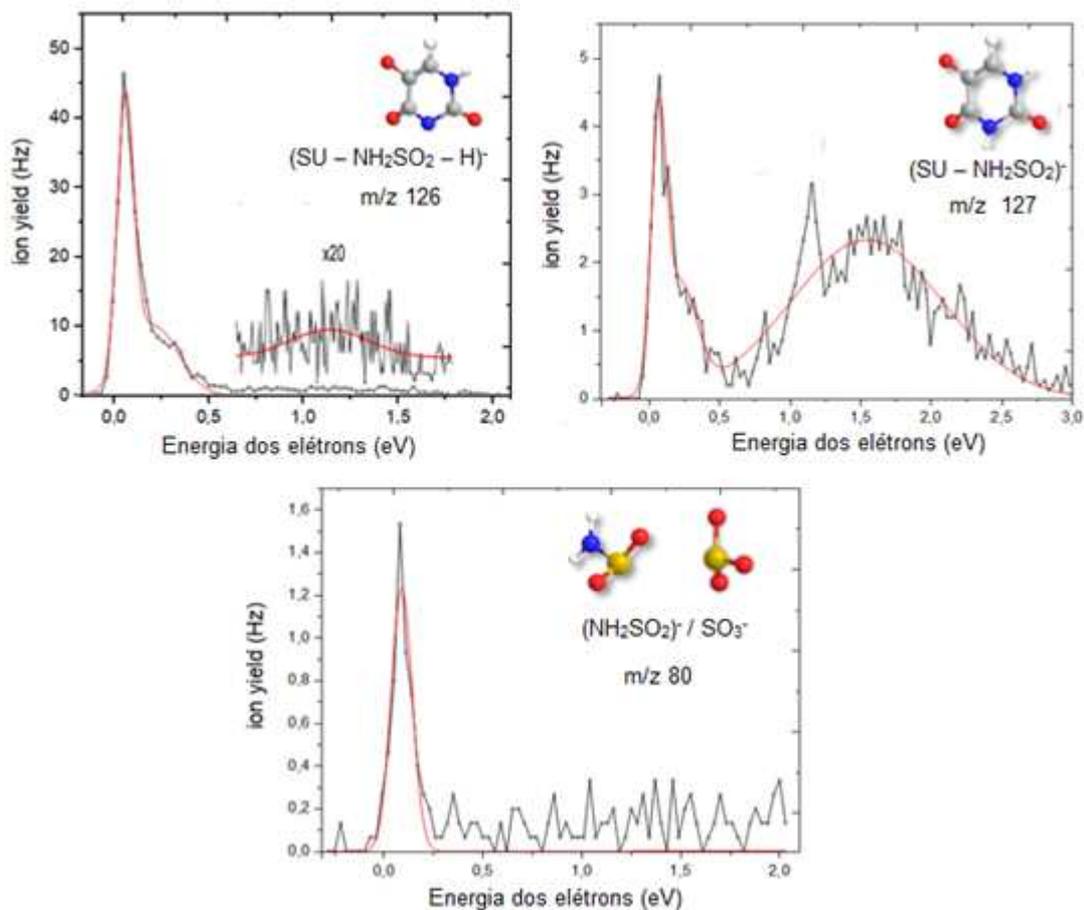
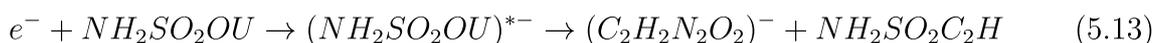
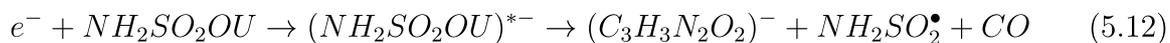
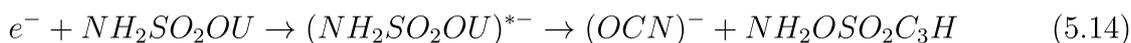


Figura 5.17: Curva de eficiência de geração de íons em função da energia eletrônica para os fragmentos m/z 127, 126 e 80.

iii. Ânions provenientes da quebra de simples ou múltiplas ligações do grupo uracil-5-yl

Devido a simples ou múltiplas quebras no grupo uracil-5-yl três diferentes espécies foram formadas via reações descritas abaixo.





A formação do fragmento $(C_3H_3N_2O_2)^-$ com m/z 99 foi acima do limite experimental de 0eV. A fragmentação sugerida na 5.12 é a formação de um radical $(NH_2SO_2^\bullet)$ e um fragmento neutro (C=O). O limite termodinâmico foi previsto de ser -1,70eV, isto é, uma reação exotérmica. Para a 5.13 também foi observado o fragmento com m/z 86 $(C_2H_2N_2O_2)^-$ com limite experimental em 0eV e este produto vem da perda do C_2H na dissociação do uracil-5-yl. Foram observadas três ressonâncias, uma mais proeminente em 0,1eV, uma segunda menor em 0,3eV e uma terceira mais larga em torno de 0,9eV. O cálculo do limite termodinâmico para este ânion forneceu o valor de de 3.31eV (p=1atm, T=198,15K), o que indica que esta reação tem caráter endotérmico e acaba entrando em desacordo com os dados experimentais e indicando que no processo, provavelmente, outra reação ocorrerá.

