

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Daniel Gustavo Mesquita da Silva

**“Secções de Choque Totais do Espalhamento de
Elétrons por Biomoléculas na Região
de Baixas Energias”**

JUIZ DE FORA
2018

Daniel Gustavo Mesquita da Silva

**“Secções de Choque Totais do Espalhamento de
Elétrons por Biomoléculas na Região
de Baixas Energias”**

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, para obtenção do Título de Doutor em Física.

Orientadora: **Profa. Dra. Maria Cristina A. Lopes**

JUIZ DE FORA
2018

*“Nada a temer senão o correr da luta,
nada a fazer senão esquecer o medo”*

*(Trecho extraído da música Caçador de mim de
Sérgio Magrão e Luiz Carlos Sá)*

*Aos meus pais: Domingos e Elizabete,
pela vida.*

Agradecimentos

À professora orientadora Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes, por todas as horas dedicadas à conclusão deste trabalho, sempre com muito empenho, dedicação e bons conselhos.

Aos Professores Michael Brunger, Gustavo Garcia e Darryl Jones, pela colaboração neste trabalho.

Aos colegas do LEAM (Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular) da UFJF, que fizeram parte também do êxito deste trabalho.

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

Ao Fernando, Leonard e Paulo Vitor, torneiros da oficina mecânica do DF da UFJF por toda a ajuda, sem a qual este projeto não teria obtido sucesso.

À Minha esposa Sarah, pelo carinho e apoio em todos os momentos.

À todos os funcionários e professores do Departamento de Física da UFJF.

Ao Departamento de Física pela infraestrutura que disponibilizou.

Ao CNPEM pelo empréstimo da câmara de alto vácuo e bomba turbomolecular.

À UFJF pela bolsa de doutorado e ao CNPq, FAPEMIG, FINEP e CAPES pelo apoio material ao Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular.

À Secretária de Educação do Estado de Minas Gerais pelo afastamento de dois anos concedido para dedicação a este trabalho.

RESUMO

Valores precisos de Secção de Choque Total (SCT) para o espalhamento de elétrons por álcoois primários, como metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol, são muito importantes em muitas áreas aplicadas, uma vez que refletem a reatividade do alvo molecular no processo de colisão, como função da energia dos elétrons. Esses valores são muito úteis, por exemplo, quando se quer modelar a combustão do álcool no processo de ignição por centelha dentro de um motor de combustão interna. Através dessa modelagem, podemos melhorar o desempenho de veículos motorizados e de todas as tecnologias que utilizam atualmente combustíveis fósseis. Medidas de SCT absoluta para espalhamento de elétrons por moléculas do 1-propanol foram realizadas neste trabalho, para energias de impacto de 40 a 500 eV. Esses dados foram obtidos utilizando um novo aparelho desenvolvido neste trabalho, baseado na atenuação de um feixe de elétrons colimado através de uma célula gasosa que contém as moléculas a serem estudadas, a uma pressão e temperatura conhecidas. Este aparelho é constituído de um canhão de elétrons, uma célula gasosa, um analisador de energia de elétrons composto de um sistema de lentes eletrostáticas desaceleradoras seguido por um analisador cilíndrico dispersivo 127° (ACD 127°) e um coletor de Faraday. O aparelho está instalado dentro de uma câmara de vácuo coberta por 5 camadas de mu-metal, para blindagem de campos magnéticos espúrios, sendo diferencialmente bombeada através de duas bombas turbomoleculares; uma com velocidade de bombeamento de 80 l/s, para bombear a câmara do canhão de elétrons, a fim de evitar mudanças nas características de emissão do filamento quando o gás é introduzido na câmara; e a outra, com uma velocidade de bombeamento de 600 l/s, para bombear a célula de espalhamento e a região do analisador. O aparelho desenvolvido mostrou excelente desempenho, quando os dados de SCT por ele produzidos foram comparados com dados da literatura para os gases Ar, He, N₂. Nossos dados experimentais de SCT para o 1-propanol, pelo melhor de nosso conhecimento, são os primeiros da literatura. Eles foram comparados com os resultados teóricos produzidos pelo Modelo do Átomo Independente Regra da Aditividade Revisada mais contribuições de interferências (MAIRAR+I), sendo verificada uma boa concordância.

Palavras-chave: Secção de Choque Total. Espalhamento de Elétrons. 1-Propanol. MAIRAR+I.

ABSTRACT

Precise values of the Total Cross Section (TCS) for electron scattering by primary alcohols such as methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol, are very important in many applied areas, given that the TCS reflects the reactivity of a molecular target in the collision processes as a function of the electron energy. These values are very useful, for instance, when modeling alcohol combustion through a spark ignition process within an internal combustion engines. Through this modeling we can improve the performance of motor vehicles, and all technologies currently utilizing fossil fuels. Absolute Total Cross Section (ATCS) measurements for electron scattering from 1-propanol molecules were obtained in this work, for impact energies from 40 to 500 eV. These data were obtained using a new apparatus developed in this work, which is based on the measurement of the attenuation of a collimated electron beam through a gas cell containing the molecules to be studied at a given pressure and temperature. This new apparatus consists of an electron gun, a gas cell, an electron energy analyzer composed of an array of decelerating electrostatic lenses, a cylindrical dispersive 127° analyzer (CDA 127°), and a Faraday cup. The apparatus is housed inside a vacuum chamber covered by 5 layers of mu-metal, for shielding against spurious magnetic fields, and differentially pumped through two turbomolecular pumps; one with a pumping speed of 80 l/s, for pumping the electron gun chamber in order to avoid changes in the electron emitting filament characteristics when gas is introduced into the chamber; and the other, with 600 l/s pumping speed, for pumping the scattering cell and analyzer region. The developed apparatus showed excellent performance when comparing our TCS data produced with it, with data from literature for the gases Ar, He, N₂. Our TCS measurements for 1-propanol, to the best of our knowledge, are the first in the literature. These experimental measurements were compared with calculated TCS using the Independent-Atom Model with Screening Corrected Additivity Rule and Interference (IAM-SCAR+I) approach with the level of agreement between them being typically found to be very good.

Key-words: Total Cross Section. Electron Scattering. 1-Propanol. IAM-SCAR+I.

SUMÁRIO

Cap.1 - INTRODUÇÃO	16
Cap.2 - ASPECTOS TEÓRICOS	24
2.1 Definição de Secção de Choque Total.....	24
2.2 Modelo do Átomo Independente (MAI) e Regra da aditividade (RA).....	26
2.3 Regra da Aditividade Revisada (MAIRAR).....	28
2.4 Termos de Interferência e Modelo do Átomo Independente com a Regra da Aditividade Revisada (MAIRAR+I).....	30
Cap.3 - ASPECTOS EXPERIMENTAIS	32
3.1 Técnica de Transmissão Linear	32
3.2 Arranjo Experimental	38
3.2.1 Canhão de elétrons.....	42
3.2.2 Célula gasosa.....	54
3.2.3 Analisador Cilíndrico 127°.....	58
3.2.4 Coletor de Faraday.....	62
3.2.5 Linhas de gás.....	63
3.2.6 Caracterização do aparelho.....	64
3.2.7 Análise de erros	75
Cap.4 - SCT ABSOLUTA DO 1-PROPANOL	78
4.1 SCTs do 1-Propanol.....	78
Cap.5 – CONCLUSÕES	98
5.1 Referências bibliográficas.....	101
5.2 Artigos completos publicados em periódicos.....	106
5.3 Resumos apresentados (submetidos) em eventos.....	108

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

- Figura-1.1:** Processo de colisão de um elétron com energia incidente E_0 com um alvo molecular AB, onde e^- são os elétrons espalhados com energias $(E_0 - \Delta E_n; n=1,2,3,4)$, ΔE_n é a perda de energia para o n-ésimo canal de reação e e^- os elétrons ejetados pelo alvo.....17
- Figura-1.2:** Diagrama esquemático do aparelho de Ramsauer. Um campo magnético uniforme é orientado perpendicularmente ao plano de deslocamento dos elétrons. Luz UV incide sobre o cátodo produzindo fotoelétrons. A seleção de energia é feita no seletor. No ânodo são registradas as intensidades do feixe atenuado..... 21
- Figura-2.1:** Processo de espalhamento entre duas partículas.....24
- Figura-3.1:** Representação esquemática da atenuação de um feixe de partículas que atravessa um meio dispersivo (amostra gasosa). I_0 é a intensidade da corrente entrando na amostra em $X=0$, $I(x)$ é a intensidade da corrente entrando na placa infinitesimal de área A e largura dx no ponto x , dI é a corrente espalhada pelo volume de comprimento dx , I é a intensidade da corrente deixando a amostra em $X=L$32
- Figura-3.2:** Novo aparelho de medidas de Secções de Choque Totais do espalhamento de Elétrons por alvos gasosos, construído para trabalhar em regiões de energias mais baixas.....38
- Figura-3.3:** Elementos do aparelho de medidas de SCT instalados no interior das câmaras de alto vácuo. Da esquerda para direita observa-se o canhão de elétrons (instalado numa câmara para bombeamento diferencial e blindagem eletrostática), a célula gasosa, o analisador de energia e o coletor de Faraday.....40
- Figura-3.4:** Diagrama esquemático do novo aparelho de medidas de Secções de Choque Totais de átomos ou moléculas. No interior da câmara todos os equipamentos estão sujeitos a alto vácuo e blindagem magnética. Da direita para esquerda observa-se o canhão de elétrons (instalado numa câmara para bombeamento diferencial e blindagem eletrostática), a célula gasosa, o analisador de energia e coletor de Faraday.....41

Figura-3.5: Canhão de elétrons antigo aplicado na Técnica de Transmissão Linear. O canhão produz feixes eletrônicos com energias variáveis na região de 60 a 500 eV e resolução energética em torno de 600 meV.....	42
Figura-3.6: Canhão de elétrons de baixa energia. Este canhão produz feixes eletrônicos com energias variáveis na região de 2,4 eV a 500 eV e resolução energética em torno de 550 meV. Utiliza um filamento de tungstênio.....	43
Figura-3.7: Diagrama esquemático do novo canhão de elétrons que trabalha na região de energia de 2,4 a 500eV, constituído de um filamento de tungstênio, um elemento extrator de elétrons, placas defletoras e lentes eletrostáticas.	44
Figura-3.8: Sistema de produção dos elétrons por emissão termoiônica.....	45
Figura-3.9: Simulação que ilustra trajetórias de um feixe de elétrons de 22 eV, com linhas equipotenciais no interior do canhão e célula de espalhamento. O feixe bate na fenda de saída da célula (Figura 3.9a) gerando valores incorretos de SCTs (Figura 3.9b).....	49
Fig.3.10: Simulação que ilustra trajetórias de um feixe de elétrons de 22 eV, com linhas equipotenciais no interior do canhão e célula de espalhamento. O feixe passa através da célula sem bater nas fendas (Figura 3.10a) gerando valores corretos de SCTs (Figura 3.10b).....	50
Figura-3.11: Desempenho do novo canhão de elétrons construído no LEAM.....	51
Figura-3.12: Circuito de controle do canhão, formado por nove conjuntos de potenciômetros trabalhando dois a dois em série, um para o ajuste fino e outro para o ajuste grosso dos potenciais aplicados nos elementos do canhão.....	52
Figura-3.13: Vista do antigo aparelho de SCT, onde se pode ver o circuito eletrônico anteriormente utilizado para o controle do canhão que cobre a faixa de energia de 60 a 500 eV.....	53
Figura-3.14: Antiga célula gasosa utilizada no aparelho de medidas de SCTs.....	55

Figura-3.15: Nova célula gasosa utilizada no aparelho de medidas de SCTs, com seu comprimento reduzido para se trabalhar em baixa energia.....	55
Figura-3.16: Gráfico que mostra os pontos obtidos e os corrigidos pela fórmula de Knudsen.....	57
Figura-3.17: Analisadores de energias de elétrons dos aparelhos de medidas de SCTs. Novo à esquerda e antigo à direita. Com potenciais V_1 e V_2 aplicados nas placas interna e externa do analisador, respectivamente.....	59
Figura-3.18: Ilustração do analisador cilíndrico dispersivo 127° . R_0 = raio médio, R_1 = raio do cilindro interno, R_2 = raio do cilindro externo, $\Delta\alpha$ é o ângulo de abertura da trajetória do elétron com relação à direção normal a fenda de entrada do analisador.....	61
Figura-3.19: Coletor de Faraday utilizado para detecção dos elétrons transmitidos pelo analisador.....	62
Figura-3.20: Diagrama esquemático de funcionamento das linhas de gás.....	63
Figura-3.21: Atenuação do feixe de elétrons incidente atravessando a célula gasosa. Esta figura ilustra a região onde a Lei de Lambert-Beer é válida em nosso experimento.....	65
Figura-3.22: Variação do $\ln(I/I_0)$ em função da pressão do gás Argônio para energias selecionadas entre 50 e 500eV.....	66
Figura-3.23: Comparação das SCTs do Argônio obtidas em nosso trabalho com os dados de Wagenaar e cols. [43], de Heer e cols. [75], Nickel e cols. [42], Szmytkowski and cols [76]. Observa-se uma boa concordância entre os resultados.....	67
Figura-3.24: Comparação das SCTs do Hélio obtidas em nosso trabalho com os dados de Szmytkowski and cols [76] e Nickel e cols. [42]. Observa-se uma boa concordância entre os resultados.....	69

Figura-3.25: Comparação das SCTs do Nitrogênio obtidas em nosso trabalho com os dados de Nickel e cols [77], Hoffman e cols [78] e Szmytkowski e cols [76]. Observa-se uma boa concordância entre os resultados.....	71
Figura-3.26: Comparação das SCTs do Metanol obtidas em nosso trabalho com os dados de Szmytkowski e Cols [13], Tan e Wang e Cols [16], Vinodkumar e Cols [14] Leam 2009 [15]. É observada uma excelente concordância entre nossos resultados do antigo e do novo aparelho com os dados experimentais de Szmytkowski.....	73
Figura-4.1: Fórmula estrutural e modelo espacial para o 1-Propanol.....	77
Figura-4.2: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1- Propanol no estado gasoso para a energia de 500 eV.....	82
Figura-4.3: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol, todas as retas que geraram os valores de SCTs para a energia de 500 eV.....	82
Figura-4.4: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1- Propanol no estado gasoso para a energia de 400 eV.....	83
Figura-4.5: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol, todas as retas que geraram os valores de SCTs para a energia de 400 eV.....	83
Figura-4.6: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1- Propanol no estado gasoso para a energia de 300 eV.....	84
Figura-4.7: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol, todas as retas que geraram os valores de SCTs para a energia de 300 eV.....	84
Figura-4.8: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1- Propanol no estado gasoso para a energia de 200 eV.....	85
Figura-4.9: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol, todas as retas que geraram os valores de SCTs para a energia de 200 eV.....	85

Figura-4.10: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1- Propanol no estado gasoso para a energia de 150 eV.....	86
Figura-4.11: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol, todas as retas que geraram os valores de SCTs para a energia de 150 eV.....	86
Figura-4.12: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1- Propanol no estado gasoso para a energia de 100 eV.....	87
Figura-4.13: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol, todas as retas que geraram os valores de SCTs para a energia de 100 eV.....	87
Figura-4.14: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1- Propanol no estado gasoso para a energia de 80 eV.....	88
Figura-4.15: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol, todas as retas que geraram os valores de SCTs para a energia de 80 eV.....	88
Figura-4.16: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1- Propanol no estado gasoso para a energia de 50 eV.....	89
Figura-4.17: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol, todas as retas que geraram os valores de SCTs para a energia de 50 eV.....	89
Figura-4.18: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1- Propanol no estado gasoso para a energia de 40 eV.....	90
Figura-4.19: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol, todas as retas que geraram os valores de SCTs para a energia de 40 eV.....	90
Figura-4.20: Gráfico da SCTs experimentais do espalhamento de elétrons por 1-Propanol na região de energia de impacto de 40 a 500 eV.....	94

Figura-4.21: Gráfico com as comparações das SCTs do 1-Propanol obtidas neste trabalho com os dados teóricos MAIRAR+I [31], SCT “Híbrida” [31], SCIT [39] e SCEI [20]. Observa-se uma boa concordância entre os nossos resultados com os do modelo MAIRAR+I.....	95
Figura-4.22: Gráfico comparativo das SCTs do espalhamento de elétrons obtidos em nosso laboratório ao longo dos anos [15,31] para o metanol (▲), etanol (◆), 1-propanol (●) e 1-butanol (■). Foram também plotados dados obtidos pela Equação (4.2), para o etanol (—), 1-propanol (- -) e 1-butanol (- -).....	97
Tabela-1: Comparação da octanagem e densidade de energia do 1-propanol com combustíveis atualmente utilizados em motores veiculares [8].....	19
Tabela-2: SCTs Absolutas experimentais do Argônio obtidas neste trabalho, comparadas com os dados de Wagenaar e cols. [43], de Heer e cols. [75], Nickel e cols. [42], Szmytkowski and cols [76], em unidades de ($10^{-20}m^2$). Observa-se uma boa concordância entre os resultados.....	68
Tabela-3: SCTs Absolutas experimentais do Hélio obtidas neste trabalho, comparadas com os dados de Szmytkowski and cols [76] e Nickel e cols. [42], em unidades de ($10^{-20}m^2$). Observa-se uma boa concordância entre os resultados.....	70
Tabela-4: SCTs Absolutas experimentais do Hélio obtidas neste trabalho, comparadas com os dados de Nickel e cols [77], Hoffman e cols [78] e Szmytkowski e cols [76], em unidades de ($10^{-20}m^2$). Observa-se uma boa concordância entre os resultados.....	72
Tabela-5: SCTs Absolutas experimentais do Metanol obtidas neste trabalho, comparadas com os dados de Szmytkowski e Cols [13], Tan e Wang e Cols [16], Vinodkumar e Cols [14] Leam 2009 [15], em unidades de ($10^{-20}m^2$).....	74
Tabela-6: Propriedades físico-químicas e ambientais do 1-Propanol [82].....	78
Tabela-7: SCTs absolutas experimentais do 1-Propanol obtidas neste trabalho, comparada com os dados teóricos MAIRAR+I [31] e com a SCT “Híbrida” [31], em unidades de ($10^{-20}m^2$).....	93

Lista de abreviaturas e siglas

ACD - Analisador Cilíndrico Dispersivo

FWHM - Full Width at Half Maximum

LEAM - Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular

MAI - Modelo do Átomo Independente

MAIRAR+I - Modelo do Átomo Independente Regra da Aditividade Revisada com as contribuições de interferência

NIST - National Institute of Standards and Technology

RA - Regra da Aditividade

RAR - Regra da Aditividade Revisada

SC - Secção de Choque

SCD - Secção de Choque Diferencial

SCT - Secção de Choque Total

SCI - Secção de Choque Integral

SCIT - Secção de Choque de Ionização Total

SCIP - Secção de Choque de Ionização Parcial

SCEI - Secção de Choque Elástica Integral

TL - Transmissão linear

Capítulo 1

Introdução

A colisão de elétrons com alvos gasosos é uma importante ferramenta para o esclarecimento da estrutura eletrônica de átomos e moléculas. Seus fundamentos teóricos se iniciaram logo com o surgimento da mecânica quântica, no início do século XX. A teoria de Bohr para o átomo de hidrogênio foi desenvolvida em 1913 e com grande sucesso conseguiu explicar o padrão de raias e as séries espectrais do átomo de hidrogênio. Um conceito introduzido por esta teoria foi que as transferências de energia, na absorção de radiação (que leva o átomo para um estado excitado) ou na geração de um fóton (que leva o átomo a um estado de menor energia), se dão de maneira quantizada. Em 1914, James Franck e Gustav Hertz, realizaram o experimento que comprovou as ideias de Bohr, utilizando as colisões de elétrons com átomos de mercúrio, mostrando que as transferências de energia se davam realmente de forma quantizada.

No processo de colisão de um elétron com um átomo ou molécula, pode ocorrer o espalhamento do elétron em diferentes direções, através de um choque elástico ou inelástico. O alvo, devido a sua massa muito maior que a do elétron, essencialmente não é espalhado. No choque elástico, não há perda de energia do elétron incidente para o alvo, podendo ocorrer somente a troca de momento e, neste caso, o elétron é espalhado com mesma energia do elétron incidente. Já, no choque inelástico, além da troca de momento, há também a transferência de energia do elétron para o alvo, podendo ocorrer vários canais de reações abertos para a energia do elétron incidente. Estes canais de reações podem ser registrados através da perda de energia do elétron para o alvo. Neste caso, o alvo pode ser levado a estados finais diferentes, tais como, estados excitados, ionizados, estados satélites, a formação de ressonâncias com a captura temporária do elétron incidente e, também, a dissociação do alvo molecular. Na Figura 1.1 segue um diagrama esquemático dos canais de reações que podem ocorrer:

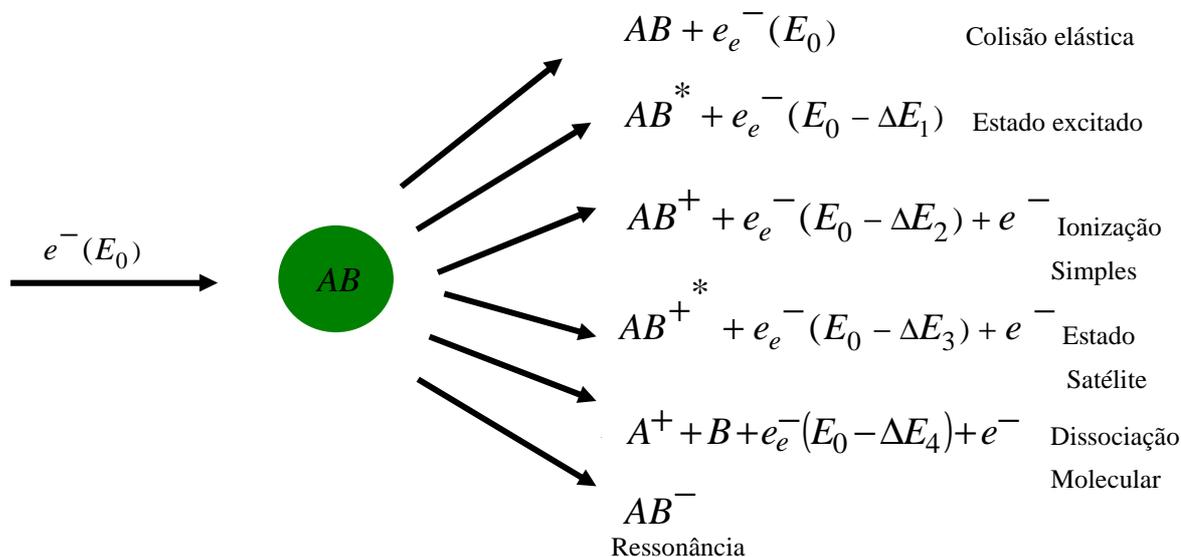


Fig.1.1: Processo de colisão de um elétron com energia incidente E_0 com um alvo molecular AB , onde e^- são os elétrons espalhados com energias $(E_0 - \Delta E_n; n=1,2,3,4)$, ΔE_n é a perda de energia para o n -ésimo canal de reação e e^- são os elétrons ejetados pelo alvo.

A grandeza física que reflete a probabilidade total de ocorrência de todos os possíveis processos decorrentes da interação de elétrons monoenergéticos com o alvo, seja qual for o ângulo de espalhamento, é a Secção de choque total (SCT), σ_T , que pode ser expressa como a soma da Secção de choque do espalhamento elástico σ_{elas} com a Secção de choque do espalhamento inelástico σ_{inel} :

$$\sigma_T = \sigma_{elas} + \sigma_{inel}$$

Classicamente a SCT representa a área efetivamente bloqueada da partícula alvo e, portanto, tem unidade de área. A determinação precisa dos valores de SCT do espalhamento de elétrons por átomos e moléculas tem um papel importante do ponto de vista fundamental, para o desenvolvimento e validação de vários modelos teóricos e, também, em áreas aplicadas, onde as medidas absolutas de SCT são utilizadas na física de atmosfera [1], astrofísica [2], bioquímica de radiação [3], descargas gasosas [4], na modelagem de plasma a baixa temperatura [5] e em qualquer outro sistema governado por processos colisionais.

Por exemplo, no processo de combustão em automotores, a vela de ignição produz uma centelha que interage com a mistura ar-combustível, formando um plasma frio. Neste meio, elétrons de altas energias colidem com as moléculas da mistura ar-combustível, produzindo elétrons secundários de baixas energias em grande número. As SCTs do espalhamento destes elétrons de baixas energias pelas moléculas de combustíveis refletem a reatividade do processo e, portanto, trata-se de um dado fundamental para o estudo e modelamento das tecnologias envolvidas no processo de combustão, para aumentar seu desempenho, na busca de carros mais econômicos e que emitem menos poluentes ambientais. Um processo de combustão mais eficiente possibilita o uso de misturas ar-combustíveis mais pobres, com o mesmo rendimento, o que significa ter um carro mais econômico, além disso, produz fragmentos moleculares menores, o que leva a um carro menos poluente [6]. Portanto, uma base de dados confiáveis e extensa de valores de SCT do espalhamento de elétrons para todas as moléculas que compõem a mistura ar-combustível é necessária para o estudo, e ao modelamento e aperfeiçoamento das tecnologias envolvidas no processo de combustão de motores veiculares.

Uma das principais vantagens dos biocombustíveis de origem vegetal, com relação aos combustíveis fósseis, está relacionada ao problema do efeito estufa [7]. A quantidade de dióxido de carbono (CO_2) lançada na atmosfera, por ambos, é praticamente a mesma. Contudo, os biocombustíveis de origem vegetal são renováveis. A planta no seu desenvolvimento absorve CO_2 da atmosfera, através da fotossíntese, e quando o biocombustível é queimado a condição de CO_2 é regenerada. No caso dos combustíveis fósseis é liberado carbono enterrado para atmosfera, aumentando sua quantidade [7].

Atualmente, o metanol e, principalmente o etanol, são os biocombustíveis mais conhecidos e utilizados em veículos automotores. Porém, o 1-Propanol apresenta características que o colocam em uma posição privilegiada quando comparado a estes outros dois álcoois de cadeia carbônica menores, como é mostrado na Tabela 1.

	Etanol	Metanol	Gasolina	1-Propanol
Octanagem	99,5 IAD	98,7 IAD	85-95 IAD	108 IAD
Densidade de Energia	20 MJ/l	16 MJ/l	33 MJ/l	24 MJ/l

Tab.1: Comparação da octanagem e densidade de energia do 1-propanol com combustíveis atualmente utilizados em motores veiculares [8].

O etanol tem uma octanagem maior do que a da gasolina. Entretanto, o 1-propanol possui um índice de octanagem ainda superior, o que representa um combustível de alta qualidade [8]. O uso de um combustível com maior índice de octanagem propicia maior resistência às pressões e temperaturas elevadas, levando a queima mais lenta da mistura ar-combustível, permitindo assim que o motor atinja um melhor desempenho. O uso de combustível de baixa octanagem, no entanto, pode produzir uma combustão espontânea, levando a uma detonação indesejável do combustível, antes que a centelha seja emitida pela vela, resultando em uma performance ineficiente do motor. Por outro lado, o etanol possui menor densidade de energia do que a gasolina e o 1-Propanol. Esta grandeza está associada ao consumo de combustível por quilometragem rodada, indicando que o 1-Propanol seria um combustível superior ao etanol. Todas essas considerações trazem a questão: Porque não utilizá-lo como combustível? Atualmente, o principal problema no emprego do 1-Propanol como combustível está associado à dificuldade da sua produção em larga escala. Contudo, conhecendo melhor suas propriedades e dominando novas tecnologias para sua aplicação como combustível, justifica-se o desenvolvimento de pesquisas intensas para encontrar uma metodologia efetiva para sua produção em larga escala e a baixo custo [9].

Existem, na literatura, vários trabalhos envolvendo a interação de elétrons com as moléculas do metanol e etanol, como se pode observar na referência [10]. Para o metanol resultados teóricos e experimentais incluem: Secções de choque totais [11-18], Secções de choque diferenciais elásticas [18-23], excitações eletrônicas [24], Secções de choque de ionização parciais (SCIP) e Secções de choque de ionização totais (SCIT) [10,25,28-30]. Já para o etanol existe uma quantidade menor de trabalhos teóricos e experimentais publicados na literatura, que incluem: Secções de choque: totais [11,15], diferenciais elásticas [16], integrais [19], de transferência de momento [20], de ionização totais [10,25,27,28] e parciais [10].

Existem relativamente poucos estudos sobre as interações de elétrons com 1-propanol [27,31-39]. Khakoo e cols. [35] realizaram as únicas medidas experimentais disponíveis na literatura de Seções de Choque Diferenciais (SCD) para o espalhamento elástico, devido a interação com elétrons de energia de impacto variando de 1 a 100 eV. A fragmentação do 1-propanol foi um pouco mais estudada; Hudson *e cols.* [33] realizaram medidas experimentais de SCIT da interação com elétrons com energia de impacto de 16 a 200 eV, Bull *e cols.* [37] produziram dados teóricos de SCIT, e parâmetros de polarização, Takeuchi *e cols.* [38] investigaram mecanismos de fragmentação na faixa de energia de 8 a 25 eV e, também, geraram curvas de energia potencial utilizando o modelo de orbitais moleculares *ab initio*. Rejoub *e cols.* [26] mediram SCIP absolutas para grupos de cátions com massas similares as do 1-propanol, do limiar a 1000 eV. Recentemente, nosso grupo publicou um estudo da ionização por impacto de elétrons e fragmentação iônica para o 1-propanol, utilizando espectroscopia de massa, onde foram registrados pela primeira vez dados de SCIP para fragmentos catiônicos individuais, na faixa de energia de 10 a 100 eV [39].

Ramsauer foi o precursor das medidas de SCTs [40], através da técnica de transmissão, uma versão preliminar da técnica empregada em nosso trabalho. Em seu estudo, eram empregados essencialmente os mesmos elementos que utilizamos em nosso aparelho, isto é, um canhão de elétrons, uma célula gasosa, um seletor de energia, um coletor de Faraday e, adicionalmente, um campo magnético uniforme orientado transversalmente ao plano de movimento do feixe de elétrons. Na Figura 1.2 tem-se um diagrama esquemático do aparelho de Ramsauer, onde seus elementos são dispostos em forma de círculo. Neste arranjo experimental, os elétrons fluem através de um arco de 270°, do cátodo C para o ânodo A. Fotoelétrons emitidos do cátodo C, iluminado por radiação UV, são acelerados e forçados a realizar uma trajetória circular devido a aplicação do campo magnético. As fendas usadas no aparelho mostrado na Figura 1.2 tem a função de colimar o feixe e selecionar uma distribuição de energia estreita. Além da técnica de Ramsauer e suas variáveis [40], as determinações experimentais de SCTs do espalhamento de elétrons por átomos ou moléculas podem ser realizadas através das técnicas de Swarms e de feixes cruzados [40].

A proposta de Ramsauer apresenta entretanto alguns problemas, principalmente devido a aplicação do campo magnético, que deve ser ajustado simultaneamente aos potenciais elétricos aplicados para cada energia. Neste caso, o comprimento de atenuação do feixe eletrônico é difícil de ser estimado, levando a incertezas nas medidas. A técnica empregada em nosso experimento

deriva-se da técnica de Ramsauer e não utiliza um campo magnético, mas sim uma transmissão linear, evitando problemas na determinação do percurso de atenuação.

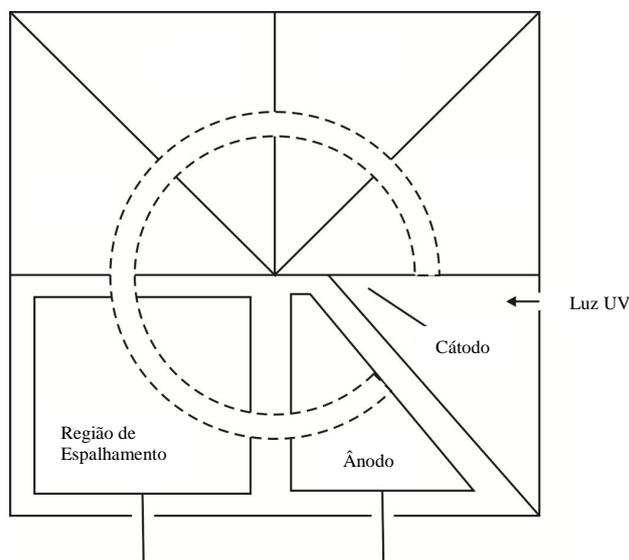


Fig. 1.2: Diagrama esquemático do aparelho de Ramsauer. Um campo magnético uniforme é orientado perpendicularmente ao plano de deslocamento dos elétrons. Luz UV incide sobre o cátodo produzindo fotoelétrons. A seleção de energia é feita no seletor. No ânodo são registradas as intensidades do feixe atenuado.

Um número considerável de medidas de SCTs experimentais foram realizadas ao longo dos anos, por diversos grupos de pesquisadores, de diferentes países. Particularmente, as medidas de SCT de átomos ou moléculas, utilizando a técnica de transmissão linear, têm sido realizadas pelos grupos de C. Szmytkowski na Polônia. [41], J. Nickel nos EUA.[42], R. W. Waggenar na Holanda.[43], W. M. Ariyasinghe nos EUA [44], G. Garcia na Espanha [45], W. Y. Baek na Alemanha [46] e M.C.A. Lopes no Brasil [15].

Este trabalho reporta pela primeira vez dados de SCT do 1-Propanol, devido a interação com elétrons, na região de energia de 40 a 500 eV [31]. Como mencionado anteriormente, neste estudo foi aplicada a técnica de transmissão linear, para determinação das SCTs. Nossos resultados experimentais foram comparados com os obtidos pelo modelo teórico (MAIRAR+I), desenvolvido por nossos colaboradores [48, 49] da Espanha. Além disso, foram geradas medidas de SCT do Argônio para as energias de impacto de elétrons de 15-500 eV, Hélio e Nitrogênio para as energias de 60-500 eV e metanol de 35-500 eV. Estas medidas foram comparadas com dados da literatura

obtendo-se excelente concordância. Estes dados foram obtidos com a finalidade de caracterizar e testar o desempenho do equipamento desenvolvido.

