

Universidade Federal de Juiz de Fora

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Física

**IMPLANTAÇÃO DE UM ESPECTRÔMETRO DE
ESTADOS METAESTÁVEIS DE ALVOS GASOSOS**

RITA DE CÁSSIA POLITO VITA ALESSIO

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

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Maria Cristina Andreolli Lopes

Juiz de Fora - MG

Junho – 2009

IMPLANTAÇÃO DE UM ESPECTRÔMETRO DE ESTADOS METAESTÁVEIS DE ALVOS GASOSOS

RITA DE CÁSSIA POLITO VITA ALESSIO

BANCA EXAMINADORA

Prof^a: Dr^a Maria Cristina Andreolli Lopes (Orientadora)

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof: Dr. Roberto Rosas Pinho

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof: Dr. Márcio Henrique Franco Bettega

Universidade Federal do Paraná

Agradecimentos

À minha orientadora *Maria Cristina Andreolli Lopes*, por acreditar em meu potencial, pela ajuda e dedicação.

Aos *professores do Departamento de Física* da UFJF pelos bons conselhos, instruções e esclarecimentos.

Ao professor *Wilson Oliveira* por todo ensinamento e incentivo.

Aos *colegas do laboratório* pela amizade e colaboração.

Aos colegas *Marcelo e Daniel* por ajudar nos problemas computacionais.

Aos *colegas do mestrado* pelo coleguismo.

Ao professor *Fernando Sato* por ajudar a solucionar problemas computacionais.

Ao secretário da pós-graduação *Domingos* que sempre esteve pronto a ajudar.

Ao *Pedro Paulo* pela disposição e ajuda nos problemas com a eletrônica do espectrômetro.

Ao *Francisco*, funcionário da oficina mecânica do ICE, pelos serviços prestados para a construção do aparelho de medidas.

A *minha mãe, a minha avó e minha tia Iná*, que sempre me apoiaram nos momentos difíceis, me encorajando e aconselhando-me, quando eu mais precisava.

À Universidade Federal de Juiz de Fora e ao *Departamento de Física*.

Aos órgãos financiadores do projeto, *CNPq, FAPEMIG, CAPES, FINEP e UFJF*.

”A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original”

(Albert Einstein)

Índice

Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tabelas.....	ix
Resumo.....	x
Abstract.....	xi
Capítulo 1	
Introdução.....	1
Capítulo 2	
2.1 Aproximação Born-Oppenheimer.....	6
2.2 Orbitais Atômicos.....	12
2.3 Orbitais Moleculares.....	16
2.4 Acoplamento Russell-Saunders.....	24
2.5 Ressonâncias por impacto de elétrons sobre átomos.....	27
2.6 Ressonâncias por impacto de elétrons sobre moléculas.....	29
2.7 Termos Atômicos.....	31
2.8 Termos eletrônicos de moléculas diatômicas.....	35

Capítulo 3

Arranjo Experimental.....	41
3.1 Canhão de Elétrons Monocromatizado.....	44
3.2 Seletor de Energias Cilíndrico Dispersivo 127 °.....	47
3.3 Eficiência do Canhão.....	51
3.4 Detector de Íons Metaestáveis.....	54
3.5 Sistema de vácuo.....	56
3.6 Conexões de gás.....	57
3.7 Aquisição de Dado.....	59

Capítulo 4

4.1 Argônio.....	61
4.2 Hélio.....	67
4.3 Nitrogênio.....	70

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas.....	75
Referências.....	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Processo de colisão de um elétron com energia incidente E_0 com um alvo AB , representando uma molécula ou átomo, onde e_e^- são os elétrons espalhados, e^- são os elétrons emitidos e $(E_0 - \Delta E_n ; n = 1, 2, 3, 4)$ são as energias residuais dos elétrons espalhados.	6
Figura 2.2: Curvas da energia potencial de uma molécula diatômica. A curva azul representa um estado ligado e a curva verde representa um estado não ligado.....	11
Figura 2.3: a) representa a densidade eletrônica, b) superfície que delimita o orbital...13	
Figura 2.4: Superfícies de contorno dos orbitais s, p e d.....	16
Figura 2.5: Formação de dois orbitais moleculares a partir de dois orbitais atômicos idênticos.....	20
Figura 2.6: Formação de orbitais moleculares, a partir de orbitais atômicos.....	22
Figura 2.7: Formação de orbitais ligantes σ e anti-ligantes σ^* da molécula de H_2	23
Figura 2.8: Formação de orbitais ligantes $\pi 2p_y$ e anti-ligantes $\pi^* 2p$	23
Figura 2.9: Formação de orbitais ligantes $\sigma 2p_z$ e anti-ligantes $\sigma^* 2p_z$	24
Figura 3.1: Vista panorâmica do Espectrômetro de Impacto de Elétrons construído neste trabalho, para obtenção de funções de excitação de estados metaestáveis.....	41
Figura 3.2: Esquema do Espectrômetro de Impacto de Elétrons. 1- canhão e monocromador de elétrons, 2-Detector de íons metaestáveis, 3-coletor de Faraday, 4-gaiola envolvendo a região do alvo, 5-agulha hipodérmica que produz o jato gasoso.....	42
Figura 3.3: Vista dos elementos dentro da câmara de vácuo.....	43

Figura 3.4: Diagrama esquemático dos principais elementos que compõe o canhão de elétrons monocromatizado.....	45
Figura 3.5: Vista lateral do canhão de elétrons construído no LEAM.....	46
Figura 3.6: Diagrama esquemático do seletor de energia dispersivo de 127° no plano de dispersão xy.....	47
Figura 3.7: Simulação computacional do seletor de energia feita no software SIMION 6.0 para um ajuste de potenciais nos cilindros, para energia de passagem igual a 2eV.(a) Energia cinética igual a 2 eV, variação angular de 5° a 10° ; (b) Energia cinética 3 eV, variação angular de 5° a 10°	50
Figura 3.8: Curva da eficiência do canhão de elétrons não monocromatizado.....	52
Figura 3.9: Diagrama esquemático do detector metaestável, 1-grade com uma voltagem negativa, 2-grade com voltagem positiva.....	55
Figura 3.10: Circuito eletrônico do detector <i>Channeltron</i>	55
Figura 3.11: Esquema do arranjo experimental e sistema de bombeamento: 1- bomba mecânica, 2- bomba da linha de gás 3- bomba turbo molecular, 4-válvula <i>Bayard Alpert</i> , 5- termopar da câmara, 6- agulha injetora de gás, 7-amostra de gás Argônio, 8- amostra do gás em estudo.....	56
Figura 3.12: Diagrama esquemático da linha de gás.....	58
Figura 3.13: Vista da linha de gás.....	58
Figura 3.14: Diagrama esquemático do sistema de aquisição de dados.....	60
Figura 4.1: Função de excitação metaestável para o átomo de Argônio, sobre a faixa de energia de 11,2-14 eV.....	65
Figura 4.2: Função de excitação metaestável para o átomo de Hélio, sobre a faixa de energia incidente de 19-22 eV.....	69
Figura 4.3: Função de excitação metaestável para o Nitrogênio sobre a faixa de energia incidente 7,5-16,5 eV.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Esquema de ressonâncias em moléculas.....	31
Tabela 2.2: Relação entre o número quântico principal L e a letra que o representa em um termo atômico.....	32
Tabela 2.3: Números quânticos para dois elétrons p equivalentes.....	34
Tabela 2.4: Relação entre o número quântico principal Λ e o símbolo que o representa em um termo molecular.....	36
Tabela 3.1: Eficiência do canhão mostrando a dependência dos valores das intensidades do feixe em função das energias de impacto.....	53
Tabela 4.1: Energias medidas em (eV) do presente trabalho em comparação com as energias obtidas por <i>Brunt et al.</i>	66
Tabela 4.2: Energias medidas em (eV) do presente trabalho em comparação com as energias obtidas por <i>Martin e Brunt et al.</i>	70
Tabela 4.3: Energias medidas em (eV) do presente trabalho em comparação com as energias obtidas por <i>Brunt, Sanche et al.</i>	74

RESUMO

O estudo de ressonâncias, através de estados metaestáveis pelo impacto de elétrons, permite observar estruturas bem definidas nos espectros, gerando informações diretas sobre as energias de formação das ressonâncias, bem como suas formas e larguras. A investigação destas ressonâncias é muito importante em vários ramos da ciência, possuindo inúmeras aplicações biológicas e tecnológicas. Um espectrômetro por impacto de elétrons foi construído e implantado no Laboratório de Física Atômica e Molecular, permitindo a obtenção das funções de excitação do Argônio, do Hélio e da molécula de Nitrogênio, sendo esta técnica inédita no Brasil. Neste espectrômetro aplica-se a técnica dos feixes cruzados, que consiste basicamente de um canhão de elétrons monocromatizado, um feixe de gás efusivo, uma gaiola de *Faraday* para a blindagem da região de colisão, um detector de íons metaestáveis, devidamente posicionado, e um coletor de *Faraday*. O canhão de elétrons monocromatizado apresenta uma alta eficiência, cobrindo continuamente uma faixa de energia de 7 a 200 eV, com uma resolução em torno de 50 meV. Para a aquisição dos espectros, a energia do canhão foi varrida a partir do limiar de excitação metaestável até uma energia menor que o primeiro potencial de ionização do alvo estudado.

Palavras Chave: Ressonâncias, estados metaestáveis, impacto de elétrons.

ABSTRACT

The study of resonances through metastable states of atoms and molecules by electron impact shows spectra with well-defined structures, providing direct information on the energies of resonances formation, as well as its shapes and widths. The investigation of these resonances is important in several branches of science, such as many technological and biological applications. In this work we have assembled at Laboratory of Atomic and Molecular Physics an electron impact spectrometer which allowed us to collect metastables excitations functions of Argon, Helium and the Nitrogen molecules. As far we know, that was the first time that this technique was performed in Brazil. That spectrometer applies the cross beam technique, and consists of a monochromatized electron gun, an effusive gas beam, a cage to shield the collision region, a metastable detector properly positioned and a Faraday cup. The monochromatized electron gun built has a high efficiency, covering continuously the energy range from 7 to 200 eV, with a resolution of about 50 meV. The three spectras recorded in this work cover the energy range from the excitation metastable threshold up to energy lower than the first ionization potential of the targets studied.

Keywords: Resonances, metastable states, electron impact

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O estudo das funções de excitação de estados metaestáveis em alvos gasosos, através do impacto de elétrons, tem se revelado uma ferramenta importante para investigar a formação de estados temporariamente negativos de átomos e moléculas, também denominados ressonâncias. Neste tipo experimento, pode-se obter informações diretas sobre as energias de formação das ressonâncias, bem como sua forma e largura. A investigação destas ressonâncias é muito importante em vários ramos da ciência, possuindo inúmeras aplicações biológicas e tecnológicas. Por exemplo, um dos grandes interesses da medicina na atualidade, é investigar as conseqüências da exposição do corpo humano às radiações. Verificou-se que o resultado do impacto inicial da radiação de altas energias em moléculas de DNA, não é o dano primordial. De fato, o que provoca as mutações, as recombinações genéticas e a quebra da cadeia simples ou dupla de DNA, é o impacto de elétrons de baixa energia advindos de processos de fotoionização. Em uma experiência realizada por *Léon Sanche* [1,2], de incidência de feixes eletrônicos de baixa energia sobre filmes finos de DNA, observou-se que mesmo elétrons com energias menores que o limiar de ionização produzem sérios prejuízos à molécula de DNA. Após a colisão, os elétrons podem se anexar à molécula de DNA, criando, desta maneira, um estado ressonante do composto elétron-DNA, que logo em seguida se fragmenta. Outra aplicação importante e bastante conhecida é a aplicação do gás hexafluoreto de enxofre (SF_6) como um isolador e extintor de arco elétrico em subestações e como um isolador e meio refrigerante em transformadores. Sua rigidez

dielétrica deve-se aos altos valores das seções de choque de ressonâncias (*electron attachment*), formando um íon negativo estável [3].

A formação de ressonâncias foi descoberta, quase simultaneamente, por experimentalistas e teóricos no início da década de 60 do século passado [4,5,6] e a partir daí inúmeros progressos, tanto na aquisição de novos dados e na modelagem, contribuíram para a melhor compreensão deste processo. O cálculo das ressonâncias pode ser realizado através de inúmeras aproximações, que podem ser classificadas de uma forma geral como: teorias usando o “ponto de vista do espalhamento” que aplicam o método *close-coupling*, que simula o espalhamento e calcula as seções de choque dos vários processos, através do deslocamento de fase; teorias que tratam as ressonâncias como “estados decaindo”; teorias tratando as ressonâncias como um tipo especial de estado ligado, usando ou não operadores [5]. Por sua vez, experimentalmente, existem vários modos possíveis para a detecção das ressonâncias através do impacto de elétrons. Dentre eles podemos citar os seguintes experimentos: Medidas de seção de choque diferencial elásticas, inelásticas usando monocromadores eletrostáticos e analisadores de energias, medidas de ressonâncias na seção de choque total pelo método de transmissão, medidas de seção de choque total utilizando o método Ramsauer, medidas de seção de choque inelástica, usando a técnica de aprisionamento eletrônico, medidas de seção de choque de excitação óptica e medidas de íons positivos.

O estudo de ressonâncias foi desenvolvido por diversos autores, a saber: dois importantes trabalhos de revisão publicados por *George J. Shultz*, o primeiro para alvos atômicos [5] e o segundo para moléculas diatômicas [6]; outros trabalhos que também se destacam por introduzir novas classificações das ressonâncias de gases nobres publicados por *Read et al.*, em 1976 [7], e outro publicado logo em seguida por *Clark e Taylor*, em 1982 [8]. Para átomos de muitos elétrons, um modelo teórico para

ressonâncias foi também criado por *Spence* em 1975 [9]. Para moléculas diatômicas, além do trabalho de *Schulz*, em 1973 [6], existem trabalhos publicados por *Brunt et al.*, em 1977 [10] e *Gresteau et al.*, em 1979 [11], que estudaram o decaimento de ressonância Feshbach dentro de estados de Rydberg, na molécula de NO. Outro modelo teórico, utilizando o método da função de onda distorcida relativística, foi publicado por *Jun Jiang et al.* [12], exibindo cálculos para a seção de choque de excitação, por impacto de elétrons, para baixos estados metaestáveis do Xenônio.

Do lado experimental, o grupo que mais se destaca nos estudos de ressonâncias é o da Universidade de Manchester, Inglaterra, sendo estes estudos conduzidos na década de setenta e início da de oitenta. O grupo mediu a seção de choque para a excitação de estados metaestáveis do Hélio [10], como função da energia incidente até o potencial de ionização, com alta resolução de aproximadamente 15 meV; obtiveram estados metaestáveis de baixa energia do Neônio, do Argônio, do Criptônio e do Xenônio, com uma resolução de 20 meV, sobre a faixa de energia dos elétrons incidentes até o limiar $^2P_{1/2}$ do potencial de ionização [7]; a formação de íons ressonantes negativos associados às camadas internas de estados excitados das moléculas de N_2 , NO , N_2O , CO e CO_2 , no ano de 1980 [13] e as ressonâncias de íons negativos associados com estados excitados de camadas internas K do N_2 e do CO [14]; estudaram as estruturas ressonantes no Monóxido de Carbono e nas moléculas de Nitrogênio, pelo impacto de elétron numa faixa energética abaixo de 16 eV [15] e observaram as estruturas ressonantes no Mercúrio usando a excitação metaestável pelo impacto de elétrons, com uma alta resolução [16]. Além deste grupo podemos encontrar na literatura os trabalhos desenvolvido por *Walter Borst*, no ano de 1968, que excitou átomos de Mercúrio pelo impacto de elétrons, particularmente em estados metaestáveis, numa faixa de energia de 4 a 15 eV [17], os trabalhos de *G. Hanne et al.* que mediram a seção de choque para a

excitação de estados metaestáveis do Mercúrio pelo impacto de elétrons, utilizando o método de elétron *stepwise* e por excitação a laser [18], e os trabalhos de *I. Shafranyosh et al*, de excitação dos átomos de Cálcio para estados metaestáveis pelo impacto eletrônico, através de um método óptico [19].

A Espectroscopia, que envolve a excitação de estados metaestáveis, através do impacto de elétrons de baixa energia, é inédita no Brasil, fazendo com que embora tardiamente, o nosso grupo seja o primeiro a implantar esta técnica, no país. Este tipo de espectroscopia apresenta inúmeras dificuldades experimentais, dado a baixa energia dos elétrons incidentes e espalhados. Desta forma, um novo espectrômetro foi construído para este fim, no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular da UFJF e estruturas ressonantes foram detectadas com alta resolução e sensibilidade para o Argônio, Hélio e a molécula de Nitrogênio, na região de energia abaixo do primeiro potencial de ionização. O trabalho envolveu desde a implantação do sistema de vácuo e câmara de alto vácuo, até a construção de todos os componentes do espectrômetro e sua eletrônica de controle. Os componentes construídos foram um canhão de elétrons monocromatizado, cobrindo continuamente a região de energia de 7 a 200 eV, um detector de íons metaestáveis, uma gaiola de blindagem da região de colisão, uma agulha de injeção do feixe molecular, com movimento linear e um coletor de *Faraday*.

Para o desenvolvimento deste trabalho realizamos paralelamente às atividades experimentais, um estudo teórico dos processos físicos em questão na espectroscopia de ressonâncias, a saber: a Aproximação Born-Oppenheimer, a Teoria dos Orbitais Atômicos, a Teoria dos Orbitais Moleculares, o Acoplamento Russel-Saunders (LS), Termos Atômicos e por fim a Teoria das Ressonâncias tanto para átomos, quanto para moléculas. Uma síntese destes estudos é apresentada no capítulo 2. No capítulo 3 é feita uma descrição detalhada do Espectrômetro construído em nosso laboratório, que inclui

as técnicas utilizadas no experimento e a eficiência do canhão de elétrons monocromatizado. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos nesta trabalho, das funções excitações dos estados metaestáveis do Argônio, Hélio e do Nitrogênio. As conclusões do trabalho, juntamente com as perspectivas futuras são apresentadas no capítulo 5.

CAPÍTULO 2

Em colisões entre elétrons e átomos ou moléculas, as partículas incidentes podem ser espalhadas em diferentes direções, podendo o choque ser elástico ou inelástico, produzindo vários canais de reações. No choque elástico, a partícula incidente não perde energia para o alvo, ocorrerá somente a troca de momento. Já no inelástico, há também troca energia e o alvo pode ser levado a estados finais diferentes, tais como estados excitados, estados ionizados, o alvo pode ser excitado para um estado satélite ou mesmo pode ocorrer à dissociação do alvo (átomo ou molécula). Entretanto, outro canal de reação que pode ocorrer é aquele em que o elétron pode ser aprisionado pelo alvo, ligando-se a ele temporariamente, sendo este processo denominado ressonância. Abaixo segue o diagrama esquemático dos canais de reações que podem ocorrer:

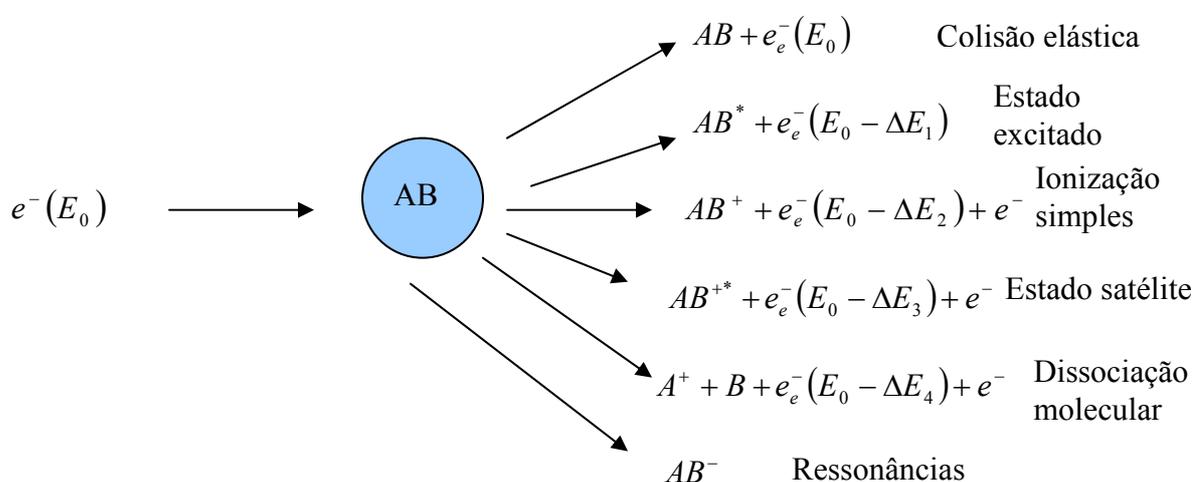


Figura 2.1: Processo de colisão de um elétron com energia incidente E_0 com um alvo AB , representando uma molécula ou átomo, onde e^- são os elétrons espalhados, e^- são os elétrons emitidos e $(E_0 - \Delta E_n ; n = 1, 2, 3, 4)$ são as energias residuais dos elétrons espalhados.

O objetivo deste trabalho foi medir as ressonâncias, através da função de excitação de estados metaestáveis, pelo impacto de elétrons de baixa energia em átomos ou moléculas, utilizando um detector de íons metaestáveis. A faixa de energia em que é varrida a voltagem do feixe eletrônico, a concepção deste detector de íons metaestáveis e sua localização, com relação à região de colisão, garantem que somente os íons temporariamente negativos são detectados. Neste capítulo serão abordados alguns aspectos teóricos introdutórios, que ajudarão no entendimento destes processos fundamentais, na interpretação do experimento realizado e dos espectros adquiridos, apresentando os tipos de ressonâncias que podem ocorrer.

