

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Daniel Gustavo Mesquita da Silva

**“Secção de Choque Total Absoluta do Espalhamento de
Elétrons por Metanol e Etanol”**

JUIZ DE FORA
2009

Daniel Gustavo Mesquita da Silva

**“Secção de Choque Total Absoluta do Espalhamento de
Elétrons por Metanol e Etanol”**

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

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

JUIZ DE FORA
2009

*“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 Maria Cristina Andreolli Lopes, por todas as horas dedicadas à conclusão deste trabalho, sempre com muito empenho, dedicação e bons conselhos.

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 Ricardo Roth (in memoriam) e Francisco, torneiros da oficina mecânica do DF da UFJF por toda a ajuda, sem o qual este projeto não teria obtido sucesso.

À Minha esposa Sarah, pelo carinho e apoio.

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

Ao Departamento de Física pela infra-estrutura que disponibilizou.

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

RESUMO

Neste trabalho foram obtidas Secções de Choque Totais Absolutas (SCTA) para moléculas de Etanol e Metanol utilizando um aparelho desenvolvido no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular do DF/UFJF, que emprega a técnica de transmissão linear. As medidas foram realizadas para o Metanol e Etanol cobrindo as energias de impacto de 70, 80, 90, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 e 500 eV e também de 60 eV para o Etanol. A resolução de energia em todas as medidas foi de 0,6 eV (FWHM) e a incerteza no cálculo das SCTs foi estimada em 5%. A faixa de pressão na célula de espalhamento foi mantida entre 1 a 4mTorr. Os elétrons que sofreram processos de colisões inelásticas podem ser discriminados daqueles que não sofreram nenhum processo de interação com o alvo por um analisador cilíndrico dispersivo 127°, que tem a finalidade de selecionar os elétrons que serão detectados pelo Coletor de Faraday. Medindo a intensidade do feixe de elétrons atenuados, a SCTA pode ser obtida aplicando a Lei de Lambert Beer. Os dados foram obtidos através de um procedimento estatístico envolvendo uma série de 4 a 7 sessões de medidas, os valores obtidos foram utilizados para encontrar a SCT para uma determinada energia definida. Além das medidas experimentais, nós determinamos SCT utilizando a Regra da Aditividade. Nós também avaliamos nossos dados experimentais usando uma fórmula de dois parâmetros (Curva de Born) para cada gás. Nossos dados experimentais concordam com a maioria dos dados publicados na literatura. Não existem dados reportados na literatura de SCT para a molécula do Etanol (C₂H₅OH).

Palavras-chave: Secção de Choque Total. Lei de Lambert Beer. Regra da Aditividade. Curva de Born.

ABSTRACT

We have measured the absolute Total Cross Section (TCS) for methanol and ethanol molecules using an apparatus manufactured at the Molecular Spectroscopy Laboratory at DF/UFJF, which employ the linear transmission technique. The experimental data were taken at incident electron energies of 70, 80, 90, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 and 500 eV for methanol and ethanol and also of 60 eV for ethanol. The energy resolution in all measurements was 0,6 eV (FWHM) and the overall systematic uncertainty at the TCS were evaluated to be less than 5%. The pressure range in the scattering cell was chosen between 1 and 4mTorr. Those electrons which passed the exit orifice of the chamber were discriminated with a 127° cylindrical energy selector coupled with an entrance set of electrostatic lenses and detected by a Faraday cup. Measuring the attenuation of intensity of the projectile-particle beam transmitted through the target volume, the absolute TCS for a given impact energy was derived from the Beer-Lambert law. The measurements were carried out for a given energy in a series of alt least 4 runs, each one taking at least 7 values and an averaging procedure was applied to derive the final total cross section at a particular energy. Besides the experimental measurements, we have additionally determined TCS using the Additivity Rule. We have also evaluated our experimental data using a fitting procedure with the Born-like formula containing two parameters for each gas. Our experimental data are in good agreement with the majority of previous measurements published in the literature. There are no previous reports of experimental electron scattering Total Cross Section C_2H_5OH in the literature.

Key-words: Total Cross Section. Beer-Lambert law. Additivity Rule. Born-like.

SUMÁRIO

Cap.1 - INTRODUÇÃO	01
Cap.2 - ASPECTOS TEÓRICOS	04
2.1 Definição de Secção de Choque Total	04
2.2 Regra da aditividade	05
2.3 Determinação Semi-empírica das Seções de Choque Totais (Curva de Born)	07
2.4 Aproximação Bethe-Born	08
2.4.1 - Aproximação de Born (Secções de Choque Elástica Total)	08
2.4.2 - Aproximação de Born	16
2.4.3 - Teoria de Bethe	18
2.4.4 - Método do Potencial Esférico Complexo Óptico (SCOP)	25
Cap.3 - ASPECTOS EXPERIMENTAIS	27
3.1 Técnica de Transmissão Linear	27
3.2 Arranjo Experimental	32
3.2.1 Canhão de elétrons	35
3.2.2 Célula gasosa	39
3.2.3 Analisador Cilíndrico 127°	42
3.2.4 Linhas de gás	44
3.2.5 Eficiência do aparelho	45
3.2.6 Análise de erros	47
Cap.4 - SCT ABSOLUTA DO METANOL E ETANOL	49
4.1 SCTs do Metanol	49
4.2 Cálculo da SCT Absoluta para o Metanol utilizando a regra da aditividade.	61
4.3 SCTs do Etanol	64
4.4 Cálculo da SCT Absoluta para o Etanol utilizando a regra da aditividade	76

Cap.5 - CONCLUSÕES	79
5.1-REFERÊNCIAS	81
5.2-RESUMOS EM EVENTOS	85

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura-2.1: Processo de espalhamento entre duas partículas. _____	04
Figura-2.2: Esquema para o espalhamento de um pacote de onda _____	12
Figura-2.3: q_1 gerando um potencial em \vec{r} _____	13
Figura-2.4: Cálculo aproximado da distância $ \vec{r} - \vec{r}' $ e o ponto M, muito distante de O. P é um ponto situado na zona de influência do potencial. A dimensão da zona de influência é da ordem de L. __	15
Figura-2.5: Vetor de onda incidente, vetor de onda espalhada e vetor de onda transferida ____	17
Figura-3.0: Desenho esquemático da atenuação de um feixe de partículas que atravessa um meio dispersivo. _____	27
Figura-3.1: Aparelho de medidas de Secções de Choque Total do espalhamento de Elétrons por alvos gasosos. _____	33
Figura-3.2: Desenho esquemático da aparelhagem utilizada. _____	34
Figura-3.3: Elementos do aparelho de medidas de SCT instalados no interior da câmara 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 coletor de Faraday. _____	35
Figura-3.4: Canhão de elétrons 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. _____	37
Figura-3.5: Projeto do canhão de elétrons operando na região de energia de 60 a 500 eV. _____	38
Figura-3.6: Circuito eletrônico para alimentação dos potenciais do canhão de elétrons. _____	39
Figura-3.7: Célula gasosa utilizada no aparelho de medidas de SCT. _____	40
Figura-3.8: Gráfico que mostra os pontos obtidos e os corrigidos pela fórmula de Knudsen. __	42
Figura-3.9: Analisador de energias de elétrons do aparelho de medidas de SCT. _____	43
Figura-3.10 Diagrama esquemático de funcionamento das linhas de gás. _____	44
Figura-3.11: 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. _____	45
Figura-3.12: Variação do $\ln I_0/I$ em função da pressão do gás Argônio para energias selecionadas entre 100 e 500ev. _____	46
Figura-3.13: Comparação das SCT do Argônio obtidas em nosso trabalho com os dados de Heer e cols.[7], Wagenaar e cols. [8], Kauppila e cols. [9]. A boa concordância entre os resultados evidência que o aparelho está ajustado adequadamente para obtenção das medidas. _____	47

Figura-4.1: Formula estrutural e modelo espacial para o Metanol	49
Figura-4.2: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 500 eV.	52
Figura-4.3: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 450 eV.	52
Figura-4.4: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 400 eV.	53
Figura-4.5: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 350 eV.	53
Figura-4.6: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 300 eV.	54
Figura-4.7: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 250 eV.	54
Figura-4.8: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 200 eV.	55
Figura-4.9: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 150 eV.	55
Figura-4.10: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 100 eV.	56
Figura-4.11: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 90 eV.	56
Figura-4.12: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 80 eV.	57
Figura-4.13: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 70 eV.	57
Figura-4.14: Gráfico da SCT do espalhamento de elétrons por Metanol na região de energia de impacto de 70 a 500 eV	60
Figura-4.15: Reta obtida a partir de dados experimentais das SCTs para o Metanol	61
Figura-4.16: Dados das SCTs teóricos e experimentais, mostrando um grande concordância	62
Figura-4.17: Gráfico que mostra a comparação dos valores de SCT da molécula de Metanol com a molécula de Metano	63
Figura-4.18: Fórmula estrutural e modelo espacial para o Etanol	64
Figura-4.19: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 500 eV.	67
Figura-4.20: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 450 eV.	67
Figura-4.21: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 400 eV.	68
Figura-4.22: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 350 eV.	68
Figura-4.23: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 300 eV.	69
Figura-4.24: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 250 eV.	69
Figura-4.25: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 200 eV.	70
Figura-4.26: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 150 eV.	70
Figura-4.27: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 100 eV.	71
Figura-4.28: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 90 eV.	71
Figura-4.29: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 80 eV.	72
Figura-4.30: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 70 eV.	72
Figura-4.31: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 60 eV.	73

Figura-4.32: Gráfico da SCT do espalhamento de elétrons por Etanol na região de energia de impacto de 100 a 500 eV	75
Figura-4.33: Reta obtida a partir de dados experimentais das SCTs do Etanol	76
Figura-4.34: Dados das SCTs teóricos e experimentais, mostrando um grande concordância.	77
Figura-4.35: Gráfico que mostra a comparação dos valores de SCT da molécula de Etanol com a molécula de Etano.	78
Tabela 1: Propriedades físico-químicas e ambientais do Metanol.	50
Tabela 2: SCT Absoluta experimental do Metanol obtida neste trabalho, comparada com os dados de Szmytkowski [10] e Vnodkumar [11], em unidades de (10^{-20}m^2).	59
Tabela 3: Propriedades físico-químicas e ambientais do Etanol.	65
Tabela 4: SCT Absoluta experimental do Etanol obtida neste trabalho, em unidades de (10^{-20}m^2), com o cálculo do erro.	76

Capítulo 1

Introdução

Valores de Seções de Choque Totais (SCT) absolutas [1,2] que incluem todos os canais elásticos e inelásticos energeticamente possíveis (processos de excitação rotacionais, vibracionais, excitações eletrônicas, ionização, dissociação) do sistema molécula-elétron, é alvo de estudos em diversas áreas, principalmente em física aplicada, como na astrofísica [3], física de lasers, física de plasmas [4-6], física da atmosfera e em todos outros ramos governados por processos colisionais [7-12]. Valores de SCT são também utilizados para verificar a validade de teorias de espalhamento, além de se tratar de uma importante ferramenta para se entender as características fundamentais de átomos e moléculas. As correlações entre elétrons espalhados e as propriedades físico-químicas das moléculas alvo têm sido objeto de estudo desde as primeiras medidas de SCT. Estas correlações indicam o papel das propriedades do alvo no processo de espalhamento, e por sua vez, fórmulas semi-empíricas descrevendo estas correlações, ajudam a estimar as SCT de alvos que são difíceis de se obter experimentalmente ou através de cálculos teóricos.

A motivação central deste trabalho foi à obtenção de dados experimentais de SCT do espalhamento de elétrons por álcoois, que possam permitir um maior conhecimento de suas estruturas eletrônicas, bem como, uma compreensão da dinâmica de interação destes compostos com elétrons. Em particular, estamos interessados em produzir dados que possam contribuir para o modelamento do processo de ignição de motores veiculares a combustão interna, movidos a álcool [13,14].

Os álcoois mais conhecidos e utilizados como combustíveis alternativos até o presente são o Metanol e o Etanol (ou AEHC, álcool etílico hidratado carburante), objetos de estudo de nosso trabalho.

O emprego de Metanol e Etanol vem encontrando um mercado crescente como consequência de políticas econômicas ou de esforços em prol da redução da poluição atmosférica, uma vez que o uso indiscriminado de combustíveis derivados do petróleo causam sérias consequências ao meio ambiente, principalmente devido às emissões veiculares. Como o petróleo é

um recurso que estará esgotado em um futuro próximo, é necessário o estudo de combustíveis alternativos que o substituam. No Brasil, a tradição em cultura de cana de açúcar, aliada a uma conjuntura econômica surgida com o aumento do preço do petróleo no início dos anos 70, levaram o país a desenvolver tecnologias para utilizar Etanol hidratado puro e Etanol anidro em mistura com gasolina, como combustíveis para a sua frota veicular leve. O Brasil é atualmente o maior produtor mundial de Etanol de cana-de-açúcar, com 27 bilhões de litros gerados na safra 2007/2008. Essa tecnologia atrai o interesse de 50 países, como por exemplo, os Estados Unidos, proprietário de 40% da frota de veículos do planeta, sendo que apenas 2,5% são movidos a álcool. Segundo o Departamento de Energia dos Estados Unidos, até 2030 essa participação subirá para 30%, o que representa um consumo impressionante de 230 bilhões de litros e, portanto, um considerável montante de recursos a serem investidos para se cumprir esta meta.