Para a obtenção das nossas SCTs foi desenvolvido um novo aparelho de medidas que possibilita trabalhar em regiões de baixas energias dos elétrons incidentes. Neste aparelho o canhão de elétrons produz um feixe eletrônico que é atenuado pela amostra gasosa estudada, contida numa célula gasosa. O feixe transmitido passa por um analisador de elétrons que subtrai do feixe atenuado os elétrons que foram espalhados inelasticamente. Um coletor de Faraday, após o analisador, registra as intensidades de corrente do feixe eletrônico. O projeto envolveu diversos desafios, uma vez que produzir e trabalhar com feixes de partículas carregadas de baixas energias e com alta resolução energética, implica em trabalhar em condições de extrema sensibilidade do feixe, que é altamente susceptível a campos elétricos e magnéticos, condições de vácuo, óptica eletrônica, materiais utilizados e a estabilidade dos equipamentos de controle e aquisição de dados. No Brasil, onde tradicionalmente não se tem estabilidade na rede elétrica, os problemas para atingir a meta de realizar estes experimentos se desdobram de forma impressionante.

Foi desenvolvido um canhão de elétrons de baixa energia que cobre a faixa de 2,4 a 500 eV. Este canhão produz feixes com eficiência extraordinariamente alta, isto é, com um diâmetro menor que 0,5 mm e intensidades de corrente variando de 0,5 a 2000 nA. Além do canhão, foram construídos todos os outros elementos do aparelho, conforme será descrito no capítulo 3. As medidas realizadas em regime de baixa energia de impacto apresentam algumas dificuldades peculiares, pois os equipamentos necessitam de blindagens mais eficientes, pelo fato do feixe ficar mais sensível as interferências de campos elétricos e magnéticos espúrios e às aberrações geométricas devido ao efeito de carga espacial. Os ajustes dos potenciais dos elementos ópticos eletrônicos devem ser mais cuidadosos, pois podem gerar um efeito de indução nos elementos do aparelho.

Nenhum outro grupo brasileiro realiza este tipo de experimento em baixas energias. De fato, o grupo da UFJF é o primeiro no Brasil a dominar a tecnologia de produção de feixes eletrônicos com energias abaixo de 10 eV. No Brasil, além do grupo de pesquisa da UFJF, existem atualmente dois outros grupos experimentais que trabalham com o impacto de elétrons com alvos gasosos em energias intermediárias; um no estado de São Paulo na UFSCar [50] e outro no estado do Rio de Janeiro na UFRJ [51], porém nenhum deles trabalham com elétrons de baixas energias (< 30 eV) e determinações de Secções de Choque Totais.

A apresentação deste trabalho envolve 5 capítulos. No capítulo 1 apresentamos o trabalho, sua motivação e uma revisão bibliográfica dos estudos realizados até o presente para o metanol, etanol e 1-propanol. No capítulo 2 apresentamos as bases teóricas e modelo MAIRAR+I. No capítulo 3 é discutida a metodologia experimental para obtenção das medidas de SCT e apresentada uma descrição detalhada do aparelho utilizado. No capítulo 4 são apresentados e analisados os dados de SCTs do 1-Propanol obtidos. Finalmente o capítulo 5 é dedicado às conclusões. Está incluído ao final do trabalho, um apêndice sobre dois outros métodos teóricos, a aproximação de Bethe-Born e o Método SCOP (Potencial Esférico Óptico Complexo), que apesar de não terem sido utilizados neste trabalho, tratam-se de formalismos importantes utilizados por outros autores nas determinações de valores de SCT.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

Neste capítulo serão apresentadas a definição da Secção de Choque Total (SCT) e o Modelo do Átomo Independente com a Regra da Aditividade Revisada mais contribuições de Interferência (MAIRAR+I) [48,49]. Dados teóricos de SCTs do espalhamento de elétrons por 1-Propanol determinados através do método MAIRAR+I foram gerados pelo grupo de G. Garcia [31] do Consejo Superior de Investigaciones Científicas da Espanha e comparados com nossos dados experimentais. No Apêndice deste trabalho é apresentada a aproximação de Bethe-Born, que descreve a adição direta da Secção de Choque Elástica Total, determinada pela primeira aproximação de Born, com a Secção de Choque Inelástica Total, determinada pelo aproximação de Bethe. A aproximação de Bethe-Born produz dados significativos de SCT para interações de elétrons rápidos com átomos ou moléculas e, foi introduzida como apêndice, para o embasamento teórico do trabalho.

2.1 - Definição da Secção de Choque Total

Considere um feixe de partículas que incide sobre um alvo, os processos resultantes das colisões são registrados por um detector de partículas, medindo-se características do experimento, como ângulo e direção de espalhamento e determinando as possíveis interações das partículas durante a colisão.

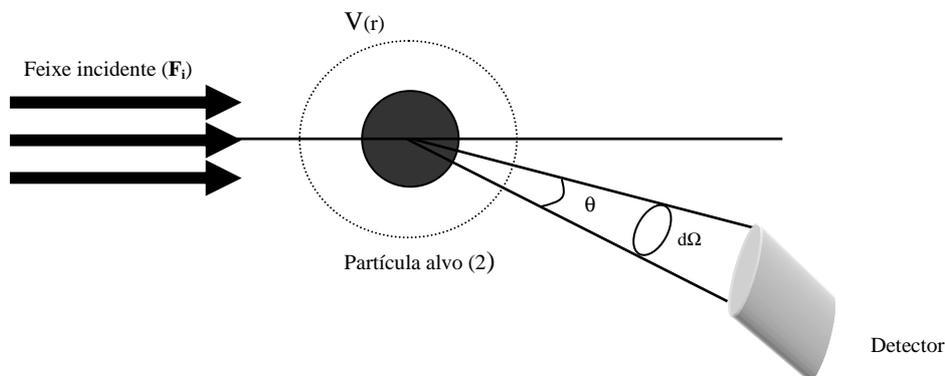


Fig. 2.1: Processo de espalhamento entre duas partículas.

onde:

F_i representa o número de partículas, por unidade de tempo, por unidade de área, que atravessam uma superfície perpendicular ao eixo horizontal. Neste caso, assume-se que o fluxo F_i seja fraco o suficiente para permitir que a interação entre as partículas do feixe incidente sejam negligenciadas; θ é o ângulo de espalhamento; $d\Omega$ é o ângulo sólido; $V(r)$ é o potencial efetivo de interação da partícula incidente com o alvo observado através do ângulo sólido $d\Omega$.

O número de partículas espalhadas dN , por unidade de tempo, em um ângulo sólido $d\Omega$, na direção (θ, ϕ) , (onde θ e ϕ são medidos em relação a direção do feixe incidente) é proporcional a F_i e $d\Omega$. O coeficiente de proporcionalidade é definido como $\sigma(\theta, \phi)$, que é denominado Secção de Choque Diferencial:

$$dN = F_i \sigma(\theta, \phi) d\Omega . \quad (2.1)$$

Uma vez que as dimensões de dN e F_i são respectivamente, T^{-1} e $(L^2 T)^{-1}$, $\sigma(\theta, \phi)$ tem dimensão de superfície (L^2). Para a obtenção da SCT, basta fazer a integração da Secção de Choque Diferencial em todas as direções:

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

Pela visão da física clássica, a SCT representa a área efetiva bloqueada da partícula alvo para partícula incidente. Em termos da mecânica quântica, a SCT representa uma área efetiva que tem significado físico de probabilidade de ocorrência de todos os processos possíveis, inelásticos e elásticos, seja qual for o ângulo de espalhamento.

2.2 – Modelo do Átomo Independente (MAI) e a Regra da Aditividade (RA)

Na aproximação do modelo do átomo independente (MAI) assume-se que as moléculas podem ser substituídas pelos seus átomos constituintes em suas correspondentes posições e as SCT's das moléculas podem ser encontradas da expressão aproximada para a dispersão multicêntrica [52]:

$$F(\theta) \approx \sum_{\text{átomos}, i} f_i(\theta) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}, \quad (2.3)$$

onde:

$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ é a transferência de momento da partícula incidente;

\mathbf{r}_i são as posições atômicas;

$f_i(\theta)$ são as amplitudes de espalhamento atômico.

De fato, a expressão 2.3 corresponde ao espalhamento da partícula incidente por cada átomo independente e, portanto, espera-se que a aproximação seja válida somente para grandes distâncias interatômicas comparadas com ao comprimento de onda associado à partícula incidente.

A partir da função de dispersão multicêntrica acima (2.3), a Secção de choque diferencial elástica é obtida pela média do módulo quadrado de $|f_i(\theta)|^2$ em todas as orientações da molécula [52,53], obtendo:

$$\frac{d\sigma_{\text{molécula}}^{\text{elástica}}}{d\Omega} = \sum_i |f_i(\theta)|^2 = \sum_i \frac{d\sigma_{\text{átomo}, i}^{\text{elástica}}}{d\Omega}, \quad (2.4)$$

onde $q = 2K \sin \theta / 2$

r_{ij} é a distância entre os átomos i e j

Integrando a equação (2.4) encontra-se a expressão para a SCT da molécula:

$$\sigma_{\text{molécula}}^{\text{total}} = \sum_i \sigma_{\text{átomo}, i}^{\text{total}}. \quad (2.5)$$

A expressão 2.5 é utilizada na regra da aditividade para o cálculo das SCT das moléculas. Esta regra é baseada na suposição que interações entre os átomos que constituem as moléculas são desprezíveis no cálculo das SCT, para uma determinada faixa de energia (desde intermediárias a altas). Sendo assim, as medidas das SCT das moléculas se aproximam da soma das SCT atômicas de seus constituintes.

Na Regra da Aditividade, a geometria da molécula não é levada em consideração e por esse motivo, o problema do espalhamento molecular é reduzido ao problema do espalhamento atômico. Entretanto, esta regra apresenta limitações, sendo bastante eficaz para regiões de energias médias e altas (de centenas a alguns milhares de eV), falhando para baixas energias, uma vez que ela negligencia as interações entre os átomos constituintes da molécula.

Na equação 2.5, $\sigma_i^t(E)$ é obtido por meio do método de ondas parciais,

$$\sigma_i^t(E) = \sigma_i^e(E) + \sigma_i^a(E) \quad , \quad (2.6)$$

$$\sigma_i^t(E) = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{l_{max}} (2l + 1) \times [|1 - S_i^l|^2 + (1 - |S_i^l|^2)] \quad , \quad (2.7)$$

onde σ_i^e e σ_i^a são as SCTs elásticas e de absorção do i-ésimo átomo constituinte, respectivamente. S_i^l é o i-ésimo elemento da matriz complexa de espalhamento do i-ésimo átomo constituinte que é relacionado ao deslocamento de fase da onda parcial como $S_i^l = \exp(2i\delta_{il})$. Para obter S_i^l , deve-se resolver a seguinte equação radial,

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + r^2 - V_{opt} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u_l(r) = 0 \quad , \quad (2.8)$$

sob uma condição de contorno ($r \rightarrow \infty$):

$$u_l(kr) \approx kr[j_l(kr) - in_l(kr)] + S_l kr[j_l(kr) + in_l(kr)] \quad , \quad (2.9)$$

onde: j_l e n_l são as funções esféricas de Bessel e Neumann, respectivamente; k é o momento incidente do elétron.

A interação elétron-átomo é representada por um potencial óptico complexo $V_{opt}(r)$, em que a parte real leva em conta o espalhamento elástico e a parte imaginária representa os processos inelásticos que são considerados como canais de "absorção" do feixe incidente.

$$V_{opt}(r) = V_R(r) + i V_{abs}(r) = V_s(r) + V_{pol}(r) + V_e(r) + i V_a(r). \quad (2.10)$$

$V_{opt}(r)$ incorpora todos os importantes efeitos físicos, ou seja: o potencial estático $V_s(r)$ para o espalhamento elétron-átomo, que é calculado usando a densidade atômica de carga, determinada das funções de onda de Hartree-Fock [54]; o potencial de troca $V_e(r)$, que fornece a dependência da energia semi-clássica de Riley e Truhlar [55]; o potencial de polarização $V_{pol}(r)$, de Zhang e cols. [56], que descreve as interações de longo alcance e o potencial de absorção $V_a(r)$, de Staszewske e cols. [57], que representa a combinação efetiva de todos os canais inelásticos.

2.3 - Regra da Aditividade Revisada (MAIRAR)

Blanco e Garcia [58] introduziram algumas correções na regra da aditividade, a fim de torná-la eficiente também em energias mais baixas, até 10 eV, denominando-a regra da aditividade revisada (RAR) [58-60].

Neste método a sobreposição entre as SCTs atômicas é calculada para cada átomo constituinte da molécula em relação a todos os outros átomos da mesma. As sobreposições mútuas para qualquer par de átomos (i e j), separados pela distância r_{ij} , são estimadas em média para todas as orientações como:

$$\sigma_{ij} = \sigma_i \sigma_j / 4\pi r_{ij}^2. \quad (2.11)$$

Para moléculas diatômicas os resultados da RAR para as Secções de choque podem ser expressos por uma soma ponderada das SCTs atômicas.

$$\sigma_{mol}^{tot} = \sum_i S_i \sigma_{atom,i}^{tot}, \quad (2.12)$$

onde S_i representa os coeficientes de correção, que reduzem a contribuição de cada átomo para a SCT da molécula ($0 \leq S_i \leq 1$). Os cálculos desses coeficientes são feitos com expressões baseadas apenas na posição e na SCT atômica de cada átomo. Este procedimento pode também ser aplicado em geometrias moleculares arbitrárias [61]. Estes coeficientes são dados por:

$$S_i = 1 - \frac{1}{2} \frac{\sigma_{12}}{\sigma_i}. \quad (2.13)$$

Eles podem ser interpretados como fatores de correção para cada átomo individual i , descontando a fração sobreposta que não contribui para a Secção de choque molecular.

Para moléculas poliatômicas, os coeficientes de correção envolvem três ou mais átomos. Essas múltiplas sobreposições podem ser calculadas aproximadamente de forma recorrente. Os resultados levam a mesma expressão (2.12), para as SCTs do RAR e a outra expressão para os coeficientes S_i :

$$S_i = \sum_{k=1}^N \frac{(-1)^{k+1} \epsilon_i^{(k)}}{k!}, \quad (2.14)$$

onde N representa o número de átomos da molécula, e cada parâmetro $\epsilon_i^{(k)}$ surge da sobreposição de k -átomos resultados da sequência:

$$\epsilon_i^{(1)} = 1$$

$$\epsilon_i^{(k)} = \frac{N-k+1}{N-1} \sum_{j(\neq i)} \frac{\sigma_j \epsilon_j^{(k-1)}}{4\pi_{ij}^2} \quad (k=2, \dots, N), \quad (2.15)$$

onde a soma se estende para todos os átomos da molécula, exceto para o primeiro.

Pode-se notar que este modelo permite o cálculo aproximado das múltiplas sobreposições em moléculas arbitrárias, necessitando apenas das Secções de choque atômicas e as posições relativas de seus constituintes, sem limitações de considerações de simetria e parâmetros ajustáveis.

Os resultados obtidos com a revisão [48] mostram uma melhora considerável da Regra da Aditividade para energias menores, onde esta não gerava bons resultados. Em altas energias essas correções podem ser negligenciadas e a SCT é calculada de maneira eficiente pela expressão (2.5).

A Regra da Aditividade Revisada (RAR) foi utilizada com sucesso para calcular as SCTs de moléculas poliatômicas com geometria arbitrária e energias acima de 10 eV [58-62].

2.4 - Contribuições de interferência (+I) no (MAIRAR)

O ponto fundamental do MAIRAR+I é considerar a Secção de Choque Total da molécula como uma soma das SCTs atômicas, corrigidas pela Regra da Aditividade Revisada [48], com um termo extra para as contribuições de Interferência [49]. As contribuições de interferência devem ser consideradas principalmente nas faixas de energias intermediárias a altas (acima de 100 eV) [49]. Elas estão associadas ao espalhamento a baixos ângulos, efeito que não pode ser discriminado pelos sistemas experimentais.

A avaliação das contribuições de interferência para um potencial multicêntrico pode ser difícil. No entanto, uma análise sistemática para várias geometrias, distâncias interatômicas e energias incidentes, revela uma regularidade: as contribuições de interferência para a RA, calculadas em [63], devem ser aplicadas quando as distâncias interatômicas são grandes comparadas com raio geométrico da Secção de choque atômica e ao comprimento de onda da partícula incidente. Caso contrário, essas contribuições devem ser reduzidas ou mesmo negligenciadas. Para quantificar este critério, para cada par de átomos i-j, comparamos a sua distância com um parâmetro dimensional de comprimento definido como:

$$\rho_{ij} = \text{máximo}\left(\sqrt{\sigma_i/\pi}, \sqrt{\sigma_j/\pi}, 1/k\right), \quad (2.16)$$

onde : σ_i e σ_j são as SCTs atômicas.

Deve-se notar que $\sqrt{\sigma/\pi}$ corresponde ao raio de um círculo de área σ . Então a condição:

$$r_{ij} = \text{máximo}\left(\sqrt{\sigma_i/\pi}, \sqrt{\sigma_j/\pi}\right), \quad (2.17)$$

representa a situação de sobreposição geométrica entre dois átomos no qual o centro da maior parte se aproxima da borda do outro.

De acordo com o que foi dito acima, para qualquer par de átomos que satisfazem a condição $r_{ij} > \rho_{ij}$, pode-se garantir que $kr_{ij} > 1$ e que a sobreposição geométrica de suas Seções de choque atômicas sejam moderadas.

Foi proposto então um procedimento, através da introdução de um fator $v_{ij} = r_{ij}^2 / (r_{ij}^2 + \rho_{ij}^2)$ que atenua suavemente os termos de interferência, de acordo com os valores $r_{ij} > \rho_{ij}$ ou $r_{ij} < \rho_{ij}$. A este procedimento, que leva em conta as interferências, deu-se o nome de MAIRAR+I [49]. Basicamente, ele difere apenas do MAIRAR pela adição do termo de interferência a equação (2.12), como observa-se a seguir:

$$\sigma_{mol}^{tot} = \sum_i S_i \sigma_{atom,i}^{tot} + \sigma^{int}, \quad (2.18)$$

σ^{int} é a integral dos termos de interferência, que é calculada pela expressão a seguir:

$$\sigma^{int} = \int \sum_{i \neq j} \left(v_{ij} S_i S_j f_i(\theta) f_j^*(\theta) \frac{\text{sen}qr_{ij}}{qr_{ij}} \right) d\Omega. \quad (2.19)$$

A introdução deste termo de interferência é um procedimento que proporciona uma melhoria significativa nos resultados das SCTs em energias intermediárias, enquanto que para energias mais altas a RA proporciona bons resultados.

Capítulo 3

Aspectos Experimentais

Neste capítulo será feita uma descrição detalhada da técnica experimental e aparelhagem utilizadas nas determinações das SCTs. Iniciamos com a apresentação da técnica utilizada para aquisição das medidas de SCTs (técnica de transmissão linear) e, em seguida, apresentamos o arranjo experimental utilizado e os elementos do aparelho desenvolvido.

3.1 - Técnica de Transmissão Linear

Nesta técnica [40], empregada em nosso trabalho, um feixe de partículas monoenergéticas interage com um meio dispersivo, que no caso é uma amostra gasosa. O registro da atenuação do feixe é feito pelas leituras das intensidades do feixe eletrônico incidente (antes de ser atenuado) e após a atenuação pela amostra, com a pressão e temperatura constantes e conhecidas. Na Figura 3.1 está ilustrado o processo de atenuação de um feixe por uma Seção de área A e largura dx .

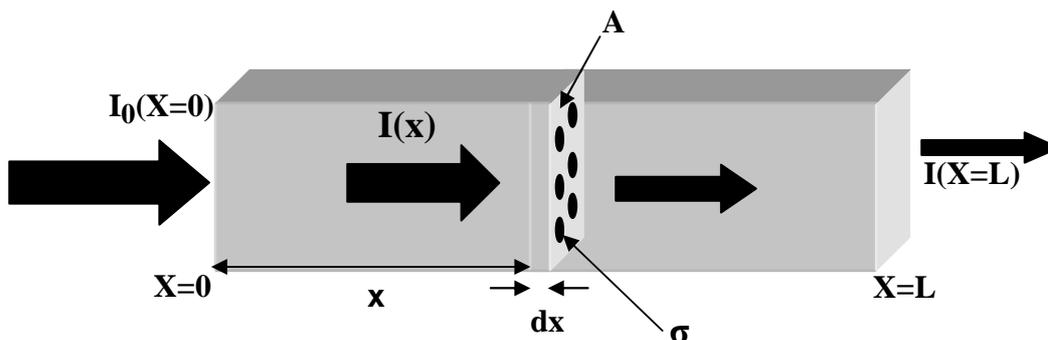


Fig. 3.1: Representação esquemática da atenuação de um feixe de partículas que atravessa um meio dispersivo (amostra gasosa). I_0 é a intensidade da corrente entrando na amostra em $X=0$, $I(x)$ é a intensidade da corrente entrando na placa infinitesimal de área A e largura dx no ponto x , dI é a corrente espalhada pelo volume de comprimento dx , I é a intensidade da corrente deixando a amostra em $X=L$.

Negligenciando-se os elétrons secundários que possam ser produzidos pelas superfícies dos elementos do aparelho devido a colisões de elétrons espúrios, ou seja, com trajetórias fora da óptica Gaussiana [64], a intensidade da corrente do feixe emitido pelo canhão I_0 é igual a soma das correntes eletrônicas na célula gasosa I_{esp} , devido aos elétrons espalhados pelo gás, e no coletor de Faraday I_C :

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

Considerando uma região de espalhamento de espessura dx , com densidade de moléculas igual a n , como mostra a Figura 3.1, atravessada por uma corrente de elétrons, onde cada molécula tem uma área transversal σ vista pelo feixe de partículas incidentes, então $n = N/Adx$; onde N é o número de moléculas dentro do volume Adx .

Definindo $T(E)$ como fator normalizador da forma do feixe para a unidade, $T(E)$ descreve a forma bidimensional do feixe de elétrons:

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

onde a integração é realizada sobre um plano de referência que, por conveniência, deve ser o plano contendo a fenda de conexão entre a célula de espalhamento e o coletor. Assim, $T(E)dS$ é a fração da corrente passando através de uma área dS , normal a direção da velocidade do elétron (assumindo por simplicidade ser paralela ao eixo do aparelho). $T(E)$ depende parametricamente dos detalhes da óptica eletrônica do aparelho, das voltagens aplicadas nas lentes eletrostáticas, de efeitos do cátodo onde o feixe é produzido, de efeitos de carga espacial ao longo da trajetória do feixe, mas não depende dos efeitos atribuídos diretamente ao gás espalhador. Por exemplo, $T(E)$ pode depender da magnitude e padrão de emissão da corrente que deixa o cátodo. Ele também pode ser afetado indiretamente pela presença do gás alvo interagindo com o cátodo, alterando as condições de emissão dos elétrons, e também, pelos potenciais das lentes e seletores do feixe, devido a adsorção do gás pelas superfícies dos elementos do aparelho. Assim, a corrente de elétrons lida no coletor é dada por:

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

onde a integração é realizada sobre a fenda de entrada (fe) do analisador. O sub-escrito zero refere-se a medida da corrente na ausência do gás na região de espalhamento, em condições de vácuo.

Na presença do gás espalhador, $dI(c)$ é alterado devido aos espalhamentos dentro da câmara e também, indesejavelmente, devido a contribuição de elétrons secundários emitidos dentro do cone de visão do analisador e espalhamentos espúrios devido a gases residuais, aumentando ou diminuindo a intensidade do feixe atenuado. A quantidade que leva em conta estes efeitos indesejáveis é definida como $\eta(\theta, \phi; G)$, onde $G(\theta, \phi)$ é o número fracionário de elétrons espalhados por um ponto na região de interação, que são registrados como efeitos de espalhamento pelo coletor.

Todos os elétrons da corrente I_0 que atravessam a célula gasosa são espalhados ou transmitidos. A intensidade do feixe espalhado é proporcional a área ocupada pelo gás espalhador. Portanto, a razão da corrente $I(x+dx) - I(x)$ espalhada pelo volume de espessura dx , pela corrente $I(x)$ na entrada da placa infinitesimal de volume $A dx$ é dada por:

$$\frac{I(x+dx) - I(x)}{I(x)} = \frac{dI(c)}{I(x)} = - \frac{nT(E)\eta(\theta, \phi; G)A\sigma dx}{A} = -nT(E)\eta(\theta, \phi; G)\sigma dx, \quad (3.4)$$

onde, $nT(E)\eta(\theta, \phi; G)A\sigma dx / A$ representa a fração de elétrons espalhados e $nT(E)\eta(\theta, \phi; G)A\sigma dx$ representa a área efetiva total de espalhadores no volume $A dx$. O sinal negativo indica que a intensidade da corrente diminui durante o percurso do caminho de interação. A intensidade do feixe medido pelo coletor de elétrons é então:

$$dI(c) = dI_0 \exp \left[-n \int T(E)\eta(\theta, \phi; G)\sigma(\theta, \phi) dx d\Omega \right], \quad (3.5)$$

onde a integração é realizada ao longo de toda região do volume de interação onde existe o feixe de elétrons, bem como na região fora do volume de interação onde o espalhamento pode afetar $dI(c)$. A dependência de $T(E)$ com relação ao gás espalhador e os efeitos de espalhamento múltiplos são ignorados. n é a densidade do gás alvo assumida ser constante. Logo, tem-se que:

$$I(c) = I_0 \exp \left[-n \int T(E) \eta(\theta, \phi; G) \sigma(\theta, \phi) dx d\Omega \right]. \quad (3.6)$$

A equação (3.6) é a equação básica de conexão do observável em um experimento de transmissão, $I(c)$, à SCT (σ):

$$\sigma = \int \sigma(\theta, \phi) d\Omega \quad (3.7)$$

Entretanto, somente em condições experimentais ideais, σ pode ser determinado diretamente pela equação (3.6); quer dizer, se um feixe focalizado e colimado de diâmetro menor que as fendas de entrada e saída da célula gasosa, com distribuição de energia infinitesimal, é assumido passar pela célula em condições de vácuo sem alterar sua corrente. Neste caso, temos $\eta = 1$ para o espalhamento fora do cone de visão do analisador e 0 para dentro, e $T(E) = 1$ para $I_0(c)$ e 0 para $I_0(s)$. Logo a equação (3.6) se reduz a:

$$I(c) = I_0(c) e^{-nL\sigma(E)}, \quad (3.8)$$

que é conhecida como a equação fundamental aplicada em experimentos de transmissão linear [40], denominada lei de Lambert-Beer:

onde:

$I(c)$ é a intensidade de corrente lida no coletor de Faraday,

$I_0(c)$ é a intensidade de corrente do feixe antes da atenuação,

n é a densidade da amostra,

L é o comprimento da célula gasosa,

$\sigma(E)$ é a SCT.

Para se determinar n experimentalmente, consideramos que as moléculas no interior da célula gasosa se encontram no regime de fluxo molecular, onde a interação entre as moléculas pode ser desprezada. Neste caso, o livre caminho médio de cada molécula é muito maior que as dimensões da célula gasosa e, portanto, o gás se comporta como um gás ideal, valendo a relação:

$$PV = NkT, \quad (3.9)$$

onde:

P = pressão,

V = volume,

T = temperatura do gás na célula gasosa,

k = constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-23}$ J/K,

N = número de moléculas contidas no volume.

Considerando $n = \frac{N}{V}$ constante, tem-se:

$$\frac{kT}{P} = \frac{V}{N} = \frac{1}{n} \Rightarrow n = \frac{P}{kT}. \quad (3.10)$$

Substituindo (3.10) em (3.8), obtém-se:

$$I = I_0 e^{-\frac{PL\sigma(E)}{kT}}. \quad (3.11)$$

Esta equação leva-nos a relação que de fato é aplicada nas determinações das SCTs:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\frac{P}{kT} L\sigma(E). \quad (3.12)$$

Analisando a equação (3.12), podemos determinar a SCT absoluta, fazendo passar por uma célula gasosa de comprimento L , um feixe de elétrons com energia bem definida (E), medindo-se as intensidades da corrente do feixe incidente I_0 e atenuado I em função da temperatura e pressão conhecidas.

Repetindo este procedimento para diferentes pressões, obtemos um gráfico de $\ln \frac{I}{I_0} \times P$, onde a SCT absoluta para a dada energia é obtida do coeficiente angular B da reta gerada.

$$\sigma(E) = \frac{BkT}{L}. \quad (3.13)$$

Na realidade, durante o processo de aquisição de dados, uma condição experimental pode ocorrer, pois I_0 não permanece constante durante todo experimento, mas vai se alterando dependendo da capacidade de adsorção do gás estudado. Quando a amostra é introduzida na célula gasosa, ocorre a efusão do gás através de suas fendas de entrada e saída, podendo alterar a eficiência da óptica eletrônica do canhão e emissão do catodo [40], durante as várias sessões de coleta de dados, levando I_0 ser proporcional a $I_0(c)$, ou seja, $I_0 = cI_0(c)$. Neste caso, a equação de Lambert-Beer, aplicada ao experimento assume a seguinte forma:

$$I = cI_0(c)e^{-\frac{PL\sigma(E)}{kT}} \Rightarrow \frac{I}{cI_0(c)} = e^{-\frac{PL\sigma(E)}{kT}}, \quad (3.14)$$

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

Este efeito se reflete no gráfico de $\ln I/I_0 \times P$ através de retas com coeficientes angulares iguais, mas com diferentes coeficientes lineares para as diferentes sessões de aquisição de dados de SCT à mesma energia de impacto de elétrons.

Um outro aspecto a ser considerado na aplicação das equações (3.12 e 3.15) para as medidas das Secções de Choque Totais, é que estas não são estritamente válidas, devido aos espalhamentos elásticos de elétrons a baixos ângulos, que não podem ser discriminados pelo sistema analisador, já que possuem a mesma energia dos elétrons não espalhados. Este efeito leva a valores subestimados das SCTs. Contudo, sabe-se que tais contribuições são muito pequenas na faixa de energia do presente trabalho (energias intermediárias e baixas) [65,66,67], mesmo para moléculas polares, dada a excelente resolução angular do espectrômetro.

3.2 - Arranjo Experimental

O equipamento utilizado nas determinações experimentais das SCTs do espalhamento de elétrons por átomos ou moléculas está mostrado na Figura 3.2. Trata-se de uma versão aprimorada de um equipamento do LEAM, que cobre a região de energia de 70-500eV, sendo que na região inferior a 100eV, o antigo equipamento produzia dados com grandes incertezas e dificuldades de trabalho [15]. Nesta nova versão, apesar de ser utilizada essencialmente a mesma técnica e metodologia para aquisição das SCTs, foram adotadas tecnologias mais eficientes em todos seus elementos, começando pelo sistema de vácuo que anteriormente utilizava bombas difusoras, e agora utiliza bombas turbomoleculares. Este equipamento foi construído com a finalidade de trabalhar em regiões de mais baixas energias.



Fig. 3.2: Novo aparelho de medidas de Secções de Choque Totais do espalhamento de Elétrons por alvos gasosos, construído para trabalhar em regiões de energias mais baixas.

Os principais elementos do aparelho, isto é o canhão, célula gasosa, analisador de energias e coletor de Faraday, estão instalados no interior de duas câmaras de alto vácuo bombeadas diferencialmente. A primeira câmara, que abriga a célula gasosa, o analisador de energias e o coletor de Faraday é de aço inox 304, cilíndrica, com 25 cm de diâmetro e 35 cm de altura, equipada com oito flanges; duas portas tipo conflat CF250 ao longo do comprimento do cilindro, duas CF120 perpendiculares e quatro braços com flanges CF40. A segunda, que abriga o canhão de elétrons, é também cilíndrica com 25 cm de comprimento e 25 cm de diâmetro, com uma porta CF250F que a conecta a outra câmara. Ela possui uma flange CF80F, onde está fixado o sistema de bombeamento, e outras 4 flanges diagonais tipo CF40. A câmara é internamente revestida com cinco camadas de 0.01 cm de mu-metal, reduzindo os campos magnéticos residuais para valores inferiores a 15 mGauss. As câmaras são bombeadas por dois conjuntos de bombas mecânicas e turbomoleculares; a câmara da célula gasosa e demais elementos por uma bomba mecânica EDWARDS E2M28 e uma bomba turbomolecular EDWARDS STP603C, com velocidades de bombeamento de 34 m³/h e 600 l/s, respectivamente e, a segunda, do canhão, por uma bomba mecânica EDWARDS RV12 e uma bomba turbomolecular AGILENT TV81-M, com velocidades de bombeamento de 24,8 m³/h e 77 l/s, respectivamente. Para prevenir a subida de óleo das bombas mecânicas para as bombas turbomoleculares e câmaras, são utilizados filtros de óleo. As pressões residuais das câmaras são registradas em regime de pré-vácuo através de um sensor tipo termopar VARIAN, modelo 0531-FO472-301, e em alto vácuo através de uma válvula de ionização tipo Bayard-Alpert - VARIAN, modelo 572. As pressões residuais típicas neste trabalho foram de 6×10^{-7} torr.

O arranjo experimental utilizado instalado nas câmaras de vácuo está mostrado na Figura 3.3. Na Figura 3.4 tem-se um diagrama esquemático deste arranjo.

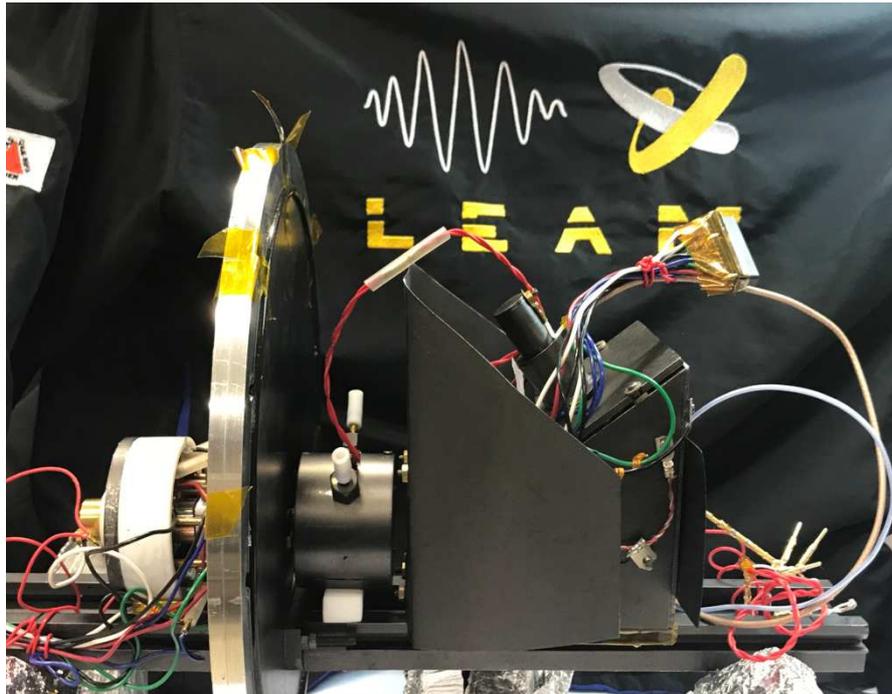


Fig. 3.3: Elementos do aparelho de medidas de SCT instalados no interior das câmaras de alto vácuo. Da esquerda para direita observa-se o canhão de elétrons (instalado numa câmara para bombeamento diferencial e blindagem eletrostática), a célula gasosa, o analisador de energia e o coletor de Faraday.