2.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A aproximação de Born-Oppenheimer (BO) foi proposta em 1927, pelo físico americano *J. Oppenheimer* e por seu orientador *M. Born*. Esta aproximação foi introduzida, para que fosse possível encontrar uma solução aproximada para a equação de Schroedinger. Esta aproximação ressalta o fato de que a massa do núcleo é da ordem de 2.000 vezes maior que a massa do elétron, o que permite aos elétrons um ajuste instantâneo a qualquer movimento nuclear. Portanto, ao invés de tentar resolver a equação de Schroedinger para todas as partículas simultaneamente, é possível considerar a posição dos núcleos como fixa, já que a massa nuclear é bem maior que a massa dos elétrons. Desta forma, resolve-se a equação de Schroedinger para os elétrons em um potencial eletrostático, parametrizada para uma dada configuração nuclear, desacoplando a parte eletrônica da equação de Schroedinger, da parte nuclear.

Supondo que os núcleos e os elétrons sejam massas pontuais, desprezando as interações spin-órbita e outras interações relativísticas, representamos o Hamiltoniano molecular como, sendo:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} ; \quad (2.1)$$

onde α e β denotam os núcleos e i e j denotam os elétrons. O primeiro termo da equação (2.1) é o operador energia cinética dos núcleos; o segundo termo é o operador energia cinética referente ao movimento dos elétrons; o terceiro termo é a energia potencial referente à repulsão entre os núcleos, sendo $r_{\alpha\beta}$ a distância entre os núcleos α e β , cujos números atômicos são Z_{α} e Z_{β} ; o quarto termo é a energia potencial de atração entre os elétrons e os núcleos, sendo $r_{i\alpha}$ a distância entre o elétron i e o núcleo α e o último termo é a energia potencial de repulsão entre os elétrons, sendo r_{ij} a distância entre os elétrons i e j .

Através da equação de Schroedinger obtemos as funções de onda e a energia vibracional, rotacional e eletrônica da molécula, a qual é dada por;

$$\hat{H} \Psi(q_i, q_{\alpha}) = E \Psi(q_i, q_{\alpha}) ; \quad (2.2)$$

sendo q_i e q_{α} as coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente. Para que a resolução desta equação se torne viável, utilizaremos a aproximação de Born-Oppenheimer, onde omitiremos o termo de energia cinética dos núcleos na equação (2.1), já que estes são considerados fixos. Assim, o Hamiltoniano resultante consistirá

em um Hamiltoniano puramente eletrônico \hat{H}_{el} , incluindo a energia potencial de repulsão nuclear V_{NN} , como um fator constante. O Hamiltoniano puramente eletrônico é descrito como:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2.3)$$

e o termo de repulsão nuclear é representado da forma;

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}. \quad (2.4)$$

As distâncias internucleares $r_{\alpha\beta}$ não são variáveis, deste modo, existirá um número infinito de possíveis configurações nucleares. Para cada configuração teremos que resolver a equação de Schroedinger eletrônica, que segue:

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN}) \Psi_{el} = U \Psi_{el} \quad (2.5)$$

sendo U a energia eletrônica adicionada a energia potencial de repulsão internuclear, $U = E_{el} + V_{NN}$. Ao resolver a equação (2.5), obtemos um conjunto de funções de onda $\Psi_{el} = \Psi_{el,n}(q_i, q_\alpha)$ e suas energias eletrônicas correspondentes. Assim, como as funções de onda, as energias dependerão parametricamente da configuração nuclear $U = U_n(q_\alpha)$, sendo n o número quântico eletrônico. Cada membro deste conjunto está relacionado a um estado eletrônico diferente.

Na equação de Schroedinger (2.5), as únicas coordenadas que variam são as eletrônicas, já que V_{NN} é uma constante para uma dada configuração nuclear e independente das coordenadas eletrônicas. Desta forma, podemos excluir este termo do Hamiltoniano, que não afetará em nada a função de onda. Os autovalores da energia serão diminuídos cada um por um valor de energia dado por V_{NN} .

Desta forma, alcançamos uma relação em que a energia é puramente eletrônica E_{el} e que depende parametricamente das coordenadas nucleares;

$$\hat{H}_{el} \psi_{el}(q_i, q_\alpha) = E_{el} \psi_{el}(q_i, q_\alpha). \quad (2.6)$$

Depois de encontrar a energia eletrônica E_{el} , para achar a energia U , basta calcular a energia de repulsão internuclear através da fórmula (2.4) e adicionar à E_{el} . O que procede é uma curva de potencial para um estado ligado, linha azul na Figura 2.2, a qual representa a energia eletrônica, incluindo a energia de repulsão internuclear mediante a separação internuclear R . Para alguns estados estacionários de moléculas diatômicas, a equação de Schroedinger eletrônica gera uma curva $U(R)$ sem mínimo, neste caso são estados não ligados e a molécula será dissociada, como pode ser visto na Figura 2.2. Para os diferentes estados eletrônicos da mesma molécula, têm-se diferentes curvas $U(R)$, sendo R_e a separação internuclear no mínimo da curva, denominada de distância internuclear de equilíbrio.

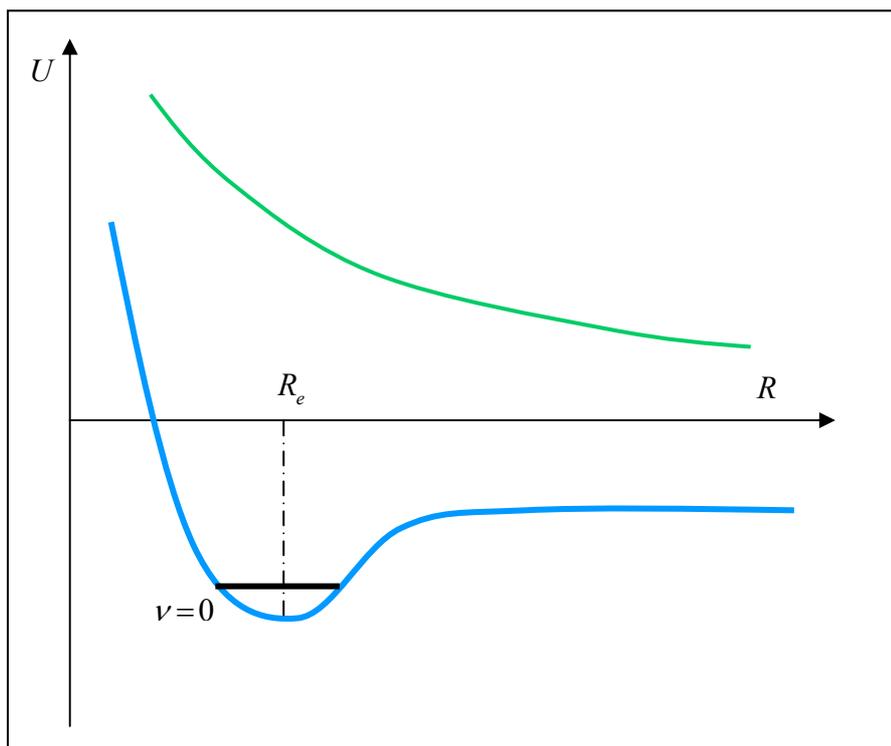


Figura 2.2: Curvas da energia potencial de uma molécula diatômica. A curva azul representa um estado ligado e a curva verde representa um estado não ligado.

Após a resolução da equação de Schroedinger eletrônica, resolve-se a equação para os movimentos nucleares. Para cada estado eletrônico devemos resolver uma equação de Schroedinger nuclear diferente, pois U é distinto para cada estado. Quando os núcleos se movimentam, a energia eletrônica varia suavemente, segundo uma função de parâmetros que define a configuração nuclear, pois os elétrons se ajustam, imediatamente, a qualquer alteração na posição nuclear. A função de onda eletrônica passa de $\psi_{el}(q_i, q_\alpha)$ para $\psi_{el}(q_i, q'_\alpha)$, e a energia eletrônica passa de $U(q_\alpha)$ para $U(q'_\alpha)$. Desta maneira, a equação de Schroedinger, para o movimento nuclear é dada por;

$$\hat{H}_N \psi_N = E \psi_N, \quad (2.7)$$

sendo \hat{H}_N o Hamiltoniano nuclear, que é descrito por;

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha}). \quad (2.8)$$

Como a energia eletrônica varia suavemente, em função do deslocamento nuclear, $U(q_{\alpha})$ será de fato a energia potencial para o movimento nuclear, q_{α} representará as coordenadas nucleares e o termo E , na equação (2.7), denotará o autovalor da energia total da molécula.

Desta forma, concluímos que o real objetivo da aproximação de Born-Oppenheimer consiste em separar os movimentos eletrônicos dos movimentos nucleares, indicando que a verdadeira função de onda molecular se aproxima mediante equação;

$$\psi(q_i, q_{\alpha}) = \psi_{el}(q_i, q_{\alpha}) \psi_N(q_{\alpha}). \quad (2.9)$$

Este formalismo é fundamental para o entendimento e fundamentação dos diversos estados, e da transição entre estados de uma molécula e também de transições eletrônicas ou vibracionais.

2.2 ORBITAIS ATÔMICOS

O orbital atômico (OA) descreve o comportamento de um elétron em um átomo, e é representado através de uma função de onda, sendo este a parte espacial de um spin-orbital. O módulo quadrado dessa função de onda determina a região na qual o elétron pode ser encontrado em volta de um único átomo. Especificamente, os orbitais atômicos

são os estados quânticos possíveis de um elétron individual, que fica na circunferência do átomo. Esses orbitais (OA) não representam a posição exata do elétron no espaço, apenas delimitam uma região do espaço em que a probabilidade de encontrar um elétron é elevada. A Figura 2.3 exibe duas representações da densidade de probabilidade do orbital 1s.

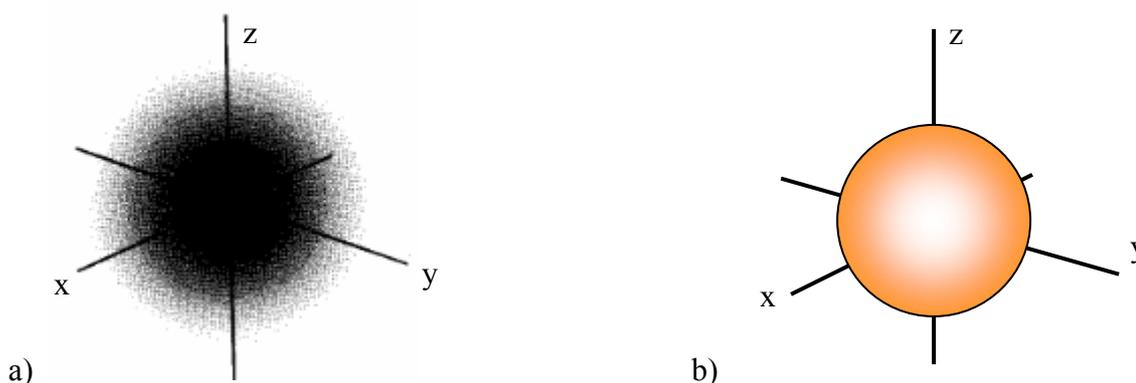


Figura 2.3: a) representa a densidade eletrônica, b) superfície que delimita o orbital.

A função de onda, que descreve o comportamento do elétron, é $R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$, em que $R_{n,l}(r)$ representa a distância do elétron ao núcleo e $Y_l^m(\theta, \phi)$ representa a parte angular do orbital. Por questões históricas, os orbitais atômicos que possuem $l=0$, são denominados orbitais s, os que possuem orbitais $l=1$ são chamados de orbitais p, com $l=2$ de orbitais d, os que possuem $l=3$ são denominados de orbitais f e etc.

Os números quânticos n, l, m, s referem-se, respectivamente, à energia E_n , ao módulo ao quadrado do momento angular $|\hat{L}^2| = \hbar^2(l(l+1))$, à componente z do momento angular $|\hat{L}_z| = m\hbar$ e ao spin.

A superfície, que delimita o orbital s, é esféricamente simétrica, como mostra a Figura 2.3 b), na qual Y_0^0 é uma constante, ou seja, independente dos ângulos θ e ϕ .

Os três orbitais p, com um dado valor de n , correspondem aos três valores de m , que podem ser $m=1, 0, -1$. O orbital com $m=0$ é real e possui uma componente zero do momento angular em torno do eixo z, sendo este denominado z-orbital.

Os outros dois orbitais p_+ e p_- são complexos, e possuem uma amplitude máxima no plano xy, dados da forma:

$$p_z = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} R_{nl}(r) \cos \theta \quad (2.10)$$

$$p_+ = -\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} R_{nl}(r) \text{sen } \theta e^{i\phi} \quad (2.11)$$

$$p_- = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} R_{nl}(r) \text{sen } \theta e^{-i\phi} \quad (2.12)$$

Os orbitais p_x e p_y são a combinação linear dos orbitais complexos (2.11) e (2.12), dados da forma:

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_- - p_+) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} R_{nl}(r) \text{sen } \theta \cos \phi,$$

$$p_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(p_- + p_+) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} R_{nl}(r) \text{sen } \theta \text{sen } \phi.$$

Os três orbitais p_x , p_y e p_z possuem a mesma forma, porém alinham-se ao longo do eixo x, y e z, respectivamente.

Existem cinco orbitais d, no qual o $l=2$, para cada $n \geq 3$. Todos os orbitais d são complexos, com exceção do orbital que possui $m=0$. Os orbitais complexos possuem uma simetria cilíndrica em torno do eixo z. Entretanto, geralmente, as componentes destes orbitais são exibidas como se fossem reais, as quais são representadas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} d_{z^2} &= \left(\frac{5}{16\pi} \right)^{\frac{1}{2}} R_{n2}(r) (3 \cos^2 \theta - 1) \\ &= \left(\frac{5}{16\pi} \right)^{\frac{1}{2}} R_{n2}(r) (3z^2 - r^2) r^{-2}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{+2} + d_{-2}) = \left(\frac{5}{16\pi} \right)^{\frac{1}{2}} R_{n2}(r) (3z^2 - r^2) r^{-2}, \quad (2.14)$$

$$d_{xy} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (d_{+2} - d_{-2}) = \left(\frac{5}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} R_{n2}(r) xy r^{-2}, \quad (2.15)$$

$$d_{yz} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (d_{+1} + d_{-1}) = - \left(\frac{5}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} R_{n2}(r) yz r^{-2}, \quad (2.16)$$

$$d_{zx} = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{+1} - d_{-1}) = - \left(\frac{5}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} R_{n2}(r) zx r^{-2}. \quad (2.17)$$

onde $x=r \operatorname{sen} \theta \cos \phi$, $y=r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi$ e $z=r \cos \theta$. As superfícies de contorno, dos orbitais s, p e d, podem ser observadas através da Figura 2.4.

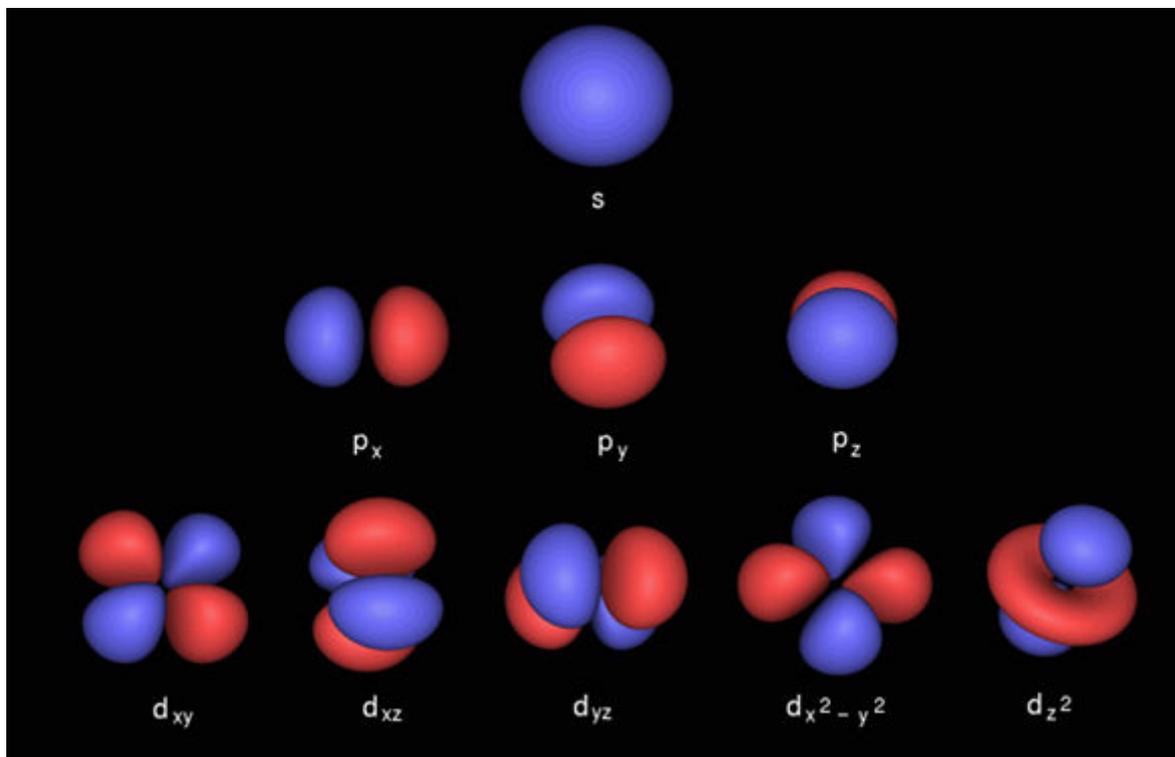


Figura 2.4: Superfícies de contorno dos orbitais s, p e d.

2.3 ORBITAIS MOLECULARES

2.3.1 MOLÉCULAS DIATÔMICAS HOMONUCLEARES

Os orbitais moleculares (OM) foram estudados e introduzidos, inicialmente, por *Friedrich Hund* e *Robert S. Mulliken*, em 1927 e 1928, respectivamente. Um orbital molecular (OM) é a função matemática que descreve o comportamento de um elétron em uma molécula. A equação de Schroedinger não é separável de forma usual, sendo

necessário utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer, onde a função de onda é dividida em duas partes, a primeira envolvendo o termo eletrônico e a segunda envolvendo as coordenadas dos núcleos.

De forma qualitativa, a solução da parte eletrônica dos orbitais moleculares é expressa como uma combinação linear de orbitais atômicos, utilizando-se a aproximação LCAO (*Linear Combinations of the Atomic Orbitals*), que foi introduzida por *Sir Jonh Lennard-Jones*. A função de onda Ψ , que descreve um orbital molecular, é dada por:

$$\Psi = \sum_i c_i \chi_i, \quad (2.18)$$

sendo c_i os coeficientes da função de onda dos orbitais atômicos χ_i .

Nesta seção, os orbitais moleculares investigados, serão aqueles que são formados quando dois átomos idênticos se ligam numa molécula diatômica, que é o caso do N_2 . Usando um enfoque simples, consideremos que um OA (orbital atômico) de um átomo agrupa-se com um OA de um segundo átomo, para formar dois orbitais moleculares. Para que esse processo seja efetivo, duas condições devem ser válidas:

- 1) Os orbitais atômicos devem ter energias comparáveis;
- 2) Os OAs devem se sobrepor de maneira significativa.

Assim, a função de onda, para uma molécula diatômica homonuclear, é obtida pela aproximação LCAO, da forma:

$$\Psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2, \quad (2.19)$$

sendo 1 e 2 os índices que especificam os núcleos. Propriedades importantes dos orbitais moleculares encontram-se na energia e nos valores c_1 e c_2 , que são obtidos a partir da equação de Schrodinger $H\Psi = E\Psi$. Multiplicando ambos os lados pelo complexo conjugado Ψ^* e integrando em todo espaço, tem-se:

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}. \quad (2.20)$$

Combinado as equações (2.19) e (2.20), e assumindo que χ_1 e χ_2 não são complexos, tem-se:

$$\bar{E} = \frac{\int (c_1^2 \chi_1 H \chi_1 + c_1 c_2 \chi_1 H \chi_2 + c_1 c_2 \chi_2 H \chi_1 + c_2^2 \chi_2 H \chi_2) d\tau}{\int (c_1^2 \chi_1^2 + 2c_1 c_2 \chi_1 \chi_2 + c_2^2 \chi_2^2) d\tau}. \quad (2.21)$$

Considerando os orbitais atômicos normalizados;

$$\int \chi_1^2 d\tau = \int \chi_2^2 d\tau = 1, \quad (2.22)$$

e como H é um operador Hermitiano, as integrais são denotadas da seguinte maneira:

$$\int \chi_1 H \chi_2 d\tau = \int \chi_2 H \chi_1 d\tau = H_{12} \quad (2.23)$$

A quantidade $\int \chi_1 \chi_2 d\tau = S$ é denominada integral de superposição. Esta integral mede o quanto χ_1 e χ_2 sobrepõem-se. A integral $\int \chi_1 H \chi_1 d\tau$, também será abreviada para H_{11} . Dessa forma, a equação (2.21) torna-se:

$$\bar{E} = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2}. \quad (2.24)$$

Utilizando o princípio variacional para minimizar \bar{E} , obtemos $\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_1}$ e $\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_2}$ da equação (2.24), repassando \bar{E} por E , e colocando-a igual a zero, tem-se as equações seculares:

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES) &= 0 \\ c_1(H_{12} - ES) + c_2(H_{22} - E) &= 0. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Para que este sistema de equações não tenha solução trivial tem-se que:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{12} - ES & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.26)$$

sendo H_{12} a integral ressonante, a qual é usualmente representada por β e $H_{11} = H_{22} = \alpha$. Assim, o determinante (2.26), torna-se:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.27)$$

Resolvendo o determinante (2.27), encontramos dois valores para E , dados por:

$$E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S) \quad (2.28)$$

Assumindo que $S = 0$, e que o Hamiltoniano H é o mesmo que o Hamiltoniano atômico, α será igual à energia atômica $\alpha = E_A$, resultando em:

$$E_{\pm} \cong E_A \pm \beta \quad (2.29)$$

Logo temos dois orbitais moleculares, que são simetricamente deslocados a partir de E_A , com uma separação de 2β , conforme mostra a Figura 2.5:

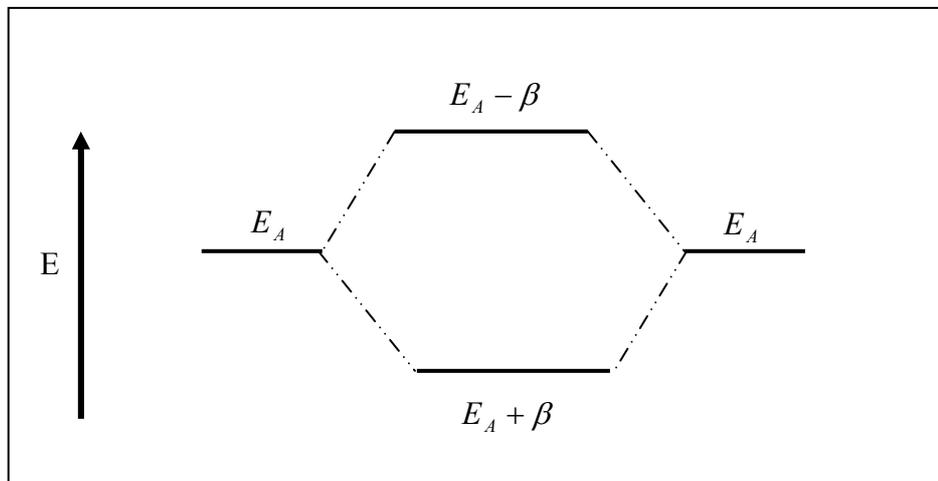


Figura 2.5: Formação de dois orbitais moleculares a partir de dois orbitais atômicos idênticos.