No caso do fragmento obtido na 5.14 (m/z 42) ele pode ter acontecido via diferentes caminhos dependendo de qual ligação tenha sido quebrada. Por conta das diferentes possibilidades de formação deste fragmento $(OCN)^-$ o limite termodinâmico foi omitido. É interessante notar que este produto obtido é similar ao fragmento NCO^- resultante da DEA de um também potencial radiosensibilizante hidroxiiureia $(CH_4N_2O_2)$ [75] usando o mesmo equipamento. Na figura 5 três picos de ressonância (0, 0,4 e 1,2eV) podem ser observados similares aos do SU do hidroxiiureia, com exceção do pico de 0,1eV que foi observado para o ultimo composto. Observamos ainda que $(C_2H_2N_2O_2)^-$ poderia ser um produto intermediário de reação do caminho da dissociação que leva à OCN^- pela perda de dois átomos de hidrogênio de $(C_2H_2N_2O_2)^-$ seguido de subsequentes quebra da ligação C-N. Para formação do composto OCN^- foi demonstrando que este composto é formado por uma sequencia de processos dissociativos iniciados pela perda do hidrogênio de um dos nitrogênios do ânion nucleobase. Uma vez que não foi observado o ânion desidrogenado de uracil-5-ilO-sulfamato dentro limite de detecção do aparelho, podemos descartar este caminho para reação encontrada para nucleobases.

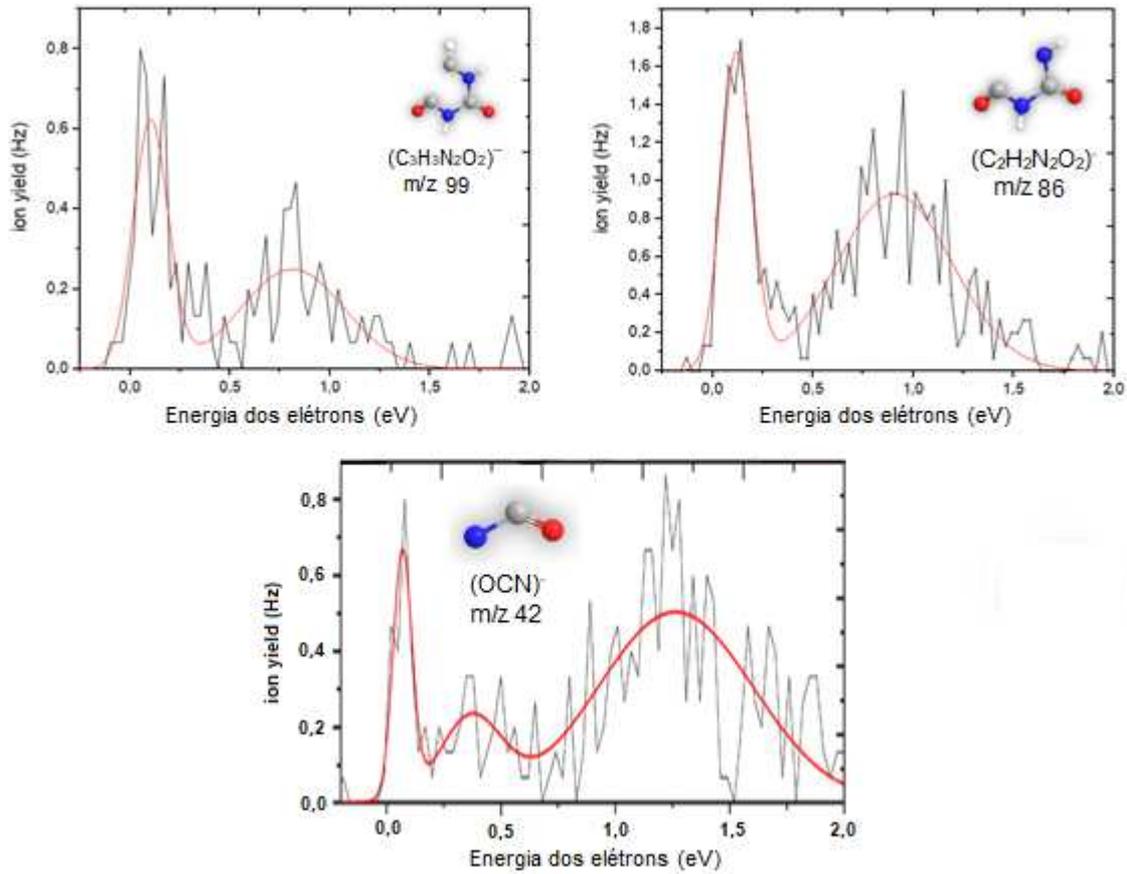
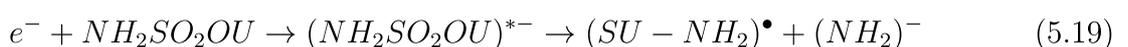
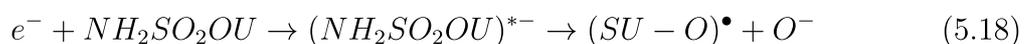
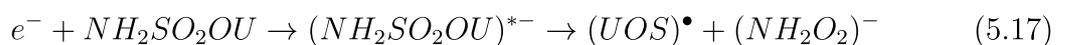
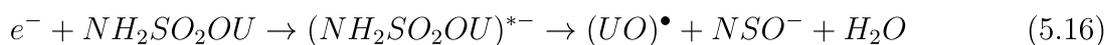
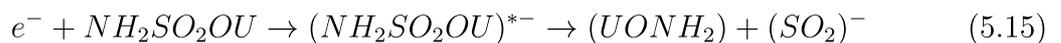


