



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA

Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física

MARCELO MOREIRA GOULART

Seção de Choque Total do Espalhamento de Elétrons
por Metano e Etano

Juiz de Fora
2010

MARCELO MOREIRA GOULART

Seção de Choque Total do Espalhamento de Elétrons por
Metano e Etano

Dissertação apresentada ao
Departamento de Física do
Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Juiz
de Fora como parte dos
requisitos à obtenção do título
de Mestre em Física

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes

Juiz de Fora
2010

GOULART, M. M. Seção de Choque Total do Espalhamento de Elétrons por Metano e Etano. Juiz de Fora (MG), 2010. 118 f. Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Física – Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora.

MARCELO MOREIRA GOULART

SEÇÃO DE CHOQUE TOTAL DO ESPALHAMENTO DE
ELÉTRONS POR METANO E ETANO

Dissertação apresentada ao
Departamento de Física do
Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Juiz
de Fora como parte dos
requisitos à obtenção do título
de Mestre em Física

Dissertação aprovada em __/__/__ pela banca examinadora composta pelos
seguintes membros:

Prof. Dra. Maria Cristina Andreoli Lopes
Currículo Lattes (<http://lattes.cnpq.br/0363088869461060>)
E-Mail (clopes@fisica.ufjf.br)

Juiz de Fora
2010

Dedico esse trabalho aos meus pais e à minha namorada, sem os quais a realização deste não seria possível.

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes, minha orientadora, por acreditar em mim, pelos exemplos de dedicação e disciplina e pelos ensinamentos que muito contribuíram para minha evolução profissional e pessoal;

Aos colegas do LEAM (Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular), que também contribuíram para o êxito desta dissertação;

Ao Domingos, secretário da Pós-Graduação do DF-UFJF, por toda ajuda;

Ao Fernando, torneiro da oficina mecânica do DF – UFJF, pela colaboração durante toda a realização deste projeto;

A todos os funcionários e professores do Departamento de Física da UFJF;

Aos meus pais, Marcelo e Silvína, pelo incentivo, apoio, presença, orientações e por sempre acreditarem nos meus sonhos;

À minha irmã, Natália, pelo companheirismo, alegria e certeza de que nunca estaremos sós;

À minha sobrinha, Marcelle, pelos momentos de imensa alegria e por me mostrar sempre o lado doce das situações;

À minha namorada, Virgínia, por me fazer conhecer o verdadeiro amor, pelas incontáveis demonstrações de carinho e por ser meu porto seguro em todos os momentos da minha vida;

À querida irmã Isabel, pelas diretrizes de uma vida reta;

Aos amigos Daniel e Felipe, pela amizade, apoio e incentivo durante a realização deste trabalho;

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para o aprimoramento deste trabalho.

Ao Departamento de Física pela infra-estrutura disponibilizada;

À UFJF, ao CNPq, FAPEMIG e CAPES, pelo apoio financeiro e material;

“Nós, cientistas, acreditamos que o que nós e nossos semelhantes fizermos ou deixarmos de fazer nos próximos anos determinará o destino de nossa civilização. E consideramos nossa tarefa explicar incansavelmente essa verdade, ajudar as pessoas a perceber tudo o que está em jogo, e trabalhar, não para temporizar, mas para aumentar o entendimento e conseguir, finalmente, a harmonia entre os povos e nações de diferentes pontos de vista.”

Albert Einstein

RESUMO

Foram obtidos neste trabalho valores de Seção de Choque Total (SCT) do impacto de elétrons em metano e etano utilizando um aparelho desenvolvido no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) – DF – UFJF que emprega a técnica de transmissão linear. Estes dados traduzem a probabilidade total de espalhamento de elétrons incidentes que penetram em um meio gasoso, com uma enorme gama de aplicações, tais como desenvolvimento de "lasers", física de plasmas, eletrônica gasosa, astrofísica, estudos da atmosfera exterior terrestre e de semicondutores. Para a obtenção destas medidas foi construído um canhão de baixa energia que cobre continuamente a região de energia de 20 a 250 eV, com uma resolução em energia de 0,6 eV e intensidades de corrente da ordem de unidades a centenas de η A. As medidas foram realizadas para o metano e etano cobrindo as energias de 100, 110, 120, 130 e 150 eV e também 90eV para o etano. A partir das medias de atenuação do feixe eletrônico ao atravessar uma célula preenchida com o gás a ser estudado, a SCT foi obtida aplicando-se a Lei de Lambert-Beer. Os elétrons que não sofreram espalhamento pelos alvos foram discriminados daqueles espalhados por um analisador cilíndrico dispersivo 127° antes de serem detectados por um Coletor de Faraday. Os dados necessários à realização do cálculo de SCT para um valor de energia definido foram obtidos através de um processo estatístico envolvendo uma série de 5 a 10 seções de medidas. Além das medidas experimentais, determinou-se a SCT através da fórmula semi-empírica de García e Manero. Propôs-se, também, uma nova técnica de aquisição da SCT através da detecção do feixe de elétrons espalhado que atinge as paredes da célula de espalhamento. Os dados foram comparados com aqueles disponíveis na literatura e os calculados. Os valores de SCT obtidos neste trabalho apresentaram relativa concordância com a literatura.

Palavras-chave: Seção de Choque Total. Espalhamento de elétrons. Metano. Etano.

ABSTRACT

Were obtained in this work values of total cross-section (TCS) of electron impact on methane and ethane using a device developed at the Atomic and Molecular Spectroscopy Laboratory (LEAM) - DF - UFJF employing the linear transmission technique. These data reflect the total scattering probability of incident electrons that penetrate a gaseous medium with a wide range of applications, such as the development of lasers, plasma physics, gaseous electronics, astrophysics, studies of Earth's outer atmosphere and semiconductors. A low-energy electron gun continuously covering the energy from 20 to 250 eV was built to obtain these measures with an energy resolution of 0.6 eV and current intensity of the order of units to hundreds of η A. The measurements were performed for methane and ethane covering the energies of 100, 110, 120, 130 and 150 eV and 90 eV also for ethane. Starting from mean attenuation of the electron beam that pass through a cell filled with gas to be studied, the SCT was obtained by applying the Beer-Lambert Law. The electrons that have not been scattered were discriminated from those scattered by a 127° cylindrical dispersive analyzer before being detected by a Faraday Cup. The necessary data to perform the calculation of TCS to a specific energy value was obtained through a statistical process involving a range from 5 to 10 acquisition turns. In addition to the experimental measurements, the SCT was determined by the semi-empirical formula of García and Manero. It was also proposed a new acquisition technique of SCT by detecting the scattered electron beam that reaches the walls of the scattering cell. The data were compared with those available in literature and the calculated ones. TCS values obtained in this study showed relative agreement with the literature.

Keywords: Total Cross-Section. Electron Scattering. Methane. Ethane.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1:	Arranjo experimental para estudos por impacto de partículas, onde um feixe de partículas incidentes interage com partículas alvo.	26
Figura 2:	Processo de espalhamento entre um feixe de partículas carregadas e uma partícula alvo.	27
Figura 3:	Espalhamento de um pacote de onda plana.	31
Figura 4:	Cálculo aproximado da distância $ \vec{r} - \vec{r}' $ entre um ponto M muito distante da origem O e um ponto P no interior da zona de influência do potencial $V(\vec{r})$, que tem dimensão da ordem de L.	38
Figura 5:	Vetor de onda incidente \vec{k}_i , vetor de onda espalhado \vec{k}_d e vetor de onda de espalhamento \vec{K} .	40
Figura 6:	Atenuação de um feixe de partículas ao atravessar um meio dispersivo.	64
Figura 7:	Superfície plana de integração de T(E).	65
Figura 8:	Equipamento de medidas de SCT absoluta do impacto de elétrons por átomos e moléculas do LEAM – DF – UFJF.	71
Figura 9:	Corte perspectivado fora de escala evidenciando os componentes principais do arranjo experimental para medidas de SCT do impacto de elétrons em alvos gasosos – LEAM – UFJF.	72
Figura 10:	Diagrama esquemático de um diodo de Pierce.	73
Figura 11:	Canhão de elétrons de baixa energia.	75
Figura 12:	Analisador cilíndrico 127°.	76
Figura 13:	Célula de espalhamento para experimentos a baixas energias.	78
Figura 14:	Comprimento geométrico L_g da célula gasosa e comprimento efetivo L da região de espalhamento.	79
Figura 15:	Duas câmaras a temperaturas diferentes ligadas por um tubo de diâmetro pequeno contendo gás em regime de fluxo molecular.	80
Figura 16:	Linhas de gás do aparelho de medidas de SCT do impacto de elétrons.	82

Figura 17:	Eficiência do canhão de elétrons de baixa energia.	86
Figura 18:	Valores da atenuação do feixe de elétrons com energia de 100 eV em função do aumento da pressão no interior da célula gasosa.	87
Figura 19:	Fórmula estrutural e modelos espaciais da molécula de metano.	88
Figura 20:	Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo metano no estado gasoso para a energia de 100 eV.	92
Figura 21:	Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo metano no estado gasoso para a energia de 110 eV.	92
Figura 22:	Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo metano no estado gasoso para a energia de 120 eV.	93
Figura 23:	Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo metano no estado gasoso para a energia de 130 eV.	93
Figura 24:	Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo metano no estado gasoso para a energia de 150 eV.	94
Figura 25:	Gráfico da SCT de espalhamento de elétrons por metano na faixa de energia de 100 a 150 eV.	95
Figura 26:	Fórmula estrutural e modelos espaciais da molécula de etano.	97
Figura 27:	Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo etano no estado gasoso para a energia de 90 eV.	100
Figura 28:	Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo etano no estado gasoso para a energia de 100 eV.	100
Figura 29:	Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo etano no estado gasoso para a energia de 110 eV.	101
Figura 30:	Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo etano no estado gasoso para a energia de 120 eV.	101
Figura 31:	Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo etano no estado gasoso para a energia de 130 eV.	102

Figura 32:	Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo etano no estado gasoso para a energia de 150 eV.	102
Figura 33:	Gráfico da SCT de espalhamento de elétrons por etano na faixa de energia de 90 a 150 eV.	103
Figura 34:	Diagrama esquemático do arranjo experimental com o feixe eletrônico atravessando a célula de espalhamento desprovida de gás.	105
Figura 35:	Retas obtidas através do emprego da nova técnica de aquisição de dados para o etano, com energia de impacto de 150 eV.	107
Figura 36:	Retas obtidas através do emprego da nova técnica de aquisição de dados para o etano, com energia de impacto de 200 eV.	107
Figura 37:	Comparação entre os valores de SCT do impacto de elétrons para o metano obtidos experimentalmente neste trabalho com os calculados através da fórmula semi-empírica de García e Manero.	109
Figura 38:	Comparação entre os valores de SCT do impacto de elétrons para o etano obtidos experimentalmente neste trabalho com os calculados através da fórmula semi-empírica de García e Manero e a Regra da Aditividade Modificada.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Especificações físico-químicas e ambientais do metano...	90
Tabela 2 -	Valores de SCT do impacto de elétrons em metano em unidades de 10^{-20} m ² obtidos experimentalmente neste trabalho juntamente com cálculo de erros.....	94
Tabela 3 -	Especificações físico-químicas e ambientais do etano.....	98
Tabela 4 -	Valores de SCT do impacto de elétrons em etano em unidades de 10^{-20} m ² obtidos experimentalmente neste trabalho juntamente com cálculo de erros.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	-	Ampère
a_0	-	Raio de Bohr
C	-	Coulomb
cm	-	Centímetros
DF	-	Departamento de Física
DNA	-	Ácido desoxirribonucléico
e^-	-	Elétron
EUA	-	Estados Unidos da América
eV	-	Elétron-Volt
FOG	-	Força do Oscilador Generalizada
Kg	-	Kilograma
LEAM	-	Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular
mm	-	Milímetros
Pa	-	Pascal
RA	-	Regra da aditividade
RAM	-	Regra da aditividade modificada
RP-TOF	-	Tempo de voo – potencial retardado
SC	-	Seção de Choque
SCDis	-	Seção de Choque de Dissociação
SCE	-	Seção de Choque de Excitação
SCI	-	Seção de Choque de Ionização
SCTM	-	Seção de Choque de Transferência de Momento
SCD	-	Seção de Choque Diferencial
SCDI	-	Seção de Choque Diferencial Inelástica
SCInt	-	Seção de Choque Integral
SCT	-	Seção de Choque Total
sr	-	Esfero-radianos
UFJF	-	Universidade Federal de Juiz de fora

SUMÁRIO

1 Introdução.....	17
2 Aspectos Teóricos.....	25
2.1 Experimentos Envolvendo Colisões.....	25
2.2 Definição de Seção de Choque total.....	26
2.3 Cálculo da Seção de Choque Total.....	28
2.3.1 Seção de Choque Total Elástica.....	28
2.3.1.1 A aproximação de Born.....	40
2.3.2 Seção de Choque Total Inelástica.....	46
2.3.3 Seção de Choque Total na aproximação de Bethe-Born.....	58
2.3.4 A Regra da Aditividade.....	60
2.3.5 A Fórmula Semi-Empírica de García e Manero.....	61
2.3.6 A Regra da Aditividade Modificada.....	62
3 Arranjo Experimental.....	64
3.1 Técnica de Transmissão Linear.....	64
3.2 Aparato Experimental.....	70
3.2.1 Canhão de Elétrons de Baixa Energia.....	73
3.2.2 Analisador Cilíndrico 127°.....	75
3.2.3 Conjunto de Lentes Desaceleradoras.....	77
3.2.4 Célula de Gás.....	78
3.2.5 Linhas de Gás.....	82
3.3 Eficiência do Aparelho.....	83
3.3.1 Retas de Calibração da Lei de Lambert-Beer.....	83
3.4 Análise de Erros.....	84
4 Seção de Choque Total do Metano e Etano.....	86
4.1 Eficiência do Canhão de Elétrons.....	86
4.2 Região de Validade da Lei de Lambert-Beer.....	87
4.3 Seção de Choque Total do Metano.....	88
4.3.1 Características do Metano.....	88
4.3.2 Dados Experimentais de SCT do Metano.....	91
4.4 Seção de Choque Total do Etano.....	96

4.4.1 Características do Etano.....	96
4.4.2 Dados Experimentais de SCT do Etano.....	99
4.5 Nova Técnica de Aquisição de Dados de SCT.....	104
4.6 Comparação Entre os Dados Experimentais Obtidos e Previsões Teóricas.....	108
5 Conclusão.....	112
6 Referências.....	114

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A grandeza Seção de Choque Total (SCT) de um meio traduz a probabilidade total de espalhamento de partículas incidentes que penetram este meio. Por essa razão, uma medida de SCT do impacto de elétrons, por exemplo, reflete a área efetiva do átomo ou molécula interagente com o elétron incidente e é expressa em unidades de área. O estudo de SCT do espalhamento de partículas por átomos e moléculas tem sido objeto de interesse científico por várias décadas, já que a determinação dessa área efetiva é de grande importância em vários setores da ciência pura e aplicada [1-3].

Os primeiros experimentos de impacto de elétrons em alvos gasosos datam da década de 1920 e foram realizados por Ramsauer [4]. Inicialmente, as pesquisas se restringiram a impactos com elétrons de baixas energias, principalmente devido à relativa falta de interesse nos dados de SCT para médias e altas energias e suas aplicações. As pesquisas para energias intermediárias e altas se iniciaram mais tarde, a partir do aperfeiçoamento das técnicas experimentais e do aumento do interesse em valores de SCT destas energias para ciências aplicadas [1]. O crescente interesse na SCT do impacto de elétrons desde 1920 até os dias atuais deve-se ao fato de sua aplicação em uma grande variedade de campos na física, química, biologia e medicina [5]. Como exemplos na área da física podem ser citados: desenvolvimento de "lasers" [6], física de plasmas [7], eletrônica gasosa, astrofísica [8], estudos da atmosfera exterior terrestre [9] e de semicondutores [1; 10-12].

Em física planetária e atmosférica, dados de SCT do espalhamento de elétrons são usados para modelar a composição de atmosferas planetárias e a composição do espaço interestelar. Na fabricação de micro-circuitos, estas informações são importantes para a compreensão dos processos de descargas elétricas nestes componentes [5]. Todas estas aplicações têm em comum o fato de se tratarem de processos colisionais, que são melhor compreendidos através de

experimentos de medidas de SCT, resultando em informações sobre todos os possíveis canais de reações provenientes das interações. Isto permite um aprofundamento na compreensão dos processos, o conseqüente desenvolvimento de novas aplicações e também o aperfeiçoamento das já existentes.

Medidas de SCT do impacto de elétrons são essenciais em várias aplicações práticas, como por exemplo, na formação de plasmas a partir de descargas elétricas em gases [13-14]. Dados de SCT são utilizados na determinação dos balanços energéticos e propriedades de transporte de elétrons, visto que dois processos comumente observados nestes fenômenos são a ionização e a captura eletrônica – exemplos básicos de conseqüências de colisões inelásticas de elétrons com alvos gasosos [15]. Moléculas de hidrocarbonetos são produzidas com freqüência em plasmas de hidrogênio [7]. As paredes de dispositivos de fusão nuclear são geralmente revestidas de carbono, devido às suas propriedades específicas. No entanto, para plasmas de hidrogênio isso pode ser um inconveniente, devido à tendência observada de ejeção de átomos de carbono das superfícies das paredes, que originam impurezas na forma de hidrocarbonetos como CH_4 , C_2H_6 e C_3H_8 [16]. Conseqüentemente, a análise de dados de SCT do impacto de elétrons com hidrocarbonetos é útil para a compreensão das reações entre estas moléculas e o plasma de hidrogênio.

Corrosão, deposição e limpeza por plasma são processos essenciais na manufatura de micro-componentes eletrônicos. Os aparelhos para a utilização de tais técnicas operam a baixas pressões e com uma alta densidade de plasma, o que faz com que os gases utilizados nestes processos tenham uma alta taxa de fragmentação, em alguns casos, superior a 90% [17]. Isso faz com que informações de SCT e Seções de Choque de Dissociações para fragmentos destes gases sejam úteis para o desenvolvimento de novos equipamentos e compreensão dos mecanismos de tais processos. Em particular, dados de SCT de moléculas de hidrocarbonetos são de grande importância, pois compostos da forma $\text{C}_\alpha\text{H}_\beta\text{F}_\gamma$ em mistura com gases raros são regularmente utilizados em processos de corrosão de silicone e óxido de silicone [17].

No sistema solar, todos os planetas possuem atmosferas gasosas que são continuamente bombardeadas pela radiação proveniente do Sol, ionizando suas moléculas constituintes, e produzindo uma grande quantidade de elétrons livres. Tal fenômeno ocorre geralmente na ionosfera, uma das camadas mais externas das

atmosferas. Ao se moverem, estes elétrons perdem energia através de processos como excitações, ionizações e colisões com átomos, moléculas e íons em seu trajeto. De certa forma esta perda de energia se traduz como uma medida da produção de íons e fragmentos de moléculas no caminho destes elétrons [1] e, conseqüentemente, medidas de SCT são ferramentas essenciais para a compreensão destes processos.

Um fenômeno interessante, e que se origina do espalhamento de elétrons, é a aurora – boreal no pólo norte, e austral no pólo sul – que é o resultado de uma relação entre os ventos solares, a magnetosfera terrestre, e a ionosfera. O processo de ionização que ocorre nas auroras é o mesmo descrito anteriormente, com a diferença de que, neste caso, os elétrons livres interagem, também, com o campo magnético terrestre, atingindo valores de energia da ordem de 10 KeV [1]. As excitações produzidas pelas interações destes elétrons com átomos e moléculas em seu caminho originam os fótons característicos das auroras. Da mesma forma que os processos de ionização atmosférica, as auroras requerem valores precisos de SCT do espalhamento de elétrons para sua boa compreensão.

Pesquisas envolvendo SCT também são úteis para diagnosticar a profundidade dos danos provocados por radiação em sistemas químicos. Dados de SCT do espalhamento de elétrons por hidrocarbonetos são particularmente úteis neste campo, visto que a maioria dos sistemas químicos é composta por hidrocarbonetos. Há, na literatura, relatos a respeito da importância da SCT para o desenvolvimento de modelos que descrevem os danos da radiação em sistemas químicos como plásticos e resinas [18].

A compreensão dos efeitos da radiação ionizante em sistemas vivos e não-vivos requer um conhecimento detalhado de sua ação em níveis microscópicos e submicroscópicos [19], pois os efeitos genotóxicos desta radiação são produzidos por espécies secundárias formadas com o auxílio da grande quantidade de elétrons de baixa energia oriundos do impacto direto dos fótons com as moléculas de DNA (ácido desoxirribonucléico) [20-21], de modo que a compreensão do transporte de elétrons em meios orgânicos com o auxílio de valores experimentais de SCT [22] se torna importante para o desenvolvimento de medidas que visam proteger a população em geral da exposição prolongada a radiações de efeitos danosos. Atualmente, há um grande interesse no modelamento dos rastros de partículas carregadas na matéria orgânica e tal procedimento depende, sobretudo, de

informações das interações entre elétrons e moléculas de água e hidrocarbonetos [23], que podem ser traduzidas por medidas de Seções de Choque (SC) elásticas e inelásticas, totais e diferenciais [24].

A importância da investigação de compostos através do impacto de elétrons se estende ainda para os aspectos ambientais, devido à necessidade do controle dos níveis de poluição atmosféricos [25]. A compreensão de fenômenos que proporcionam mudanças drásticas ao meio ambiente pode indicar caminhos alternativos, menos agressivos ou que trazem um menor impacto ambiental. Como exemplo, podemos citar as investigações em moléculas de combustíveis, tais como o CH_3OH e o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ [26], bem como em moléculas responsáveis pelo efeito estufa, como o CO_2 [27] e o CH_4 [28].

Neste cenário, medidas de SCT do impacto de elétrons com moléculas em fase gasosa têm sido obtidas por vários grupos experimentais, produzindo dados sobre as probabilidades de ocorrência de todos os possíveis canais de reações, os quais podem ser classificados, de forma geral, como elásticos (sem transferência de energia entre projétil e alvo) ou inelásticos (com energia transferida no processo), levando a qualquer estado final possível e em todos os ângulos de espalhamento [29]. Uma definição formal de SCT será apresentada no capítulo de aspectos teóricos desta dissertação.

Por ser a molécula mais simples, o metano foi o principal alvo de investigações nos primórdios das pesquisas com hidrocarbonetos. Os primeiros trabalhos em espalhamento dessas moléculas por elétrons datam de 1925, com os experimentos de Brode [30], que realizou medidas do coeficiente de absorção de elétrons de baixas energias. Já as primeiras medidas de SCT do espalhamento de elétrons também por metano foram realizadas por Brüche [31-33] e Ramsauer e Kollath [34]. As investigações de hidrocarbonetos só foram retomadas trinta e seis anos depois, pelos estudos de espalhamentos inelásticos através de medidas da Seção de Choque de Ionização (SCI) do metano por Adamczyk e cols. [35], de 20 a 500 eV. Mais tarde, Fink e cols. [36], realizaram medidas de Seção de Choque Diferencial (SCD) para moléculas de etino, eteno e etano entre 100 e 1000 eV com varredura angular de 3° a 130° . Winters, no *IBM Research Laboratory*, California, EUA, obteve dados de Seção de Choque de Dissociação (SCDis) através do impacto de elétrons para moléculas de metano [37] e etano [38] entre 10 e 500 eV, constatando que, a baixas energias, a maioria dos fragmentos das moléculas após o

espalhamento possuía carga neutra, estava no estado fundamental ou permanecia por longos períodos no estado excitado. Em 1979, Hasted e cols. [39], utilizando a técnica de transmissão linear, obtiveram dados de SCT para metano e eteno entre as energias de 0,3 e 5 eV. No mesmo ano, Barbarito e cols. apresentaram resultados para o metano entre 0 e 16 eV [40]. Posteriormente, o grupo japonês de Tanaka [41] apresentou resultados de SCD, Seção de Choque Integral (SCInt) e Seção de Choque de Transferência de Momento (SCTM) do espalhamento elástico de elétrons por metano na faixa de energia de 3 a 20 eV e de 30° a 140°, encontrando similaridades na magnitude e no comportamento angular de tais SC com os valores encontrados para o Ar a energias inferiores a 7,5 eV. O espectro de perda de energia cobrindo a região até 15 eV para espalhamentos elásticos e inelásticos foi estudado por Vuškovic e Trajmar [42], no *California Institute of Technology*, utilizando energias de impacto de 20, 30 e 200 eV para ângulos de espalhamento de 8° a 130°. Espalhamentos inelásticos foram investigados por Chatham e cols. [43], em 1984, através de medidas de SCI para metano e etano do threshold a 300 eV e os resultados foram comparados com valores contemporâneos. Em 1985, o grupo de Floeder realizou medidas de SCT para metano, etano e outros hidrocarbonetos com o auxílio da técnica de transmissão linear para energias variando de 100 a 400 eV [44]. Sueoka e Mori [45] obtiveram, em 1986, dados normalizados de SCT do impacto de pósitrons e elétrons para metano, eteno e etano entre 1 e 400 eV utilizando a técnica de tempo de voo – potencial retardado (RP-TOF) e compararam os valores com os obtidos por impacto de pósitrons e também com os da literatura contemporânea. Dois anos mais tarde, Dababneh e cols. [46] apresentaram resultados experimentais de SCT do impacto de elétrons e pósitrons para o metano entre 1 e 500 eV tomados através da técnica de transmissão linear e relataram que, com o aumento da energia de impacto, observa-se um valor comum de SCT, independente do projétil. Observaram, também, similaridades no comportamento das curvas de SCT do metano quando comparadas às do Argônio. Em 1990, Nishimura e Sakae colocaram em operação um aparato compacto de transmissão linear e realizaram seus primeiros estudos com o metano na região de 5 a 500 eV [47]. No ano seguinte foram publicados dados para hidrocarbonetos simples, entre eles o metano e o etano entre 4 e 500 eV, onde se constatou uma forte dependência entre os valores de SCT e as dimensões geométricas das moléculas [48].

Até o início dos anos de 1990 a maioria dos estudos de hidrocarbonetos se restringia a valores baixos e intermediários de energia. No entanto, em 1991, Zecca e cols apresentaram dados de SCT para o metano na larga faixa de energia de 1 a 4000 eV [28]. A contribuição seguinte foi fornecida pelo grupo californiano de Kanik, ainda a baixas energias (4 a 300 eV), onde os resultados de SCT do impacto de elétrons para o metano estavam em conformidade com os da literatura [49], exceto se comparados aos de Barbarito e cols. [40] e Sueoka e Mori [45]. O grupo também verificou discrepâncias nas comparações dos valores obtidos de Seção de Choque Total Elástica (SCTE) com os da literatura e sugeriu que tais valores fossem aferidos novamente. Mais tarde, já em 1997, García e Manero estudaram várias moléculas simples, dentre as quais o metano, a energias intermediárias (0,5 a 5 KeV), em busca de correlações entre a SCT e propriedades moleculares [50]. Como resultado, propuseram uma fórmula semi-empírica, função do número de elétrons do alvo e da polarizabilidade estática molecular, para SCT do impacto de elétrons em moléculas com 10 a 22 elétrons. No ano seguinte, publicaram um conjunto de resultados experimentais de SCT para o metano entre 400 e 5000 eV que apresentava boa concordância com as previsões da aproximação de Bethe-Born [51]. Quatro anos depois, Ariyasinghe e Powers [52], no *Baylor Van de Graaff Laboratory*, no Texas, EUA, realizaram uma série de medidas de SCT por impacto de elétrons, utilizando a técnica de transmissão linear, em um conjunto de hidrocarbonetos, dentre eles, o metano e o etano, abrangendo a faixa de 200 a 1400 eV. Os resultados foram comparados com a literatura disponível e também com previsões teóricas. Realizou-se, ainda, uma discussão a respeito da correlação entre o número de elétrons da molécula alvo e os valores de SCT. Cálculos de valores de SCT do espalhamento de elétrons por metano foram conduzidos por Gianturco e Thompson [53], Jain e Thompson [54] e Jain [55-56]. A comparação entre os valores de SCT calculados e os medidos experimentalmente apresentam boa concordância para baixas energias, embora para valores de Seção de Choque de Excitação (SCE) é verificada grande discrepância [44]. Já o grupo chinês de Xiao-Ming apresentou uma versão revisada da Regra da Aditividade, que enuncia a SCT de uma molécula como a soma das SCTs de seus átomos constituintes, considerando diferenças entre os átomos ligados em uma molécula e átomos livres, bem como a geometria molecular [57]. Com esta nova Regra, calculou valores de SCT para um conjunto de

hidrocarbonetos, dentre os quais o etano, encontrando uma concordância maior com os dados experimentais que aquela encontrada com a Regra da Aditividade original.

O objetivo deste trabalho é apresentar um conjunto de valores experimentais absolutos de SCT do impacto de elétrons de baixas energias em metano e etano no estado gasoso, utilizando a técnica de transmissão linear e a Lei de Lambert-Beer. Tais medidas absolutas caracterizam-se pela independência de processos de normalização e medidas de outros autores para sua validação. Além disso, propõe-se uma nova metodologia para obtenção de valores absolutos de SCT. As medidas foram tomadas para valores de energia de impacto entre 90 e 150 eV, no aparelho de medidas de SCT de alvos gasosos do Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM), no Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Atualmente, existem poucos grupos no mundo que realizam medidas absolutas para esta faixa de energias e, mais particularmente no Brasil, apesar de existir um grupo em São Paulo, o LEAM é o único laboratório que conta com trabalhos publicados.