Com a aproximação de $S = 0$, onde não há superposição dos orbitais ortogonais, as equações (2.25), tornam-se:

$$\begin{aligned} c_1(\alpha - E) + c_2\beta &= 0 \\ c_1\beta + c_2(\alpha - E) &= 0 \end{aligned} \quad (2.30)$$

Colocando $E = E_+$ ou E_- , temos $\frac{c_1}{c_2} = 1$ ou -1 , respectivamente. As funções de

onda correspondentes a estes valores são:

$$\begin{aligned}\Psi_+ &= N_+(\chi_1 + \chi_2), \\ \Psi_- &= N_-(\chi_1 - \chi_2),\end{aligned}\tag{2.31}$$

em que N_+ e N_- representam constantes de normalização, obtidas através das

condições $\int \Psi_+^2 d\tau = \int \Psi_-^2 d\tau = 1$. A integral de superposição gera $N_+ = N_- = 2^{-\frac{1}{2}}$,

assim ψ_{\pm} será dado por:

$$\psi_{\pm} = 2^{-\frac{1}{2}}(\chi_1 \pm \chi_2).\tag{2.32}$$

As funções de onda ψ_{\pm} são soluções da equação de Schroedinger. A função de onda ψ_+ possui uma densidade eletrônica maior entre os dois núcleos, a qual é denominada orbital molecular ligante, já a função de onda ψ_- possui uma densidade eletrônica maior nos lados dos núcleos, sendo esta denominada de orbital antiligante. Assim, como a teoria de ligações de valência, a teoria dos orbitais moleculares, considera a sobreposição de orbitais de valência. Quando um átomo se aproxima de outro, dois orbitais s, dois orbitais p segundo o eixo da ligação, ou um orbital s e um orbital p podem combinar-se, formando um orbital molecular σ . Quando os orbitais combinados não estão segundo o eixo de ligação, mas estão posicionados de modo a possibilitar uma superposição positiva, forma-se um orbital molecular π .

Os orbitais moleculares possuem diferentes energias dependendo da sua superposição. São classificados da seguinte forma;

- 1- Orbitais ligantes: a energia de um orbital molecular ligante equivale a um valor de energia inferior a dos orbitais atômicos que lhe deram origem.
- 2- Orbitais não-ligantes: a energia de um orbital molecular não-ligante é aproximadamente igual à energia dos orbitais atômicos que lhe deram origem.
- 3- Orbitais antiligantes: Este orbital molecular possui energia superior aos orbitais atômicos que lhe deram origem.

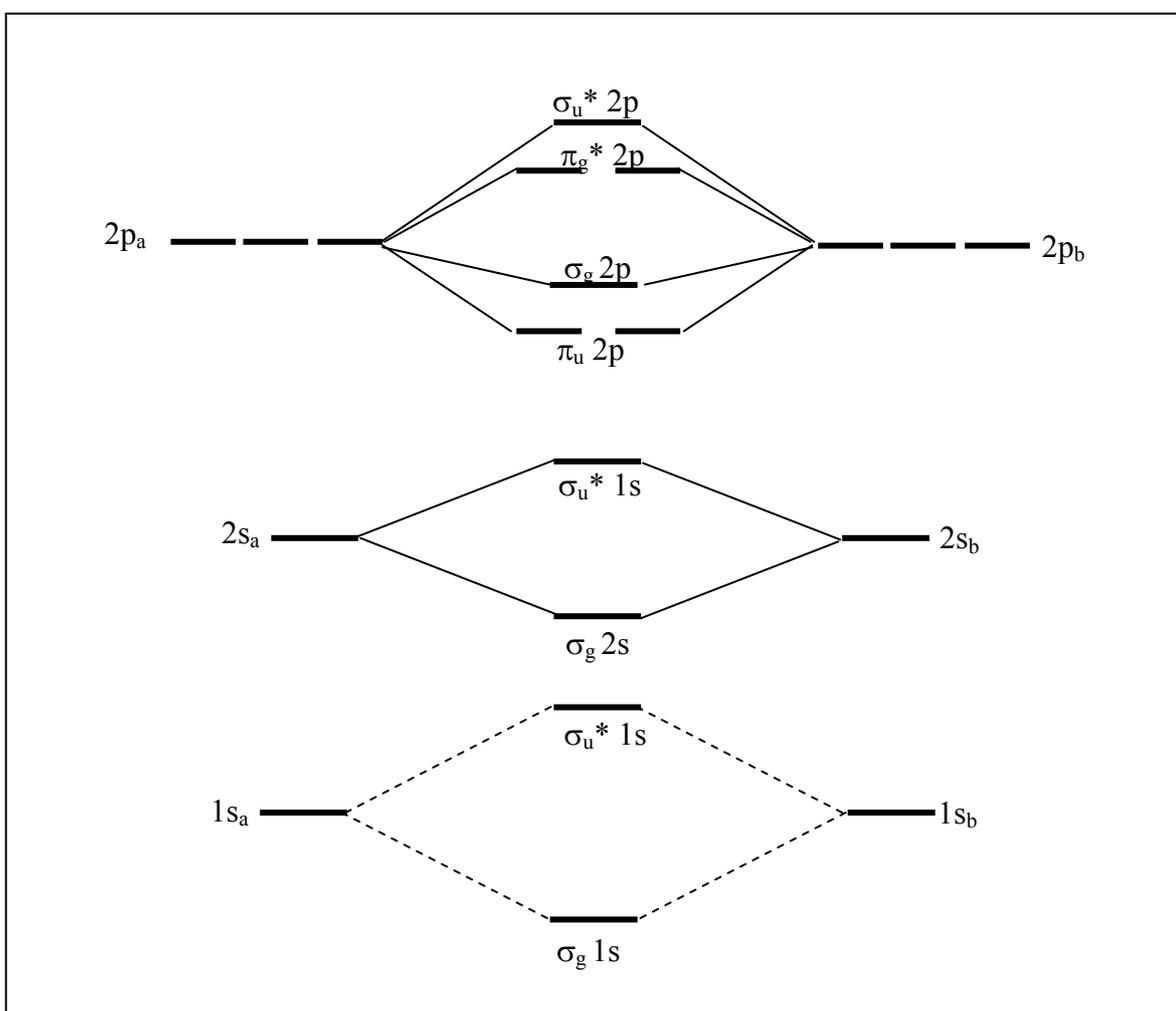


Figura 2.6: Formação de orbitais moleculares, a partir de orbitais atômicos.

Nos orbitais moleculares ligantes as funções de onda estão em ‘fase’ e se superpõem construtivamente. Nos orbitais moleculares antiligantes as funções de onda estão ‘fora de fase’ e se sobrepõem destrutivamente, ou seja, subtraem-se. Nas Figuras 2.7, 2.8 e 2.9 estão exemplificados a formação destes orbitais.

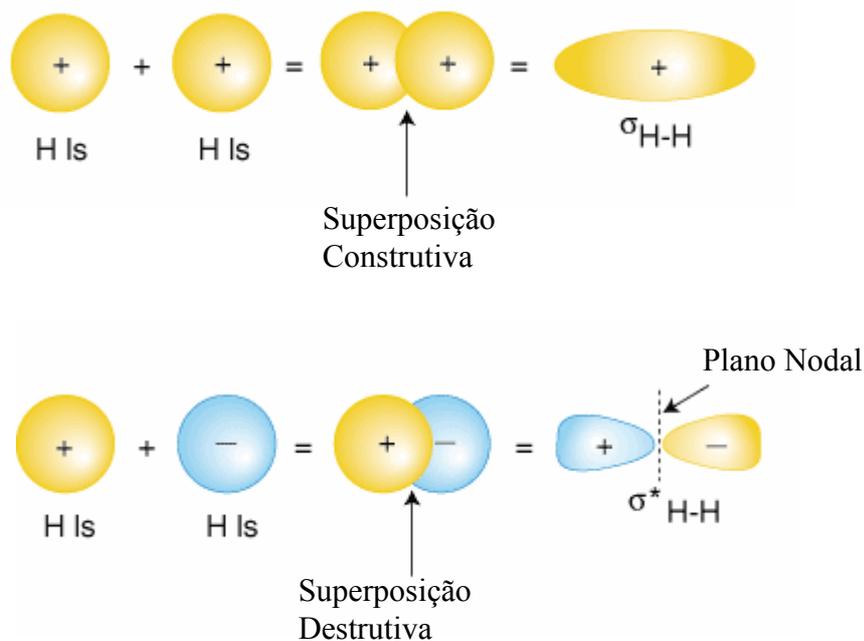


Figura 2.7: Formação de orbitais ligantes σ e anti-ligantes σ^* da molécula de H_2 .

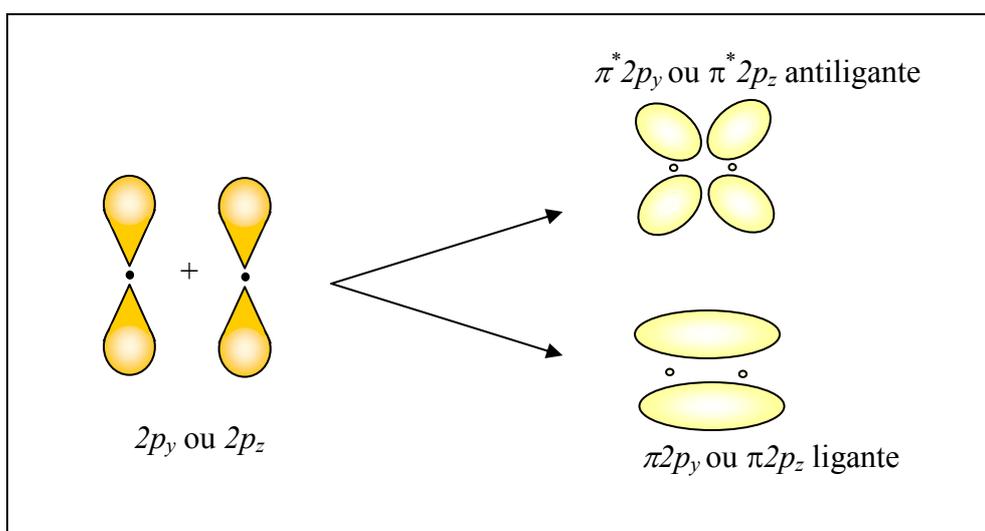


Figura 2.8: Formação de orbitais ligantes $\pi 2p_y$ e anti-ligantes $\pi^* 2p_y$.

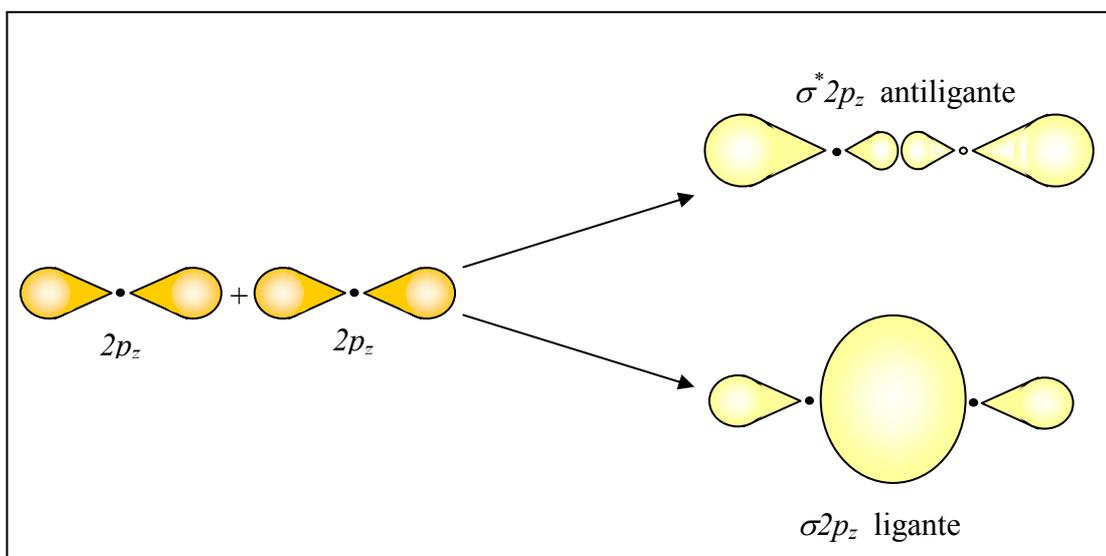


Figura 2.9: Formação de orbitais ligantes $\sigma 2p_z$ e anti-ligantes $\sigma^* 2p_z$.

2.4 ACOPLAMENTO RUSSELL-SAUNDERS

O estudo sobre o acoplamento de Russell-Saunders, também conhecido como acoplamento LS, foi desenvolvido por *H. N. Russell* e *F. Saunders*, em 1925. O acoplamento de Russell-Saunders é útil, essencialmente para átomos leves, ou seja, átomos que possuem um número atômico Z pequeno, tal que a energia de correlação eletrônica é maior que a energia associada ao acoplamento spin-órbita, no qual uma dada configuração eletrônica dá origem a diferentes estados eletrônicos. Considerando átomos pesados, átomos com número atômico Z grande, a melhor aproximação para a função de onda atômica é dada pelo acoplamento jj .

O acoplamento LS é a conexão que acontece entre o momento angular orbital total \vec{L} , e o momento angular de spin total \vec{S} de um átomo, o que representa a própria

interação spin-órbita. Esta conexão, entre o vetor \vec{L} total e o vetor de spin \vec{S} total, dá origem ao vetor momento angular total \vec{J} , dada por;

$$[j(j+1)]^{\frac{1}{2}} \hbar = |\vec{J}|, \quad (2.33)$$

onde os valores de J são restritos, obedecendo a seguinte relação:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|. \quad (2.34)$$

Se L possui valor maior que S , então J possui $2S + 1$ valores, porém se S possui valor maior que L , J possui $2L + 1$. Para o cálculo da energia de interação spin-órbita E_{SO} , aplica-se a teoria da perturbação, pois esta energia de interação E_{SO} é menor que a repulsão eletrônica e bem menor que a energia total do sistema. Para um átomo polieletrônico a energia E_{SO} é dada por;

$$E_{SO} \approx \frac{1}{2} A \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)], \quad (2.35)$$

onde A representa uma constante para um dado termo. A expressão (2.35) demonstra que ao incluir a interação spin-órbita, a energia de um estado atômico passa a depender de seu momento angular eletrônico total J , desdobrando assim, os termos atômicos em níveis, onde cada um possui um valor de J diferente. Este desdobramento dá lugar a uma estrutura fina que pode ser observada experimentalmente.

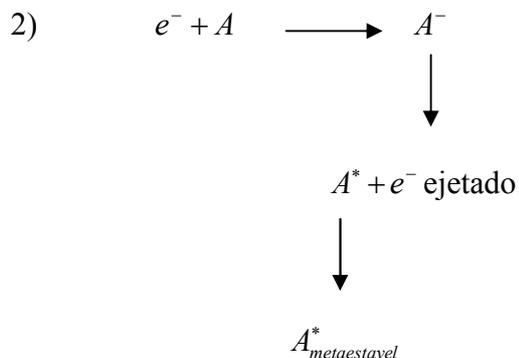
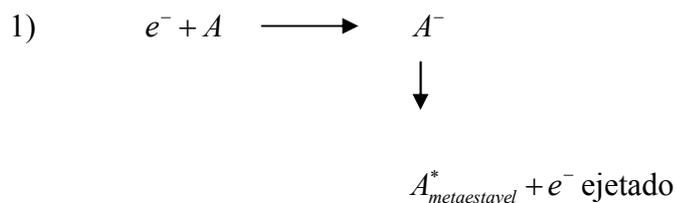
Quando L e S são iguais para estes níveis, suas energias relativas estão determinadas pelo termo $AJ(J+1)$, na equação (2.35). Se A é positivo, então o nível que possuir menor valor de J , será o nível de menor energia, neste caso denominamos o multipletto de regular. Entretanto, se A é uma constante negativa, então o nível mais baixo será aquele que possuir um J maior, sendo o multipletto denominado de invertido.

O acoplamento jj é o caso oposto do acoplamento de *Russell-Saunders*, pois não existe uma interação forte entre os momentos angulares orbitais individuais de cada elétron l_i e nem uma forte interação entre os momentos angulares intrínsecos s_i . O que ocorre de fato é uma interação considerável entre cada l_i combinado com o correspondente s_i , para gerar um j_i , que é o momento angular total de cada elétron individualmente. Os j_i são acoplados fracamente e formam o momento angular total do átomo J [19,20].

O acoplamento jl , proposta por *F. Read, J. Brunt e G. King* [7] para a descrição de estados metaestáveis, é a melhor aproximação do mecanismo de acoplamento para gases nobres excitados. A interação spin-órbita é muito maior nos estados fundamentais dos gases nobres em comparação ao estado fundamental dos outros átomos da tabela periódica, pois a estrutura de camada fechada cria uma mudança acentuada na densidade eletrônica na região externa do átomo, aumentando o campo eletrostático radial, através do qual os elétrons se movem. Quando um elétron é excitado, os elétrons restantes se acoplam fortemente jj , produzindo um momento angular total do caroço iônico j_c . O elétron excitado fica sujeito a uma fraca interação spin-órbita, tendendo a preservar seu momento angular l e de spin s , como bons números quânticos, principalmente se este elétron estiver em um orbital de Rydberg. O acoplamento j_c e l é três vezes mais forte que o acoplamento j_c e s . Desta forma j_c e l se acoplam produzindo um vetor resultante K , isto é $K = l + j_c$. O momento angular total J do átomo é obtido adicionando ao vetor K ao momento angular de spin s do elétron externo. Esse esquema é representado pela nomenclatura $(j)l[K]_j$ ou a título de exemplo $(2p^5\ ^2P_{3/2})3p[5/2]_3$.

2.5 RESSONÂNCIAS POR IMPACTO DE ELÉTRONS SOBRE ÁTOMOS

Experimentos de seção de choque por impacto de elétrons, em átomos e moléculas, exibem estruturas, as quais podem ser atribuídas à formação de íons temporariamente negativos, que são denominados de “ressonâncias” ou “estados compostos”. No momento em que o elétron incide no átomo, ele é momentaneamente aprisionado pelo alvo, gerando o íon negativo, permanecendo anexado ao alvo gasoso por um longo tempo, mais longo que o tempo de uma transição normal em um átomo ou molécula. As ressonâncias são estados não estacionários de um átomo ou molécula, as quais decaem por emissão de um elétron e não por um fóton. Uma ressonância particular pode decair em diversos estados finais pela emissão de um elétron. Estes estados finais são denominados de “canais de decaimento”. Entretanto, nem todos os canais de decaimento são úteis para detectar uma particular ressonância, pois decaem antes mesmo de alcançarem o detector. A formação de estados metaestáveis pode ocorrer via excitação ressonante, através de um dos dois processos ilustrados abaixo:



No primeiro caso, este estado é alcançado pelo decaimento do íon negativo ressonante dentro do estado metaestável, através da ejeção de um elétron. No segundo caso, a ressonância decai em um estado excitado intermediário do átomo, o qual decai para um estado metaestável final.

Uma classificação muito útil e bastante utilizada é a “Genealogia de ressonâncias”, introduzida por *Schulz*, em 1973 [5]. Sob o ponto de vista desta genealogia, o íon positivo X^+ de um átomo ou molécula, com uma determinada configuração, é considerado como o “*grandparent da ressonância*”. No momento em que um elétron é adicionado a este íon positivo, o resultado deste acoplamento é denominado por “*estado parent*”, que é um estado neutro ($X^+ nl$). Adicionando mais um elétron a este estado *parent*, alcança-se uma ressonância particular ($X^+ nl n'l'$). No modelo *parent*, $n'l'$ é visto como um elétron ligado a um estado *parent* neutro ($X^+ nl$), já no modelo *grandparent*, ($nl n'l'$) é observado como um par eletrônico ligado ao estado *grandparent* X^+ .