Figura 5.18: Curva de eficiência de geração de íons em função da energia eletrônica para os fragmentos m/z 99, 86 e 42.

iv. Ânions provenientes de quebras simples ou múltiplas ligações do grupo sulfamato.

Além dos fragmentos supracitados outros mais foram detectados que vieram de quebras múltiplas ou simples do grupo sulfamato. Cinco fragmentos foram identificados e as reações químicas são as seguintes



Um dos fragmentos associados tem m/z 64 e está associada a $(SO_2)^-$, que é o produto de múltiplas quebras e rearranjos (representado na equação 5.15). Para este ânion foram observados dois picos mais proeminentes próximos a 1,1eV e um pico mais largo entorno de 5,8eV. O limite termodinâmico calculado de -0,45eV corresponde ao limite experimental obtido de 0eV. Foram também detectados fragmentos com m/z 48 e que foi associado ao $(NH_2O_2)^-$. Este ânion no caso tem um limite termodinâmico endotérmico de 3,31eV o que correspondem muito bem com os dados obtidos em que nenhum pico em energias mais baixas foram observados, sendo formado apenas a partir de 4,5 eV (Figura 5.19).

A dissociação do grupo sulfamato e suas múltiplas quebras de ligações e reorganizações levaram ao produto NSO^- de m/z 62 (reação 5.16). Nesta reação teve a formação de H_2O e $(UO)^\bullet$. Este ânion foi fragmento com uma das melhores detecções ficando apenas atrás do fragmento de m/z 126. O cálculo para o limite termodinâmico obteve valor de -2,01eV que corresponde ao limite encontrado experimentalmente de 0eV. Foi possível observar dois picos bem próximos em 0,6 e 0,8eV (Figura 5.19).

Na figura 5.20 é possível observar a curva de rendimento para o ânion de m/z 16. Como ilustrado pelas equações acima 5.18 e 5.19, obteve-se dois possíveis candidatos para esta detecção que são os ânions O^- e $(NH_2)^-$ que possuem o mesmo valor nominal de m/z . Como não é possível distinguir estes dois ânions utilizando um espectrômetro de massa do tipo quadrupolo o que foi feito foi recorrer às literaturas que tratam sobre processo de DEA de amostras que contenham átomos de oxigênio e grupo amina (compostos orgânicos nitrogenados). Em estudos anteriores com processos similares foi observado um pico de ressonância em 4,5eV para a curva de eficiência do O^- resultante da dissociação do Uracil em estado gasoso [76]). Além deste trabalho os dois ânions O^- e $(NH_2)^-$ foram distinguidos via DEA de aminoácido Valina [77] e o uso de espectrômetro de massa de alta resolução do tipo VG-ZAB. Foi obtido que o ânion O^- era formado em 4,4 e 8,3eV enquanto que $(NH_2)^-$ foi observado em 6eV. Além disso, trabalhos mais recentes em processos de dissociação de benzaldeído via impacto com elétrons de baixa energia, mostraram que a quebra da ligação dupla de C=O geraram o ânion O^- com ressonância característica entorno de 8 e 9eV [78]. Portanto podem-se inferir que, como foram encon-