A cana-de-açúcar responde por 16% da matriz energética brasileira, uma das mais limpas e renováveis do mundo (petróleo e derivados são 37%). Da planta aproveita-se o caldo, o bagaço e a palha para produção de açúcar, Etanol, adubo e eletricidade, com vantagem de reduzir impactos ambientais e gerar créditos de carbono, pelo qual as empresas vendem para países desenvolvidos. Cada tonelada evitada de dióxido de carbono (CO_2) é cotada em torno de 18 euros, valores que não podem ser desprezados. Apesar do interesse crescente da aplicação destes combustíveis alternativos, o que tem estimulado recentemente diversos autores ao redor do mundo a estudarem estas moléculas, ainda permanecem escassos ou mesmo inexistentes na literatura, informações sobre as SCTs de alguns álcoois como o Metanol e Etanol.

Medidas de SCT do Metanol foram obtidas por Schmieder [16], por Sueoka *cols* [17], e mais recentemente por Szymtkowski e Krzysztofowicz [18]. O espectro de transmissão do Metanol foi estudado por Mathur e Hasted [15]. Medidas de ressonâncias dissociativas por Elétron *Attachment* foram estudadas por Von Trepka e Neuert [19], por Kühn e *cols* [20], por Curtis e Walker [21], por Prabhudesai e *cols* [22], por Skalický e Allan [23], e em fase condensada por Parenteau e *cols* [24]. Wen e *cols* [26], mediram as SC de excitações vibracionais do Metanol em fase condensada. Duric e *cols* [28] e Srivastava e *cols* [29] publicaram SC de ionização do Metanol. Mais recentemente Rejoub e *cols* [30] obtiveram as SC Totais e Parciais para os álcoois mais simples. Vinodkumar e *cols* [31] reportaram vários dados de SCT (Elástica Total, Ionização Total, SCT e gran Total) para o impacto de elétrons com o Metanol na região de energia do limiar de excitação até 2000 eV.

Já o Etanol foi muito menos investigado que o Metanol. Não existe nenhum dado de SCT na literatura do espalhamento de elétrons por Etanol, embora existam alguns estudos publicados em 2008 reportando a SCT do espalhamento de pósitron por Etanol e também para o Metanol [33]. Espectro do *attachment* dissociativo foi obtido por Prabhudesai *e cols* [22], Ibănescu *e cols* [25], e Orzol *e cols* [27], revelando uma variedade de picos ressonantes. Ibănescu *e cols* [25] também obtiveram as SC de excitação vibracional e o espectro de fotoelétron do Etanol. Mais recentemente Khakoo *e cols* [32] publicaram um estudo detalhado do Metanol e Etanol reportando dados experimentais e teóricos das SC Diferenciais Elásticas e Integrais cobrindo a região de energia de 1 a 100 eV.

Valores de SCTs são necessários para se otimizar os parâmetros de preparação da mistura ar combustível e dos sistemas de ignição durante a partida de um motor que funciona a partir de álcoois. Em face disso, pode-se deduzir que é de extrema importância a disponibilidade de metodologias analíticas capazes de determinar de maneira sensível, precisa e exata, como estes compostos interagem com um feixe de elétrons de altas e baixas energias.

O objetivo central deste trabalho consistiu na determinação experimental das SCTs do espalhamento de elétrons por Metanol e Etanol na região de energias intermediárias, utilizando a técnica de transmissão linear [1,2]. Além disso, foram também obtidos dados teóricos das SCTs através da Regra da Aditividade [34,35] e da Fórmula dos Dois Parâmetros (Curva de Born) [36,37].

Apresentamos o trabalho em 5 capítulos. No capítulo 1 apresentamos o trabalho, sua motivação e uma revisão bibliográfica dos estudos realizados até o presente para o Metanol e Etanol. No capítulo 2 apresentamos as bases teóricas e alguns métodos utilizados para as determinações teóricas da SCT, quais sejam: Regra da Aditividade, Fórmula dos Dois Parâmetros, e a aproximação de Born e Bethe-Born e o Método SCOP (Potencial Esférico Óptico Complexo). No capítulo 3 é discutida a metodologia para obtenção das medidas experimentais de SCT e apresentado uma descrição do aparelho utilizado em nossas medidas. No capítulo 4 são apresentados e analisados os dados de SCTs do Metanol e Etanol obtidos neste trabalho. Finalmente o capítulo 5 é dedicado às conclusões do trabalho.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

Neste capítulo, serão abordados alguns aspectos teóricos importantes na interpretação da física de colisões de elétrons com átomos e moléculas, como a definição da Secção de Choque Total (SCT) e também, os modelos teóricos utilizados para a obtenção dos dados em nosso trabalho.

2.1 - Definição da Secção de Choque Total

Considerando um feixe de partículas incidente 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.

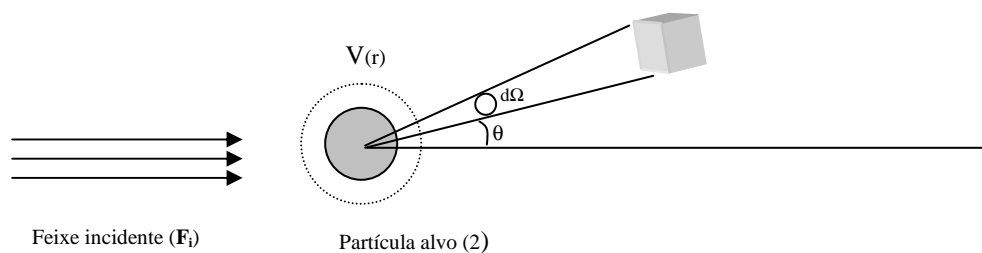


Fig. 2.1: Processo de espalhamento entre duas partículas. \mathbf{F}_i é o número de partículas, por unidade de tempo, por unidade de área, que atravessa uma superfície perpendicular ao eixo horizontal; θ é o ângulo de espalhamento; $d\Omega$ é o ângulo sólido; $V(r)$ é o potencial efetivo de interação 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 \mathbf{F}_i e $d\Omega$. O coeficiente de proporcionalidade é definido como $\sigma(\theta, \phi)$, que é a Secção de Choque Diferencial:

$$dN = \mathbf{F}_i \sigma(\theta, \phi) d\Omega \quad . \quad (2.1)$$

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

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

A SCT pela visão clássica, representa a área efetiva bloqueada da partícula alvo. Já pela visão da mecânica quântica, a SCT representa a probabilidade de ocorrência de todos os processos possíveis inelásticos e elásticos, seja qual for o ângulo de espalhamento.

Existem essencialmente três aproximações para determinar a SCT, a saber: a Aproximação Bethe-Born, o potencial Óptico Complexo Esférico (Método SCOP) e a Regra da Aditividade. Podemos também chegar à curva da SCT elástica, que para baixas energias converge para a SCT, através de uma fórmula empírica de Dois Parâmetros, também conhecida como curva de Born. A seguir são apresentados estes modelos.

2.2 - Regra da Aditividade

Esta regra é baseada na suposição que interações não isotrópicas entre elétrons e 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 da seguinte maneira:

$$\sigma_{\text{tot}}(E) = \sum_{j=1}^N \sigma_T^j(E), \quad (2.3)$$

onde $\sigma_T^j(E)$ é a SCT para o j -ésimo átomo da molécula.

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 completamente a baixas energias, uma vez que ela negligencia as interações entre os átomos constituintes da molécula.

Garcia e Manero [34] mostraram uma fórmula analítica semi-empírica para o cálculo da SCT do espalhamento de elétrons por moléculas com 10 até 22 elétrons, na região de energia de 0,5 até 5keV, em função do número de elétrons do alvo e da polarizabilidade estática. O método é baseado nos resultados de Joshipura e Vinodkumar [35], que deduziram a dependência da SCT com a energia, utilizando a fórmula abaixo:

$$\frac{\sigma_T}{a_0^2} = A \left[\frac{E_0}{keV} \right]^B, \quad (2.4)$$

onde:

E_0 é a energia do elétron em eV.

A e B são parâmetros que variam com as propriedades moleculares do gás em estudo.

a_0 é o raio atômico de Born que vale: $(0,52918 \times 10^{-10} \text{ m})$.

Garcia e Manero [34] mostraram que A apresenta uma dependência linear com o número de elétrons, variando de 10 a 22, e com uma polarizabilidade estática α , que apresenta unidades de a_0^3 da molécula alvo. Desta forma:

$$A = (0.40Z + 0.1 \frac{\alpha}{a_0^3} + 0.7), \quad (2.5)$$

B é aparentemente constante, para moléculas pertencentes a família (CH_4 , NH_3 , N_2 , CO , CO_2). Sendo assim a equação proposta por Joshipura e Vinodkumar [35] assume a seguinte forma:

$$\frac{\sigma_T}{a_0^2} = (0.40Z + 0.1 \frac{\alpha}{a_0^3} + 0.7) \left[\frac{E_0}{KeV} \right]^{-0.78}. \quad (2.6)$$

Embora os alvos estudados neste trabalho não fazem parte da família estudada por Garcia e Manero [34], aplicamos o mesmo método a fim de verificar a extensão do modelo em função de um número maior de elétrons do alvo.

2.3 - Determinação Semi-empírica das Secções de Choque Totais: A Fórmula de Dois Parâmetros (Curva de Born).

Para energias entre 20 e 3500 eV a SCT pode ser aproximada razoavelmente por uma fórmula empírica de dois parâmetros [36,37]:

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0 B}{B + \sigma_0 E}, \quad (2.7)$$

onde σ_0 e B são os parâmetros obtidos a partir de dados experimentais.

Para encontrar os parâmetros σ_0 e B , são utilizados dados de SCT obtidos experimentalmente a partir do gráfico do inverso da SCT em função da energia, que fornece uma reta:

$$\frac{1}{\sigma(E)} = \frac{1}{\sigma_0} + \frac{E}{B}. \quad (2.8)$$

Esta fórmula foi encontrada experimentalmente pelo método dos mínimos quadrados. Entretanto, nota-se que equação (2.7) possui a mesma dependência da energia que aquela obtida na aproximação de Born para a SCT Elástica [38].

$$\sigma_{el} = \frac{4\pi U_o^2 a^4}{1 + 4ak^2}, \quad (2.9)$$

onde $k^2 = 2mE/\hbar^2$ é o quadrado do número de onda do elétron incidente e a é a faixa de alcance do potencial.

2.4 - Aproximação Bethe-Born

A Teoria de Bethe-Born permite determinar as SCTs devido as interações de elétrons rápidos com átomos ou moléculas. Embora este formalismo não seja aplicado para o cálculo da SCT neste trabalho, ele é aqui apresentado com o objetivo de fundamentar teoricamente as medidas realizadas.

A aproximação de Bethe-Born mostra que pode-se calcular a Secção de Choque Total fazendo a adição direta da Secção de Choque Total Elástica, encontrada na primeira aproximação de Born e da Secção de Choque Total Inelástica encontrada pela teoria de Bethe Born. Será feito a seguir uma descrição destas duas teorias.

2.4.1 - Aproximação de Born. Secções de Choque Elástica Total

A Aproximação de Born é um método utilizado no estudo do espalhamento elástico de colisões de partículas rápidas com átomos ou moléculas. No processo de colisão é considerado que a estrutura interna das partículas incidentes e alvo permanecem inalteradas, sendo assim, o choque é elástico. É assumido 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 .

Supõe-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.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_I} + \frac{1}{m_A}. \quad (2.10)$$

O espalhamento de elétrons por átomos ou moléculas é um processo que depende do tempo, em que a partícula incidente se comporta como um pacote de onda em 3 dimensões. Depois da interação com o alvo observa-se 2 pacotes de onda. Um que se propaga sem sofrer deflexão, que descreve a parte não espalhada do feixe incidente, e o outro (que sofre deflexão) descrevendo a parte não espalhada e que está associado a $\sigma(\theta, \phi)$ que representa a Secção de Choque Diferencial, que é o número de partículas espalhadas por unidade de tempo dentro de um ângulo sólido $d\Omega$, por unidade de fluxo de partículas F_i .