Outro esquema de classificação utilizado, em átomos, divide as ressonâncias em dois tipos: Aquelas que são localizadas energeticamente abaixo do estado *parent*, denominadas Ressonâncias *Feshbach*, “ressonâncias de canal fechado” ou “ressonâncias do tipo I” e as ressonâncias, que são localizadas energeticamente acima de estado *parent*, são denominadas Ressonâncias de Forma, “ressonância de canal aberto” ou “ressonância do tipo II”.

As ressonâncias *Feshbach*, localizadas abaixo do estado *parent*, ocorrem devido ao elétron incidente que excita um ou mais elétrons do alvo gasoso para níveis excitados criando um buraco no caroço. Após a excitação do elétron do alvo, o elétron incidente passa a sentir a barreira de potencial nuclear e pode tornar-se ligado a este potencial

resultante. Este tipo de ressonância envolve uma energia de 0.0 a 0.5 eV abaixo do limiar de excitação do estado *parent*, o qual pode decair para um estado *parent* proibido e energeticamente alto. Levando em consideração o fato que a ressonância Feshbach pode decair para estados energeticamente altos e proibidos, e que podem ocorrer decaimentos para estados de mais baixas energias, verifica-se que é necessário um tempo relativamente longo para que os elétrons se reorganizem, levando a um tempo de vida do estado ressonante de aproximadamente 10^{-14} a 10^{-12} s, implicando em se mostrarem como estruturas finas nos espectros.

Já as Ressonâncias de Forma decaem geralmente para o estado *parent*, pois estão localizadas acima deste estado. Devido a este fato, são as que mais ocorrem na seção de choque de excitação destes estados *parent*. Essas ressonâncias apresentam um curto tempo de vida (por volta de 10^{-15} s) e por consequência exibem grandes larguras em energia. Este tipo de ressonância é formado devido ao aprisionamento do elétron incidente por um potencial do estado eletrônico fundamental do alvo.

2.6 RESSONÂNCIAS POR IMPACTO DE ELÉTRONS SOBRE MOLÉCULAS

Os “estados compostos” ou ressonâncias ou “íon temporariamente negativo”, em moléculas são formados da mesma forma que nos átomos, pois na interação do elétron incidente com o alvo molecular, o elétron é anexado temporariamente pela vizinhança da molécula. Essas ressonâncias ocorrem em uma energia bem definida, gerando estruturas na seção de choque. O decaimento da ressonância, em moléculas, também ocorre pela emissão de um elétron, porém apresenta uma riqueza em variedades de canais de decaimento, como por exemplo: estados vibracionais, três corpos ligados,

excitação rotacional, excitação eletrônica, dissociação após o elétron anexado, dentre outros. A dissociação molecular, devido à ressonância, pode ser compreendida em termos da formação de um estado composto, o qual autoioniza e ao mesmo passo separa a molécula em um átomo neutro e um íon negativo. E o tempo de vida do composto, juntamente com o tempo de separação da molécula, determina a magnitude da seção de choque da dissociação pelo elétron anexado.

2.6.1 Classificação dos Estados Compostos

Os estados compostos em moléculas são classificados de maneira análoga que nos átomos. A ressonância é denominada “Ressonância de Forma” ou “Ressonância de uma única Partícula”, quando um elétron é anexado ao potencial que está conectado ao estado eletrônico fundamental. Esse tipo de ressonância ocorre em uma energia de 0-0,4 eV acima do estado *parent* e exibe um tempo de vida de aproximadamente 10^{-15} s a 10^{-10} s, e decai para estados vibracionais, rotacionais e algumas vezes para íons negativos após a dissociação ocasionada pelo elétron anexado.

Ressonâncias, de caroço excitado, estão associadas aos estados eletrônicos excitados da molécula, denominados *parent*. Este tipo de estado composto ocorre da mesma forma que nos átomos, o elétron incidente excita um elétron e cria um buraco em um dos orbitais normalmente ocupados por um elétron ou o elétron incidente pode excitar dois elétrons e criar dois buracos em orbitais ocupados, gerando um sistema de três partículas. As ressonâncias de caroço excitado podem ocorrer em estados localizados energeticamente abaixo do estado *parent*, ou acima deste estado. Aquelas que estão energeticamente abaixo são denominadas de “Ressonância Feshbach”, ou “Ressonância de Canal Fechado”, ou “Tipo I” e decaem para estados *parent*

energeticamente proibidos. Quando as ressonâncias de caroço excitado ocorrem em estados localizados energeticamente acima deste estado *parent*, trata-se das ressonâncias de Forma, ou “Ressonâncias de Canal Aberto”, ou do “Tipo II”, sendo esta similar a “ressonância de forma para uma partícula”, exceto pelo fato de está associada com estado eletrônico excitado.

Os estados *parents*, de ressonâncias de caroço excitado, podem ser estados excitados de valência ou estados excitados Rydberg. Esses dois tipos de estados excitados, de uma molécula neutra, são formados pela promoção de um único elétron, a partir do estado eletrônico fundamental, dentro de um orbital que não é preenchido no estado fundamental.

Tabela 2.1: Esquema de ressonâncias em moléculas.

Primeiro Nome	Último Nome	Parent	Localização Energética com Relação ao Estado	Exemplo
Ressonância de uma única partícula	Estado Eletrônico Fundamental	Acima (0-4 eV)	N_2 (2,3 eV)
Caroço-Excitado (2 partículas, 1 buraco)	Feshbach; Tipo I.	Estados Excitados de Rydberg	Abaixo (~ 0.5 eV)	N_2 (11,48 eV)
	Forma; Tipo II.	Rydberg ou Estados de Valência	Acima (0-2 eV)	N_2 (9-11 eV)

2.7 TERMOS ATÔMICOS

Uma configuração eletrônica dá lugar, em geral, a vários estados atômicos distintos, um com as mesmas energias, outros com energias diferentes. Os estados provenientes de uma mesma configuração eletrônica que possuem a mesma energia apresentam valores exatamente iguais do momento angular orbital total L e do momento angular intrínseco S . Desta forma, um termo atômico é constituído por um conjunto de estados atômicos com a mesma energia, os quais são provenientes de uma mesma configuração eletrônica e que possuem os mesmos valores de L e de S . Para um valor fixo de L , o número quântico M_L , em que $M_L\hbar$ a componente z do momento angular orbital total, assume $2L+1$ valores, que vão desde $-L$ até $+L$. Para um valor fixo de S , M_s assume $2S+1$ valores. A energia atômica não depende dos valores de M_L e M_s , assim cada termo está formado por $(2L+1)(2S+1)$ estados atômicos de igual energia e sendo este valor a degenerescência de um termo atômico.

O número quântico do momento angular orbital total L de um átomo se especifica mediante uma letra, como segue na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Relação entre o número quântico principal L e a letra que o representa em um termo atômico.

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Letra	S	P	D	F	G	H	I	K	L

Cada termo de um átomo é designado mediante um símbolo, desta maneira escreve-se um valor numérico de quantidade $2S+1$ (multiplicidade), como superíndice à esquerda da letra designada para o momento angular orbital total, como é mostrado na Tabela 2.2. Nas configurações que possuem subcamadas completas, nota-se que para

cada elétron com $m_s = +1/2$, existe um elétron com $m_s = -1/2$. Assim, o único valor possível para M_s é zero, pois $M_s = \sum_i m_{s_i} = 0$ e, portanto S deve ser igual a zero.

Neste caso temos por consequência que o único valor de L será zero, e conclui-se que existirá somente um termo, quando se trata de subcamadas completas, o qual é dado por 1S .

No caso em que os elétrons se encontram em diferentes subcamadas, eles são denominados de elétrons não equivalentes. Estes elétrons possuem diferentes valores de n , de l ou de ambos. Desta forma, não é necessário preocupar-se com as restrições impostas pelo princípio de exclusão de Pauli para deduzir o termo. Obtemos os valores possíveis de L a partir de l_1 e l_2 , de acordo com a regra

$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$ e combinando s_1 e s_2 , obtemos S . No caso em que existam mais de dois elétrons não equivalentes, os valores individuais de l são combinados para obter o valor de L e os valores individuais de s são combinados para obter os valores de S .

Os elétrons que estão na mesma subcamada são denominados de elétrons equivalentes. Estes elétrons possuem os mesmos valores dos números quânticos n e l , o que dificulta a dedução dos termos, já que existe a necessidade de evitar que dois elétrons tenham os mesmos números quânticos, o que significa que não é possível fazer todas as combinações como no caso anterior, devido ao Princípio de Exclusão de Pauli. Desta forma, é conveniente montar uma tabela a fim de realizar as possíveis combinações para este tipo de caso. A título de exemplo, consideremos os termos que são originados de dois elétrons p equivalentes de uma configuração np^2 (a configuração do estado fundamental do Carbono $1s^2 2s^2 2p^2$). Na Tabela 2.3 estão apresentados os valores possíveis de m_l e m_s para os dois elétrons, assim como os valores de M_L e

M_s . Nota-se que faltam algumas combinações nesta tabela. Por exemplo, não se encontra $m_1 = 1, m_{s_1} = 1/2, m_2 = 1$ e $m_{s_2} = 1/2$, pois violam o Princípio de Exclusão de Pauli.

O valor mais alto do M_L na Tabela 2.3 é 2, que deve corresponder ao termo com $L=2$, ou seja o termo D . O valor $M_L = 2$ aparece em conjunto com $M_s = 0$, o que indica que $S = 0$ para o termo D . Desta forma, teremos o termo 1D correspondendo a 5 estados.

$$M_L = 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2 \quad (2.36)$$

$$M_s = 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0$$

Tabela 2.3: Números quânticos para dois elétrons p equivalentes.

m_1	m_{s_1}	m_2	m_{s_2}	$M_L = m_1 + m_2$	$M_s = m_{s_1} + m_{s_2}$
1	1/2	1	- 1/2	2	0
1	1/2	0	1/2	1	1
1	1/2	0	- 1/2	1	0
1	- 1/2	0	1/2	1	0
1	- 1/2	0	- 1/2	1	-1
1	1/2	-1	1/2	0	1
1	1/2	-1	- 1/2	0	0
1	- 1/2	-1	1/2	0	0
1	- 1/2	-1	- 1/2	0	-1
0	1/2	0	- 1/2	0	0
0	1/2	-1	1/2	-1	1
0	1/2	-1	- 1/2	-1	0
0	- 1/2	-1	1/2	-1	0
0	- 1/2	-1	- 1/2	-1	-1
-1	1/2	-1	- 1/2	-2	0

O valor mais alto de M_S na Tabela 2.3 é 1, de forma que aparece um termo com $S=1$, $M_S=1$ em conjunto com $M_L = 1\ 0\ -1$, gerando o termo P . Desta forma, teremos o termo 3P , correspondendo a nove estados;

$$M_L = 1\ 1\ 1\ 0\ 0\ 0\ -1\ -1\ -1 \quad (2.37)$$

$$M_S = 1\ 0\ -1\ 1\ 0\ -1\ 1\ 0\ -1$$

Eliminando os estados de (2.37) e (2.38) da Tabela 2.3, resta-nos somente um estado que possui $M_L = 0$ e $M_S = 0$, que corresponde ao termo 1S . Assim, uma configuração p^2 dá lugar a três termos: 1D , 3P e 1S . Entretanto, dois elétrons p, não equivalentes dão lugar a seis termos: 1S , 3S , 1P , 3P , 1D e 3D .

Por fim, para tratar de uma configuração, que contenha tanto elétrons equivalentes quanto não equivalentes, é necessário obter separadamente os termos que procedem dos elétrons não equivalentes e dos que procedem dos elétrons equivalentes. Desta forma, é tomado todas as possíveis combinações dos valores L e S para estes dois grupos de termos.

2.8 Termos Eletrônicos de Moléculas Diatômicas

A configuração eletrônica molecular, é definida dando o número de elétrons em cada camada. A componente do momento angular orbital eletrônico, segundo o eixo molecular, possui os valores possíveis $M_L\hbar$, em que $M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \dots$. Para calcular

M_L somamos algebricamente os m de dois elétrons individuais. O símbolo Λ é definido como:

$$\Lambda = |M_L| \quad (2.38)$$

O seguinte código especifica os valores de Λ :

Tabela 2.4: Relação entre o número quântico principal Λ e o símbolo que o representa em um termo molecular.

Λ	0	1	2	3	4
Letra	Σ	Π	Δ	Φ	Γ

Para $\Lambda \neq 0$, existem dois valores possíveis de $M_L = +\Lambda$ e $-\Lambda$. As letras minúsculas denotam elétrons individuais e as letras maiúsculas denotam a molécula como um todo. Assim, como para átomos, os spins dos elétrons individuais somam-se vetorialmente para dar o spin eletrônico total \vec{S} , cuja magnitude possui valores possíveis $[S(S+1)]^{1/2} \hbar$, com $S = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$. A componente S_z , segundo um eixo dado, possui valores possíveis $M_S \hbar$, sendo $M_S = S, S-1, \dots, -S$. Da mesma forma, a quantidade $2S+1$ é denominada de multiplicidade de spin, e escreve-se como subíndice esquerdo do símbolo Λ . Os estados eletrônicos diatômicos que são gerados da mesma configuração eletrônica e que possuem o mesmo valor de Λ e o mesmo valor de S , pertencem ao mesmo termo eletrônico.

Uma camada eletrônica completa de uma molécula consta de um ou dois orbitais moleculares completos. O princípio de Pauli requer que, para dois elétrons em um mesmo orbital molecular, um tenha $m_s = 1/2$ e o outro $m_s = -1/2$. Portanto, o número quântico M_s , que é a soma algébrica dos valores m_s individuais, deve ser zero para uma configuração molecular de camada fechada. Assim, temos $S = 0$ para uma

configuração que contenha somente camadas cheias e por conseqüência Λ e S iguais a zero, gerando assim somente o termo $^1\Sigma$. Ao deduzir os termos moleculares é necessário considerar somente os elétrons não incluídos nas camadas cheias.

Um elétron simples σ possui $s=1/2$, de forma que S deve ser igual a $1/2$, obtendo o termo $^2\Sigma$. Um elétron simples π dá um termo $^2\Pi$, e assim sucessivamente.

Considerando mais de dois elétrons, e que estes se encontram em diferentes camadas moleculares (não equivalentes), não precisamos nos preocupar com o princípio de Pauli. Consideremos dois elétrons σ não equivalentes, uma configuração $\sigma\sigma$, sendo ambos os m iguais a zero, teremos $M_L=0$. Cada $s=1/2$, de forma que S pode ser 0 ou 1. Teremos assim os termos $^1\Sigma$ e $^3\Sigma$ e de forma similar uma configuração $\sigma\pi$ gera os termos $^1\Pi$ e $^3\Pi$.

Para uma configuração $\pi\delta$, os elétrons π podem ter $m=\pm 1$, e os elétrons δ podem ter $m=\pm 2$. Desta maneira, os possíveis valores de M_L são +3, -3, 1 e -1. Isto gera $\Lambda=3$ ou 1, ou seja, os termos $^1\Pi$, $^3\Pi$, $^1\Phi$ e $^3\Phi$. Para uma configuração $\pi\pi$ de dois elétrons não equivalentes, cada elétron tem $m=\pm 1$ e assim os valores de M_L são 2, -2, 0, 0. Os valores de Λ são 2, 0, 0 e os termos são $^1\Delta$, $^3\Delta$, $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^1\Sigma$, $^3\Sigma$. Os valores +2 e -2 correspondem aos dois estados degenerados de mesmo termo Δ . Entretanto os termos Σ não são degenerados.

Neste momento, consideremos as formas das funções de onda para os termos. Como cada elétron possui dois estados de spin possível, temos as quatro funções de onda de spin;

$$\alpha(1)\alpha(2), \beta(1)\beta(2), \alpha(1)\beta(2), \alpha(2)\beta(1) \quad (2.39)$$

Assim, as autofunções de spin correspondem aos seguintes valores dos números quânticos de spin total:

$$\begin{array}{l}
 \text{Tripleto} \quad \left[\begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \\ 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{array} \right] \begin{array}{l} S \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{array} \quad \begin{array}{l} M_s \\ 1 \\ 0 \\ -1 \end{array} \\
 \text{Singleto} \quad 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad \begin{array}{l} 0 \\ 0 \end{array}
 \end{array} \quad (2.40)$$

Designamos as duas subcamadas π , como π e π' , consideraremos um subíndice para indicar o valor de m . Para o termo Δ , ambos os elétrons tem m igual a 1 ou a -1. Assim, tomando a combinação linear das funções de onda, temos;

$${}^1\Delta: \pi_{+1}(1)\pi'_{+1}(2) + \pi_{+1}(2)\pi'_{+1}(1) \quad (2.41)$$

$${}^3\Delta: \pi_{+1}(1)\pi'_{+1}(2) - \pi_{+1}(2)\pi'_{+1}(1) \quad (2.42)$$

De forma similar, tendo ambos os elétrons com $m=1$, temos as funções de onda;

$${}^1\Delta: \pi_{-1}(1)\pi'_{-1}(2) + \pi_{-1}(2)\pi'_{-1}(1) \quad (2.43)$$

$${}^3\Delta: \pi_{-1}(1)\pi'_{-1}(2) - \pi_{-1}(2)\pi'_{-1}(1) \quad (2.44)$$

As funções (2.41) e (2.43) são simétricas com respeito ao intercâmbio dos elétrons, que corresponde ao fator de spin de dois elétrons antissimétricos singleto $S=0$, os fatores espaciais das funções de onda dos dois estado são ${}^1\Delta$, duplamente degenerado. As funções (2.42) e (2.44) são antissimétricas com respeito ao intercâmbio

dos elétrons, e estas correspondem às funções simétricas tripleto, gerando seis estados do termo ${}^3\Delta$. Consideremos agora, as funções de onda do termo Σ , o qual possui um elétron com m igual a 1 e outro com -1. As combinações lineares das funções são dadas por;

$${}^1\Sigma^+ : \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) + \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) + \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) + \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \quad (2.45)$$

$${}^1\Sigma^- : \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) + \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) - \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) - \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \quad (2.46)$$

$${}^3\Sigma^+ : \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) - \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) + \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) - \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \quad (2.47)$$

$${}^3\Sigma^- : \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) - \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) - \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) + \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \quad (2.48)$$

As funções de onda (2.45) e (2.46) são simétricas e acompanham a função de onda singleto antissimétrica. As funções (2.47) e (2.48) são antissimétricas e portanto, são as funções de onda dos dois termos ${}^3\Sigma$.

Os elétrons equivalentes são aqueles que se encontram na mesma camada, e para eles existem muito menos termos devido ao princípio de Pauli, como dito anteriormente. Assim, para uma configuração π^2 , de dois elétrons π equivalentes, desaparecem quatro das oito funções (2.41) a (2.48), e as funções restantes geram os termos ${}^1\Delta$, ${}^1\Sigma^+$ e um termo ${}^3\Sigma^-$.

Os números quânticos $L, S, e J$ classificam os estados quânticos e especificam as regras de seleção para átomos de forma correta. Para moléculas diatômicas homonucleares, os números quânticos $\Lambda, S e \Omega$ não são suficientes para esta finalidade, desta forma, é indispensável observar as propriedades de simetria da função de onda eletrônica.

A primeira é a propriedade de simetria “ g ” ou “ u ” que indica se a função de onda é simétrica ou antissimétrica, respectivamente, com relação à inversão em relação ao centro da molécula. Para que esta propriedade seja aplicada, é necessário que a molécula seja diatômica homonuclear e que possua um centro de inversão, sendo os estados rotulados como “ g ” ou “ u ”.

A segunda propriedade de simetria é aplicada em todas as moléculas diatômicas e se preocupa com a simetria da função de onda pela reflexão em torno de qualquer plano (σ_v) que contenha o eixo internuclear. Se a função de onda é simétrica para esta reflexão, o estado será rotulado com “+” e se for antissimétrica será rotulado com “-“. Este simbolismo é normalmente utilizado para os estados Σ .

CAPÍTULO 3

ARRANJO EXPERIMENTAL

O propósito principal deste trabalho foi obter informações experimentais sobre estados metaestáveis de alvos gasosos para uma maior elucidação sobre a natureza de ressonâncias, uma vez que esses dados, apesar de sua importância, são ainda escassos na literatura. Para este fim, foi necessário construir um espectrômetro de impacto de elétrons no Laboratório de Física Atômica e Molecular (LEAM), para aquisição das funções de excitação dos estados metaestáveis dos alvos gasosos. Este espectrômetro (Figura 3.1) será descrito com detalhes ao longo deste capítulo, incluindo cada um de seus elementos e as técnicas utilizadas.