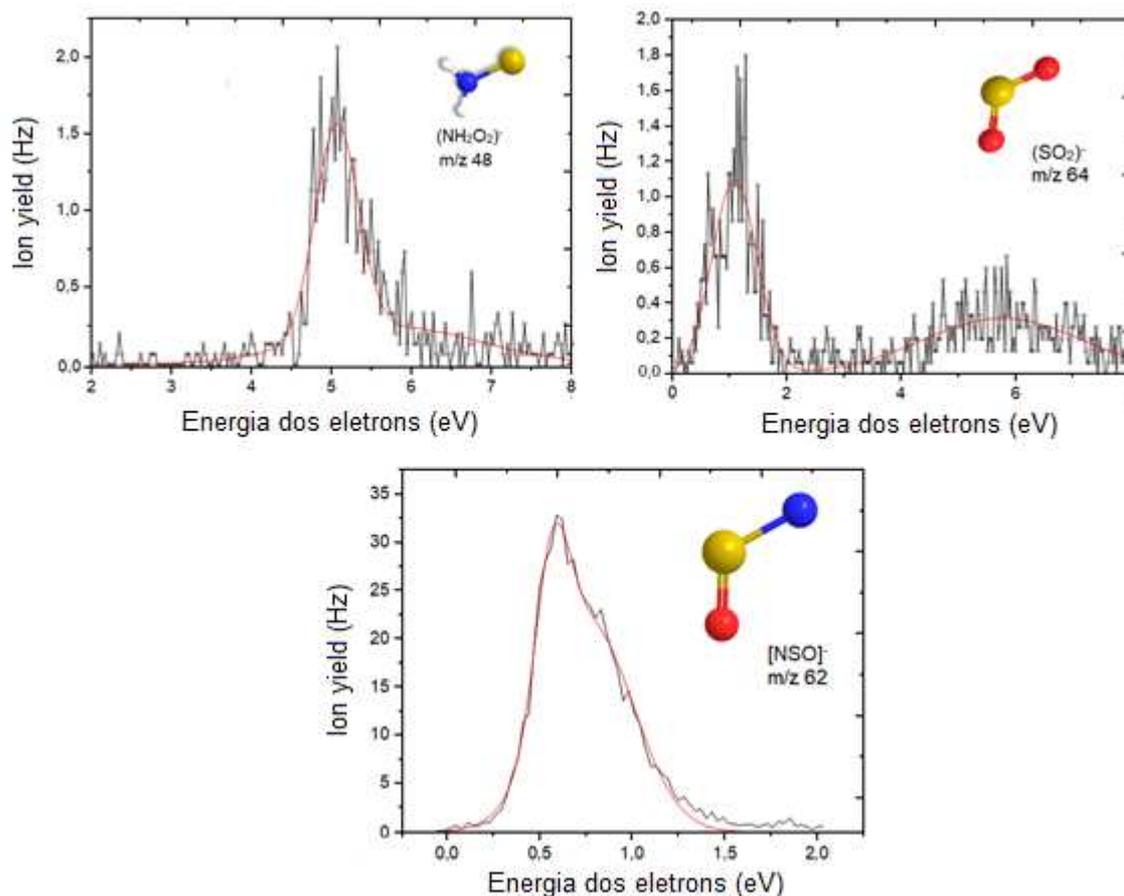


Figura 5.19: Curva de eficiência e formação dos ânions em função da energia dos elétrons para os fragmentos de m/z 48, 62 e 62.

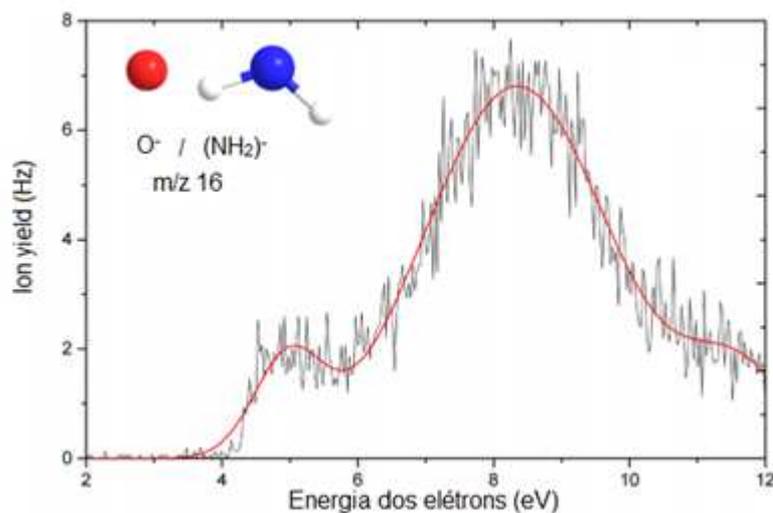


Figura 5.20: Curva de eficiência e formação dos ânions em função da energia dos elétrons para os fragmentos de m/z 48, 62 e 62.

trados picos em 4,9 e 8,3eV, a curva de eficiência da figura 5.20 está associada ao ânion oxigênio.

6 Conclusão

Estudamos os exemplos teóricos dos equipamentos já bem estabelecidos no cenário acadêmico, o interpretamos, modelamos e simulamos diferentes configurações para os mesmos, de forma a compreendermos como cada subsistema funcionava e assim poderemos opera-los cada vez melhor.