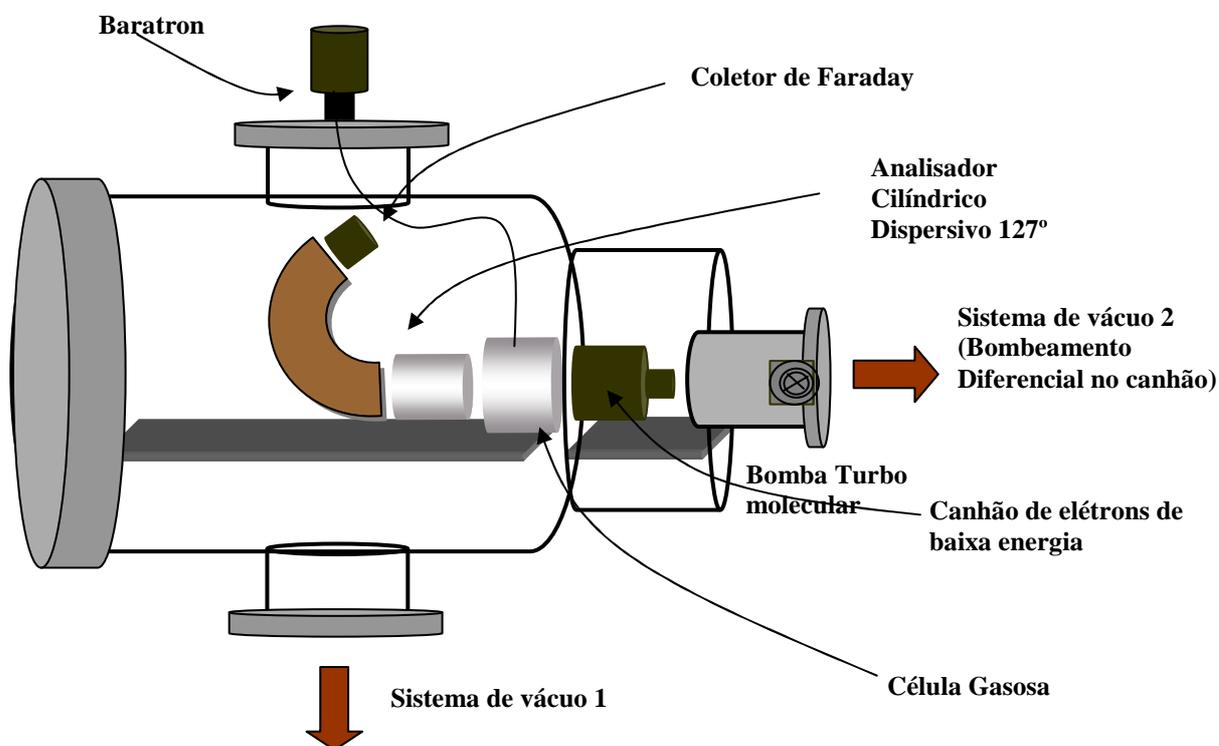


Fig. 3.4: Diagrama esquemático do novo aparelho de medidas de Secções de Choque Totais de átomos ou moléculas. No interior da câmara todos os equipamentos estão sujeitos a alto vácuo e blindagem magnética. Da direita para esquerda observa-se o canhão de elétrons (instalado numa câmara para bombeamento diferencial e blindagem eletrostática), a célula gasosa, o analisador de energia e coletor de Faraday.

3.2.1 - Canhão de Elétrons

O canhão de elétrons é formado por um filamento de tungstênio, um elemento extrator de elétrons baseado na geometria do diodo [68], uma lente Einzel e placas defletoras. Na Figura 3.5 temos uma vista do canhão. Devido ao objetivo do trabalho, que é produzir um feixe de elétrons de baixa energia para interagir com moléculas no estado gasoso, foi feita a substituição deste canhão de elétrons por um novo que opera na região de 2,4 a 500 eV. Figura 3.6.

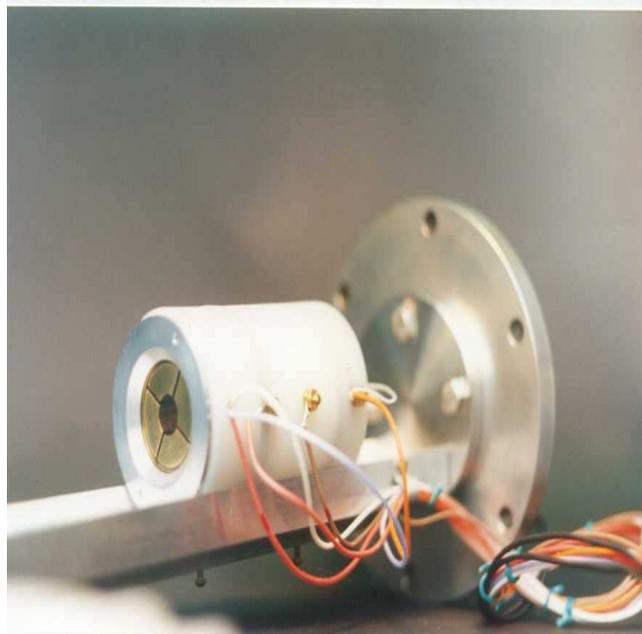


Fig. 3.5: Canhão de elétrons antigo aplicado na Técnica de Transmissão Linear. O canhão produz feixes eletrônicos com energias variáveis na região de 60 a 500 eV e resolução energética em torno de 600 meV.

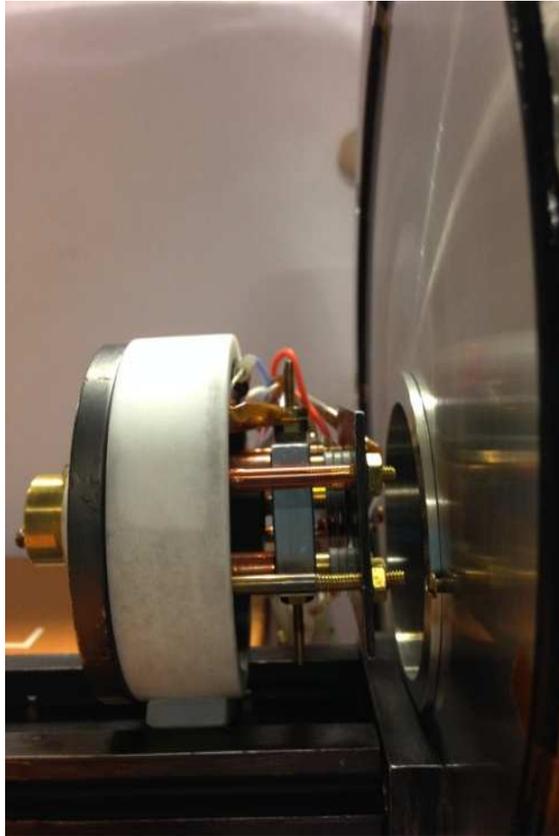


Fig. 3.6: Canhão de elétrons de baixa energia. Este canhão produz feixes eletrônicos com energias variáveis na região de 2,4 a 500 eV com resolução energética em torno de 550 meV. Utiliza um filamento de tungstênio.

O novo canhão é constituído por um filamento de tungstênio, um elemento extrator de elétrons, placas defletoras e lentes eletrostáticas como está mostrado na a Figura 3.7. Este canhão produz feixes com energias que variam na região de 2,4 a 500 eV, com eficiência extremamente alta, com um diâmetro em torno 0,6 mm e intensidades de 2,5 nA (para 5 eV) a 2000 nA (para 500 eV). No seu processo de montagem foi necessário buscar materiais isolantes e condutores que fossem adequados para o projeto e ao vácuo. Os materiais condutores utilizados foram o cobre, alumínio e molibdênio. Os isolantes foram celeron e teflon. Na construção das lentes eletrostáticas

foram empregadas placas de molibdênio com espessura de 0,25 mm. As placas de alumínio (onde estão instaladas as deflexões) e as de molibdênio ficam superpostas em hastes de celeron, distanciadas entre si por espaçadores feitos de celeron e cobre.

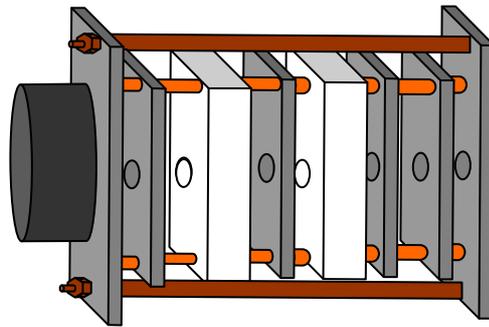


Fig.3.7: Diagrama esquemático do novo canhão de elétrons que trabalha na região de energia de 2,4 a 500 eV, constituído de um filamento de tungstênio, um elemento extrator de elétrons, placas defletoras e lentes eletrostáticas.

O feixe eletrônico é obtido por emissão termiônica. Este fenômeno consiste da fuga de elétrons de um metal quando ele é aquecido. A energia é transferida na forma de calor para os elétrons, fazendo com que ultrapassem a barreira de potencial de ligação, a chamada *função trabalho*, que os fixam a superfície do metal. Um ponto importante a ser observado diz respeito a utilização de materiais emissores que tenham uma menor função trabalho, para que seja possível trabalhar com o catodo em temperaturas não tão elevadas.

Em nosso aparelho é utilizado um filamento do tipo Hairpin colocado em uma base de cerâmica que é alojada em um cilindro fechado por uma fenda de molibdênio. A estrutura de emissão dos elétrons é da seguinte forma:

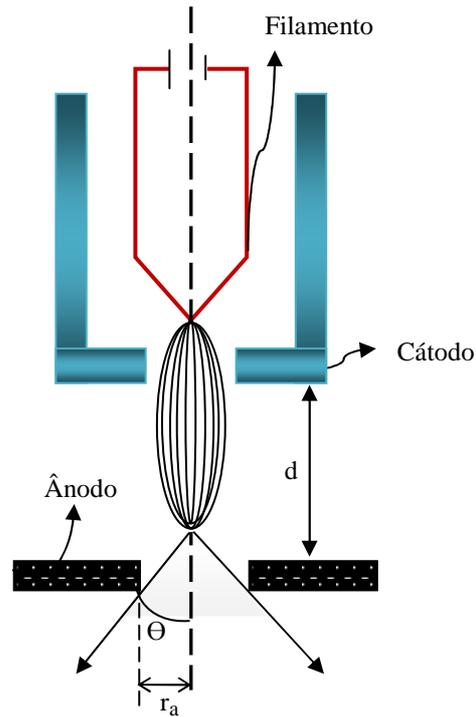


Fig. 3.8: Sistema de produção dos elétrons por emissão termoiônica.

Os elétrons obtidos são acelerados em direção ao ânodo, que é o elemento próximo ao filamento mantido em um potencial mais positivo. Este elemento faz parte de uma lente que focaliza o feixe eletrônico.

Em 1916 Richardson propôs uma fórmula para a densidade de corrente de emissão termiônica e, pelo qual, ganhou o prêmio Nobel por seu trabalho. Esta fórmula foi corrigida por Dushman em 1930 e leva o nome de Lei de Richardson-Dushman [69]:

$$J = AT^2 e^{-\frac{W}{kT}} \quad , \quad (3.16)$$

onde A é a constante de Richardson (3.17), k é a constante de Boltzmann, T a temperatura em Kelvins e W a função trabalho do material em elétron-volt.

$$A = \frac{4\pi m k^2 e}{h^3} = 1,20173 \times 10^6 \text{ Am}^{-2} \text{ K}^{-2} \quad , \quad (3.17)$$

onde h é a constante de Planck, m e e são a massa e a carga do elétron, respectivamente.

Um feixe eletrônico obtido termoionicamente não é monoenergético e apresenta uma distribuição em energia, em eV, que segue a distribuição de Boltzmann. Assim o feixe possui uma largura total em energia, medida à meia altura dada por:

$$\Delta E = \frac{2,54 T}{11600} , \quad (3.18)$$

onde T é a temperatura do filamento medida em Kelvins, que determina a intensidade de emissão dos elétrons. Para uma melhor resolução em energia é necessário usar baixas temperaturas no filamento.

O ângulo do feixe α produzido é definido por [68]:

$$\alpha_b = \frac{r_a}{d} , \quad (3.19)$$

onde d é a distância entre o ânodo e o cátodo, r_a é o raio do ânodo.

A abertura angular (θ) é função dos potenciais aplicados no diodo [68]:

$$\theta = \sqrt{\frac{V_k}{V_k + V_A}} , \quad (3.20)$$

onde V_k e V_A representam as energias associadas ao potencial do cátodo e do ânodo, respectivamente.

A temperatura do cátodo (expressa em Kelvins), é função da energia V_k (expressa em eV) aplicada ao filamento:

$$V_k (eV) = T(K)(11600)^{-1} . \quad (3.21)$$

A corrente do filamento é extraída por emissão termoiônica, sendo limitada por efeitos de cargas espaciais [68]. A densidade de corrente $J_{\text{máx}}$ do ânodo é:

$$J_{m\acute{a}x.} = 2,34 \frac{V_a^{\frac{3}{2}}}{d^2} (\mu A cm^{-2}). \quad (3.22)$$

A intensidade máxima da corrente ($I_{m\acute{a}x}$) do feixe no ponto objeto das lentes do canhão é funcao da área da fenda e de $J_{m\acute{a}x}$:

$$I_{m\acute{a}x.} = \pi r_a^2 J_{m\acute{a}x.} (\mu A). \quad (3.23)$$

As equaoes 3.20 e 3.23 expressam a dependência de ambas as grandezas θ e $I_{m\acute{a}x.}$ com relaao a tensão aplicada ao ânodo.

Após o estágio de extraao dos elétrons no canhão, são aplicadas lentes eletrostáticas com a finalidade de definir a energia do feixe, focalizá-lo e colima-lo na região da amostra. Esta não é uma tarefa simples no experimento de transmissão linear, dado que estas características devem permanecer minimizadas não apenas em um ponto, como demanda experimentos de feixes cruzados, mas ao longo de toda célula gasosa, para que a Lei de Lambert Beer possa ser aplicada efetivamente. A Lei de Helmholtz e Lagrange [64] impõe um limite físico para atingir esta condiao:

$$\sqrt{E_a} r_a \theta_a = \sqrt{E_b} r_b \theta_b, \quad (3.24)$$

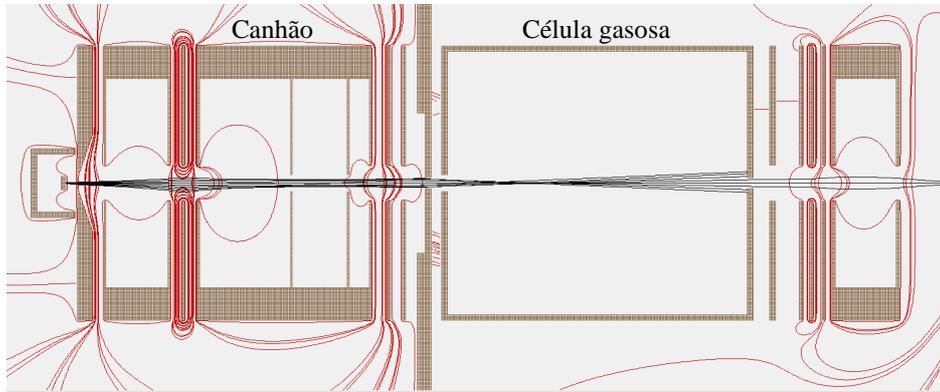
onde E está associado a energia do feixe, r ao tamanho do feixe e θ a abertura do pincel do feixe nos pontos a e b . Portanto desacelerar um feixe implica em desfocaliza-lo e/ou descolima-lo. Assim, a aplicaao desta técnica exige um projeto cuidadoso das lentes eletrostáticas e um tuning minucioso na operaao do equipamento para que se aproxime da condiao desejada.

O projeto das lentes eletrostáticas foi proposto utilizando o software SIMION - 3D. Este programa faz a simulaao das trajetórias de feixes de partículas carregadas submetidos a lentes eletrostáticas, permitindo a otimizaao do projeto destas. O canhão de elétrons é formado por duas lentes eletrostáticas de fendas acopladas e dois conjuntos de placas defletoras. Nas Figuras 3.9a e 3.10a são apresentados os resultados de duas simulaoes realizadas utilizando o software SIMION, da produao e transmissão de feixes eletronios com energia de 22 eV. Na primeira simulaao

(Figura 3.9a), observa-se um *tunning* indesejado do canhão, onde o feixe produzido apesar de focalizado no interior da célula gasosa, não mantém as condições de foco e colimação, batendo nas paredes da fenda de saída da célula. Nesta condição, são produzidos elétrons secundários que acarretam na instabilidade do feixe detectado no coletor de Faraday e a uma intensidade do feixe atenuado incorreta, levando a diferentes inclinações nas retas registradas de $\ln I/I_0 \times P$, obtidas para o 1-Propanol experimentalmente (Figura 3.9b). Na Figura 3.10a é mostrada uma outra condição de *tunning*, onde o feixe penetra na célula gasosa sem gás e é transmitido integralmente, sem colidir com as paredes da célula ou fendas, produzindo dados de SCT corretos. Assim, para a geração de dados corretos de SCT, é fundamental que o feixe tenha o perfil mostrado como na Figura 3.10a, onde é assegurado que o feixe transmitido foi atenuado, apenas pela presença do gás na célula gasosa, devido a interação com o alvo investigado. Neste caso as retas para uma mesma energia de impacto são paralelas, como mostrado na Figura 3.10b. As retas foram obtidas experimentalmente para o 1-Propanol.

No gráfico da Figura 3.11 é apresentado a dependência da intensidade de corrente do feixe produzido pelo novo canhão de elétrons em função da sua energia. Este gráfico foi obtido ajustando-se os potenciais do canhão para uma energia do feixe incidente de 2,4 eV e variando-se continuamente o potencial de alimentação do circuito. Para a energia de 10 eV, a sintonia dos potenciais de cada elemento do canhão foi reajustada. O desempenho do novo canhão foi excelente, quando comparado as intensidades das correntes obtidas com o antigo canhão [15,31]. Verificou-se nos testes de eficiência que na região de 60 a 70 eV ocorreu um aumento de pelo menos 4000 vezes, na intensidade da corrente, quando comparada ao canhão anteriormente utilizado. Enquanto no canhão antigo a intensidade do feixe com energia de 60 eV era em torno de 0,05 nA, no novo canhão pode-se obter feixes de 2000 nA rotineiramente. Estes valores de corrente foram verificados para um diâmetro de feixe menor que 0,6 mm.

3.9a)



3.9b)

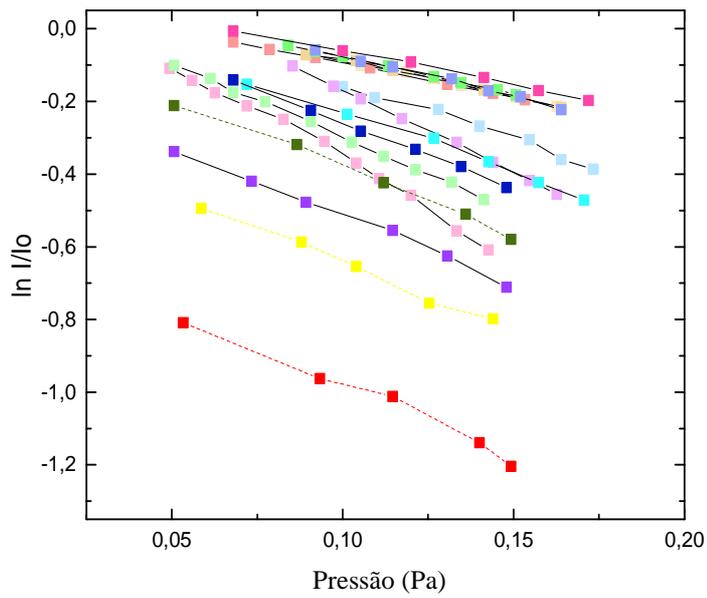
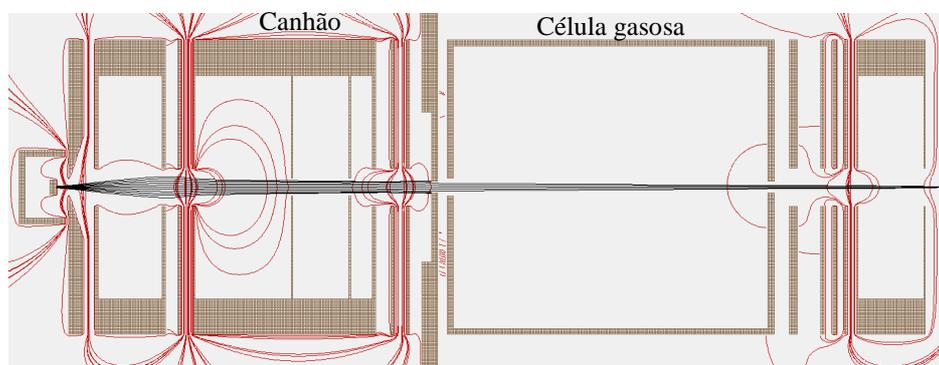


Fig.3.9: Simulação que ilustra trajetórias de um feixe de elétrons de 22 eV, com linhas equipotenciais no interior do canhão e célula de espalhamento. O feixe bate na fenda de saída da célula (Figura 3.9a) gerando valores incorretos de SCTs (Figura 3.9b).

3.10a)



3.10b)

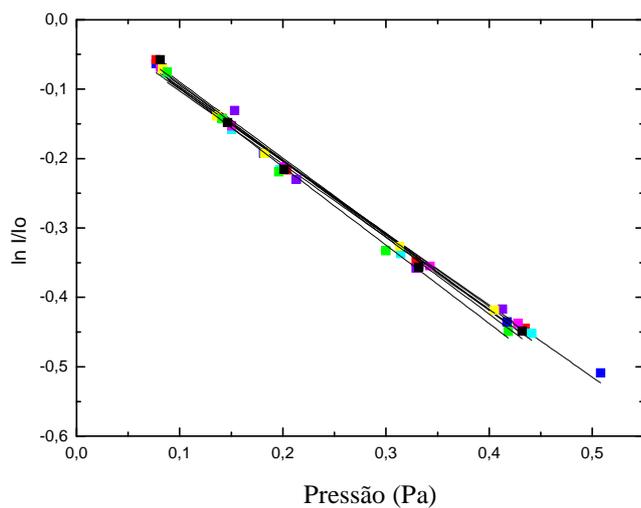


Fig.3.10: Simulação que ilustra trajetórias de um feixe de elétrons de 22 eV, com linhas equipotenciais no interior do canhão e célula de espalhamento. O feixe passa através da célula sem bater nas fendas (Figura 3.10a) gerando valores corretos de SCTs (Figura 3.10b).

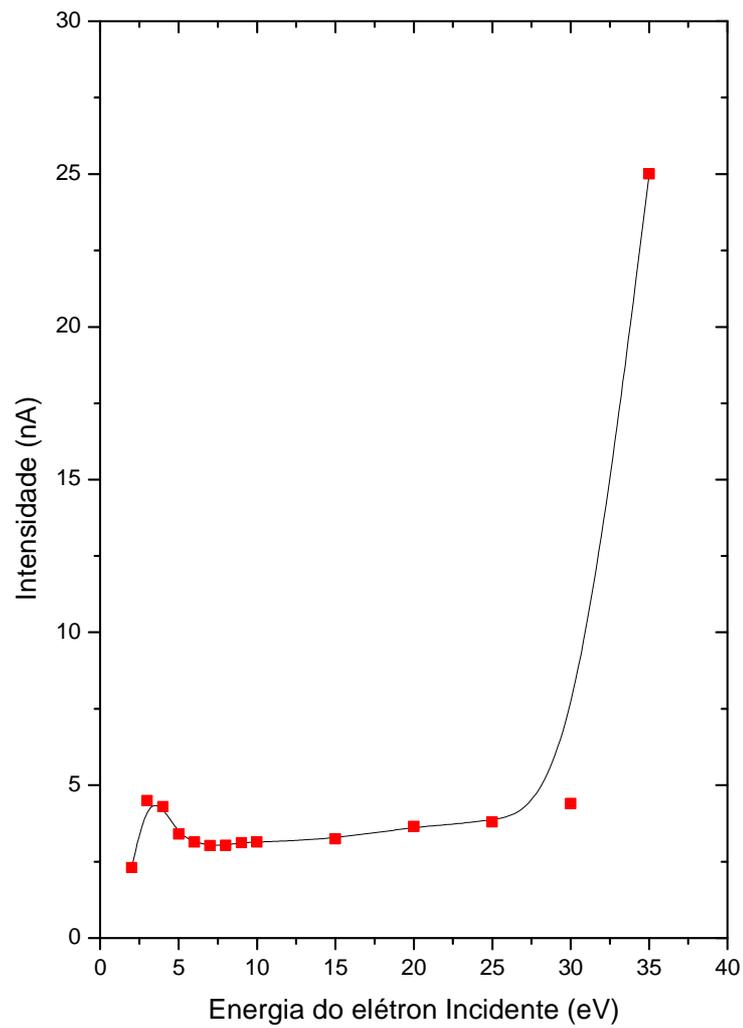


Fig. 3.11: Desempenho do novo canhão de elétrons construído no LEAM.

Este canhão é comandado por um circuito eletrônico através de fios presos por conectores de cobre e cabos blindados para uma maior estabilidade e soldados com solda de menor teor de chumbo, que são responsáveis pelo fornecimento dos potenciais de cada elemento do canhão. Este circuito consiste de 9 conjuntos de potenciômetros trabalhando dois a dois em série, um para o ajuste fino de $1\text{ K}\Omega$ lineares multivoltas e outro de $1\text{ M}\Omega$ lineares para o ajuste grosso do potencial aplicado nos elementos do aparelho, como podemos observar na Figura 3.12. Neste circuito pode-se realizar a leitura da intensidade de corrente do feixe que incide sobre cada elemento do canhão. Em cada conjunto de potenciômetros é acrescentado 2 capacitores para minimizar ruídos introduzidos no sistema de operação. Para a alimentação deste circuito é utilizada uma fonte de voltagem Kepco modelo BOP 500M e baterias de 9 V para as deflexões. Para a alimentação de corrente é utilizada uma fonte Kepco modelo BOP 20-5M, sendo que a corrente típica no filamento é de 2,2 A. Na Figura 3.13 é mostrado o antigo circuito eletrônico de comando do canhão.

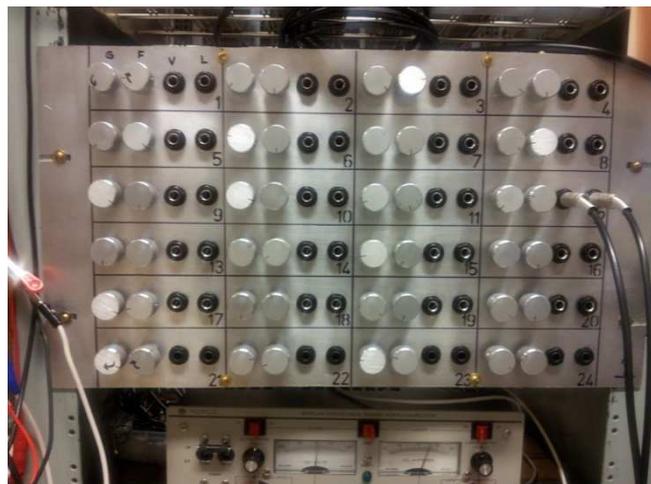


Fig.3.12: Novo circuito de controle do canhão, formado por nove conjuntos de potenciômetros trabalhando dois a dois em série, um para o ajuste fino e outro para o ajuste grosso dos potenciais aplicados aos elementos do canhão.



Fig. 3.13: Vista do antigo aparelho de SCT, onde se pode ver o circuito eletrônico anteriormente utilizado para o controle do canhão que cobre a faixa de energia de 60 a 500 eV.

3.2.2 - Célula Gasosa

A antiga célula gasosa possuía comprimento geométrico igual a 72,42 mm, diâmetro interno $D = 45,00$ mm, fendas de entrada e saída com diâmetros de 1,58 mm e 2,35 mm, respectivamente, Figura 3.14. Esta célula foi substituída por uma nova com comprimento geométrico igual a 40 mm, diâmetro interno $D=30$ mm, fendas de entrada e saída com diâmetros de 2 mm, Figura 3.15. Esta substituição se deve ao fato dos valores das SCTs serem maiores a baixas energias, exigindo portanto um comprimento de atenuação do feixe eletrônico menor. Por outro lado, com a substituição da fenda de saída por uma de diâmetro menor, diminui-se o ângulo sólido do analisador, aumentando-se assim a discriminação dos elétrons espalhados a baixos ângulos, que contribuem para a imprecisão das medidas de SCTs produzidas. Além disso os elétrons de baixa energia são mais suscetíveis a efeitos de campos magnéticos espúrios e a efeitos de carga espacial que podem desviar a trajetória do feixe de elétrons. O feixe de elétrons gerado pelo canhão é conduzido para o interior da célula gasosa, cuja superfície é recoberta com grafite coloidal para diminuir a emissão de elétrons secundários e para homogeneizar os potenciais elétricos da superfície. Na antiga célula a amostra gasosa é introduzida através de três orifícios distribuídos ao longo de seu comprimento a fim de homogeneizar a distribuição do gás no interior da mesma, como está mostrado na Figura 3.14. Na nova célula, por se tratar de um comprimento menor, é utilizado apenas uma entrada de gás (Figura 3.15). Um manômetro de capacitância Baratron MKS modelo 627B é conectado a célula através de um pequeno tubo para medida da pressão absoluta do gás em seu interior. A pressão é mantida suficientemente baixa para assegurar o regime de fluxo molecular, ou seja, menor que 3,0 mTorr.

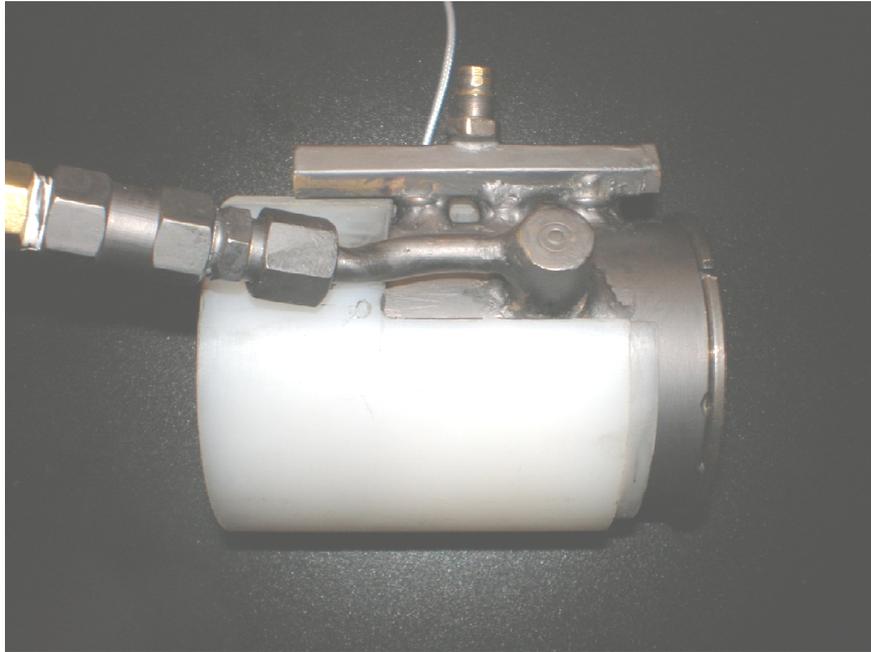


Fig. 3.14: Antiga célula gasosa utilizada no aparelho de medidas de SCTs.



Fig. 3.15: Nova célula gasosa utilizada no aparelho de medidas de SCTs, com seu comprimento reduzido para se trabalhar em baixa energia.

O valor do comprimento L de atenuação do feixe eletrônico não coincide com o comprimento geométrico da célula gasosa, devido ao efeito efusivo nas fendas de entrada e saída e das condições de bombeamento diferencial. L pode ser determinado através da relação [70]:

$$L = L_g + d_1 + d_2 + L_p \quad , \quad (3.25)$$

onde L_g é o comprimento geométrico da célula gasosa, d_1 e d_2 são respectivamente os diâmetros das fendas de entrada e saída da célula, e L_p é o fator de correção devido as condições do bombeamento diferencial. Em nosso aparelho verificou-se que o fator L_p não precisa ser utilizado, através da comparação dos nossos resultados com os da literatura para os gases nobres e o nitrogênio. O comprimento efetivo de atenuação foi considerado igual a 44 mm.

A intensidade da corrente transmitida através da célula é limitada devido às aberrações, tais como efeitos de cargas espaciais. A corrente máxima de elétrons com energia $E = qV$ que sai da célula aterrada é dada por [68]:

$$I_{máx.} = 38,5 V^{3/2} \left(\frac{D}{L} \right)^2 \mu A, \quad (3.26)$$

onde V é dado em Volts e corresponde ao potencial do filamento onde os elétrons foram gerados e D corresponde ao diâmetro das fendas da célula gasosa.

Durante a medida da pressão absoluta na célula, o sensor Baratron é mantido a uma temperatura de 45°C (estabelecido pelo fabricante). O sensor é conectado a célula gasosa (que está à temperatura ambiente de 23 °C, mantida por ar-condicionado), através de um pequeno tubo de teflon de ¼” de diâmetro com aproximadamente 30 cm de comprimento. Como neste caso têm-se duas câmaras, a célula gasosa (1) e a do Baratron (2), sujeitas a temperaturas diferentes, conectadas por um tubo, suas pressões relativas são uma função da razão entre o livre caminho médio das moléculas do gás e o diâmetro do tubo de conexão, efeito conhecido como transpiração térmica. No equilíbrio, quando se tem um regime de fluxo molecular nas câmaras, as razões das pressões devem ser iguais a

$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/2}$ [71], onde T_1 e T_2 são suas temperaturas. Logo, a pressão da célula gasosa

fornecida pelo Baratron deve ser corrigida pela seguinte fórmula:

$$P = P_B \sqrt{\frac{T}{T_B}}, \quad (3.27)$$

onde:

P é a pressão absoluta da amostra

P_B é a pressão fornecida pelo Baratron,

T e T_B são as temperaturas da amostra e do sensor, respectivamente.