A apresentação desta dissertação está dividida em cinco partes: inicia-se com a introdução, onde os aspectos que impulsionaram os estudos de SCT de moléculas são apresentados, bem como os interesses atuais na condução de tais pesquisas. Especificamente sobre os hidrocarbonetos, é também conduzida uma análise dos interesses e necessidades de investigações atuais. Segue uma revisão bibliográfica com os principais grupos de pesquisa que realizaram medidas de SCT do impacto de elétrons em hidrocarbonetos, desde as primeiras medidas até os últimos avanços e também as propostas e justificativas deste trabalho. O segundo capítulo destina-se a uma descrição teórica de alguns formalismos matemáticos necessários à compreensão do conceito de SCT: a aproximação de Born, que descreve processos de colisões elásticas, o formalismo de Bethe, responsável pela descrição de colisões inelásticas e também a aproximação de Bethe-Born, que preconiza a SCT como a soma das parcelas elástica e inelástica. São, também, introduzidas a Regra da Aditividade (RA), que supõe a SCT de uma molécula como sendo a soma das SCTs de cada um de seus átomos, a fórmula semi-empírica de García e Manero para o cálculo de SCT de moléculas de 10 a 22 elétrons e a Regra da Aditividade Modificada (RAM), que, adicionalmente, leva em conta as diferenças entre átomos ligados quimicamente e átomos livres. Na terceira seção deste trabalho são apresentados os preceitos matemáticos da técnica de transmissão

linear e a metodologia utilizada para extrair os valores de SCT através dos parâmetros obtidos na realização das medidas. É, também, realizada uma discussão a respeito das condições de validação da Lei de Lambert-Beer. Este capítulo também apresenta uma descrição detalhada de todos os estágios do aparelho de medidas de SCT, incluindo a câmara de alto vácuo, canhão de elétrons, célula de espalhamento, analisador cilíndrico 127° e linhas de gás, entre outros. Na quarta parte são apresentados os resultados referentes à eficiência do canhão de elétrons e região de validade da Lei de Lambert-Beer. Também é feita a apresentação e análise dos dados de SCT do impacto de elétrons com moléculas de hidrocarbonetos, bem como a proposição de uma nova técnica de obtenção de dados experimentais de SCT do impacto de elétrons, através da medida indireta da corrente eletrônica atenuada e o quinto e último capítulo destina-se às conclusões e considerações finais diante do estudo realizado.

Capítulo 2

ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo será apresentada uma descrição teórica dos processos colisionais envolvendo partículas carregadas e átomos ou moléculas. Primeiramente, será abordada uma visão geral dos experimentos envolvendo colisões, seguida da definição de Seção de Choque Total (SCT), que é a grandeza que se deseja medir neste tipo de experimento. Segue ainda a introdução das aproximações de Born e da teoria de Bethe, as quais tratam de interações elásticas e inelásticas, respectivamente, bem como da aproximação de Bethe-Born, uma unificação destas duas descrições, que define a SCT para todos os processos possíveis como a soma das contribuições elástica e inelástica. Em seguida serão introduzidas a Regra da Aditividade, que toma a SCT de uma molécula como a soma das SCTs de seus átomos constituintes, e a fórmula semi-empírica de García e Manero [51], que calcula a SCT baseada em suas relações com certos parâmetros moleculares. E ainda, será abordada a Regra da Aditividade modificada, que leva em conta a geometria molecular e as diferenças entre um átomo ligado e um átomo livre.

2.1 Experimentos Envolvendo Colisões

Experimentos envolvendo colisões são freqüentemente utilizados para estudos de átomos e moléculas. Consistem fundamentalmente em produzir um feixe de partículas, que chamaremos projéteis, em um canhão ou acelerador, e direcioná-lo a outras partículas – os alvos. Um detector coleta total ou parcialmente o feixe espalhado e possibilita, por meio da análise de suas características, como direção de emissão e energia, avaliar o estado final do sistema e extrair dados relevantes sobre os processos ocorridos durante a colisão. A figura 1, apresentada a seguir, ilustra um arranjo típico para este tipo de experimento.

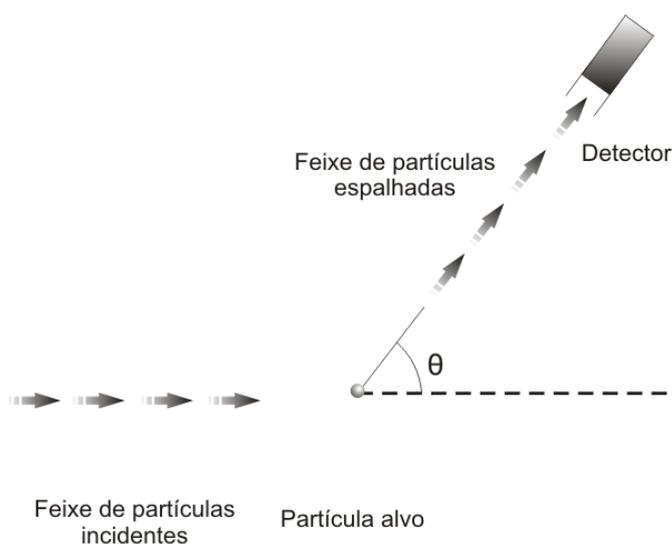


Figura 1: Arranjo experimental para estudos por impacto de partículas, onde um feixe de partículas incidentes interage com partículas alvo. Um detector é posicionado longe da região de influência do potencial a fim de coletar uma parcela do feixe espalhado.

Após a colisão, as partículas incidentes são espalhadas em várias direções. Uma colisão é dita elástica se, no referencial do centro de massa, não há troca de energia entre as partículas incidentes e as partículas alvo, embora possa ocorrer troca de momento. Assim, a colisão é elástica se os estados internos de todas as partículas permanecem os mesmos de antes da colisão. No caso de uma colisão inelástica, além da troca de momento há troca de energia entre as partículas envolvidas, o que corresponde dizer que após a colisão as partículas têm seus estados internos alterados [58].

2.2 Definição de Seção de Choque Total

A partir do arranjo experimental mostrado na figura 2, vamos definir como Oz o eixo das partículas incidentes sobre uma região de potencial $V(\vec{r})$ localizada ao redor da origem O do sistema de coordenadas. Chamamos F_i o fluxo de partículas do feixe incidente, que é o número de partículas por unidade de tempo que atravessa uma unidade de superfície perpendicular a Oz , na região em que z

toma valores negativos muito grandes. Admite-se o fluxo fraco o suficiente para que interações entre as partículas do feixe possam ser negligenciadas.

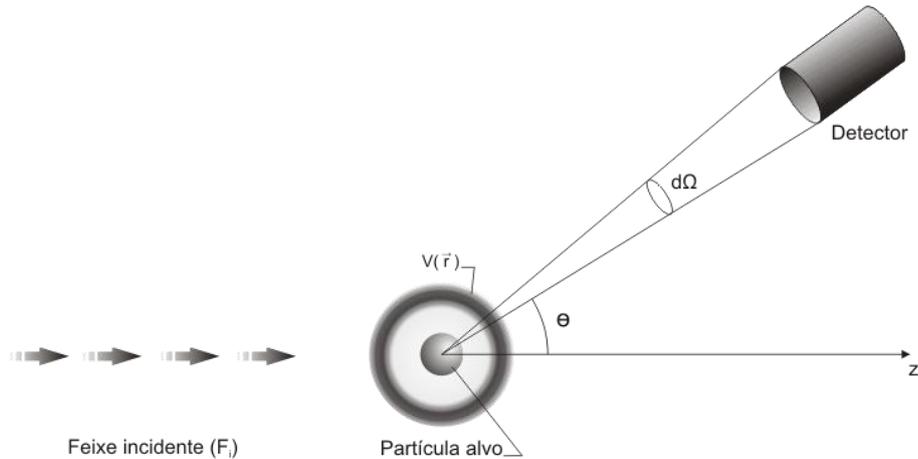


Figura 2: Processo de espalhamento entre um feixe de partículas carregadas e uma partícula alvo. F_i é o número de partículas, por unidade de tempo, por unidade de área, que atravessa uma superfície perpendicular ao eixo z . θ é o ângulo de espalhamento medido com relação à direção do feixe incidente e $d\Omega$ é o ângulo sólido de espalhamento definido pela abertura do detector. $V(\vec{r})$ é o potencial efetivo de interação da partícula incidente.

Posiciona-se o detector a uma distância muito grande da região de influência do potencial e na direção fixada pelos ângulos polares θ e φ , medidos com respeito a Oz . A abertura do detector define um ângulo sólido $d\Omega$. Pode-se, então, contar o número de partículas espalhadas dn que chega ao detector pelo ângulo sólido $d\Omega$ na direção (θ, φ) . dn é proporcional a $d\Omega$ e ao fluxo incidente F_i . Define-se $\sigma(\theta, \varphi)$ como o coeficiente de proporcionalidade entre dn e $F_i d\Omega$:

$$dn = F_i \sigma(\theta, \varphi) d\Omega. \quad (2.1)$$

A grandeza $\sigma(\theta, \varphi)$ é de grande importância em experimentos de impacto de partículas e é denominada Seção de Choque Diferencial (SCD). De uma análise dimensional, ocorre que $\sigma(\theta, \varphi)$ possui dimensão de superfície $[L]^2$, já que dn possui dimensão do inverso do tempo, $[T]^{-1}$, e F_i do inverso do produto do tempo pelo quadrado do comprimento, $[L^2 T]^{-1}$ [59].

A SCT é definida através da integração da SCD com respeito a todos os ângulos de espalhamento:

$$\sigma = \int \sigma(\theta, \varphi) d\Omega \quad (2.2)$$

σ representa classicamente a “área da partícula alvo” e reflete quanticamente a probabilidade da ocorrência de todos os processos possíveis, elásticos e inelásticos – estes últimos levando a quaisquer estados finais possíveis – em qualquer ângulo de espalhamento.

2.3 Cálculo da Seção de Choque Total

A obtenção teórica da SCT pode ser feita através de vários métodos aproximados. Neste trabalho vamos nos ater à aproximação de Bethe-Born, que admite a SCT como a soma da contribuição elástica dada pela aproximação de Born e a contribuição inelástica, dada pela teoria de Bethe [60-61]. Além disso, serão também apresentadas a Regra da Aditividade e a fórmula semi-empírica de García e Manero [51], que consiste em um método aproximativo bastante simples, porém útil para a determinação das SCT de colisões rápidas. No final do capítulo, será introduzida a Regra da Aditividade Modificada e as principais diferenças entre a RA e a RAM serão elucidadas. A seguir apresentamos uma descrição detalhada dos formalismos.

2.3.1 Seção de Choque Total Elástica

Para o cálculo da contribuição elástica usaremos a aproximação de Born, que é um método iterativo para a descrição de colisões envolvendo partículas rápidas. Diz-se que uma partícula incidente é rápida quando sua velocidade é significativamente maior que a velocidade orbital média dos elétrons em uma camada ou subcamada da partícula alvo em questão no processo de interação [60]. Esta aproximação descreve muito bem processos elásticos, portanto considera que

as estruturas das partículas incidentes e das partículas alvo permanecem inalteradas. Despreza, também, interações de *spin* e espalhamentos múltiplos das partículas incidentes, de modo que o processo de colisão se resume ao espalhamento individual de uma partícula incidente, de coordenada \vec{r}_i , por uma partícula alvo, de coordenada \vec{r}_a .

Essa teoria supõe que a interação entre as partículas é dada por um potencial V que depende somente da distância entre elas, ou seja: $V \equiv V(\vec{r}_i - \vec{r}_a)$. De modo a facilitar o problema, o referencial adotado é o do centro de massa entre as duas partículas, no qual reduzimos o espalhamento de duas partículas ao espalhamento de uma única “partícula relativa” de massa μ por um potencial $V(\vec{r}_i - \vec{r}_a)$, onde:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_a} = \frac{m_i m_a}{m_i + m_a}. \quad (2.3)$$

Os processos de espalhamento são dependentes do tempo e as soluções da equação de Schrödinger que descreve este processo, ou seja, os autoestados do Hamiltoniano que satisfazem as condições do problema são os autoestados estacionários de espalhamento e suas funções de onda relacionadas se comportam como pacotes de onda tridimensionais.

Para grandes valores negativos do tempo ($t \rightarrow -\infty$) a partícula incidente se comporta como uma partícula livre, já que a região de influência do potencial se encontra a uma grande distância. Logo após o espalhamento têm-se dois pacotes de onda: um que não sofre perturbação e continua se propagando normalmente, e outro espalhado, que está associado ao número de partículas espalhadas no ângulo sólido $d\Omega$, por unidade de tempo e por unidade de fluxo F_i .

Se admitirmos o fluxo de partículas F_i como sendo constante, ou seja, independente do tempo, é possível realizar uma separação de variáveis espaciais e temporais, encontrar as soluções para a equação de Schrödinger independente do tempo e reconstruir a autofunção que descreve o processo reincorporando a parcela temporal.

A equação de Schrödinger que descreve a evolução temporal de uma partícula interagindo com um potencial $V(\vec{r})$ é satisfeita por soluções associadas a uma energia E bem definida (estados estacionários):

$$\Psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (2.4)$$

Onde $\varphi(\vec{r})$ é solução da equação de autovalor:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}). \quad (2.5)$$

Com:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (2.6)$$

e

$$V(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2\mu} U(\vec{r}), \quad (2.7)$$

podemos escrever a equação 2.5 como:

$$\left[\nabla^2 + k^2 - U(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = 0. \quad (2.8)$$

Dentre as várias soluções possíveis para esta equação, devemos escolher aquelas que englobam as condições de contorno do problema. Como visto anteriormente, longe do potencial e antes da colisão as partículas incidentes se comportam como partículas livres. Logo, a função de onda estacionária que estamos procurando deve apresentar um termo da forma e^{ikz} , onde k é a constante da equação 2.8. Para valores de t positivos e muito grandes, ou seja, novamente longe da zona de influência do potencial, teremos um termo de onda plana representando o feixe não-espalhado mais um termo que representa o feixe que sofreu

espalhamento. Assim, em regiões distantes da zona de influência do potencial, e após a colisão, teremos uma superposição entre uma onda incidente e uma onda espalhada, como mostra a figura 3, a seguir.

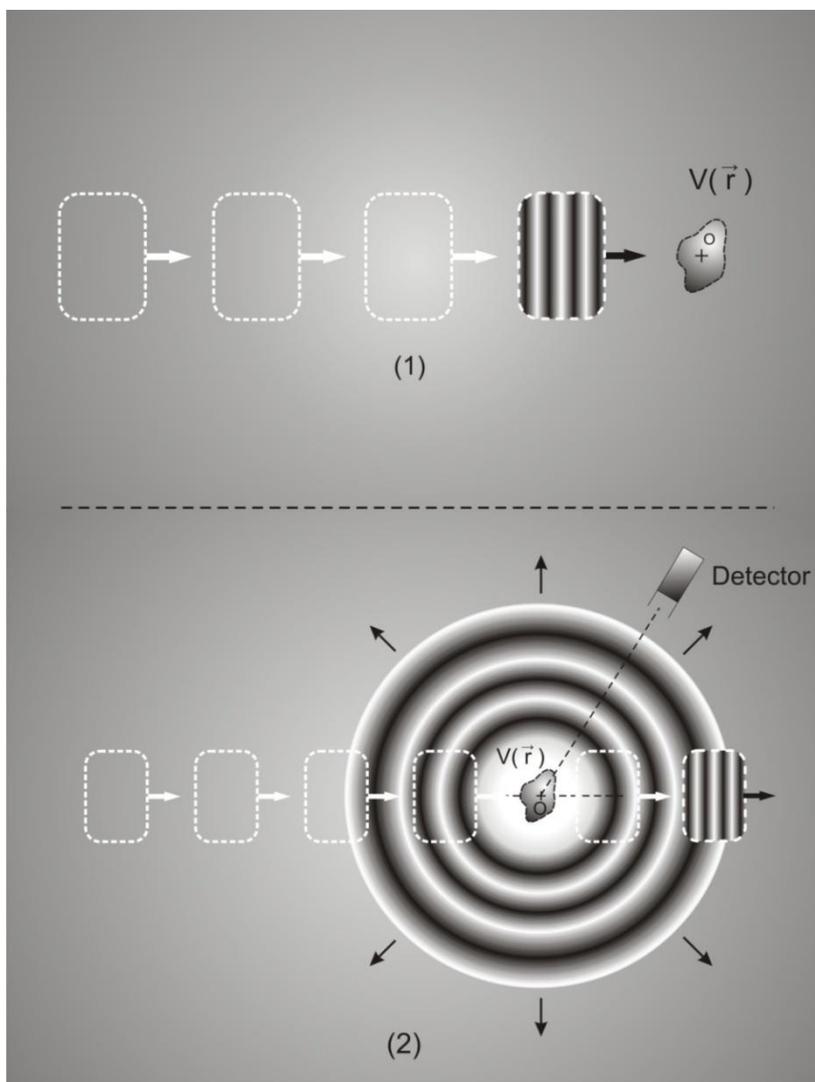


Figura 3: Espalhamento de um pacote de onda plana. Em (1) o pacote de onda incidente se move em uma região livre da ação do potencial $V(\vec{r})$. Após a colisão, em (2), observa-se a superposição de um pacote de onda plana e um pacote de onda esférico espalhado pelo potencial em todas as direções.

A estrutura da onda espalhada depende do potencial V que, a princípio, pode assumir qualquer forma. Contudo, seu comportamento assintótico pode ser avaliado. Com uma breve análise é possível constatar que a onda espalhada deve assumir algumas características, para valores grandes de \vec{r} .

Como o potencial tem uma região de atuação limitada, para \vec{r} grande, a equação 2.8 se aproxima da equação

$$[\nabla^2 + k^2]\varphi(\vec{r}) = 0, \quad (2.9)$$

que apresenta solução da forma $\frac{e^{ik\vec{r}}}{r}$, ou seja, uma onda esférica divergente. A solução de onda plana não se aplica nesse caso, pois

$$[\nabla^2 + k^2]e^{ik\vec{r}} \neq 0, \quad (2.10)$$

mas

$$[\nabla^2 + k^2]\frac{e^{ik\vec{r}}}{r} = 0 \quad (2.11)$$

para valores suficientemente grandes de r .

Como é observado que o espalhamento não é isotrópico, devemos tomar a amplitude da onda espalhada como dependente de θ e φ . Assim, na condição assintótica, a função de onda correspondente aos estados estacionários de espalhamento deve se comportar como:

$$\varphi(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} e^{ikz} + f_k(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (2.12)$$

onde o primeiro termo corresponde à parcela não espalhada da onda, e o segundo corresponde à onda espalhada, com f_k a amplitude de espalhamento. A equação 2.12 é a condição de contorno que define o problema de espalhamento.

Para o cálculo do valor da seção de choque na situação de espalhamento de um pacote de onda por um potencial $V(\vec{r})$ será utilizada a razão entre os fluxos de corrente de probabilidade refletido e incidente. A corrente de probabilidade $\vec{J}(\vec{r})$ associada a uma função de onda $\varphi(\vec{r})$ é dada por:

$$\vec{J}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu} \text{Re} \left[\varphi^*(\vec{r}) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \varphi(\vec{r}) \right]. \quad (2.13)$$

A corrente incidente \vec{J}_i é obtida substituindo $\varphi(\vec{r})$ pela onda plana e^{ikz} em

2.13. \vec{J}_i é paralela ao eixo Oz e tem módulo

$$J_i = \frac{\hbar k}{\mu}. \quad (2.14)$$

De forma análoga, a corrente espalhada \vec{J}_e é obtida substituindo $\varphi(\vec{r})$ pela onda espalhada $f_k(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}$. Ao contrário da onda plana, a onda espalhada tem componentes em r , θ e φ , de modo que o cálculo deve ser realizado para cada componente. O resultado é

$$\begin{aligned} \vec{J}_e(\vec{r}) &= \frac{\hbar k}{\mu r^2} |f_k(\theta, \varphi)|^2 \hat{r} + \\ &+ \frac{\hbar}{\mu r^3} \text{Re} \left[\frac{f_k^*(\theta, \varphi)}{i} \frac{\partial f_k(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right] \hat{\theta} + \\ &+ \frac{\hbar}{r^3 \mu \sin \theta} \text{Re} \left[\frac{f_k^*(\theta, \varphi)}{i} \frac{\partial f_k(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} \right] \hat{\varphi}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Verifica-se que, no domínio assintótico, os valores das componentes θ e φ

podem ser desprezados, por dependerem de $\frac{1}{r^3}$ e temos, então:

$$\vec{J}_e \approx \frac{\hbar k}{\mu} \frac{1}{r^2} |f_k(\theta, \varphi)|^2 \hat{r} \quad (2.16)$$

O fluxo incidente F_i (número de partículas do feixe incidente que atravessa uma determinada superfície perpendicular a Oz por unidade de tempo) é proporcional ao fluxo de corrente de probabilidade \vec{J}_i por esta mesma superfície, ou seja:

$$F_i = C |\vec{J}_i| = C \frac{\hbar k}{\mu}. \quad (2.17)$$

Analogamente, o número dn de partículas que atingem a abertura do detector por unidade de tempo é proporcional ao fluxo \vec{J}_e por uma superfície dS cujo contorno é a abertura do detector.

$$\begin{aligned} dn &= C \vec{J}_e \cdot d\vec{S} \\ &= C (\vec{J}_e)_r r^2 d\Omega \\ &= C \frac{\hbar k}{\mu} |f_k(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \end{aligned} \quad (2.18)$$

De onde verifica-se que dn é independente de r para distâncias suficientemente grandes.

Substituindo, então, as equações 2.17 e 2.18 em 2.1, encontra-se:

$$\sigma(\theta, \varphi) = |f_k(\theta, \varphi)|^2, \quad (2.19)$$

que diz que a seção de choque diferencial é o módulo quadrado da amplitude de espalhamento.

A negligência de termos referentes à interferência entre os pacotes de onda transmitidos e espalhados deve-se à análise feita a partir do conceito de pacotes de onda, uma vez que a interferência está restrita a regiões próximas à direção $\theta = 0$, já que, na prática, o pacote de onda incidente tem uma largura finita. Geralmente o detector é colocado em uma posição oblíqua ao feixe, para que este não seja atingido por partículas transmitidas. Portanto, ao captar apenas partículas espalhadas, não há a necessidade de levar em consideração a interferência entre estes pacotes de onda [59].

A existência de funções de onda estacionárias cujo comportamento assintótico é dado pela equação 2.12 é definida a partir da introdução do conceito de equação integral de espalhamento, cujas soluções são precisamente as funções de onda procuradas. Para isto, toma-se a equação de autovalores de H da seguinte forma:

$$\left(\nabla^2 + k^2\right)\varphi(\vec{r}) = U(\vec{r})\varphi(\vec{r}), \quad (2.20)$$

admitindo-se que exista uma função $G(\vec{r})$ tal que:

$$\left(\nabla^2 + k^2\right)G(\vec{r}) = \delta(\vec{r}). \quad (2.21)$$

$G(\vec{r})$ é chamada Função de Green do operador $(\nabla^2 + k^2)$. Sendo assim, qualquer função $\varphi(\vec{r})$ que satisfaz

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_0(\vec{r}) + \int d^3 r' G(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \varphi(\vec{r}'), \quad (2.22)$$

com $\varphi_0(\vec{r})$ a solução da equação homogênea

$$\left(\nabla^2 + k^2\right)\varphi_0(\vec{r}) = 0, \quad (2.23)$$

também satisfaz (2.20). Para provar este resultado aplica-se o operador $(\nabla^2 + k^2)$ nos dois lados de 2.22:

$$\left(\nabla^2 + k^2\right)\varphi(\vec{r}) = \underbrace{\left(\nabla^2 + k^2\right)\varphi_0(\vec{r})}_{=0} + \left(\nabla^2 + k^2\right)\int d^3 r' G(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}')\varphi(\vec{r}') \quad (2.24)$$

Assumindo que o operador pode se mover para o interior da integral, este atuará somente na variável \vec{r}' . Então, de acordo com 2.21:

$$(\nabla^2 + k^2) \varphi(\vec{r}) = \int d^3 r' \underbrace{(\nabla^2 + k^2) G(\vec{r} - \vec{r}')}_{\delta(\vec{r} - \vec{r}')} U(\vec{r}') \varphi(\vec{r}') \quad (2.25)$$

$$(\nabla^2 + k^2) \varphi(\vec{r}) = U(\vec{r}) \varphi(\vec{r})$$

Inversamente, pode-se verificar que qualquer solução de 2.20 também satisfaz 2.22, já que a solução de uma equação diferencial é a solução geral da parte homogenia adicionada de uma solução particular da equação completa – o segundo termo de 2.22.

Logo, pode-se utilizar 2.22 ao invés de 2.20. A vantagem da forma integral à diferencial vem do fato de ser possível incorporar as condições de contorno com uma escolha conveniente de $\varphi(\vec{r})$ e $G(\vec{r})$. Assim, uma única equação integral torna-se equivalente à equação diferencial 2.20 com as condições de contorno 2.12.

A equação 2.21 prediz que $(\nabla^2 + k^2)G(\vec{r})$ deve ser igual a zero em qualquer região que não inclua a origem. Essa condição é satisfeita por 2.11, com o uso de $G(\vec{r}) = \frac{e^{ik\vec{r}}}{r}$ e, de acordo com a propriedade [59]:

$$\nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) = -4\pi\delta(\vec{r}) \quad (2.26)$$

$G(\vec{r})$ deve ter a forma $-\frac{1}{4\pi r}$ quando $r \rightarrow 0$. Dessa forma, duas possíveis soluções para 2.21 serão:

$$G_{\pm}(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik\vec{r}}}{r}, \quad (2.27)$$

onde o sinal \pm se refere à onda espalhada divergindo ou convergindo. A prova para essa solução aparece facilmente ao se escrever 2.27 utilizando a seguinte propriedade do Laplaciano:

$$\nabla^2 G_{\pm}(\vec{r}) = e^{\pm ik\vec{r}} \nabla^2 \left(-\frac{1}{4\pi r} \right) - \frac{1}{4\pi r} \nabla^2 (e^{ik\vec{r}}) + 2 \left[\vec{\nabla} \left(-\frac{1}{4\pi r} \right) \right] \left[\vec{\nabla} e^{\pm ik\vec{r}} \right], \quad (2.28)$$

que nos leva a

$$\nabla^2 G_{\pm}(\vec{r}) = -k^2 G_{\pm}(\vec{r}) + \delta(\vec{r}). \quad (2.29)$$

Tomando por base as condições assintóticas escolhe-se $\varphi_0(\vec{r}) = e^{ikz}$ e

$G_+(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik\vec{r}}}{r}$, pois a onda incidente se move para valores crescentes do eixo Oz e a onda espalhada é uma onda divergente. A equação integral de espalhamento pode ser escrita como

$$\varphi(\vec{r}) = e^{ikz} + \int d^3 r' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(r') \varphi(\vec{r}'), \quad (2.30a)$$

ou ainda, como

$$\varphi(\vec{r}) = e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \int d^3 r' \frac{e^{ik(\vec{r}-\vec{r}')}}{(\vec{r}-\vec{r}')} U(r') \varphi(\vec{r}'), \quad (2.30b)$$

que é conhecida como equação de Lipmann-Schwinger do potencial de espalhamento. Esta equação é equivalente à equação de Schrödinger (2.8) com a incorporação das condições de contorno (2.12).

Para se verificar o comportamento assintótico da equação de Lipmann-Schwinger, considera-se o ponto M (posição \vec{r}) muito distante dos vários pontos P (posição \vec{r}') da zona de influência do potencial, cujas dimensões lineares são da ordem de L (lembrando que $U(\vec{r})$ no infinito cai mais rapidamente que $\frac{1}{r}$). Este arranjo está representado na figura 4:

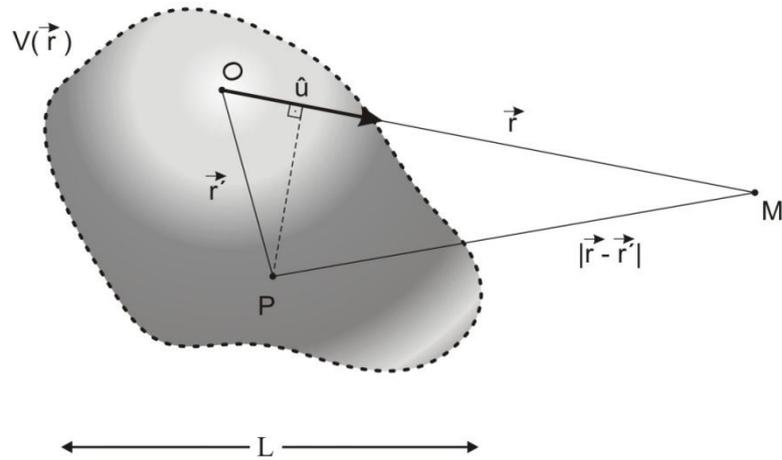


Figura 4: Cálculo aproximado da distância $|\vec{r} - \vec{r}'|$ entre um ponto M muito distante da origem O e um ponto P no interior da zona de influência do potencial $V(\vec{r})$, que tem dimensão da ordem de L [59].

Devido à grande distância entre o ponto M e a zona de influência do potencial, o ângulo entre \vec{r} e $|\vec{r} - \vec{r}'|$ é pequeno o suficiente para permitir fazer a seguinte aproximação:

$$|\vec{r} - \vec{r}'| \cong r - \hat{u} \cdot \vec{r}' \quad (2.31)$$

Então, para r grande, o termo $\hat{u} \cdot \vec{r}'$ no denominador se torna desprezível, e tem-se:

$$G_+(\vec{r} - \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik\vec{r}} e^{-ik\hat{u} \cdot \vec{r}'}}{r - \underbrace{\hat{u} \cdot \vec{r}'}_{\substack{\text{muito pequeno} \\ \text{se comparado} \\ \text{com } r \rightarrow \infty}}} \quad (2.32)$$

$$G_+(\vec{r} - \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik\vec{r}}}{r} e^{-ik\hat{u} \cdot \vec{r}'}$$

Substituindo essa aproximação em 2.30a, temos:

$$\varphi(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3 r' e^{-ik\hat{u}\cdot\vec{r}} U(r') \varphi(\vec{r}') \quad (2.33)$$

que é, de fato, a forma 2.12, já que a integral acima não apresenta mais dependência funcional na distância $r = OM$ devido ao fato de r estar muito distante do potencial. A dependência é somente nos ângulos polares θ e φ (através do vetor unitário \hat{u}) que fixam a direção de OM .