Já na operação dos equipamentos podemos tanto fazer análises do feixe de elétrons (comparando, assim, com as simulações) no TEM-Tof, como compreender toda montagem de cada parte do monocromador trocoidal, a eletrônica embarcada e o que é necessário para o estudo da interação de LEE com moléculas.

No WIPPI adquirimos conhecimentos dos processos de montagem, utilização e manutenção, pois modelamos um dos subsistemas mais importante dele (a fonte de íons), fizemos todo o processo de manutenção e operação da máquina e principalmente fizemos a análise de uma amostras de interesse biológico, fazendo assim todo o caminho de um experimento de física moléculas. Destes resultados obtidos das análises do Uracil-5-yl-sulfamato, que compôs parte do artigo em parceria com o grupo de Sensibilizantes biológicos da Universidade de Gdansk, na Polônia.[81]

Na volta ao Brasil foi possível pensar em algumas soluções, modificações e saber os melhores caminhos para a construção do TEM-Tof aqui no laboratório CACIS, onde foram fabricadas as lentes do TEM.

Bibliografia

- [1] Oddur Ingólfsson. *Energy Electrons Fundamentals and Applications* ISBN 9789814800006
- [2] Weinkauff, R., Schermann, J., de Vries, M. et al. *Molecular physics of building blocks of life under isolated or defined conditions*. Eur. Phys. J. D 20, 309–316 (2002) (1984); doi:https://doi.org/10.1140/epjd/e2002-00185-0
- [3] Bonato, C. C., Elnecape, R. H. (2011). *Alterações tireoidianas associadas à radiação externa em crianças e adolescentes*. Arquivos Brasileiros de Endocrinologia Metabologia, 55(6), 359–366. doi:10.1590/s0004-27302011000600002
- [4] Pan, X., Cloutier, P., Hunting, D., Sanche, L. *Dissociative Electron Attachment to DNA*. Physical Review Letters, 90(20), 2003. doi:10.1103/physrevlett.90.208102
- [5] P. O'Neill. *Radiation-induced damage in DNA*. Studies in Physical and Theoretical Chemistry **87**, 585-622 (2001); doi:10.1016/s0167-6881(01)80023-9
- [6] Boudaiffa. B ; Cloutier. P ; Hunting. D ; Huels. M.A. ; Sanche. L. *Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons*. Science, 287 (5458) :1658–1660, 2000.
- [7] Kurt G. Hofer *Biophysical Aspects of Auger Processes*, Acta Oncologica, **35:7**, 789-796,(1996); DOI: 10.3109/02841869609104028
- [8] Pimblott, S. M., LaVerne, J. A. *Production of low-energy electrons by ionizing radiation*. Radiation Physics and Chemistry, **76(8-9)**, 1244–1247. doi:10.1016/j.radphyschem.2007
- [9] C. Allemani, T. Matsuda, V. Di Carlo, et al. *Global surveillance of trends in cancer survival 2000-14 (CONCORD-3): analysis of individual records for 37 513 025 patients diagnosed with one of 18 cancers from 322 population-based registries in 71 countries*. Lancet **391**, 1023-1075 (2018); doi:10.1016/s0140-6736(17)33326-3
- [10] P. Voupel. *The role of hypoxia-induced factors in tumor progression*. The Oncologist **9** (S5), 10-17 (2004).
- [11] D. A. Skoog, J. F. Holler, T. A. Nieman. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª edição, Bookman, Porto Alegre (2006).
- [12] Carlos R. A. Lima, *Notas de Aula de Física Moderna- Cap 11*, Departamento de Física- UFJF.
- [13] L.Feketeová, M. N. Wong and R. A. J. O'Hair, Eur. Phys. J. D, 201, 60, 11
- [14] E. Illenberger and J. Momigny. *Gaseous Molecular Ions: An Introduction to Elementary Processes Induced by Ionization*. Steinkopff/Springer, New York (1992)
- [15] Illenberger, E. *Electron-attachment reactions in molecular clusters*. Chemical Reviews, 92(7), 1589–1609 (1992). doi:10.1021/cr00015a006