Sendo o fluxo de partículas incidentes constante no tempo, pode ser feito um tratamento de forma simples, onde as funções de onda que descrevem as partículas no processo de espalhamento são estacionárias, e podem ser obtidas da equação de Schroedinger independente do tempo. A solução independente do tempo é obtida pela superposição dos estados estacionários encontrados.

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

$$\Psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar}, \quad (2.11)$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}) \quad . \quad (2.12)$$

Sendo que para onda espalhada e incidente, $E > 0$, o que implica em um espectro contínuo, onde:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}, \quad (2.13)$$

que representa a energia cinética do feixe incidente antes de chegar à zona de influência do potencial. Substituindo 2.13 em 2.12:

$$\left[\Delta + k^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = 0 \quad . \quad (2.14)$$

Chamando: $U(\vec{r}) = -\frac{2\mu}{\hbar^2}V(\vec{r})$. (2.15)

A equação 2.14 então assume a forma:

$$[\Delta + k^2 - U(\vec{r})]\varphi(\vec{r}) = 0. \quad (2.16)$$

Para a obtenção da solução do problema de espalhamento com as condições de contorno que o caracterize, utiliza-se a idéia que a única onda incidente sobre o alvo é a onda plana associada ao feixe incidente:

$$\varphi_{inc} = e^{ikz}, \quad (2.17)$$

sendo a direção de incidência em relação ao eixo horizontal. É assumido que a amplitude na equação acima é igual a 1 para simplificar, visto que ela não é normalizável e deve ser interpretada no sentido de densidade de feixe.

Esta condição de contorno permite dizer que no comportamento assintótico, para $r \rightarrow \infty$, a única onda incidente deve ser a representada pela equação acima, e quaisquer outras devem ser emergentes, que representam o espalhamento. Como foi suposto que $V(r)$ cai suficientemente rápido com $r \rightarrow \infty$, a equação acima se aproxima da equação de ondas livres $(\Delta + k^2)\varphi = 0$ quando $r \rightarrow \infty$, sendo as soluções para longas distâncias se comportando como ondas esféricas emergentes $f_k \frac{e^{ikr}}{r}$. Logo a solução assintótica procurada deve apresentar a seguinte forma:

$$\varphi_{\kappa}(\vec{r}) \cong e^{ikz} + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (2.18)$$

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 :

$$\vec{J}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{2i\mu} (\varphi * \nabla \varphi - \varphi \nabla \varphi^*), \quad (2.19)$$

sendo J incidente e espalhado:

$$\varphi_{inc} = e^{ikz} \rightarrow \vec{J}_{inc} = \frac{\hbar k}{\mu} \hat{z}, \quad (2.20)$$

$$\varphi_{esp}(r, \theta, \phi) = f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \rightarrow \vec{J}_{esp} = \frac{\hbar k}{\mu} \left| \varphi_{esp} \right|^2 \hat{r} = \frac{\hbar k}{\mu} \frac{|f_k(\theta, \phi)|^2}{r^2} \hat{r}, \quad (2.21)$$

onde os termos que vão com r^2 são desprezíveis em $r \rightarrow \infty$.

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

$$dN = (\vec{J}_{esp} \cdot \hat{r}) r^2 d\Omega = \frac{\hbar k}{\mu} |f_k(\theta, \phi)|^2 d\Omega. \quad (2.22)$$

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

$$F_i = \left| \vec{J}_{inc} \right| = \frac{\hbar k}{\mu}. \quad (2.23)$$

Substituindo a equação 2.23 na equação 2.22 encontra-se que :

$$dN = F_i |f_k(\theta, \phi)|^2 d\Omega, \quad (2.24)$$

e comparando com a equação 2.1, observa-se que:

$$\sigma(\theta, \phi) = |f_k(\theta, \phi)|^2, \quad (2.25)$$

onde é observado que a Secção de Choque Diferencial 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 a

$\varphi = \varphi_{inc} + \varphi_{esp}$. Em termos da descrição dependente do tempo, em pacotes de ondas, estes termos de interferência se localizariam na região onde se superpõe o pacote incidente e o pacote de ondas esféricas espalhados, ou seja, na vizinhança da direção $\theta = 0$, sendo assim o detector deve ser colocado numa direção em que seja $\theta \neq 0$ para que ele esteja fora do alcance do feixe incidente, sendo o resultado para $\theta = 0$ obtido por extrapolação.

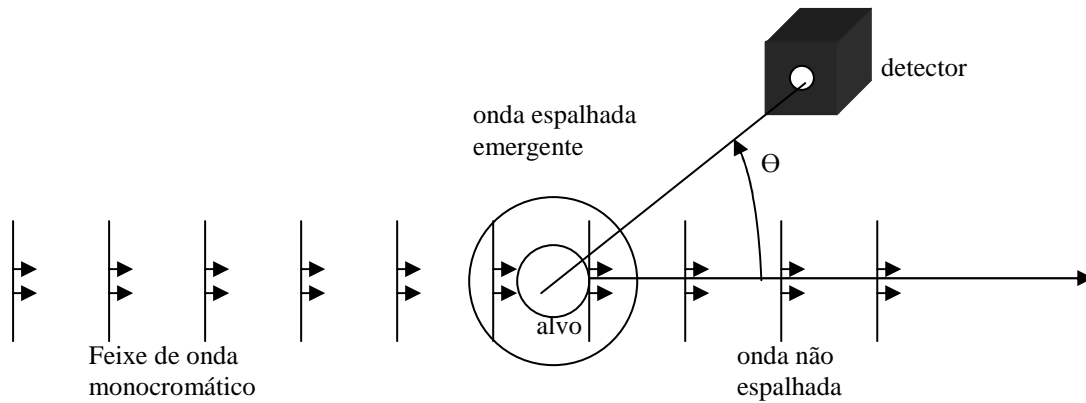


Fig2.2: Esquema para o espalhamento de um pacote de onda.

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

$$\sigma = \int |\sigma(\theta, \phi)|^2 d\Omega. \quad (2.26)$$

A solução da equação diferencial parcial 2.14, cujo comportamento assintótico, para $r \rightarrow \infty$, é encontrado pela equação 2.18, pode ser convenientemente reformulada através da equação integral, com a condição de contorno incorporada. Pode-se escrever equação 2.16 como uma equação não homogênea monocromática:

$$[\Delta + k^2]\varphi(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}), \quad (2.27)$$

onde se tem,

$$\rho(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} U(\vec{r})\varphi(\vec{r}). \quad (2.28)$$

Fazendo $k=0$, a equação 2.27 se reduz a equação de Poisson:

$$\Delta\varphi(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}), \quad (2.29)$$

onde $\varphi(\vec{r})$ é o potencial e $\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga. A solução dessas equações pode ser obtida 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:

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.30)$$

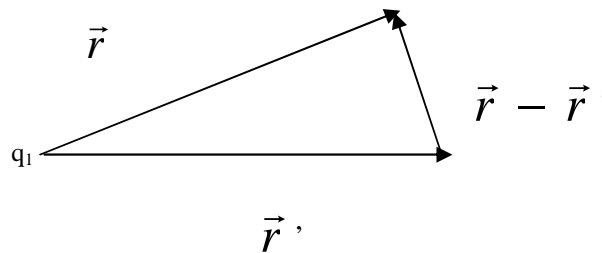


Fig2.3: Carga q_1 gerando um potencial em \vec{r}' .

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

$$\Delta G_0(\vec{r}, \vec{r}') = -4\pi\delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.31)$$

Supondo então uma função de Green $G_k(\vec{r}, \vec{r}')$ para a equação 2.27:

$$[\Delta + k^2]G_k(\vec{r}, \vec{r}') = -4\pi\delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.32)$$

Neste caso, da mesma forma que a solução geral da equação 2.29, o potencial Coulombiano é gerado pela distribuição de cargas $\rho(\vec{r})$ acrescentado a solução geral da equação homogênea, ou seja:

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_0(\vec{r}) + \int G_k(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}') d^3\vec{r}', \quad (2.33)$$

em que $\varphi_0(\vec{r})$ é a solução geral da equação homogênea,

$$[\Delta + k^2]\varphi_0(\vec{r}) = 0. \quad (2.34)$$

No problema de espalhamento $\varphi_0(\vec{r}) = e^{ikz} = \varphi_{inc}(\vec{r})$, é a solução da equação homogênea.

Então o segundo termo da equação 2.33 representa então a onda espalhada:

$$\varphi_{esp}(\vec{r}) = \int G_k(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}') d^3\vec{r}', \quad (2.35)$$

mas como da equação 2.18, $\varphi_{esp}(\vec{r}) \cong f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$, a função de Green da equação 2.33 deve ser:

$$G_k^+ = \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}, \quad (2.36)$$

em que seu comportamento assintótico é $\frac{e^{ikr}}{r}$. A função $G_k^- = \frac{e^{-ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$ também satisfaz a equação

2.32, mas ela se comporta como $\frac{e^{-ikr}}{r}$ para $r \rightarrow \infty$, ou seja, uma onda esférica convergindo para o centro espalhador, sendo assim descartada. A equação 2.33 é a função de Green de ondas divergentes, correspondendo a este problema. Fazendo a substituição das equações $\varphi_0(\vec{r}) = e^{ikz}$, 2.28 e 2.36, na equação 2.33, observa-se:

$$\varphi(\vec{r}) = e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \int U(\vec{r}') \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi(\vec{r}') d^3\vec{r}'. \quad (2.37)$$

Para $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ na direção de \hat{u} localizado no ponto E, a figura abaixo, mostra que para:

$$|\vec{r}| \gg L, |\vec{r}'| \leq L, |\vec{r}-\vec{r}'| \cong |\vec{r}| - \hat{u} \cdot \vec{r}'. \quad (2.38)$$

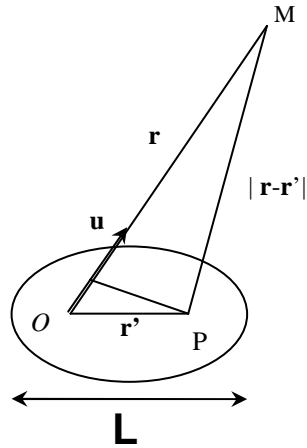


Fig. 2.4: Cálculo aproximado da distância $|\vec{r} - \vec{r}'|$. O ponto M está muito distante de P. P é um ponto situado na zona de influência do potencial. A dimensão da zona de influência é da ordem de L.

Então a equação 2.37, toma a seguinte forma:

$$\varphi(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-ik\hat{u} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \varphi(\vec{r}') d^3\vec{r}'. \quad (2.39)$$

Fazendo a comparação entre a equação 2.39 com a equação 2.18, obtém-se:

$$f_k(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} e^{ikz} \int e^{-ik\hat{u} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \varphi(\vec{r}') d^3\vec{r}', \quad (2.40)$$

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

2.4.2 - Aproximação de Born

A equação (2.37) pode ser escrita como:

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_o(\vec{r}) + \int K(\vec{r}, \vec{r}') \varphi(\vec{r}') d^3\vec{r}' , \quad (2.42)$$

onde,

$$\varphi_o(\vec{r}) = \varphi_{inc}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} . \quad (2.43)$$

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

$$K(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} U(\vec{r}') \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} , \quad (2.44)$$

pode-se escrever a equação 2.42 de uma maneira mais formal:

$$\varphi = \varphi_o + \Pi\varphi , \quad (2.45)$$

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

Fazendo a suposição que a interação da partícula incidente com o alvo espalhador é muito fraca de modo que U e K sejam desprezíveis, pode-se esperar que a função de onda total seja pouco diferente da função de onda incidente:

$$\varphi^{(0)} = \varphi_o , \quad (2.46)$$

o que implica:

$$\varphi = \varphi_o + \Pi\varphi_o , \quad (2.47)$$

ou seja,

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_o(\vec{r}) + \int K(\vec{r}, \vec{r}') \varphi_o(\vec{r}') d^3\vec{r}' , \quad (2.48)$$

Segue então que a amplitude de espalhamento é dada na aproximação de Born por:

$$f_k(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} d^3\vec{r}' = \frac{1}{4\pi} \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') d^3\vec{r}' , \quad (2.49)$$

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

$$\vec{K} = \vec{k}_e - \vec{k}_i . \quad (2.50)$$

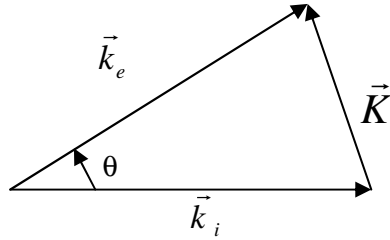


Fig.2.5: Vetor de onda incidente \vec{k}_i , vetor de onda espalhada \vec{k}_e e vetor de onda \vec{K} transferida.