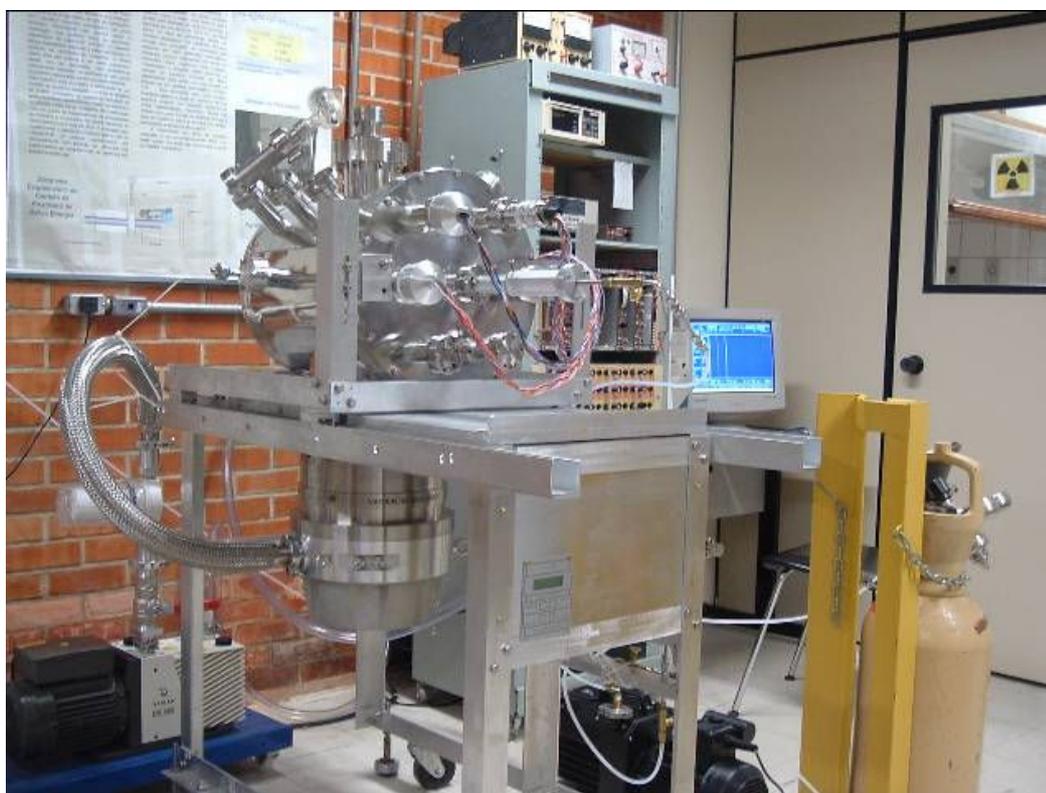


Figura 3.1: Vista panorâmica do Espectrômetro de Impacto de Elétrons construído neste trabalho, para obtenção das funções de excitação de estados metaestáveis.

Para o estudo de estados metaestáveis, é necessário que o arranjo experimental apresente características importantes, como uma alta sensibilidade e uma alta resolução em energia. Isto não é uma tarefa simples, quando se trabalha com elétrons de baixa energia, pois são muito sensíveis a campo elétricos e magnéticos espúrios, efeitos de cargas espaciais e condições de vácuo.

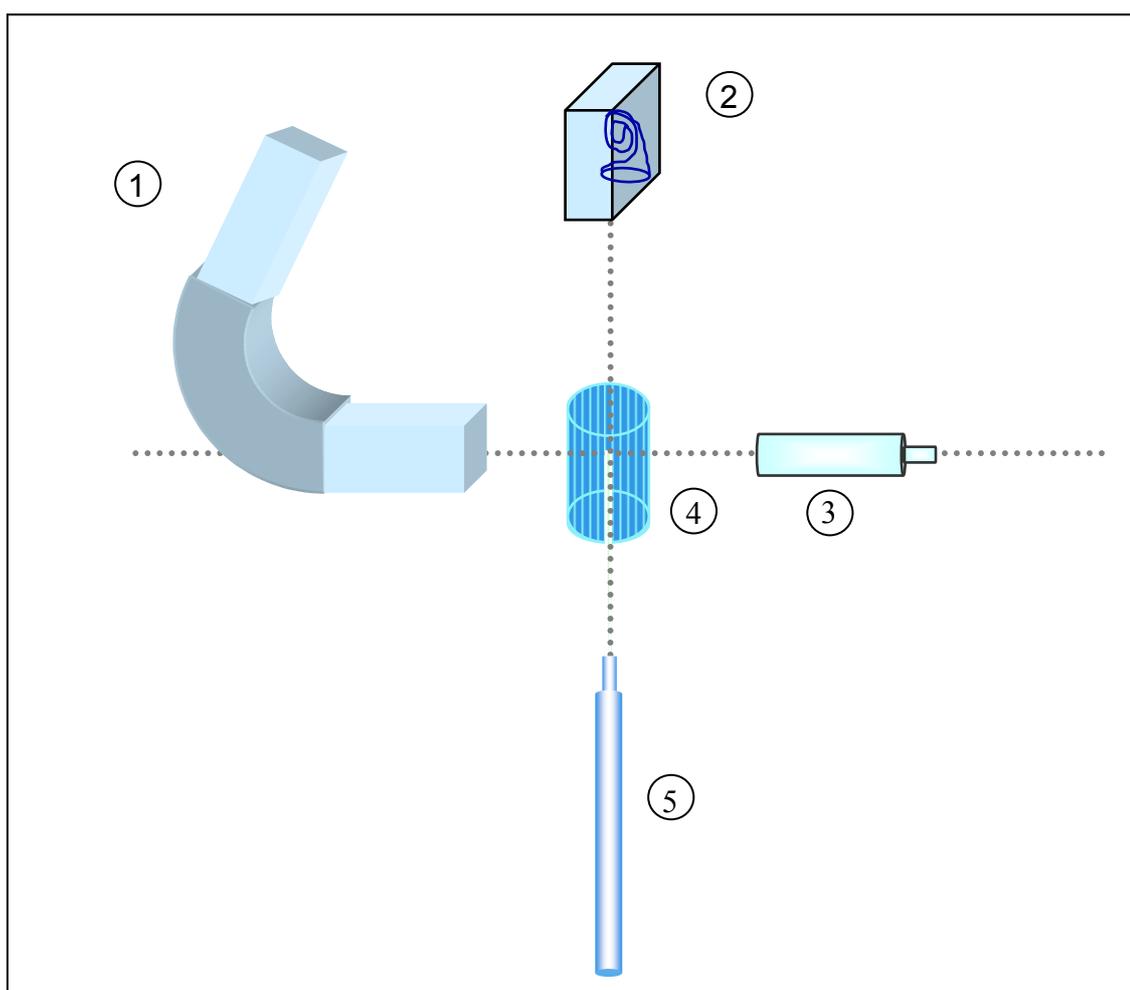


Figura 3.2: Esquema do Espectrômetro de Impacto de Elétrons. 1- Canhão e monocromador de elétrons, 2-detector de íons metaestáveis, 3-coletor de *Faraday*, 4-gaiola de *Faraday* envolvendo a região do alvo, 5-agulha hipodérmica que produz o jato gasoso.

Neste experimento aplicou-se a técnica de feixes cruzados, em que o feixe eletrônico incide perpendicularmente sobre o feixe gasoso. Esta técnica, quando comparada aos experimentos de alvos estendidos, apresenta vantagens tais como:

redução ao mínimo do volume de colisão, redução de colisões múltiplas e ao mesmo passo evita o surgimento do alargamento das linhas espectrais devido ao efeito Doppler. Os elementos principais que constituem o espectrômetro são: um canhão de elétrons de baixa energia monocromatizado, que aplica um seletor de energia cilíndrico de 127° , associado a lentes eletrostáticas; uma fonte de gás efusivo na região do alvo, envolta por uma gaiola de *Faraday*; um detector de íons metaestáveis e por fim, um coletor de *Faraday*, que monitora a intensidade do feixe eletrônico que cruza a região do alvo.

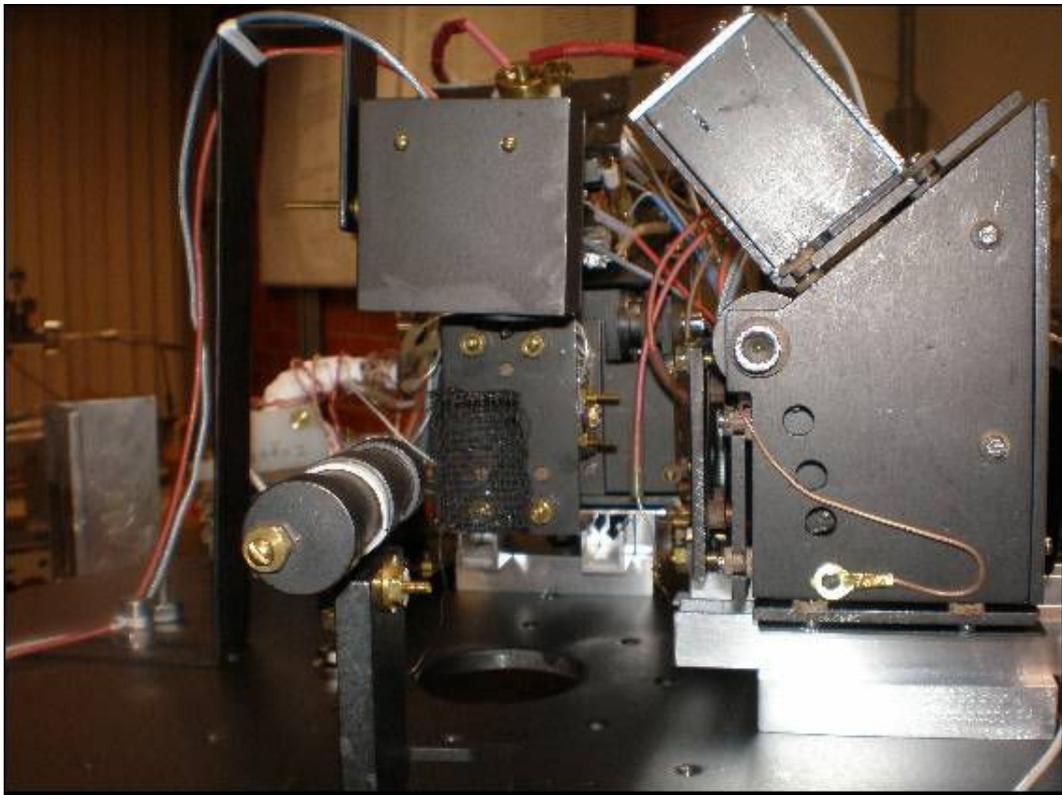


Figura 3.3: Vista dos elementos dentro da câmara de vácuo.

Na Figura 3.2 tem-se um esquema do Espectrômetro, o qual mostra seus elementos principais instalados no interior da câmara de vácuo e na Figura 3.3 uma fotografia dos mesmos, onde também está mostrado um analisador de energias de campo penetrante que será futuramente utilizado neste espectrômetro para aplicação de outra técnica, à Espectroscopia por impacto de elétrons, com energia próxima ao limiar.

Neste espectrômetro foram evitados materiais ferromagnéticos, pois os campos magnéticos residuais podem causar desvios na trajetória do feixe eletrônico, tanto em vóo livre, como sujeito à ação das lentes seletoras, o que comprometeria a eficiência do aparelho. A gaiola cilíndrica, localizada na região de colisão, é feita de malha de alumínio coberta por grafite *aerodag*. Essa gaiola possui quatro aberturas, duas para a incidência do feixe de elétrons, uma para a agulha de gás e a outra para a passagem dos elétrons até o detector metaestável. Sua finalidade é blindar eletrostaticamente a região do alvo. O feixe gasoso, composto por átomos ou moléculas, é produzido por efusão, através de uma agulha hipodérmica de $500\ \mu\text{m}$ de diâmetro interno e 2,5 cm de comprimento. Essa agulha se move na direção z e situa-se aproximadamente a 3 mm do feixe de elétrons.

3.1 CANHÃO DE ELÉTRONS MONOCROMATIZADO

O canhão de elétrons é constituído por um filamento, pelo estágio de extração dos elétrons, duas lentes eletrostáticas desaceleradoras, um seletor de energia cilíndrico 127° e duas lentes eletrostáticas aceleradoras. Um circuito eletrônico, do tipo divisor de tensão simples, alimenta cada elemento do canhão, no qual ajustes grossos e finos definem os potenciais desejados em cada elemento, de acordo com o projeto da óptica eletrônica. O modelo esquemático do canhão é mostrado pela Figura 3.4.

Através da passagem de uma corrente em torno de 2,7 A, em um filamento de Tungstênio, elétrons são produzidos por emissão termiônica, sendo esta região denominada catodo. Em seguida, os elétrons são extraídos desta região e acelerados por um anodo até a energia desejada. Em experimentos que envolvem espalhamento de elétrons é necessário utilizar lentes eletrostáticas, pois conservam as características de

focalização e colimação do feixe, ao passo que permitem o aproveitamento do feixe eletrônico em uma longa faixa de energia. As lentes eletrostáticas, utilizadas logo após o anodo, definem geometricamente o feixe eletrônico, isto é, seu estado de colimação e foco, e também sua energia, antes que este entre no seletor de energias. A energia do feixe formado é definida através da aplicação de um potencial, previamente escolhido no catodo, em relação ao potencial terra de referência.

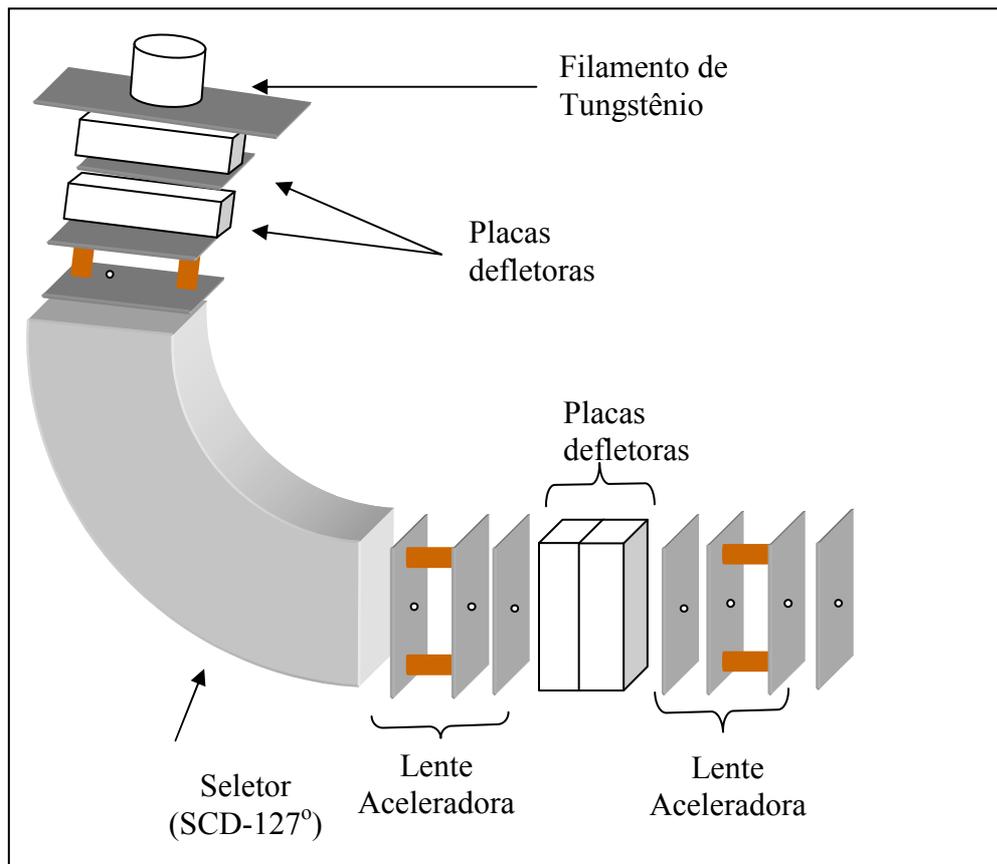


Figura 3.4: Diagrama esquemático dos principais elementos que compõem o canhão de elétrons monocromatizado.

O canhão, não monocromatizado, varre continuamente a região de 0,3 a 200 eV, com eficiência extraordinariamente alta, apresentando um diâmetro menor que 0,6 mm e intensidades superiores a 1 nA. Para a construção das lentes eletrostáticas, usamos placas de Alumínio de 0,10 mm de espessura e de Molibdênio de 0,25 mm.

Submetendo as placas a diferentes potenciais formam-se duas lentes eletrostáticas, durante o funcionamento do canhão. Estas são alimentadas, através de fios presos por meio de presilhas de cobre, que são conectados ao circuito eletrônico, o qual controla o valor dos potenciais de acordo com a energia do feixe. A Figura 3.5 exibe a vista lateral do canhão de elétrons. Utilizamos um seletor de 127° , para monocromatizar o feixe incidente. Utilizamos feixes eletrônicos com energia de passagem de algumas unidades de eV. Logo após o seletor, estão localizadas as lentes eletrostáticas que colimam, focalizam e aceleram o feixe, na região de colisão.

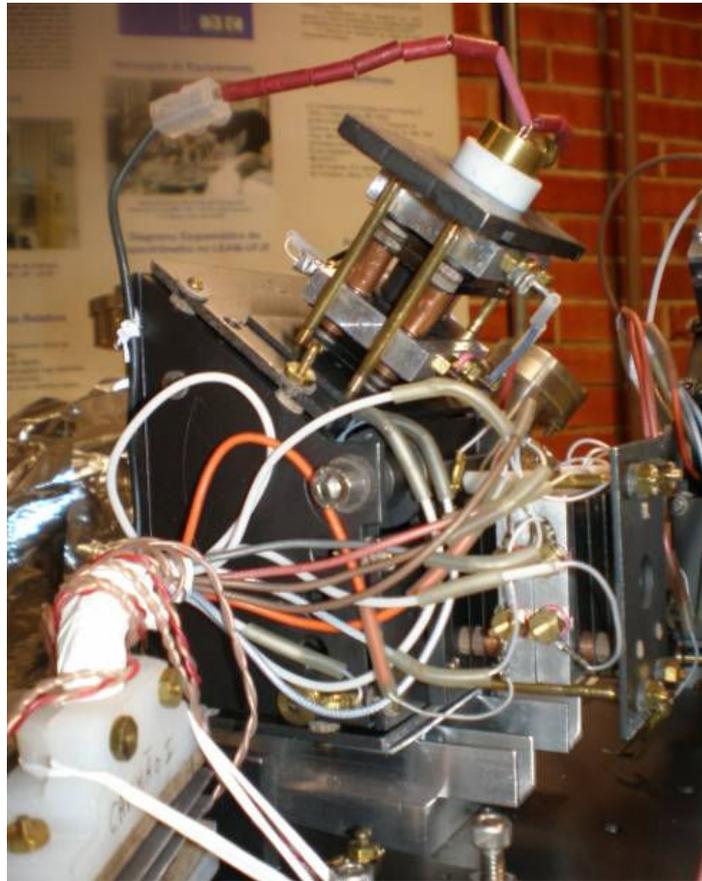


Figura 3.5: Vista lateral do canhão de elétrons construído no LEAM.

O canhão monocromatizado produz feixes eletrônicos com intensidades em torno de 1nA no Coletor de *Faraday*, em toda a região de 7 até 200 eV. Sua resolução em energia, encontrada através das funções excitação do Argônio, é em torno de 50 meV.

3.2 SELETOR DE ENERGIA CILÍNDRICO DISPERSIVO DE 127°

O seletor cilíndrico dispersivo de 127° (SCD-127°) é composto por dois setores cilíndricos concêntricos de 127°, sendo os raios interno e externo R_1 e R_2 respectivamente, como mostra a Figura 3.6. As fendas laterais são de Molibdênio de 0,8 mm de diâmetro e os raios $R_1 = 11,0$ mm e $R_2 = 41,5$ mm. Suas fendas de entrada e de saída, a região interna, onde se forma o campo radial dispersivo, são revestidos por grafite aerossol *aerodag*, para minimizar a emissão de elétrons secundários.

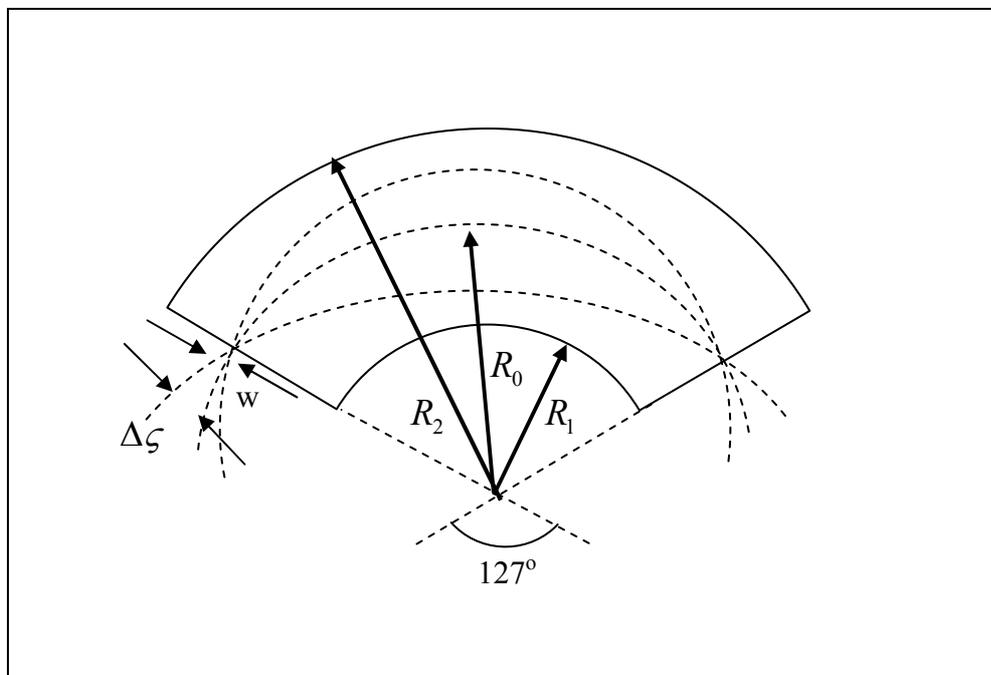


Figura 3.6: Diagrama esquemático do seletor de energia dispersivo de 127° no plano de dispersão xy.

Os cilindros, interno e externo, são submetidos a uma diferença de potencial, formando um campo elétrico radial entre eles. O feixe de elétrons entra no seletor pela fenda de entrada, sofre uma dispersão através das superfícies equipotenciais, quando alcança o campo radial. Os elétrons com energias menores que a energia de passagem E_0 , colidem com a casca interna e aqueles com energias maiores colidem com a casca externa.

Os elétrons com energia E_0 , que penetram pela fenda de entrada sob diferentes ângulos ζ , em relação à linha perpendicular à fenda de entrada, são dispersados e focalizados após um ângulo de 127° , o que justifica seu nome. Esse seletor certifica-nos, que somente os elétrons que possuem uma energia de passagem bem definida, poderão ser transmitidos, através da sua fenda de saída.