- [16] L.G. Christophorou, D. L. McCorkle, and A. A. Christodoulides. *Electron-Molecule Interactions and Their Applications Vol. 1* 1984. Chap. Electron Attachment Process.
- [17] Bald, I., Langer, J., Tegeder, P., Ingólfsson, O. (2008). *From isolated molecules through clusters and condensates to the building blocks of life*. International Journal of Mass Spectrometry, 277(1-3), 4–25. doi:10.1016/j.ijms.2008.06.013
- [18] ANUSIEWICZ. I ; SOBCZYK. M ; BERDYS-KOCHANSKA. J ; SKURSKI. P.; SIMONS. J. A Theoretical model for indirect dissociative electron attachment. The Journal of Physical Chemistry A, 109(3):484–492, (2005).
- [19] J. B. Hasted and D. Mathur. *Electron-Molecule Resonances: Electron-Molecule Interactions and Their Applications*. Vol. 1, 403-475 (1984); doi:10.1016/b978-0-12-174401-4.50010-9
- [20] P. Anand, A. B. Kunnumakara, C. Sundaram, et al. *Cancer is a Preventable Disease that Requires Major Lifestyle Changes*. Pharmaceutical Research 25 (9), 2097-2116 (2008); doi:10.1007/s11095-008-9661-9
- [21] Thorman, R. M., Kumar T. P., R., Fairbrother, D. H., Ingólfsson, O. *The role of low-energy electrons in focused electron beam induced deposition: four case studies of representative precursors*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 6, 1904–1926. doi:10.3762/bjnano.6.194
- [22] Neural Regeneration Research. <http://www.nrronline.org/viewimage.asp?img=NeuralRegenRes_2017_12_6_916_208572_f1.jpg>. Acesso em junho de 2020.
- [23] S. L. DeVos and T. M. Miller. *Antisense Oligonucleotides: Treating Neurodegeneration at the Level of RNA*. Neurotherapeutics 10, 486-497 (2013); doi:10.1007/s13311-013-0194-5
- [24] C. C. Bonato e R. H. Elnecape. *Alterações tireoidianas associadas à radiação externa em crianças e adolescentes*. Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia 55 (6), 359-366 (2011); doi:10.1590/s0004-27302011000600002
- [25] O. Ingólfsson. *Low-Energy Electrons: Fundamentals and Applications*. 1st edition, Jenny Stanford Publishing (2019). Capítulo 6
- [26] W. Demtröder. *Molecular Physics: Theoretical Principles and Experimental Methods*. 1st edition, Wiley-VCH (2005)
- [27] J. Hölzl and F. K. Schulte. *Work function of metals*. In: J. Hölzl, F. K. Schulte and H. Wagner, Solid Surface Physics. Springer Tracts in Modern Physics. Vol. 85, 1-150 (1979)
- [28] R. H. Fowler and L. Nordheim. *Electron Emission in Intense Electric Fields*. Proc. R. Soc. Lond. 119 (781), 173-181 (1928)
- [29] E. L. Murphy and R. H. Good, Jr. *Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region*. Phys. Rev. 102, 1464 (1956)
- [30] Dushman, S. *Electron Emission from Metals as a Function of Temperature*. Physical Review, 21(6), 623–636 (1923). doi:10.1103/physrev.21.623

- [31] Owen W. Richardson *Thermionic Phenomena and the Laws which Govern Them* Nobel Lecture (1929).
- [32] R. H. Good e E. W. Muller *Handbunch der Physik, vol. 2,p.181*
- [33] R. D. Young. *Theoretical Total-Energy Distribution of Field-Emission Electrons*. Phys. Rev. **113**, 110 (1959); doi:10.1103/PhysRev.113.110
- [34] Moore, J., Davis, C., Coplan, M., Greer, S. (2009). *Building Scientific Apparatus* (4th ed.). Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511609794
- [35] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Fort Worth (1976)
- [36] O. W. Richardson. *Thermionic Phenomena and the Laws which Govern Them*. Nobel Lecture (1929)
- [37] A. Stamatovic and G. J. Schulz. *Characteristics of the Trochoidal Electron Monochromator*. Rev. Sci. Instr. **41** (3), 423-427 (1970); doi:10.1063/1.1684534.
- [38] <http://web.cs.iastate.edu/~cs577/handouts/curves.pdf>. Acesso em janeiro de 2021
- [39] J. H. Moore, C. C. Davis, M. A. Coplan and S. C. Greer. *Building Scientific Apparatus*. 4th edition, Cambridge University Press (2009).
- [40] F. H. Read, A. Adams and J. R. Soto-Montiel. *Electrostatic cylinder lenses. I. Two element lenses*. Journal of Physics E: Scientific Instruments **4** (9), 625-632 (1971); doi:10.1088/0022-3735/4/9/001
- [41] M. A. P. Silva and F. A. Ferri. Scanning Electron Microscopy. In: *Nanocharacterization Techniques*. 1-35 (2017); doi:10.1016/b978-0-323-49778-7.00001-1
- [42] A. A. El-Saftawy. *Regulating the Performance Parameters of Accelerated Particles for Industrial Applications*. Technical Report (2008).
- [43] J. A. Laramée, C. A. Kocher and M. L. Deinzer. *Application of a Trochoidal Electron Monochromator/Mass Spectrometer System to the Study of Environmental Chemicals*. Analytical Chemistry **64** (20), 2316-2322 (1992); doi:10.1021/ac00044a003
- [44] E. Illenberger, H.-U. Scheunemann and H. Baumgärtel. *Negative ion formation in CF₂Cl₂, CF₃Cl and CFC₃ following low energy (0-10 eV) impact with near monoenergetic electrons*. Chemical Physics **37** (1), 21-31 (1979); doi:10.1016/0301-0104(79)80003-8
- [45] J. A. Laramée, P. Mazurkiewicz, V. Berkout and M. L. Deinzer. *Electron Monochromator-Mass Spectrometer Instrument for Negative Ion Analysis of Electronegative Compounds*. Mass Spectrom Rev. **15** (1), 15-42 (1996).
- [46] M. R. McMillan and J. H. Moore. *Optimization of the Trochoidal Electron Monochromator*. Rev. Sci. Instrum. **51** (7), 944 (1980); doi:10.1063/1.1136332