Este efeito é quase que insignificante quando se trabalha com temperaturas iguais as medidas neste experimento. Gráficamente, a correção é pequena, como podemos observar no gráfico da Figura 3.16, com escala compatível aos dados da SCT. Para este efeito foi atribuído um erro de 2 %.

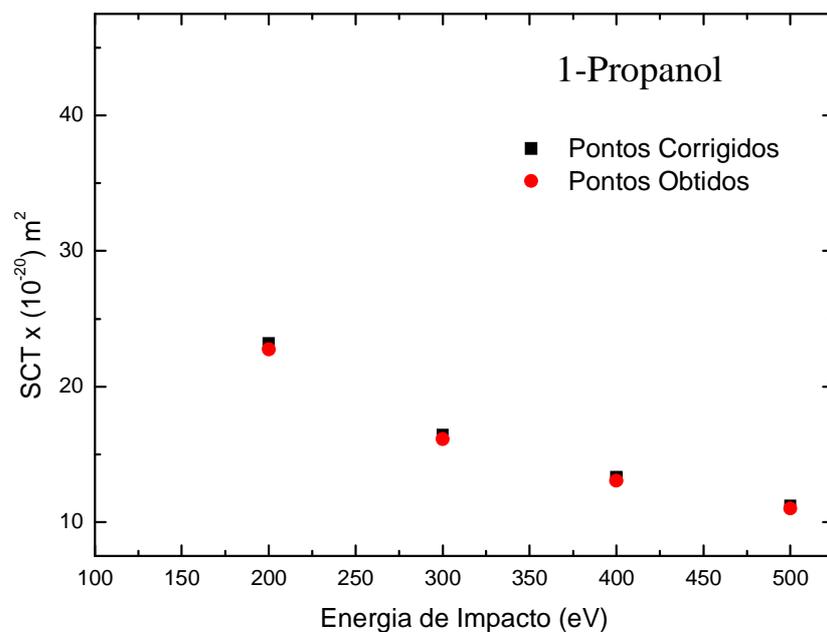


Fig. 3.16: Gráfico que mostra os pontos obtidos e os corrigidos pela fórmula de Knudsen..

Assume-se que temperatura da amostra é igual a temperatura da câmara de alto vácuo. Esta premissa foi adotada com base em um estudo cuidadoso de nossas distribuições experimentais de temperatura usando um termopar calibrado conectado à superfície externa da célula gasosa. A calibração do termopar foi feita com um termômetro de mercúrio com precisão de 0,1 °C. As temperaturas lidas no termômetro fixado na superfície externa da câmara de vácuo e no termopar, fixado na célula gasosa, concordaram entre si. Assim, a temperatura da amostra é medida pelo termômetro de mercúrio com precisão de 0,1 °C, fixado na câmara de vácuo.

O ângulo de aceitação de detecção (o ângulo sólido formado pela fenda do analisador visto do centro da câmara de espalhamento) é de $8,86 \times 10^{-5}$ sr.

3.2.3 - Analisador Cilíndrico Dispersivo de 127°

Os elétrons espalhados inelasticamente dentro do ângulo sólido do analisador, que saem pela fenda de saída da câmara, são discriminados daqueles que não sofreram interação com o alvo utilizando um Analisador Cilíndrico Dispersivo de 127° (ACD 127°), mostrado na Figura 3.17 à esquerda. Na Figura 3.17 à direita, tem-se o analisador ACD 127° utilizado no aparelho antigo. O analisador é precedido por um conjunto de lentes eletrostáticas desaceleradoras para aumentar sua eficiência. Para a alimentação do circuito do analisador é utilizado uma fonte de voltagem Kepco modelo APH 1000M.

O Analisador Cilíndrico Dispersivo 127°(ACD 127°), baseia-se na dispersão espacial em função da energia, pela aplicação de uma diferença de potenciais V_1 e V_2 , ($V_1 < V_2$) entre duas cascas semi-cilíndricas concêntricas de raios R_1 e R_2 , ($R_1 < R_2$), como mostrado na Figura 3.18.

Aplicando-se um potencial mais positivo à capa cilíndrica interna em relação a capa externa, elétrons com energias diferentes percorrerão trajetórias diferentes através do vazio entre ambas as placas.

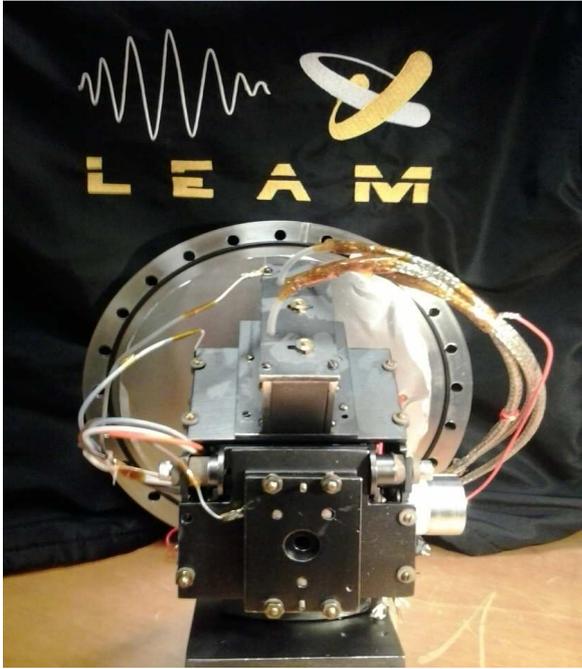


Fig. 3.17: Analisadores de energias de elétrons dos aparelhos de medidas de SCTs. Novo à esquerda e antigo à direita.

O ângulo característico de 127° corresponde a condição de melhor dispersão em energia e focalização do feixe eletrônico, obtido como solução da equação da trajetória dos elétrons no interior do analisador. Se considerarmos uma partícula de carga $-e$, massa m e energia E_0 , entrando no seletor com uma coordenada radial R_0 e fazendo um ângulo α com a linha tangente ao círculo formado pelo raio R_0 , a solução da equação diferencial, a seguir, em coordenadas cilíndricas nos dá a trajetória da partícula no plano de dispersão xy :

$$\frac{d^2u}{d\alpha^2} + u^2 = \frac{c^2}{u} \quad , \quad (3.28)$$

no qual:

$$R_0 = \frac{R_2 + R_1}{2}, \quad u = \frac{R}{R_0}, \quad c^2 = \frac{1}{E \cos^2 \alpha'} \quad . \quad (3.29)$$

Usando as seguintes condições iniciais:

$$u = 1, \quad \alpha = 0, \quad \frac{du}{d\phi} = -\tan \alpha \quad . \quad (3.30)$$

Resolvendo a equação diferencial 3.28 por aproximações sucessivas, como em [72], para duas trajetórias distintas, uma com ângulo de entrada no seletor de $+\alpha$ e a outra com $-\alpha$, e com mesma energia de passagem E_0 , encontraremos:

$$u_1 = c + (1 - c) \cos(\sqrt{2}\phi) - \frac{\tan(\alpha) \operatorname{sen}(\sqrt{2}\phi)}{\sqrt{2}}, \quad (3.31)$$

$$u_2 = c + (1 - c) \cos(\sqrt{2}\phi) + \frac{\tan(\alpha) \operatorname{sen}(\sqrt{2}\phi)}{\sqrt{2}}. \quad (3.32)$$

Fazendo $u_1 = u_2$ encontraremos o ponto de cruzamento das partículas que entraram no seletor,

$$c + (1 - c) \cos(\sqrt{2}\phi) - \frac{\tan(\alpha) \operatorname{sen}(\sqrt{2}\phi)}{\sqrt{2}} = c + (1 - c) \cos(\sqrt{2}\phi) + \frac{\tan(\alpha) \operatorname{sen}(\sqrt{2}\phi)}{\sqrt{2}}. \quad (3.33)$$

A igualdade anterior resulta em $\operatorname{sen}\sqrt{2}\phi = 0$, assim temos um ponto de refocalização em $\sqrt{2}\phi = \pi$

$$\phi_{foco} = 127^\circ 27' . \quad (3.34)$$

Os potenciais V_1 e V_2 aplicados nas placas interna e externa, respectivamente, estão ilustrados na Figura 3.18 e são utilizados para selecionar a energia de passagem E_0 , sendo dados por [68]:

$$V_2 = V - 2 \frac{E_0}{e} \ln \left(\frac{R_2}{R_0} \right), \quad (3.35)$$

$$V_1 = V - 2 \frac{E_0}{e} \ln \left(\frac{R_1}{R_0} \right), \quad (3.36)$$

onde R_1 e R_2 são os raios das cascas interna e externa, respectivamente, e R_0 é o raio médio.

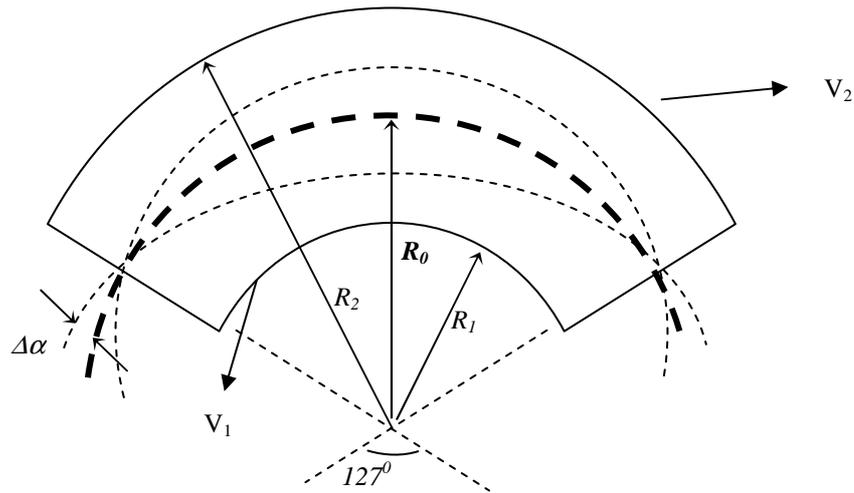


Fig. 3.18: Ilustração do analisador cilíndrico dispersivo 127°. R_0 = raio médio, R_1 = raio do cilindro interno, R_2 = raio do cilindro externo, $\Delta\alpha$ é o ângulo de abertura da trajetória do elétron com relação à direção normal a fenda de entrada do analisador. Potenciais V_1 e V_2 aplicados nas placas interna e externa do analisador, respectivamente.

A resolução em energia ΔE do analisador, que fornece à medida da largura total a meia altura (FWHM) da distribuição de energia do feixe transmitido pela fenda de saída, é função das características geométricas do analisador e do feixe na fenda de entrada [68]:

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{W}{R_0} + \frac{2}{3}(\Delta\alpha)^2, \quad (3.37)$$

onde:

w = diâmetro das fendas de entrada e saída do analisador;

$\Delta\alpha$ = ângulo de abertura do feixe no plano de deflexão (plano de dispersão).

Observar-se que quanto menor o diâmetro da fenda, melhor a resolução, mas existe um limite de redução da mesma, pois perde-se intensidade do feixe eletrônico.

3.2.4 - Coletor de Faraday

A intensidade de corrente do feixe eletrônico que não sofreu nenhum processo de colisão inelástica quando transmitido pela célula gasosa é registrada por um coletor de Faraday indicado na Figura 3.19. Este coletor é conectado diretamente a um eletrômetro Keithley que faz a leitura da corrente. O projeto deste coletor é feito de maneira que não permita que os elétrons secundários gerados em sua superfície pelos elétrons transmitidos escapem. Este fato é bastante importante uma vez que para coletores de íons positivos, a perda de elétrons secundários aparece no eletrômetro como um íon adicional e para um coletor de elétrons, o efeito cancela a incidência de elétrons incidentes transmitidos. Assim, sua profundidade é cinco vezes maior que o diâmetro de sua fenda de entrada, que está submetida a um potencial de 30 V, prevenindo que a maioria dos elétrons secundários escape.

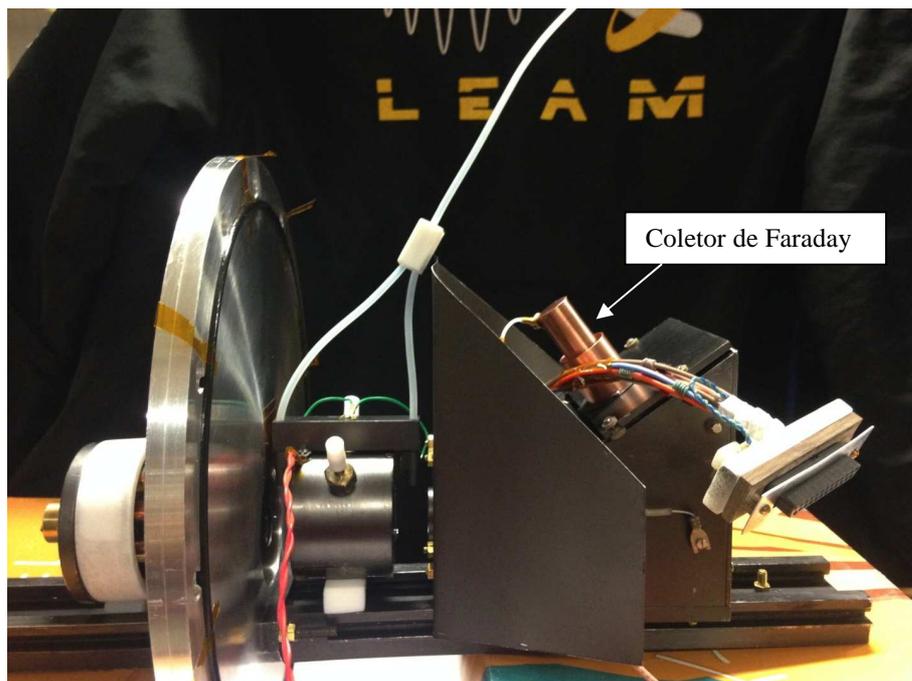


Fig.3.19: Coletor de Faraday utilizado para detecção dos elétrons transmitidos pelo analisador.

3.2.5 - Linhas de gás

Na Figura 3.20 apresentamos um diagrama esquemático das linhas de gás. A amostra gasosa padrão (o Argônio) utilizada para calibração do aparelho de medidas se encontra em um cilindro regular, indicado na Figura 3.20. Os gases a serem investigados passam sucessivamente por um manômetro que controla seu fluxo, por válvulas tipo abre/fecha e, em seguida, por uma válvula agulha (Granville Phillips) que faz o ajuste fino da entrada do gás na célula gasosa. As amostras líquidas, como os álcoois estudados, foram armazenadas em um balão de vidro selado por uma válvula tipo abre-fecha.

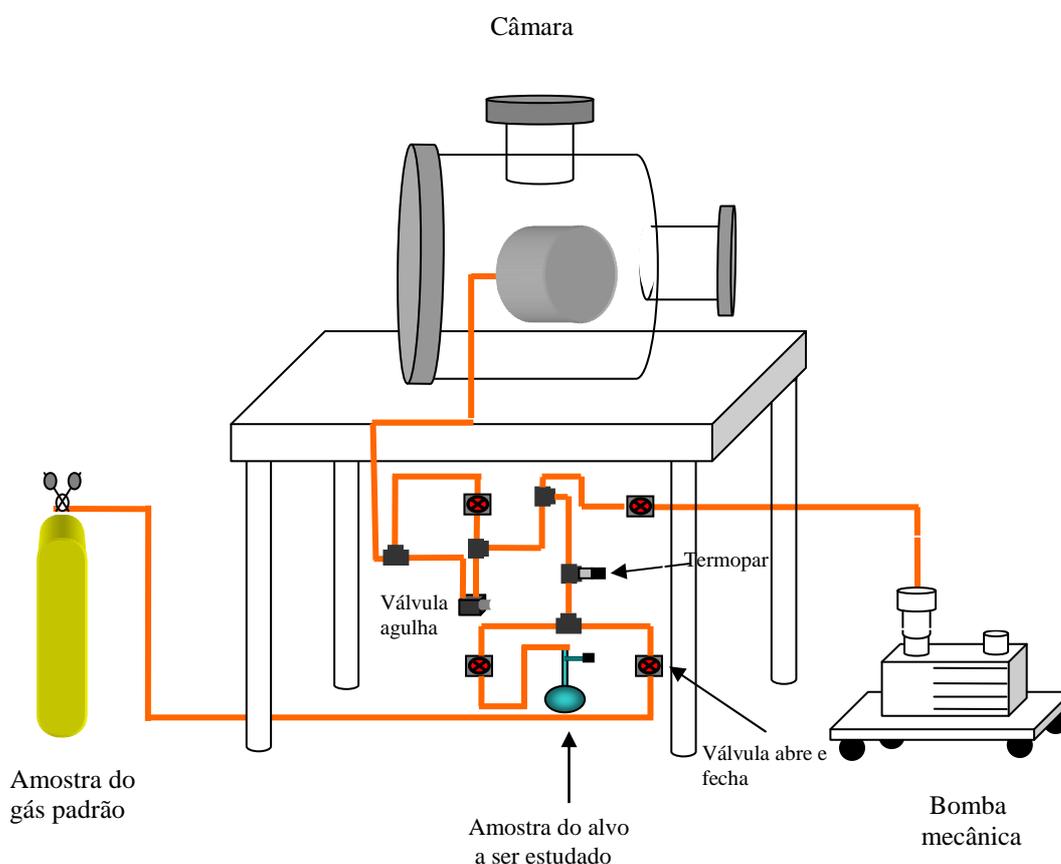


Fig.3.20: Diagrama esquemático de funcionamento das linhas de gás.

3.2.6 – Caracterização do aparelho

Para a caracterização do aparelho de SCT foram utilizados os gases Argônio, Hélio e Nitrogênio, que foram muito estudados por vários outros grupos ao redor do mundo [42,43]. Suas SCTs consistem em uma boa base de dados para comparação com os resultados obtidos em nosso trabalho. Através destes dados podem-se avaliar as condições de operação do aparelho, tais como: o comprimento efetivo de atenuação do feixe eletrônico, região de pressão, intensidade do feixe, dependência da temperatura nas medidas de SCT e a calibração da escala de energia de impacto.

A contribuição do efeito efusivo das fendas da célula gasosa, bem como do bombeamento diferencial, para se chegar ao comprimento efetivo de atenuação L do feixe eletrônico, foi avaliada pela comparação de nossas medidas de SCT dos gases Argônio, Hélio e Nitrogênio, com dados da literatura, como foi discutido na sessão 3.2.2. Uma vez que o comprimento de atenuação L deve permanecer constante, independente do gás utilizado e da energia de impacto. Esta comparação nos possibilitou inequivocamente chegar ao valor de L .

Para obtenção da faixa de pressão em que a Lei de Lambert-Beer é válida, foram primeiramente realizadas diversas medidas, cobrindo-se uma ampla faixa de pressão no interior da célula gasosa. Na Figura 3.21 tem-se um gráfico da razão de atenuação da intensidade do feixe eletrônico em função do aumento da pressão no interior da célula gasosa.

Verifica-se que a Lei é válida na região delimitada pelas duas setas, onde se obtém uma reta e, portanto, esta foi a faixa de pressão utilizada em nosso experimento. Na região 1, observada à direita do gráfico da Figura 3.21, o regime de fluxo molecular foi perdido devido ao aumento da pressão. Em regiões de mais baixas pressões, região 2, à esquerda do mesmo gráfico, estamos trabalhando dentro do limite de incerteza do medidor.

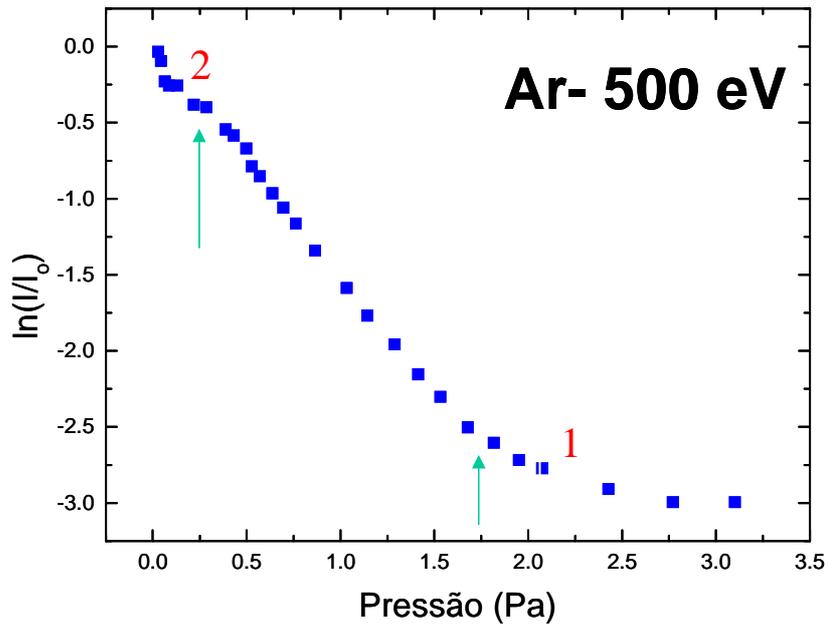


Fig. 3.21: Atenuação do feixe de elétrons incidentes atravessando a célula gasosa, ilustrando a região onde a Lei de Lambert-Beer é válida em nosso experimento.

Os dados de SCT foram gerados em nosso laboratório conforme está descrito no item 3.1. Na Figura 3.22 observam-se diversas retas geradas pela equação 3.12, para diferentes energias de impacto de elétrons sobre o argônio. A variação dos coeficientes angulares destas retas evidencia a dependência dos valores de SCT com a energia de impacto.

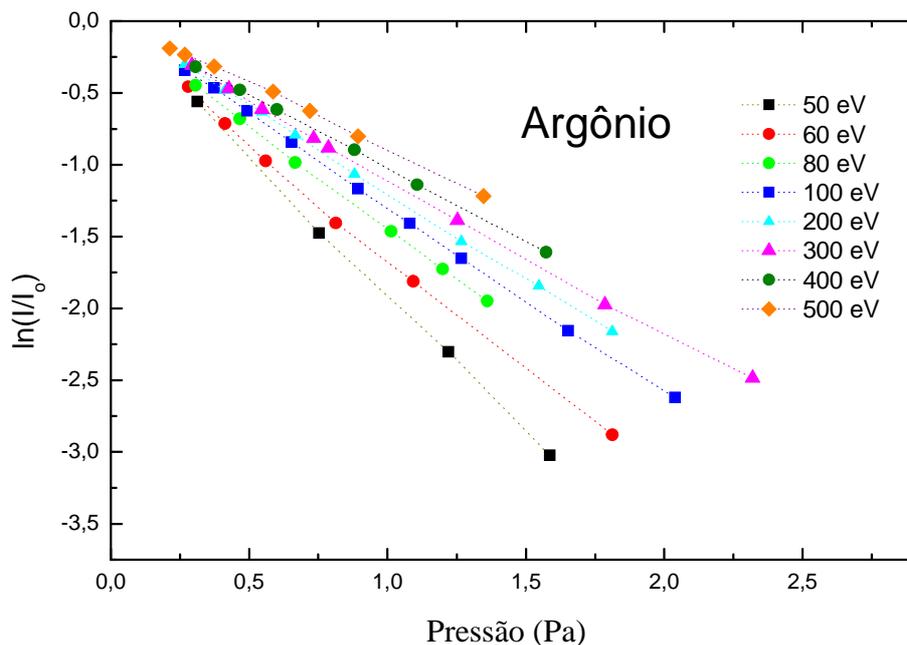


Fig. 3.22: Variação do $\ln(I/I_0)$ em função da pressão do gás Argônio para energias selecionadas entre 50 e 500eV.

Nos gráficos das Figuras 3.23, 3.24 e 3.25 e nas Tabelas 2,3 e 4, temos as comparações dos dados de SCTs do Argônio, Hélio e Nitrogênio, respectivamente, obtidos neste trabalho com os dados da literatura, em função das energias de impacto dos elétrons. São observadas excelentes concordâncias entre os resultados gerados neste trabalho, com os dados da literatura, evidenciando o excelente desempenho do aparelho construído.

No gráfico da Figura 3.26 e na Tabela 5, as medidas de SCTs do Metanol, obtidas neste trabalho, foram comparadas com os dados disponíveis na literatura, de Szmytkowski e Krzysztofowicz [13], Vinodkumar e cols. [14], Tan e Wang e cols. [16] e com os resultados do nosso antigo aparelho de medidas [15]. Os resultados deste trabalho se sobrepõem completamente aos dados gerados pelo antigo aparelho, evidenciando o bom desempenho do novo equipamento. Os dados reportados por Szmytkowski e Krzysztofowicz foram gerados experimentalmente utilizando a mesma técnica empregada no presente trabalho. Já os dados de Vinodkumar e cols. [14] e Tan e Wang e cols. [16] foram gerados teoricamente através do método SCOP (Complex Optical Potential) [73]. Verifica-se uma excelente concordância entre os nossos resultados com os de Szmytkowski e Krzysztofowicz [13], enquanto os dados de Vinodkumar [14] e Tan e Wang [16]

são levemente mais altos para as energias abaixo de 90 eV. Esta discrepância torna-se cada vez maior com o decréscimo da energia, sendo este resultado atribuído por Vinodkumar, devido à natureza dipolar do alvo ($\mu_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.7\text{D}$) [74] que afeta as medidas de SCT em energias mais baixas.

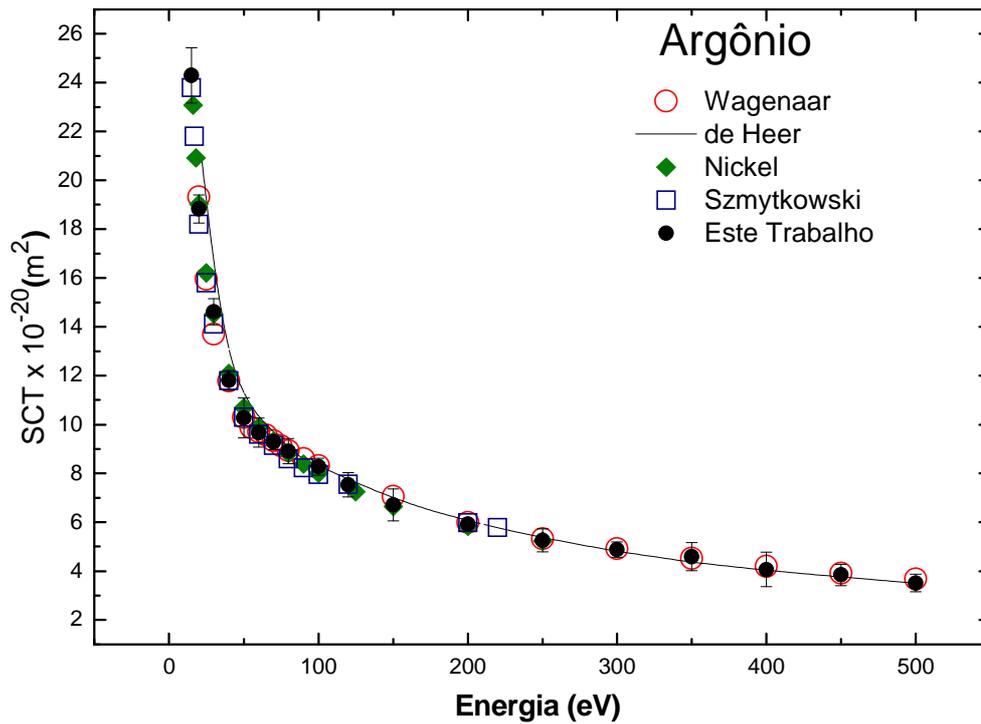


Fig. 3.23: Comparação das SCTs do Argônio obtidas em nosso trabalho com os dados de Wagenaar e cols. [43], de Heer e cols. [75], Nickel e cols. [42] e Szmytkowski and cols [76]. Observa-se uma boa concordância entre os resultados.

Energia (eV)	Este Trabalho	Erro	Szmytkowski	Wagenaar	de Heer	Nickel
15	24,3	1,1	23,8	--	--	--
16	--	--	--	--	--	23,1
17	--	--	21,8	--	--	--
18	--	--	--	--	--	20,9
20	18,8	0,6	18,2	19,3	21,2	19,0
25	--	--	15,8	16,0	--	16,2
30	14,6	0,5	14,1	13,7	16,4	14,5
40	11,8	0,4	11,8	11,8	12,8	12,1
50	10,3	0,8	10,3	10,3	11,2	10,7
55	--	--	--	9,9	--	--
60	9,7	0,6	9,6	9,7	10,3	9,9
65	--	--	--	9,6	--	--
70	9,3	0,3	9,1	9,3	9,7	9,3
75	--	--	--	9,1	--	--
80	8,9	0,5	8,6	8,9	9,0	8,8
90	--	--	8,2	8,6	8,6	8,3
100	8,3	0,3	8,0	8,3	8,3	8,0
120	7,5	0,5	7,5	--	--	--
125	--	--	--	--	--	7,3
150	6,7	0,7	--	7,1	7,0	6,7
200	5,9	0,3	6,0	6,0	6,0	5,8
220	--	--	5,8	--	--	--
250	5,2	0,5	--	5,3	--	5,2
300	4,9	0,3	--	4,9	4,7	--
350	4,6	0,6	--	4,5	--	--
400	4,1	0,7	--	4,2	4,0	--
450	3,8	0,4	--	3,9	--	--
500	3,5	0,4	--	3,6	3,5	--

Tab.2: SCTs Absolutas experimentais do Argônio obtidas neste trabalho, comparadas com os dados de Wagenaar e cols. [43], de Heer e cols. [75], Nickel e cols. [42] e Szmytkowski and cols [76], em unidades de (10^{-20}m^2). Observa-se uma boa concordância entre os resultados.

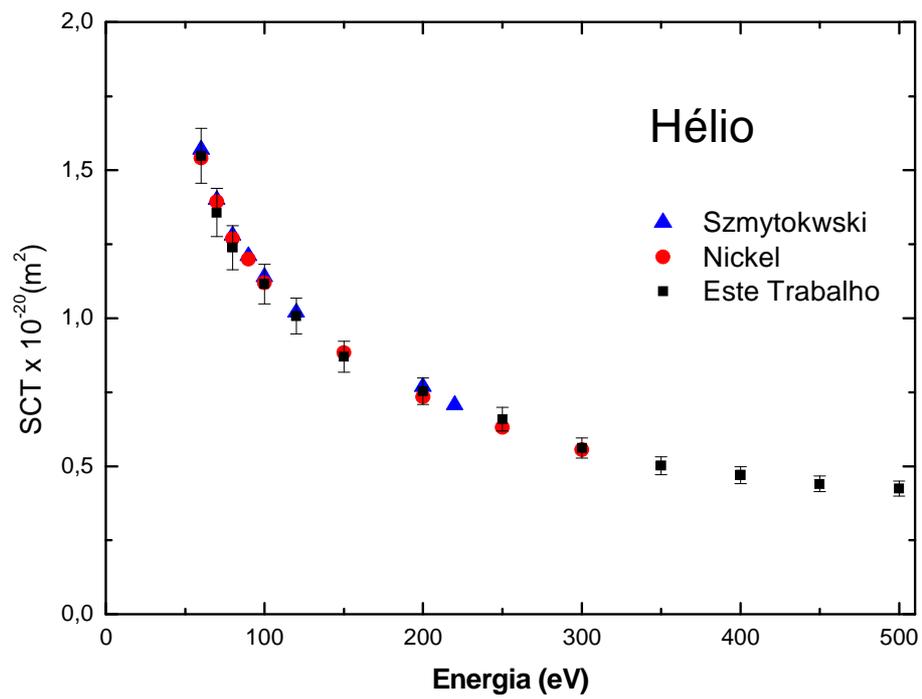


Fig. 3.24: Comparação das SCTs do Hélio obtidas em nosso trabalho com os dados de Szmytkowski and cols [76] e Nickel e cols. [42]. Observa-se uma boa concordância entre os resultados.

Energia (eV)	Este Trabalho	Erro	Szmytkowski	Nickel
60	1,59	0,09	1,57	1,54
65	--	--	--	--
70	1,36	0,08	1,40	1,39
75	--	--	--	--
80	1,24	0,07	1,28	1,27
90	--	--	1,21	1,20
100	1,12	0,07	1,14	1,12
120	1,01	0,06	1,02	--
125	--	--	--	--
150	0,87	0,05	--	0,88
200	0,75	0,05	0,77	0,73
220	--	--	0,71	--
250	0,66	0,04	--	0,63
300	0,56	0,03	--	0,56
350	0,50	0,01	--	--
400	0,47	0,02	--	--
450	0,44	0,03	--	--
500	0,42	0,02	--	--

Tab.3: SCTs Absolutas experimentais do Hélio obtidas neste trabalho, comparadas com os dados de Szmytkowski and cols [76] e Nickel e cols. [42], em unidades de (10^{-20}m^2). Observa-se uma boa concordância entre os resultados.