A resolução do seletor cilíndrico de 127° é dada por:

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{w}{R_0} + \frac{2}{3}(\Delta\zeta)^2 + \frac{1}{2}(\Delta\beta)^2, \quad (3.1)$$

sendo ζ e β as magnitudes dos desvios angulares (em graus) da trajetória dos elétrons no plano de dispersão (plano xy) e no plano perpendicular a este (plano zy) respectivamente; w representa a largura da fenda de entrada igual a 1mm e R_0 o raio médio igual a 26,25 mm.

Notemos que a resolução do seletor (SCD-127 $^\circ$), depende de sua geometria e das características do feixe eletrônico na sua fenda de entrada, ou seja, da energia de passagem do feixe E_0 e do seu estado de colimação que é refletido pelos valores de ζ e β . A partir disso, é fácil averiguar, como é vantajosa a utilização de lentes eletrostáticas antes do seletor, pois estas impõem ao feixe eletrônico, condições

adequadas ao foco, colimação e energia. Supondo, que os desvios angulares ζ e β , são iguais ou no máximo são iguais a 3° , o poder de resolução do canhão, caracterizado pela largura a meia altura, é de aproximadamente $\Delta E \approx 10,53 E_0$. Logo, para uma energia de passagem igual a 5 eV, tem-se uma resolução de aproximadamente 50 meV.

O campo elétrico no interior do (SCD-127^o) é dado por:

$$\vec{E}(R) = \frac{V_1 - V_2}{R \ln(R_2/R_1)} \hat{r}. \quad (3.2)$$

A equação que descreve uma trajetória circular no interior do analisador, com uma velocidade v_0 , associada à energia de passagem E_0 , satisfaz a segunda lei de Newton:

$$\frac{mv_0^2}{R_0} \hat{r} = e\vec{E}(R_0), \quad (3.3)$$

em que m representa a massa ; e a carga do elétron.

A dependência da energia de passagem em função das características geométricas e dos potenciais aplicados nos seletores é obtida através das equações (3.2) e (3.3), dada por:

$$E_0 = \frac{e(V_1 - V_2)}{2 \ln(R_2/R_1)}, \quad (3.4)$$

onde E_0 é a energia cinética dos elétrons.

Assim, a calibração dos potenciais aplicados V_1 e V_2 nas cascas interna e externa do ACD-127^o, para a seleção de uma determinada energia de passagem E_0 , é obtida a partir da equação 3.4, tal que:

$$V_1 = V - 2 \frac{E_0}{e} \frac{\ln R_1}{\ln R_0} \quad \text{e} \quad V_2 = V - 2 \frac{E_0}{e} \frac{\ln R_2}{\ln R_0} \quad (3.5)$$

Para que fosse possível conhecer seu desempenho, definir seu projeto e suas condições iniciais de operação, foram feitas simulações computacionais para o seletor cilíndrico de 127° através do software SIMION 6.0 [26]. Com isso, observou-se uma alta eficiência na filtragem de elétrons com energias indesejáveis e também a focalização do feixe na fenda de saída, como mostra a Figura 3.7.

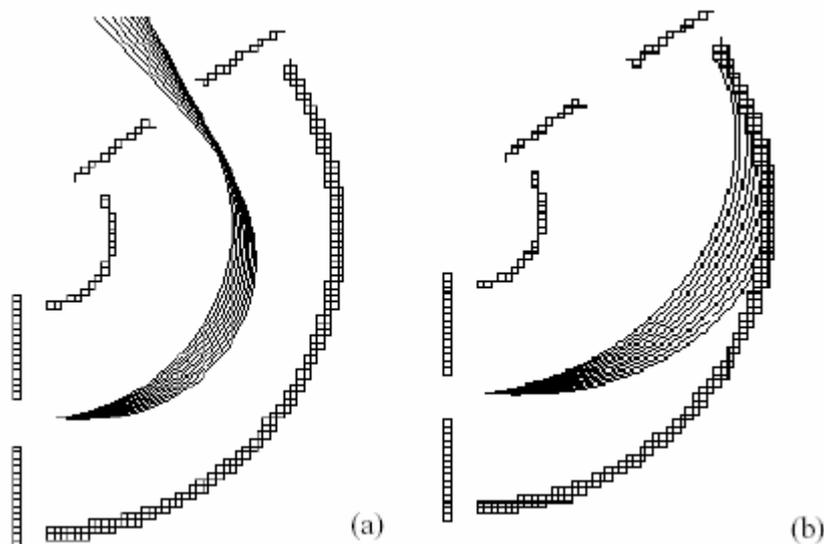


Figura 3.7: Simulação computacional do seletor de energia feita no software SIMION 6.0 para um ajuste de potenciais nos cilindros, para energia de passagem igual a 2eV.(a) Energia cinética igual a 2 eV, variação angular de 5° a 10° ; (b) Energia cinética 3 eV, variação angular de 5° a 10° .

3.3 EFICIÊNCIA DO CANHÃO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA

A eficiência de um canhão de elétrons está associada com a intensidade, as características de foco, colimação e a resolução em energia do feixe eletrônico por ele

produzido. A otimização, da intensidade do feixe transmitido, é monitorada em cada estágio do canhão utilizando-se um eletrômetro *Keithley*- modelo 602. Inicialmente, faz-se a otimização com o eletrômetro conectado à fenda de entrada do monocromador, otimizando-se a intensidade do feixe eletrônico neste elemento. Em seguida, a otimização é feita com o eletrômetro conectado à casca externa do monocromador, aplicando em sua fenda de entrada um potencial que define a energia de passagem do feixe. Depois, aplica-se as voltagens adequadas nas cascas interna e externa, conforme as equações 3.5, para obtenção de corrente na fenda de saída do monocromador. Imediatamente após, monitora-se o feixe de elétrons nos elementos das lentes aceleradoras à frente do seletor, otimizando-se a transmissão do monocromador pelo ajuste grosso e fino das voltagens aplicadas nas suas cascas interna e externa. Em seguida, para garantir que o feixe atravessa a região de colisão a leitura da intensidade do feixe é feita no coletor de Faraday, onde são ajustados os potenciais das lentes aceleradoras.

O canhão de elétrons de baixa energia, não monocromatizado, foi construído em nosso laboratório e apresentou uma excelente eficiência, cobrindo continuamente uma ampla região de energia, desde 0,3 eV a 200 eV, como está registrado na Tabela 3.1. O canhão de elétrons de baixa energia, não monocromatizado, foi construído em nosso laboratório e apresentou uma excelente eficiência, cobrindo continuamente uma ampla região de energia, como está registrado na Tabela 3.1, conforme mostra o gráfico da Figura 3.8. Este gráfico foi obtido ajustando-se os potenciais do canhão para uma energia do feixe incidente de 0,3 eV e variando-se continuamente o potencial de alimentação do circuito, sem nenhum outro ajustes nos potenciais de cada elemento. De fato, não investigamos a região de energias superiores a 200 eV, uma vez que as isolações do canhão e sua alimentação foram projetados para operação até 200 eV. Em virtude da

mudança da intensidade do feixe eletrônico em função de sua energia, é necessário realizar a normalização das intensidades registradas nos espectros adquiridos, registrando a curva da intensidade do feixe primário no coletor de *Faraday*, logo antes da aquisição de dados.

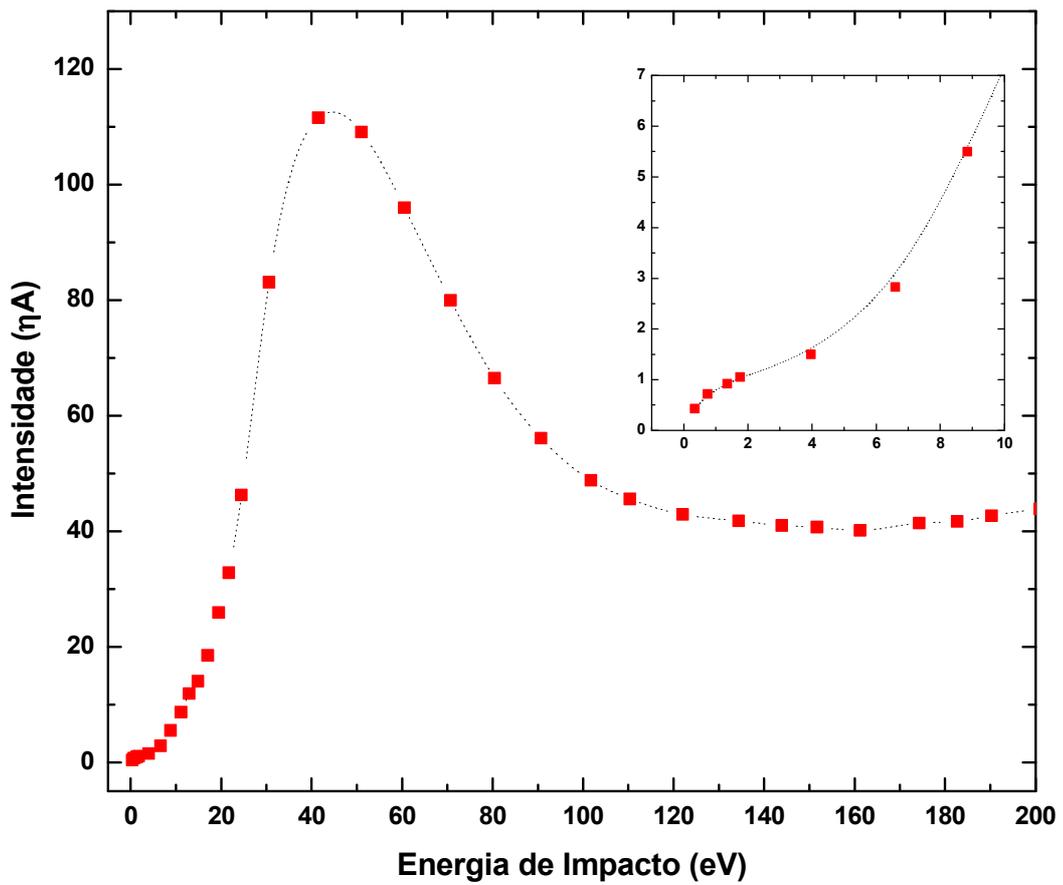


Figura 3.8: Curva da eficiência do canhão de elétrons não monocromatizado.

Tabela 3.1: Eficiência do canhão mostrando a dependência dos valores das intensidades do feixe em função das energias de impacto.

E_i (eV)	$I \eta A$
0,34	0,42
0,75	0,72
1,36	0,92
1,76	1,05
2,39	0,94
3,97	1,50
5,39	1,51
6,60	2,83
8,84	5,50
9,96	4,45
11,10	8,70
12,93	11,87
14,84	14,06
17,04	18,50
19,45	25,93
21,70	32,80
24,50	46,30
30,60	83,10
41,50	111,60
51,00	109,10
60,50	96,00
70,70	80,00
80,40	66,50
90,70	56,10
101,70	48,80
110,30	45,60
122,00	42,90
134,40	41,80
143,90	41,00
151,70	40,70
161,20	40,14
174,30	41,40
182,70	41,70
190,30	42,70
201,00	43,87

3.4 DETECTOR DE ÍONS METAESTÁVEIS

Após a interação dos elétrons incidentes, com o alvo gasoso, são produzidos cinco tipos de partículas indesejáveis: elétrons espalhados, elétrons ejetados, fótons, íons positivos e átomos neutros (em estado fundamental e estados excitados). Desta forma, algumas precauções foram tomadas, para minimizar a detecção destas partículas. A Figura 3.9 mostra o diagrama esquemático do detector de íons metaestáveis. O detector consiste de um multiplicador de elétrons de um canal - *channel electron multiplier* (CEM), Mullard B 419 BL/01, o qual possui a entrada em forma de funil, com 1 cm de diâmetro. As grades, exibidas no diagrama esquemático, são de Alumínio e possuem uma transparência em trono de 70%. Na primeira grade aplica-se uma voltagem negativa de algumas dezenas de eV, para que os elétrons espalhados e ejetados, na direção do cone de visão do analisador, sejam repelidos. A segunda grade fica localizada na entrada do *channeltron*, em que aplica-se uma voltagem positiva, para repelir os íons positivos. Todo o conjunto, de grade e o detector, são instalados no interior de uma pequena caixa metálica localizada a 2 cm da região de colisão, no mesmo eixo do feixe gasoso, aterrada para blindagem da região de colisão de campos eletrostáticos indesejáveis. Toda a caixa e as grades foram recobertas com grafite *aerodag*, para que não houvesse emissão de elétrons secundários. O circuito eletrônico do detector é mostrado na Figura 3.10.

Os átomos ou moléculas, em estados ressonantes metaestáveis, produzidos no processo de colisão, ao se chocarem com o cone de entrada do *channeltron* decaem e ejetam um elétron. Este elétron ejetado é coletado pelo detector, gerando assim o sinal. O centro do detector é deslocado de 5 mm do eixo da agulha, para permitir o recuo dos átomos leves, após a colisão dos elétrons com o alvo.

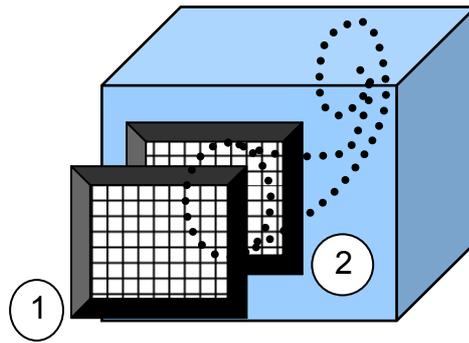


Figura 3.9: Diagrama esquemático do detector metaestável, 1-grade com uma voltagem negativa, 2-grade com voltagem positiva.

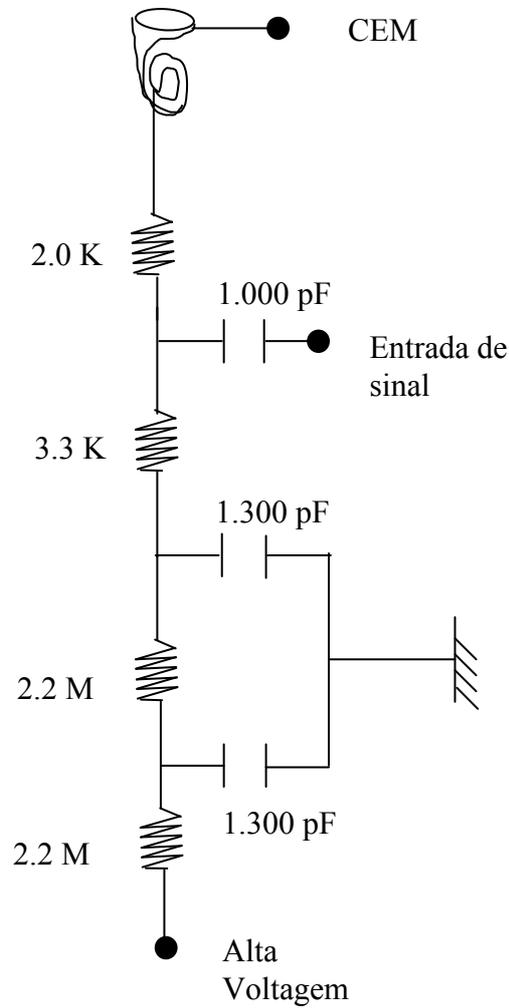


Figura 3.10: Circuito eletrônico do detector *channeltron*.

3.5 SISTEMA DE VÁCUO

O sistema de bombeamento, utilizado no espectrômetro, é composto por uma bomba mecânica VARIAN, com velocidade de bombeamento de $30 \text{ m}^3/\text{h}$ e uma bomba turbo molecular VARIAN, com velocidade de bombeamento de 2000 l/s . Para o sistema de refrigeração da bomba turbo molecular, utiliza-se um circuito fechado de água destilada, que é resfriado por um Chiller MECALOR. Na Figura 3.11 é apresentado um diagrama, com os principais componentes do sistema de vácuo e medidores de pressão.

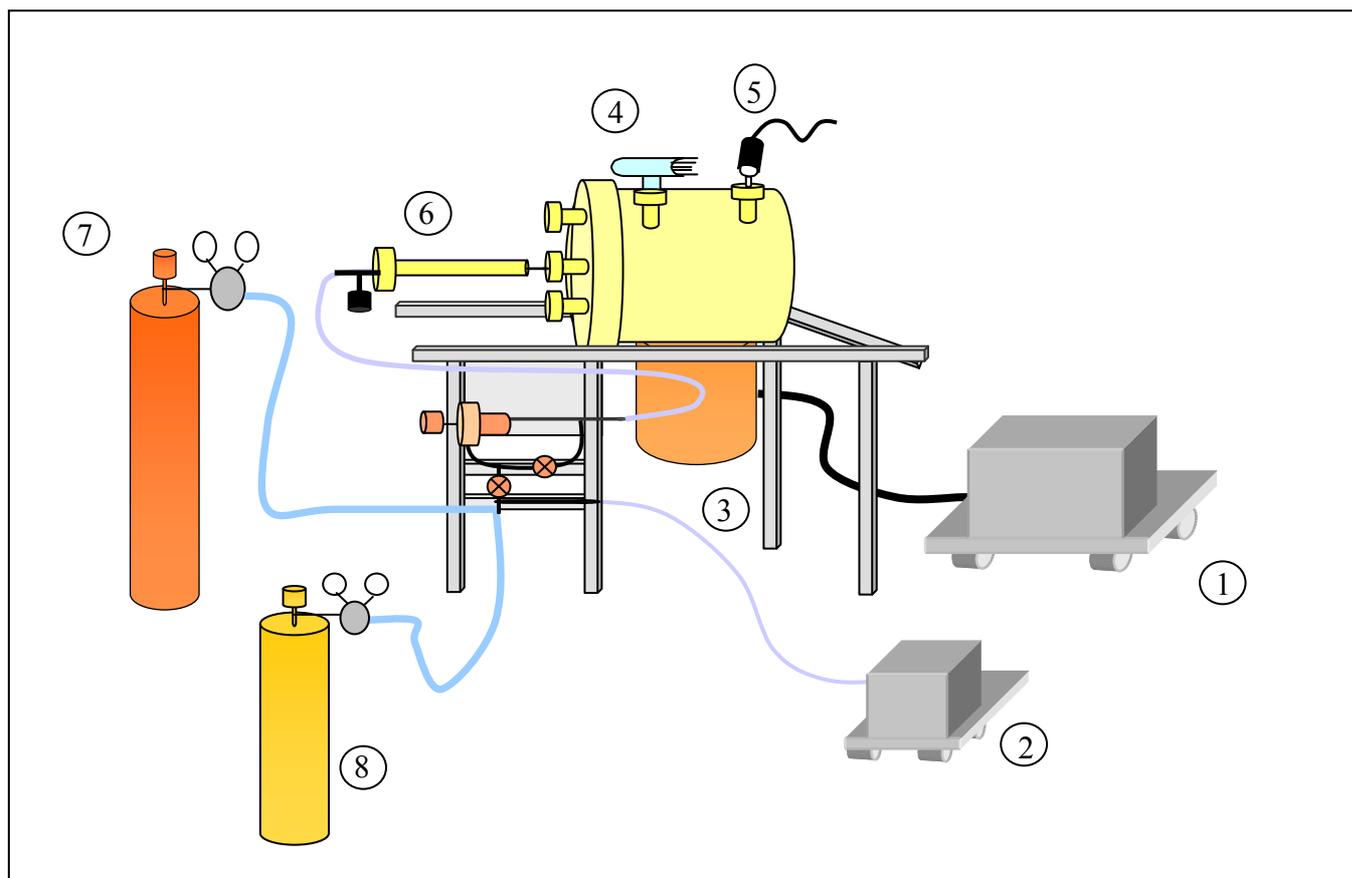


Figura 3.11: Esquema do arranjo experimental e sistema de bombeamento: 1- bomba mecânica, 2- bomba da linha de gás 3- bomba turbo molecular, 4-válvula *Bayard Alpert*, 5- termopar da câmara, 6- agulha injetora de gás, 7- amostra de gás Argônio, 8- amostra do gás em estudo.

Partindo-se da pressão atmosférica, obtêm-se o pré-vácuo através da bomba mecânica, sendo a pressão medida, por um sensor tipo termopar VARIAN. Em condições de pré-vácuo, quando a pressão atinge um valor de aproximadamente 10^{-3} Torr, a bomba turbo molecular é acionada, levando a pressão da câmara a alto vácuo, em aproximadamente 2 horas. Neste momento, a medida da pressão é feita, através de uma válvula de ionização tipo *Bayard Alpert* VARIAN. A pressão residual do sistema é em torno de 5×10^{-7} Torr.

A câmara de alto vácuo é cilíndrica, com 43 cm de diâmetro e 46,5 cm de comprimento. Seu interior é revestido por cinco camadas de μ -metal, proporcionando uma redução de campos magnéticos residuais, na região de colisão inferiores a 2m Gauss.

3.6 CONEXÕES DE GÁS

Durante o experimento, quando a pressão dentro da câmara de alto vácuo atinge valores da ordem de 10^{-7} Torr, é injetado o gás em estudo, para a realização das medidas de colisões. O feixe gasoso é formado por efusão, através de uma agulha hipodérmica. Para o controle da entrada de gás na câmara, utiliza-se um sistema de linhas de gás mostrado na Figura 3.12. Este circuito é composto por 5 válvulas tipo abre /fecha, 1 válvula agulha, controladores de pressão e uma bomba mecânica independente. As linhas de gás são de teflon e aço inoxidável não magnético. Antes da introdução do gás, na região de colisão, é realizado um bombeamento individual das linhas de gás e uma série, de pelo menos três fluxos de gás, a fim de eliminar qualquer tipo de molécula indesejável no experimento. Para o ajuste fino da pressão do gás, na região de colisão, utiliza-se a válvula agulha. A Figura 3.12 exhibe um diagrama esquemático das linhas de gás e na Figura 3.13 uma vista externa destas.