- [47] E. H. Bjarnason, B. Ómarsson, S. Engmann, F. H. Ómarsson and O. Ingólfsson. *Dissociative Electron Attachment to Titanium Tetrachloride and Titanium Tetraiso-propoxide*. The European Physical Journal D **68** (5) (2014); doi:10.1140/epjd/e2014-50091-9
- [48] Mamyrin, B.A. Laser Assisted Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometry. Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. (1994), 131, 1-19.
- [49] A. F. Rodrigues, Rodrigo *Desenho de sistema de aquisição de dados para aparelho de interação eletrônica* Dissertação (Mestrado em Engenharia Física) Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.
- [50] Boesl, U. *Time-of-flight mass spectrometry: Introduction to the basics*. Mass Spectrometry Reviews, 36(1), 86–109. (2016). doi:10.1002/mas.21520
- [51] J. F. O’Hanlon. *A User’s Guide to Vacuum Technology*. Wiley-Interscience (2003); doi:10.1002/0471467162
- [52] Wikimedia Commons. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pompa_rotativa.png>. Acesso em junho de 2020.
- [53] H. Adam et al. *Fundamentals of Vacuum Technology*. Cologne, 198 (1998)
- [54] M. Ohring. *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press (1992).
- [55] P. W. Sulzer. *Dissociative Electron Attachment to Explosives and Biomolecules*. PhD thesis. Universität Innsbruck (2008).
- [56] S. Matejcik. *Experimental Studies of Electron Attachment to Molecules using Swarm and Beam Techniques*. PhD thesis. Universität Innsbruck (1995).
- [57] D. Muigg. *Inelastic Interaction of Monochromatized Electrons with Molecules and Clusters of Atmospheric Relevance*. PhD thesis. Leopold-Franzens-Universität Innsbruck (1998).
- [58] G. Denifl. *Electron Attachment and Ionization of Molecules and Clusters of Atmospheric Relevance*. PhD thesis. Leopold-Franzens-Universität Innsbruck (1998).
- [59] D. M. Hoffman, B. Singh and J. H. Thomas, III. *Handbook of Vacuum Science and Technology*. 1st edition, Academic Press (1997).
- [60] WHAT IS THE WORKING PRINCIPLE OF THE PIRANI GAUGE? <<https://sens4.com/pirani-working-principle.html>>. Acesso em outubro de 2020
- [61] Ideal Vacuum Products. Varian Agilent UHV-24 Nude Bayard-Alpert Ionization Gauge. <https://www.idealvac.com/files/ManualsII/Varian_UH24_UHV-24p_IonGauge2.pdf>. Acesso em junho de 2020.
- [62] Novus Produtos Eletrônicos. Termorresistências Pt100. <https://www.novus.com.br/downloads/Arquivos/folheto_pt100.pdf>. Acesso em junho de 2020.
- [63] J. R. Pierce. *Rectilinear Electron Flow in Beams*. J. Appl. Phys. **11**, 548 (1940); doi:10.1063/1.1712815