Portanto, a amplitude de espalhamento será:

$$f_k(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3 r' e^{-ik\hat{u}\cdot\vec{r}} U(\vec{r}') \varphi(\vec{r}'). \quad (2.34)$$

Neste contexto, o vetor de onda incidente \vec{k}_i é definido como o vetor de módulo k na direção do eixo Oz tal que:

$$e^{ikz} = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}. \quad (2.35)$$

De maneira análoga definimos o vetor de onda espalhado \vec{k}_d na direção (θ, φ) como o vetor de módulo k e direção definida pelos ângulos θ e φ :

$$\vec{k}_d = k \vec{u}. \quad (2.36)$$

Por fim, o vetor de onda de espalhamento \vec{K} na direção (θ, φ) é dado pela diferença entre os vetores de onda incidente e espalhado:

$$\vec{K} = \vec{k}_d - \vec{k}_i. \quad (2.37)$$

A figura 5 ilustra a disposição de \vec{k}_i , \vec{k}_d e \vec{K} :

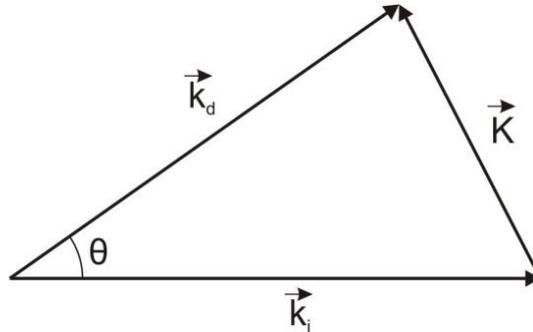


Figura 5: Vetor de onda incidente \vec{k}_i , vetor de onda espalhado \vec{k}_d e vetor de onda de espalhamento \vec{K} [59].

2.3.1.1 A Aproximação de Born

Nesta seção apresenta-se o formalismo da aproximação de Born, que se aplica a colisões de partículas altamente energéticas ou alvos com potencial de curto alcance. Nestas colisões não há transferência de energia, embora possa ocorrer transferência de momento. Portanto, não há alteração entre os estados quânticos inicial e final das partículas envolvidas.

Considerando a equação 2.35, pode-se escrever a equação integral de espalhamento de uma forma padronizada:

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_o(\vec{r}) + \int \mathbf{K}(\vec{r}, \vec{r}') \varphi(\vec{r}') d^3\vec{r}', \quad (2.38)$$

onde

$$\varphi_o(\vec{r}) = e^{ik_i \cdot \vec{r}} \quad (2.39)$$

corresponde à onda incidente, e ainda:

$$\mathbf{K}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} U(\vec{r}') \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}. \quad (2.40)$$

Pode-se, também, definir o vetor de onda incidente como sendo

$$k_i = k\hat{x}, \quad (2.41)$$

e o momento do pacote de onda incidente como

$$\vec{p} = \hbar k_i. \quad (2.42)$$

A equação 2.38 é formalmente escrita como:

$$\varphi = \varphi_0 + \Pi\varphi \quad (2.43)$$

Com Π um operador integral de $\mathbf{K}(\vec{r}, \vec{r}')$ definido por 2.40.

A aproximação de Born supõe que a interação entre a partícula incidente e o alvo é muito fraca, seja pelo curto alcance do potencial, seja pela alta energia da partícula. Portanto, pode-se supor $U(\vec{r}')$ pequeno, o que resulta em $K(\vec{r}, \vec{r}')$ também pequeno, que equivale a dizer que a função de onda espalhada será pouco diferente da função de onda incidente, ou seja:

$$\varphi^{(0)} = \varphi_0, \quad (2.44)$$

ou ainda:

$$\varphi = \varphi_0 + \Pi\varphi_0. \quad (2.45)$$

Com estas considerações, a expressão 2.38 fica:

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_0(\vec{r}) + \int \mathbf{K}(\vec{r}, \vec{r}') \varphi_0(\vec{r}') d^3 \vec{r}'. \quad (2.46)$$

Usando a aproximação 2.44 na amplitude de espalhamento 2.34, tem-se:

$$f_k(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3 r' e^{-ik\hat{u}\cdot\vec{r}} U(\vec{r}') \varphi_0(\vec{r}'), \quad (2.47)$$

e, substituindo 2.39, vem:

$$\begin{aligned} f_k(\theta, \varphi) &= -\frac{1}{4\pi} \int d^3 r' e^{-ik\hat{u}\cdot\vec{r}'} U(\vec{r}') e^{ik_i\cdot\vec{r}'} \\ &= -\frac{1}{4\pi} \int d^3 r' e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}'} U(\vec{r}'). \end{aligned} \quad (2.48)$$

Como foi admitido $U(\vec{r}) = -\frac{2\mu}{\hbar^2} V(\vec{r})$ (equação 2.7), a amplitude de espalhamento toma a seguinte forma:

$$f_k(\theta, \varphi) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}'} V(\vec{r}') d^3 r'. \quad (2.49)$$

Tomando-se o módulo quadrado da amplitude de espalhamento para obter a seção de choque diferencial, encontra-se:

$$\frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} = \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int d^3 r' e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}'} V(\vec{r}') \right|^2. \quad (2.50)$$

Nota-se que a amplitude de espalhamento na aproximação de Born, expressão 2.49, é proporcional à transformada de Fourier do potencial, sendo o momento \vec{K} cedido na colisão a componente de Fourier relevante na transformada.

É possível expressar a equação 2.50 de outra maneira, primeiramente tomando a transformada de Fourier do potencial $V(\vec{r}')$:

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int V_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3K. \quad (2.51)$$

Do eletromagnetismo temos a seguinte relação:

$$\nabla^2 V(\vec{r}') = -4\pi e \rho(\vec{r}'). \quad (2.52)$$

Pode-se construir esta densidade de carga $\rho(\vec{r}')$ para um átomo no estado fundamental como sendo

$$\rho(\vec{r}') = \underbrace{Ze\delta(\vec{r}')}_{\substack{\text{densidade} \\ \text{nuclear de} \\ \text{carga}}} - \underbrace{\left\langle \sum_{j=1}^Z e\delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle}_{\substack{\text{densidade de carga} \\ \text{eletrônica}}}, \quad (2.53)$$

onde o primeiro termo se refere à densidade de carga nuclear e o segundo à densidade de carga eletrônica.

O próximo passo é substituir a transformada 2.51 na relação 2.52, que resulta em:

$$K^2 V(\vec{r}') = 4\pi e \rho(\vec{r}'), \quad (2.54)$$

que é equivalente a

$$V(\vec{r}') = \frac{4\pi e \rho(\vec{r}')}{K^2}. \quad (2.55)$$

Sabe-se que a transformada de Fourier inversa é

$$V_{\vec{k}} = \int V(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}'} d^3 r'. \quad (2.56)$$

Portanto, da introdução do potencial 2.55 na transformada inversa 2.56, vem:

$$\begin{aligned} V_{\vec{k}} &= \int \frac{4\pi e\rho(\vec{r}')}{K^2} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}'} d^3 \vec{K} \\ V_{\vec{k}} &= \frac{4\pi e^2}{K^2} \int Z\delta(\vec{r}') - \left\langle \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}'} d^3 \vec{K} \\ V_{\vec{k}} &= \frac{4\pi e^2}{K^2} [Z - F(K)], \end{aligned} \quad (2.57)$$

com

$$F(K) = \int \rho(\vec{r}') e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}'} d^3 r' = \int \left\langle \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} d^3 r' = \left\langle \sum_{j=1}^Z e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \right\rangle. \quad (2.58)$$

E, de 2.50:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\mu^2}{4\pi^2 \hbar^2} |V_{\vec{k}}|^2, \quad (2.59)$$

de forma que pode-se substituir a equação 2.57 em 2.59 e obter, com o auxílio de

$d\Omega = \frac{2\pi K}{k^2} dK$ [60], a expressão para a seção de choque diferencial $d\sigma$:

$$d\sigma = \frac{8\pi \mu^2 e^2}{\hbar^4 k^2} \frac{|Z - F(K)|^2}{K^3} dK. \quad (2.60)$$

Com isso, basta integrar sobre todos os valores de K para a obtenção da SCT:

$$\sigma = \frac{8\pi \mu^2 e^2}{\hbar^4 k^2} \int_0^{K_{\max}} \frac{|Z - F(K)|^2}{K^3} dK. \quad (2.61)$$

Como $K = 2k \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)$, temos $K_{\max} = 2k$ para $\theta = \pi$.

Admitindo que os átomos estejam orientados aleatoriamente, o que implica que o valor esperado na equação 2.58 é composto de médias sobre todos os subníveis magnéticos, pode-se substituir $\rho(\vec{r}')$ por $\rho(r')$ [62].

$F(K)$ é uma função par em \vec{K} , pois $\rho(r)$ é par em \vec{r}' devido à paridade definida de todos os estados atômicos. Para pequenos valores de K podemos tomar uma expansão em série da exponencial em 2.58 e obter:

$$F(K) = Z - K^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2!} + K^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{4!} + \dots \quad (2.62)$$

A expressão 2.62 garante a analiticidade do integrando de 2.61 em regiões próximas de $K = 0$ [62].

Ao se tomar uma expansão assintótica para grandes valores de K , encontra-se:

$$F(K) = 4\pi \left[-\frac{2\rho'(0)}{K^4} + \frac{4\rho'''(0)}{K^6} - \frac{6\rho''''(0)}{K^8} + \dots \right], \quad (2.63)$$

na qual a linha, que se refere à diferenciação com respeito a r , pode ser obtida por repetidas integrações parciais [63-64].

A uma energia incidente k^2 suficientemente grande também é possível obter uma expansão assintótica para a expressão da seção de choque total elástica 2.61. Ao se dividir a integral desta equação em dois termos, da forma

$$\int_0^{\infty} - \int_{K_{\max}}^{\infty}$$

e utilizar 2.63 no segundo termo, obtem-se a expansão assintótica [62]

$$\sigma_{el} = \frac{\pi}{k^2} \left[A_{el} + \frac{B_{el}}{k^2} + \frac{C_{el}}{k^4} + \dots \right], \quad (2.64)$$

onde

$$A_{el} = \frac{8\mu^2 e^2}{\hbar^4} \int_0^\infty |Z - F(K)|^2 K^{-3} dK \quad (2.65)$$

$$B_{el} = -Z^2 \quad (2.66)$$

$$C_{el} = 0. \quad (2.67)$$

Ao se levar em conta $a_o = \frac{\hbar^2}{me^4}$ e $R = \frac{me^4}{2\hbar^2}$ pode-se escrever 2.64 como:

$$\sigma_{el} = \frac{\pi R a_o^2}{E_o} \left[A_{el} + B_{el} \frac{R}{E} + C_{el} \left(\frac{R}{E_o} \right)^2 + \dots \right], \quad (2.68)$$

que é a expressão para a SCT elástica segundo a aproximação de Born.

2.3.2 Seção de Choque Total Inelástica

Na seção anterior apresentamos o formalismo da aproximação de Born para o cálculo da SCT elástica. Vamos, agora, apresentar o formalismo de Bethe para o cálculo da SCT inelástica.

Nos casos de colisões suficientemente rápidas, como apresentado anteriormente, a influência de uma partícula incidente sobre um alvo atômico ou molecular pode ser tratada como uma pequena e súbita perturbação externa, de modo que o problema se torna de mais simples formulação. Observa-se como característica geral das colisões inelásticas de partículas rápidas que a expressão para a SC consiste de dois fatores distintos: um relativo à partícula incidente e outro

à partícula alvo. O primeiro é bastante conhecido e tratado com trivialidade. O segundo fator, conhecido como Força do Oscilador Generalizada (FOG) [65], que será tratado mais à frente neste capítulo, torna-se o objeto central de estudo nestes casos [60].

Por outro lado, o problema de colisões de partículas lentas é essencialmente descrito por um sistema combinado entre as partículas incidente e alvo de modo que, pelo menos por um curto período, elas perdem suas individualidades mecânicas, de modo que a SC para colisões lentas não permite uma descrição fatorizada, e, portanto, mais simples, do processo [60].

A descrição dos processos colisionais inelásticos será iniciada com a definição da Seção de Choque Diferencial Inelástica (SCDI). Para isso, considera-se um processo no qual um elétron com velocidade v , massa m e carga $-e$ colide com um átomo de massa M no estado fundamental, sendo defletida em um ângulo sólido $d\Omega$, medido com relação às componentes θ e φ do referencial do centro de massa do sistema. Após a colisão, o átomo alvo sofre uma transição do estado fundamental para o estado de energia E_n , conquanto a energia cinética do elétron seja reduzida da quantidade E_n [60].

Se este elétron é suficientemente rápido, mas ainda assim não-relativístico, a seção de choque diferencial $d\sigma_n$ calculada na primeira aproximação de Born pode ser escrita como:

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \right) \frac{k_n}{k_0} \left| \int \Psi_n^* V \Psi_0 d\tau \right|^2, \quad (2.69)$$

onde $\mu = \frac{mM}{m+M}$ é a massa reduzida entre o elétron e o alvo e Ψ_0 e Ψ_n são as funções de onda dos estados iniciais e finais das duas partículas [65-66]. Estas funções podem ser escritas como o produto de $|0\rangle$ e $|n\rangle$ com o termo de onda plana $e^{i\vec{k}_{0,n}\cdot\vec{r}}$.

O momento do elétron antes da colisão é dado por $\hbar\vec{k}_0$. Disso, tem-se imediatamente que $\hbar\vec{k}_n$ é seu momento depois da colisão e $\hbar\vec{K} = (\hbar\vec{k}_0 - \hbar\vec{k}_n)$ é o momento transferido para o alvo.

Supondo a interação entre as duas partículas como coulombiana, pode-se escrever:

$$V = - \underbrace{\sum_{j=1}^Z \frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{r}_j|}}_{\substack{\text{interação entre o } e^- \\ \text{incidente e todos os} \\ e^- \text{ do alvo}}} + \underbrace{\frac{Ze^2}{r}}_{\substack{\text{interação} \\ \text{entre o } e^- \\ \text{incidente} \\ \text{e o núcleo}},} \quad (2.70)$$

na qual o primeiro termo, com somatória, representa a interação entre o elétron incidente e todos os elétrons do alvo, e o segundo termo caracteriza a interação entre o elétron incidente e o núcleo.

Para a equação 2.69, Bethe reconheceu a vantagem de realizar primeiro a integração sobre \vec{r} através da relação [60]:

$$\int \frac{e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} d\vec{r} = \frac{4\pi}{K^2} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_j}. \quad (2.71)$$

Com 2.71 e alguns passos algébricos, é possível escrever 2.69 como:

$$d\sigma_n = 4Z^2 \left(\frac{\mu e^2}{\hbar^2} \right) \frac{k_n}{k_0} K^{-4} |\varepsilon_n(\vec{K})|^2 d\Omega, \quad (2.72)$$

com

$$\varepsilon_n(\vec{K}) = \langle n | \sum_{j=1}^Z e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_j} | 0 \rangle \quad (2.73)$$

como elemento de matriz atômica.

Pode-se considerar $d\sigma_n$ como independente de φ , já que o estado $|0\rangle$ é espacialmente simétrico ou devido ao fato de que os átomos sob estudo estão randomicamente orientados.

Sob estes argumentos, $|\varepsilon_n(\vec{K})|^2$ é uma função de uma variável escalar K mais conveniente que θ para classificações de colisões inelásticas, já que além de informações sobre o ângulo de espalhamento, também carrega informações sobre a energia. Diante disso, podemos utilizar $|\varepsilon_n(K)|^2$ ao invés de $|\varepsilon_n(\vec{K})|^2$.

Outra consideração importante a ser feita é: como $d\sigma_n$ é independente de φ , automaticamente integra-se sobre todos os valores de φ quando expressa-se $d\sigma_n$ em termos de dK . Como $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, ao integrar-se sobre todos os valores de φ , tem-se $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$. Para $\theta \rightarrow 0$, tem-se $k_0 \cong k_n \equiv k$. Logo,

$$K = 2k \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (2.74)$$

que, com alguma manipulação algébrica, resulta em

$$d(K^2) = 4k dk - 4k \cos\theta dk + 2k^2 \operatorname{sen}\theta d\theta. \quad (2.75)$$

Como para $\theta \rightarrow 0$, $\cos\theta \rightarrow 1$,

$$d(K^2) = 2k^2 \operatorname{sen}\theta d\theta \quad (2.76)$$

$$2k^2 \operatorname{sen}\theta d\theta = \frac{d(K^2)}{k^2}, \quad (2.77)$$

mas sendo $k_0 \cong k_n \equiv k$, pode-se tomar $k^2 = k_0 k_n$ e, portanto,

$$2 \operatorname{sen} \theta d\theta = \frac{d(K^2)}{k_0 k_n} \quad (2.78)$$

$$2\pi \operatorname{sen} \theta d\theta = \pi \frac{d(K^2)}{k_0 k_n} = d\Omega \quad (2.79)$$

Substituindo $d\Omega$ na equação 2.72, vem:

$$d\sigma_n = \frac{4\pi Z^2}{k_0^2} \left(\frac{\mu e^2}{\hbar^2} \right)^2 K^{-4} |\varepsilon_n(K)|^2 d(K^2) \quad (2.80)$$

Pode-se, também, utilizar a variável $Q = \frac{(\hbar K)^2}{2m}$, que tem dimensão de energia, com m sendo a massa do elétron, para assim escrever:

$$d\sigma_n = \frac{2\pi Z^2}{k_0^2} \frac{1}{Q} \frac{m e^4}{\hbar^2} |\varepsilon_n(K)|^2 \frac{d(K^2)}{k^2}, \quad (2.81)$$

mas $K^2 = \frac{2mQ}{\hbar^2}$, logo:

$$d(K^2) = \frac{2m}{\hbar^2} dQ \quad (2.82)$$

$$\frac{d(K^2)}{K^2} = \frac{2m}{\hbar^2} dQ \frac{\hbar^2}{2mQ} \quad (2.83)$$

$$\frac{d(K^2)}{K^2} = \frac{dQ}{Q} = d(\ln Q) \quad (2.84)$$

$$d\sigma_n = \frac{2\pi Z^2}{k_0^2} \frac{1}{Q} \frac{m e^4}{\hbar^2} |\varepsilon_n(K)|^2 d(\ln Q). \quad (2.85)$$

Com $mv = \hbar k_0$, tem-se:

$$d\sigma_n = 2\pi Z^2 e^4 \frac{1}{mv^2} \frac{1}{Q} |\varepsilon_n(K)|^2 d(\ln Q) \quad (2.86)$$

A equação 2.86 é a fórmula para o caso simples de colisões não-relativísticas com um átomo. O termo $|\varepsilon_n(K)|^2$ representa a probabilidade de um átomo realizar uma transição particular para um estado n após receber o momento transferido $\hbar K$ [67-68]. Já a quantidade $\varepsilon_n(K)$ é referente à dinâmica do átomo e é conhecida como o fator de forma do espalhamento inelástico, largamente utilizada em física nuclear e em física de partículas [60].

Bethe [65] introduziu a grandeza

$$f_n(K) = \left(\frac{E_n}{Q} \right) |\varepsilon_n(K)|^2, \quad (2.87)$$

denominada força do oscilador generalizada (FOG). A equação acima pode ser reescrita utilizando-se o raio de Bohr $a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2}$, a energia de Rydberg $R = \frac{m e^4}{2\hbar^2}$ e a

variável $Q = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$ na forma

$$f_n(K) = \left(\frac{E_n 2m}{\hbar^2 K^2} \right) |\varepsilon_n(K)|^2. \quad (2.88)$$

Multiplicando os termos da equação 2.88 por $m e^4 \hbar^2$, obtemos:

$$f_n(K) = \left(\frac{E_n}{R K^2 a_0^2} \right) |\varepsilon_n(K)|^2 \quad (2.89)$$

A introdução de $f_n(K)$ vem da generalização de força do oscilador óptico [60], que é definida por:

$$f_n = \left(\frac{E_n}{R} \right) M_n^2, \quad (2.90)$$

onde

$$M_n^2 = \frac{1}{a_0} \left| \left\langle n \left| \sum_{j=1}^Z x_j \right| 0 \right\rangle \right|^2 \quad (2.91)$$

corresponde ao quadrado do elemento da matriz de dipolo e x_j à componente da coordenada r_j do j -ésimo elétron do alvo.

Se o comprimento de onda λ é suficientemente grande comparado ao tamanho atômico, a aproximação de dipolo é válida e f_n é proporcional à seção de choque de absorção de um fóton com energia $E_n = \frac{hc}{\lambda}$ pelo átomo, e a totalidade de f_n para todas as possíveis transições engloba a maioria das propriedades ópticas tal qual a dispersão [69].

Ao tomar-se a expansão de $\varepsilon_n(K)$:

$$\varepsilon_n(K) = \left\langle n \left| \sum_{j=1}^Z e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_j} \right| 0 \right\rangle = \left\langle n \left| \sum_{j=1}^Z \left(1 + i\vec{K}\cdot\vec{r}_j - (\vec{K}\cdot\vec{r}_j)^2 - (\vec{K}\cdot\vec{r}_j)^3 + \dots \right) \right| 0 \right\rangle \quad (2.92)$$

e utilizar, por simplicidade, apenas uma componente, tem-se

$$\varepsilon_n(K) = \left\langle n \left| \sum_{j=1}^Z \left(1 + iK \cdot x_j - (K \cdot x_j)^2 + \dots \right) \right| 0 \right\rangle. \quad (2.93)$$

Então, substituindo $\varepsilon_n(K)$ em 2.89, vem:

$$f_n(K) = \left(\frac{E_n}{R K^2 a_0^2} \right) \left| \left\langle n \left| \sum_{j=1}^Z e^{i K x_j} \right| 0 \right\rangle \right|^2 \quad (2.94)$$

$$f_n(K) = \left(\frac{E_n}{R K^2 a_0^2} \right) \left| \left\langle n \left| \sum_{j=1}^Z \left(1 + i K x_j - \frac{K^2 x_j^2}{2!} + \dots \right) \right| 0 \right\rangle \right|^2 \quad (2.95)$$

$$f_n(K) = \left(\frac{E_n}{R a_0^2} \right) \left| \left\langle n \left| \sum_{j=1}^Z \left(\frac{1}{K} + i x_j - \frac{K x_j^2}{2!} + \dots \right) \right| 0 \right\rangle \right|^2 \quad (2.96)$$

$$\lim_{K \rightarrow 0} f_n(K) = \lim_{K \rightarrow 0} \left(\frac{E_n}{R a_0^2} \right) \left| \frac{Z}{K} \underbrace{\langle n | 0 \rangle}_{=0} + i \left\langle n \left| \sum_{j=1}^Z x_j \right| 0 \right\rangle - \left\langle n \left| \sum_{j=1}^Z \frac{K x_j^2}{2!} \right| 0 \right\rangle + O(K^2) \right|^2 \quad (2.97)$$

$$\lim_{K \rightarrow 0} f_n(K) = \left(\frac{E_n}{R a_0^2} \right) \left| \left\langle n \left| \sum_{j=1}^Z x_j \right| 0 \right\rangle \right|^2 = f_n \quad (2.98)$$

A relação acima é muito importante, pois faz a conversão entre processos de colisão de partículas rápidas e processos de fotoabsorção. Usualmente, o elétron rápido é denominado pseudo-fóton.

Segundo Bethe, a definição da FOG, apresentada na equação 2.87, pode ser manipulada de modo a proporcionar outra definição, a da “Regra da Soma de Bethe” [65].

$$\sum_n \frac{E_n}{Q} |\varepsilon_n(K)|^2 = \sum_n f_n(K) = Z, \quad (2.99)$$

que diz que a média da energia transferida ao átomo sobre todos os modos de excitação interna possíveis para um dado Q deve ter o mesmo valor de energia transferida para Z elétrons livres.

É conveniente utilizar $T = \frac{1}{2} m v^2$ – a energia cinética da partícula incidente. No entanto, a energia do elétron incidente é $\frac{m}{M_1}$ vezes a energia cinética no referencial do laboratório, o que implica em $\frac{T}{R}$ ser o quadrado da velocidade medido em unidades de velocidade de Bohr $\left(\frac{e^2}{\hbar}\right)$ [60].

Assim, em 2.86 pode-se substituir $\frac{e^4}{R} = \frac{2\hbar}{m}$, $\frac{1}{Q} |\varepsilon_n(K)|^2 = \frac{f_n(K)}{E_n}$ e

$$d \ln(Q) = \frac{R d(K^2 a_0^2)}{R K^2 a_0^2} \text{ para obter}$$

$$d\sigma_n = \frac{4\pi Z^2 \hbar^2}{m^2 v^2} \frac{f_n(K)}{E_n/R} d \ln[(K a_0)^2], \quad (2.100)$$

e, multiplicando ambos os lados de 2.100 por $\frac{e^4 \hbar^2}{m}$ e levando em conta que

$T = \frac{1}{2} m v^2$ o resultado é:

$$d\sigma_n = \frac{4\pi Z^2 a_0^2}{T/R} \frac{f_n(K)}{E_n/R} d \ln[(K a_0)^2], \quad (2.101)$$

que é a expressão para a SCD segundo a teoria de Bethe.

Para obter a SCT basta integrar 2.101. Mas antes deve-se calcular os limites de integração, isto é, os valores máximo e mínimo de $(K a_0)^2$. Para isso parte-se da expressão da conservação de momento [60], que diz

$$(\hbar k)^2 = (\hbar k')^2 + 2\mu E_n. \quad (2.102)$$

Tomando o raio de Bohr, a energia de Rydberg e a definição de energia potencial e $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$, é possível escrever $(Ka_0)^2$ como:

$$(Ka_0)^2 = 2\left(\frac{T}{R}\right)\left(\frac{\mu}{m}\right)^2 \left\{ 1 - \frac{1}{2}\left(\frac{m}{\mu}\right)\left(\frac{E_n}{T}\right) - \left[1 - \left(\frac{m}{\mu}\right)\left(\frac{E_n}{T}\right) \right]^{1/2} \cos \theta \right\}. \quad (2.103)$$

Da expressão anterior e da equação 2.74, é possível analisar que, para uma dada energia de transição, ou seja, para um valor fixo de E_n , o valor mínimo de $(Ka_0)^2$ ocorre para $\theta = 0$ e o valor máximo, para $\theta = \pi$:

$$(Ka_0)_{\min}^2 = (Ka_0)^2|_{\theta=0} = 2\left(\frac{T}{R}\right)\left(\frac{\mu}{m}\right)^2 \left\{ 1 - \frac{1}{2}\left(\frac{m}{\mu}\right)\left(\frac{E_n}{T}\right) - \left[1 - \left(\frac{m}{\mu}\right)\left(\frac{E_n}{T}\right) \right]^{1/2} \right\} \quad (2.104)$$

$$(Ka_0)_{\max}^2 = (Ka_0)^2|_{\theta=\pi} = 2\left(\frac{T}{R}\right)\left(\frac{\mu}{m}\right)^2 \left\{ 1 - \frac{1}{2}\left(\frac{m}{\mu}\right)\left(\frac{E_n}{T}\right) + \left[1 - \left(\frac{m}{\mu}\right)\left(\frac{E_n}{T}\right) \right]^{1/2} \right\}. \quad (2.105)$$

A descrição teórica apresentada está sendo desenvolvida para colisões onde a energia cinética da partícula incidente é muito maior que a energia de excitação envolvida no processo, embora ainda assim permaneça abaixo do domínio relativístico. Isso equivale a dizer que $\frac{E_n}{T} \ll 1$, que permite expandir 2.104 e 2.105

na forma $(1 + \xi)^n = \left(1 + n\xi + \frac{1}{2!}n(n-1)\xi^2 + \dots \right)$ e obter:

$$(Ka_0)_{\min}^2 = \frac{1}{4}\left(\frac{E_n^2}{RT}\right) \left\{ 1 + \frac{1}{2}\left(\frac{mE_n}{\mu R}\right) + O\left(\left(\frac{mE_n}{\mu T}\right)^2\right) \right\} \quad (2.106)$$

$$(Ka_0)_{\max}^2 = 4\left(\frac{T}{R}\right)\left(\frac{M}{m}\right)^2 \left\{ 1 - \frac{1}{2}\left(\frac{mE_n}{\mu T}\right) + O\left(\left(\frac{mE_n}{\mu T}\right)^2\right) \right\}. \quad (2.107)$$

De posse destes valores, é possível tomar a integração de σ_n , que resulta na seção de choque de excitação para um estado específico n , de um átomo ou molécula, discreto ou contínuo, sem considerar o ângulo de espalhamento da partícula incidente [60].

$$\sigma_n = \frac{4\pi a_0^2 Z^2}{T/R} \int_{(Ka_0)_{\min}^2}^{(Ka_0)_{\max}^2} \frac{f_n(K)}{E_n/R} \frac{d(Ka_0)^2}{(Ka_0)^2} \quad (2.108)$$

Bethe propôs expressar σ_n em termos de uma expansão assintótica em potências inversas de $T = \frac{1}{2}mv^2$, pois a forma de $d\sigma_n$ assume valores de T suficientemente grandes [65; 67]. Desta proposta, a manipulação de 2.101 resulta na chamada fórmula assintótica de Bethe [60]:

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi a_0^2 Z^2}{T/R} \left[M_{tot}^2 \ln\left(\frac{4c_{tot}T}{R}\right) + \frac{\gamma_{tot}}{T/R} + O\left(\left(\frac{R}{T}\right)^2\right) \right], \quad (2.109)$$

com M_{tot}^2 o quadrado do elemento de matriz de dipolo total:

$$M_{tot}^2 = \sum_n M_n^2 = \sum_j \sum_k \frac{\langle x_j x_k \rangle}{a_0^2}, \quad (2.110)$$

onde o somatório é feito sobre todos os estados excitados, inclusive a integração sobre o contínuo. Um tratamento algébrico mais rigoroso nos proporciona [60]:

$$M_{tot}^2 \ln c_{tot} = \sum_n M_n^2 \ln c_n + \sum_n b_n, \quad (2.111)$$

na qual o termo b_n é expresso como

$$b_n = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_n(K)}{E_n/R} d \ln(Ka_0)^2 \quad (2.112)$$

e

$$\ln c_n = \ln \left[(\bar{K}a_0)^2 \left(\frac{R}{E_n} \right)^2 \right], \quad (2.113)$$

onde

$$\ln(\bar{K}a_0)^2 = \int_0^{\infty} \frac{f_n(K)}{f_n} [\ln(Ka_0)^2] - \int_{-\infty}^0 \left[1 - \frac{f_n(K)}{f_n} \right] d[\ln(Ka_0)^2]. \quad (2.114)$$

Já a constante γ_{tot} é dada por:

$$\gamma_{tot} = -\frac{1}{4}z - \frac{1}{4}z - \frac{4}{\hbar^2} \sum_j \sum_{k(j \neq k)} \langle x_j p_{xj} x_k p_{xk} \rangle \approx -\frac{z}{2} \quad \text{para } \mu \gg m, \quad (2.115)$$

com z sendo o número de elétrons do alvo, e

$$\gamma_{tot} = -\frac{3}{2}z - \frac{1}{4}z - \frac{4}{\hbar^2} \sum_j \sum_{k(j \neq k)} \langle x_j p_{xj} x_k p_{xk} \rangle \approx -\frac{7z}{4} \quad \text{para } \mu = m, \quad (2.116)$$

onde os resultados aproximados de 2.115 e 2.116 ($-z/2$ e $-7z/4$, respectivamente) surgem quando negligencia-se as correlações eletrônicas, ou seja, quando toma-se

$$\frac{4}{\hbar^2} \sum_j \sum_{k (j \neq k)} \langle x_j p_{xj} x_k p_{xk} \rangle = 0. \quad (2.117)$$

Ao se tomar a equação 2.109 com a energia cinética da partícula incidente admitida como E_0 , é possível, através de uma manipulação, obter

$$\sigma_{inel} = \frac{4\pi R a_0}{E_0} \left[M_{inel}^2 \ln \left(4 c_{inel} \frac{E_0}{R} \right) + \dots \right], \quad (2.120)$$

que é a expressão para a SCT inelástica, segundo a teoria de Bethe [70].