Substituindo a equação 2.15 na expressão 2.49 tem-se:

$$f_{\kappa}(\theta, \phi) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} V(\vec{r}') d^3\vec{r}' . \quad (2.51)$$

Assumindo a Secção de Choque Diferencial elástica na aproximação de Born a seguinte forma:

$$\sigma_{elast}(\theta, \phi) = \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} V(\vec{r}') d^3\vec{r}' \right|^2 . \quad (2.52)$$

2.4.3 - 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 devem ser rápidas ou lentas em relação a velocidade média orbital 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, pode-se obter formulações elementares sistemáticas, na compreensão de 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 expressão da Secção de Choque para um processo em que uma partícula rápida transfere uma certa quantidade de energia e momento consiste de dois fatores distintos: um que só trata da partícula incidente e o outro que trata do alvo. O segundo fator consiste na Força do Oscilador Generalizada de um átomo ou molécula. Em colisões lentas o sistema observado é uma combinação da partícula incidente mais a alvo, sendo assim a individualidade mecânica de cada um 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 se tornar mais fácil a obtenção da Secção de Choque Diferencial Inelástica, é feito uma análise em termos de um elétron rápido que compõe 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, e é defletida dentro de um ângulo sólido $d\Omega$. Depois da colisão considera-se que o alvo sofreu uma transição para o estado n , que pode ser discreto ou contínuo e cuja energia de excitação E_n é medida a partir do estado fundamental. Tem-se então que a energia cinética do elétron é reduzida de E_n . Se o elétron é rápido, mas não relativístico, a Secção de Choque Diferencial Inelástica σ_n , pode ser escrita na primeira aproximação de Born como:

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{k_n}{k_o} \left| \int \Psi_n^* V \Psi_o \right|^2 d\tau, \quad (2.53)$$

onde μ é a massa reduzida do elétron rápido e do alvo, Ψ_o e Ψ_n são as funções de onda que descrevem os estados inicial e final do alvo e do elétron incidente e que podem ser escritas como o produto dos estados atômicos inicial e final, $|o\rangle$ e $|n\rangle$, com o termo da onda plana $e^{i\vec{k}_{o,n}\cdot\vec{r}}$ respectivamente, onde r descreve a posição do elétron rápido em relação ao centro de massa do alvo; $\hbar\vec{k}_o$ é o momento da partícula antes do choque, $\hbar\vec{k}_n$ o momento da partícula após a colisão; $\hbar\vec{K} = (\hbar\vec{k}_o - \hbar\vec{k}_n)$ é o momento transferido para o alvo.

Fazendo a suposição que a interação entre o elétron rápido e o alvo atômico com Z elétrons j , nas coordenadas \vec{r}_j , seja Coulombiana, tem-se que V será escrito como:

$$V = \sum_{j=1}^Z \frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} - \frac{Ze^2}{r}, \quad (2.54)$$

o primeiro termo está associado com a repulsão eletrostática entre o elétron rápido e o elétron atômico e o segundo termo a atração eletrostática entre o elétron rápido e o núcleo de carga Ze . A integral em r na equação 2.53, pode ser resolvida no plano complexo chegando a aproximação de Bethe [39]:

$$\int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \frac{4\pi}{K^2} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_j}. \quad (2.55)$$

Então a equação 2.53 fica:

$$d\sigma_n = 4 \left(\frac{Me^2}{\hbar^2} \right)^2 \left(\frac{k_n}{k_o} \right) \frac{1}{K^4} \left| \sum_{j=1}^Z \langle n | e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_j} | o \rangle \right|^2 d\Omega, \quad (2.56)$$

sabendo que:

$$\epsilon_n(\vec{K}) = \sum_{j=1}^Z \langle n | e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} | 0 \rangle, \quad (2.57)$$

que representa o elemento de matriz atômica. Levando em conta a ortogonalidade entre os estados n e 0 , tem-se que a interação nuclear $(\frac{Ze^2}{r})$ não contribui para a Secção de Choque. Além disso, considerando que o estado 0 é espacialmente simétrico, pelo fato de que os átomos estão orientados aleatoriamente no espaço, $d\sigma_n$ pode ser considerado independente de φ . Logo, $\epsilon_n(\vec{K})$ é função de uma variável escalar K , que é utilizada para classificações das colisões inelásticas, $\epsilon_n(K)$. Se K é independente de φ , implica que integra-se em φ quando $d\sigma_n$ é expresso em termos de dK . Então,

$$d\sigma_n = \frac{4\pi}{k_o^2 K^4} \left(\frac{\mu e^2}{\hbar^2} \right)^2 |\epsilon_n(K)|^2 d(K^2), \quad (2.58)$$

considerando $Q = (\hbar^2 K^2 / 2m)$, associado a energia absorvida pelo alvo, a Secção de Choque Inelástica Total também pode ser escrita como:

$$d\sigma_n = \frac{2\pi e^4}{mv^2 Q} |\epsilon_n(K)|^2 d(\ln Q). \quad (2.59)$$

que é válida para as colisões consideradas não relativísticas com o alvo e onde v é a velocidade do projétil incidente, uma grandeza que é fundamental para o cálculo da Secção de Choque. $|\epsilon_n(K)|^2$ fornece a probabilidade condicional do alvo realizar uma transição para um estado excitado n , após o recebimento de um momento transferido $\hbar K$. Já o fator $\epsilon_n(K)$ mostra a dinâmica do alvo, que é conhecido como o fator da forma do espalhamento inelástico.

Foi introduzida por Bethe na física atômica uma grandeza denominada Força do Oscilador Generalizada, definida da seguinte maneira:

$$f_n(K) = \left(\frac{E_n}{Q} \right) |\epsilon_n(K)|^2, \quad (2.60)$$

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

$$f_n(K) = \left(\frac{E_n}{R} \right) \frac{1}{(Ka_0)^2} |\epsilon_n(K)|^2, \quad (2.61)$$

$f_n(K)$ é uma generalização direta da Força do Oscilador Óptico, f_n definida do seguinte modo:

$$f_n = \left(\frac{E_n}{R} \right) M_n^2, \quad (2.62)$$

onde $M_n^2 = \frac{\left| \langle n | \sum_{j=1}^Z x_j | o \rangle \right|^2}{K^2 a_0^2}$ é o quadrado do elemento da matriz de dipolo, e x_j é uma componente da coordenada r_j do elétron j do alvo. Enquanto o comprimento de onda da radiação é suficientemente grande comparado ao tamanho atômico, a aproximação de dipolo é válida e f_n é proporcional a Secção de Choque para a absorção de um fóton com energia E_n pelo átomo e a totalidade de f_n para todas as transições possíveis engloba muitas das propriedades ópticas como a da dispersão.

No limite quando a troca de momento K fica muito pequena, a Força do Oscilador Generalizada converge para a Força Oscilador Óptico. Expandindo a exponencial da equação 2.57 em série de potência e considerando a ortogonalidade dos estados 0 e n a equação 2.61 leva a:

$$\lim_{K \rightarrow 0} f_n(K) = f_n. \quad (2.63)$$

Esta relação conecta a colisão de partículas carregadas rápidas com a fotoabsorção, e o elétron rápido é usualmente chamado de pseudofóton.

A definição da FOG leva a regra da soma que associa a média da transferência de energia para um átomo sobre todos os modos de excitação internos possíveis para um dado Q , à transferência de energia para Z elétrons livres:

$$\sum_n \frac{E_n |\epsilon_n(K)|^2}{Q} = \sum_n f_n(K) = Z, \quad (2.64)$$

onde o somatório é feito sobre todos os estados excitados n , discretos e contínuos.

A energia cinética do elétron incidente é dada por $T = \frac{mv^2}{2}$. Entretanto, medimos a energia do elétron incidente no referencial de laboratório, que é proporcional a fração $\frac{m}{M_I}$. Assim $\frac{T}{R} = v^2$ em unidade de velocidade de Bohr ($\frac{e^2}{\hbar}$), e portanto, considerando a equação 2.59 torna-se:

$$d\sigma_n = \frac{4\pi a_0^2}{T/R} \frac{f_n(K)}{E_n/R} d[\ln(Ka_0)^2] . \quad (2.65)$$

Da cinemática de colisão, a relação da conservação de energia fornece:

$$(\hbar k_n)^2 = (\hbar k_o)^2 - 2\mu E_n , \quad (2.66)$$

e pela lei dos cossenos temos que:

$$K^2 = k_o^2 + k_n^2 - 2k_o k_n \cos \theta , \quad (2.67)$$

o que fornece:

$$(Ka_0)^2 = 2 \left(\frac{T}{R} \right) \left(\frac{\mu}{m} \right) \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{m}{\mu} \right) \left(\frac{E_n}{T} \right) - \left[1 - \left(\frac{m}{\mu} \right) \left(\frac{E_n}{T} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \cos \theta \right\} . \quad (2.68)$$

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

$$(Ka_0)_{min}^2 = \left(\frac{I}{4} \right) \left(\frac{E_n^2}{RT} \right) \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{m}{\mu} \right) \left(\frac{E_n}{R} \right) + O \left(\left(\frac{m E_n}{\mu T} \right)^2 \right) \right\} . \quad (2.69)$$

O limite superior é aplicado na prática quando se trata de colisões totalmente inelásticas para uma dada velocidade incidente do elétron.

Supondo que todas as colisões inelásticas com dados valores de K e k_0 , são para o menor k_n possível, e portanto, maior valor de E_n , para $\theta = 0$, tem-se que $k_n = k_0 - K$. Neste caso a equação 2.68 fornece:

$$E_n = \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) (2k_0 K - K^2). \quad (2.70)$$

A Secção de Choque Total do espalhamento inelástico σ_{tot} é definida como a soma de σ_n sobre todos os estados excitados cinematicamente acessíveis do alvo, incluindo os estados discretos, bem como os contínuos, sem considerar o ângulo de espalhamento da partícula incidente. Para o caso não relativístico, σ_n é dada pela integração direta, de acordo com a relação 2.65.

Então:

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi a_0^2 z^2}{T/R} \int_{(Ka_0)_{min}^2}^{(Ka_0)_{max}^2} \frac{f_n(K) d(Ka_0)^2}{E_n/R (Ka_0)^2}. \quad (2.71)$$

Beth mostrou que é conveniente expressar σ_{tot} em termos de uma expansão assintótica da potência inversa de T , dado a forma que $d\sigma_n$ assume para T suficientemente grande, a expressão abaixo é conhecida como forma assintótica de Beth:

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi a_0^2 z^2}{T/R} \left[M_{tot}^2 \ln \left(\frac{4c_{tot} T}{R} \right) + \frac{\gamma_{tot}}{T} + O \left(\frac{E_n}{T^2} \right) \right], \quad (2.72)$$

onde M_{tot}^2 é uma constante igual ao quadrado do elemento de matriz dipolo total,

$$M_{tot}^2 = \sum_n M_n^2 = \sum_j \sum_k \frac{\langle x_j, x_k \rangle}{a_0^2}, \quad (2.73)$$

onde \sum_n mostra a soma sobre todos os estados excitados incluindo a integração sobre o contínuo.

Então:

$$M_{tot}^2 \ln c_{tot} = \sum_n M_n^2 \ln c_n + \sum_n b_n, \quad (2.74)$$

onde:

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

$$\ln(\tilde{K}a_0)^2 = \int_0^{\infty} \frac{f_n(K)}{f_n} [\ln(Ka_0)^2] - \int_{-\infty}^0 \left[1 - \frac{f_n(K)}{f_n} \right] d[\ln(Ka_0)^2], \quad (2.75)$$

e a terceira constante γ_{tot} :

$$\gamma_{tot} = -\frac{3}{2}Z - \frac{Z}{4} + \hbar^{-2} \sum_j \sum_{k(k \neq j)} \langle x_j p_{xj} x_k p_{xk} \rangle \quad \text{para } \mu = m, \quad (2.76)$$

se as correlações eletrônicas na molécula são negligenciadas, $\gamma_{tot} = -\frac{7}{4}Z$ para $M=m$.

A indistinguibilidade de um elétron incidente com os elétrons atômicos influencia o coeficiente γ_{tot} na equação 2.76. Um tratamento aproximado deste efeito de troca é dado pelo uso da fórmula de Mott. Logo,

$$\gamma_{tot} = -\frac{7}{4}Z + \ln\left(\frac{B}{T}\right)Z, \quad (2.77)$$

onde B é a energia de ligação média dos elétrons atômicos e é assumido, ser menor que T.

Substituindo-se T, a energia cinética do elétron incidente por E_0 , A equação 2.72 fornece a Secção de Choque Inelástica Total, σ_{inel}^{BB} que escrita em unidades do quadrado do raio de Bohr assume a forma:

$$\frac{\sigma_{inel}^{BB}}{a_0^2} = 4\pi \left[M_{inel}^2 \left(\frac{E}{R_0} \right) \ln\left(4c_{inel} \frac{E_0}{R} \right) + \dots \right] \quad (2.78)$$

Na aproximação de Bethe-Born, a Secção de Choque Total é calculada fazendo a soma direta da Secção de Choque Total Elástica de Born (equação 2.52), com a Secção de Choque Total Inelástica prevista pela teoria Bethe-Born (equação 2.78).