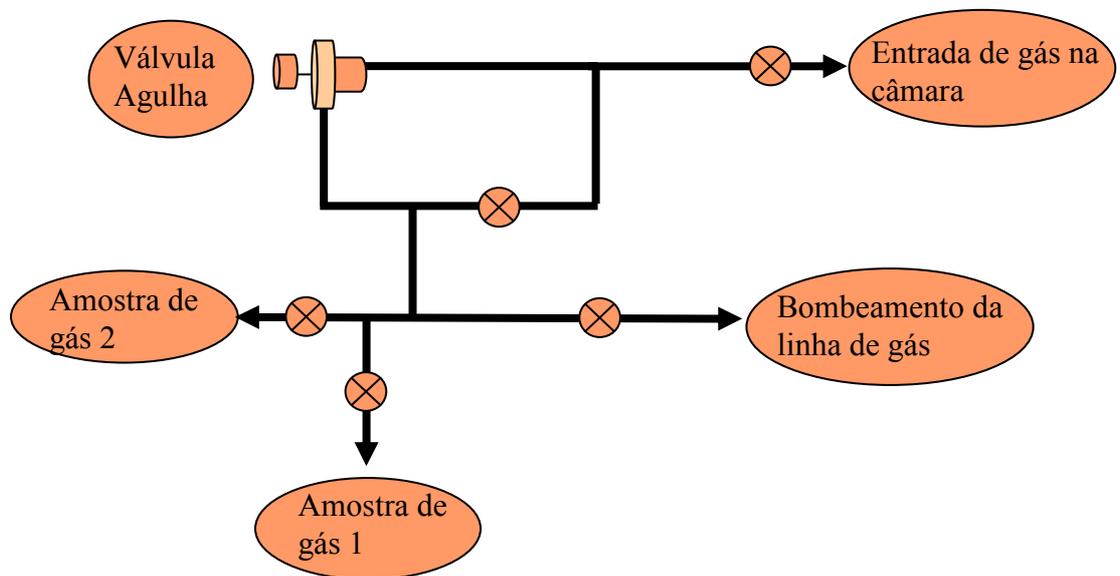


Figura 3.12: Diagrama esquemático da linha de gás.



Figura 3.13: Vista da linha de gás.

3.7 AQUISIÇÃO DE DADOS

Para a aquisição de espectros, de átomos e moléculas, realiza-se inicialmente, uma varredura linear na voltagem do canhão de elétrons monocromatizado, sendo sua velocidade de varredura controlada por um circuito rampa linear. O detector de íons metaestáveis *Channeltron* está conectado a um circuito eletrônico mostrado na Figura 3.10, alimentado por uma voltagem em torno de 3kV. O sinal gerado, passa por um pré-amplificador (ORTEC-113), por um amplificador de sinais (ORTEC-474), um discriminador (ORTEC-584), sendo este último responsável pela eliminação de ruído do espectro. O frequencímetro (ORTEC-661) é responsável pelo monitoramento do sinal gerado, fornecendo o número de elétrons que chega por segundo. O espectro é obtido varrendo-se continuamente a energia do canhão e o sinal gerado, isto é o espectro, é armazenado em um Multicanal MCS (Multi Channel Slater). É necessário realizar a varredura do canhão inúmeras vezes, sendo esses dados adicionados e analisados, para obtenção de espectros, com alta razão do sinal/ruído.

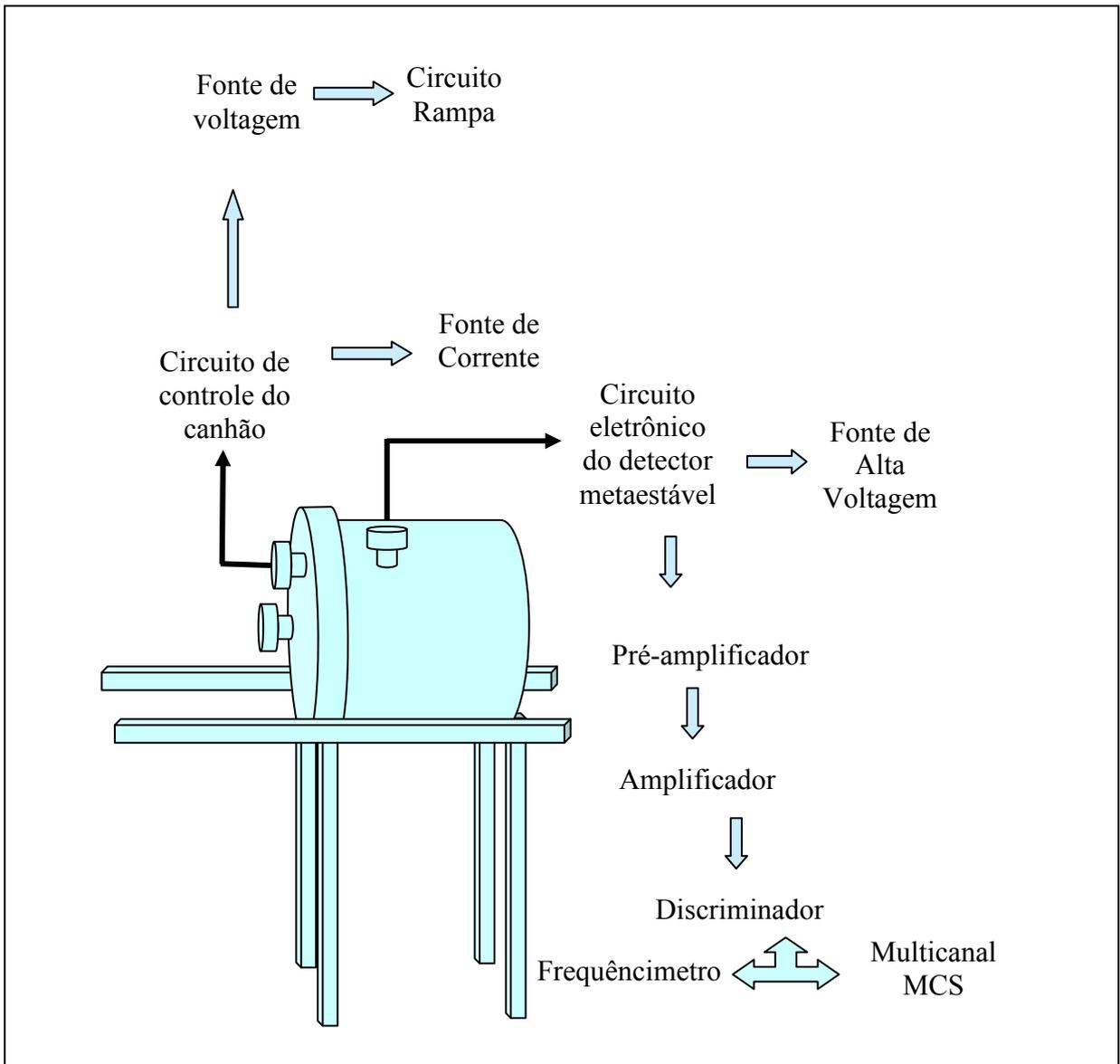


Figura 3.14: Diagrama esquemático do sistema de aquisição de dados.

CAPÍTULO 4

Neste capítulo apresentamos as funções de excitação metaestáveis do Argônio, do Hélio e do Nitrogênio, obtidas neste trabalho. Verifica-se que o estudo das estruturas ressonantes, através do impacto de elétrons de baixa energia, fornece informações diretas sobre as formas e as larguras destas ressonâncias.

4.1 ARGÔNIO

O Argônio é o terceiro elemento da classe dos gases nobres, sendo este incolor, inodoro e inerte, como os demais. Este gás constitui cerca de 1% do ar atmosférico. É usado em lâmpadas fluorescentes e em dispositivos. Tem uma solubilidade em água 2,5 vezes maior que a do Nitrogênio ou a do Oxigênio. É empregado como gás de enchimento em lâmpadas incandescentes, já que não reage com o material do filamento, mesmo em altos níveis de temperatura e pressão. Com isso prolonga-se a vida útil da lâmpada. Emprega-se também na substituição do néon, nas lâmpadas fluorescentes, quando se deseja uma coloração verde azulada ao invés do roxo do néon. Também é usado como substituto do Nitrogênio molecular (N_2), quando este não se comporta como gás inerte, devido às condições de operação. No âmbito industrial e científico, é empregado universalmente na recriação de atmosferas inertes (não reagentes), para evitar reações químicas indesejadas em vários tipos de operações, como por exemplo: soldagem em arco elétrico, fabricação de Titânio e outros elementos químicos reactivos e na fabricação de monocristais. Assim, apesar de ser um alvo atômico simples, um gás nobre e servir como uma boa base de testes, na modelagem fundamental de processos de colisão, dado seu baixo custo e alta seção de choque, existem inúmeras aplicações tecnológicas que justificam seu estudo detalhado.

O espectro do Argônio, obtido neste trabalho, foi registrado varrendo-se a energia do feixe eletrônico incidente de 11,2 eV até a energia de 14 eV, logo abaixo da energia do primeiro potencial de ionização (15,76 eV). Desta forma, foi possível observar três categorias de ressonâncias. A primeira categoria observada foi o par de ressonâncias, que é separado por um valor de energia que corresponde à energia de separação do par de estados fundamentais do caroço iônico $np^5\ ^2P_{1/2,3/2}$. Só foi possível notar este tipo de estrutura, devido a alta resolução do canhão de elétrons monocromatizado. Esta estrutura é identificada como ressonância Feshbach possuindo a configuração [caroço iônico $^2P_{3/2,1/2}$] $nl\ n'l'$. A segunda classe observada são as estruturas isoladas, simbolizadas pela letra p, que possuem a mesma energia dos níveis de um átomo neutro, $n\ p^5\ n\ p, J=0$. O terceiro tipo de ressonância é caracterizado pelas letras b e c, que representam ressonâncias localizadas em baixas energias.

O par de ressonâncias, em um modelo *grandparent*, acontece quando os dois elétrons excitados possuem os mesmo números quânticos principais n , podendo o momento angular l , dos dois elétrons, ser o mesmo ou similar. Nestas circunstâncias, os dois elétrons acoplam-se para formar um par de estados, onde L (momento angular orbital total) e S (momento angular intrínseco total), representam bons números quânticos. Em seguida, este par de estados acopla-se ao núcleo de momento angular j , para formar o momento angular total J das ressonâncias. O par d_1d_2 do átomo de Argônio, pode ser classificado como $(3p^5)_{3/2,1/2}(4p^2\ ^1S)$, em concordância ao observado por *Ojha*, em 1982 [27] e *Brunt*, em 1976 [7]. O fato da energia de separação do par de ressonâncias, ser similar a energia de separação do par de estados fundamentais do caroço iônico, deve-se ao fraco acoplamento entre os dois elétrons

externos e caroço iônico, comparado ao acoplamento entre os dois elétrons ou o acoplamento dentro do próprio caroço.

A interação, entre os dois elétrons externos, é eletrostática e eles podem acoplar-se de acordo com o esquema LS dentro de um estado 1S , dado que L e S, para este estado, ambos possuem valor zero, existindo assim somente uma pequena interação com o caroço iônico. O número quântico do par de estados é dado por nLS e a energia de ligação (E_b), entre o par de estados e o núcleo, depende somente do número quântico n . Esta energia é dada por:

$$E_b = E_{nucleo}(j) - E_{res}(nLSjJ). \quad (4.1)$$

O par de estados do núcleo possui uma degenerescência $j=3/2$ e $j=1/2$, em uma razão de 2:1, sendo que num espectro todos os pares de ressonância aparecem com um peso que é aproximadamente nesta razão. Desta maneira, considera-se a energia de ligação média, deste par de estados, como [7];

$$\overline{E_b}(nLS) = \frac{1}{3} \left(2E_{nucleo} \left(\frac{2}{3} \right) + E_{nucleo} \left(\frac{1}{2} \right) \right) - \frac{1}{3} \left(2E_{res}(nLS3/2J) + E_{res}(nLS1/2) \right). \quad (4.2)$$

Outra forma de investigar a energia de ligação é parametrizá-la em termos da fórmula de Rydberg, modificada [7,10] dada por:

$$\overline{E_b}(nLS) = \frac{2R(Z_{nucleo} - 0.25)^2}{(n - \delta)^2}; \quad (4.3)$$

sendo R a energia de Rydberg (13.606 eV), δ o defeito quântico do par de estado e 0.25 a constante de blindagem.

As estruturas p são isoladas, ou seja, não são membros de nenhum par de ressonâncias ou de qualquer outro grupo identificável. Este tipo de estrutura possui uma forma aguda, como pode ser notado na Figura 4.1, que está localizado próximo ao par de ressonância. As energias, dos estados excitados do Argônio, possuem a classificação dada por $\left[(n p^5 \ ^2P_{3/2}) n' p \right]_0$ e $\left[(n p^5 \ ^2P_{1/2}) n' p \right]_0$. Esses estados possuem o mesmo spin e a mesma paridade, como o estado do alvo.

As ressonâncias b_1 e b_2 (não resolvida em nosso espectro), no átomo de Argônio, possuem a classificação $3p^5 (P_{3/2,1/2}) 4s 4p^3 P$, com as energias de 11,63 eV e 11,675 eV [28], respectivamente. Essa classificação foi obtida, através de cálculos realizados por *Clark e Taylor* (1982) [8] e *Ojha* (1982) [27]. A estrutura c_1 possui a classificação $3p^5 (P_{3/2,1/2}) 4s 4p^1 P$ e a sua energia é de 12,73 eV. Essa estrutura nada mais é que a mistura das configurações $3p^5 (4p^2 \ ^1D)$ e $3p^5 (4s 3d \ ^1D)$, sendo este resultado obtido por *Ojha*, em 1982 [27]. A classificação das estruturas, observadas no espectro de excitação metaestável do Argônio, e as respectivas energias são apresentadas na Tabela 4.1.

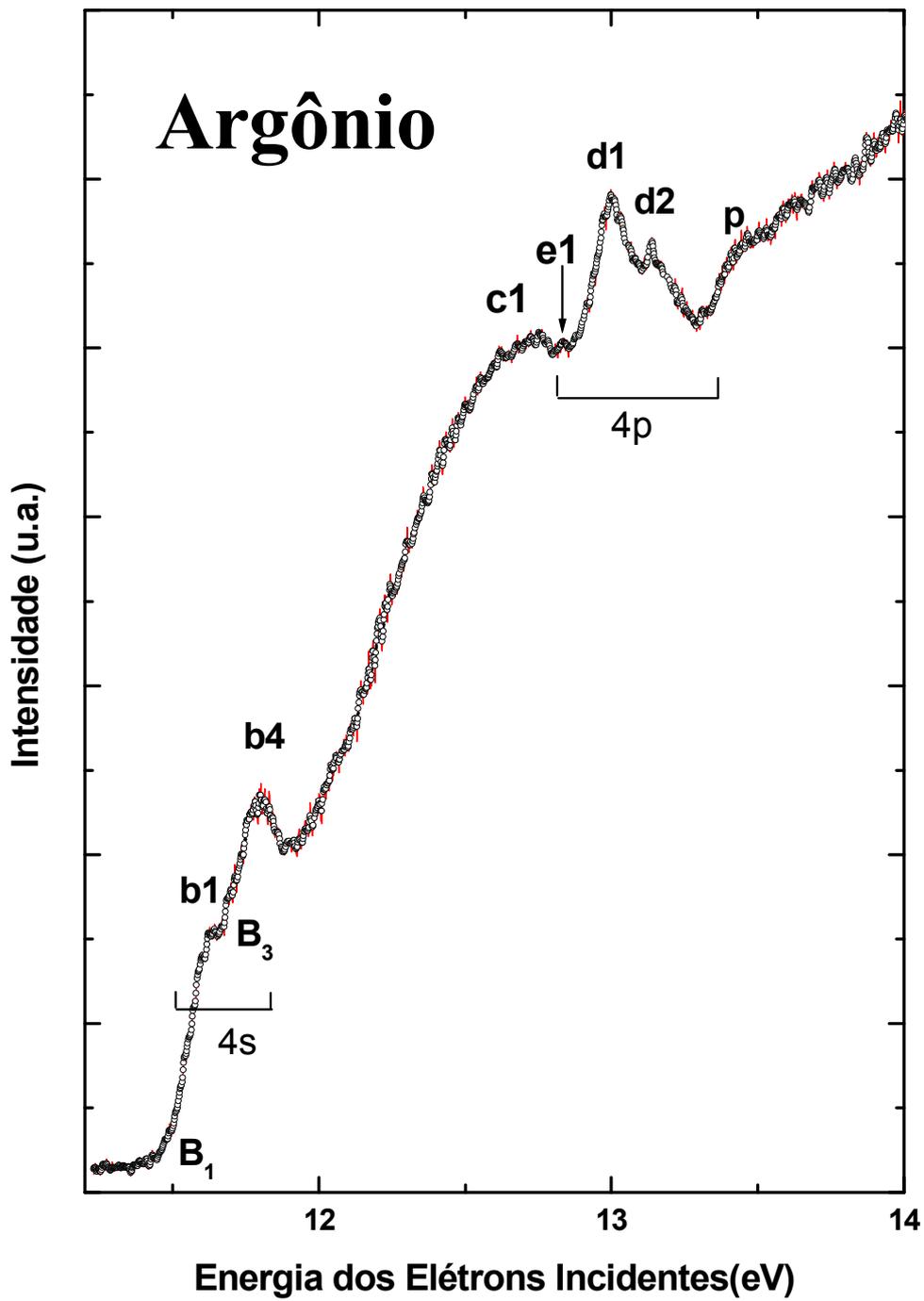


Figura 4.1: Função de excitação metaestável para o átomo de Argônio, sobre a faixa de energia de 11,2-14 eV.

Tabela 4.1: Energias medidas em (eV) do presente trabalho em comparação com as energias obtidas por *Brunt et al.*[7].

Estrutura	Classificação	Esse trabalho Energia (eV)	Brunt [28] Energia (eV)
B_1	$3p^5(^2P_{3/2})4s[3/2]_2$	11,36	11,548
b_1	$3p^5(^2P_{3/2,1/2})4s4p^3P$	11,63	11,631
B_3	$3p^5(^2P_{1/2})4s[1/2]_0$	11,68	11,723
b_4	$3p^5(^2P_{3/2,1/2})4s4p^3P$	11,81	11,845
c_1	$3p^5(^2P_{3/2,1/2})4s4p^1P$	12,73	12,700
e_1	$3p^5(^2P_{3/2})4p^2^1D$	12,84	12,926
d_1	$3p^5(^2P_{3/2})4p^2^1S$	13,00	13,055
d_2	$3p^5(^2P_{1/2})4p^2^1S$	13,14	13,216
p		13,44	13,479

4.2 HÉLIO

O Hélio é um gás inodoro, incolor e monoatômico. O Hélio tem o menor ponto de evaporação de todos os elementos químicos, e só pode ser solidificado sob pressões muito grandes. É o segundo elemento químico em abundância no universo, atrás do Hidrogênio, mas na atmosfera terrestre encontram-se apenas traços, provenientes da desintegração de alguns elementos. Em alguns depósitos naturais de gás é encontrado em quantidade suficiente para a sua exploração; usado para o enchimento de balões e dirigíveis, como líquido refrigerante de materiais supercondutores criogênicos e como gás engarrafado utilizado em mergulhos de grande profundidade. À temperatura ambiente, o Hélio encontra-se no estado gasoso. Sua configuração eletrônica é $1s^2$, possuindo uma camada fechada e apresenta as propriedades de um gás nobre, ou seja, não reage com os demais elementos. Ao mesmo passo que se assemelha a um gás nobre por possuir um nível de energia completo, seu caroço iônico difere destes com relação à paridade e ao momento angular, por ser bem menor e por não possuir nenhuma interação spin-órbita e conseqüentemente nenhum par de ressonâncias.

O estudo das estruturas ressonantes, no átomo de Hélio, foi realizado através da observação da seção de choque de excitação dos níveis metaestáveis, na região de energia de 19,3 a 21,7 eV, conforme mostra a Figura 4.2. As contribuições detectadas neste espectro encontram-se numa faixa de energia superior ao nível metaestável de excitação 2^3S , cujo tempo de vida é aproximadamente 10^{-4} s. O tempo de vida deste estado é bem maior que o tempo de trânsito que a ressonância leva para alcançar o detector, que é da ordem de aproximadamente 10^{-5} s. A seção de choque de excitação metaestável possui um aumento rápido que corresponde ao limiar de 2^3S . Para a observação de estruturas próximas ao limiar de excitação, a técnica utilizada neste trabalho, que é a técnica de detecção metaestável, apresenta importantes vantagens

sobre as outras técnicas. Por exemplo, espectros obtidos através da detecção de elétrons de baixa energia, apresentam estruturas espúrias perto do limiar de excitação, devido a dificuldade de sintonização do analisador para elétrons espalhados, a qual requer uma normalização adicional. Outro motivo, que tornou possível a verificação do limiar de excitação do Hélio, foi a alta eficiência do canhão de elétrons utilizado, cobrindo esta faixa de energia.

O pico denominado G está numa energia de aproximadamente 20,96 eV. Inicialmente, este pico deve-se a uma ressonância para um estado 2^2D , que possui uma forma antissimétrica e aumenta a partir da medida de seção de choque pela contribuição do nível 2^3P , juntamente com a influência particular da função de excitação do nível 2^1S , o qual é um pico aberto para o canal 2^3P . Para a estrutura H, localizada numa energia de 21,21 eV, acontece de forma similar e esta pode ser associada ao estado 2^1P . A Tabela 4.2 apresenta a classificação das estruturas observadas, sua atribuição de estados e energias observadas comparadas com outros autores.