2.3.3 Seção de Choque Total na aproximação de Bethe-Born

A SCT segundo o formalismo de Bethe-Born é dada pela união das contribuições elástica e inelástica, calculadas anteriormente. Para se obter este resultado, basta, então, unir as equações 2.68 e 2.120:

$$\sigma_T = \frac{\pi R a_0^2}{E_0} \left[A_{el} + B_{el} \frac{R}{E} + C_{el} \left(\frac{R}{E_0} \right)^2 + \dots \right] + \frac{4\pi R a_0^2}{E_0} \left[M_{inel}^2 \ln \left(4 c_{inel} \frac{E_0}{R} \right) + \dots \right], \quad (2.121)$$

que, com alguma álgebra, pode também ser escrita como [71]

$$\sigma_T = A_{tot} \left(\frac{a_0^2 R}{E_0} \right) + B_{tot} \left(\frac{a_0^2 R}{E_0} \right) \ln \left(\frac{E_0}{R} \right) + C_{tot} \left(\frac{a_0 R}{E_0} \right)^2 + \dots, \quad (2.122)$$

onde A_{tot} , B_{tot} e C_{tot} são obtidas diretamente a partir dos parâmetros mencionados anteriormente [71]. Por dependerem do ângulo de espalhamento, as parcelas elástica e inelástica da SCT fornecem contribuições distintas. De fato, para ângulos de espalhamento mais baixos, observa-se uma predominância do termo elástico e, à

medida que o ângulo de espalhamento aumenta, a contribuição elástica decresce e a inelástica se torna cada vez maior.

De posse desta descrição teórica é importante salientar que, embora todo o interesse deste trabalho esteja voltado para medidas de SCT, a técnica experimental empregada não nos permite aferir esta grandeza de forma direta. De fato, ao utilizarmos a técnica de transmissão linear – tratada com detalhes no início do próximo capítulo – a SCT é obtida a partir da medida direta de outras grandezas, como a pressão e intensidade do feixe atenuado. Contudo, fez-se necessária uma definição formal de SCT, bem como de aproximações que descrevessem os processos elásticos e inelásticos, já que as medidas de SCT absoluta não apresentam distinções entre estes processos. Embora uma comparação direta entre estas aproximações e os resultados obtidos neste trabalho não seja viável, pois é sabido que para energias inferiores a 300 eV as discrepâncias são acentuadas, as aproximações de Born e Bethe-Born foram escolhidas por serem formalismos bem conhecidos na área e por detalharem de forma coerente e didática o assunto em questão.

É importante destacar que estas aproximações são válidas para colisões onde as partículas incidentes são consideradas rápidas. Tais aproximações nos permitem realizar a descrição teórica do problema negligenciando interações que, ao serem descartadas, não comprometem a descrição de processos envolvendo altas energias de impacto. Como exemplo, podemos citar interações de troca e efeitos de polarização da nuvem eletrônica induzida em colisões de elétrons. Isso equivale, matematicamente, a eliminar termos a fim de obter expressões mais simples de serem manipuladas. Por outro lado, em processos colisionais a baixas energias tal estratégia não pode ser adotada, visto que certas interações agora desempenham um papel importante na descrição dos fenômenos e, negligenciá-las implicaria em um modelamento matemático pouco fiel à realidade. Dessa forma, a descrição teórica destes processos torna-se mais complexa do ponto de vista algébrico e demanda técnicas matemáticas diferentes das apresentadas neste trabalho.

2.3.4 A Regra da Aditividade

No modelo teórico da regra da aditividade, é assumido que as interações não- isotrópicas entre o elétron incidente e a molécula alvo não desempenham um papel importante na obtenção dos valores de SCT e, portanto, podem ser negligenciadas durante os cálculos [57]. Como consequência, a SCT do espalhamento de elétrons por uma molécula é escrita como a soma das SCT de cada um de seus átomos constituintes:

$$\sigma_{tot}(E) = \sum_{j=1}^N \sigma_T^j(E), \quad (2.123)$$

onde $\sigma_T^j(E)$ é a SCT para o j-ésimo átomo da molécula, podendo ser derivadas de vários métodos matemáticos, não abordados nesta dissertação.

Esta aproximação teórica não leva em conta a geometria molecular e nem as diferenças existentes nos orbitais de um átomo livre e um ligado quimicamente, o que reduz o problema do espalhamento molecular ao do espalhamento atômico. A região de validade desta regra é a de médias e altas energias. A baixas energias, os efeitos destas mudanças nos orbitais dos átomos ligados bem como da geometria molecular se tornam importantes e sua negligência resulta em uma discrepância com respeito aos valores experimentais.

A RA é um modelo teórico bastante difundido, por apresentar boa concordância com os resultados experimentais dentro de sua faixa de abrangência. Vários grupos teóricos a utilizam, juntamente com considerações matemáticas pertinentes aos problemas a serem trabalhados. Um exemplo é o trabalho de Joshipura e Vinodkumar [72] que, utilizando a RA e valores médios da densidade de carga molecular, deduziram a seguinte representação analítica para a SCT das moléculas de água, metano e amônia:

$$\frac{\sigma_T}{a_0^2} = A \left[\frac{E_0}{keV} \right]^{-B}. \quad (2.124)$$

E_0 corresponde à energia de impacto do elétron incidente, e é expressa em keV. a_0 é o raio de Bohr ($a_0 = 52,9117 \times 10^{-12} m$). Os parâmetros A e B são dependentes de propriedades moleculares e variam conforme o alvo estudado. Boa concordância com os resultados experimentais foi reportada para a faixa de energia de 100 a 1000 eV [72].

2.3.5 A Fórmula Semi-Empírica de García e Manero

Em 1997, García e Manero [50], a partir da abordagem teórica de Joshipura e Vinodkumar [72] (eq. 2.124) e constatações experimentais de relações entre a SCT e parâmetros moleculares, propuseram uma fórmula semi-empírica para o cálculo de SCT válida para moléculas possuidoras de 10 a 22 elétrons na faixa de médias e altas energias.

García e Manero [50] verificaram experimentalmente, a partir da equação 2.124, que o parâmetro B é praticamente constante para todos os dezenove alvos por eles estudados. Também constataram a dependência quase linear do parâmetro A com a polarizabilidade estática α da molécula alvo, em unidades de a_0^3 , e com o número Z de elétrons, para Z variando de 10 a 22, de modo que a expressão de Joshipura e Vinodkumar [72] assume a forma

$$\frac{\sigma_T}{a_0^2} = (0,40Z + 0,1 \frac{\alpha}{a_0^3} + 0,7) \left[\frac{E_0}{keV} \right]^{-0,78} . \quad (2.125)$$

No capítulo 4 deste trabalho os valores experimentais serão comparados aos valores calculados com o auxílio da fórmula semi-empírica de García e Manero (equação 2.125).

2.3.6 A Regra da Aditividade Modificada

Apresentada recentemente por Xiao-Ming e cols. [57], a RAM busca uma melhor concordância com os resultados experimentais inserindo algumas considerações adicionais na RA. Visto que não há diferenciação entre um átomo livre e um átomo ligado em uma molécula, do ponto de vista da RA, Xiao-Ming e cols. [57] propuseram

$$\rho(r) = f \cdot \rho_0(r), \quad (2.126)$$

na qual ρ e ρ_0 são, respectivamente, a densidade de carga do átomo ligado e a densidade de carga do átomo livre. O fator de proporcionalidade f deve levar em consideração o potencial teórico adotado para os cálculos, os raios atômicos, a distância entre os átomos ligados e a quantidade de elétrons dos átomos constituintes.

Na RA, os valores de SCT calculados a partir de potenciais teóricos são muito maiores que os determinados experimentalmente, para baixas energias. Portanto, os efeitos do potencial teórico adotado para descrever o processo de espalhamento na RAM devem decrescer para valores baixos de energia;

Os átomos ligados, em uma molécula, são diferentes de átomos livres, devido, principalmente, a efeitos de superposição de suas nuvens eletrônicas quando em ligações químicas. Portanto, o fator f também deve levar em conta os raios dos átomos constituintes e a distância entre os átomos ligados;

Entre dois átomos ligados, quanto maior a quantidade de elétrons, menor é a influência da superposição das nuvens, o que indica que o número de elétrons também é importante para a definição de f .

Tomadas estas considerações, o grupo de Xiao-Ming, após vários testes e comparações com os resultados experimentais, propôs a seguinte fórmula para f :

$$f = 1 - \frac{R}{R+d} \frac{N-Z}{N}, \quad (2.127)$$

na qual d representa o comprimento da ligação química, R a soma dos raios dos átomos livres, Z o número de elétrons no átomo e N a soma do número de elétrons dos dois átomos que promovem a ligação.

Com as equações 2.124 e 2.125 a estrutura molecular é melhor descrita e o grupo encontrou uma melhor concordância com os dados experimentais. No capítulo 4 deste trabalho são apresentadas as comparações da RAM com os dados de SCT obtidos para a molécula de etano.

Capítulo 3

ARRANJO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, será apresentada uma visão detalhada da técnica experimental empregada, bem como do aparato utilizado para obtenção das medidas de SCT do impacto de elétrons.

3.1 Técnica de Transmissão Linear

A técnica de transmissão linear baseia-se na medida da atenuação de um feixe de partículas monoenergéticas, quando este atravessa um meio dispersivo [73-74]. Este meio pode ser um cristal, uma solução, ou, em nosso caso, uma amostra gasosa. Para determinar a atenuação é necessário medir a intensidade do feixe antes e após a passagem pela célula gasosa, mantendo-se a pressão e a temperatura conhecidas na célula de espalhamento. A figura 6, abaixo, ilustra a atenuação de um feixe por uma secção de área A e largura dL .

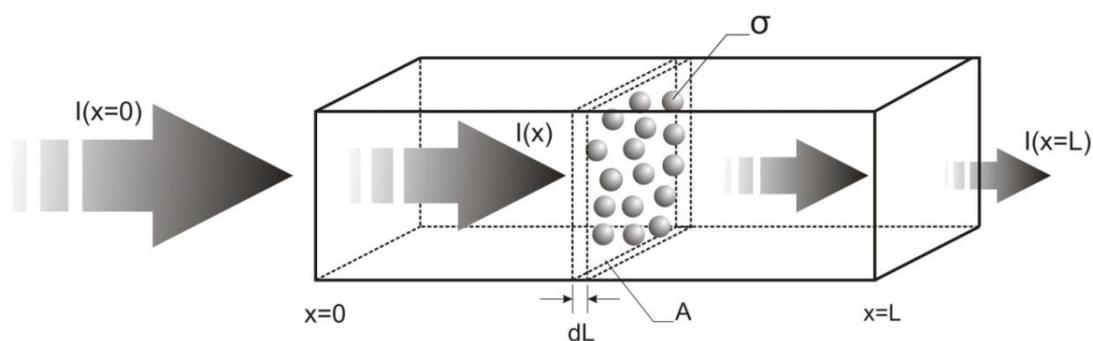


Figura 6: Atenuação de um feixe de partículas ao atravessar um meio dispersivo.

Serão, em primeira aproximação, negligenciados espalhamentos múltiplos de colisões com mais de uma molécula. Com isso, a intensidade do feixe de elétrons

emitido pelo canhão I_0 será igual à soma das correntes que atingem a célula de espalhamento, I_{esp} , e o detector (Coletor de Faraday), I_c :

$$I_0 = I_{esp} + I_c \quad (3.1)$$

Define-se, agora, $T(E)$ como fator de forma normalizado do feixe, isto é, a função normalizada que descreve a forma bidimensional do feixe de elétrons:

$$\int T(E) dS = 1 \quad (3.2)$$

Esta integração é realizada convenientemente por uma superfície de referência: o plano onde está contida a conexão entre a célula de espalhamento e o conjunto de lentes desaceleradoras do analisador, como indicado na figura 7.

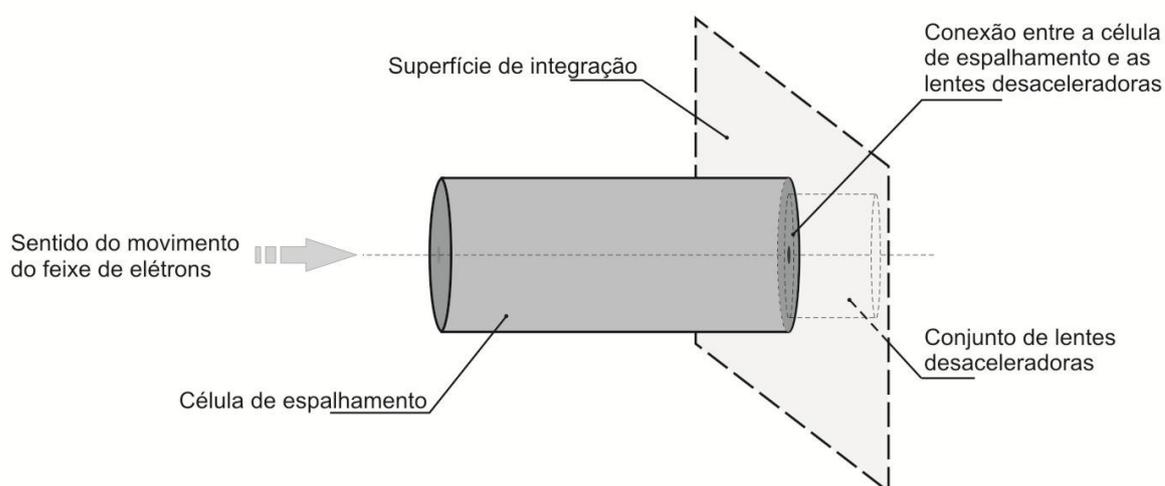


Figura 7: Superfície plana de integração de $T(E)$. Esta superfície é tal que contém a conexão entre a saída da célula de espalhamento e a entrada do analisador.

$T(E) dS$ é a fração da corrente total que atravessa uma área dS normal à direção da velocidade do elétron, a qual assume-se, por simplicidade, como paralela ao eixo do aparelho. O fator de forma $T(E)$ depende parametricamente de vários

fatores, como por exemplo, dos detalhes da óptica eletrônica do aparelho, dos efeitos eletrostáticos e da carga espacial, mas não depende de efeitos atribuídos diretamente ao gás espalhador. Por exemplo, $T(E)$ pode depender da magnitude e do padrão de emissão da corrente vinda do canhão. Pode, também, ser indiretamente afetado pelos potenciais das lentes eletrostáticas e dos seletores, os quais são passíveis de variação devido à adsorção do gás em suas superfícies. Portanto, a corrente lida no coletor é:

$$dI_0(c) = dI_0 \int_{fe} T(E) dS, \quad (3.3)$$

onde fe representa a fenda de entrada das lentes desaceleradoras, sobre a qual será realizada a integração. O subscrito zero refere-se à medida da corrente em condições de vácuo na região de espalhamento e na ausência de gás e “c” corresponde à corrente registrada pelo Coletor de Faraday.

A região de espalhamento que o feixe de elétrons atravessa, representada na figura 6, possui espessura dL e uma densidade de moléculas igual a n , sendo que cada molécula apresenta uma área σ transversal ao feixe de partículas incidente. Ao tomar-se N como o número de moléculas dentro do volume AdL , tem-se $n = \frac{N}{AdL}$. Na presença do gás espalhador a quantidade $dI(c)$ é alterada em

conseqüência dos espalhamentos de I_c para fora do cone de aceitação do analisador cilíndrico 127° , e também devido aos espalhamentos de I_{esp} para dentro do cone. Para quantificar estes efeitos é necessário introduzir a grandeza escalar $\eta(\theta, \varphi, G)$ correspondente ao número fracionário de elétrons espalhados por um ponto na região de interação, denotado por G . Este espalhamento pode ser tanto para dentro como para fora do cone de aceitação do analisador.

Os elétrons da corrente I_0 que atravessam a célula gasosa podem ser espalhados ou transmitidos. A intensidade do feixe espalhado será tão maior quanto maior for a área ocupada pelo gás espalhador. Logo, a intensidade do feixe espalhado é diretamente proporcional à área ocupada pelo gás. Dessa forma, a

razão da corrente $I(L+dL) - I(L)$ transmitida pelo volume de espessura dL , pela corrente $I_0(c)$ na entrada da célula é dada por:

$$\frac{I(L+dL) - I(L)}{I(L)} = \frac{dI(c)}{I_0(c)}, \quad (3.4)$$

que, devido às considerações anteriores, se torna:

$$\frac{dI(c)}{I_0(c)} = -\frac{dI_0}{dI_0} T(E) \eta(\theta, \varphi, G) \frac{N\sigma}{A}, \quad (3.5)$$

onde $\frac{N\sigma}{A}$ representa a razão entre a área ocupada por todas as moléculas do gás espalhador e a área da secção transversal da célula de espalhamento e o sinal negativo indica que a intensidade do feixe incidente diminui durante seu percurso até o coletor de Faraday. Assim:

$$\frac{dI(c)}{I_0(c)} = -T(E) \eta(\theta, \varphi, G) \frac{n A dL \sigma}{A} \quad (3.6)$$

$$\frac{dI(c)}{I_0(c)} = -T(E) \eta(\theta, \varphi, G) n \sigma dL, \quad (3.7)$$

com $T(E) \eta(\theta, \varphi, G) n A \sigma dL$ representando a área efetiva total de espalhadores no interior do volume AdL .

Então, a intensidade medida no detector será:

$$\ln\left(\frac{I(c)}{I_0}\right) = -n \int T(E) \eta(\theta, \varphi, G) \sigma(\theta, \varphi) dL d\Omega, \quad (3.8)$$

na qual a integração é realizada sobre toda a região do volume de espalhamento onde existe feixe, bem como fora dessa região, onde o espalhamento pode afetar $dI(c)$. Assim, tem-se:

$$I(c) = I_0 \exp \left[-n \int T(E) \eta(\theta, \varphi, G) \sigma(\theta, \varphi) dL d\Omega \right]. \quad (3.9)$$

A equação 3.9, acima, é a relação básica em experimentos de espalhamento, que conecta um observável, $I(c)$, à grandeza desejada, que é a SCT, $\sigma(E)$. Entretanto, apenas em condições experimentais ideais pode-se determinar $\sigma(E)$ diretamente por esta equação, ou seja, com um feixe focalizado e colimado de diâmetro menor que as fendas de entrada e saída da célula gasosa, com distribuição de energia infinitesimal, passando pela célula em condições de vácuo sem alterar sua corrente. Neste caso, $\eta=1$ para o espalhamento para fora do cone de aceitação do analisador de energia, $\eta=0$ para espalhamentos para dentro do cone, e $T(E)=1,0$ para $I_0(c)$ e I_{esp} , respectivamente de modo a reduzir a equação 3.9 a:

$$I(c) = I_0(c) e^{-nL\sigma(E)}, \quad (3.10)$$

conhecida como lei de Lambert-Beer, a equação fundamental aplicada em experimentos de transmissão linear [74]. Nessa equação, $I(c)$ é a intensidade de corrente registrada pelo Coletor de Faraday; $I_0(c)$, a intensidade de corrente do feixe não-atenuado; n , a densidade da amostra; L , o comprimento da célula gasosa e $\sigma(E)$, a SCT.

É válido ressaltar que uma condição importante para a utilização da lei de Lambert-Beer é a manutenção do regime de fluxo molecular no interior da célula de espalhamento. Nesta situação, portanto, podemos considerar o livre caminho médio de cada molécula como muito maior que as dimensões da célula gasosa e, conseqüentemente, minimizar a ocorrência de espalhamentos múltiplos, que poderiam implicar em erros nas medidas da corrente $I(c)$.

A determinação experimental de n se dá utilizando:

$$PV = NkT, \quad (3.11)$$

onde P é a pressão do gás no interior da célula de espalhamento; V , o seu volume; T , a sua temperatura; N , o número de moléculas contidas na célula e k , a constante de Boltzmann, que tem o valor de $1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$. Considerando $n = \frac{N}{V}$ constante, tem-se:

$$\frac{kT}{P} = \frac{V}{N} = \frac{1}{n} \quad (3.12)$$

$$n = \frac{P}{kT}. \quad (3.13)$$

Substituindo 3.13 em 3.10, vem:

$$I = I_0 e^{-\frac{PL\sigma(E)}{kT}}, \quad (3.14)$$

ou, de maneira mais usual:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\frac{P}{kT} L \sigma(E). \quad (3.15)$$

A equação acima permite determinar a SCT absoluta, quando um feixe de partículas com energia bem definida atravessa uma célula de comprimento L , preenchida com gás, por meio de medidas das intensidades de corrente do feixe incidente e atenuado, já que todos os outros valores, como pressão e temperatura são conhecidos. Realizando-se esta medida várias vezes para diferentes valores de pressão, é possível construir um gráfico de $\ln \frac{I}{I_0}$ versus P , que é uma reta, e de seu coeficiente angular B extrai-se o valor da SCT absoluta [74]. Portanto,

$$\sigma(E) = \frac{BkT}{L}. \quad (3.16)$$

A partir de 3.16 e como mencionado no capítulo anterior, é possível constatar que esta é uma medida indireta da SCT absoluta. A técnica de transmissão linear, inicialmente proposta por Ramsauer [4], é uma técnica largamente utilizada em experimentos de impacto de partículas, por aferir uma grandeza, a princípio complexa, a partir de medidas consideravelmente mais simples. Naturalmente, quando se aplica este tipo de abordagem a um problema, deve-se levar em conta a propagação de erros das várias medidas tomadas. O tratamento relativo aos erros de medidas será abordado mais à frente, neste trabalho.

3.2 Aparato Experimental

A figura 8 mostra o equipamento de medidas de SCT absoluta do impacto de elétrons por átomos e moléculas. O canhão de elétrons está acoplado a uma câmara de alto vácuo cilíndrica com altura e diâmetro de 25 cm. A câmara possui seis braços laterais em cruz e mais três braços em posição oblíqua utilizando flanges tipo conflat CF40. Revestindo externamente a câmara há três camadas de mu-metal de espessura 0,01 cm que se destinam à blindagem de campos magnéticos externos, reduzindo os valores residuais de campo magnético a 15 mGauss. O bombeamento da câmara é feito através de dois conjuntos de bombas, sendo um deles para bombeamento diferencial do canhão de elétrons e outro para o bombeamento da câmara principal, onde se localiza a célula de espalhamento. Este último é composto por uma bomba mecânica VARIAN SD700, com velocidade de bombeamento de 34 m³/h e uma bomba difusora VEB HOCHVAKUUM com velocidade de 120 l/s. O conjunto de bombas responsável pela região do canhão de elétrons é composto por uma bomba mecânica VARIAN DS 602, com velocidade de bombeamento de 30 m³/h e uma bomba difusora do tipo BALZERS 260 com velocidades de bombeamento de 24,8 m³/h e 260 l/s, respectivamente. Para diminuir ao máximo a contaminação por óleo no interior da câmara de alto vácuo utiliza-se filtros de óleo nas linhas de bombeamento de pré-vácuo e dois conjuntos de armadilhas entre as bombas difusoras e a câmara, refrigeradas por um circuito fechado de água resfriada por um Chiller MECALOR. A medida da temperatura do

gás na célula de espalhamento se dá através de um termômetro com precisão de $0,1^{\circ}\text{C}$ fixado na superfície externa da câmara de vácuo principal. Para a validação deste método de medidas de temperaturas foi conduzido um estudo cuidadoso das distribuições de temperaturas com a utilização de um termopar aderido à superfície externa da célula de espalhamento, cuja calibração foi realizada com o auxílio de um termômetro com precisão de $0,1^{\circ}\text{C}$ e também com outro termopar previamente calibrado no ponto triplo da água. Os valores de temperatura registrados no termômetro fixado na superfície externa da câmara de vácuo apresentaram excelente concordância com aqueles registrados pelo termopar, com uma incerteza de $0,5^{\circ}\text{C}$. Optou-se, portanto, pela utilização do termômetro com as considerações sobre a incerteza tratadas ao final deste capítulo, no tópico sobre análise de erros.

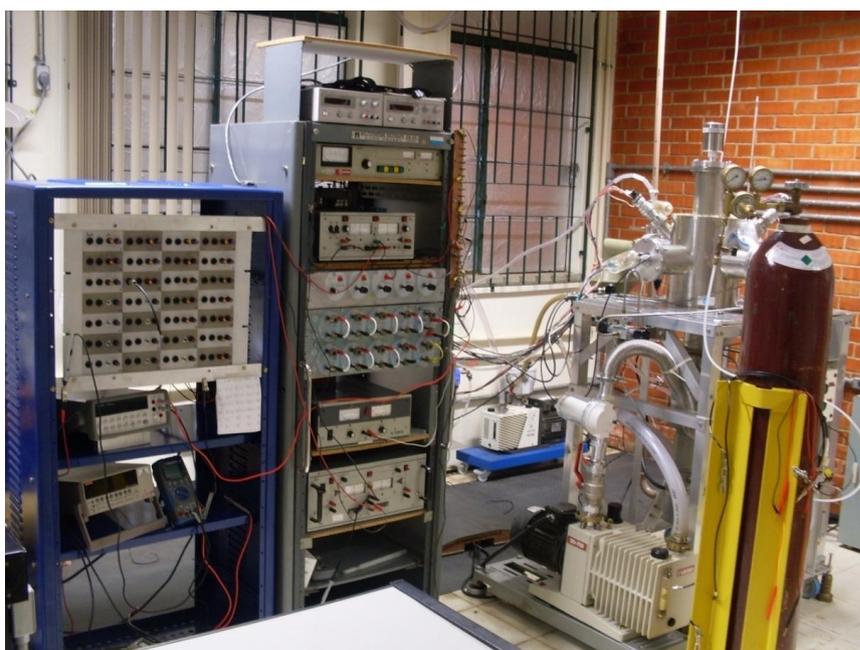


Figura 8: Equipamento de medidas de SCT absoluta do impacto de elétrons por átomos e moléculas do LEAM – DF – UFJF.

As medidas de pressão no interior da câmara são realizadas, no regime de pré-vácuo, com o auxílio de sensores termopar VARIAN 0531-FO472-301. No regime de alto-vácuo utiliza-se uma válvula de ionização do tipo Bayard-Alpert – VARIAN modelo 572. A pressão de fundo mínima neste sistema é da ordem de 8×10^{-7} torr. A figura 9, a seguir, apresenta um corte do aparelho evidenciando seus principais elementos.