2.4.4 Método do Potencial Esférico Complexo Óptico (SCOP)

Este método considera que a interação entre o elétron-molécula é descrita por um potencial óptico complexo. Sendo o potencial que representa o sistema elétron-molécula dado por:

$$V(r, E_i) = V_R(r, E_i) + iV_{abs}(r, E_i), \text{ tal que;} \quad (2.79)$$

$$V_R(r, E_i) = V_{st}(r) + V_{ex}(r, E_i) + V_{pol}(r, E_i). \quad (2.80)$$

Onde os três primeiros termos da equação 2.80 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 [40], em V_{ex} a energia pode ser calculada da fórmula derivada por Riley e Truhlar [41] e V_{pol} dado por Zhan e cols [42]

$$V_p(r) = \frac{\alpha}{2(r^2 + r_\infty^2)^2}, \quad (2.81)$$

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 [43]

A parte imaginária (V_{abs}) da equação (2.79) é o potencial de absorção que representa aproximadamente uma combinação de todos os canais inelásticos. 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 para altas. Uma vez que o

deslocamento de fase correspondente é obtido pelo potencial acima, a Secção de Choque Diferencial elástica $d\sigma_{el}/d\Omega$ e integral σ_{el} são obtidas da expressão bem conhecida pela expansão parcial:

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = \frac{1}{4k^2} \left| \sum_{l=0}^{l_{\max}} (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1)P_l(\cos \theta) \right|^2 \quad (2.82)$$

$$\sigma_{el}(E) = \frac{4\pi}{k} \sum_{l=0}^{l_{\max}} (2l+1) \text{sen}^2 \delta_l \quad (2.83)$$

Enquanto a Secção de Choque Total resulta do Teorema Óptico:

$$\sigma_{tot}(E) = \frac{4\pi}{k} \text{Im}(f_{\theta=0}) \quad (2.84)$$

Capítulo 3

Aspectos Experimentais

Nesta seção faremos uma breve descrição da técnica experimental utilizada na determinação da SCT, bem como uma descrição da aparelhagem utilizada.

3.1 - Técnica de Transmissão Linear

Esta técnica é baseada na medida da atenuação de um feixe de partículas monoenergético, que atravessa um meio dispersivo, que no caso é a amostra gasosa. O procedimento consiste essencialmente nas medidas das intensidades do feixe eletrônico incidente (antes de ser atenuado) e após a atenuação, sendo mantida a pressão e temperatura constantes e conhecidas. Na Figura (3.0) está ilustrado a atenuação de um feixe por uma secção de área A e largura dL .

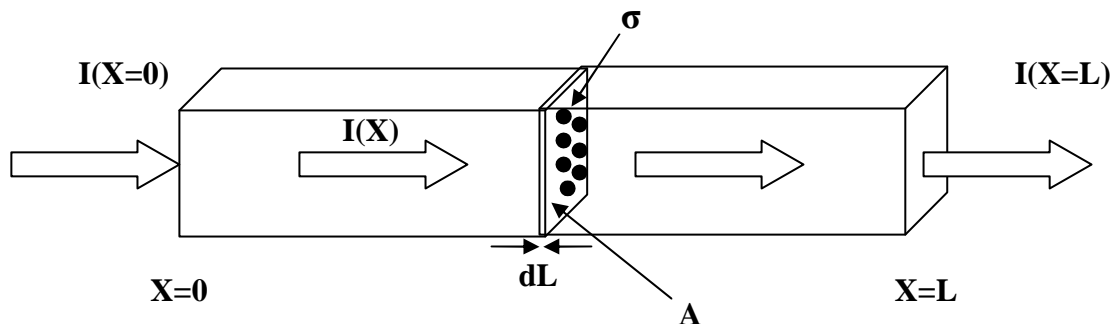


Fig.3.0: Desenho esquemático da atenuação de um feixe de partículas que atravessa um meio dispersivo.

Negligenciando-se o surgimento de elétrons secundários nas superfícies dos elementos do aparelho, a intensidade da corrente do feixe emitido pelo canhão I_0 é igual a soma das correntes eletrônicas lidas na célula de espalhamento I_{esp} e no coletor de Faraday I_C :

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

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, de efeitos do cátodo e da carga espacial, 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. 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.

Considerando uma região de espalhamento de espessura dL , como mostra a Figura (3.0), atravessada por uma corrente de elétrons, com densidade de moléculas igual a n , onde cada molécula tem uma área transversal σ ao feixe de partículas incidentes, então $n = N/AdL$; onde N é o número de moléculas dentro do volume AdL . Com a 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 reflete 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.

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

$$\frac{I(L+dL) - I(L)}{I(L)} = \frac{dI(c)}{I_0(c)} = -\frac{nT(E)\eta(\theta, \phi; G)A\sigma dL}{A} = -nT(E)\eta(\theta, \phi; G)\sigma dL, \quad (3.4)$$

onde, $nT(E)\eta(\theta, \phi; G)A\sigma dL$ representa a área efetiva total de espalhadores no volume AdL . 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:

$$\ln\left(\frac{I(c)}{I_0}\right) = -n \int T(E)\eta(\theta, \phi; G)\sigma(\theta, \phi) dL d\Omega, \quad (3.5)$$

onde a integração é realizada sobre toda a região no volume de espalhamento onde existe o feixe de elétrons, bem como na região fora do volume de interação onde o volume de espalhamento pode afetar $dI(c)$. Logo, tem-se que:

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

A equação (3.6) é a equação básica de conexão das grandezas medidas num experimento de transmissão. 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 dentro do cone de visão do analisador e 0 para fora, e $T(E) = 1$ para $I_0(c)$ e 0 para $I_0(s)$. Logo a equação (3.6) se reduz a:

$$I(c) = I_0(c) e^{-nL\sigma(E)}, \quad (3.7)$$

que é conhecida como a equação fundamental aplicada em experimentos de transmissão linear [1, 2, 44], 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 do recipiente, e, portanto, o gás se comporta como um gás ideal, valendo a relação:

$$PV = NkT, \quad (3.8)$$

onde:

P = pressão, V = volume, T = temperatura do gás na célula gasosa

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

N = número de moléculas contidas no volume.

Considerando $n = \frac{N}{V}$ constante,

Sendo assim:

$$\frac{kT}{P} = \frac{V}{N} = \frac{1}{n} \Rightarrow n = \frac{P}{kT}. \quad (3.9)$$

Substituindo (3.9) em (3.7), temos:

$$I = I_0 e^{-\frac{PL\sigma(E)}{kT}}. \quad (3.10)$$

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

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\frac{P}{kT} L\sigma(E). \quad (3.11)$$

Analisando a equação (3.11), podemos determinar a SCT absoluta, fazendo passar dentro de uma célula gasosa de comprimento L , um feixe de elétrons que apresenta energia bem definida (E), e medindo também 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 $\ln \frac{I}{I_0} \propto P$, e a SCT absoluta para a dada energia é obtida do coeficiente angular B da reta gerada.

$$\sigma(E) = \frac{BkT}{L}. \quad (3.12)$$

Esta equação não é estritamente válida para fazer a medida da Secção de Choque Total devido ao espalhamento elástico a baixos ângulos. Contudo, por extrapolação da Secção de Choque Diferencial elástica determinada experimentalmente e reportada na literatura, podemos estimar a contribuição relativa máxima do espalhamento elástico a baixos ângulos na Secção de Choque Total e concluir se podemos negligenciá-la ou não. Por sua vez, os elétrons espalhados inelasticamente são discriminados por um analisador de energia de elétrons.

3.2 - Arranjo Experimental

O equipamento utilizado nas determinações experimentais das SCT do espalhamento de elétrons por átomos ou moléculas está mostrado na Figura 3.1. O aparelho está instalado no interior de uma câmara de alto vácuo de aço inox 304, cilíndrica com 25 cm de diâmetro e de altura, equipada com oito braços em cruz (cinco laterais e um superior) e 3 braços diagonais com flanges tipo conflat CF40. A câmara é externamente revestida com três camadas de 0.01 cm de mu-metal, reduzindo os campos magnéticos residuais para valores inferiores a 15mGauss. A câmara é bombeada por dois conjuntos de bombas mecânicas e difusoras, o primeiro, destinado ao bombeamento de toda câmara de alto vácuo, excluindo o canhão, constituído de uma bomba mecânica VARIAN SD-700 e uma bomba difusora VEB HOCHVAKUUM, com velocidades de bombeamento de 34 m³/h e 120 l/s, respectivamente e o segundo, destinado ao bombeamento diferencial do canhão de elétrons, constituído por uma bomba mecânica LABOVAC P23D e uma bomba difusora BALZERS 260, com velocidades de bombeamento de 24,8 m³/h e 260 l/s, respectivamente. A contaminação de óleo no interior da câmara de alto vácuo é minimizada por dois conjuntos de armadilhas localizadas entre as bombas difusoras e a câmara, refrigeradas por um circuito fechado de água destilada resfriada por um Chiller MECALOR. Foram ainda utilizados filtros de óleo na linha de bombeamento de pré-vácuo para prevenir a subida de óleo das bombas mecânica à câmara.

A pressão residual na câmara é feita 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, com valor mínimo atingido da ordem de 8×10^{-7} torr.

O arranjo experimental instalado no interior da câmara de vácuo constituiu-se de um canhão de elétrons, uma célula gasosa, um analisador de energia de elétrons e um coletor de Faraday como está mostrado na Figura 3.2. Na Figura 3.3 tem uma vista lateral deste arranjo.



Fig. 3.1: Aparelho de medidas de Secções de Choque Total do espalhamento de Elétrons por alvos gasosos.

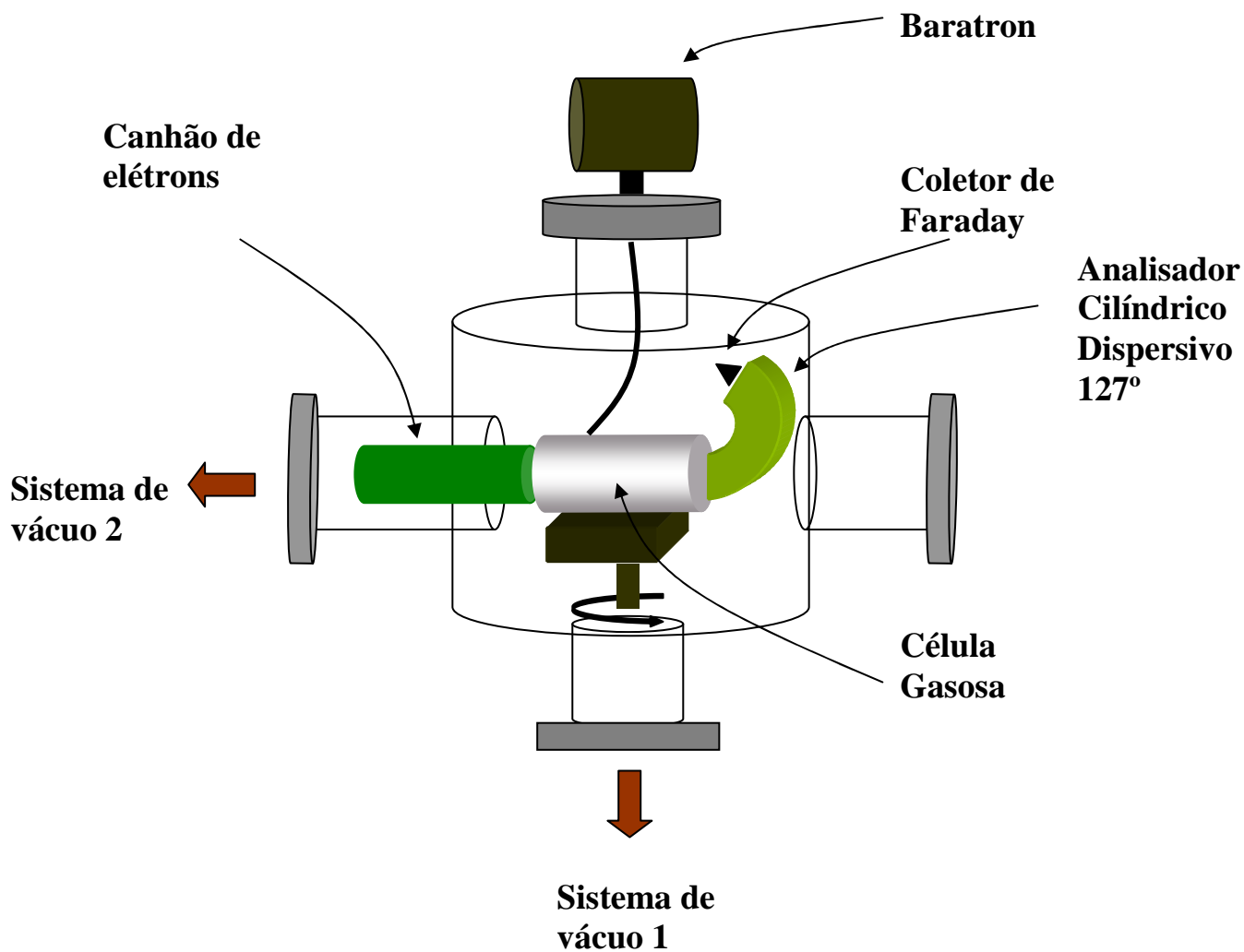


Fig. 3.2: Diagrama esquemático do aparelho de medidas de Secção de Choque de átomos e moléculas. No interior da câmara todos os equipamentos estão sujeitos a alto vácuo e blindagem magnética.