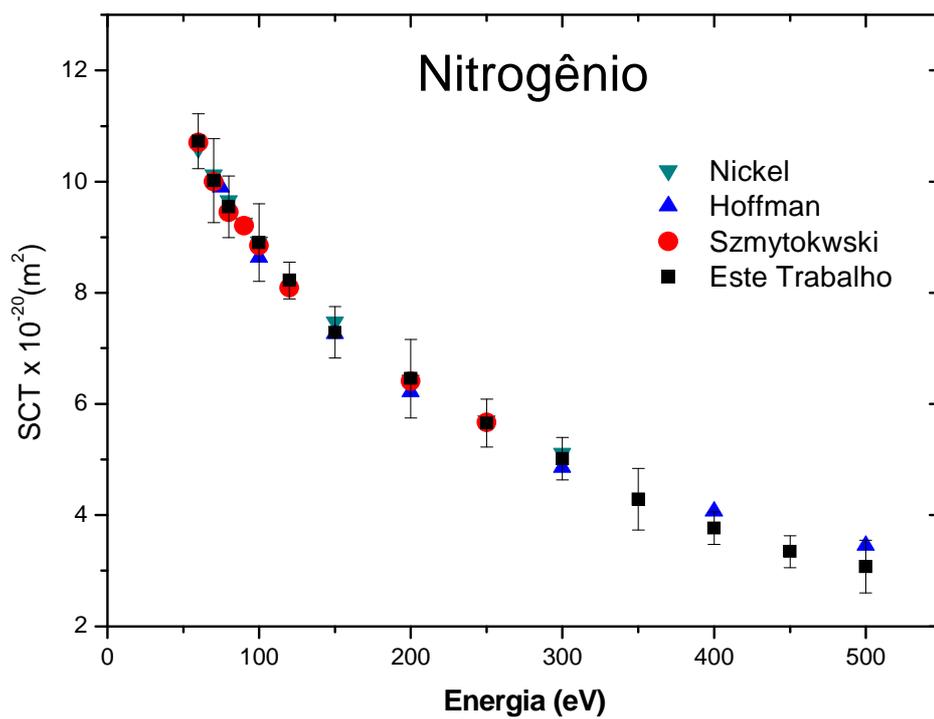


Fig. 3.25: Comparação das SCTs do Nitrogênio obtidas em nosso trabalho com os dados de Nickel e cols [77], Hoffman e cols [78] e Szmytokwski e cols [76]. Observa-se uma boa concordância entre os resultados.

Energia (eV)	Este Trabalho	Erro	Szmytkowski	Nickel	Hoffman
60	10,7	0,5	10,7	10,6	--
65	--	--	--	--	--
70	10,0	0,8	10	10,1	--
75	--	--	--	--	9,9
80	9,5	0,6	9,5	9,7	--
90	--	--	9,2	9,2	--
100	8,9	0,7	8,9	8,9	8,6
120	8,2	0,3	8,1	--	--
125	--	--	--	--	--
150	7,3	0,5	--	7,5	7,3
200	6,5	0,7	6,4	6,4	6,2
250	5,7	0,4	5,7	5,7	--
300	5,0	0,4	--	5,1	4,9
350	4,3	0,6	--	--	--
400	3,8	0,3	--	--	4,0
450	3,3	0,3	--	--	--
500	3,1	0,5	--	--	3,5

Tab.4: SCTs Absolutas experimentais do Nitrogênio obtidas neste trabalho, comparadas com os dados de Nickel e cols [77], Hoffman e cols [78] e Szmytkowski e cols [76], em unidades de ($10^{-20}m^2$). Observa-se uma boa concordância entre os resultados.

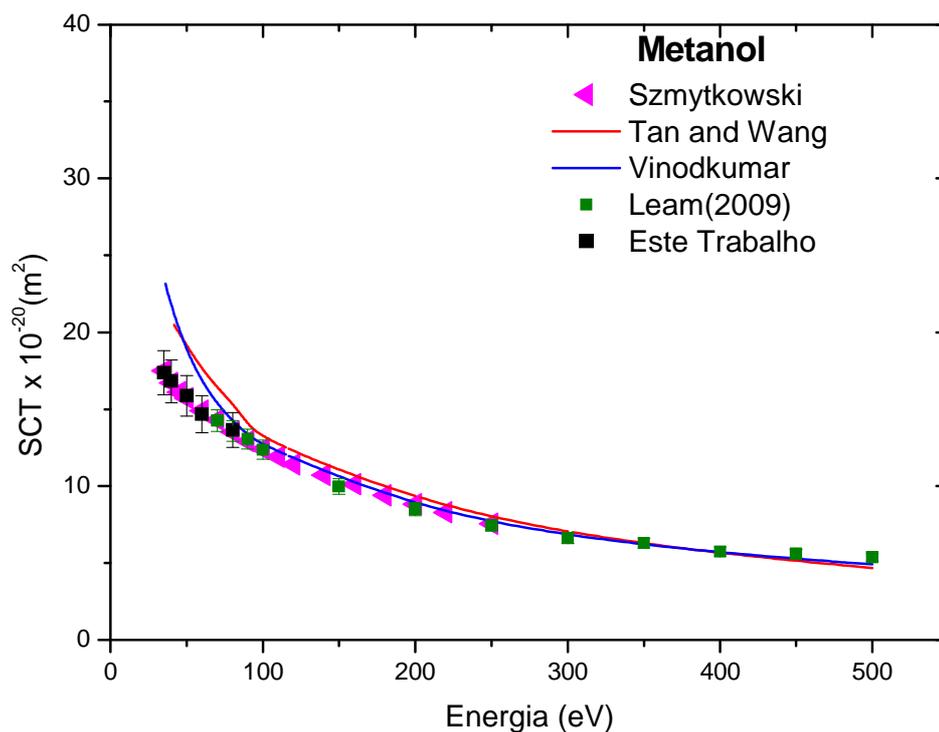


Fig. 3.26: Comparação das SCTs do Metanol obtidas em nosso trabalho com os dados de Szmytkowski e Cols [13], Tan e Wang e Cols [16], Vinodkumar e Cols [14] e Leam 2009 [15]. É observada uma excelente concordância entre nossos resultados do antigo e do novo aparelho com os dados experimentais de Szmytkowski.

Energia(eV)	Este Trabalho	Erro	LEAM 2009	Erro	Szmytkowski	Vinodkumar	Tan e Wang
35	17,4	1,4	--	--	17,5	23,5	--
40	16,8	1,3	--	--	16,7	21,7	20,8
50	15,9	1,3	--	--	15,7	18,8	19,1
60	14,7	1,2	--	--	14,9	16,8	17,6
70	--	--	14,3	0,7	14,3	15,3	16,4
80	13,7	1,0	13,6	0,7	13,5	14,2	15,4
90	--	--	13,0	0,6	12,9	13,4	14,5
100	--	--	12,4	0,6	12,4	12,6	13,7
110	--	--	--	--	11,9	--	--
120	--	--	--	--	11,4	--	--
140	--	--	--	--	10,7	--	--
150	--	--	10,0	0,5	--	--	--
160	--	--	--	--	10,1	--	--
180	--	--	--	--	9,4	--	--
200	--	--	8,5	0,4	8,8	8,6	9,0
220	--	--	--	--	8,3	--	--
250	--	--	7,4	0,4	7,5	--	--
300	--	--	6,6	0,3	--	6,7	6,9
350	--	--	6,3	0,3	--	--	--
400	--	--	5,7	0,2	--	5,7	5,6
450	--	--	5,6	0,3	--	--	--
500	--	--	5,4	0,1	--	4,9	4,7

Tab.5: SCTs Absolutas experimentais do Metanol obtidas neste trabalho, comparadas com os dados de Szmytkowski e Cols [13], Tan e Wang e Cols [16], Vinodkumar e Cols [14] e Leam 2009 [15], em unidades de (10^{-20}m^2).

3.2.7 - Análise de erros

Os dados de SCTs para cada energia de impacto obtidas neste trabalho, são resultados de uma média de pelo menos 7 sessões de medidas experimentais. Os erros destas medidas são devidos a erros estatísticos, sistemáticos e aleatórios.

Os estatísticos são calculados de acordo com a expressão abaixo:

$$\% \text{ erro} = \frac{100}{\langle \sigma \rangle} \left(\sum_{i=1}^N \frac{(\sigma_i - \langle \sigma \rangle)^2}{N-1} \right)^{1/2} \quad (3.38)$$

onde:

$\langle \sigma \rangle$ = Secção de Choque média;

σ_i = i-ésima Secção de Choque determinada em cada sessão

N = número de medidas

Os sistemáticos e aleatórios são encontrados devido a diferentes fatores inerentes ao experimento, quais sejam: Calibração do manômetro Baratron MKS: Foi atribuída uma incerteza de 2% para a faixa de pressões que trabalhamos, de acordo com as especificações do fabricante; Espalhamento elástico a baixos ângulos: Em nosso aparelho o ângulo sólido de aceitação do analisador é de $\Delta\Omega = 8.86 \times 10^{-5}$ sr, portanto, pequeno o suficiente para que possamos negligenciar o erro devido a estes efeitos; Comprimento efetivo de espalhamento L: Atribuímos uma incerteza de 0,3% a esse efeito; Efeitos devido a transpiração térmica: O sensor do Baratron fica a uma temperatura (45°C), diferente da célula de espalhamento (temperatura ambiente) e, portanto, a pressão lida no Baratron deve ser corrigida pela equação (3.27). Atribuímos uma incerteza de 2%; Incerteza na corrente que chega ao coletor de Faraday e também devido àquela que passa pela célula gasosa 1,5%; Incerteza na medida da temperatura da célula gasosa 2%; Estabilidade do fluxo de gás que entra na célula gasosa. Trabalhamos durante todas as sessões de medidas com altas pressões no reservatório de amostras, sendo a estabilidade de alimentação da célula gasosa estimada em torno de 1%; Estabilidade das fontes de alimentação (tensão e corrente) do canhão de elétrons. Atribui-se uma incerteza de 1% para este efeito.

Considerando a soma quadrática de todas as incertezas estatísticas, sistemáticas e aleatórias temos uma incerteza total na faixa de 6,1% a 10,6%.

Capítulo 4

SECÇÃO DE CHOQUE TOTAL ABSOLUTA DO 1-PROPANOL

4.1- Secções de Choque Totais do 1-Propanol

Características do 1-Propanol

O 1-Propanol, descoberto em 1853 por Chancel, é um composto orgânico com fórmula química C_3H_8O , que possui um grupo hidroxila (-OH) ligado ao carbono saturado da extremidade da molécula. Ele é um álcool primário, também conhecido como n-propanol, álcool 1-propílico, álcool n-propílico, ou simplesmente propanol. Em seu estado puro, é um líquido sem coloração, muito solúvel em água que produz vapores inflamáveis e irritantes. Normalmente é vendido e utilizado na forma líquida e possui odor forte. Apresenta diversas aplicações; é usado como solvente para resinas, borrachas, óleos essenciais e ésteres de celulose, utilizado em compostos anticongelantes, óleos e tintas de secagem rápida, loções cosméticas e produtos refrescantes, na limpeza de aparelhos eletrônicos, na fabricação de acetona e glicerina e em medicina como antisséptico. Na Figura 4.1 está ilustrada sua fórmula estrutural e modelo espacial.

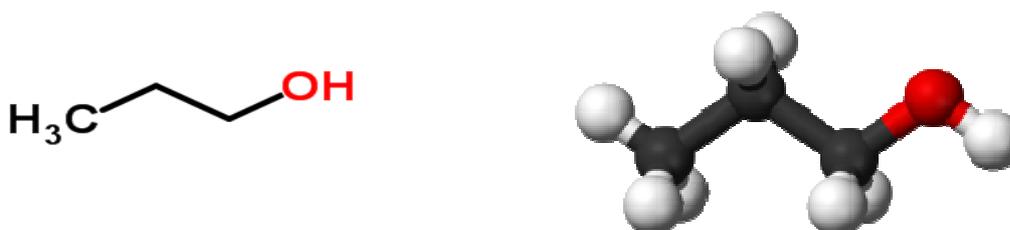


Fig.4.1: Fórmula estrutural e modelo espacial para o 1-Propanol.

O 1-Propanol é um constituinte do óleo fúsel, um subproduto viscoso formado no processo de fermentação na produção do bioetanol. Estudos recentes têm mostrado a viabilidade da produção eficiente de 1-propanol, através da fermentação catalítica de micro-organismos, como o *Clostridium*

[79], fungos [80] e a Escherichia coli [81]. O 1-propanol pode também ser obtido a partir da hidrogenação catalítica do propionaldeído, ou seja, do propanal (C₃H₆O).

A exposição de curta duração ao 1-propanol pode irritar os olhos, pele e trato respiratório. Ele pode também ter efeito sobre o sistema nervoso central, reduzindo sua atividade ou produzindo perda de consciência. Já a exposição prolongada e repetida com a pele, pode produzir dermatites agudas e câncer de pele. Na Tabela 6 [82] estão relacionadas as propriedades físico-químicas e ambientais do 1-Propanol.

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E AMBIENTAIS		
Peso molecular (g/mol) 60,10	Ponto de ebulição (°C) 97,2	Ponto de fusão (°C) -127
Temperatura crítica (°C) 263,6	Pressão crítica (atm) 51	Densidade relativa do vapor 2,1
Densidade relativa do líquido (ou sólido em g/cm ³) 0,803 A 25 °C (LÍQUIDO)	Pressão de vapor 20,8 mm Hg A 25 °C	Calor latente de vaporização (cal/g) 162,6
Calor de combustão (cal/g) -7.296	Viscosidade (cP) 2,20	
Solubilidade na água MISCÍVEL	pH 7	
Reatividade química com água NÃO REAGE.		
Reatividade química com materiais comuns NÃO REAGE.		
Polimerização NÃO OCORRE.		
Reatividade química com outros materiais INCOMPATÍVEL COM OXIDANTES FORTES.		
Degradabilidade BIODEGRADÁVEL POR CULTURAS ACLIMATADAS (98% DE REMOÇÃO DA DQO, EM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS ACLIMATADOS AO ÁLCOOL PROPÍLICO, COMO ÚNICA FONTE DE CARBONO).		
Potencial de concentração na cadeia alimentar NENHUM.		
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) 0,47 - 1,5 lb/lb, 5 DIAS.		
Neutralização e disposição final QUEIMAR EM UM INCINERADOR QUÍMICO, EQUIPADO COM PÓS-QUEIMADOR E LAVADOR DE GASES. TOMAR OS DEVIDOS CUIDADOS NA IGNIÇÃO, POIS O PRODUTO É ALTAMENTE INFLAMÁVEL. RECOMENDA-SE O ACOMPANHAMENTO POR UM ESPECIALISTA DO ÓRGÃO AMBIENTAL.		
INFORMAÇÕES ECOTOXICOLÓGICAS		
Toxicidade - limites e padrões L.P.O.: 30 ppm P.P.: NÃO ESTABELECIDO IDLH: 800 ppm LT: Brasil - Valor Médio 48h: 156 ppm		

<p>LT: Brasil - Valor Teto: 195 ppm LT: EUA - TWA: 200 ppm (PELE) LT: EUA - STEL: 250 ppm</p>		
<p>Toxicidade ao homem e animais superiores (vertebrados) M.D.T.: SER HUMANO: LCLo = 5.700 mg/kg (ORAL) M.C.T.: DADO NÃO DISPONÍVEL</p>		
<p>Toxicidade: Espécie: RATO Via Respiração (CL50): LCLo (4 h) = 4.000 ppm Via Oral (DL 50): 1.870 mg/kg Via Cutânea (DL 50): 5.400 mg/kg</p>		
<p>Toxicidade: Espécie: CAMUNDONGO Via Respiração (CL50): 48 g/m³Via Oral (DL 50): LDLo = 140 mg/kg Via Cutânea (DL 50): 3.230 mg/kg (SUBCUT.)</p>		
<p>Toxicidade: Espécie: OUTROS Via Oral (DL 50): COELHO: LDLo = 140 mg/kg Via Cutânea (DL 50): COELHO: 5.040 mg/kg. (OBS.1)</p>		
<p>Toxicidade aos organismos aquáticos: PEIXES : Espécie SEMOLITUS ATROMACULATUS: DLo (24 h) = 200 mg/L; DL100 (24 h) = 500 mg/L - ÁGUAS DO RIO DETROIT - EUA; CARASSIUS AURATUS: MORTE A 500 ppm / 24 h - ÁGUA CONTINENTAL.</p>		
<p>Toxicidade aos organismos aquáticos: CRUSTÁCEOS : Espécie</p>		
<p>Toxicidade aos organismos aquáticos: ALGAS : Espécie L. tox. T.I.M.C. PSEUDOMONAS PUTIDA: 2700 mg/L. SCENEDESMUS QUADRICAUDA: 3.100 mg/L. CHLORELLA PYRENOIDOSA: TÓXICO A 11.200 mg/L.</p>		
<p>Toxicidade a outros organismos: BACTÉRIAS L. tox. T.I.M.C. PSEUDOMONAS PUTIDA: 2.700 mg/L.</p>		
<p>Toxicidade a outros organismos: MUTAGENICIDADE E. COLI: "mma" = 4 pph. SACCHAROMYCES CEREVISIAE: "smc" = 10 mmol/TUBO.</p>		
<p>Toxicidade a outros organismos: OUTROS PROTOZOÁRIOS: L. tox. T.I.M.C. ENTOSIPHON SULCATUM = 38 mg/L. URONEMA PARDUCZI (CHATTON-LWOFF) = 568 mg/L.</p>		
<p>Informações sobre intoxicação humana</p>		
<p>Tipo de contato VAPOR</p>	<p>Síndrome tóxica IRRITANTE PARA OS OLHOS, NARIZ E GARGANTA. SE INALADO, CAUSARÁ NÁUSEA, TONTURA OU DOR DE CABEÇA.</p>	<p>Tratamento MOVER PARA O AR FRESCO. SE A RESPIRAÇÃO FOR DIFICULTADA OU PARAR, DAR OXIGÊNIO OU FAZER RESPIRAÇÃO ARTIFICIAL.</p>
<p>Tipo de contato LÍQUIDO</p>	<p>Síndrome tóxica QUEIMARÁ OS OLHOS. PREJUDICIAL, SE INGERIDO.</p>	<p>Tratamento MANTER AS PÁLPEBRAS ABERTAS E ENXAGUAR COM MUITA ÁGUA.</p>
<p>DADOS GERAIS</p>		
<p>Temperatura e armazenamento AMBIENTE.</p>		
<p>Estabilidade durante o transporte ESTÁVEL.</p>		
<p>Usos SÍNTESES ORGÂNICAS; INTERMEDIÁRIO; SOLVENTE DE CERAS; ÓLEOS VEGETAIS; RESINAS NATURAIS OU SINTÉTICAS; FLUIDOS DE FREIO; ANTISSÉPTICO.</p>		
<p>Grau de pureza 99.8% .</p>		
<p>Radioatividade NÃO TEM.</p>		

Tab.6: Propriedades físico-químicas e ambientais do 1-Propanol [82].

Neste trabalho foram estudadas as SCTs absolutas do espalhamento de elétrons por 1-Propanol na região de energia de 40 – 500eV. Os valores das SCTs para cada energia foram gerados utilizando o equipamento e metodologia apresentados no capítulo anterior. Cada valor foi obtido através de um procedimento estatístico envolvendo de 4 a 7 séries de medidas, cada uma dando origem a um gráfico de $\ln I/I_0 \times P$, com pelo menos 7 valores de pressões e intensidades do feixe atenuado. Nas Figuras 4.2 a 4.19, são apresentados, em pares, para cada energia, os gráficos típicos das retas que geraram as SCTA, o primeiro evidencia o coeficiente angular da reta, pelo qual calculamos os valores das SCTs e o segundo ilustra todas as retas que geraram estes valores. Observa-se que para algumas energias de impactos de elétrons sobre o 1-propanol foram obtidas retas paralelas, entretanto, com os coeficientes angulares semelhantes, fornecendo o mesmo valor de SCT dentro da faixa de erro estatístico. Isto se deve ao fato da corrente I_0 não ser constante em algumas condições experimentais, mas proporcional a $I_0(c)$.

O 1-Propanol no estado líquido comercializado pela Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99%, foi armazenado em um frasco de vidro acoplado às linhas de gás, sendo utilizadas válvulas do tipo abre-fecha e válvula agulha para introduzir o seu vapor na célula de espalhamento. A purificação da amostra, ou seja, a remoção dos gases adsorvidos foi realizada através de seis ciclos de seu congelamento-bombeamento-descongelamento. A pressão de vapor do 1-Propanol, determinada usando a equação de Antoine (equação 4.1), foi de 17,39 Torr, um valor suficientemente alto para trabalharmos sem seu aquecimento.

$$\text{Log}_{10}(P) = A - \left(\frac{B}{T + C} \right), \quad (4.1)$$

onde P é a pressão de vapor em bar e T é a temperatura em Kelvins. As constantes aplicadas foram $A = 5,31384$, $B = 1690,864$ e $C = -51,804$ obtidas da plataforma NIST chemistry webbook [83].

Embora fosse esperada uma alta taxa de condensação do 1-Propanol nas linhas de gás, célula gasosa e demais elementos do espectrômetro, o experimento foi conduzido sem qualquer aquecimento, a uma temperatura ambiente em torno de 23°C, mantida através do uso de ar-condicionado. Como o experimento é dependente da temperatura, optou-se pelo não aquecimento da câmara e de seus elementos, o que poderia levar a imprecisões nos valores da temperatura da amostra na célula gasosa. Observou-se, entretanto a necessidade de passivar o aparelho por pelo menos 3 dias antes do início do experimento, para que se atingisse a estabilidade do feixe de

elétrons. Após este período, verificou-se um leve aumento na pressão residual da câmara de alto vácuo, de 6.0×10^{-7} para 8.0×10^{-7} Torr, sendo que a pressão residual na célula de espalhamento se manteve constante, em torno 0.16 mTorr. Observou-se também que após um período de aproximadamente 8 horas de medidas (contado a partir do início destas), a adsorção do 1-Propanol nas paredes dos elementos internos da câmara de alto vácuo e linhas de gás se elevava a níveis que impediam a continuidade de aquisição das medidas, levando a instabilidades. Um período de 12 horas de bombeamento era necessário para remover os vapores condensados e dar continuidade às medidas, com a obtenção da reprodutibilidade dos valores de SCTs encontrados. As medidas foram conduzidas com uma estabilidade na corrente em 0,001 nA. Muito provavelmente foi possível realizar as medidas nestas condições de estabilidade do feixe, sem o aquecimento, devido ao bombeamento diferencial empregado no canhão de elétrons. Adotou-se o procedimento de purificar a amostra com seu congelamento e bombeamento no início de cada dia de trabalho.

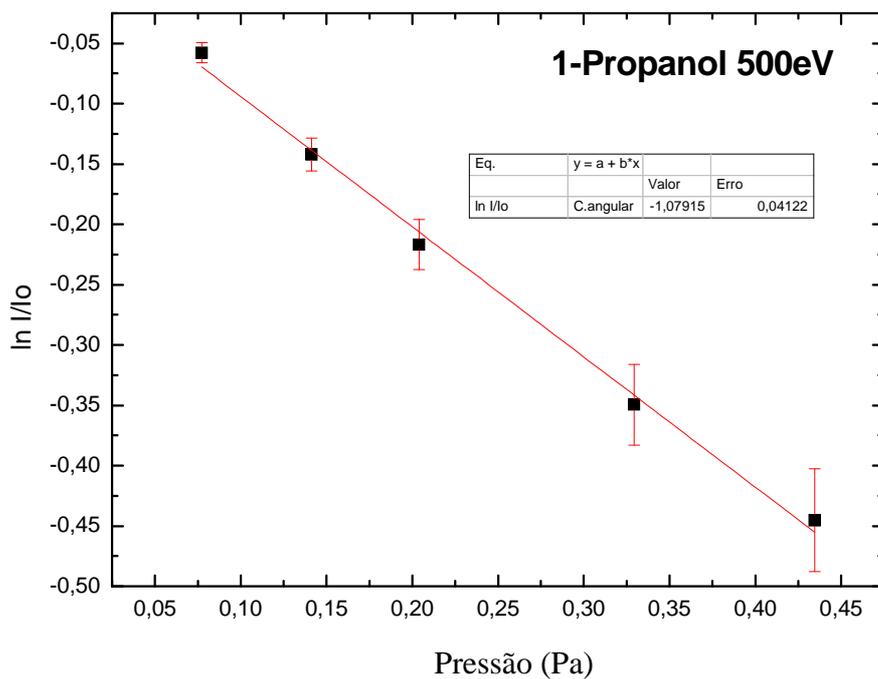


Fig.4.2:Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1- Propanol no estado gasoso para a energia de 500 eV.

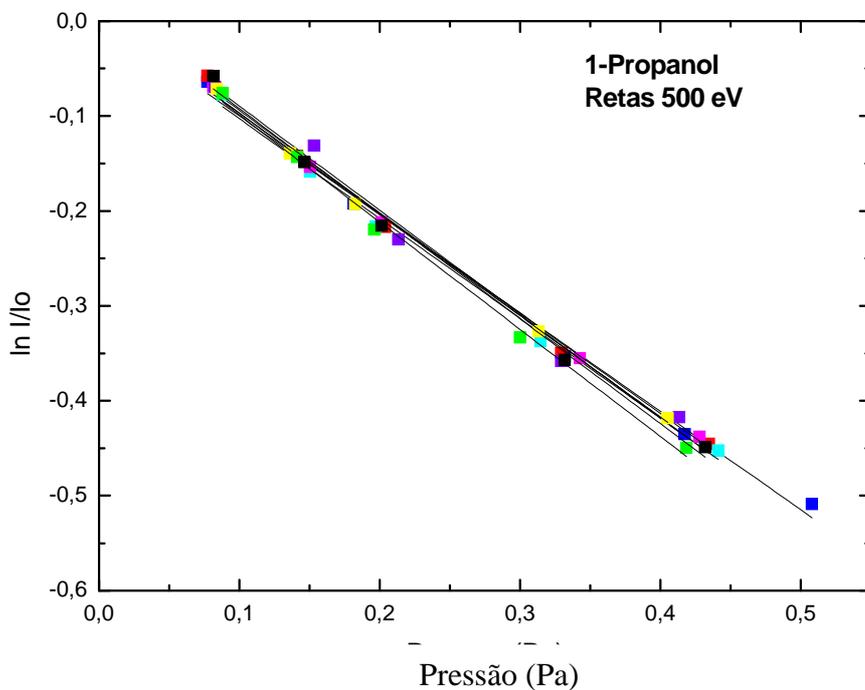


Fig.4.3: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol, todas as retas que geraram os valores de SCTs para a energia de 500 eV.

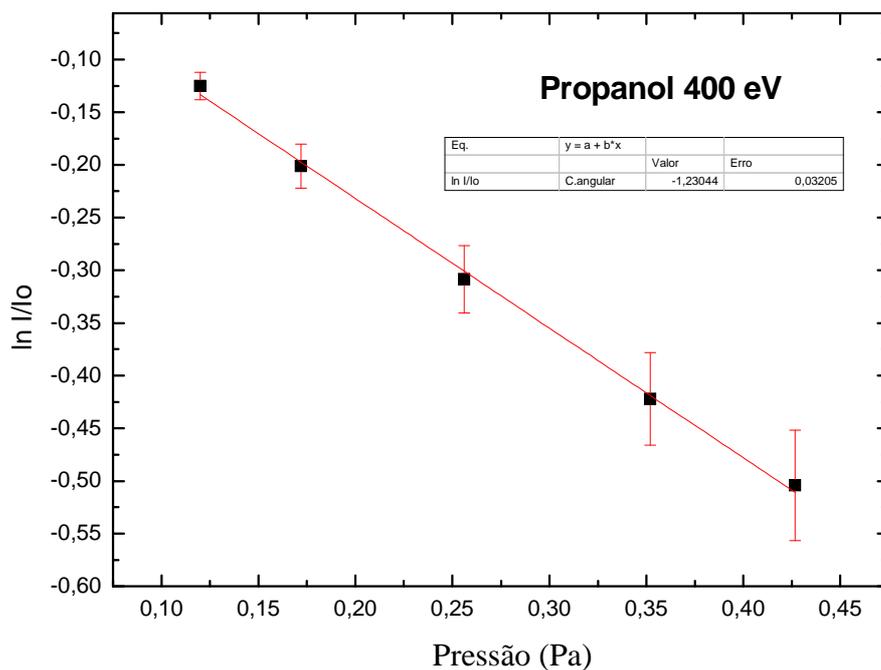


Fig.4.4: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol no estado gasoso para a energia de 400 eV.

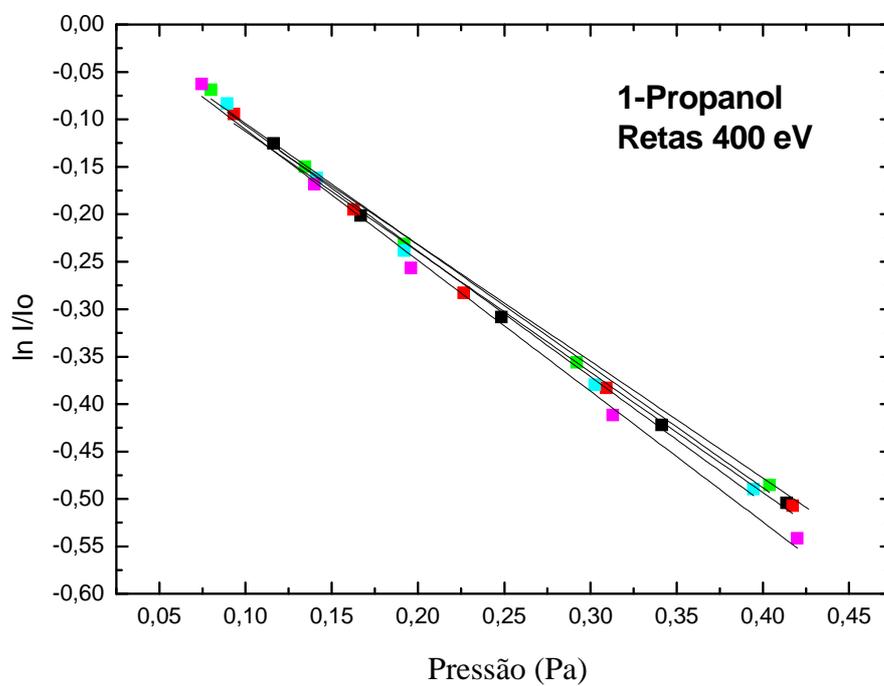


Fig.4.5: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol, todas as retas que geraram os valores de SCTs para a energia de 400 eV.

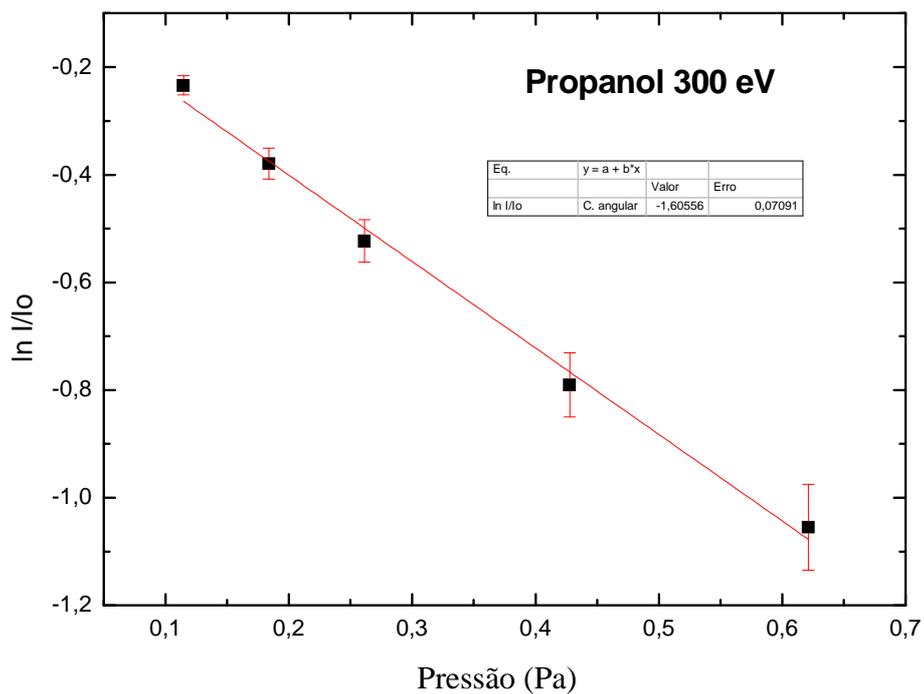


Fig.4.6: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol no estado gasoso para a energia de 300 eV.

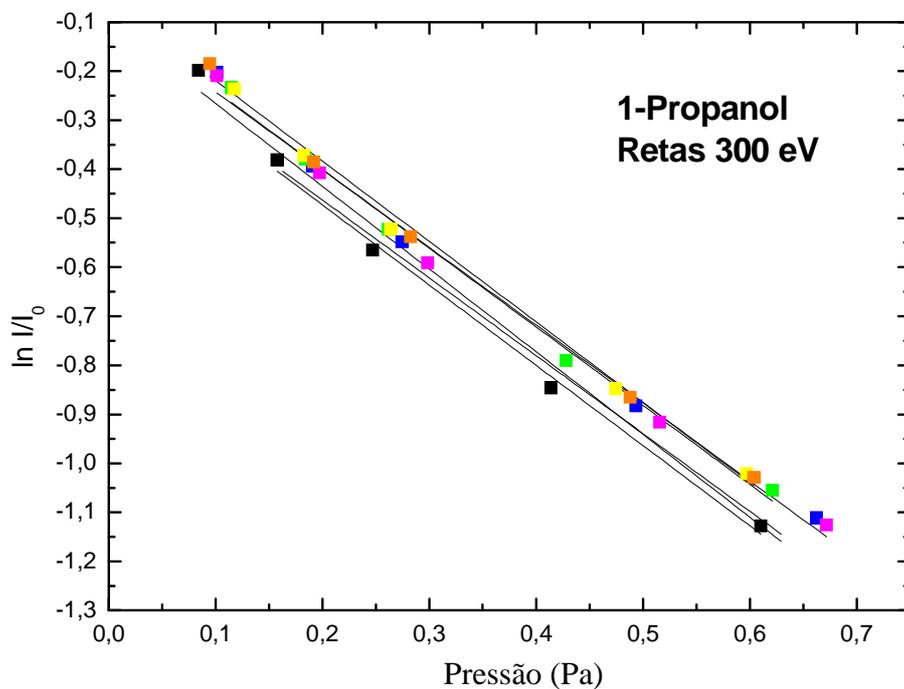


Fig.4.7: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol, todas as retas que geraram os valores de SCTs para a energia de 300 eV.