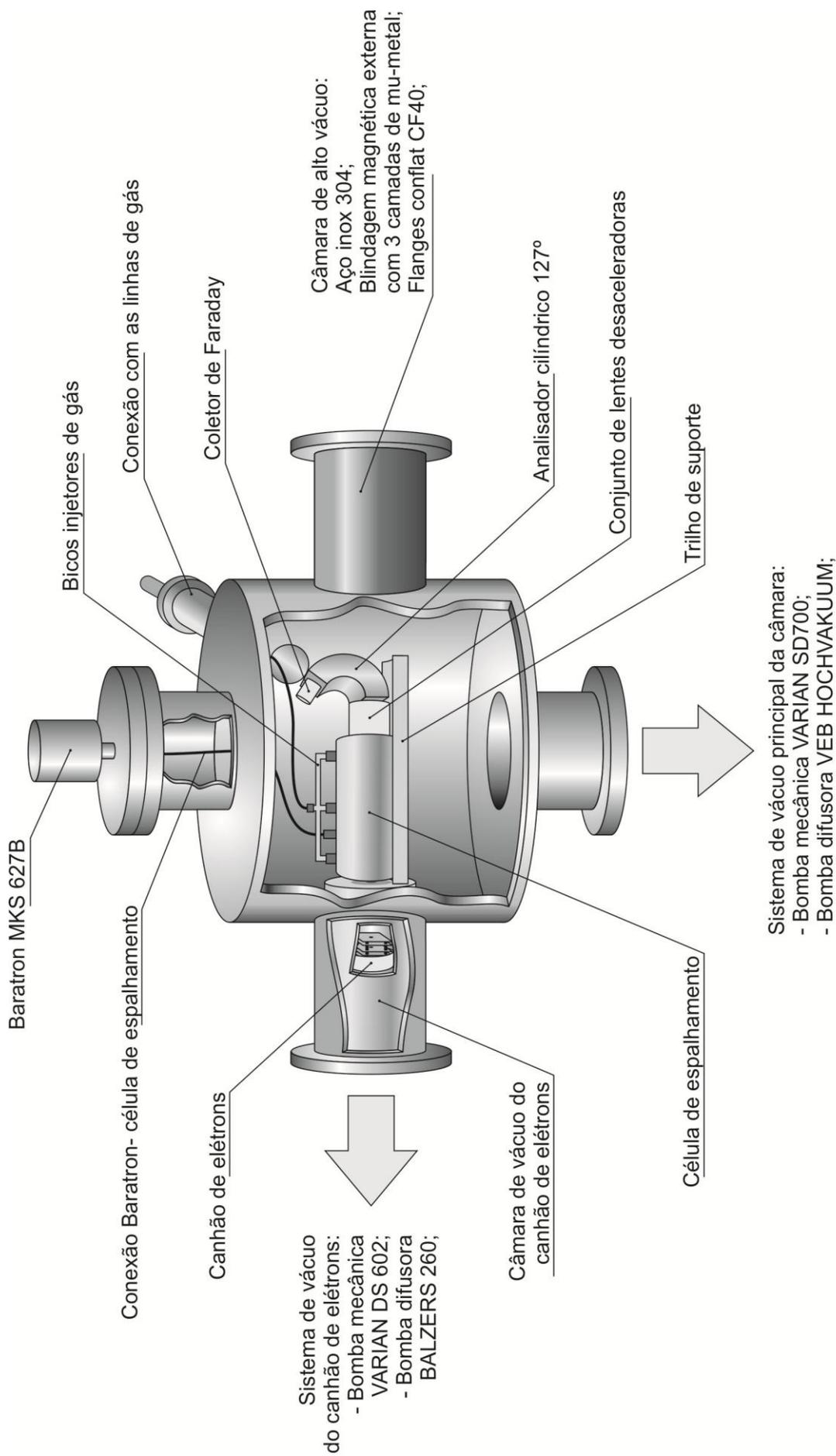


Figura 9: Corte perspectivo fora de escala evidenciando os componentes principais do arranjo experimental para medidas de SCT do impacto de elétrons em alvos gasosos - LEAM - DF - UFJF

3.2.1 Canhão de Elétrons de Baixa Energia

O feixe eletrônico utilizado no experimento é produzido através de um canhão de elétrons que cobre continuamente a faixa de energias de 20 a 250 eV. Este canhão é composto por um filamento de tungstênio, seguido de um elemento extrator baseado na geometria do diodo de Pierce [75], uma lente eletrostática unipotencial ou lente Einzel e placas defletoras do feixe. Neste tipo de arranjo, o ângulo α do feixe produzido, com relação à sua direção principal, é dado por [76]:

$$\alpha = \frac{r_a}{3d}, \quad (3.17)$$

onde r_a corresponde ao raio do orifício de passagem dos elétrons no ânodo e d ao espaçamento entre o cátodo e ânodo, como indicado pela figura 10. Já a abertura angular θ do feixe, ou *pencil angle*, pode ser descrita como [76]:

$$\theta = \sqrt{\frac{E_k}{E_a}} = \sqrt{\frac{V_k}{V_k + V_a}}, \quad (3.18)$$

com E_k e E_a as energias do elétron ao deixar o cátodo e ao chegar ao ânodo, respectivamente, e V_k e V_a os potenciais do cátodo e do ânodo.

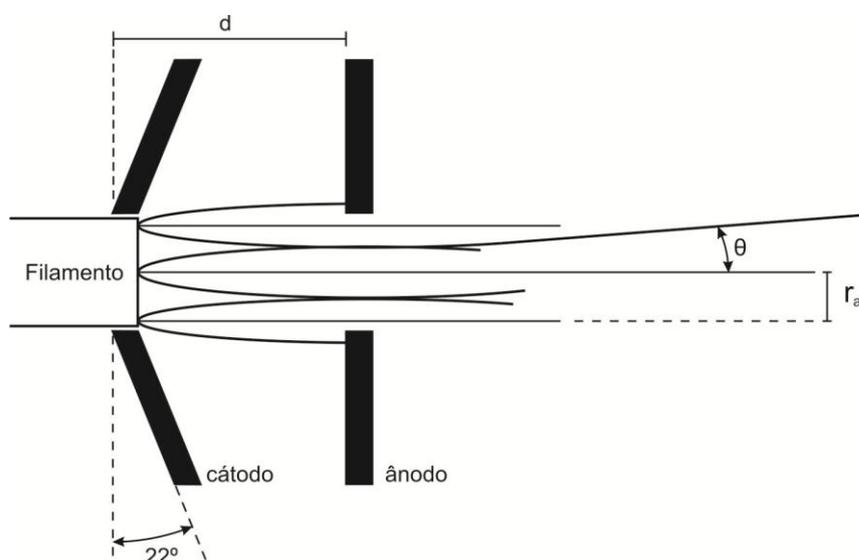


Figura 10: Diagrama esquemático de um diodo de Pierce [76].

É observado que o chamado efeito de cargas espaciais [76] é de grande importância quando se produz um feixe de elétrons de baixa energia. Este efeito se origina da repulsão Coulombiana entre as partículas que compõem o feixe, por apresentarem a mesma carga, e resulta que, mesmo um feixe muito bem focalizado apresentará uma imagem difusa. Este efeito funciona também como uma barreira experimental, impondo um valor máximo para a densidade de corrente no ânodo, que é o primeiro elemento da lente Einzel [76]:

$$J_{m\acute{a}x} = 2,34 \frac{V_a^{3/2}}{d^2} \mu A \text{ cm}^{-2}. \quad (3.19)$$

Dessa forma, a intensidade de corrente que emerge do canhão – a intensidade de corrente do feixe no ponto objeto da lente Einzel – também tem um valor limite, por depender da corrente no ânodo [76]:

$$I_{m\acute{a}x} = \pi r^2 J_{m\acute{a}x} \mu A. \quad (3.20)$$

É possível ver que as grandezas θ e $I_{m\acute{a}x}$ são dependentes da tensão aplicada no ânodo. A utilização de altas energias de passagem V_a contribui para uma boa colimação do feixe, pois resulta em baixos valores de θ e maior intensidade do feixe produzido. Também é possível aumentar a intensidade do feixe aumentando-se o raio do orifício do ânodo e diminuindo a distância cátodo-ânodo. No entanto, este procedimento traz consigo a consequência de aumentar a divergência angular α do feixe, interferindo em suas características de colimação. Nota-se, portanto, uma interdependência entre a energia do feixe extraído e sua dispersão angular, que foram levados em consideração quando da construção do canhão.

Após o estágio de extração dos elétrons foram utilizados defletores nas direções x e y e lentes eletrostáticas para a colimação e focalização do feixe, seguidas de estágios de aceleração e desaceleração com o uso de campos elétricos. Tais elementos são feitos de alumínio e recobertos com grafite AERODAG. Esta medida tem como objetivo minimizar as emissões de elétrons secundários, bem como homogeneizar o potencial aplicado em cada superfície. As fendas para

passagem do feixe são em molibidênio também recoberto por uma camada de grafite. A resolução energética deste canhão de elétrons é de 0,6 eV e o diâmetro do feixe de elétrons emergente é de aproximadamente 1 mm.

A figura 11 mostra uma vista do canhão de elétrons de baixa energia construído que cobre a região de 20 a 250 eV. No capítulo seguinte serão apresentados os resultados obtidos nos testes da intensidade de corrente deste canhão.

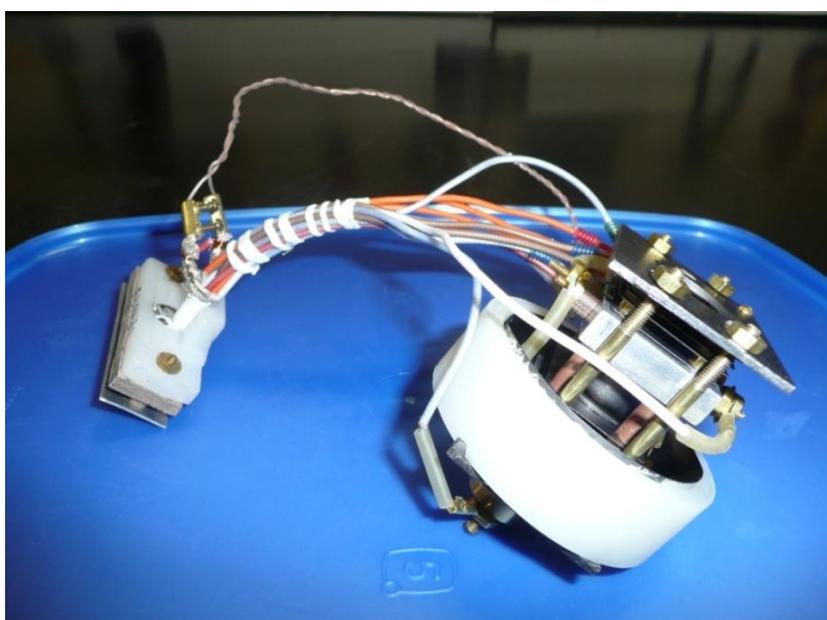


Figura 11: Canhão de elétrons de baixa energia.

3.2.2 Analisador Cilíndrico 127°

A aplicação da lei de Lambert-Beer requer a detecção do feixe eletrônico que não sofreu espalhamento durante o percurso no interior da célula. Para assegurar que elétrons espalhados inelasticamente no interior da célula de espalhamento não atinjam o detector utiliza-se um analisador cilíndrico dispersivo 127°. É importante salientar que o emprego deste analisador, apesar de diminuir a parcela de erro devido a colisões inelásticas a baixos ângulos, não é eficiente para diferenciar elétrons advindos de colisões elásticas espalhados a baixos ângulos. Como a seleção no analisador ocorre por diferenças energéticas, elétrons não

espalhados e elétrons espalhados elasticamente a baixos ângulos não são distinguidos pelo analisador, sendo detectados da mesma forma no Coletor de Faraday. Desta forma, é sabido que as medidas de SCT apresentarão uma parcela de erro devido a este fato. Embora não seja possível eliminar esta parcela de erro experimentalmente, um cálculo teórico desta contribuição elástica permite avaliar o valor excedente na medida da SCT.

O funcionamento de analisadores cilíndricos 127° se caracteriza pela geração de um campo elétrico radial através da aplicação de potenciais em dois eletrodos cilíndricos concêntricos, como mostra a figura 12.

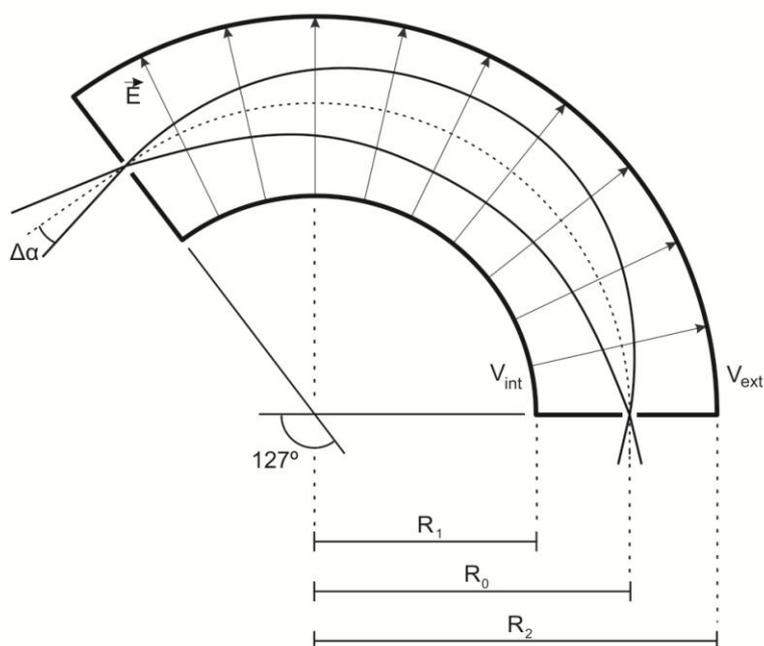


Figura 12: Analisador cilíndrico 127° . A aplicação de potenciais elétricos nas placas externa e interna (raios R_1 e R_2) produz um campo elétrico \vec{E} entre as placas que força uma deflexão do feixe de elétrons. A focalização se dá no ângulo de 127° , que origina o nome do aparelho. $\Delta\alpha$ representa a abertura do feixe que atinge a fenda de entrada.

Os elétrons adentram esta região de campo elétrico em uma direção aproximadamente tangente ao arco de raio R_0 . A focalização em primeira ordem é obtida se as placas cilíndricas obedecerem a um ângulo de $\frac{\pi}{\sqrt{2}} = 127^\circ$ [76]. Admitindo o potencial na fenda de entrada do analisador como V , para selecionar

apenas partículas portadoras de energia de passagem $E_0 = -eV$ deve-se aplicar nas placas cilíndricas exterior e interior os seguintes potenciais [76]:

$$V_{ext} = V - 2 \frac{E_0}{e} \ln \left(\frac{R_2}{R_0} \right) \quad (3.21a)$$

e

$$V_{int} = V - 2 \frac{E_0}{e} \ln \left(\frac{R_1}{R_0} \right). \quad (3.21b)$$

A resolução em energia de analisadores cilíndricos 127° é dada por [76]:

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{w}{R_0} + \frac{2}{3} (\Delta\alpha)^2 + \frac{1}{2} (\Delta\beta)^2, \quad (3.22)$$

que traduz a largura à meia altura (*Full width at half maximum*) da distribuição de energias do feixe emitido pela fenda de saída. w representa o diâmetro das fendas de entrada e saída do analisador, $\Delta\alpha$ o ângulo de abertura do feixe, medido no plano de deflexão, e $\Delta\beta$ representa o ângulo de abertura do feixe no plano perpendicular ao plano de deflexão [76]. A energia de passagem típica para o analisador utilizado neste trabalho é de 30 eV. Portanto, em condições ideais, com o feixe atingindo perpendicularmente a fenda de entrada, a resolução é de aproximadamente 0,53 eV.

3.2.3 Conjunto de Lentes Desaceleradoras

Após deixarem a região de espalhamento os elétrons são direcionados a um pequeno conjunto de lentes eletrostáticas, denominadas desaceleradoras. Estas lentes apresentam duas funções: diminuir a energia cinética ou energia de passagem dos elétrons dentro do analisador, colimar e focalizar o feixe na sua fenda de entrada. Da equação 3.22 é possível notar que a eficiência de analisadores cilíndricos 127° depende de vários parâmetros. Com a diminuição da energia de passagem, ΔE toma o menor valor possível, que corresponde à resolução do

analisador. Portanto, a contribuição deste conjunto de lentes é aumentar a resolução energética do analisador cilíndrico.

3.2.4 Célula de Gás

Após ser produzido, focalizado, colimado e acelerado, o feixe de elétrons produzido pelo canhão é direcionado ao interior da célula gasosa, cujas paredes são recobertas com grafite coloidal para evitar a emissão de elétrons secundários e também para homogeneizar os potenciais elétricos das superfícies.

A medida da pressão no interior desta câmara é feita através de um manômetro de capacitância Baratron MKS modelo 627B posicionado no topo do arranjo experimental, ligado à célula gasosa através de um tubo com diâmetro de $1/4'$, como visto anteriormente na figura 9. O Baratron nos permite monitorar continuamente os valores de pressão, a fim de mantê-los suficientemente baixos (menos que 3,0 mTorr), permitindo-nos assegurar um regime de fluxo molecular no interior da célula. Uma visão da célula gasosa é apresentada na figura 13.



Figura 13: Célula de espalhamento para experimentos a baixas energias.

O comprimento geométrico da célula é de 72,42 mm. Seu diâmetro interno é de 45 mm e as fendas de entrada e saída possuem diâmetros de,

respectivamente, 1,58 mm e 2,35 mm. O gás é injetado por efusão, ou seja, pela simples diferença de pressão entre o recipiente contendo o gás em estudo e o interior da célula. Este efeito efusivo trás como consequência o aumento do comprimento da região de interação L , pois como a pressão exterior à célula é menor, o gás tende a sair pelos orifícios de entrada e saída do feixe, o que faz com que a atenuação se inicie e termine fora dos seus limites geométricos, como podemos ver na figura 14. As condições de bombeamento diferencial também são importantes para correções no comprimento de espalhamento, visto que a diferença entre as pressões interna e externa à célula são responsáveis por um escape maior ou menor do gás para o exterior.

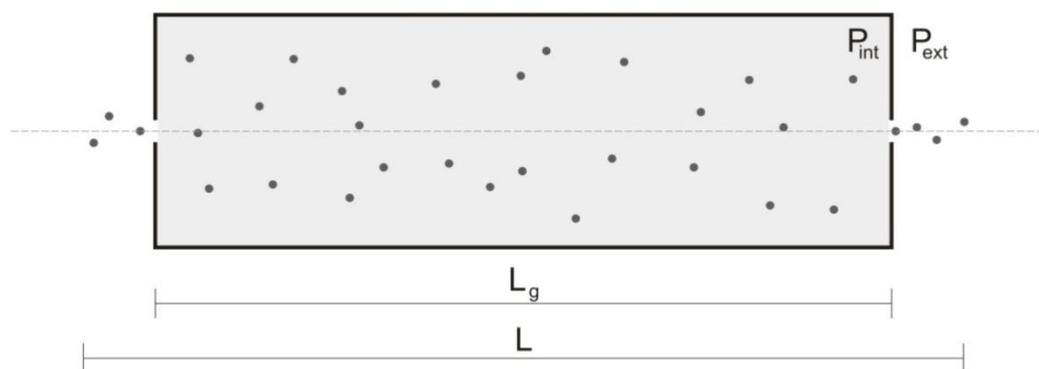


Figura 14: Comprimento geométrico L_g da célula gasosa e comprimento efetivo L da região de espalhamento. A diferença de pressão entre a parte interna e externa da célula favorece a saída de moléculas, fazendo com que o espalhamento se inicie antes da fenda de entrada e termine após a fenda de saída.

Considerando as condições de bombeamento diferencial, a região de interação pode ser determinada a partir da seguinte expressão [77]:

$$L = L_g + d_1 + d_2 + L_p, \quad (3.23)$$

na qual L_g é o comprimento geométrico da célula, d_1 e d_2 são os diâmetros das fendas de entrada e saída do feixe, e L_p é um valor estimado dependente das condições de bombeamento diferencial no momento da medida. O ângulo de

aceptância da detecção, isto é, o ângulo sólido formado pela fenda do analisador a partir do centro da célula de espalhamento é de $6,4 \times 10^{-4}$ sr.

Assim como ocorre no canhão de elétrons, a intensidade da corrente transmitida através da célula é limitada devido a aberrações, como por exemplo, efeitos de cargas espaciais. A corrente máxima de elétrons com energia $E = qV$ que emerge da célula aterrada é dada pela expressão [76]:

$$I_{m\acute{a}x} = 38,5 V^{3/2} \left(\frac{f_s}{L} \right)^2, \quad (3.24)$$

com f_s o diâmetro a fenda de saída da célula e L o comprimento da mesma. Nota-se que para baixos valores de energia, por exemplo, 60 eV, o valor de $I_{m\acute{a}x}$ é igual a $8,52 \mu\text{A}$. Todas as medidas deste trabalho foram tomadas com valores de corrente inferiores a este e para energias maiores que 60 eV, o que permite garantir que as dimensões da câmara não limitaram a corrente transmitida através da célula.

A temperatura de operação do Baratron é de 45°C , segundo o fabricante, e a célula de espalhamento é mantida a temperatura ambiente no interior do aparelho. Pode-se interpretar o sistema Baratron-célula como duas câmaras mantidas a temperaturas diferentes e ligadas por um tubo de diâmetro pequeno, como mostra a figura 15, o que faz com que a pressão lida no mostrador do Baratron não corresponda exatamente à pressão no interior da célula de espalhamento, já que neste arranjo as pressões relativas são dependentes da razão entre o livre caminho médio das moléculas do gás e do diâmetro do tubo de conexão, efeito conhecido como transpiração térmica.

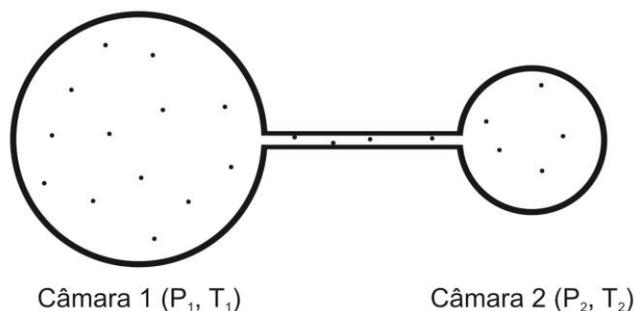


Figura 15: Duas câmaras a temperaturas diferentes ligadas por um tubo de diâmetro pequeno contendo gás em regime de fluxo molecular.

No equilíbrio, quando há um regime de fluxo molecular entre as câmaras, a relação entre as pressões deve ser igual a [78-79]:

$$\frac{P_1}{P_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}, \quad (3.25)$$

com T_1 e T_2 as temperaturas de cada uma das câmaras. Disso, resulta que a pressão no mostrador do Baratron deve ser corrigida pelo chamado fator de Knudsen

$$P = P_B \sqrt{\frac{T}{T_B}}, \quad (3.26)$$

onde tem-se:

P – Pressão absoluta da amostra do gás estudado;

P_B – Valor da pressão no mostrador do Baratron;

T_B – Temperatura de operação do Baratron (45° C segundo o fabricante);

T – Temperatura da amostra do gás (temperatura ambiente no momento da medida).

Os testes realizados quando da implantação do aparelho mostraram que o efeito de transpiração térmica não se mostra significativo quando as medidas são tomadas em temperaturas próximas a 25° C, de forma que o erro atribuído a este efeito foi em torno de 1%.

A temperatura da amostra pode ser admitida como sendo a temperatura da câmara de alto vácuo, que por sua vez pode ser admitida como sendo igual à temperatura ambiente, já que as únicas fontes de calor do experimento são o filamento de tungstênio e o aquecedor da bomba difusora, ambos a uma distância grande o bastante para não provocarem alterações na temperatura da célula de espalhamento.

3.2.5 Linhas de Gás

O aparelho utiliza como amostra padrão para calibração o gás argônio, armazenado em um cilindro regular. Ao sair do cilindro, o gás passa por um manômetro, válvulas tipo abre-fecha e uma válvula agulha Granville Phillips, responsável pelo ajuste fino da entrada do gás na célula de espalhamento em regime de fluxo molecular. O gás a ser estudado também é armazenado em um cilindro e passa por um circuito semelhante ao descrito para o argônio, como mostrado na figura 16. As linhas de gás são conectadas a uma bomba mecânica com o objetivo de realizar a evacuação e limpeza das mesmas a fim de reduzir a um valor mínimo a quantidade de moléculas que eventualmente aderirem às paredes da tubulação e que, por consequência poderiam causar erros nas medidas de SCT.

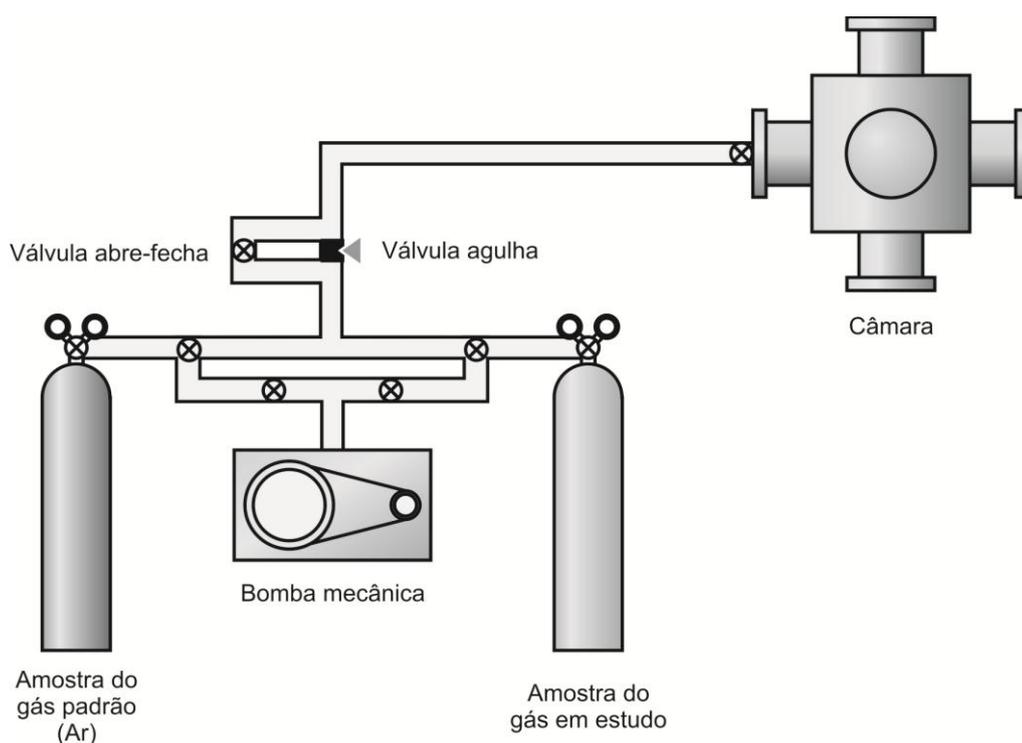


Figura 16: Linhas de gás do aparelho de medidas de SCT do impacto de elétrons. O gás padrão utilizado é o argônio e a bomba mecânica é responsável pela limpeza da tubulação.

3.3 Eficiência do Aparelho

A eficiência do aparelho de medidas de SCT do impacto de elétrons em alvos gasosos depende da estabilidade energética do feixe de elétrons e de seu perfil de emissão, bem como de uma satisfatória faixa de pressão na qual é válida a Lei de Lambert-Beer.

3.3.1 Reta de calibração da Lei de Lambert-Beer

O alvo gasoso escolhido para calibração do aparelho foi o Argônio. Por ser um gás bastante estudado, nos fornece uma base sólida para comparações com outros resultados publicados no que tange à otimização das condições de operação do aparelho, faixa de pressão do gás na célula, intensidade do feixe incidente e calibração da escala de energia de impacto.

É observado que a lei de Lambert-Beer tem sua validade restrita a uma faixa de pressão no interior da célula, na qual existe uma proporcionalidade entre P e $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$. Esta faixa depende de fatores inerentes à construção do aparelho e, portanto, faz-se necessária uma calibração a fim de definirmos os valores limites da linearidade.

A reta de validade da Lei de Lambert-Beer é obtida por meio de sucessivas medidas dos valores de atenuação da intensidade do feixe de elétrons com energia definida a partir de uma varredura gradual dos valores de pressão na célula. Um gráfico $P \times \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ nos permite identificar a faixa de linearidade, na qual a lei de Lambert-Beer é atendida. Os resultados da calibração e faixa de linearidade da lei de Lambert-Beer serão apresentados no próximo capítulo.

3.4 Análise de Erros

Neste experimento, os erros estatísticos são determinados por meio da expressão:

$$\% \text{ erro} = \frac{100}{\langle \sigma \rangle} \left(\sum_{i=1}^N \frac{(\sigma_i - \langle \sigma \rangle)^2}{N-1} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.27)$$

onde $\langle \sigma \rangle$ é a seção de choque média, σ_i é a i -ésima seção de choque determinada em cada seção e N é o número de medidas. O cálculo resultou em um valor máximo de 6% para a energia de 200 eV.

Os erros sistemáticos, inerentes ao experimento, são oriundos de uma série de fatores, a saber:

- Calibração do manômetro de capacitância Baratron MKS, que imprime um erro de 2% às faixas de pressões trabalhadas, de acordo com as especificações do fabricante;

- Espalhamento elástico a baixos ângulos. Como mencionado anteriormente, há uma parcela de erro devido à impossibilidade física de o analisador distinguir partículas espalhadas elasticamente a baixos ângulos que não deve ser negligenciada, ainda que o ângulo sólido de aceitação do analisador seja de $\Delta\Omega = 6,4 \times 10^{-4} \text{ sr}$. Atribuimos um erro mínimo de 5% a esse efeito.

- Comprimento efetivo de espalhamento L . Conforme a seção 3.2.2, o comprimento efetivo da atenuação do feixe de elétrons não é o comprimento geométrico da célula. Atribuimos um erro de 2% a esse efeito, correspondente ao erro relativo à escala utilizada para medida do comprimento da célula. Conforme a equação 3.23, existe um fator L_p referente às condições de bombeamento diferencial no momento da medida, que influencia no comprimento efetivo L de espalhamento. Atribuimos a esta incerteza um valor mínimo de 5%;

- Medidas de temperatura. De acordo com os testes realizados, o erro introduzido na medida da temperatura da célula de espalhamento a partir da temperatura da câmara de vácuo principal foi estimado de 2%.

- Efeitos da transpiração térmica de Knudsen. O Manômetro de capacitância Baratron tem seu princípio de funcionamento baseado na medida da

capacitância de um eletrodo associado a uma membrana metálica que se mantém em contato com uma pequena câmara ligada à célula gasosa. Segundo o fabricante, esta câmara se encontra a uma temperatura de 45 °C durante o funcionamento do aparelho. Tal arranjo estrutural do manômetro provoca efeito de transpiração térmica, que se traduz por um fluxo de gás entre as duas câmaras devido à diferença nas temperaturas das mesmas. Uma correção da leitura da pressão, através do fator de Knudsen faz-se necessária, através da expressão

$$P_C = P_B \sqrt{\frac{T_C}{T_B}}, \quad (3.28)$$

onde P_C e T_C são os valores da pressão e temperatura, respectivamente, na célula de espalhamento, e P_B e T_B são a pressão lida no Baratron e sua temperatura de funcionamento (45 °C). Atribuímos um erro de 1% a este efeito;

- Estabilidade do fluxo de gás injetado na célula gasosa. Nos experimentos realizados com elétrons, para minimizarmos as flutuações no fluxo do gás, foram mantidas altas pressões nos reservatórios de amostras. Um erro no valor de 1% foi estimado para a estabilidade do fluxo.