- [64] J. N. H. Brunt, F. H. Read and G. C. King. *The realization of high energy resolution using the hemispherical electrostatic energy selector in electron impact spectroscopy*. J. Phys. E: Sci. Instrum. **10**, 134-139 (1977)
- [65] K. Jost. *Fringing field correction for 127 degrees and 180 degrees electron spectrometers*. J. Phys. E: Sci. Instrum. **12** (10), 1001 (1979)
- [66] P. Louette, A. Delage, D. Roy, P. A. Thiry and R. Caudano. *An interelectrode distance dependent fringing field correction for the hemispherical deflector analyzer*. J. Electron Spectrosc. **52**, 867-874 (1990)
- [67] J. Leyva-Cruz, M. S. R. Miltão, E. S. Ferreira, A. Neto and A. Alves. *Par de Bobinas de Helmholtz Quadradas - Parte I*. Caderno de Física da UEFS **13** (1402), 1-15 (2015).
- [68] J. D. Spencer and R. H. Davis. *Helmholtz coils for MIL-STD-462D RS101 testing*. IEEE International Symposium Electromagnetic Compatibility. Symposium Record. Vol. **2**, 940-942 (1999); doi:10.1109/ISEMC.1999.810184
- [69] D. Muigg, G. Denifl, A. Stamatovic, O. Echt and T. D. Märk. *High-resolution electron ionization study of CO, (CO)₂ and (CO)₃: appearance energies and bond dissociation energies*. Chemical Physics **239** (1-3), 409-416 (1998).
- [70] Ultrawave - Precision ultrasonic cleaning equipment. <<https://ultrawave.co.uk/blogs/home-page-information/ultrasonic-cleaning-technology>>. Acesso em junho de 2020.
- [71] W. Paul and H. Steinwedel. *Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld*. Zeitschrift fuer Naturforschung **8**, 448-450 (1953).
- [72] W. C. Wiley and I. H. McLaren. *Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution*. Rev. Sci. Instr. **26** (12): 1150-1157 (1955).
- [73] J. H. Gross. *Mass Spectrometry*. 1st edition, corrected 2nd printing. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (2004).
- [74] D. W. Koppenaal, C. J. Barinaga, M. B. Denton, R. P. Sperline, G. M. Hieftje, G. D. Schilling, F. J. Andrade and J. H. Barnes, IV. *MS Detectors*. Analytical Chemistry **77**, 418-427 (2005).
- [75] F. F. da Silva, C. Matias, D. Almeida, et al. *NCO⁺, a Key Fragment Upon Dissociative Electron Attachment and Electron Transfer to Pyrimidine Bases: Site Selectivity for a Slow Decay Process*. J. Am. Soc. Mass Spectrom **24**, 1787-1797 (2013).
- [76] S. Denifl, S. Ptasińska, G. Hanel, et al. *Electron attachment to gas-phase uracil*. J. Chem. Phys **120**, 6557-6565 (2004); doi:10.1063/1.1649724
- [77] S. Denifl, H. D. Flosadóttir, A. Edtbauer, O. Ingólfsson, T. D. Märk and P. Scheier. *A detailed study on the decomposition pathways of the amino acid valine upon dissociative electron attachment*. Eur. J. Phys **60**, 37-44 (2010).
- [78] Ameixa, J.; Arthur-Baidoo, A.; Pereira-da-Silva, J.; Ryszka, M.; Carmichael, I.; Cornetta, L. M.; do N. Varela, M. T.; Ferreira da Silva, F.; Ptasińska, S.; Denifl, S. *Formation of Resonances and Anionic Fragments upon Electron Attachment to Benzaldehyde*. Phys. Chem. Chem. Phys. 2020, **22**, 81718181

- [79] J. W. Ochterski. *Thermochemistry in Gaussian*. Gaussian, Inc., (2000).
- [80] R. Meißner, S. Makurat, W. Kozak, et al. *Electron-Induced Dissociation of the Potential Radiosensitizer 5-Selenocyanato-2'-deoxyuridine*. *J. Phys. Chem. B* **123** (6), 1274-1282 (2019); doi:10.1021/acs.jpcc.8b11523
- [81] Paulina Spisz, Magdalena Zdrowowicz, Witold Kozak, Lidia Chomicz-Mańka, Karina Falkiewicz, Samanta Makurat, Artur Sikorski, Dariusz Wyrzykowski, Janusz Rak, Eugene Arthur-Baidoo, Patrick Ziegler, Mateus Salomao Rodrigues Costa, and Stephan Denifl *Uracil-5-yl O-Sulfamate – an Illusive Radiosensitizer. On the Pitfalls in Modeling the Radiosensitizing Derivatives of Nucleobases*. *The Journal of Physical Chemistry B*. doi:10.1021/acs.jpcc.0c03844
- [82] Makurat, S.; Zdrowowicz, M.; Chomicz-Manka, L.; Kozak, W.; Serdiuk, I. E.; Wityk, P.; Kawecka, A.; Sosnowska, M.; Rak, J. *5-Selenocyanato and 5-Trifluoromethanesulfonyl Derivatives of 2-Deoxyuridine: Synthesis, Radiation and Computational Chemistry as Well as Cytotoxicity*. *RSC Adv.* 2018, 8, 2137821388.
- [83] Makurat, S.; Spisz, P.; Kozak, W.; Rak, J.; Zdrowowicz, M. *5-Iodo-4-thio-2-Deoxyuridine as a Sensitizer of X-ray Induced Cancer Cell Killing*. *Int. J. Mol. Sci.* 2019, 20, 1308.
- [84] Spisz, P.; Zdrowowicz, M.; Makurat, S.; Kozak, W.; Skotnicki, K.; Bobrowski, K.; Rak, J. *Why Does the Type of Halogen Atom Matter for the Radiosensitizing Properties of 5-Halogen Substituted 4-Thio-2-Deoxyuridines?* *Molecules* 2019, 24, 2819.