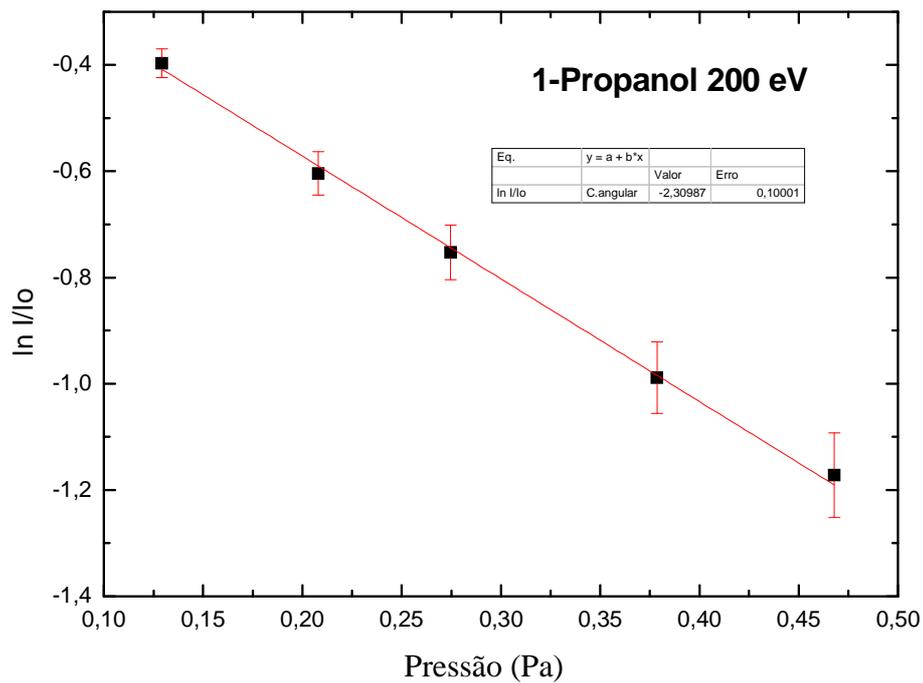


Fig.4.8: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol no estado gasoso para a energia de 200 eV.

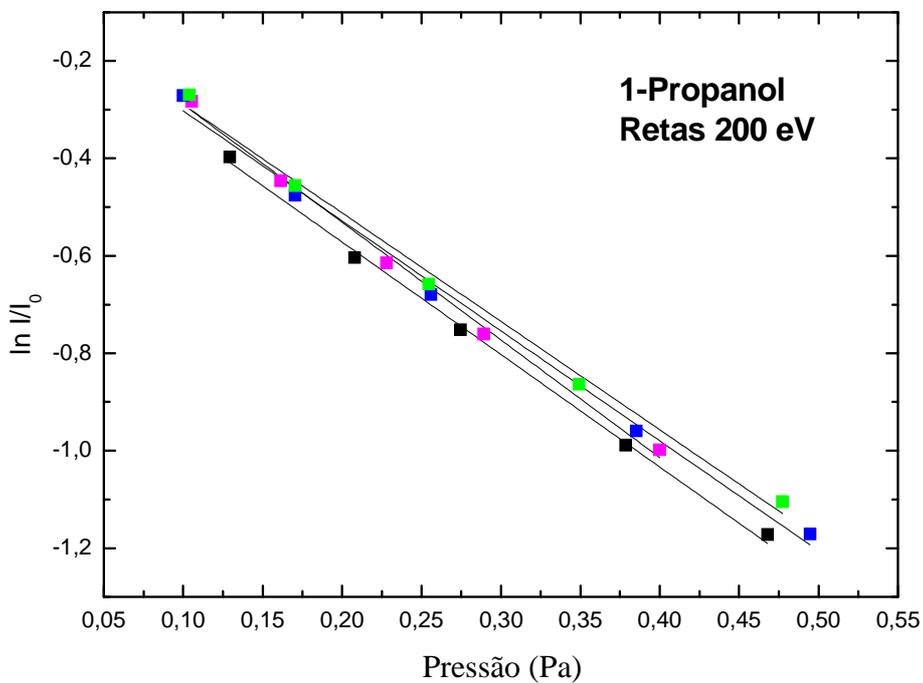


Fig.4.9: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol, todas as retas que geram os valores de SCTs para a energia de 200 eV.

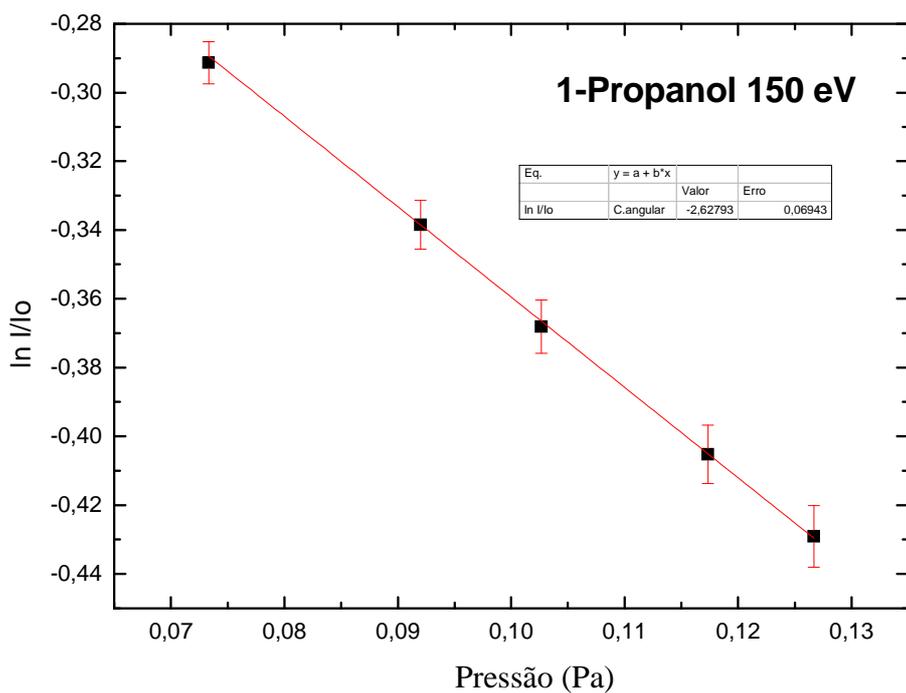


Fig.4.10: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol no estado gasoso para a energia de 150 eV.

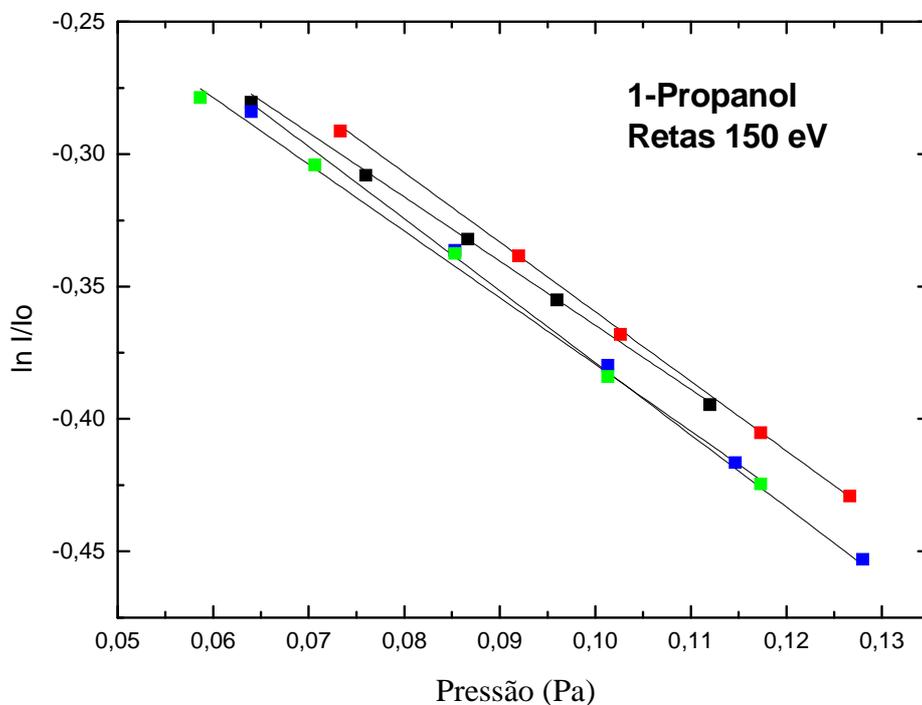


Fig.4.11: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol, todas as retas que geraram os valores de SCTs para a energia de 150 eV.

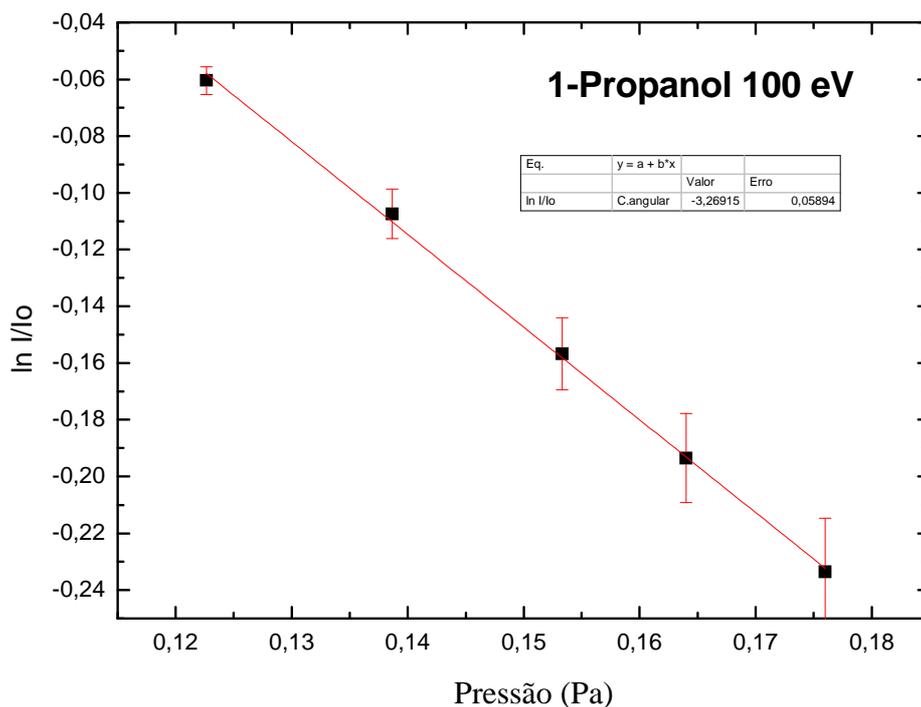


Fig.4.12: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol no estado gasoso para a energia de 100 eV.

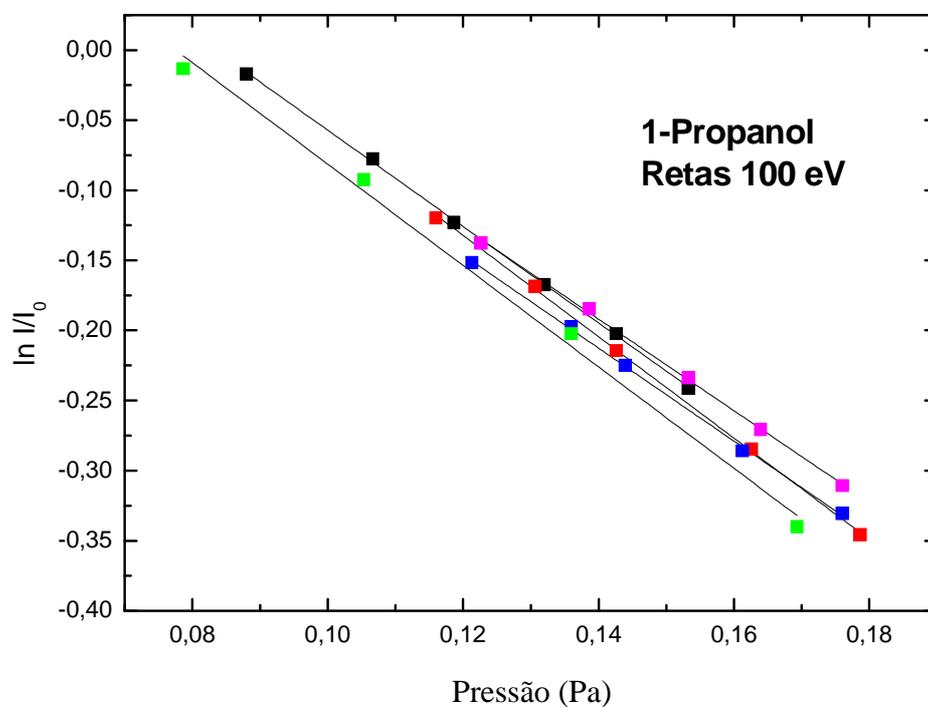


Fig.4.13: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol, todas as retas que geraram os valores de SCTs para a energia de 100 eV.

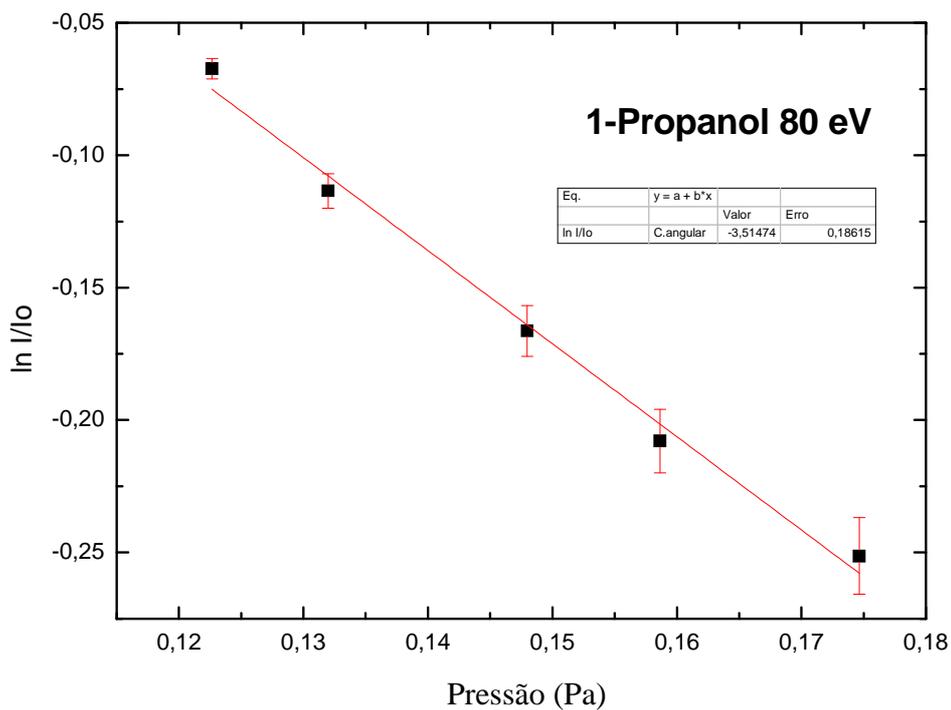


Fig.4.14: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol no estado gasoso para a energia de 80 eV.

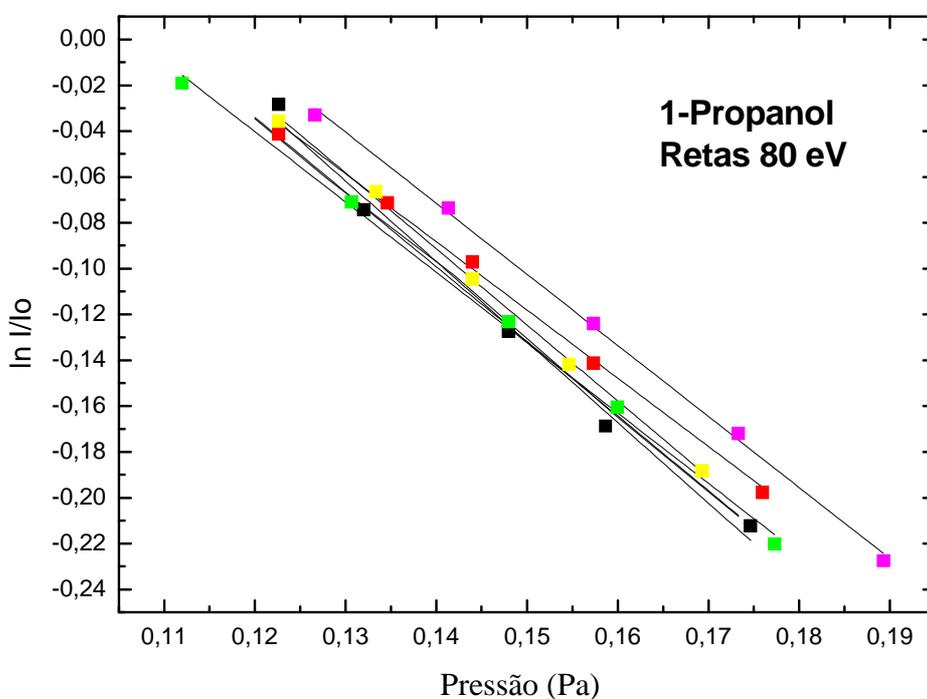


Fig.4.15: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol, todas as retas que geraram os valores de SCTs para a energia de 80 eV.

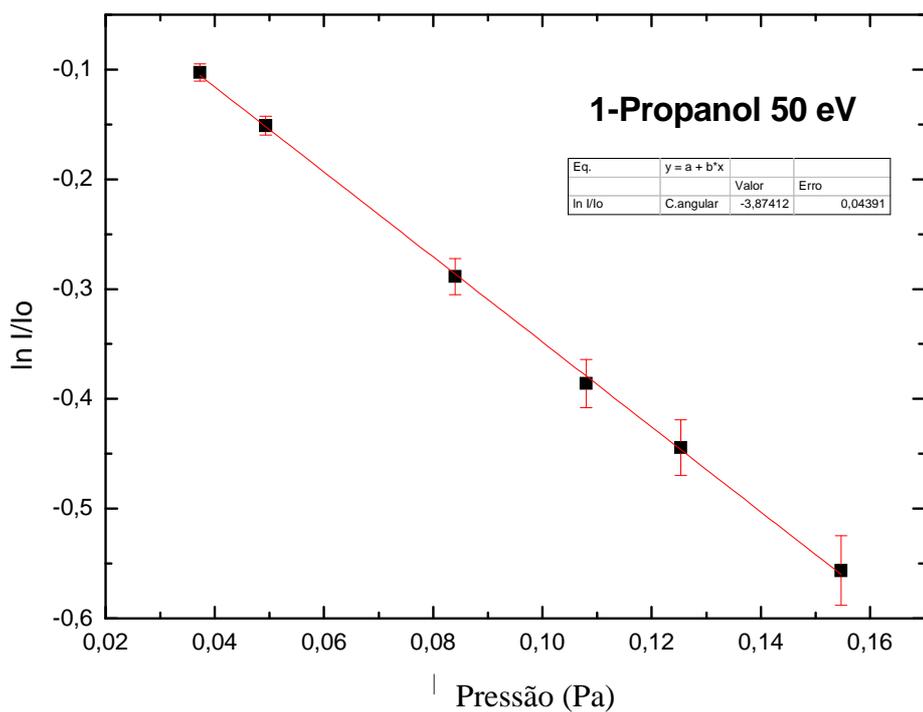


Fig.4.16: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol no estado gasoso para a energia de 50 eV.

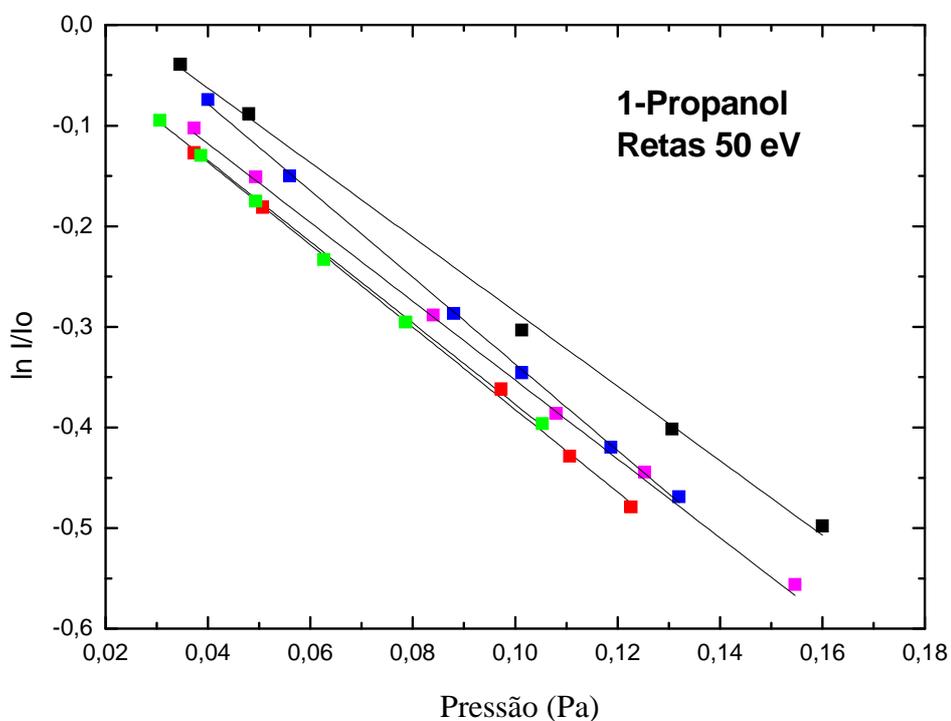


Fig.4.17: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol, todas as retas que geraram os valores de SCTs para a energia de 50 eV.

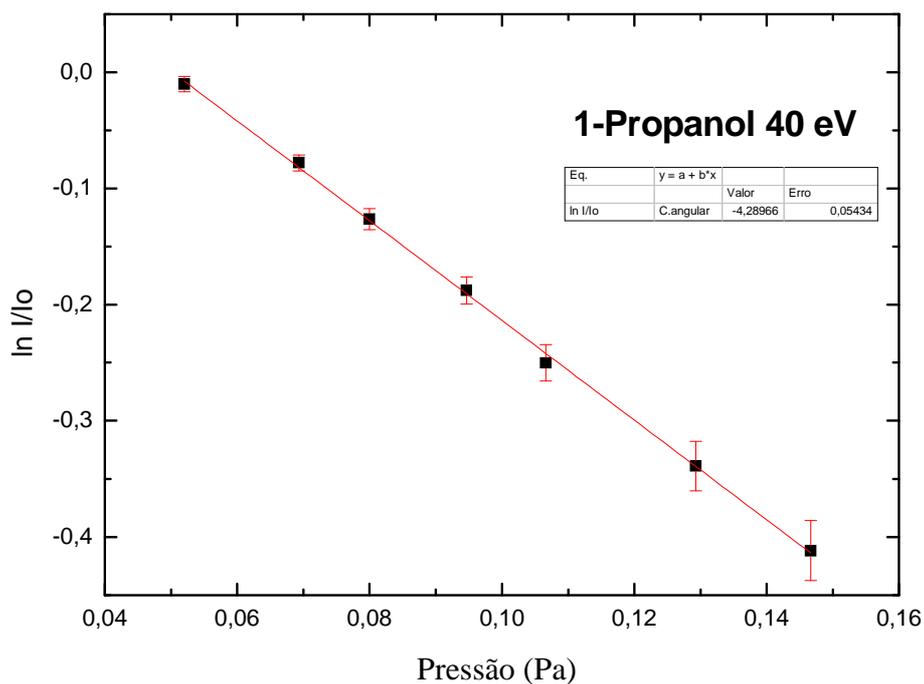


Fig.4.18: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol no estado gasoso para a energia de 40 eV.

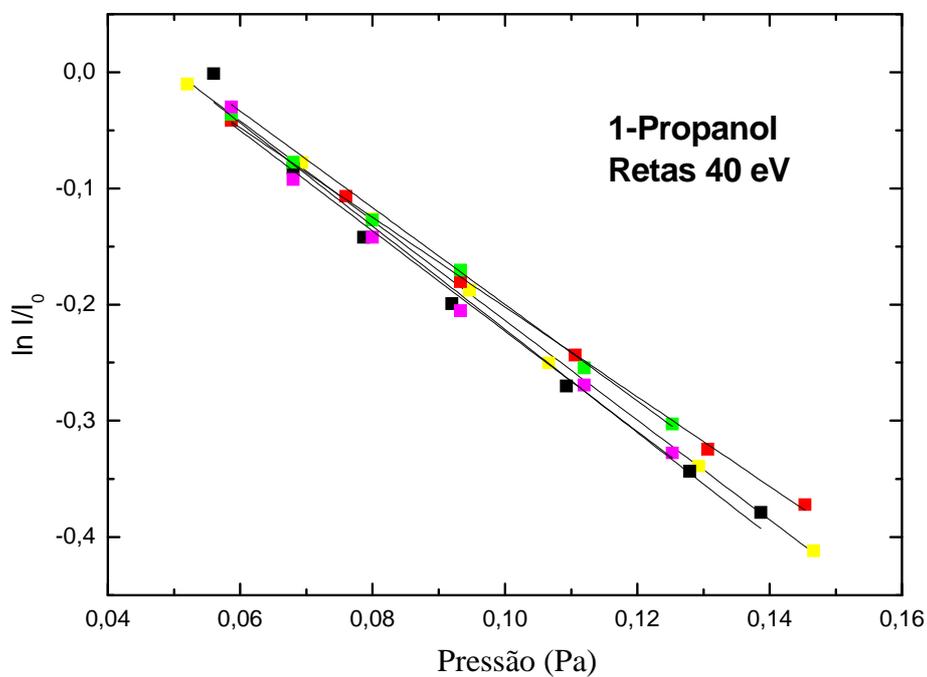


Fig.4.19: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Propanol, todas as retas que geraram os valores de SCTs para a energia de 40 eV.

Na Tabela 7 e Figura 4.20, estão apresentadas as SCTs do espalhamento de elétrons por 1-Propanol na região de energia de impacto de 40 a 500 eV [31]. Observa-se como característica geral da SCT, uma curva que decresce monotonicamente com o aumento da energia, para energias intermediárias e altas. Não existem dados experimentais reportados na literatura, consistindo estas medidas no primeiro estudo da SCT experimental do 1-Propanol, ao nosso conhecimento.

Na Figura 4.21 os resultados experimentais são comparados com os dados teóricos de Garcia *e cols.* [31] utilizando o modelo MAIRAR+I [48,49], cujos valores de SCTs foram calculados para o intervalo de energia de 1 a 500 eV, mas representados na mesma faixa de energia deste trabalho. Analisando a Figura 4.21 observa-se um excelente acordo entre nossos resultados experimentais de SCTs, comparados com os resultados obtidos por Garcia *e cols.* em toda a faixa de energia comum. Também é possível obter uma estimativa das SCTs, somando a SC elásticas integrais (SCEI) de Khakoo *e cols.* [20] com as SCITs de Pires *e cols.* [39], em uma dada faixa de energia de impacto de elétrons. Esses dados somados denotados como SCT "híbrida"[31] também são apresentados na Figura 4.21 e listados na Tabela 7. Note que, enquanto no presente trabalho a SCT é absoluta, pois foi obtida através da aplicação apropriada da Equação 3.12, os dados de SCT de ionização de Pires *e cols.* [39] foram gerados através de um ponto de normalização dos resultados de Rejoub *e cols.* [26] em 70 eV. Embora Rejoub *e cols.* [26] não mediram SCIT em 70 eV, a Secção de choque para esta energia foi gerada por Pires *e cols.* [39] através de uma cuidadosa interpolação da análise dos resultados de Rejoub *e cols.* [26]. Uma boa concordância foi encontrada entre os dados de Pires *e cols.*[39] e os resultados de Rejoub *e cols.* no intervalo 10-100 eV, onde é possível a comparação direta. Note ainda que questões técnicas associadas aos valores de SCIPs e SCITs de Pires *e cols.* [39], como por exemplo, o desempenho do espectrômetro de massa, são abordadas em detalhes no trabalho de Nixon *e cols.* [10]. Verifica-se que a SCT "híbrida" é um pouco menor em magnitude do que os valores de SCTs encontrados em nossos resultados experimentais e nos cálculos do método MAIRAR + I. Esta observação, no entanto, não é surpreendente pelas seguintes razões. Primeiro, as SCIT de Pires *e cols.* [39] representam 97% dos cátions gerados por impacto de elétrons. Em segundo lugar, a SCT "híbrida" não inclui todos os canais inelásticos abertos em energias acima de 30 eV. Em particular, as Secções de choque de excitações vibracionais, excitações eletrônicas e dissociações não estão incluídas. Embora as contribuições das Secções de Choque Inelásticas para esta faixa de energia sejam pequenas [84-86], sua ausência também contribui para a SCT "híbrida" ser menor em magnitude em comparação com nossas medidas de SCT diretas. Finalmente, note que as SC elásticas integrais (SCEI) de Khakoo *e cols.* [20] foram encontradas de suas SC diferenciais (SCD) que foram medidas sobre o intervalo

angular 10° - 130° . Isso significa que extrapolações dessas SCD para 0° e 180° foram necessárias antes que a SCEI pudesse ser obtida [20]. Tais extrapolações podem ser problemáticas e devem ter sido feitas com o cuidado de que as SCEI fossem subestimadas, resultando em uma SCT "híbrida" de baixa magnitude, como observado na Figura 4.21.

Já é bem conhecido da literatura [87-89] que as propriedades eletrônicas de uma molécula, tais como o seu momento de dipolo permanente e a polarizabilidade de dipolo, afetam a dinâmica de espalhamento e, portanto, a SC de espalhamento. O 1-propanol tem um grande momento de dipolo de 1,55 D [74] e uma considerável polarizabilidade de dipolo de $6,67 \text{ \AA}^3$ [74]. Como a SCT aumenta geralmente com o decréscimo da energia, no caso do 1-propanol este aumento é potencializado com a diminuição da energia eletrônica incidente em função de suas propriedades eletrônicas. Certamente, seria interessante diminuir ainda mais os valores das energias de impacto nas medidas de SCT para verificar se essa dependência para energias mais baixas persistem e investigar se alguma ressonância se forma, isto é; se alguma captura eletrônica é observada no processo de colisão.

Finalmente, a ótima concordância entre nossos resultados experimentais e o modelo MAIRAR+I para as SCT's do 1-Propanol, na faixa de energia estudada, nos dá confiança para que esses resultados possam ser incorporados em um banco de dados como LXCat [90], juntamente com outras relevantes SC.

Energia (eV)	Este Trabalho	Erro	MAI-RAR+I	“Híbrida” SCT	Erro	SCEI Khakoo	SCIT Pires
30	--	--	45.2	47.5	7.7	39.3	8.2
40	42.6	2.8	42.1	--	--	--	9.82
50	40.7	2.4	39.6	31.8	5.4	21.4	10.4
70	--	--	35.4	--	--	--	--
80	32.1	2.0	--	--	--	--	10.4
100	32.9	2.6	30.9	25.3	4.4	15.3	10.0
150	26.9	1.8	25.6	--	--	--	--
200	23.5	2.3	22.1	--	--	--	--
300	16.5	1.2	17.6	--	--	--	--
400	12.3	1.4	14.7	--	--	--	--
500	11.05	1.1	12.8	--	--	--	--

Tab.7: SCTs absolutas experimentais do 1-Propanol obtidas neste trabalho, comparada com os dados teóricos MAIRAR+I [31] e com a SCT “Híbrida” [31], em unidades de (10^{-20}m^2).

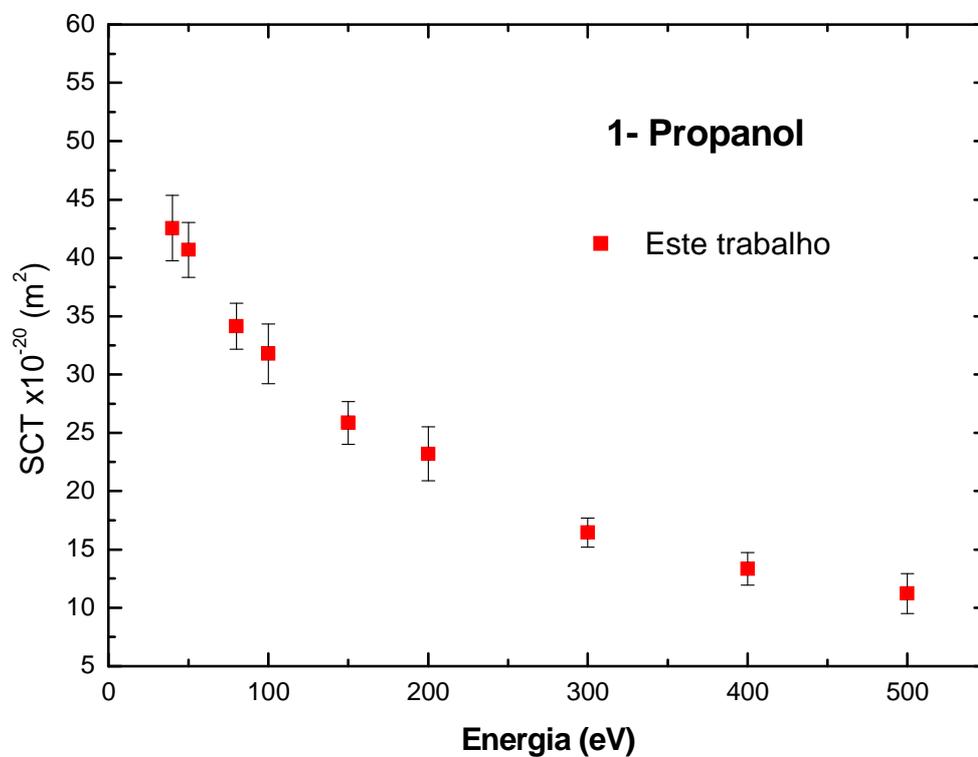


Fig. 4.20: Gráfico da SCTs experimentais do espalhamento de elétrons por 1-Propanol na região de energia de impacto de 40 a 500 eV.

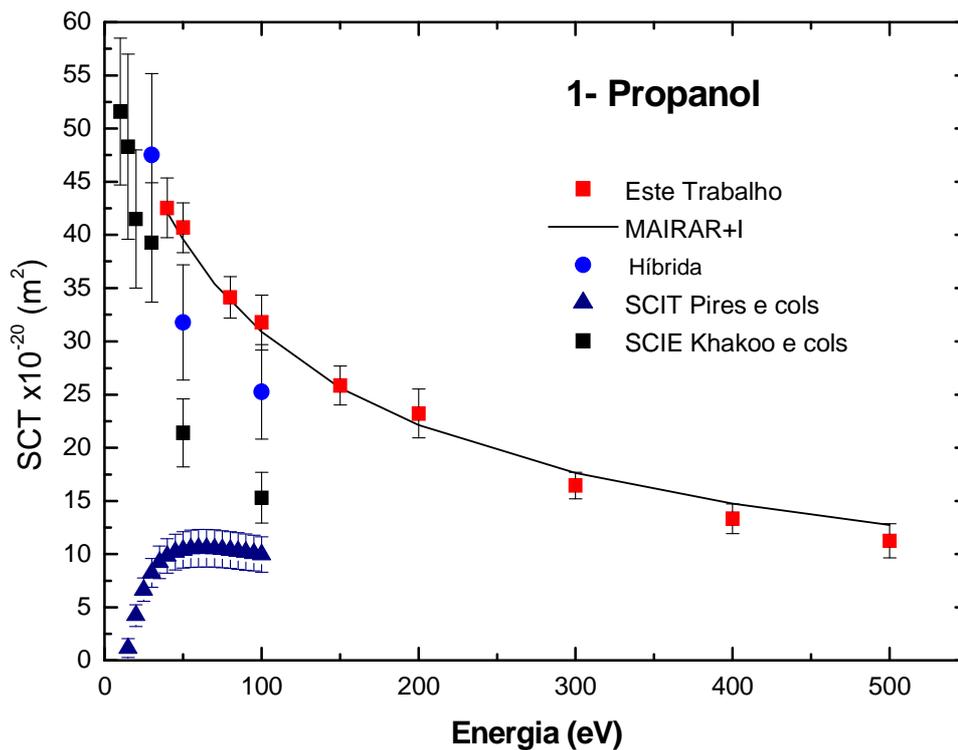


Fig.4.21: Gráfico com as comparações das SCTs do 1-Propanol obtidas neste trabalho com os dados teóricos MAIRAR+I [31], SCT “Híbrida” [31], SCIT [39] e SCEI [20]. Observa-se uma boa concordância entre os nossos resultados com os do modelo MAIRAR+I.