Considerando a soma quadrática de todos os erros sistemáticos o resultado é de 8%. Considerando-se os erros sistemáticos e estatísticos, a incerteza total foi estimada em 10%.

Capítulo 4

SEÇÃO DE CHOQUE TOTAL DO METANO E ETANO

4.1 Eficiência do Canhão de Elétrons

No gráfico da figura 17 está apresentada a eficiência do canhão em termos da intensidade da corrente produzida em função da energia. O gráfico foi obtido através da varredura contínua de voltagens do canhão após uma sintonia realizada a baixas energias.

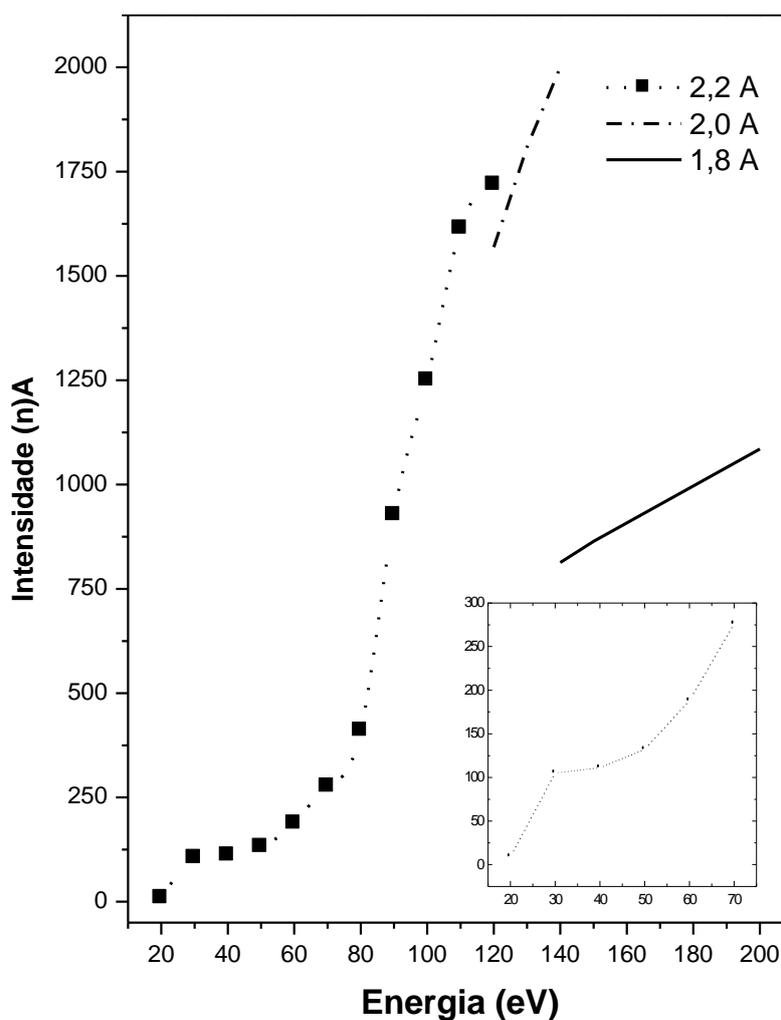


Figura 17: Eficiência do canhão de elétrons de baixa energia. As linhas representam três valores diferentes de corrente no filamento do canhão.

Como é possível notar através do gráfico anterior, a partir de 80 eV a corrente detectada no coletor de Faraday sofreu um aumento muito grande. Visando poupar o filamento e também para evitar efeitos de cargas espaciais no processo de aquisição de dados, diminuiu-se a intensidade da corrente no filamento do canhão de 2,2 para 2 A, a partir de 120 eV, e de 2 para 1,8 A a partir de 140 eV, o que evidencia a alta eficiência do canhão de elétrons.

4.2 Região de Validade da Lei de Lambert-Beer

Na figura 18, apresentamos as medidas de atenuação do feixe de elétrons, com energia de 100 eV, com a célula de gás preenchida com Ar, para uma melhor visualização da região de validade da lei de Lambert-Beer.

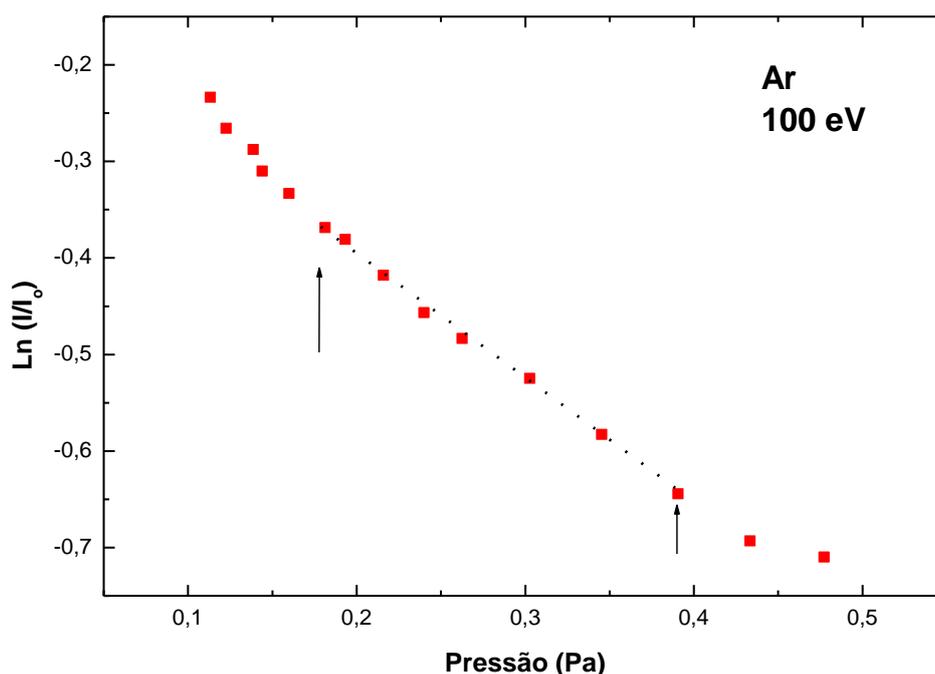


Figura 18: Valores da atenuação do feixe de elétrons com energia de 100 eV em função do aumento da pressão no interior da célula gasosa. As setas indicam os limites de linearidade da lei de Lambert-Beer.

As setas representam os limites dentro do qual é válida a linearidade entre $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ e P. Conforme descrito no item 3.1, referente à técnica de transmissão linear, a SCT depende da energia do feixe de elétrons. Assim, para cada valor de energia

do feixe trabalhado faz-se necessário um procedimento de calibração dos intervalos de validade da lei de Lambert-Beer, como visto na figura 18.

4.3 Seção de Choque Total do Metano

4.3.1 Características do Metano

O metano é o composto químico de fórmula CH_4 . Também conhecido como biogás ou gás do pântano, é o mais simples dos alcanos e o principal componente do gás natural (87%). É um gás incolor e inodoro, insolúvel em água, com ponto de fusão de aproximadamente $-182,6\text{ }^\circ\text{C}$. A molécula de metano é apolar e possui forma tetraédrica, com o átomo de carbono ocupando a região central e seus orbitais hibridizados sp^3 realizando quatro ligações σ com os orbitais s dos átomos de hidrogênio. A figura 19 apresenta a fórmula estrutural e os modelos espaciais da molécula de metano.

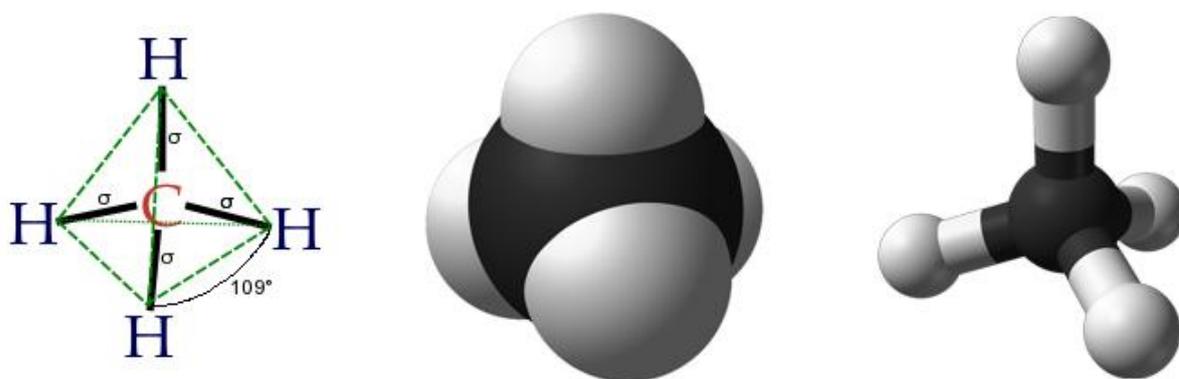


Figura 19: Fórmula estrutural e modelos espaciais da molécula de metano.

Pode-se encontrar metano gasoso de várias maneiras na natureza. É expelido de vulcões de lama e falhas geológicas, tanto nas localizadas na superfície do planeta quanto nas que se encontram no fundo dos oceanos; é um dos principais gases oriundos da decomposição de matéria orgânica, o que o faz ser encontrado em pântanos, manguezais e brejos – daí o nome “gás do pântano”. Reservas de

metano são freqüentemente encontradas juntamente com reservas de petróleo e carvão mineral. Na metanogênese, o gás é produzido durante o processo de respiração anaeróbica de alguns microrganismos, que são encontrados no trato digestivo de vários animais, notadamente os ruminantes, bem como em seres humanos [80].

Embora o metano não apresente toxicidade e nem seja considerado um material carcinogênico, é um composto altamente inflamável, podendo formar uma mistura explosiva juntamente com o ar. Além disso, pode causar asfixia, já que em espaços confinados tem a tendência de substituir o oxigênio.

O metano é um gás importante para a geração de energia, sendo amplamente utilizado em usinas termelétricas, como combustível em turbinas de gás ou caldeiras de vapor. Comparado com outros combustíveis hidrocarbonetos como a gasolina ou óleo diesel, o metano tem a característica de produzir a menor quantidade de dióxido de carbono por unidade de energia liberada na combustão. Atualmente, pesquisas são conduzidas em busca de novas formas de armazenamento deste gás para utilização em veículos automotores [81].

Na indústria, metano é largamente utilizado como matéria prima para a produção de compostos como hidrogênio, metanol e ácido acético, entre outros. Através de uma reação química o metano é convertido em gás de síntese, que, por sua vez, sofre uma reação específica dependendo de cada composto a ser sintetizado.

No interior de alguns tubos Geiger-Müller há metano como parte de uma mistura gasosa, cuja função é evitar descargas elétricas espúrias. Misturas contendo metano são também utilizadas na indústria petroquímica, em analisadores de impurezas e no monitoramento de emissões ambientais. A tabela 1 mostra algumas propriedades físico-químicas deste gás.

Tabela 1: Especificações físico-químicas e ambientais do metano [82].

Metano	
Propriedades Físico-Químicas	
Estado Físico	Gás
Cor	Incolor
Odor	Inodoro
Peso molecular	16,042
Fórmula	CH ₄
Densidade do Gás (ar = 1): a 15,6 °C (60 °F) e 1 atm	0,55491
Massa Específica: a 15,6 °C (60 °F) e 1 atm	0,6784 kg/m ³
Solubilidade em Água, Vol/Vol a 37,8 °C (100 °F) e 1 atm	Leve
Percentagem de Matéria Volátil em Volume	100
Coeficiente de Evaporação (Acetato de Butila = 1)	alto
Ponto de Ebulição, a 1 atm	-161,5 °C
Ponto de Congelamento, a 1 atm	-182,61 °C
Ponto de Fulgor (Método ou Norma)	-187,8 °C
Temperatura de Auto-Ignicão	537,2 °C
Limite de Inflamabilidade no Ar, % em Volume:	Inferior: 5% Superior: 15%
Estabilidade e Reatividade	
Estabilidade	Estável
Incompatibilidade (Materiais a Evitar)	Agentes oxidantes. Misturas com pentafluoreto de bromo, cloro e óxido de mercúrio amarelo, trifluoreto de nitrogênio, oxigênio líquido, difluoreto de oxigênio pode explodir.
Produtos Passíveis de Risco Após a Decomposição	Decomposição térmica ou por queima pode produzir CO/CO ₂ . A temperaturas que excedam a 700 °C e na ausência de oxigênio ou ar, metano pode se decompor para formar hidrogênio.
Risco de Polimerização	Não ocorrerá
Condições a Evitar	Nenhuma atualmente conhecida
Informações Ecológicas	
Não é esperado nenhum efeito ecológico. Metano não contém nenhum material químico das Classes I ou II (destruidores da camada de ozônio). Metano não é considerado como poluente marítimo pelo DOT.	
Considerações sobre Tratamento e Disposição	
Método de disposição de resíduos	Não tente desfazer-se de resíduos ou quantidades não utilizadas. Devolva o cilindro ao seu fornecedor

4.3.2 Dados experimentais de SCT do Metano

Realizaram-se, neste trabalho, medidas de SCT absolutas do metano com valores de energia variando entre 100 e 150 eV e utilizando-se a técnica apresentada no capítulo 3. Para a obtenção de cada valor de SCT foi tomado um processo estatístico no qual foram realizadas entre 5 e 10 seções de medidas, cada uma resultando em um gráfico de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \times P$ com, no mínimo, seis valores de pressão na câmara de espalhamento e feixe atenuado. As figuras 20 a 24 mostram algumas das retas obtidas para cada um dos valores de energia pesquisados. Um cilindro de metano gasoso com 99,995% de pureza foi acoplado ao experimento conforme apresentado na figura 16 e com o auxílio de um manômetro foi possível monitorar constantemente os valores de pressão nas linhas de gás. Todas as conexões foram verificadas a fim de evitar vazamentos e possíveis contaminações do gás. Realizou-se, também, um processo de aquecimento dos tubos de gás e posterior passivação do aparelho, onde o bombeamento das linhas foi mantido por dois dias a fim de purificar a tubulação de eventuais resquícios de utilizações anteriores. Todas as medidas foram tomadas com a pressão inicial na câmara de vácuo em torno de $1,0 \times 10^{-6}$ Torr e pressão residual na célula de espalhamento de 40×10^{-6} Torr. Observou-se que a grande eficiência do canhão de elétrons aliada ao efetivo bombeamento diferencial na câmara de vácuo e na câmara do canhão resultaram em valores altos e estáveis de corrente I_0 , atingindo algumas vezes 14 nA, o que levou à necessidade da diminuição da corrente do filamento do canhão a fim de evitar efeitos de cargas espaciais.

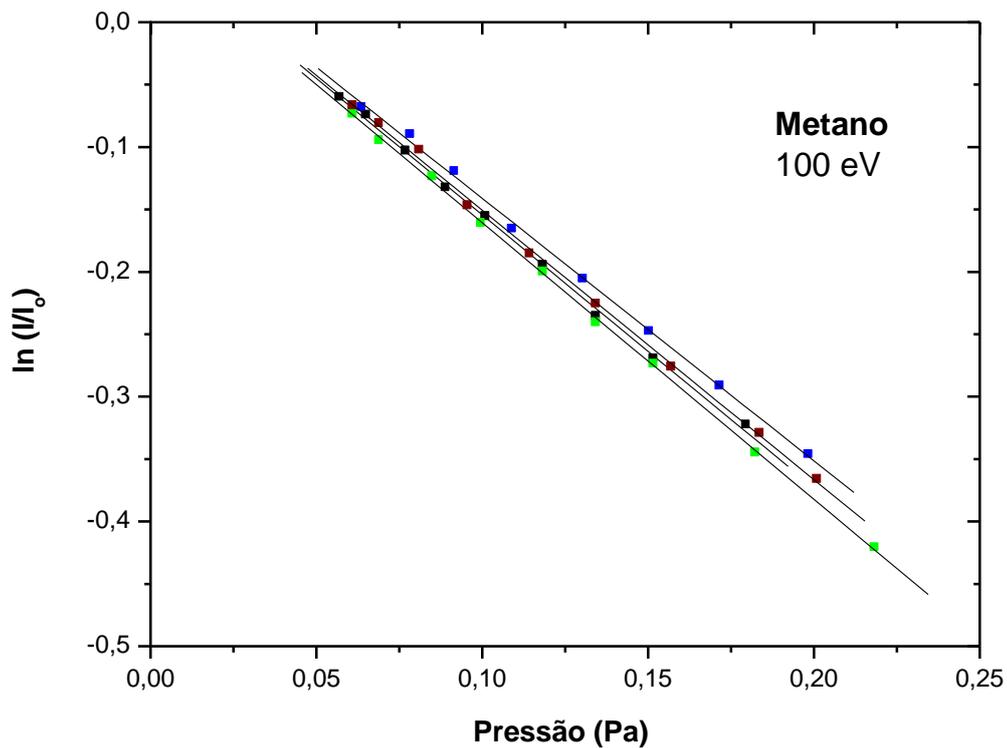


Figura 20: Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo metano no estado gasoso para a energia de 100 eV.

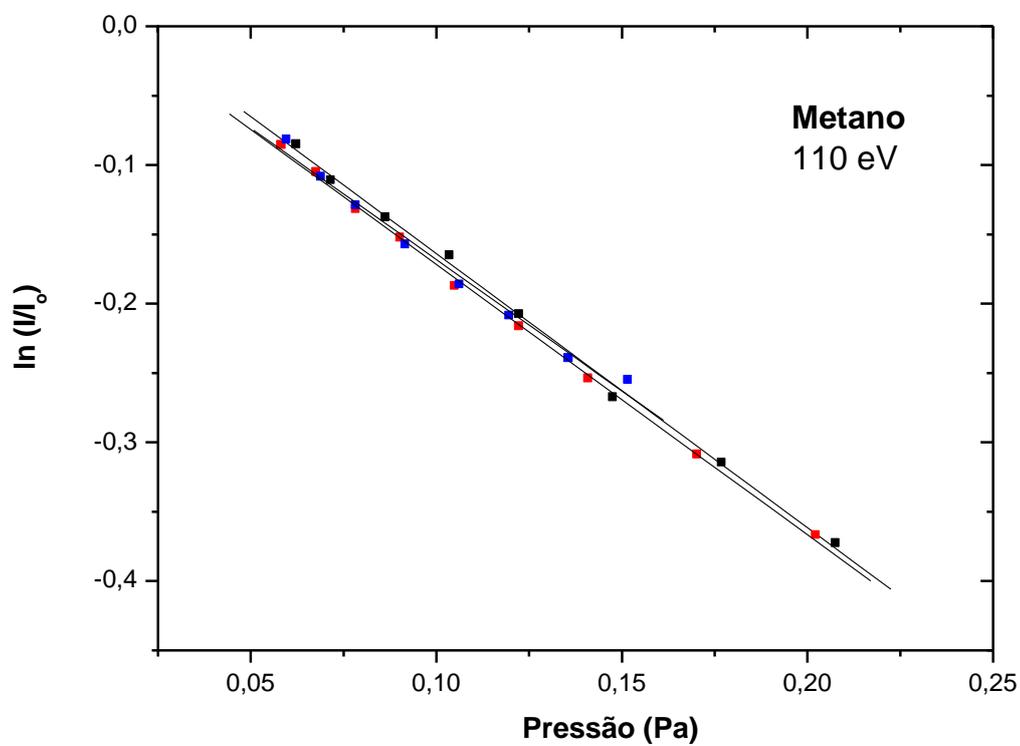


Figura 21: Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo metano no estado gasoso para a energia de 110 eV.

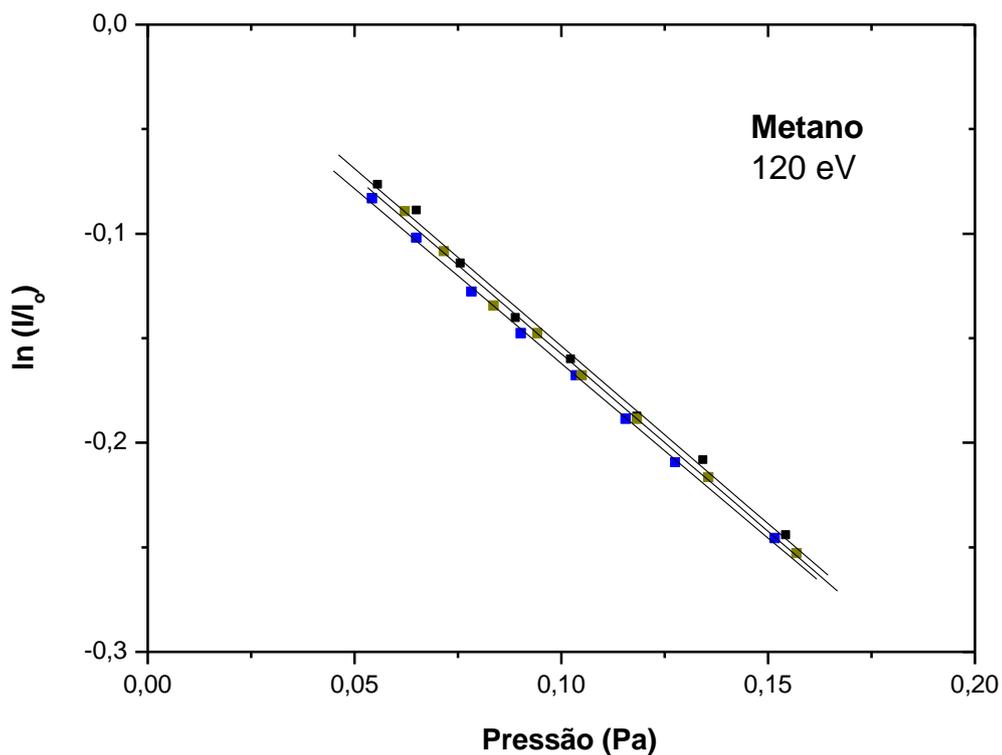


Figura 22: Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo metano no estado gasoso para a energia de 120 eV.

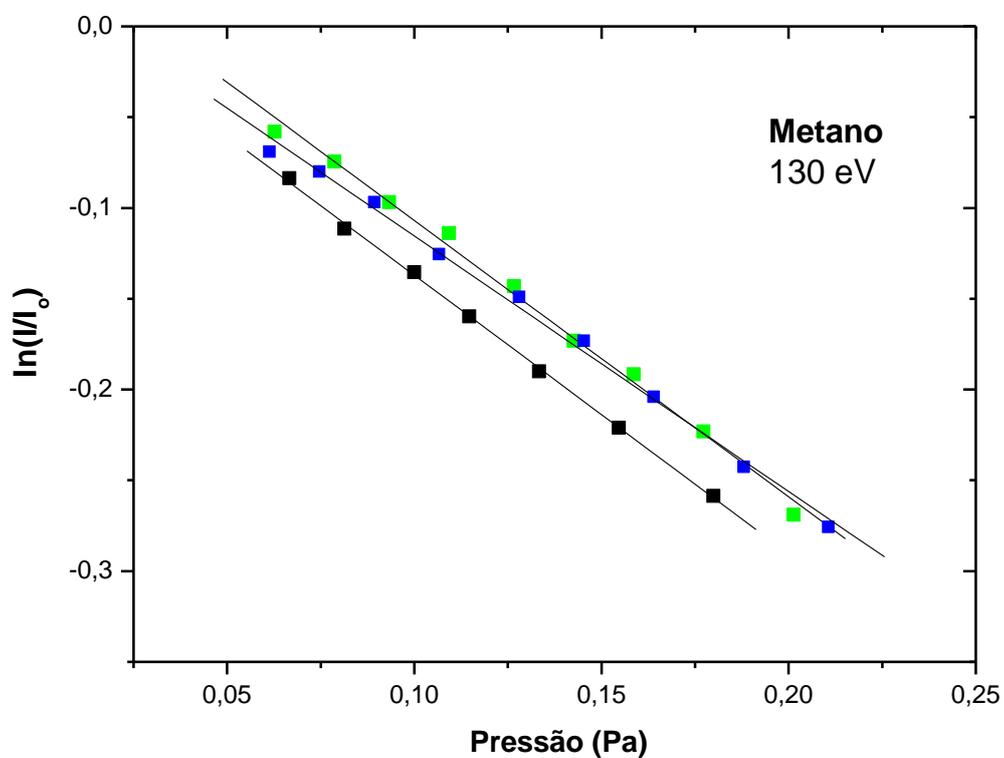


Figura 23: Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo metano no estado gasoso para a energia de 130 eV. A reta inferior se apresenta deslocada devido ao valor de I_0 ter sido diferente dos demais para esta medida específica.

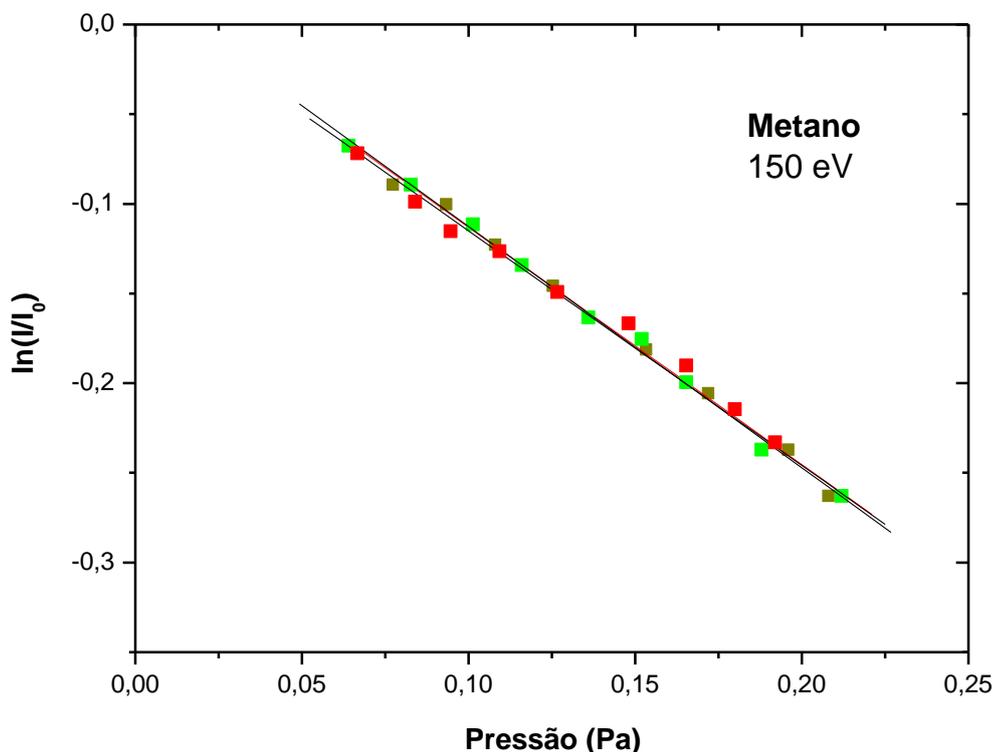


Figura 24: Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo metano no estado gasoso para a energia de 150 eV.

A tabela 2 e figura 25, a seguir, apresentam os valores de SCT do impacto de elétrons com metano (em unidades de 10^{-20} m^2), obtidos experimentalmente neste trabalho em comparação com os resultados de Ariyasinghe e Powers [52], Kanik e cols. [49], Dababneh e cols. [46] e Zecca e cols. [28], que utilizaram a técnica de transmissão linear, e aos de Sueoka e Mori [45], que utilizaram a técnica RP-TOF.

Tabela 2: Valores de SCT do impacto de elétrons em metano em unidades de 10^{-20} m^2 obtidos experimentalmente neste trabalho juntamente com cálculo de erros.

SCT metano (10^{-20} m^2)		
Energia (eV)	SCT (presente)	Erro (10%)
100	11,30	1,13
110	9,98	0,99
120	8,68	0,86
130	7,74	0,77
150	7,19	0,71

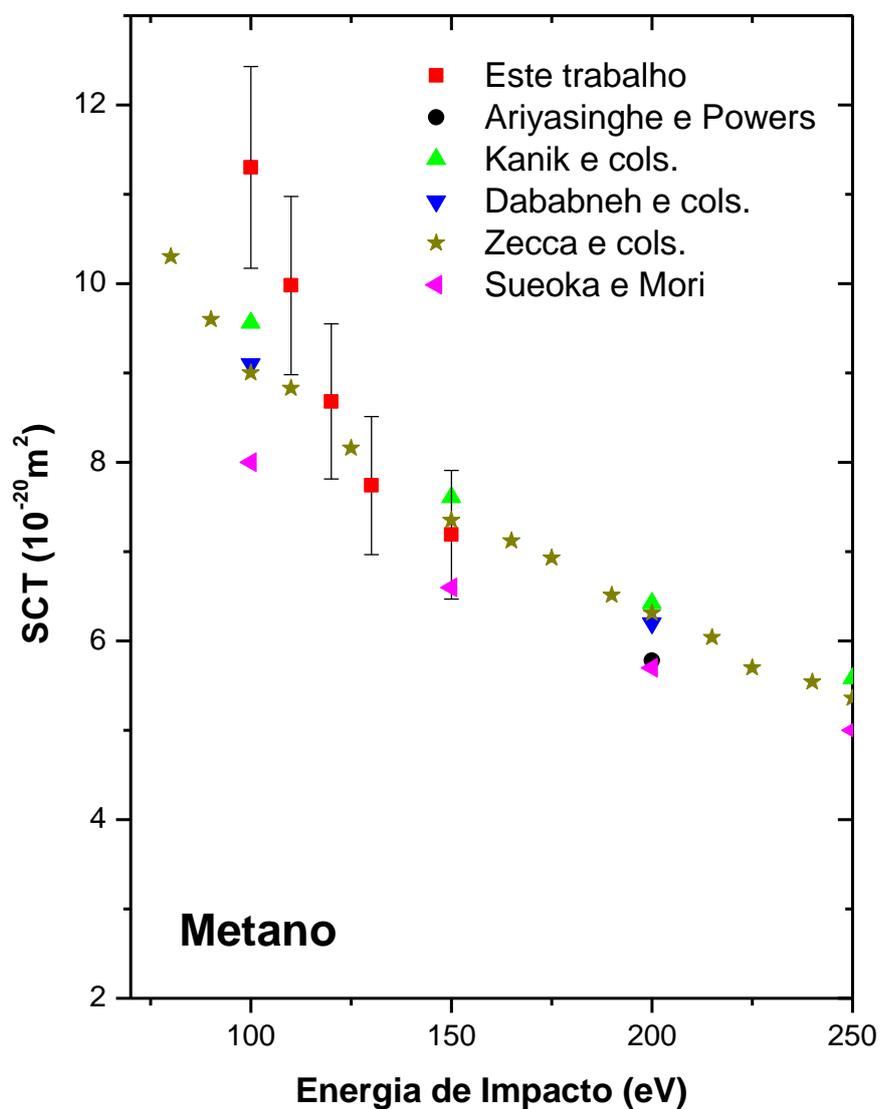


Figura 25: Gráfico da SCT de espalhamento de elétrons por metano na faixa de energia de 100 a 150 eV em comparação com dados de Ariyasinghe e Powers [52], Kanik e cols. [49], Dababneh e cols. [46], Zecca e cols. [28] e Sueoka e Mori [45].