Fig. 3.3: Elementos do aparelho de medidas de SCT instalados no interior da câmara 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 coletor de Faraday.

3.2.1 - Canhão de Elétrons

O feixe eletrônico é gerado por um canhão de elétrons que cobre continuamente a região de energia de 60 a 500 eV. Este canhão é formado por um filamento de tungstênio, um elemento extrator de elétrons baseado na geometria do diodo Pierce [45], uma lente Einzel e placas defletoras. Na Figura 3.4 tem-se uma vista do canhão. O ângulo do feixe α produzido é definido por [46]:

$$\alpha_b = \frac{r_a}{d} , \quad (3.13)$$

onde r_a é o raio do ânodo; d é a distância entre o cátodo e o ânodo. Sua abertura angular (θ), dada em função dos potenciais aplicados no diodo é [45]:

$$\theta = \sqrt{\frac{V_k}{V_k + V_A}}, \quad (3.14)$$

V_A e V_k são respectivamente as energias associadas ao potencial do ânodo e do cátodo. A temperatura do catodo (expressa em Kelvin), é função da energia V_k (expressa em eV) aplicada ao filamento:

$$V_k (eV) = T(K)(11600)^{-1}. \quad (3.15)$$

A corrente eletrônica extraída do filamento, a partir da emissão termoiônica, é limitada devido a efeitos de cargas espaciais [45] que impõem um valor máximo na densidade de corrente $J_{máx.}$ no ânodo (primeiro elemento da lente Einzel) dado por:

$$J_{máx.} = 2,34 \frac{V_A^{3/2}}{d^2} \quad (\mu A cm^{-2}) \quad (3.16)$$

Logo, a intensidade de corrente do feixe no ponto objeto da lente Einzel, que é função de $J_{máx.}$ e da área da fenda, também é limitada.

$$I_{máx.} = \pi r_a^2 J_{máx.} \quad (\mu A) \quad (3.17)$$

As equações 3.14 a 3.17 expressam portanto a dependência de ambas as grandezas θ e $I_{máx.}$ com a tensão aplicada ao ânodo. Nota-se que a utilização de valores altos da energia de passagem no ânodo V_A resulta em bom estado de colimação (baixos valores de θ) e maior intensidade de corrente do feixe. Considerando-se a Equação (3.16) verifica-se que é possível obter valores elevados de intensidade de corrente, aumentando-se o raio do ânodo e reduzindo-se a distância entre o cátodo e o ânodo. Entretanto, isso aumenta a divergência angular α do feixe, deteriorando suas características de colimação. Esse compromisso existente entre a energia do feixe extraído e a sua dispersão angular foram ponderados na escolha de valores de r_A , d e V_A . Foi utilizada uma lente Einzel para se obter a focalização e colimação do feixe, utilizaram-se estágios de aceleração e desaceleração posteriores pela ação de campos elétricos.

Os elementos do canhão são de latão recoberto com grafite AERODAG a fim de evitar a emissão de elétrons secundários e homogeneizar o potencial aplicado em sua superfície. As fendas são em cobre também recobertas de grafite. A separação entre os elementos é de $0.1 D$, o comprimento A dos elementos centrais das duas lentes formadas por três elementos, medido do ponto médio dos espaçamentos adjacentes, é igual ao diâmetro D de todos os elementos que é de 10 mm. O comprimento total do canhão é de 130 mm. Na Figura 3.4 tem-se sua vista lateral e na Figura 3.5 seu projeto.



Fig. 3.4: Canhão de elétrons 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.

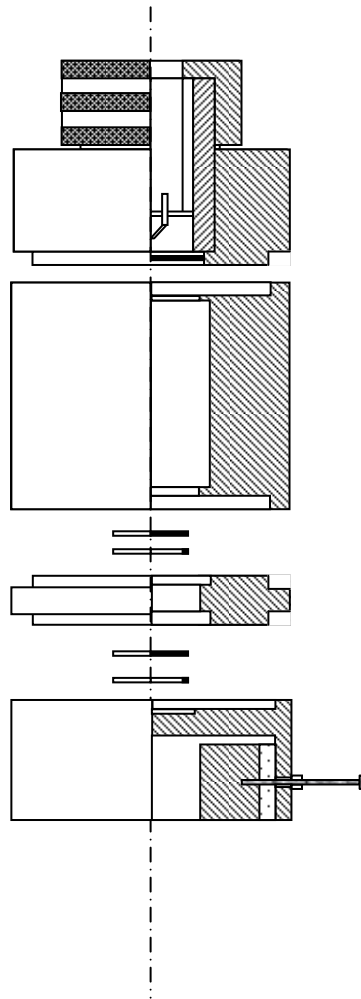


Fig. 3.5: Projeto do canhão de elétrons operando na região de energia de 60 a 500 eV.

O circuito de controle do canhão trata-se de um simples divisor de tensão como está mostrado na Figura 3.6. São empregados 2 fontes Kepco para a alimentação da tensão, uma para as deflexões e anodo e a outra, para o foco e o catodo. Outra fonte de corrente Kepco é utilizada para alimentação do filamento.

O feixe eletrônico utilizado em nossos experimentos foi gerado pela passagem de uma corrente em torno de 2,6 A no filamento de tungstênio. Sua resolução energética é em torno de 600 meV, seu diâmetro menor que 800 μ m e intensidades variando continuamente na faixa de 300 nA a 0,2nA para energias respectivamente de 500 a 60 eV. Nas medidas de SCT procurou-se manter as intensidade do feixe I_0 menor que 1nA para que as SCT obtidas fossem independentes da corrente do feixe.

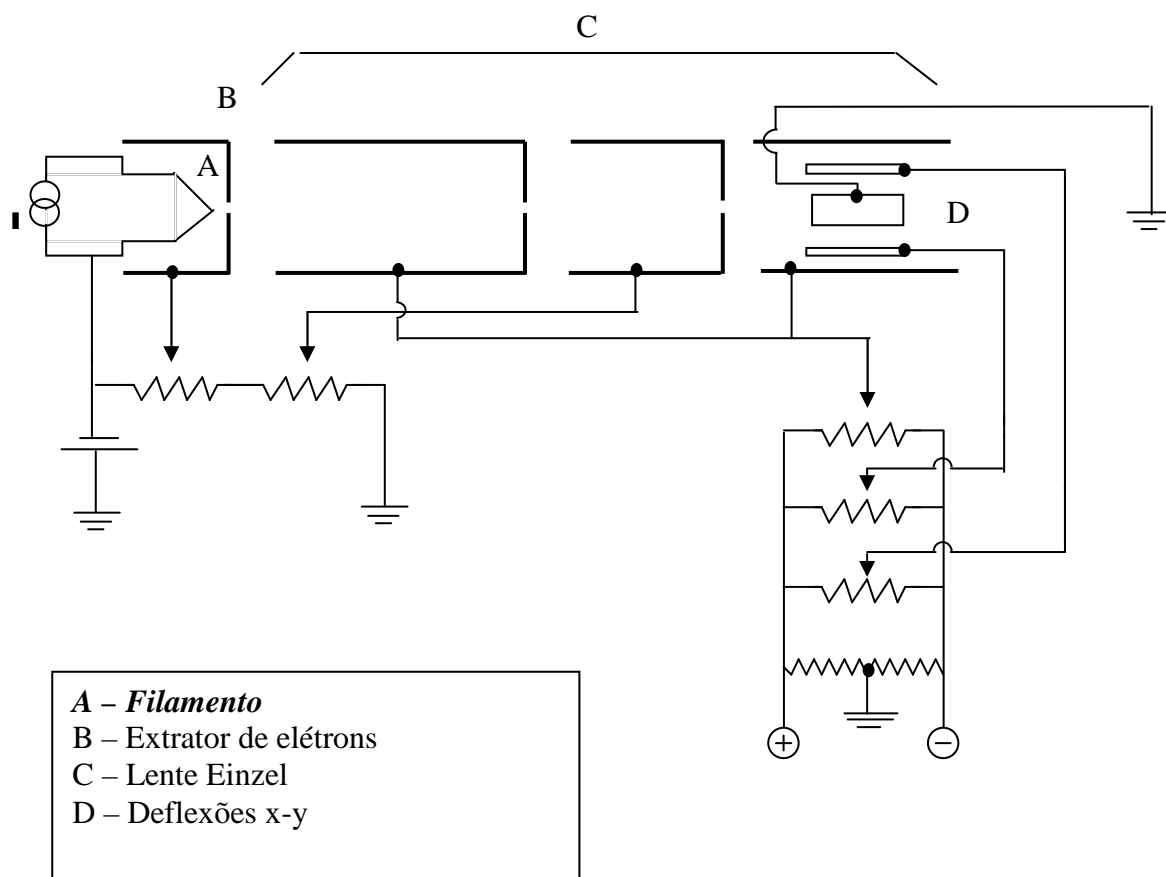


Fig. 3.6: Circuito eletrônico para alimentação dos potenciais do canhão de elétrons.

3.2.2 - Célula Gasosa

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. A amostra gasosa é introduzida na célula 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 3.7. Um manômetro de capacitância Baratron MKS modelo 627B, é conectado a célula através de um pequeno tubo para medida da pressão absoluta do gás da em seu interior. A pressão é mantida suficientemente baixa para assegurar regime de fluxo molecular, ou seja, menor que 3,0 mTorr.

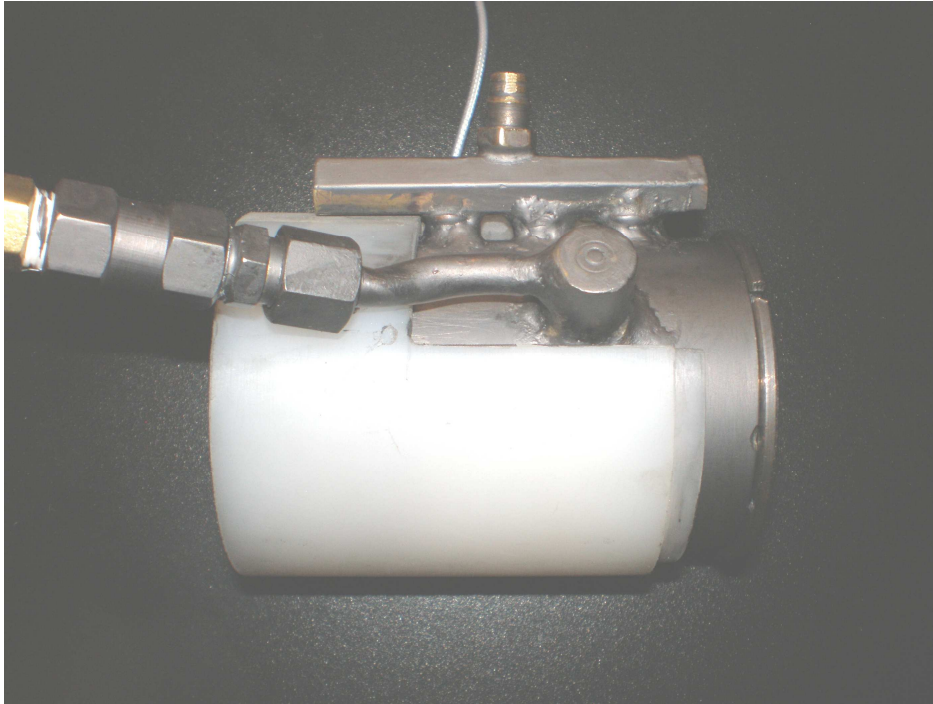


Fig. 3.7: Célula gasosa utilizada no aparelho de medidas de SCTs.