E para finalizar, estão representados na Figura 4.22 os resultados das SCTs obtidas para todos os álcoois primários estudados em nosso laboratório; Metanol (CH₄O) [15], Etanol (C₂H₆O) [15], 1-Propanol (C₃H₈O) [31] e 1-Butanol (C₄H₁₀O). É observado que quanto maior o comprimento da cadeia do álcool, maiores serão os valores das SCTs. Como as polarizabilidades de dipolo destes álcoois são diferentes $\alpha_{1\text{-butanol}} > \alpha_{1\text{-propanol}} > \alpha_{\text{etanol}} > \alpha_{\text{metanol}}$ [91] e elas apresentam uma relação direta com a extensão da nuvem eletrônica da molécula alvo, as observações na Figura 4.22 apresentam sentido quantitativo, ou seja, quanto maior a nuvem eletrônica, maior a probabilidade dos elétrons incidentes interagirem com ela e serem espalhados e, portanto, gerando assim maiores valores de SCTs. Para investigar a influência das polarizabilidades de dipolo na dinâmica de espalhamento de elétrons por álcoois, na Figura 4.22 foram acrescentadas novas curvas para o Etanol, 1-Propanol e 1- Butanol que foram obtidas da seguinte relação:

$$SCT^i(E) = \frac{\alpha^i}{\alpha_{\text{metanol}}} SCT^{\text{metanol}}(E), \quad (4.2)$$

onde: $i = \text{etanol, 1-propanol e butanol}$; α^i são as respectivas polarizabilidades de dipolo e SCT^{metanol} representa as SCTs para o Metanol obtidas do trabalho de D.G.M. Silva *e cols* [15]. Note que os resultados foram gerados para $E \geq 70$ eV. Observa-se na Figura 4.22 que a equação 4.2 fornece uma boa descrição qualitativa dos valores das SCTs, principalmente para o etanol. No entanto quanto mais próximo de 70 eV existe uma diferença notável na magnitude das SCTs [31], para o 1-propanol e 1-butanol, com os dados gerados pela equação 4.2. Acredita-se, que pelo menos em parte, uma das razões da equação 4.2 não conseguir reproduzir os valores experimentais das SCTs do 1-Propanol e 1-Butanol satisfatoriamente, deve-se ao fato da interação de troca ainda está desempenhando um papel importante na dinâmica de espalhamento acima de 70 eV. Como a equação 4.22 não leva em conta esta interação, observa-se que ela subestima os valores das SCTs, sendo estes efeitos ainda mais evidentes à medida que a energia decresce para 70 eV. É claro que o momento de dipolo das moléculas envolvidas também deve estar desempenhando uma importante influência no que é observado na Figura 4.22. Embora os momentos de dipolo para o Metanol, Etanol, 1-Propanol e 1-Butanol estejam em uma pequena faixa 1,55 -1,7 D [74,92], eles são de fato diferentes e é razoável pensar que sua influência na dinâmica de espalhamento seja diferente em cada caso.

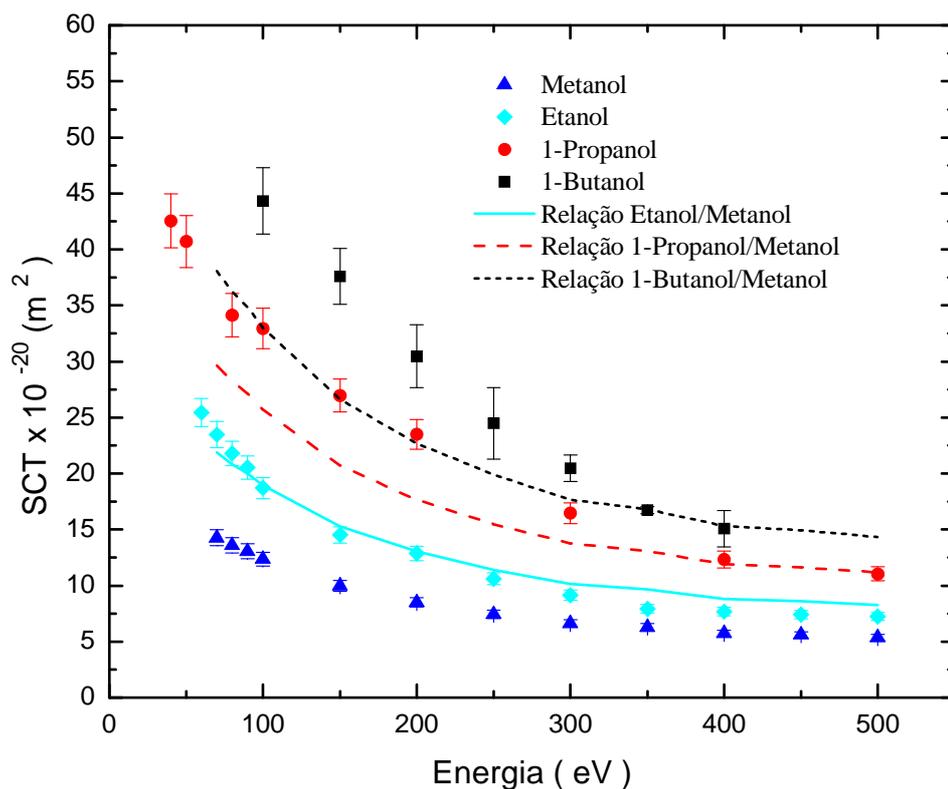


Fig. 4.22: Gráfico comparativo das SCTs do espalhamento de elétrons obtidos em nosso laboratório ao longo dos anos [15,31] para o metanol (▲), etanol (◆), 1-propanol (●) e 1-butanol (■). Foram também plotados dados obtidos pela Equação (4.2), para o etanol (—), 1-propanol (---) e 1-butanol (- -).

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Desde o início dos experimentos de colisões de elétrons com átomos ou moléculas, pesquisadores de todo mundo têm procurado encontrar qualquer relação entre os parâmetros físico-químicos de moléculas e suas Secções de Choque Totais. Tais correlações podem indicar o papel de algumas propriedades microscópicas do alvo no processo de espalhamento, enquanto fórmulas semi-empíricas descrevendo estas correlações podem auxiliar a estimar as SCTs de alvos que são difíceis de serem estudados experimentalmente ou mesmo teoricamente. Para energias intermediárias alguns autores estabeleceram conexões entre a magnitude das Secções de Choque Totais e o tamanho geométrico do alvo para alguns hidrocarbonetos, bem como notaram que esta magnitude é linearmente correlacionada com o número de elétrons da molécula. Além disso, foi também verificado que existe uma forte correlação das SCT com o momento de dipolo elétrico e a polarizabilidade de dipolo do alvo. Atualmente, já é bem conhecido o fato de que as SCTs decrescem com o aumento da energia. Este trabalho teve como objetivo produzir dados adicionais que possam contribuir para elucidar estas correlações das propriedades de moléculas e suas SCTs, e também como mudanças de alguns parâmetros nos alvos podem refletir na magnitude e dependência da energia no impacto de elétrons nas SCTs, bem como produzir dados úteis para o modelamento de plasmas frios, onde ocorre a colisão de elétrons com álcoois.

Foi desenvolvido neste trabalho um aparelho de medidas de SCT operando na região de energia de impacto de elétrons de 15 a 500 eV. O aparelho mostrou excelente desempenho. Foram comparados os dados de SCTs, por ele produzidos, com dados da literatura para os gases Ar, He, N₂ e o Metanol, encontrando-se excelente concordância, evidenciando sua eficiência. Foram também produzidos dados de SCT para o 1-propanol na região de energia de impacto de 40 a 500 eV, que são os primeiros dados da literatura.

Os dados de SCTs do 1-Propanol foram comparados com os resultados obtidos por Garcia *et cols.* utilizando o modelo teórico MAIRAR+I. Nossas medidas de SCT para o 1-Propanol estão em excelente acordo com os dados teóricos. Isto sugere, pelo menos, para energias intermediárias, que

nossos resultados possam ser empregados em uma base de dados de Secção choque para estudos de modelagem. Infelizmente, até o presente momento, parece não haver outros dados experimentais ou teóricos para podermos comparar nossos resultados. Também foi possível obter uma estimativa da SCT, somando a SCEI de Khakoo *e cols.* com a SCIT de Pires *e cols.*, em uma dada faixa de energia de impacto de elétrons, sendo denotada como SCT "híbrida". A SCT "híbrida" é um pouco menor em magnitude comparada a que encontramos em nos nossos resultados experimentais e nos cálculos do método MAIRAR + I. Esta observação, no entanto, não é particularmente surpreendente pelas seguintes razões. Primeira, as SCIT de Pires e cols representam 97% dos cátions gerados por impacto de elétrons. Em segundo lugar, a SCT "híbrida" não conta todos os canais abertos em energias acima de 30 eV.

Foram também feitas comparações dos valores de SCTs do 1-Propanol, com os resultados obtidos para as moléculas de Metanol, Etanol e 1-Butanol. Observou-se que o 1-Butanol apresenta maiores valores de SCTs do que os respectivos álcoois, por se tratar de uma molécula que possui uma maior nuvem eletrônica, produzindo um espalhamento maior dos elétrons incidentes.

Os dados experimentais de SCTs do 1-propanol foram registrados somente até 40 eV, dada a dificuldade de se trabalhar com álcoois de cadeias longas, que se aderem facilmente nas paredes dos elementos ópticos eletrônicos do aparelho, diminuindo drasticamente sua eficiência. Para o Argônio, que é um gás inerte, chegamos a uma energia mínima de 15 eV. Trabalhar com moléculas maiores como o 1-Propanol em baixas energias, é uma tarefa muito difícil, visto que a SCT aumenta bastante com a diminuição da energia, e ainda para moléculas como o 1-Propanol, este efeito é mais evidente devido às suas propriedades eletrônicas, tais como o seu momento de dipolo permanente e a polarizabilidade de dipolo, que afetam a dinâmica de espalhamento e, portanto, a SCT. O aumento da SCT implica em uma maior atenuação do feixe eletrônico, necessitando de intensidades maiores do feixe incidente. Em contraposição, na região de baixa energia de impacto, a intensidade do feixe eletrônico é naturalmente menor, o que inviabilizou a aquisição de dados para energias menores. Outro ponto importante a ser destacado na dificuldade de trabalhar com álcoois de cadeias maiores é o aumento nas incertezas estatísticas dos valores de suas SCTs.

As medidas de SCTs, na região estudada, são atualmente realizadas rotineiramente no LEAM. Pretende-se estendê-las para outros alvos na região de baixas energias, 2,4 a 40eV, utilizando o mesmo aparelho, mas substituindo o seletor de energia, por um analisador de campo

retardador, que promete uma maior transmissão do feixe, sem perder resolução em energia, dada as dimensões do analisador atualmente empregado.

5.1-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. Shimazaki in: *Molecular Processes in Space*, ed. T Watanabe et. al. (New York: PLenum) **173** (1990).
- [2] T. J. Millar in: *Atomic and Molecular Data and Their Applications*, ed. K.A. Berrington and K. L. Bell, *American Institute of Physics*, New York, **81**(2000).
- [3] S. Gohlke and E. Illenberger, *Europhys. News* **33**, 207 (2003).
- [4] A. Chutjian, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **43**, 373 (2000).
- [5] H. Tanaka and M. Inokuti, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **43**, 1 (2000).
- [6] B. Pieprzyk, N.Kortluke, and P. R. Hilje, “The impact of fossil fuels. Greenhouse gasemissions, environmental consequences and socio-economic effects,” in *Energy Research Architecture Report* (European Biodiesel Board), p. 225, <http://www.bee-ev.de/downloads/>.(2009).
- [7] Em: <http://eventos.ecogestaobrasil.net/congestas2015/trabalhos/pdf/congestas2015-et-09-01.pdf>.
Produção de álcool a partir de resíduos de juá. (2015).
- [8] Em: <http://biofuel.org.uk/bioalcohols.html> for Bioalcohols (2018).
- [9] T. Hamilton-Kemp, M. Newman, R. Collins, H. Elgaali, K. Yu, and D. Archbold, *Curr. Microbiol.* **51**, 82 (2005).
- [10] K. L. Nixon, W. A. D. Pires, R. F. C. Neves, H. V. Duque, D. B. Jones, M. J. Brunger, and M. C. A. Lopes, *Int. J. Mass Spectrom.* **404**, 48 (2016).
- [11] F. Schmieder, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **36**, 700 (1930).
- [12] O. Sueoka, Y. Katayama, and S. Mori, *At. Collision Res. Jpn. Prog. Rep.* **11**, 17 (1985).
- [13] C. Szmytkowski and A. M. Krzysztofowicz, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **28**, 4291 (1995).
- [14] M. Vinodkumar, C. Limbachiya, K. N. Joshipura, B. Vaishnav, and S. Gangopadhyay, *J. Phys.: Conf. Ser.* **115**, 012013 (2008).
- [15] D. G. M. Silva, T. Tejo, J. Muse, D. Romero, M. A. Khakoo, and M. C. A. Lopes, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **43**, 015201 (2010).
- [16] X. M. Tan and D. H. Wang, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **269**, 1094 (2011).
- [17] M. Vinodkumar, C. Limbachiya, A. Barot, and N. Mason, *Phys. Rev. A* **87**, 012702 (2013).
- [18] M. T. Lee, L. E. de Souza, L. M. Brescansin, R. R. dos Santos, M. G. P. Sugohara, I. P. Sanches, and I. Iga, *J. Chem. Phys.* **136**, 114311 (2012).

- [19] D. Bouchiha, J. D. Gorfinkiel, L. G. Caron, and L. Sanche, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **40**, 1259 (2007).
- [20] M. A. Khakoo, J. Blumer, K. Keane, C. Campbell, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, R. F. da Costa, L. G. Ferreira, M. AP. Lima, and M. H. F. Bettega, *Phys. Rev. A* **77**, 042705 (2008).
- [21] R. T. Sugohara, M. G. P. Homem, I. P. Sanches, A. F. de Moura, M. T. Lee, and I. Iga, *Phys. Rev. A* **83**, 032708 (2011).
- [22] M. J. Brunger, *Int. Rev. Phys. Chem.* **36**, 333 (2017).
- [23] K. Varela, L. R. Hargreaves, K. Ralphs, M. A. Khakoo, C. Winstead, V. McKoy, T. N. Rescigno, and A. E. Orel, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **48**, 115208 (2015).
- [24] N. Duric, I. Cadez, and M. V. Kurepa, *Fizika* **21**, 339 (1989).
- [25] S. K. Srivastava, E. Krishnakumar, A. F. Fucaloro, and T. van Note, *J. Geophys. Res.: Planets* **101**, 26155 (1996).
- [26] R. Rejoub, C. D. Morton, B. G. Lindsay, and R. F. Stebbings, *J. Chem. Phys.* **118**, 1756 (2003).
- [27] J. E. Hudson, M. L. Hamilton, C. Vallance, and P.W. Harland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 3162 (2003).
- [28] H. Deutsch, K. Becker, R. Basner, M. Schmidt, and T. D. Märk, *J. Phys. Chem.* **102**, 8819 (1998).
- [29] S. Pal, *Chem. Phys.* **302**, 119 (2004).
- [30] M. Vinodkumar, K. Korot, and P. C. Vinodkumar, *Int. J. Mass Spectrom.* **305**, 26 (2011).
- [31] D. G. M. da Silva, M. Gomes, S. Ghosh, I. F. L. Silva, W. A. D. Pires, D. B. Jones, F. Blanco, G. Garcia, S. J. Buckman, M. J. Brunger, e M. C. A. Lopes, *J. Chem. Phys.* **147**, 194307 (2017).
- [32] N. Duric, I. Cadez and M.V. Kurepa, *Fizika* **21** (1989) 339.
- [33] J.E. Hudson, M.L. Hamilton, C. Vallance and P.W. Harland, *Phys.Chem.* **5** 3162 (2003).
- [34] M. Vinodkumar, K. Korot and P.C. Vinodkumar, *Int. J. Mass Spectrom.* **305** 26 (2011).
- [35] M.A. Khakoo, J. Muse, H. Silva, M.C.A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, E. M. De Oliveira, R.F. Da Costa, M.T. Do N. Varela, M.H.F. Bettega and M.A.P. Lima, *Phys. Rev. A* **78**, 062714 (2008).
- [36] J.M. Williams and W.H. Hamill, *J. Chem. Phys.* **49**, 4467 (1968).
- [37] J.N. Bull, P.W. Harland and C. Vallance, *J. Phys. Chem. A* **116**, 767 (2012).

- [38] T. Takeuchi, S. Ueno and M. Yamamoto, *Int. J. Mass. Spectrom.* **64**, 33 (1985).
- [39] W.A.D. Pires, K.L. Nixon, S. Ghosh, R.F.C. Neves, H.V. Duque, R.A.A. Amorim, D.B. Jones, F. Blanco, G. Garcia, M.J. Brunger and M.C.A. Lopes, *Int. J. Mass. Spectrom.* **422**, 32 (2017).
- [40] B. Bederson and L. J. Kieffer, *Rev. Mod. Phys.* **43**, 4 (1971).
- [41] Cz. Szmytkowski, P. Mozejko, M. Zawadzki, E. Ptasińska-Denga, *J. Phys. B* **46**, 065203 (2013).
- [42] J. Nickel, K. Imre, D. Register e S. Trajmar, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **18**, 125 (1985).
- [43] R. W. Wagenaar and de F. J. Heer *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **18**, 2021 (1985).
- [44] W. M. Ariyasinghe and D. Powers, *Phys. Rev. A* **66**, 052716 (2002).
- [45] A. Traoré Dubuis, F. Costa, F. Ferreira da Silva, P. Limão-Vieira, J.C. Oller, F. Blanco, G. Garcia, *Chem. Phys. Lett.* **699**, 183 (2018).
- [46] W. Y. Baek, M. Bug, H. Rabus, E. Gargioni, and B. Grosswendt, *Phys. Rev. A* **86**, 032702 (2012).
- [47] A Zecca, L Chiari, G Garcia, F Blanco, E Trainotti and M J Brunger *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43**, 215204 (2010).
- [48] F. Blanco, J. Rosada, A. Illana, and G. Garcia, *Phys. Lett. A* **374**, 4420 (2010).
- [49] F. Blanco, L. Ellis-Gibblings, and G. Garcia, *Chem. Phys. Lett.* **645**, 71 (2016).
- [50] M V Buk, F P Bardela, L A da Silva, I Iga and M G P Homem, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **51** (2018).
- [51] H M Boechat-Roberty, C A Lucas, M C A Lopes, M L M Rocco e G G B de Souza, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42** (2009).
- [52] N.F. Mott, H.S.W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions.* Nucl. Phys., **81**, Oxford University Press, (1966).
- [53] Y. Jiang, J. Sun, L. Wan, *Phys. Lett. A*, **231**, 139 (1997).
- [54] E. Clementi and C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **14**, 177 (1974).
- [55] M.E. Riley and D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **63**, 2182 (1975).
- [56] X. Z. Zhang, J. F. Sun, and Y. F. Liu, *J. Phys. B*, **25**, 1893 (1992).
- [57] G. Staszewske, D. W. Schwenke, D. Thirumalai, and D. G. Truhlar, *Phys. Rev. A*, **28**, 2740 (1983).
- [58] F. Blanco, G. Garcia, *Phys. Lett. A*, **317**, 458 (2003).

- [59] F. Blanco, G. Garcia, *Phys. Lett. A*, **360**, 707 (2007).
- [60] F. Blanco, G. Garcia, *Phys. Rev. A*, **67**, 022701 (2003).
- [61] F. Blanco, G. Garcia, *J. Phys. B*, **42**, 145203 (2009).
- [62] F. Blanco, G. Garcia, *Phys. Lett. A*, **330**, 230 (2004).
- [63] F. Blanco, G. Garcia, *Chem. Phys. Lett.* **635**, 321 (2015).
- [64] A. Zhigarev, *Electron Optics and Electron-Beam Devices*, Mir Publishers Moscow (1975).
- [65] M. J. Brunger, S. J. Buckman, and K. Ratnavelu, *J. Phys. Chem.* **46**, 023102 (2017).
- [66] M. C. Fuss, A. G. Sanz, F. Blanco, J. C. Oller, P. Limão-Vieira, M. J. Brunger, and G. Garcia, *Phys. Rev. A*, **88**, 042702 (2013).
- [67] A. G. Sanz, M. C. Fuss, F. Blanco, J. D. Gorfinkiel, D. Almeida, F. F. Da Silva, P. Limão-Vieira, M. J. Brunger, and G. Garcia, *J. Chem. Phys.* **139**, 184310 (2013).
- [68] J. Moore, C. Davis, M. Coplan, "Building Scientific Apparatus", Addison-Wesley Publishing Company, New York (1989).
- [69] *Cyclotons, Linacs and their Applications*, (1994).
- [70] L. Xing, Q.C. Shi, X.J. Chen, K. Z. Xu, B. X. Yang, S.L. Wu and R.F. Feng, *Physics Rev. A*, **51** 414. (1995).
- [71] K.F. Poulter, M. J. Rodgers, P.J. Nash, T. J. Thompson and M.P. Perkin, *Vacuum*, **33**, 311 (1983).
- [72] Ibach H, *Electron Energy Loss Spectrometer*, Springer-Verlag, Berlin-New York – London (1991).
- [73] Jain A., *Phys. Rev. A*, **34**, 3707 (1986).
- [74] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th ed., edited by D. R. Lide (CRC Press, Boca Raton) (1998).
- [75] F J de Heer, R H J Jansent and W van der Kaay, *J. Phys. B*, **12**, 6 (1979).
- [76] Czeslaw Szmytkowski and Krzysztof Maciag, *Phys. Scrip.* **54**, 271-280. (1996).
- [77] J C Nickel, I Kanik, S Trajmar and K Imre, *J. Phys. B*, **25**, 2427-2431(1992).
- [78] K. R. Hoffman, M. S. Dababneh,, Y.F. Hsieh, W. E. Kauppila, V. Pol, J. H. Smart, and T. S. Stein, *Phys. Rev. A*, **25**, 3 (1982).

- [79] P.H. Janssen, *Arch. Microbiol.* **182**, 482 (2004).
- [80] A. Eden, L. Van Nederveelde, M. Drukker, N. Benvenisty, A. Debourg, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **55**, 296 (2001).
- [81] C.R. Shen, J.C. Liao, *Metabolic Engineering* **10**, 312 (2008)
- [82] Em CETESB:
http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=%C1LCOOL%20PROP%CDLICO (acessado em 10/04/2018).
- [83] NIST WEBOOK:
<http://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C71238&Mask=4&Type=ANTOINE&Plot=on> (acessado em 10/04/2018).
- [84] D. B. Jones, L. Ellis-Gibblings, G. Garcia, K. L. Nixon, M. C. A. Lopes, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **143**, 094304 (2015).
- [85] R. F. C. Neves, D. B. Jones, M. C. A. Lopes, F. Blanco, G. Garcia, K. Ratnavelu, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **142**, 194305 (2015).
- [86] D. B. Jones, R. F. da Costa, M. T. Varella, M. H. Bettega, M. A. Lima, F. Blanco, G. Garcia, and M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **144**, 144303 (2016).
- [87] J. D. Gorfinkiel and S. Ptasinska, *J. Phys. B* **50**, 182001 (2017).
- [88] R. F. da Costa, E. M. de Oliveira, M. H. F. Bettega, M. T. do N. Varella, D. B. Jones, M. J. Brunger, F. Blanco, R. Colmenares, P. Limão-Vieira, G. Garcia, and M. A. P. Lima, *J. Chem. Phys.* **142**, 104304 (2015).
- [89] R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, R. F. C. Neves, M. C. A. Lopes, F. Blanco, G. Garcia, D. B. Jnes, MJ. Brunger, and M. A. P. Lima, *J. Chem. Phys.* **144**, 124310 (2016).
- [90] L. C. Pitchford, L. L. Alves, K. Bartschat, S. F. Biagi, M. C. Bordage, I. Bray, C. E. Brion, M. J. Brunger, L. Campbell *et al.*, *Plasma Processes Polym.* **14**, 1600098 (2017).
- [91] M. Gussoni, M. Rui, and G. Zerbi, *J. Mol. Struct.* **447**, 163 (1998).
- [92] NIST Standard Reference Data at URL: <http://srdata.nist.gov/cccbdb> (acessado em 10/04/2018).

5.2-ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1 W.A.D. Pires ; K. L. Nixon; S. Ghosh; R. A. A. Amorim; R. F. C. Neves; H. V. Duque; **D.G.M. da Silva** ; D. B. Jones; M. J. Brunger; M.C.A.Lopes. *Inter. J. M. Spect.* **1**, 104305 (2018).

2-S.Ghosh, K.L.Nixon, W.A.D.Pires, R.A.A.Amorim, R.F.C.Neves, H.V.Duque, **D.G.M.da Silva**, D.B.Jones, F.Blanco, G.Garcia, M.J.Brunger, M.C.A.Lopes, *Inter. J. M. Spect.* **430**, 44-51 (2018).

3-**D. G. M. da Silva**, M. Gomes, S. Ghosh, I. F. L. Silva, W. A. D. Pires, D. B. Jones, F. Blanco, G. Garcia, S. J. Buckman, M. J. Brunger, e M. C. A. Lopes, *J. Chem. Phys.* **147**, 194307 (2017).

4- M. C. A LOPES, **D. G. M. da Silva**, M. H. F. BETTEGA, R.F. DA COSTA, M. A. P. LIMA, M. A. Khakoo, C. WINSTEAD, V. MCKOY, *J. Phys. Conference Series (Print)*, **388**, 012014 (2012).

5.3-RESUMOS APRESENTADOS (SUBMETIDOS) EM EVENTOS

1-PIRES, W. A. D. ; GHOSH, S. ; AMORIM, R. A. A. ; SILVA, M. G. ; DUQUE H V ; **SILVA, D.G.M.** ; LOPES, M. C. A. ; NIXON, K. L. ; NEVES, R. F. C. ; JONES, D. ; BRUNGER, M.J. Mass Spectra and Partial Ionization Cross Sections for Electron Impact by 1-Butanol. In: Encontro de Outono da SBF 2018. **Encontro de Outono da SBF 2018. Sociedade Brasileira de Física, 2018. v. 01. p. 16-2. Foz de Iguaçu.**

2-**SILVA, D. G. M.** ; SILVA, M. G. ; GHOSH, S. ; SILVA, I. F. L. ; PIRES, W. A. D. ; AMORIM, R. A. A. ; LOPES, M. C. A. ; BLANCO, F. ; GARCIA, G. ; JONES, D. ; BRUNGER, M. J. ; BUCKMAN, S. J. . Total Cross Sections for Electron Scattering by 1-Propanol at Impact Energies in the Range 40-500eV. In: **Encontro de Outono da SBF. Encontro de Outono da SBF 2018. Foz do Iguaçu: Sociedade Brasileira de Física, 2018. v. 01. p. 16-3. Foz do Iguaçu.**

3-GHOSH, S. ; PIRES, W. A. D. ; AMORIM, R. A. A. ; DUQUE H V ; **SILVA, D. G. M.** ; SILVA, M. G. ; LOPES, M. C. A. ; NIXON, K. L. ; NEVES, R. F. C. ; BLANCO, F. ; GARCIA, G. ; JONES, D. ; BRUNGER, M. J.. Total Ionization Cross Sections for Electron Impact by 1-Butanol. In: **Encontro de Outono da SBF 2018, 2018. Encontro de Outono da SBF 2018. Sociedade Brasileira de Física, 2018. v. 01. p. 16-4. Foz de Iguaçu.**

4- **SILVA, D G M**; BRUNGER, M. ; BUCKMAN, S. ; LOPES, M C A . Total Cross Sections Measurements for Electrons Scattering by Atoms and Molecules. In: Físico Química na América Latina -**FQAM2016. In: Físico Química na América Latina: Da Estrutura Molecular à Cinética Química, 2016, Juiz de Fora.**

5- Moreira C.D. ; **SILVA, D G M** ; M. Cristina A. Lopes ; BUCKMAN, S. . Total Cross Sections for Electrons Scattering by Molecules. In: **XXXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2015, Foz do Iguaçu.**

6- Moreira C.D. ; **SILVA, D. G. M.** ; LOPES, M. C. A. . Total Cross Sections for Low Energy Electrons Scattering from Biomolecules. In: **XII Workshop em Física Molecular e Espectroscopia, 2014, Brasília.**

7- LOPES, M. C. A. ; **SILVA, D. G. M.**. SECCÕES DE CHOQUE TOTAIS DO ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS DE BAIXAS ENERGIAS POR MOLÉCULAS. In: **XI Workshop em Física Molecular e Espectroscopia, 2013, Feira de Santana.**

8- M. Cristina A. Lopes ; **SILVA, D. G. M.** ; R. F. Coelho ; H. V. DUQUE ; R. dos Santos; T. M. Ribeiro ; B. Yates ; L. Hong ; M. H. F. BETTEGA ; M. P. Gomes ; M. A. P. Lima ; Murthada A. Khakoo . Low Energy Electron Scattering from Fuels. In: **XXVII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, 2011, Belfast.**

9- M. Cristina A. Lopes ; **SILVA, D. G. M.** ; R. F. Coelho ; H. V. DUQUE ; R. R. dos Santos ; T. M. Ribeiro ; B. Yates ; L. Hong ; Murthada A. Khakoo ; M. H. F. BETTEGA ; Romarly F. da Costa ; M. A. P. Lima . Low Energy Electron Scattering from Fuels. In: **Encontro de Física 2011. Foz do Iguaçu.**

Apêndice

A Aproximação Bethe-Born

SUMÁRIO

A.1 - Aproximação Bethe-Born.....	110
A.2 - Aproximação de Born. Secções de Choque Elásticas Totais	110
A.3 - Aproximação de Born.....	117
A.4 - Teoria de Bethe	122
A.5 - Secção de Choque Total.....	128
A.6 - Método do Potencial Esférico Complexo Óptico (SCOP)	129
A.7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

LISTA DE FIGURAS

Figura-A.1: Esquema para o espalhamento de um pacote de onda.	113
Figura-A.2: Carga q_1 gerando um potencial em \vec{r}	114
Figura-A.3: Cálculo aproximado da distância $ \vec{r} - \vec{r}' $. O ponto M está muito distante de P. P é um ponto situado na zona de influência do potencial. A dimensão da zona de influência é da ordem de L.	116
Figura-A.4: Vetor de onda incidente \vec{k}_i , vetor de onda espalhada \vec{k}_e e vetor de onda transferida \vec{K}	118

A.1 - Aproximação Bethe-Born.

As Secções de Choque Totais (SCTs) das interações de elétrons rápidos com átomos ou moléculas podem ser determinadas pela aproximação de Bethe-Born. Nesta aproximação a determinação da Secção de Choque Total se dá pela adição direta da Secção de Choque Total Elástica, calculada na primeira aproximação de Born, com a Secção de Choque Total Inelástica, calculada pela teoria de Bethe Born [1]. A seguir será mostrada uma descrição das duas teorias. No presente trabalho não aplicamos este modelo, no entanto, ele é aqui apresentado com o objetivo de fundamentar teoricamente as SCTs.

A.2 - Aproximação de Born. Secções de Choque Elásticas Totais

A Aproximação de Born é um modelo utilizado no estudo do espalhamento elástico devido a colisões de partículas rápidas com átomos ou moléculas. Neste processo de colisão, considera-se que permanecem inalteradas a estrutura interna das partículas incidentes e alvo, resultando em um choque elástico. Assume-se que as partículas não apresentam momento de spin, e também que o alvo é delgado de maneira que não permita espalhamentos múltiplos das partículas incidentes. Espalhamentos coerentes, também são excluídos. Feitas estas considerações, observa-se que o processo de colisão é devido ao espalhamento individual da partícula incidente (I) com coordenada \vec{r}_I por uma partícula alvo (A) com coordenada \vec{r}_A .

Nesta situação, considera-se que as interações entre as partículas são descritas por uma energia potencial $V(\vec{r}_I - \vec{r}_A)$, que apresenta uma dependência apenas da posição relativa $\vec{r} = (\vec{r}_I - \vec{r}_A)$. O problema é reduzido ao estudo de uma única partícula relativa com massa reduzida μ no referencial do centro de massa.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_I} + \frac{1}{m_A}. \quad (\text{A.1})$$

Neste caso, a equação de Schroedinger que descreve a evolução da partícula no potencial satisfaz as soluções associadas com uma energia E que é bem definida.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar}, \quad (\text{A.2})$$

sendo $\varphi(\vec{r})$ a solução da equação de autovalor:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}). \quad (\text{A.3})$$

Pode-se assumir que o potencial $V(\vec{r})$ decresce mais rápido do que $1/r$, quando $r \rightarrow \infty$.