Nota-se que os valores obtidos entre 120 e 150 eV estão em boa concordância com os resultados de Kanik e cols. [49], Dababneh e cols. [46] e Zecca e cols. [28], embora verifica-se um desvio mais acentuado quando comparados com os valores de Sueoka e Mori [45]. Tal desvio pode ser atribuído ao fato de os dados de Sueoka serem normalizados, e, portanto, à imprecisão dos dados utilizados para normalização.

Nas medidas de 100 e 110 eV, verifica-se uma discrepância com relação a todos os dados comparados, sendo nossos resultados superiores em até 25% aos dados de Zecca e cols. [28] e Dababneh e cols. [46], 18% aos de Kanik e cols. [49] e 40% aos de Sueoka e Mori [45]. Estes valores superestimados da SCT decorrem de uma atenuação do feixe de elétrons transmitido superior à real, implicando em fatores adicionais que contribuíram para o espalhamento do feixe incidente. Dois fatores podem ter colaborado para esta distorção a baixas energias. O primeiro deles se origina no fato de que apesar de as bombas difusoras produzirem alto vácuo, este não é livre de gotículas do óleo necessário ao seu funcionamento, levando à contaminação das superfícies dos elementos ópticos eletrônicos do aparelho. Esta contaminação distorce as condições ideais do transporte do feixe eletrônico, principalmente a baixa energias. O segundo fator é referente à alta susceptibilidade do feixe de elétrons de baixas energias à ação de campos magnéticos espúrios que também distorcem sua trajetória, levando-o a sofrer colisões (atenuações) com os elementos óptico-eletrônicos. A análise do gráfico da figura 25 corrobora esta argumentação, pois os valores de SCT medidos começam a se afastar dos dados da literatura a partir do limite entre médias e baixas energias (em torno de 110 eV). Visto isso, questiona-se a eficiência da blindagem magnética feita com apenas três camadas de mu-metal.

4.4 Seção de Choque Total do Etano

4.4.1 Características do Etano

Imediatamente após o metano, no que tange à complexidade dos alcanos, encontra-se o etano, cuja fórmula molecular é C_2H_6 . Em condições normais de temperatura e pressão apresenta-se como um gás incolor e inodoro. Sintetizado em laboratório pela primeira vez em 1834 por Michael Faraday [83], é o segundo maior componente do gás natural, após o metano. Por originar-se naturalmente de processos de decomposição de matéria orgânica, as quantidades de etano presentes no gás natural podem variar conforme as jazidas. A principal utilização deste material se encontra na indústria petroquímica, como matéria prima para a

produção de etileno. Em menor escala o etano é utilizado como refrigerante em sistemas criogênicos e em microscopia eletrônica, impedindo que a cristalização da água danifique as estruturas a serem observadas [84]. A figura 26, abaixo, apresenta a fórmula estrutural e os modelos espaciais da molécula de etano.

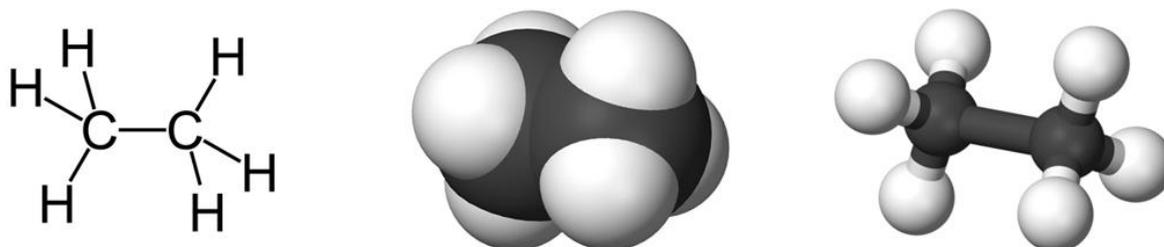


Figura 26: Fórmula estrutural e modelos espaciais da molécula de etano.

O etano é um gás inflamável, que pode formar uma mistura explosiva em contato com o ar atmosférico. Procedimentos de segurança especiais são necessários para o armazenamento de cilindros contendo etano líquido, pois em caso de vazamento, o gás, até atingir a temperatura ambiente, é mais pesado que o ar e pode se concentrar no chão ou em locais mais baixos. Caso encontre uma fonte de ignição, a trilha de gás pode funcionar como um rastilho, inflamando o cilindro.

Os efeitos de uma exposição aguda por inalação de etano em concentrações moderadas podem ser dores de cabeça, sonolência, vômitos, excitação, excesso de salivação e inconsciência [82]. Inalação de concentrações maiores provoca asfixia. O contato com a forma líquida do material pode causar congelamento e ulceração dos dedos. Exposições crônicas podem ainda causar dermatites. O etano não é um material listado como carcinogênico. A tabela 3, a seguir, apresenta suas propriedades físico-químicas.

Tabela 3: Especificações físico-químicas e ambientais do etano [82].

Etano	
Propriedades Físico-Químicas	
Estado Físico	Gás liquefeito
Cor	Incolor
Odor	Inodoro
Peso molecular	30,068
Fórmula	C ₂ H ₆
Densidade do Gás (ar = 1)	1,0469
Solubilidade em Água, Vol/Vol: a 37,8 °C (100 °F) e 1 atm:	0,000061
Percentagem de Matéria Volátil em Volume	100%
Coeficiente de Evaporação (Acetato de Butila = 1)	Alto
Massa Específica (H ₂ O=1) a 0/4°C (32/39°F) a 1 atm:	0,446
Ponto de Fulgor (Método ou Norma)	- 135°C TCC
Temperatura de Auto-Ignicão	515°C
Ponto de Ebulição a 1 atm	- 88,6°C
Ponto de Fusão a 1 atm	- 183,2°C
Limite de Inflamabilidade no Ar, % em Volume	Inferior: 3,0% Superior: 12,5%
Estabilidade e Reatividade	
Estabilidade	Estável
Incompatibilidade (Materiais a Evitar)	Agentes oxidantes, cloro, dióxido de cloro (este produto em contato com o etano explode espontaneamente)
Produtos Passíveis de Risco Após a Decomposição	Em altas temperaturas e baixas pressões, o etano decompõe-se formando hidrogênio. Decomposição térmica e aquecimento do etano na presença de oxigênio podem produzir CO e CO ₂
Risco de Polimerização	Não ocorrerá
Condições a Evitar	Nenhuma conhecida
Informações Ecológicas	
Não é esperado nenhum efeito ecológico. O etano não contém nenhum material químico das Classes I ou II (destruidores da camada de ozônio). O etano não é considerado como poluente marítimo pelo DOT.	
13 – Considerações sobre Tratamento e Disposição	
Método de disposição de resíduos	Não tente desfazer-se de resíduos ou quantidades não utilizadas. Devolva o cilindro ao seu fornecedor.

4.4.2 Dados Experimentais de SCT do Etano

As medidas de SCT do etano abrangeram a faixa de energia de 90 a 150 eV utilizando também a técnica apresentada no capítulo 3. Por terem sido realizadas subseqüentemente às do metano, o aparelho foi submetido a um novo processo de passivação, destinado a retirar qualquer resquício de metano presente nas câmaras de vácuo e espalhamento, bem como moléculas do gás aderidas aos elementos do canhão de elétrons. As linhas de gás foram cheias de etano e logo depois evacuadas com o auxílio da bomba mecânica. Tal processo foi repetido três vezes a fim de que o fluxo de etano na evacuação levasse com ele moléculas de metano residuais que poderiam interferir no processo de aquisição de dados. Como nas medidas anteriores, um cilindro contendo gás etano liquefeito com 99% de pureza foi acoplado às linhas de gás, com todas as conexões checadas em busca de vazamentos, garantindo, assim um valor aproximadamente constante de pressão no reservatório do gás.

Foi constatada, nas medidas de etano, a necessidade de realizar o procedimento de passivação e limpeza das linhas de gás periodicamente, em intervalos de aproximadamente cinco ou seis medidas, a fim de garantir valores coerentes. Tal necessidade não teve relação com a estabilidade do feixe emergente do canhão de elétrons, que se manteve estável e com boa intensidade em todo o processo de medida, assim como para o metano. Esse fato leva a crer que o sistema de bombeamento diferencial do canhão de elétrons operou de maneira satisfatória durante toda coleta de dados.

Os valores iniciais da pressão na câmara de vácuo no início das medidas permaneceram em torno de $1,0 \times 10^{-6}$ Torr e a pressão residual na câmara de espalhamento antes de cada sessão se manteve por volta de 40×10^{-6} Torr. As figuras 27 a 32, a seguir, apresentam algumas das retas tipicamente obtidas durante a aquisição dos dados.

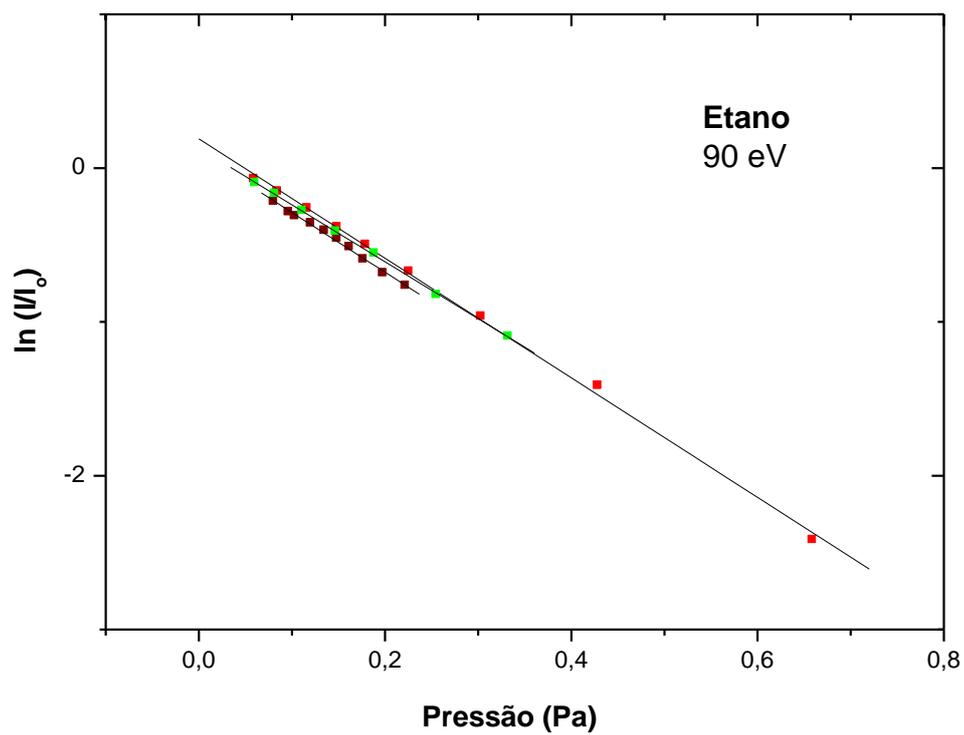


Figura 27: Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo etano no estado gasoso para a energia de 90 eV.

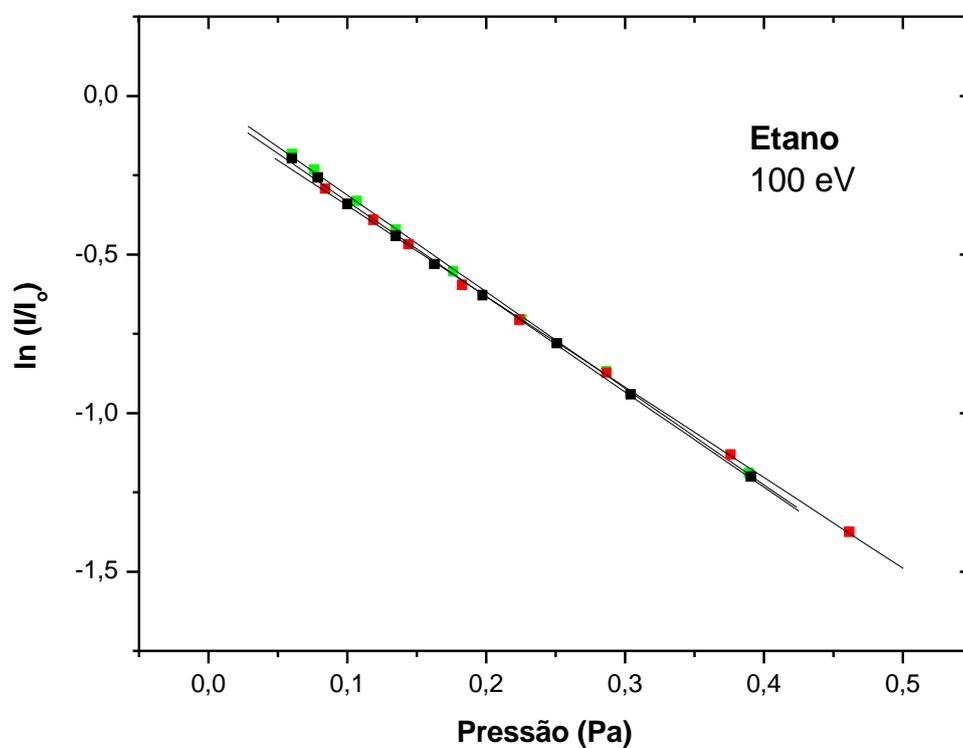


Figura 28: Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo etano no estado gasoso para a energia de 100 eV.

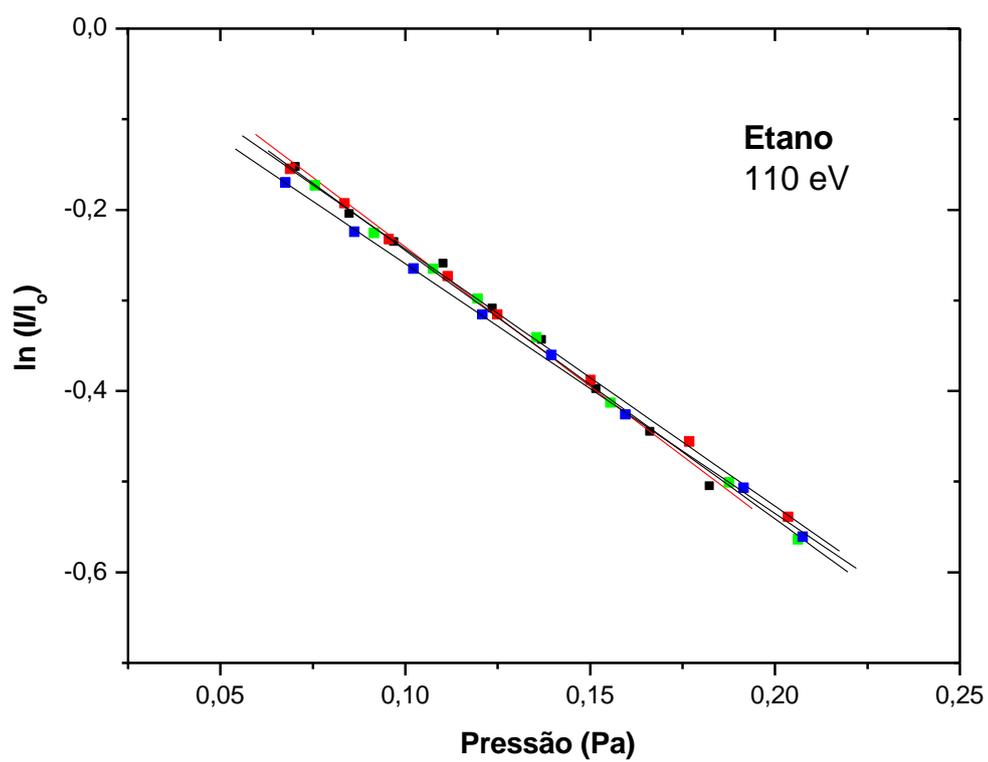


Figura 29: Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo etano no estado gasoso para a energia de 110 eV.

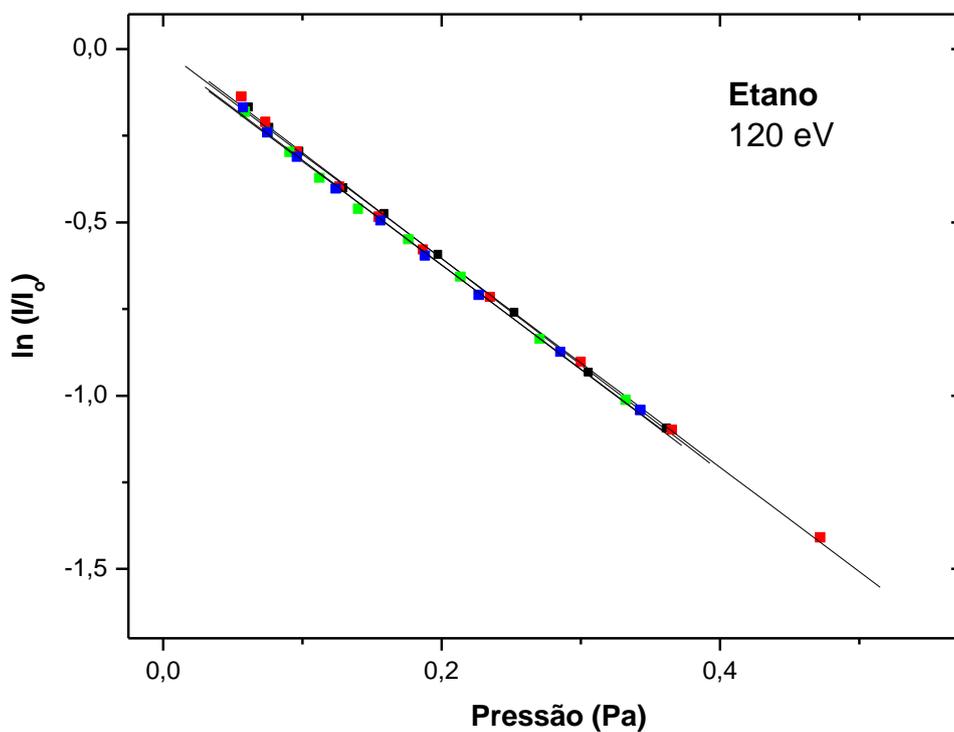


Figura 30: Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo etano no estado gasoso para a energia de 120 eV

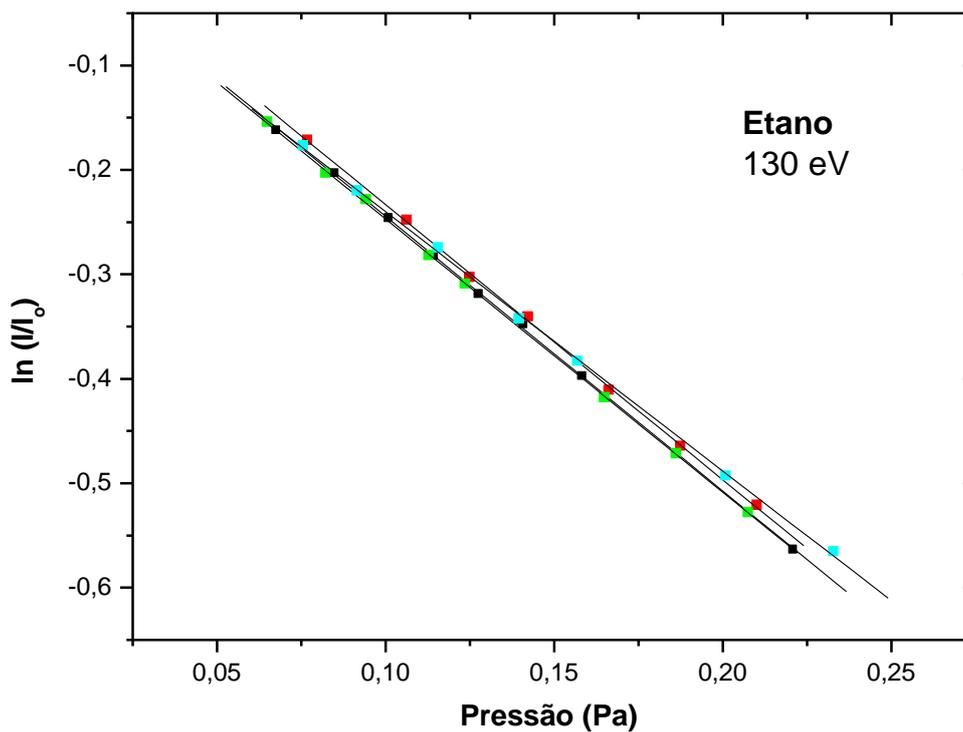


Figura 31: Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo etano no estado gasoso para a energia de 130 eV.

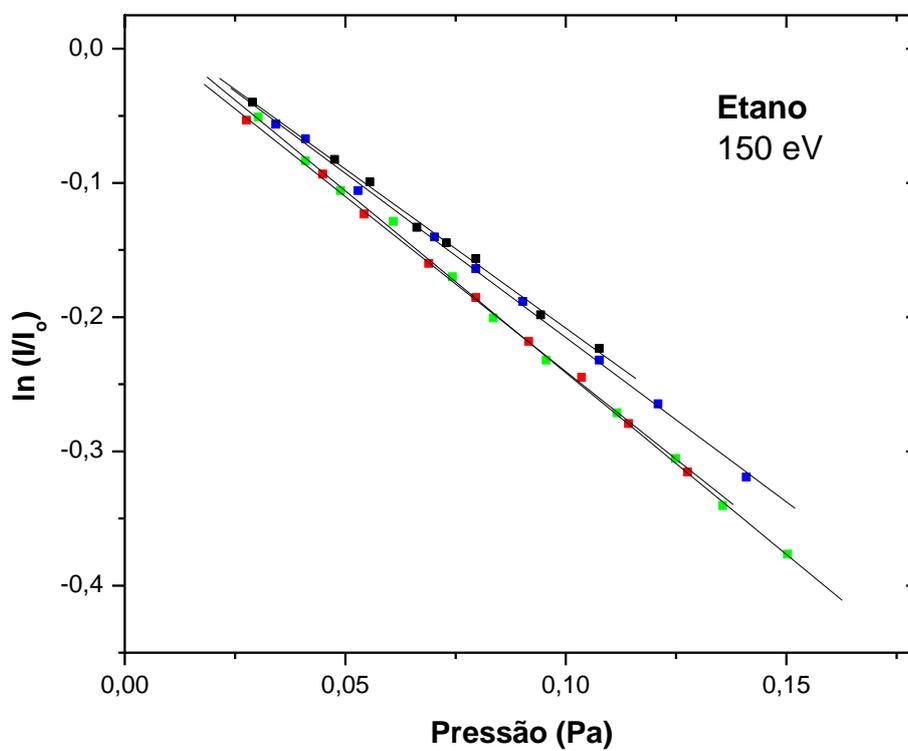


Figura 32: Variação de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ com P pelo etano no estado gasoso para a energia de 150 eV.

A tabela 4 e a figura 33, abaixo, apresentam os valores de SCT do etano, bem como a comparação com os resultados de Nishimura e Tawara [48] e Floeder e cols. [44], que utilizaram a técnica de transmissão linear, Sueoka e Mori [45] com a técnica RP-TOF e o cálculo teórico de Xiao-Ming e cols. [57], utilizando a RAM.

Tabela 4: Valores de SCT do impacto de elétrons em etano em unidades de 10^{-20} m^2 obtidos experimentalmente neste trabalho juntamente com cálculo de erros.

SCT etano (10^{-20} m^2)		
Energia (eV)	SCT (presente)	Erro (10%)
90	18,40	1,84
100	17,33	1,733
110	16,15	1,615
120	15,64	1,564
130	14,34	1,434
150	13,61	1,361

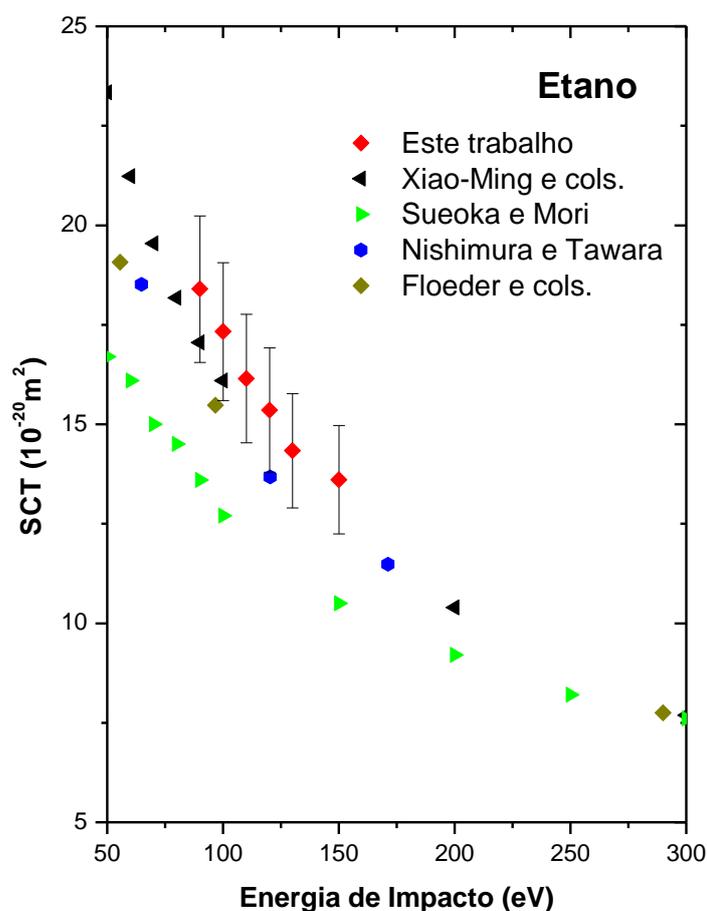


Figura 33: Gráfico da SCT de espalhamento de elétrons por etano na faixa de energia de 90 a 150 eV em comparação com dados de Nishimura e Tawara [48], Floeder e cols. [44], Sueoka e Mori [45] e o cálculo teórico de Xiao-Ming e cols. [57], utilizando a regra da aditividade modificada.

Verifica-se uma boa concordância qualitativa em relação a todos os dados comparados. Os resultados obtidos neste estudo estão 12% acima dos valores de Nishimura e Tawara [48] e Floeder e cols., 7,5% acima das predições teóricas de Xiao-Ming e cols. [57] e 35% superiores aos dados de Sueoka e Mori [45], embora isso se deva, assim como no caso do metano, ao processo de normalização de suas medidas. Como argumentado anteriormente, também atribui-se este aumento a interferências magnéticas externas e uma possível contaminação dos elementos ópticos eletrônicos do aparelho por moléculas de óleo provenientes da bomba difusora, embora verifica-se que, ao contrário do observado para o metano, não há uma súbita discrepância a partir do limite entre médias e baixas energias. No que tange à blindagem magnética, visto que as interferências são oriundas das mais variadas fontes e as medidas de SCT foram tomadas durante vários dias, parece razoável supor que a interferência possa variar com o passar dos dias e até mesmo em um mesmo dia, sendo menos intensa quando da aquisição de dados para o etano, embora ainda se questione a eficiência da blindagem magnética com três camadas de mu-metal.

4.5 Nova Técnica de Aquisição de Dados de SCT

A nova técnica proposta neste trabalho baseia-se em aferir indiretamente a parcela não atenuada do feixe de elétrons a partir da medida da corrente espalhada que atinge as paredes da célula de espalhamento. Da equação 3.1, podemos escrever

$$I = I_0 - I_{esp}. \quad (4.1)$$

Para se obter a corrente I , que equivale à corrente que atinge o Coletor de Faraday, é necessário medir I_{esp} , a parcela do feixe que sofreu interação com o gás estudado. Observa-se, no entanto, que, mesmo ao atravessar a célula vazia, existe uma corrente residual na célula de espalhamento, Esta corrente é uma consequência do perfil de emissão do feixe eletrônico e de seu diâmetro, que faz

com que uma parcela do feixe atinja as regiões anterior e posterior da célula, mesmo estando vazia, como evidenciado pela figura 34. Esta corrente residual, que não apresenta relação com o espalhamento não deve ser computada nos cálculos e, portanto,

$$I_{esp} = I_{ccg} - I_{csg}, \quad (4.2)$$

onde I_{ccg} corresponde à corrente lida na câmara durante o processo de medida, ou “corrente na câmara preenchida com gás”, e I_{csg} é a parcela residual discutida anteriormente, ou “corrente na câmara sem gás” e que deve ser retirada dos cálculos, por não corresponder a nenhum processo de espalhamento.

Para minimizar os efeitos de interferências magnéticas externas nos elementos do analisador cilíndrico 127° testou-se com êxito a não aplicação de potenciais no mesmo e pela medida da corrente I_0 , que corresponde à parcela do feixe de elétrons que atravessa a célula de espalhamento vazia, antes da injeção de gás, na casca cilíndrica externa do analisador, como demonstra a figura 34, a seguir.