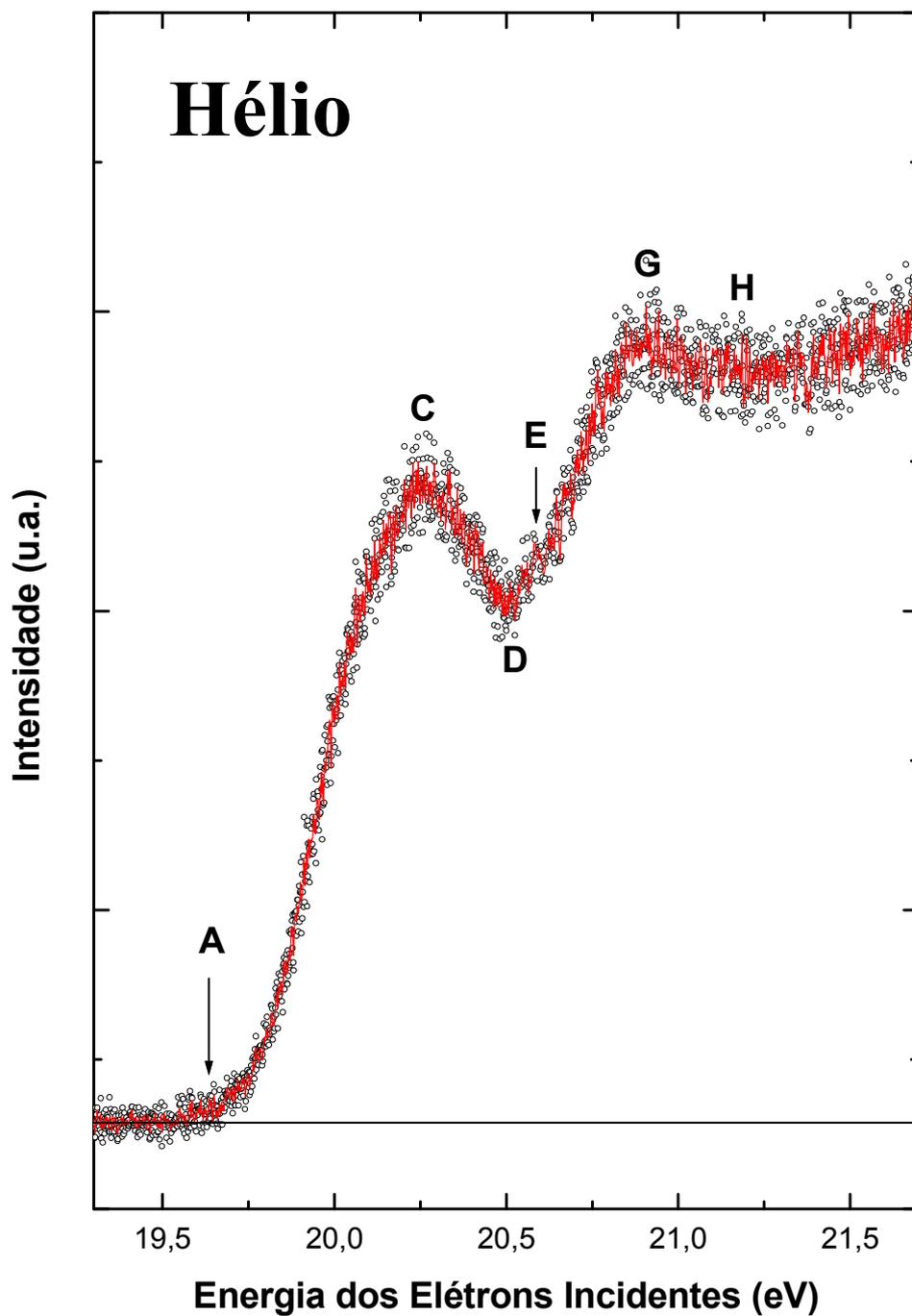


Figura 4.2: Função de excitação metaestável para o átomo de Hélio, sobre a faixa de energia incidente de 19-22 eV.

Tabela 4.2: Energias medidas em (eV) do presente trabalho em comparação com as energias obtidas por *Martin e Brunt et al* [10].

Estrutura	Classificação	Esse trabalho Energia (eV)	Martin Energia (eV)	Brunt Energia(eV)
A	$1s 2s^3S$	19,66	19,820	
C	$1s(2s 2p^1P)^2P$	20,25		20,270
D	$1s 2s^1S$	20,51	20,616	20,606
E		20,60		20,624
G	$1s 2p^3P$	20,96	20,964	20,955
H	$1s 2p^1P$	21,21	21,218	21,209

4.3 NITROGÊNIO

O Nitrogênio é um gás inerte (N_2), não-metal, incolor, inodoro e insípido, constituindo cerca de 4/5 da composição do ar atmosférico, não participando da combustão e nem da respiração. É usado, devido a sua baixa reatividade, como atmosfera inerte em tanques de armazenamento de líquidos explosivos, durante a fabricação de componentes eletrônicos (transistores, diodos, circuitos integrados e etc.) e na fabricação do aço inoxidável. O Nitrogênio líquido, obtido pela destilação do ar líquido, é utilizado em criogenia, já que na pressão atmosférica condensa a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. É utilizado também, como fator refrigerante, para o congelamento e transporte de alimentos, conservação de corpos e células reprodutivas sexuais, masculinas e femininas ou quaisquer outras amostras biológicas. Entre os sais do ácido nítrico estão incluídos importantes compostos como o nitrato de potássio (nitro ou salitre empregado na fabricação de pólvora) e o nitrato de amônio como fertilizante. Os compostos orgânicos de Nitrogênio como a nitroglicerina, o Trinitrotolueno (TNT) são muito explosivos. A hidrazina e seus derivados são usados como combustíveis em foguetes. Na indústria automobilística é utilizado para inflar pneus de alto desempenho. Da mesma forma,

como o Argônio, o N_2 é um alvo relativamente simples, com uma quantidade enorme de dados publicados na literatura e, portanto, serve como uma boa base de testes na modelagem de processos de colisão de elétrons-moléculas e para testes de equipamentos. Devido às suas inúmeras aplicações tecnológicas é também importante que se faça um estudo detalhado.

A excitação metaestável da molécula de Nitrogênio, através do impacto de elétrons, tem sido estudada por diversos autores, dentre eles estão *Olmsted* e cols (1965) [28], *Freund* (1969) [29], *Borst et al.* (1972) [30], *Lawton e Pichanick* (1973) [31] e *Golden et al.* (1974) [32]. Neste trabalho, o espectro de excitação metaestável do N_2 , foi adquirido na região de energia de 7,5 a 16,5 eV. As contribuições diretas para a função de excitação metaestável total no N_2 , medidas neste trabalho, aumentam principalmente a partir dos estados $A^3\Sigma_u^+$ e $a^1\Pi_g$, uma vez que estes estados possuem uma grande seção de choque e um tempo de vida suficientemente grande, para garantir que sejam detectados. Vários estados decaem para o estado $A^3\Sigma_u^+$, desses incluem o estado $B^3\Pi_g$ e também o estado $C^3\Pi_u$, que decai para o estado $A^3\Sigma_u^+$, através do estado $B^3\Pi_g$. A seção de choque do impacto de elétrons, para a excitação vibracional dos estados de valência A e B, demonstra um amplo pico sobreposto para energia incidentes a partir de 8,2 até 11 eV para o estado A e a partir de 9 até 11,5 eV para o estado B; este resultado foi também verificado por *Mazeau* [33] e *Brunt* [15], através do estudo de espalhamento inelástico em níveis vibracionais dos estados de valência $A^3\Sigma_u^+$ e $B^3\Pi_g$. Neste trabalho este tipo de estrutura não foi observado, pois os níveis vibracionais medidos causam oscilações que se cancelam. Neste espectro a estrutura mais notável é o pico B, que ocorre justamente acima do limiar do estado $E^3\Sigma_g^+$. Em

1970, *Hall et al* [34], estudou o espectro do limiar de excitação do Nitrogênio, pelo impacto de elétrons, cobrindo uma faixa de energia de 6-13 eV, através do método de aprisionamento de elétrons. Em suas medidas foi possível detectar que os níveis vibracionais $\nu=0,1,2$ do estado $E^3\Sigma_g^+$ são 11,87, 12,14 e 12,41 eV, respectivamente. Com esses resultados é possível observar, que a intensidade do nível $\nu=0$, possui uma energia em ordem de magnitude superior ao nível $\nu=1$ e a intensidade do nível $\nu=2$ é muito menor que do nível vibracional $\nu=1$, e que as medidas deste trabalho correspondem ao nível vibracional $\nu=0$.

Os picos encontrados na faixa de energia 12,3 a 13,6 eV deste espectro, pertencem a duas séries a' e b'. *Mazeau et al* [33] sugeriram que a série a' corresponderia à classificação $[N_2^+ A^2\Pi_u](3s\sigma_g)^2, ^2\Pi_u N_2^+$ em que o estado *parent* é $F^3\Pi_u$. A série b' corresponde a $N_2^+ A^2\Pi_u$ ao caroço, mais dois elétrons em diferentes orbitais Rydberg acima de $(3s\sigma_g)^2$. As medidas realizadas, neste trabalho, da função de excitação metaestável do nitrogênio, é mostrada na Figura 4.3. A Tabela 4.3 relaciona as estruturas observadas, com as energias encontradas neste trabalho em comparação com outros autores.

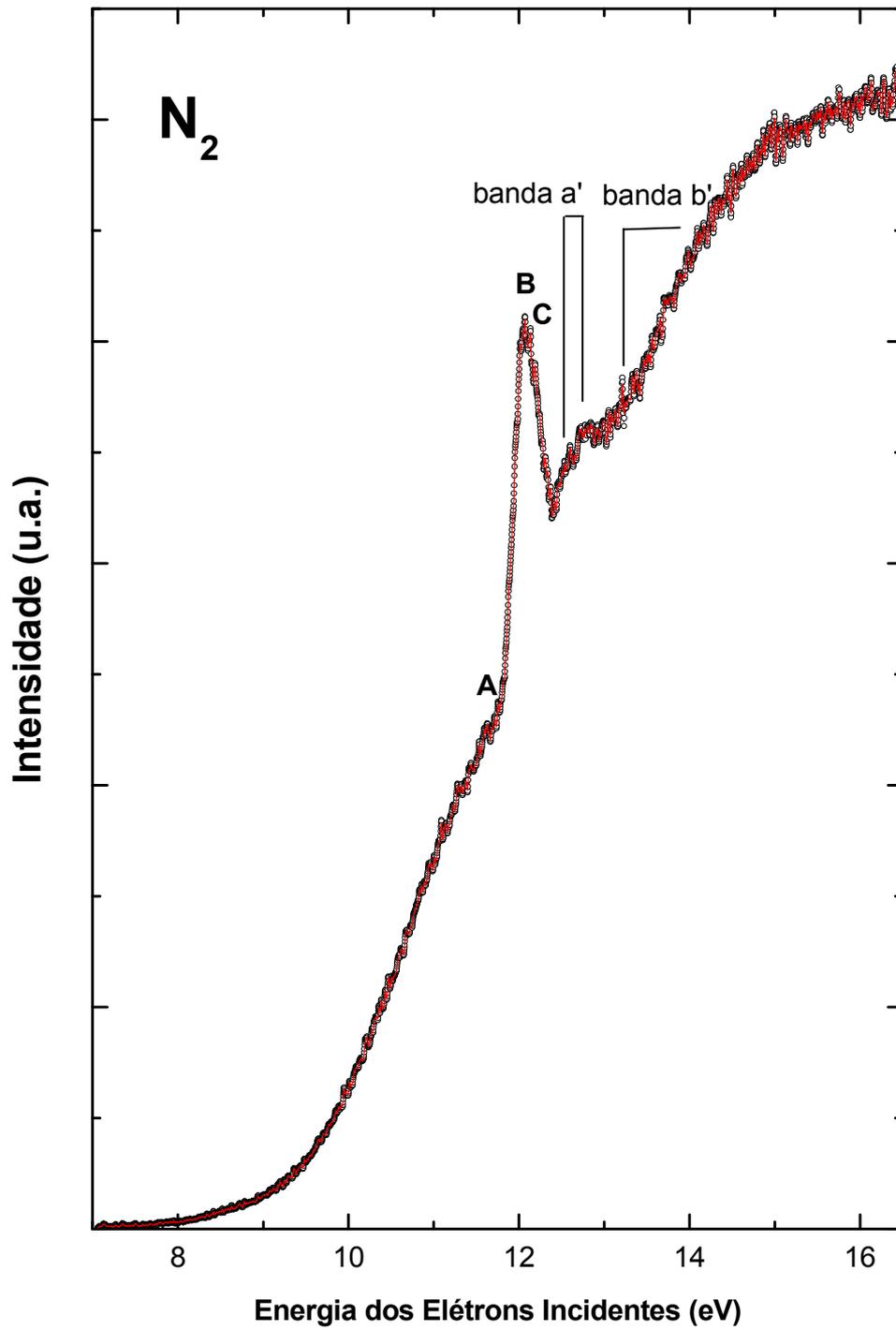


Figura 4.3: Função de excitação metaestável para o Nitrogênio, sobre a faixa de energia incidente 7,5-16,5 eV.

Tabela 4.3: Energias medidas em (eV) do presente trabalho em comparação com as energias obtidas por *Brunt, Sanche et al* [15].

Estrutura	Classificação o V=0	Energia dos Níveis Neutros	Energia dos Estados Metaestáveis		
			Brunt	Presente	Brunt
	$A \ ^3\Sigma_u^+$	6,169			
	$B \ ^3\Pi_g$	7,354			
	$a \ ^1\Pi_g$	8,549			
	$C \ ^3\Pi_u$	10,909			
A	$E \ ^3\Sigma_g^+$	11,874	11,68	11,848	
B			12,04	11,925	11,92
C			12,12	12,181	12,18-12,27
a'	$b \ ^1\Pi_u$	12,579	12,55	12,535	12,64
				12,780	
b'			13,21	13,231	13,23

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho envolveu a implantação de um espectrômetro, por impacto de elétrons de baixa energia, no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular do Departamento de Física da UFJF, para o estudo de ressonâncias, através da função excitação de estados metaestáveis. Construiu-se para este espectrômetro, um canhão de elétrons monocromatizado de alta eficiência, que cobre continuamente a região de energia de 7 a 200 eV (0,3 a 200 eV se não monocromatizado), com intensidades superiores a 1nA, em toda faixa e com diâmetro menor que 1mm. Foram registrados com este novo aparelho, os espectros dos átomos de Argônio, do Hélio e da molécula de Nitrogênio, cobrindo a região de energia do limiar de excitação metaestável até energias inferiores ao primeiro potencial de ionização, de cada alvo.

Na medida da função excitação metaestável do Argônio, foi possível observar 9 tipos de estruturas, incluindo o limiar de excitação metaestável e também a separação spin orbita do par ressonante d_1 e d_2 . A observação do limiar de excitação metaestável e a separação do par de ressonância, só foi possível, dada a alta eficiência do canhão de elétrons monocromatizado. Foi registrada estrutura, em 11,36 eV, atribuída ao estado $3p^5(^2P_{3/2})4s[3/2]_2$. Em 11,63 eV ao estado $3p^5(^2P_{3/2,1/2})4s4p^3P$, em 11,68 eV ao estado $3p^5(^2P_{1/2})4s[1/2]_0$, em 11,81 eV à $3p^5(^2P_{3/2,1/2})4s4p^3P$, em 12,73 eV à $3p^5(^2P_{3/2,1/2})4s4p^1P$, em 12,84 eV à $3p^5(^2P_{3/2})4p^2^1D$, em 13,00 eV à $3p^5(^2P_{3/2})4p^2^1S$ e em 13,44 eV ao estado metaestável $3p^5(^2P_{1/2})4p^2^1S$.

No espectro do átomo de Hélio, observou-se a formação de 6 estruturas incluindo o limiar de excitação, verificadas nas energias 19,66, 20,25, 20,51, 20,96 e 21,21 eV,

atribuídas respectivamente as ressonâncias $1s2s\ ^3S$, $1s(2s2p\ ^1P)^2P$, $1s2s\ ^1S$, $1s2p\ ^1P$.

A estrutura observada em 26, 60 eV, não pode ser classificada, devido a falta de dados suficientes na literatura para sua atribuição.

O espectro de excitação metaestável do N_2 , foi medido na região de energia de 7,5 a 16,5 eV e foram observados 5 diferentes estruturas centradas em 11,68, 12,04, 12,12, 12,55 e 13,21 eV. O limiar de formação de ressonâncias no N_2 , foi observado e ocorre em 7,7 eV. Em todos os três espectros, os valores encontrados estão em boa concordância com os resultados publicados por *Brunt et al* [7,10,15], que empregou um aparelho com uma resolução duas vezes melhor que o construído neste trabalho.

De um modo geral, para os três alvos estudados, o Argônio, o Hélio e o N_2 , os limiares de formação de ressonância, registrados, estão levemente abaixo aos valores registrados por *Brunt et al* [7,10,15]. Isto se deve, provavelmente, a resolução de nosso aparelho. O feixe eletrônico produzido apresenta um perfil com uma calda que leva ao alargamento de todas as estruturas observadas em nossos espectros.

Dentro do nosso conhecimento, foi realizada, pela primeira vez, este tipo de espectroscopia, em nosso país. É a primeira vez que um grupo brasileiro produz no país, feixes de elétrons com baixíssimas energias (inferiores a 0.5 eV), com alta eficiência.

Como perspectivas futuras, pretende-se aumentar a resolução em energia do espectrômetro estreitando-se a base da distribuição de energia do feixe incidente, modificando-se as condições de operação do canhão e aquecendo-se todo o aparelho. Com o aquecimento do espectrômetro espera-se minimizar a absorção de gases nas paredes da câmara de alto vácuo e nos elementos do aparelho, o que resultará em uma melhor eficiência do espectrômetro, em termos de estabilidade, aumentando a razão sinal ruído e aumentando a intensidade do feixe detectado.

Além disso, pretende-se implantar no mesmo equipamento, um analisador de energias de elétrons, com campo penetrante, para aquisição de espectros de perda de energia de elétrons e espectros de limiares de excitações eletrônicas de alvos gasosos. Ainda, está previsto a instalação neste espectrômetro da nova Técnica de Fluxo Relativo desenvolvida por *Khakoo et al* [35], o que nos permitirá a obtenção de medidas Seções de Choque Diferencias elásticas e inelásticas da colisão elétron-molécula na região de baixa energia.

REFERÊNCIAS

- [1] Bundaiffa *et al*, Science 287, 1658 (2000)
- [2] X. Pan, P. Cloutier, D. Hutting, L. Sanche, Phys. Rew. Lett. **90**, 20 (2003).
- [3] C. J. Thynne, Chem. Commun, 1075 (1968).
- [4] S. Buckman, C. Warh, Rew. Mod. Phys. **66**, 539 (1994).
- [5] G. J. Schultz, Rev. Mod. Phys. **45**, 378 (1973).
- [6] G. J. Schultz, Rev. Mod. Phys. **45**, 423 (1973).
- [7] F. Read, J. Brunt, G. King, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **9**, 13 (1976).
- [8] W. Clark, T. Taylor, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **15**, 213 (1982).
- [9] D. Spence, Phys. Rew. A. **12**, 721 (1975).
- [10] J. Brunt, G. King, F. Read J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **10**, 3 (1977).
- [11] F. Gresteau, R. Hall, A. Huetz, D. Vichon, J. Mazeau, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **12**, 2937 (1979).
- [12] J. Jiang, C. Dong, L. Xie, X. Zhou, J. Wang, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **41** 245 (2008).
- [13] G. King, J. McConkey, F. Read, B. Dobson, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **13**, 4315 (1980).
- [14] G. King, J. McConkey, F. Read, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **10**, 14 (1977).
- [15] J. Brunt, G. King, F. Read, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., **11**, 1 (1978).
- [16] M. Zubek, G. King, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **20**, 1135 (1987).
- [17] W. Borst, Phys. Rew. Letters **181**,1 (1968).
- [18] G. Hanne, V. NicKich, M. Sohn, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **18**, 2037 (1985).
- [19] I. Shafranyosh, T. Snegurskaya, N. Margitich, S. Bogacheva, V. Lengyel, O. Zatsarinny. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **30**, 2261 (1997).

- [20] I. Levine, Quantum Mechanics Prentice Hall, New Jersey (1991).
- [21] P. Atkins, Molecular Quantum Mechanics, Oxford (1996).
- [22] I. Levine, Molecular spectroscopy, New Jersey (1991).
- [23] J. Simions, Quantum mechanics in chemistry, New York (1980).
- [24] J. M. Hollas, Modern spectroscopy, John Wiley & Sons, New York (1996).
- [25] G. Herzberg, Atomic spectra and atomic structure, J. Spinks, New York (1944).
- [26] Software Simion PC/PS2 - Version 6.0, D.A. Dahl and J.E. Delmore, Idaho National Engineering Laboratory, EG&G Idaho Inc. P.O., Box 1625, Idaho Falls, ID 83415.
- [27] P.Ojha, P. Burke, K. Taylor, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **15**, 507 (1982).
- [28] J. Olmsted, A. Newton, K. Street, J. Chem. Phys. **42**, 2321 (1965).
- [29] R. Freud, J. Chem. Phys. **50**, 3734 (1969).
- [30] L. Borst, Phys. Rev. A **5**, 648 (1972).
- [31] S. Lawton, F. Pichanick, Phys. Rev. A. **7**, 1004 (1973).
- [32] D. Golden, D. Burns, V. Sutcliffe, Phys. Rev. A. **10**, 2123 (1974).
- [33] J. Mazeau, R. Hall, G. Joyez, M. Landau, J. Reinhardt, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **6**, 873 (1973).
- [34] R. Hall, J. Mazeau, J. Reinhardt, C. Schermann, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **3**, 991 (1970).
- [35] M. A. Khakoo, K. Keane, C. Campbell, N. Guzman and K. Hazlett, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **40**, 3601 (2007).