Serão consideradas soluções da equação A.3 associadas a energias positivas, idênticas às das partículas incidentes antes de alcançar a zona de influência do potencial. Defini-se

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}, \quad (\text{A.4})$$

$$V(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2\mu} U(\vec{r}). \quad (\text{A.5})$$

Substituindo A.4 e A.5 em A.3 têm-se:

$$\left[\Delta + k^2 - U(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = 0. \quad (\text{A.6})$$

Finalmente, a função de onda $\varphi_k(\vec{r})$ associada com o espalhamento estacionário é por definição, a solução da equação A.6 cujo comportamento assintótico é dado por:

$$\varphi_k(\vec{r}) \cong e^{ikz} + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (\text{A.7})$$

em que o segundo termo representa as ondas espalhadas. A amplitude de espalhamento $f_k(\theta, \phi)$, apresenta uma dependência angular o que implica no fato do espalhamento não ser isotrópico. A solução acima representa a condição de contorno que define a amplitude de espalhamento, sendo o valor da Secção de Choque Total na situação estacionária, obtido da razão entre o fluxo de corrente de probabilidade espalhado e o fluxo incidente. A expressão da corrente de probabilidade $J(r)$ como função de onda $\varphi(\vec{r})$ é dada por:

$$\vec{J}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{2i\mu} (\varphi^* \nabla \varphi - \varphi \nabla \varphi^*), \quad (\text{A.8})$$

onde:

$$\varphi_{inc} = e^{ikz}, \quad (\text{A.9})$$

$$\vec{J}_{inc} = \frac{\hbar k}{\mu} \hat{z}, \quad (\text{A.10})$$

$$\varphi_{esp}(r, \theta, \phi) = f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (\text{A.11})$$

$$\vec{J}_{esp} = \frac{\hbar k}{\mu} |\varphi_{esp}|^2 \hat{r} = \frac{\hbar k}{\mu} \frac{|f_k(\theta, \phi)|^2}{r^2} \hat{r}. \quad (\text{A.12})$$

O número de partículas espalhadas por unidade de tempo dentro de um ângulo sólido $d\Omega$ na direção de (θ, ϕ) , dN , é dado por :

$$dN = (\vec{J}_{esp} \cdot \hat{r}) r^2 d\Omega = \frac{\hbar k}{\mu} |f_k(\theta, \phi)|^2 d\Omega. \quad (\text{A.13})$$

Observa-se então que dN se torna independente de r quando $r \rightarrow \infty$, sendo a intensidade do fluxo incidente dada pela seguinte relação:

$$F_i = |\vec{J}_{inc}| = \frac{\hbar k}{\mu}. \quad (\text{A.14})$$

Substituindo a equação A.14 na equação A.13 encontra-se que :

$$dN = F_i |f_k(\theta, \phi)|^2 d\Omega. \quad (\text{A.15})$$

Sabe-se da equação 2.1 que:

$$dN = F_i \sigma(\theta, \phi) d\Omega. \quad (\text{A.16})$$

Comparando a expressão A.15 com a equação A.16, obtêm-se:

$$\sigma(\theta, \phi) = |f_{\kappa}(\theta, \phi)|^2, \quad (\text{A.17})$$

Assim, a Secção de Choque Diferencial Elástica é o módulo quadrado da amplitude de espalhamento.

Quando foi calculado separadamente φ_{inc} e φ_{esp} à corrente \vec{J} , não foi levado em consideração os termos de interferência que aparecem na corrente total associada $\varphi = \varphi_{inc} + \varphi_{esp}$. Os termos de interferência localizariam-se na região de superposição do pacote incidente e do pacote de ondas esféricas espalhados, sendo então, nas proximidades da direção $\theta = 0$. Por esta razão, o detector deve ser colocado em uma direção em que $\theta \neq 0$, para que ele esteja fora do alcance do feixe incidente.

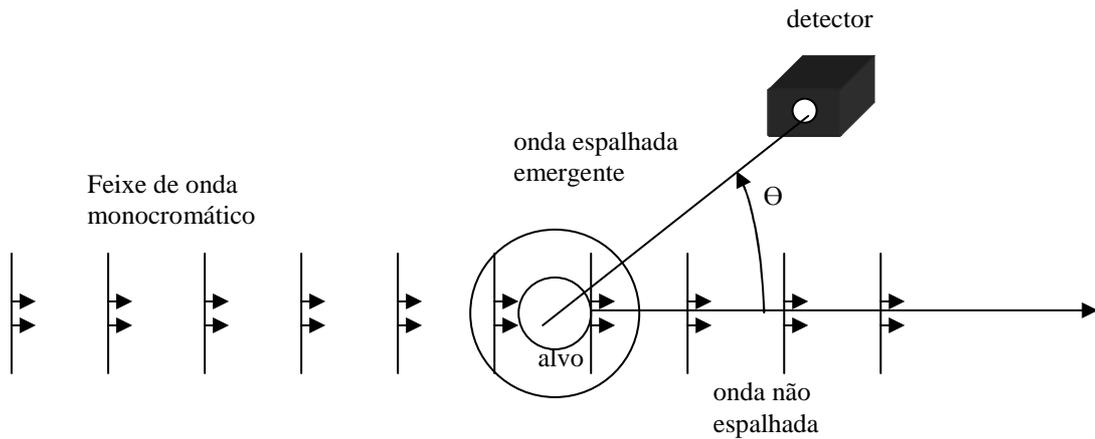


Fig.A.1: Esquema para o espalhamento de um pacote de onda.

A Secção de Choque Total é obtida fazendo a integração da Secção de choque diferencial em todas as direções:

$$\sigma = \int |\sigma(\theta, \phi)|^2 d\Omega. \quad (\text{A.18})$$

A solução da equação diferencial parcial A.6, cujo comportamento assintótico, para $r \rightarrow \infty$, é encontrada pela equação A.7. Este resultado pode ser convenientemente reformulado através da equação integral, com a condição de contorno anexada. Pode-se escrever a equação A.7 como uma equação não homogênea monocromática:

$$[\Delta + k^2]\varphi(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}), \quad (\text{A.19})$$

onde se tem,

$$\rho(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi}U(\vec{r})\varphi(\vec{r}). \quad (\text{A.20})$$

Fazendo $k=0$, a equação A.19 se reduz a equação de Poisson:

$$\Delta\varphi(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}), \quad (\text{A.21})$$

onde:

$\varphi(\vec{r})$ é o potencial;

$\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga.

As soluções dessas equações podem ser obtidas por meio das funções de Green, $G(\vec{r}, \vec{r}')$. Podemos fazer uma analogia com a eletrostática, supondo uma carga puntiforme unitária q_1 , como mostra a figura abaixo, produzindo em \vec{r}' o potencial Coulombiano:

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (\text{A.22})$$

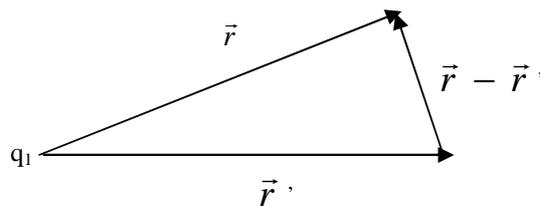


Fig.A.2: Carga q_1 gerando um potencial em \vec{r}' .

A densidade de carga é $\rho = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$. Então:

$$\Delta G_o(\vec{r}, \vec{r}') = -4\pi\delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (\text{A.23})$$

Supondo então uma função de Green $G_k(\vec{r}, \vec{r}')$ para a equação A.19:

$$[\Delta + k^2]G_k(\vec{r}, \vec{r}') = -4\pi\delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (\text{A.24})$$

Deste modo, o potencial Coulombiano é gerado pela distribuição de cargas $\rho(\vec{r})$ acrescentado a solução geral da equação homogênea, ou seja:

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_o(\vec{r}) + \int G_k(\vec{r}, \vec{r}')\rho(\vec{r}')d^3\vec{r}', \quad (\text{A.25})$$

sendo $\varphi_o(\vec{r})$ a solução geral da equação homogênea,

$$[\Delta + k^2]\varphi_o(\vec{r}) = 0. \quad (\text{A.26})$$

No espalhamento, $\varphi_o(\vec{r}) = \varphi_{inc}(\vec{r})$, representa a solução da equação homogênea. Então o segundo termo da equação A.25 representa a onda espalhada:

$$\varphi_{esp}(\vec{r}) = \int G_k(\vec{r}, \vec{r}')\rho(\vec{r}')d^3\vec{r}', \quad (\text{A.27})$$

da equação A.11 a função de Green da equação A.25 deve ser:

$$G_k^+ = \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{A.28})$$

$$G_k^- = \frac{e^{-ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}. \quad (\text{A.29})$$

A função A.29 satisfaz a equação A.24, mas ela se comporta como uma onda esférica convergindo para o centro espalhador, sendo assim, desconsiderada. A equação A.25 representa a função de Green para ondas divergentes.

Fazendo a substituição das equações A.9, A.20 e A.28, na equação A.25, observa-se:

$$\varphi(\vec{r}) = e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \int U(\vec{r}') \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi(\vec{r}') d^3\vec{r}'. \quad (\text{A.30})$$

A figura abaixo mostra que quando $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ na direção de \hat{u} :

$$|\vec{r}| \gg L, \quad |\vec{r}'| \leq L, \quad |\vec{r}-\vec{r}'| \cong |\vec{r}| - \hat{u} \cdot \vec{r}'. \quad (\text{A.31})$$

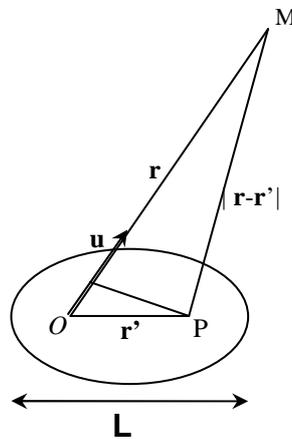


Fig.A.3: Cálculo aproximado da distância $|\vec{r}-\vec{r}'|$. O ponto M está muito distante de P. P é um ponto situado na zona de influência do potencial. A dimensão da zona de influência é da ordem de L.

Então a equação A.30, toma a seguinte forma:

$$\varphi(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-ik\hat{u}\cdot\vec{r}'} U(\vec{r}') \varphi(\vec{r}') d^3\vec{r}' . \quad (\text{A.32})$$

Fazendo a comparação entre a equação A.32 com a equação A.7, obtêm-se:

$$f_k(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} e^{ikz} \int e^{-ik\hat{u}\cdot\vec{r}'} U(\vec{r}') \varphi(\vec{r}') d^3\vec{r}' , \quad (\text{A.33})$$

que representa a amplitude de espalhamento cujo módulo quadrado é a Secção de Choque Diferencial Elástica.

A.3 - Aproximação de Born

A equação A.30 pode ser escrita como:

$$\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int \mathbf{K}(\vec{r}, \vec{r}') \varphi(\vec{r}') d^3\vec{r}' , \quad (\text{A.34})$$

Considerando o vetor de onda incidente da partícula igual a $\vec{k}_i = k\hat{\mathbf{X}}$, o que implica em um momento do pacote incidente $\vec{p} = \hbar\vec{k}_i$ e a função conhecida como núcleo da equação integral:

$$\mathbf{K}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} U(\vec{r}') \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} , \quad (\text{A.35})$$

recrevendo a equação A.34, têm-se:

$$\varphi = \varphi_0 + \Pi\varphi , \quad (\text{A.36})$$

onde Π representa o operador integral do núcleo $\mathbf{K}(\vec{r}, \vec{r}')$.

Considerando que a interação da partícula incidente com o alvo espalhador é muito fraca de modo que U e \mathbf{K} sejam desprezíveis, pode-se esperar que a função de onda total seja pouco diferente da função de onda incidente $\varphi = \varphi_0$. Aplicando esta relação na equação A.34:

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_0(\vec{r}) + \int \mathbf{K}(\vec{r}, \vec{r}') \varphi_0(\vec{r}') d^3\vec{r}' . \quad (\text{A.37})$$

A amplitude de espalhamento é dada na aproximação de Born por:

$$f_k(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} d^3\vec{r}' = \frac{1}{4\pi} \int e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') d^3\vec{r}' , \quad (\text{A.38})$$

porém, considerando o vetor troca de momento \vec{K} , definido por:

$$\vec{K} = \vec{k}_e - \vec{k}_i . \quad (\text{A.39})$$

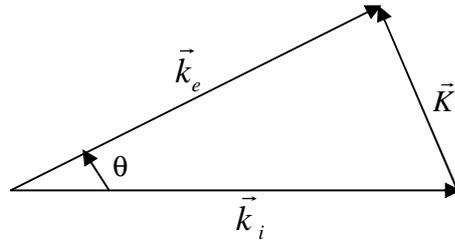


Fig.A.4: Vetor de onda incidente \vec{k}_i , vetor de onda espalhada \vec{k}_e e vetor de onda transferida \vec{K} .

Substituindo a equação A.5 na expressão A.38 têm-se:

$$f_K(\theta, \phi) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') d^3\vec{r}' . \quad (\text{A.40})$$

Sendo assim, a Secção de Choque Diferencial elástica na aproximação de Born assume a seguinte forma:

$$\sigma_{elast}(\theta, \phi) = \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') d^3\vec{r}' \right|^2 . \quad (\text{A.41})$$

A equação A.40, é proporcional a transformada de Fourier do potencial $V(\vec{r}')$, e a componente de Fourier importante corresponde ao momento \vec{K} cedido durante a colisão.

Pode-se escrever a equação A.41 como função do momento da partícula incidente e de coeficientes, que dizem respeito às características do alvo em estudo. Pela transformada de Fourier do potencial da equação A.40:

$$V(\vec{r}') = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int V_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}'} d^3\vec{K}, \quad (\text{A.42})$$

sabe-se que:

$$\Delta V(\vec{r}') = -4\pi e\rho(\vec{r}'), \quad (\text{A.43})$$

$\rho(\vec{r}')$ é escrito para um átomo no seu estado fundamental como:

$$\rho(\vec{r}') = Ze\delta(\vec{r}') - \left\langle \sum_{j=1}^Z e\delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle, \quad (\text{A.44})$$

sendo que o primeiro termo tem relação com a densidade de carga nuclear, e o segundo com densidade de carga eletrônica. Aplicando a expressão A.42 em A.43 têm-se:

$$K^2 V(\vec{r}') = 4\pi e\rho(\vec{r}') \Rightarrow V(\vec{r}') = \frac{4\pi e\rho(\vec{r}')}{K^2}, \quad (\text{A.45})$$

$$V_K = \int V(\vec{r}') e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}'} d^3\vec{K}. \quad (\text{A.46})$$

Substituindo A.45 em A.46 têm-se:

$$V_K = \int \frac{4\pi e\rho(\vec{r}')}{K^2} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}'} d^3\vec{K}. \quad (\text{A.47})$$

Agora fazendo a substituição de A.44 em A.47 :

$$V_K = \frac{4\pi e^2}{K^2} \int Z\delta(\vec{r}') - \left\langle \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}'} d^3\vec{K}, \quad (\text{A.48})$$

sendo definido como:

$$F(K) = \int \left\langle \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}_j - \vec{r}') \right\rangle e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_j} d^3\vec{r}', \quad (\text{A.49})$$

$$V_K = \frac{4\pi e^2}{K^2} [Z - F(K)], \quad (\text{A.50})$$

define-se a densidade de carga eletrônica como:

$$\rho(r') = \left\langle \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}_j - \vec{r}') \right\rangle. \quad (\text{A.51})$$

Da equação A.50 e A.41, têm-se:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\mu^2 e^2}{\hbar^4 K^4} |Z - F(K)|^2, \quad (\text{A.52})$$

mas, $d\Omega = \frac{2\pi K}{k^2} dK$, sendo assim:

$$d\sigma = \frac{8\pi \mu^2 e^2}{\hbar^4 k^2} |Z - F(K)|^2 K^{-3} dK. \quad (\text{A.53})$$

Chega-se a Secção de Choque Total para o espalhamento elástico:

$$\sigma = \frac{8\pi \mu^2 e^2}{\hbar^4 k^2} \int_0^{K_{\max}} |Z - F(K)|^2 K^{-3} dK, \quad (\text{A.54})$$

onde:

$$K_{\max} = 2k, \text{ para } \theta = \pi.$$

Analisando as principais propriedades de $F(K)$, observa-se que ela é uma função par em K uma vez que $\rho(r')$ é par em r' , pela paridade definida de todos os estados. Ademais, para $K \rightarrow 0$, a função exponencial da equação A.49 pode ser expandida em série [1]:

$$F(K) = Z - K^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2} + K^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{24} + \dots \quad (\text{A.55})$$

Considerando a expansão assintótica para $K \rightarrow \infty$, têm-se:

$$F(K) = 4\pi[-2\rho'(0)K^{-4} + 4\rho'''(0)K^{-6} - 6\rho''''(0)K^{-8} + \dots], \quad (\text{A.56})$$

sendo a primeira diferenciação em relação a r' obtida pela repetição das integrações parciais.

Considerando $k^2 \rightarrow \infty$, uma expansão assintótica da equação é obtida. Divide-se a integral desta equação da seguinte maneira:

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

Considerando os resultados das equações A.46-A.54 na segunda integral, obtêm-se a expressão para a Secção de Choque Elástica Total na forma expandida [1]:

$$\sigma_{el} = \pi k^2 [A_{el} + B_{el}k^{-2} + C_{el}k^{-4} + D_{el}k^{-6} \dots] , \quad (\text{A.57})$$

onde :

$$a_o = \hbar^2 / me^4 , \quad (\text{A.58})$$

$$R = me^4 / 2\hbar^2 . \quad (\text{A.59})$$

$$\sigma_{el} = \frac{\pi R a_o^2}{E_o} \left[A_{el} + B_{el} \frac{R}{E} + C_{el} \left(\frac{R}{E_o} \right)^2 + D_{el} \left(\frac{R}{E_o} \right)^3 \dots \right] , \quad (\text{A.60})$$

sendo os coeficientes da equação acima:

$$A_{el} = 8 \int_0^\infty |Z - F(K)|^2 K^{-3} dK ; \quad (\text{A.61})$$

$$B_{el} = -Z^2 ; \quad (\text{A.62})$$

$$C_{el} = 0 ; \quad (\text{A.63})$$

$$D_{el} = -\pi Z \rho'(0) / 3 . \quad (\text{A.64})$$

A.4 - Teoria de Bethe

O tratamento teórico de colisões inelásticas de partículas carregadas com átomos e moléculas pode ser convenientemente classificado de duas maneiras: Aqueles em que as colisões são rápidas e aqueles em que as colisões são lentas. O critério usado para fazer esta classificação é que as velocidades das partículas incidentes devem ser rápidas ou lentas em relação à velocidade média orbital dos elétrons dos alvos atômicos ou moleculares da camada ou subcamada envolvida no processo de colisão inelástica.

Para colisões rápidas, a influência da partícula incidente sobre um átomo ou molécula pode ser considerada como uma perturbação externa muito pequena. Sendo assim, podem-se obter formulações elementares sistemáticas, no entendimento das estruturas atômicas e moleculares. No início do século passado, Bethe estabeleceu uma teoria da mecânica quântica baseada na aproximação de Born, e desse modo encontrou um grande número de resultados importantes para a Secção de Choque de colisão devido a partículas incidentes rápidas.

A Secção de Choque para um processo no qual uma partícula considerada rápida transfere certa quantidade de momento e energia consiste essencialmente de dois fatores distintos: um que trata da partícula incidente e o outro que trata do alvo. Em colisões lentas o sistema observado é uma combinação da partícula incidente mais o alvo, sendo assim, a individualidade mecânica de cada uma é perdida, por um curto período de tempo. Portanto, a Secção de Choque para colisões lentas não permite uma fatorização simples como ocorre em colisões rápidas.

De modo a tornar mais fácil a obtenção da Secção de Choque Diferencial Inelástica, é feito uma análise em termos de um elétron rápido que constitui o feixe incidente, que irá colidir sobre um alvo atômico estacionário. A partícula incidente com massa M_a , velocidade v e carga $-e$, colide com o átomo com massa M_b , em um estado fundamental, defletindo-se dentro de um ângulo sólido $d\Omega$. Depois da colisão, considera-se que o alvo sofreu uma transição para o estado n , sendo este discreto ou contínuo, com a energia de excitação E_n , medida a partir do estado fundamental. Observa-se que a energia cinética do elétron é reduzida de E_n . Considerando o elétron rápido, mas não relativístico, a Secção de Choque Diferencial Inelástica é escrita na primeira aproximação de Born da seguinte maneira:

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = (2\pi)^{-2} \hbar^{-4} \mu^2 \left(\frac{k_n}{k_o} \right) \left| \int \Psi_n^* V \Psi_o \right|^2 d\tau, \quad (\text{A.65})$$

sendo $\mu = \frac{M_I M_A}{M_I + M_A}$ a massa reduzida do elétron incidente e do alvo;

A posição do elétron rápido em relação ao centro de massa do alvo é descrita por r ; $\hbar \vec{k}_o$ é o momento da partícula antes do choque, $\hbar \vec{k}_n$ o momento da partícula após a interação; $\hbar \vec{K} = (\hbar \vec{k}_o - \hbar \vec{k}_n)$ é o momento cedido para o alvo.

Considerando que a interação entre o elétron rápido e o alvo atômico seja Coulombiana:

$$V = \sum_{j=1}^Z \frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} - \frac{Ze^2}{r}. \quad (\text{A.66})$$

O primeiro termo da expressão acima tem relação com a repulsão eletrostática entre o elétron rápido e o elétron atômico. O segundo termo representa a interação nuclear que é a atração eletrostática entre o elétron rápido e o núcleo de carga Ze .

A integral A.65 pode ter uma resolução no plano complexo, chegando-se então na aproximação de Bethe [2]:

$$\int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \frac{4\pi}{K^2} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j}. \quad (\text{A.67})$$

Com este resultado, a equação A.65 pode ser reescrita como:

$$d\sigma_n = 4 \left(\frac{Me^2}{\hbar^2} \right)^2 \left(\frac{k_n}{k_o} \right) \frac{1}{K^4} \left| \sum_n (\vec{K}) \right|^2 d\Omega, \quad (\text{A.68})$$

$\epsilon_n(\vec{K})$ representa o elemento de matriz atômica, que é escrito como:

$$\epsilon_n(\vec{K}) = \sum_{j=1}^Z \langle n | e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} | o \rangle. \quad (\text{A.69})$$

A interação nuclear representada pelo segundo termo da equação A.66 não contribui para a Secção de Choque, devido a ortogonalidade entre os estados n e 0 . Além disso, $d\sigma_n$ pode ser considerado independente de φ , pois o estado 0 é espacialmente simétrico ou pelo fato de que os átomos estão orientados aleatoriamente no espaço. Sob essas considerações, $|\epsilon_n(\vec{K})|^2$ é função de uma variável escalar K , que é efetivamente utilizada para classificações de colisões inelásticas. Além disso, sendo K independente de φ , conclui-se que integra-se em φ quando $d\sigma_n$ é expresso em termos de dK . Observa-se que a expressão A.68 assume a seguinte forma:

$$d\sigma_n = \frac{4\pi}{k_o^2 K^4} \left(\frac{\mu e^2}{\hbar^2} \right)^2 |\epsilon_n(\vec{K})|^2 d(K^2). \quad (\text{A.70})$$

Alternativamente, pode-se utilizar $Q = (\hbar K)^2 / 2m$, que possui dimensão de energia, onde m é a massa do elétron alvo, para reescrever a expressão anterior como:

$$d\sigma_n = \frac{2\pi e^4}{mv^2 Q} |\epsilon_n(K)|^2 d(\ln Q). \quad (\text{A.71})$$

A expressão A.71 é válida para colisões consideradas não relativísticas com o alvo, sendo v a velocidade do projétil incidente, que é uma grandeza essencial para o cálculo da Secção de Choque. $|\epsilon_n(\vec{K})|^2$ fornece a probabilidade do alvo realizar uma transição para um estado excitado n , após o recebimento de um momento transferido $\hbar K$. $\epsilon_n(\vec{K})$ reflete a dinâmica do alvo, chamado de fator da forma do espalhamento inelástico.

Uma grandeza denominada Força do Oscilador Generalizada, foi introduzida por Bethe, sendo esta definida por [2]:

$$f_n(K) = \left(\frac{E_n}{Q}\right) \left| \epsilon_n(\vec{K}) \right|^2, \quad (\text{A.72})$$

que pode ser escrita em termos do raio de Born e também da energia de Rydberg:

$$f_n(K) = \left(\frac{E_n}{R}\right) \frac{1}{(Ka_0)^2} \left| \epsilon_n(\vec{K}) \right|^2. \quad (\text{A.73})$$

A energia cinética do elétron incidente é $T = \frac{1}{2}mv^2$. No entanto, medimos sua energia no referencial de laboratório, sendo esta proporcional a fração $\frac{m}{M_I}$. Então $\frac{T}{R} = v^2$ é dado em unidades de velocidade de Bohr ($\frac{e^2}{\hbar}$). Então a equação A.71 torna-se:

$$d\sigma_n = \frac{4\pi a_0^2}{R} \frac{f_n(K)}{E_n} d[\ln(Ka_0)^2]. \quad (\text{A.74})$$

A relação da conservação de energia fornecida pela cinemática de colisão é:

$$(\hbar k_n)^2 = (\hbar k_o)^2 - 2\mu E_n, \quad (\text{A.75})$$

e a definição $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}_n$ leva à:

$$(Ka_0)^2 = 2\left(\frac{T}{R}\right)\left(\frac{\mu}{m}\right) \left\{ 1 - \frac{1}{2}\left(\frac{m}{\mu}\right)\left(\frac{E_n}{T}\right) - \left[1 - \left(\frac{m}{\mu}\right)\left(\frac{E_n}{T}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \cos\theta \right\}. \quad (\text{A.76})$$

Então para um valor fixo de E_n , o valor mínimo de $(Ka_0)^2$ ocorre para $\theta = 0$ e o valor máximo para $\theta = \pi$. Assim $\frac{E_n}{T} \ll 1$. Da equação A.76 têm-se:

$$(Ka_0)_{min}^2 = \left(\frac{I}{4}\right)\left(\frac{E_n^2}{RT}\right)\left\{1 - \frac{1}{2}\left(\frac{m}{\mu}\right)\left(\frac{E_n}{R}\right) + O\left(\left(\frac{m E_n}{\mu T}\right)^2\right)\right\}, \quad (A.77)$$

$$(Ka_0)_{max}^2 = 4\left(\frac{T}{R}\right)\left(\frac{\mu}{m}\right)\left\{1 - \frac{1}{2}\left(\frac{m}{\mu}\right)\left(\frac{E_n}{T}\right) + O\left(\left(\frac{m E_n}{\mu T}\right)^2\right)\right\}. \quad (A.78)$$

Considerando todas as colisões inelásticas com dados valores de K e k_0 , então o menor valor possível de k_n e, portanto, maior valor de E_n , ocorre para $\theta = 0$. Neste caso $k_n = k_0 - K$ e também:

$$E_n = \left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)(2k_0K - K^2). \quad (A.79)$$

Pela integração direta de σ_n , que representa a Secção de Choque para um estado excitado específico n , discreto ou contínuo, de um átomo ou molécula, sem considerar o ângulo de espalhamento da partícula incidente, obtêm-se a Secção de Choque total do espalhamento inelástico σ_{tot} . Para o caso não relativístico σ_n é dada pela integração direta de $d\sigma_n$, sobre todos os possíveis valores do momento transferido $\hbar K$.

Desta forma:

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi a_0^2 z^2}{T/R} \int_{(Ka_0)_{min}^2}^{(Ka_0)_{max}^2} \frac{f_n(K)}{E_n/R} \frac{d(Ka_0)^2}{(Ka_0)^2}, \quad (A.80)$$

onde $(Ka_0)_{min}^2$ e $(Ka_0)_{max}^2$, são obtidos das equações A.77 e A.78 respectivamente.

Bethe observou que é conveniente expressar σ_{tot} em termos de uma expansão assintótica da potência inversa de $T = \frac{mv^2}{2}$, devido a forma que $d\sigma_n$ assume para $T \rightarrow \infty$, a expressão a seguir é conhecida como forma assintótica de Bethe [2]:

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi a_0^2 z^2}{T/R} \left[M_{tot}^2 \ln \left(\frac{4c_{tot} T}{R} \right) + \frac{\gamma_{tot}}{T} + O \left(\frac{E_n}{T^2} \right) \right], \quad (A.81)$$

onde M_{tot}^2 é dado pela seguinte expressão:

$$M_{tot}^2 = \sum_j \sum_k \frac{\langle x_j x_k \rangle}{a_0^2}, \quad (A.82)$$

o somatório representa a soma sobre todos os estados excitados, incluindo a integração sobre o contínuo. Então:

$$M_{tot}^2 \ln c_{tot} = \sum_n M_n^2 \ln c_n + \sum_n b_n, \quad (A.83)$$

sendo:

$$b_n = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_n(K)}{E_n/R} d[\ln(Ka_0)^2], \quad \ln c_n = \ln \left[(\tilde{K}a_0)^2 \left(\frac{R}{E_n} \right)^2 \right], \quad (A.84)$$

de acordo com a equação A.83, $\ln c_{tot}$ pode ser calculado a partir de duas informações, que são a distribuição de força do oscilador óptico e a função de onda do estado inicial.

$$\ln(\tilde{K}a_0)^2 = \int_0^{\infty} \frac{f_n(K)}{f_n} [\ln(Ka_0)^2] - \int_{-\infty}^0 \left[1 - \frac{f_n(K)}{f_n} \right] d[\ln(Ka_0)^2], \quad (A.85)$$

sendo que a terceira constante γ_{tot} é dada pela seguinte expressão:

$$\gamma_{tot} = -\frac{3}{2}Z - \frac{Z}{4} + \hbar^{-2} \sum_j \sum_{k(k \neq j)} \langle x_j p_{xj} x_k p_{xk} \rangle \quad \text{para } \mu = m, \quad (A.86)$$

se negligenciarmos as correlações eletrônicas da molécula, têm-se que:

$$\gamma_{tot} = -\frac{7}{4}Z, \quad \text{para } M=m. \quad (A.87)$$

A indistinguibilidade entre os elétrons incidentes e os elétrons atômicos influencia o termo γ_{tot} na equação A.86. Uma aproximação deste efeito de troca pode ser feita pelo uso da fórmula de Mott[2]. Assim:

$$\gamma_{tot} = -\frac{7}{4}Z + \ln\left(\frac{B}{T}\right)Z, \quad (\text{A.88})$$

onde B é a energia de ligação média dos elétrons atômicos. Assume-se que esta energia seja bem menor que T.

Pela substituição da energia cinética do elétron incidente (T por E_0), a equação A.81 fornece a Secção de Choque Inelástica Total σ_{inel}^{BB} , que representada em unidades do quadrado do raio atômico de Bohr assume a seguinte forma:

$$\frac{\sigma_{inel}^{BB}}{a_o^2} = 4\pi \left[M_{inel}^2 \left(\frac{E}{R_o} \right) \ln\left(4c_{inel} \frac{E_o}{R}\right) \right] + \dots \quad (\text{A.89})$$

A.5 - Secção de Choque Total

A Secção de Choque Total é calculada na aproximação de Bethe-Born, fazendo a soma direta da Secção de Choque Total Elástica de Born, equação A.60, com a Secção de Choque Total Inelástica prevista pela teoria Bethe-Born, equação A.89.

$$\sigma_T^{BB} = \frac{\pi R a_o^2}{E_o} \left[A_{el} + B_{el} \frac{R}{E} + C_{el} \left(\frac{R}{E_o} \right)^2 + D_{el} \left(\frac{R}{E_o} \right)^3 \dots \right] + \frac{4\pi R a_o^2}{E_o} \left[M_{tot}^2 \ln\left(4C_{tot} \frac{E_o}{R}\right) + \dots \right]. \quad (\text{A.90})$$

A.6 - Método do Potencial Esférico Complexo Óptico (SCOP)

O método SCOP [3] considera que a interação elétron-molécula é descrita por um potencial óptico complexo. Sendo o potencial que representa o sistema elétron-molécula dado por:

$$V(r, E_i) = V_R(r, E_i) + iV_{abs}(r, E_i), \text{ tal que;} \quad (\text{A.91})$$

$$V_R(r, E_i) = V_{st}(r) + V_{ex}(r, E_i) + V_{pol}(r, E_i). \quad (\text{A.92})$$

Onde os termos da equação A.92 representam os vários potenciais reais para a interação elétron-alvo, sendo estes potenciais estático (V_{st}), de troca (V_{ex}) e de polarização (V_{pol}), que levam em conta aproximadamente a dinâmica do processo de colisão. V_{st} pode ser calculado usando uma densidade de carga deduzida de funções de ondas atômicas [4]; V_{ex} pode ser calculado da fórmula derivada por Riley e Truhlar [5] e V_{pol} é dado por Zhan e cols [6]:

$$V_p(r) = \frac{\alpha}{2(r^2 + r_\infty^2)^2}, \quad (\text{A.93})$$

onde α é a polarizabilidade atômica e r_∞ é escolhido para assegurar que V_p se aproxima, na região próxima ao alvo, do valor proposto por Perdew e Zunger [7]

A parte imaginária (V_{abs}) da equação (A.91) é o potencial de absorção que representa aproximadamente uma combinação de todos os canais inelásticos [8]. Todos estes potenciais dependem da densidade eletrônica do alvo. No caso de moléculas, a parte esférica do potencial óptico complexo é tratada exatamente a partir da análise do método de ondas parciais, que é usado para se obter os parâmetros para Secção de Choque. A parte não esférica é excluída na expansão completa do potencial óptico complexo, considerando que as contribuições não isotrópicas são muito pequenas para a faixa de energia, variando de intermediárias à altas. As Secções de Choque Diferenciais $d\sigma_{el}/d\Omega$ e integrais elásticas σ_{el} , são obtidas pela expansão parcial [3]:

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = \frac{1}{4k^2} \left| \sum_{l=0}^{l_{\max}} (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1)P_l(\cos \theta) \right|^2 \quad (\text{A.94})$$

$$\sigma_{el}(E) = \frac{4\pi}{k} \sum_{l=0}^{l_{\max}} (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad (\text{A.95})$$

A Secção de Choque Total resulta do Teorema Óptico:

$$\sigma_{tot}(E) = \frac{4\pi}{k} \text{Im}(f_{\theta=0}) \quad (\text{A.96})$$

A.7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Mitio Inokuti, MRC McDowell, *J. Phys.* **7**, 17. (1974).

[2] Mitio Inokuti, *Rev. Mod. Phys.* **43**, 297. (1971).

[3] Jain A., *Phys. Rev. A* **34**, 3707. (1986).

[4] E. Clementi and C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **14**, 177. (1974).

[5] M.E. Riley, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **63**, 2182. (1975).

[6] X.Z. Zhang, J. F. Sun, Y.F. Liu, *J. Phys. B* **25**, 1893. (1992).

[7] J. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048. (1981).

[8] G. Staszewske, D. W. Schwenke, D. Thirumalai, and D. G. Truhlar, *Phys. Rev. A*, **28**, 2740. (1983).