A célula possui 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. O valor do comprimento de espalhamento L pode não coincidir com o comprimento geométrico da célula do gás, devido ao efeito efusivo nas fendas de entrada e saída e as condições de bombeamento diferencial. L pode ser determinado através da relação [47]:

$$L = L_g + d_1 + d_2 + L_p \quad , \quad (3.18)$$

onde o L_g é o comprimento geométrico da célula do gás, 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 (dado a comparação dos nossos resultados com os da literatura) e o comprimento de espalhamento é de 76,35 mm.

A intensidade de 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: [45]

$$I_{m\acute{a}x} = 38,5 V^{3/2} \left(\frac{f_s}{L} \right)^2 \mu A, \quad (3.19)$$

onde V é dado em Volts e corresponde ao potencial do filamento onde os elétrons foram gerados. Na condição mais crítica para nosso experimento, onde se tem o mínimo de energia igual 60 eV, $I_{m\acute{a}x}$ é igual a 8,52 μA . Trabalhamos em todas as medidas com feixes primários com intensidades muito inferiores a este valor e, portanto, as dimensões da câmara em momento algum limitaram a corrente do feixe transmitido pela célula.

A pressão na célula é medida por um sensor Baratron que é mantido durante a operação a 45°C (conforme o manual do fabricante). Ele é conectado a célula gasosa (que está a temperatura ambiente), através de um pequeno tubo teflon de 1/4" de diâmetro com aproximadamente 20 cm de comprimento. Como neste caso têm-se duas câmaras, célula gasosa (1) e Baratron (2), 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 $\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{1/2}$ [48], onde T_1 e T_2 são suas temperaturas. Logo a pressão da célula gasosa fornecida pelo Baratron deve ser corrigida pelo fator de Knudsen:

$$P = P_B \sqrt{\frac{T}{T_B}}, \quad (3.20)$$

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, onde a amostra permaneceu em média a uma temperatura de

25°C. Gráficamente esta diferença é imperceptível como podemos observar no gráfico abaixo, com escala compatível aos dados da SCT. Para este efeito foi Atribuído um erro de 0.5 %.

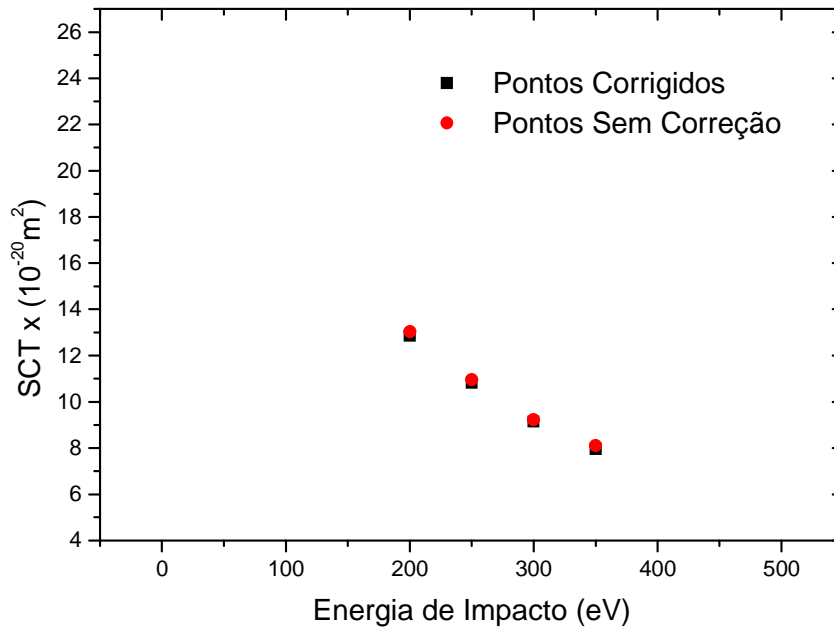


Fig. 3.8: Gráfico que mostra os pontos obtidos e os corrigidos pela fórmula de Knudsen.

A temperatura da amostra é igual a temperatura da câmara de alto vácuo, já que a única fonte de aquecimento no arranjo experimental é o filamento de tungstênio e a bomba difusora esta distante o bastante para não alterar a temperatura da amostra na célula.

O ângulo de aceitação de detecção (o ângulo sólido formado pela fenda do analisador visto do centro da câmara de espalhamento) é de $6,4 \times 10^{-4}$ sr.

3.2.3 - Analisador Cilíndrico Dispersivo de 127°

Os elétrons espalhados inelasticamente são discriminados daqueles que não sofreram interação com o alvo utilizando um Analisador Cilíndrico Dispersivo de 127° (ACD 127°). O analisador é precedido por um conjunto de lentes eletrostáticas desaceleradoras para aumentar sua

eficiência. Os elétrons transmitidos pelo analisador são detectados por um coletor de Faraday, como mostra a Figura 3.9, conectado a um eletrômetro Keithley para medidas da intensidade de corrente em (nA).

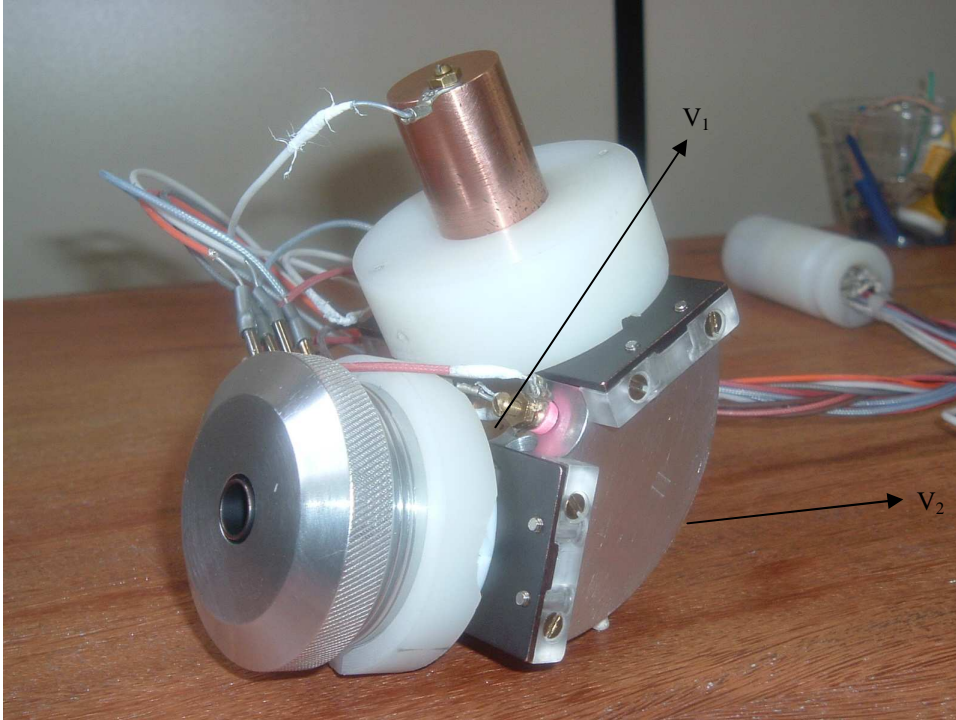


Fig. 3.9: Analisador de energias de elétrons do aparelho de medidas de SCTs.

Os potenciais aplicados nas placas interna V_1 e externa V_2 do analisador conforme mostra a Figura 3.9, para selecionar uma determinada energia de passagem E_0 são dados por [45]:

$$V_2 = V - 2 \frac{E_0}{e} \ln \left(\frac{R_2}{R_0} \right), \quad (3.21)$$

$$V_1 = V - 2 \frac{E_0}{e} \ln \left(\frac{R_1}{R_0} \right), \quad (3.22)$$

onde V é o potencial na fenda de entrada do analisador, R_1 e R_2 são os raios das cascas interna e externa e R_0 o raio médio.

A resolução em energia ΔE do analisador, que fornece a 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 das características do feixe na fenda de entrada [45]:

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{W}{R_0} + \frac{2}{3}(\Delta\alpha)^2, \quad (3.23)$$

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).

3.2.4 - Linhas de gás

Na Figura 3.10 temos um diagrama esquemático das linhas de gás. A amostra gasosa padrão foi o Argônio, que se encontra em um cilindro regular como o que está na esquerda da Figura 3.10. O gás passa por um manômetro que controla seu fluxo, válvulas tipo abre/fecha e em seguida por uma válvula agulha (Granville Phillips) que faz o ajuste fino da entrada do gás na câmara. As amostras dos álcoois foram armazenadas em um balão de vidro selado por uma válvula tipo abre-fecha, passando posteriormente pela válvula agulha.

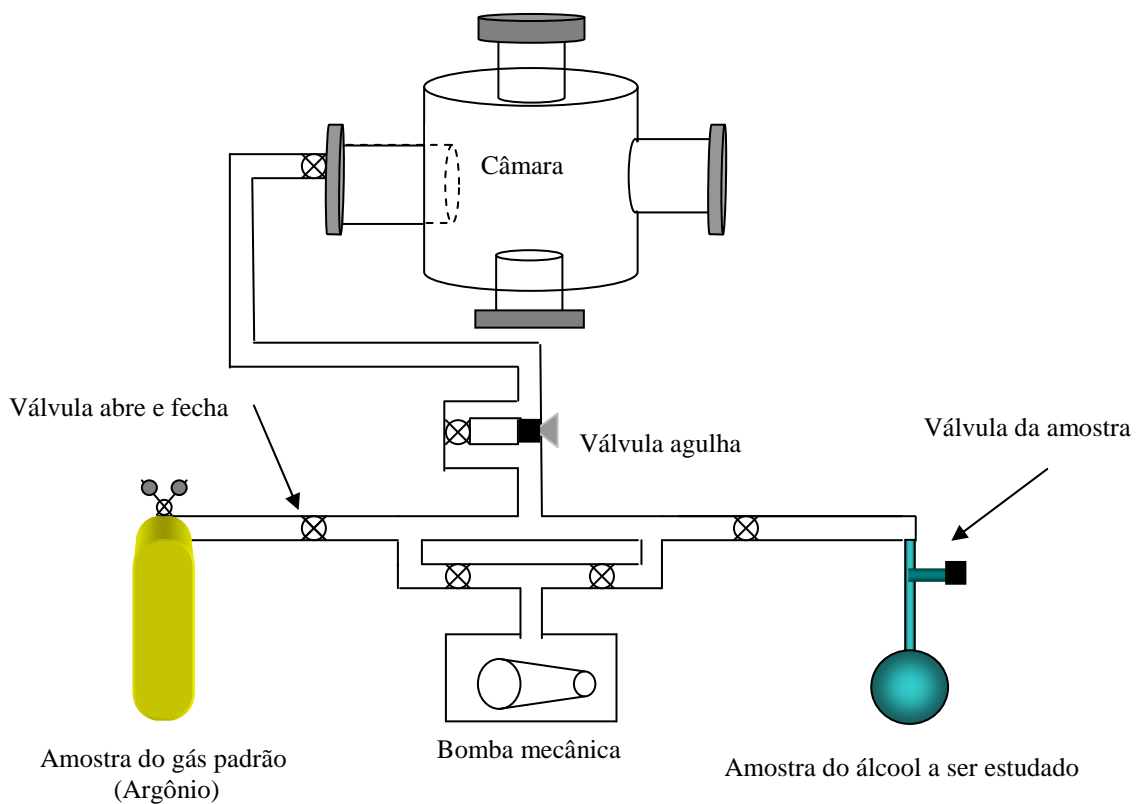


Fig.3.10: Diagrama esquemático de funcionamento das linhas de gás.

3.2.5 - Eficiência do Aparelho

O Argônio por ser um gás raro, já foi muito estudado por vários outros grupos, consistindo em uma boa base de testes, ou seja, existem resultados de vários grupos publicados na literatura que podem ser comparados com os dados obtidos em nosso laboratório para se testar a eficiência de nosso equipamento. Assim ele é utilizado como gás padrão para otimização das condições de operação do aparelho, como faixa de pressão do gás na célula, intensidade do feixe incidente e a calibração de escala de energia de impacto.

Para se obter a faixa de pressão em que a Lei de Lambert-Beer é válida, foi primeiramente realizado diversas medidas cobrindo-se uma ampla faixa de pressão no interior da célula gasosa. Na Figura 3.11 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, portanto, esta foi a faixa de pressão utilizada em nosso experimento.