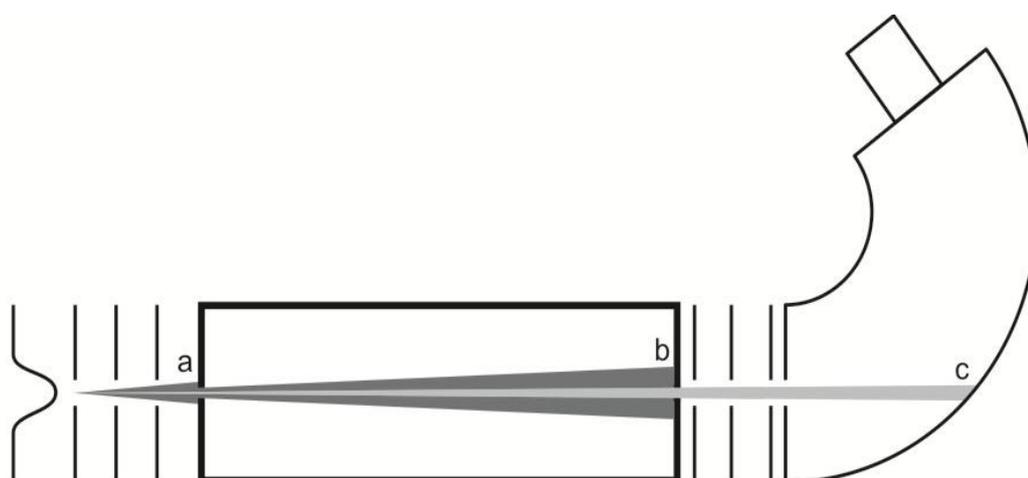


Figura 34: Diagrama esquemático do arranjo experimental com o feixe eletrônico atravessando a célula de espalhamento desprovida de gás. A porção transmitida c do feixe de elétrons corresponde à corrente I_0 . Devido ao diâmetro do feixe e seu padrão de emissão, suas parcelas a e b atingem as paredes anterior e posterior da célula, produzindo um sinal residual que não corresponde a espalhamentos.

Assim, o processo de aquisição de dados se inicia antes da injeção de gás, com a medida dos valores de I_0 e I_{csg} . Posteriormente, o processo ocorre de forma similar ao anterior, injetando gás até atingir um determinado valor de pressão, tomando os valores de P e I_{ccg} e repetindo este procedimento para toda uma faixa de pressões.

A partir da medida destes dois parâmetros iniciais, a Lei de Lambert-Beer pode ser apresentada, com o auxílio das equações 4.1 e 4.2, da forma

$$\ln \frac{I}{I_0} = \ln \frac{I_0 - I_{esp}}{I_0} = -\frac{PL}{kT} \sigma(E) \quad (4.3)$$

$$\ln \left[\frac{I_0 - (I_{ccg} - I_{csg})}{I_0} \right] = -\frac{PL}{kT} \sigma(E), \quad (4.4)$$

ou ainda,

$$\ln \left[1 - \frac{(I_{ccg} - I_{csg})}{I_0} \right] = -\frac{PL}{kT} \sigma(E). \quad (4.5)$$

As figuras 35 e 36, a seguir, apresentam algumas das retas obtidas através da utilização desta nova técnica.

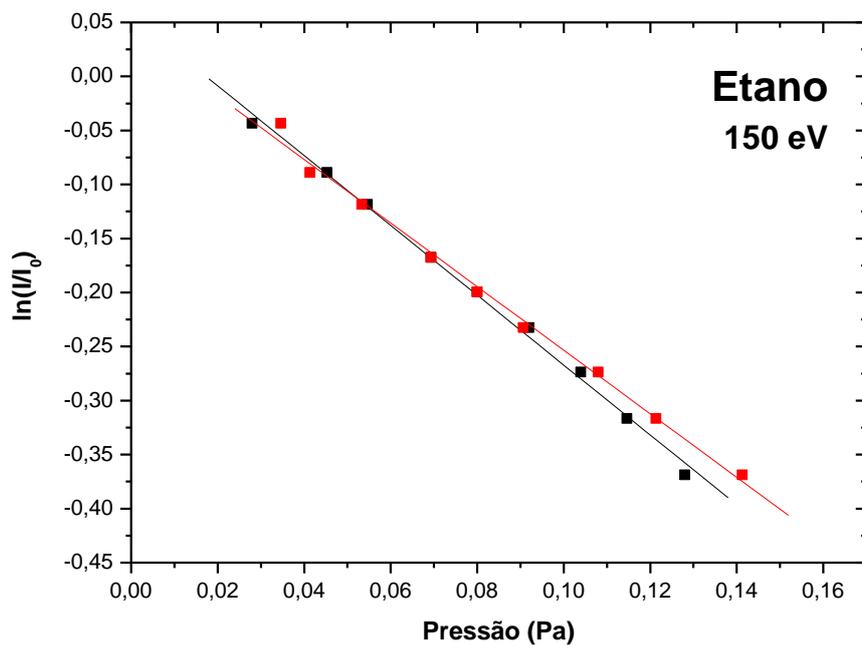


Figura 35: Retas obtidas através do emprego da nova técnica de aquisição de dados para o etano, com energia de impacto de 150 eV.

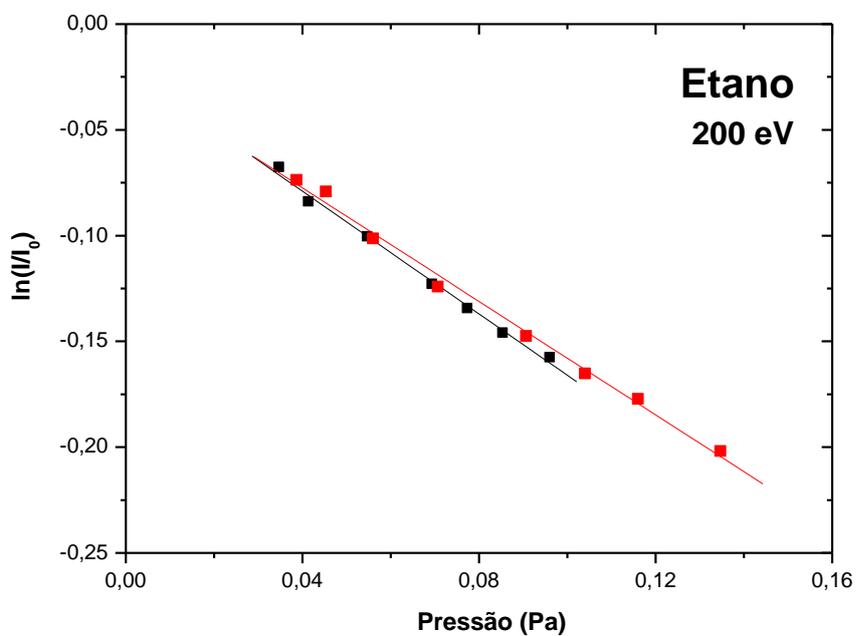


Figura 36: Retas obtidas através do emprego da nova técnica de aquisição de dados para o etano, com energia de impacto de 200 eV.

A técnica proposta neste trabalho foi testada com etano para os valores de energias de 150 e 200 eV e os resultados de SCT obtidos foram, respectivamente, $12,56 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ e $11,58 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, estimados como aproximadamente 3% maiores que os obtidos por Nishimura e Tawara [48] e 13% acima das previsões teóricas de Xiao-Ming e cols. [57]. Esta primeira aproximação indica que a técnica é efetiva para medidas de SCT do impacto de elétrons. Uma análise qualitativa sugere que a eliminação de componentes óptico-eletrônicos através do uso desta técnica é eficaz para a redução de efeitos de interferências de campos magnéticos espúrios. Apesar dos bons resultados iniciais, novos estudos envolvendo outras moléculas e abrangendo faixas energéticas mais amplas ainda são necessários para a completa validação deste procedimento.

4.6 Comparação Entre os Dados Experimentais Obtidos e Previsões Teóricas

Nas figuras 37 e 38, a seguir, são apresentadas as comparações entre os valores obtidos experimentalmente neste trabalho, com os calculados através da fórmula semi-empírica de García e Manero [50] utilizando a equação 2.125 e tomando $Z = 10$ para o metano e $Z = 18$ para o etano. Os valores utilizados da polarizabilidade estática α para o metano e o etano foram $17,5 a_0^3$ e $30,2 a_0^3$, respectivamente, que foram obtidos experimentalmente por Nakagawa [85].

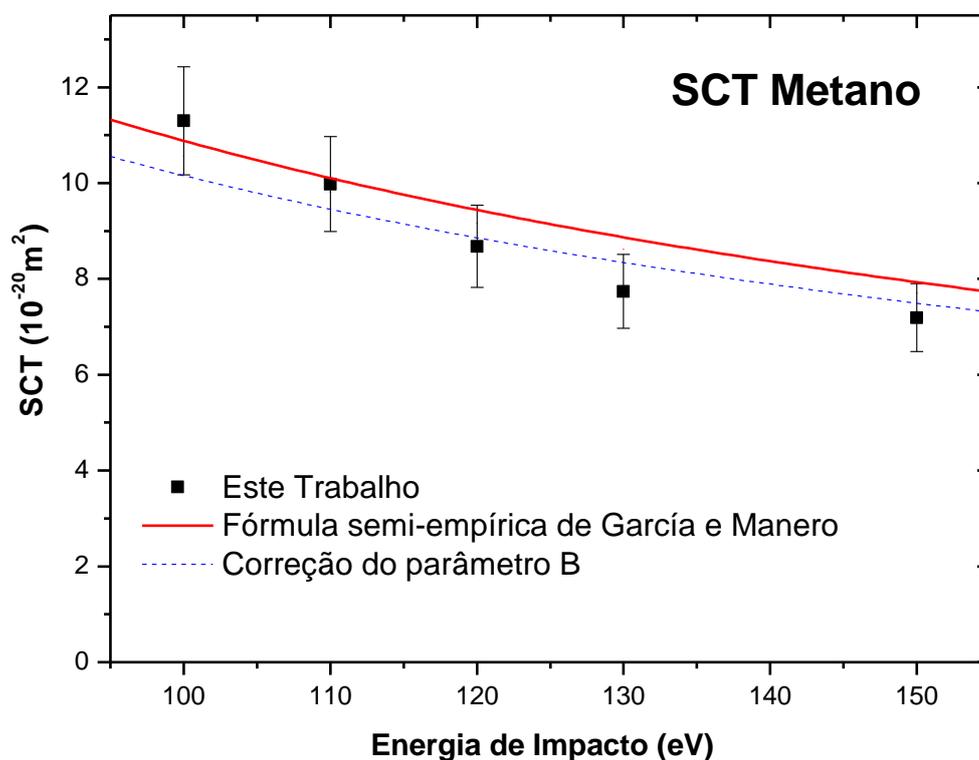


Figura 37: Comparação entre os valores de SCT do impacto de elétrons para o metano obtidos experimentalmente neste trabalho com os calculados através da fórmula semi-empírica de García e Manero [50]. A linha tracejada representa o ajuste do parâmetro B realizado com base nos resultados obtidos.

A regra da aditividade superestima os valores da SCT a baixas energias. Para energias maiores que 110 eV verifica-se que a fórmula semi-empírica de García e Manero [50] apresenta valores maiores que os medidos, ultrapassando, até, uma das barras de erro. Entre 120 e 110 eV ocorre uma inversão, e os dados experimentais passam a ser maiores. Esta é mais uma evidência da contaminação da célula de espalhamento e interferências magnéticas externas. A utilização, nesta faixa energética, do procedimento experimental descrito anteriormente, será útil para a compreensão dos efeitos de contaminações e interferências neste tipo de experimento.

Utilizando as equações 2.124 e 2.125, foi estudado o comportamento de nossas medidas com relação ao expoente B . Verificou-se, com base nos resultados, que a melhor curva seria aquela com o valor médio de $B = -0,76$, com um desvio

padrão de 0,033, que sugere um comportamento de nossos dados similar ao descrito por García e Manero [50] mesmo em regiões energéticas inferiores àquelas onde os autores definiram como sendo válida sua aproximação. Embora as medidas tenham sido tomadas para apenas cinco valores de energia, observa-se, pelo baixo desvio padrão encontrado, que há coerência entre os processos de aquisição de dados.

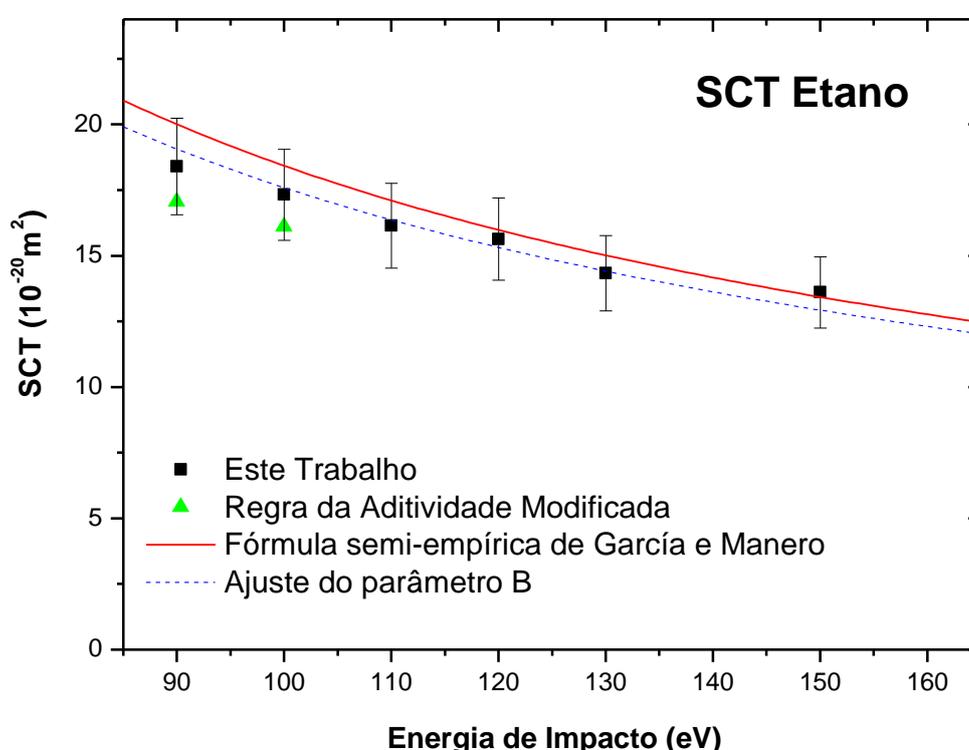


Figura 38: Comparação entre os valores de SCT do impacto de elétrons para o etano obtidos experimentalmente neste trabalho com os calculados através da fórmula semi-empírica de García e Manero [50] e a Regra da Aditividade Modificada [57]. A linha tracejada representa o ajuste do parâmetro B realizado com base nos resultados obtidos.

O gráfico da figura 38 apresenta o comportamento quantitativo esperado, visto que a fórmula semi-empírica de García e Manero [50] mostrou uma tendência em divergir dos resultados experimentais para energias mais baixas. Os dados calculados por Xiao-Ming e cols. [57] não abrangem a faixa energética estudada e, embora tenham sido apresentados nos gráficos e estejam dentro das barras de erro, não são suficientes para uma análise comparativa em relação aos resultados obtidos

neste trabalho. Diante do exposto, a nova técnica apresentada neste trabalho será de utilidade para uma análise qualitativa dos valores de SCT nesta faixa, bem como para comparações com a nova técnica teórica. Com base nos resultados obtidos efetuou-se o ajuste do parâmetro B a partir das equações 2.124 e 2.125, com valor médio encontrado também de $B = -0,76$ e desvio padrão de 0,016, que demonstrou, mais uma vez, um comportamento próximo ao descrito pelas fórmulas de García e Manero [50] e uma coerência entre os dados obtidos em diferentes seções de medidas.

Capítulo 5

CONCLUSÃO

O estudo de SCT do espalhamento de partículas por átomos e moléculas tem sido objeto de interesse científico por várias décadas, já que a determinação dessa grandeza é muito útil em diversos setores da ciência pura e aplicada. Para tanto, vários grupos teóricos buscam o aperfeiçoamento dos métodos de cálculo de SCT através de relações entre as propriedades moleculares e a SC. Paralelamente, grupos experimentais realizam, por intermédio de técnicas diversas, medidas de valores de SCT do impacto de partículas – sobretudo elétrons – e moléculas, que são utilizados para a compreensão e o modelamento de vários processos abrangendo áreas como a física, química, biologia e medicina. A comparação entre as previsões teóricas e os resultados experimentais é útil também para o desenvolvimento de fórmulas semi-empíricas, que auxiliam na estimativa dos valores de SCT para moléculas muitas vezes difíceis de serem estudadas experimental e teoricamente.

Diante do exposto, este trabalho objetivou produzir dados adicionais de SCT do impacto de elétrons com metano e etano abrangendo a faixa de energias de 90 a 150 eV bem como propor uma nova técnica de obtenção destes dados. O primeiro alvo estudado foi o metano, entre 100 e 150 eV, cujos dados foram comparados com os da literatura, encontrando razoável concordância para os valores acima de 120 eV. As discrepâncias verificadas para valores inferiores devem-se a possíveis contaminações na célula de espalhamento e interferências magnéticas externas. A grande diferença entre os dados obtidos neste trabalho e os de Sueoka foram atribuídas ao fato de suas medidas não serem absolutas, visto que o processo de normalização por ele utilizado pode resultar em uma redução dos valores de SCT.

Os resultados obtidos para o etano entre 90 e 150 eV foram comparados com os da literatura. Encontrou-se boa concordância qualitativa em relação aos dados comparados, e não foi observada discrepância para os valores de energia mais baixos, como nas medidas do metano, o que corrobora as argumentações

sobre contaminações e interferências magnéticas. Novamente, os resultados de Sueoka apresentam-se bastante discrepantes ao deste trabalho, e reitera-se o argumento de que isso resulta da normalização das medidas por ele realizada.

As comparações entre os valores de metano e etano com a fórmula semi-empírica de García e Manero evidenciaram as interferências nas medidas para o metano e foram qualitativamente satisfatórias para o etano. Conclusões a respeito da comparação entre os dados deste trabalho e os obtidos com a Regra da Aditividade Modificada de Xiao-Ming não puderam ser realizadas, devido à diferença nas faixas energéticas dos dois trabalhos. Tendo em vista que a RAM é uma técnica recente, tal comparação poderá ser realizada à medida que novos trabalhos forem publicados.

A proposta de uma nova metodologia para aquisição de dados de SCT do impacto de elétrons se mostrou bastante promissora, visto que apresentou a melhor concordância com a literatura teórica e experimental. Com a vantagem de eliminar componentes óptico-eletrônicos do processo de aquisição de dados, esta técnica demonstra ser uma abordagem efetiva contra o problema de interferências magnéticas externas, que influenciam na trajetória dos elétrons não-espalhados. Embora os resultados sejam satisfatórios, há ainda a necessidade de mais estudos envolvendo um número maior de moléculas e a varredura de faixas energéticas mais abrangentes, para a validação deste novo procedimento. Estudos teóricos adicionais utilizando a Regra da Aditividade Modificada de Xiao-Ming também são necessários a fim de averiguar seu comportamento dentro da faixa de energia abrangida por este trabalho. Novas investigações experimentais utilizando a nova técnica de aquisição de dados apresentada neste estudo, abrangendo, inclusive, outras faixas energéticas são fundamentais para a consolidação da mesma.

6. REFERÊNCIAS

- [1] L. G. Christophorou, and S. R. Hunter, "Electron-Molecule Interactions and Their Applications", Academic Press, New York (1984).
- [2] L. G. Christophorou, A. Zaras, *Int. J. Mass. Spectrom.* **277**, 26 (2008).
- [3] N. Tiwaria, Y. Kumar, and S. Tomar, *J. At. Mol. Sci.* **1**, 301 (2010).
- [4] C. Ramsauer, *Ann. Phys.* **369**, 513 (1921).
- [5] N. J. Mason, J. M. Gingell, N. C. Jones, and L. Kaminski, *Phil. Trans. R. Soc. Lond A* **357**, 1175 (1999).
- [6] S. A. Karamian, and J. J. Carroll, *Laser Physics* **11**, 23 (2001).
- [7] R. K. Janev, and D. Reiter, *Cheminform* **34**, 25 (2003).
- [8] T. J. Millar, In: K. A. Berrington, and K. L. Bell, "Atomic and Molecular Data and Their Applications", American Institute of Physics, New York (2000).
- [9] T. Shimazaki. In: T. Watanabe, I. Shimamura, M. Shimizu, and Y. Itikawa, "Molecular Processes in Space", Plenum, New York (1990).
- [10] E. Bringuier, and K. Bhattacharyyal, *Sci. Technol.* **10**, 8 (1995).
- [11] I. G. Lang, and S. T. Pavlov, *Adv. Condens. Matt. Phys.* **2009**, 7 (2009).
- [12] T. S. Stein, and W. E. Kaupilla, *Adv. At. Mol. Phys.* **18**, 53 (1982).
- [13] M. J. Brunger, and S. J. Buckman, *Phys. Rep.* **357**, 215 (2002).
- [14] G. G. Lister, J. E. Lawler, W. P. Lapatovich, and V. A. Godyak, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 541 (2004).
- [15] G. Hanel, B. Gstir, S. Denifl, G. Denifl, D. Muigg, T. Fiegele, M. Rümmele, W. Sailer, A. Pelc, N. Mason, E. Illenberger, S. Matejcek, F. Hagelberg, K. Becker, A. Stamatovic, M. Probst, P. Scheier, and T. D. Märk, *Phys. Atom. Mol.* **1**, 149 (2005).
- [16] D. A. Alman, D. N. Ruzic, and J. N. Brooks, *Phys. Plasmas* **7**, 1421 (2000).
- [17] K. H. Becker, C. W. Mccurdy, and T. M. Orlando, *Anais do Work Shop on Electron driven processes: scientific Challenges and Technological opportunities*, Stevens Institute of Technology (2000).
- [18] T. D. Harris, D. H. Lee, M. Q. Blumberg, and C. R. Arumainayagam, "Radiation Chemistry Studies Using Surface Science Techniques", *Research Needs and Opportunities in Radiation Chemistry Workshop*, Chesterton, Indiana (1998).

- [19] ICRU. Microdosimetry (Report 36). International Commission on Radiation Units & Measurements. Bethesda, MD (1983).
- [20] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, *Science* **287**, 1658 (2000).
- [21] D. Emfietzoglou, G. Papamichael, K. Kostarelos, and M. Moscovitch, *Phys. Med. Biol.* **45**, 3171 (2000).
- [22] B. Sulik, K. Tőkési, N. Stolterfoht, T. Ricsóka, Gy. Víkor, S. Nagy, Z. Berényi, R. Hellhammer, Z. Pesic, and D. Berényi. *Rad. Phys. Chem.* **76**, 483 (2007).
- [23] N. Mason, and Y. Itikawa, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 22, (2005).
- [24] M. A. Khakoo, H. Silva, J. Muse, M. C. A. Lopes, C. Winstead, and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **78**, 052710 (2008).
- [25] F. W. Taylor, *Rep. Prog. Phys.* **65**, 1 (2002).
- [26] M. A. Khakoo, J. Blumer, K. Keane, C. Campbell, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, R. F. da Costa, L. G. Ferreira, M. A. P. Lima, and M. H. F. Bettega, *Phys. Rev. A* **77**, 042705 (2008).
- [27] Y. Itikawa, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31**, 3 (2002).
- [28] A. Zecca, G. Karwaszt, R. S. Brusa, and C. Szmytkowski, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 2747 (1991).
- [29] R. G. Newton, "Scattering Theory of Waves and Particles", Springer-Verlag, New York (1982).
- [30] R. B. Brode, *Phys. Rev.* **25**, 636 (1925).
- [31] E. Brüche, *Ann. Phys.* **388**, 1065 (1927).
- [32] E. Brüche, *Ann. Phys.* **393**, 93 (1929).
- [33] E. Brüche, *Ann. Phys.* **396**, 387 (1930).
- [34] C. Ramsauer, and R. Kollath, *Ann. Phys.* **396**, 91 (1930).
- [35] B. Adamczyk, A. J. H. Boerboom, B. L. Schram, and J. Kistemaker, *J. Chem. Phys.* **44**, 4640 (1966).
- [36] M. Fink, K. Jost, and D. Herrmann, *J. Chem. Phys.* **63**, 1985 (1975).
- [37] H. F. Winters, *J. Chem. Phys.* **63**, 3462 (1975).
- [38] H. F. Winters, *J. Chem. Phys.* **36**, 353 (1979).

- [39] J. B. Hasted, S. Kadifachi, and T. Solovyev, "XI Int. conf. on The Physics of electronic and Atomic and collisions", North Holland/Elsevier, Kyoto 334 (1979).
- [40] E. Barbarito, M. Basta, M. Calicchio, and G. Tessari, *J. Chem. Phys.* **71**, 54 (1979).
- [41] H. Tanaka, T. Okada, L. Boesten, T. Suzuki, T. Yamamoto, and M. Kubo, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **15**, 3305 (1982).
- [42] L. Vuškovic, and S. Trajmar, *J. Chem. Phys.* **78**, 4947 (1983).
- [43] H. Chatman, D. Hills, R. Robertson, and A. Gallagher, *J. Chem. Phys.* **81**, 1770 (1984).
- [44] K. Floeder, D. Fromme, W. Raith, A. Schwab, and G. Sinapius, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **18**, 3347 (1985).
- [45] O. Sueoka, and S. Mori, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **19**, 4035 (1986).
- [46] M. S. Dababneh, Y-F. Hsieh, W. E. Kauppila, C. K. Kwan, S. J. Smith, T. S. Stein, and M. N. Uddin, *Phys. Rev. A* **38**, 1207 (1988).
- [47] H. Nishimura, and T. A. Sakae, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 1372 (1990).
- [48] H. Nishimura, and H. Tawara, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, L363 (1991).
- [49] I. Kanik, S. Trajmar, and J. C. Nickel, *Chem. Phys. Lett.* **193**, 281 (1992).
- [50] G. García, and F. Manero, *Chem. Phys. Lett.* **280**, 419 (1997).
- [51] G. García, and F. Manero, *Phys. Rev. A* **57**, 1069 (1998).
- [52] W. M. Ariyasinghe, and D. Powers, *Phys. Rev. A* **66**, 052716 (2002).
- [53] F. A. Gianturco, and D. G. Thompson, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **9**, L383 (1976).
- [54] A. Jain, and D. G. Thompson, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **15**, L631 (1982).
- [55] A. Jain, *J. Chem. Phys.* **78**, 6579 (1983).
- [56] A. Jain, *J. Chem. Phys.* **81**, 724 (1984).
- [57] T. Xiao-Ming, L. Zi-Jiang, and T. Xiao-Hong, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **268**, 1535 (2010).
- [58] B. H. Bransden, and C. J. Joachain, "Physics of Atoms and Molecules", 2. ed., Prentice Hall, London (2003).
- [59] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, "Quantum Mechanics", 2, 2. ed., John Wiley & Sons, Paris (1977).

- [60] M. Inokuti, *Rev. Mod. Phys.* **43**, 297 (1971).
- [61] A. C. F. Santos, *Revista Physicae* **3**, 1 (2002).
- [62] M. Inokuti, and M. R. C. McDowell, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **7**, 2382 (1974).
- [63] O. Goscinski, and P. Linder, *Chem. Phys.* **52**, 2539 (1970).
- [64] V. Sahni, and J. B. Krieger, *Phys. Rev. A* **6**, 928 (1972).
- [65] H. Bethe, *Ann. Physik*, **397**, 325 (1930).
- [66] H. Bethe, and R. W. Jackiw, "Intermediate Quantum Mechanics", 2. ed., Benjamin, New York (1968).
- [67] H. Bethe, "Handbuch der Physik", Springer, Berlin (1933).
- [68] U. Fano, *Ann. Rev. Nucl. Sci.* **13**, 1 (1963).
- [69] U. Fano, and J. W. Cooper, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 441 (1968).
- [70] M. Inokuti, R. P. Saxon, and J. L. Dehmer, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **7**, 109 (1975).
- [71] G. García, M. Roteta, F. Manero, F. Blanco, and A. Williard, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **32**, 1783 (1999).
- [72] K. N. Joshipura, and M. Vinodkumar, *Pramana* **47**, 57 (1996).
- [73] D. G. M. Silva, T. Tejo, J. Muse, D. Romero, M. A. Khakoo, and M. C. A. Lopes, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43**, 015201 (2010).
- [74] B. Bederson, and L. J. Kieffer, *Rev. Mod. Phys.* **43**, 601 (1971).
- [75] J. R. Pierce, "Theory and Design of Electron Beams", 2. ed., Van Nostrand, New York (1954).
- [76] J. H. Moore, C. C. Davis, and M. A. Coplan, "Building Scientific Apparatus", 4. ed., Cambridge University Press, New York (2009).
- [77] S. L. Xing, Q. C. Shi, X. J. Chen, K. Z. Xu, B. X. Yang, S. L. Wu, and R. F. Feng, *Phys. Rev. A* **51**, 414 (1995).
- [78] K. F. Poulter, M. J. Rodgers, P. J. Nash, T. J. Thompson, and M. P. Perkin, *Vacuum* **33**, 311 (1983).
- [79] G. C. Baldwin, and M. R. Gaertner, *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 215 (1973).

[80] T. L. Miller, M. J. Wolin, E. C. de Macario, and A. J. Macario, *Appl. Environ. Microbiol.* **43**, 227 (1982).

[81] T. Duren, L. Sarkisov, O. M. Yaghi, and R. Q. Snurr, *Langmuir* **20**, 2683 (2004).

[82] White Martins, "Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos nº P-4618-D, White Martins Gases Industriais S.A.", (2006). Disponível em: <http://www.whitemartins.com.br/site/fispq/index.jsp?dir=gases>.

[83] M. Faraday, *Phil. Trans.* **124**, 77 (1834).

[84] E. Neuhaus, H. Horstmann, W. Almers, M. Maniak, and T. Soldati, *J. Struct. Biol.* **121**, 326 (1998).

[85] S. Nakagawa, *Chem. Phys. Lett.* **278**, 272 (1997).