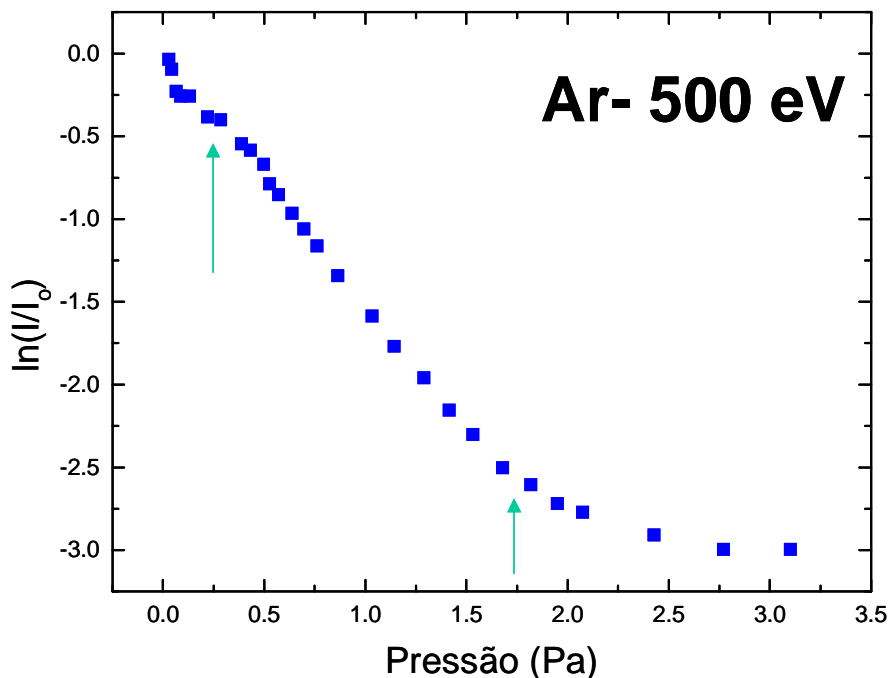


Fig. 3.11: Atenuação do feixe de elétrons incidente atravessando a célula gasosa. Esta Figura ilustra a região onde a Lei de Lambert-Beer é válida em nosso experimento.

Os dados de SCT foram gerados em nosso laboratório conforme está descrito no item 3.1. Na Figura 3.12 são vistas diversas retas geradas pela dependência de $\ln(I/I_0)$ em função da pressão na célula gasosa. Os coeficientes angulares destas retas fornecem os valores da SCT conforme equação 3.5.

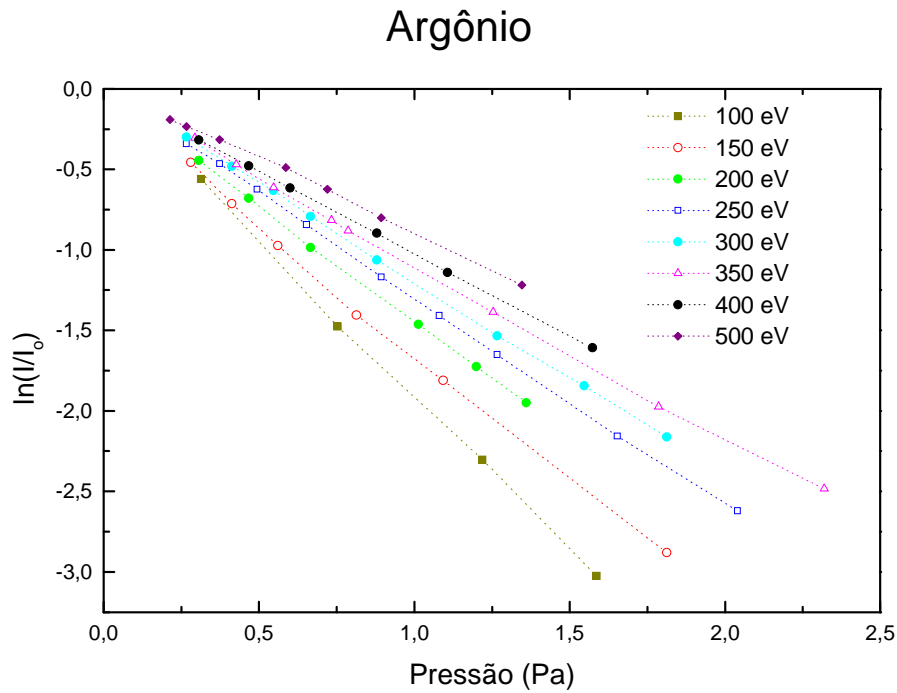


Fig. 3.12: Variação do $\ln(I/I_0)$ em função da pressão do gás Argônio para energias selecionadas entre 100 e 500eV.

No gráfico da Figura 3.13, tem-se as comparações das SCTs do argônio obtidas neste trabalho com dados da literatura, em função das energias. Observa-se uma excelente concordância entre os resultados, evidenciando um bom desempenho do aparelho que foi aplicado no estudo do Metanol e Etanol.

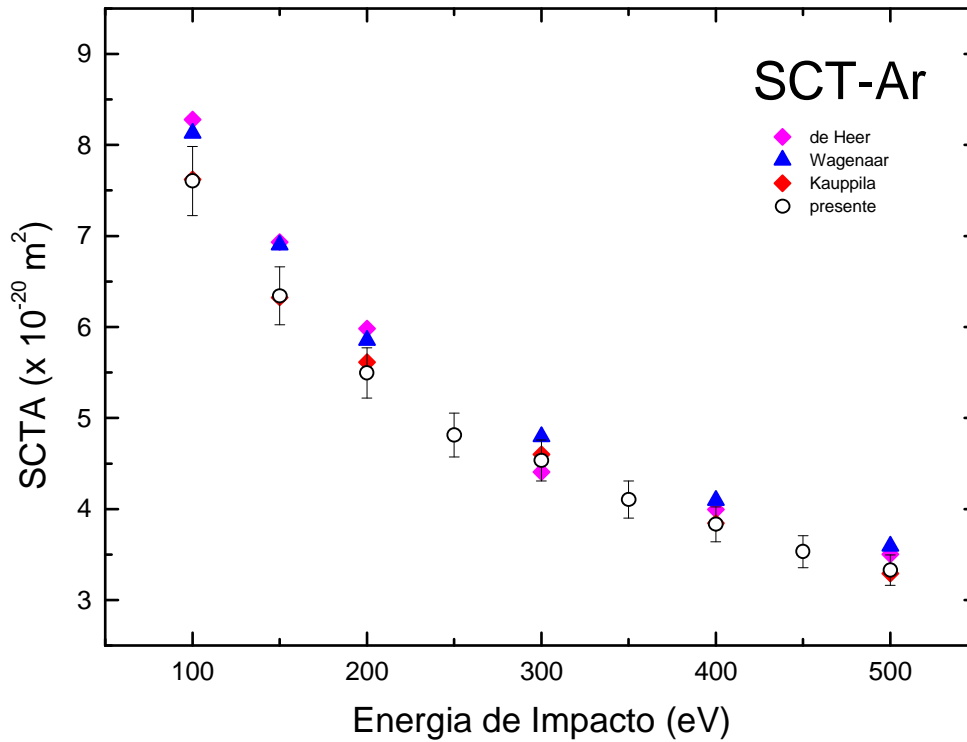


Fig. 3.13: Comparação das SCT do Argônio obtidas em nosso trabalho com os dados de Heer e cols.[49], Wagenaar e cols. [50], Kauppila e cols. [51]. A boa concordância entre os resultados evidência que o aparelho está ajustado adequadamente para obtenção das medidas.

3.2.6 - Análise de erros

As SCTs encontradas neste trabalho, são resultados de uma média de pelo menos 7 sessões de medidas de experimentos independentes para mesma energia. Os erros destas medidas são devidos a erros sistemáticos e estatísticos.

Os erros estatísticos são calculados de acordo com a expressão abaixo:

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

onde:

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

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

N = número de medidas

Os erros sistemáticos são encontrados devido a diferentes fatores inerentes ao experimento, quais sejam: Calibração do manômetro Baratron MKS: Foi atribuído um erro 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 acceptance do analisador é de $\Delta\Omega = 8.26 \times 10^{-5}$ sr, portanto, pequeno o suficiente para que possamos negligenciar o erro devido a estes efeitos; Comprimento efetivo de espalhamento L, O feixe eletrônico passa por regiões com pressões diferentes, portanto o comprimento efetivo de sua atenuação não é o comprimento geométrico da célula. Atribuímos um erro de 2% a esse efeito; Efeitos devido a transpiração térmica de Knudsen: 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 pelo fator de Knudsen. Isto implica na medida da temperatura da célula gasosa. Atribuímos um erro de 0.5 %; Erro na corrente que chega ao coletor de Faraday e também devido àquela que passa pela célula gasosa, são desprezíveis devido ao fato que em nossas medidas foram realizadas com estabilidade de 0,001nA; Estabilidade do fluxo de gás que entra na célula gasosa. Trabalhamos durante todas as sessões de medidas com altas pressões no reservatório de amostras e, portanto, a estabilidade de alimentação da célula gasosa foi estimada em torno de 1%; Estabilidade das fontes de alimentação (tensão e corrente) do canhão de elétrons. Atribui-se um erro de 1% a este efeito.

Considerando a soma quadrática de todos os erros sistemáticos temos um total de 3.5%. A todos estes fatores, a incerteza total foi estimada em 5%.

Capítulo 4

SECÇÃO DE CHOQUE TOTAL ABSOLUTA DO METANOL E ETANOL

4.1- Secções de Choque Totais do Metanol

Características do Metanol

O Metanol, também conhecido como álcool metílico, é um composto químico com fórmula química CH_3OH , sendo o mais simples dos alcoóis. Os alcoóis são compostos que têm grupos hidrôxilo ligados a átomos de carbono sp^3 . Podem ser vistos como derivados orgânicos da água em que um dos hidrogênios foi substituído por um grupo orgânico. Líquido, inflamável, possui chama invisível, fundindo-se a cerca de -98°C . Na Figura 4.1 está mostrado sua fórmula estrutural e modelo espacial.



Fig.4.1: Fórmula estrutural e modelo espacial para o Metanol.

O Metanol, ou ainda o álcool da madeira, pode ser preparado pela destilação de madeiras, ou pela reação de gás de síntese, vindos de origem fosseis, gás natural (uma mistura de H_2 com CO passando sobre um catalisador metálico a altas temperaturas e pressões). Ele é muito utilizado como solvente industrial, pois dissolve alguns sais melhor do que o Etanol; é utilizado na indústria de plásticos, na extração de produtos animais e vegetais, como solvente em reações de importância farmacológica, como no preparo de colesterol, vitaminas e hormônios. É matéria prima na produção de formaldeído, também usado no processo de transesterificação da gordura, para produzir biodiesel.

É usado como combustível em algumas categorias de monopostos dos EUA (ex: Champ Car, IRL, Dragster), sendo que equipes e os pilotos ao utilizá-lo, são instruídos como agir diante de um incêndio, uma vez que o fogo não é visível, sendo necessário jogar água em todos os cantos onde supostamente está ocorrendo o incêndio e no próprio piloto e membros da equipe se necessário. Sua inalação causa leve irritação às membranas das mucosas, tem efeito tóxico no sistema nervoso, particularmente no nervo óptico. Os sintomas à sua exposição incluem dor de cabeça, náusea, vômito, cegueira, coma e até a morte. Se ingerido pode causar intoxicação e cegueira. Sua dose fatal é de 100 – 125 ml. Em contato com a pele pode deixá-la seca e quebradiça. Se ocorrer absorção verifica-se sintomas parecidos com a inalação. A exposição contínua a ele pode causar lesões nos olhos prejudicando a visão e podendo também causar o aumento do fígado. Na Tabela 1 são apresentadas suas propriedades Físico-Químicas e ambientais.

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E AMBIENTAIS

Peso molecular 32,04	Ponto de ebulição (°C) 64,5	Ponto de fusão (°C) -98
Temperatura crítica (°C) 240	Pressão crítica (atm) 77,7	Densidade relativa do vapor 1,1
Densidade relativa do líquido (ou sólido) 0,792 A 20 °C (LÍQUIDO)	Pressão de vapor 100 mmHg A 21,2 °C	Calor latente de vaporização (cal/g) 262,8
Calor de combustão (cal/g) - 4.677	Viscosidade (cP) 0,55	Solubilidade na água MISCÍVEL
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.		
Potencial de concentração na cadeia alimentar NENHUM.		
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) 0,6 A 1,2 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.		

Tab.1: Propriedades físico-químicas e ambientais do Metanol

Neste trabalho foram estudadas as SCTs absolutas do espalhamento de elétrons por Metanol na região de energia de 70 – 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 pressão e intensidades do feixe atenuado. Nas Figuras 4.2 a 4.13, são apresentados gráficos típicos das retas que geraram as SCTA para cada energia. O Metanol no estado líquido 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. Foi utilizado o Metanol P.A. da Nuclear, com grau de pureza de 99.8%. A amostra passou inicialmente por um processo de congelamento com N₂ líquido e bombeamento a vácuo, pelo menos 6 vezes para remoção dos gases adsorvidos na mesma. Embora fosse esperada alta taxa de condensação do Metanol 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 25°C. Como o experimento é dependente da temperatura, optou-se pelo não aquecimento da câmara e de seus elementos, o que poderia levar a imprecisão 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, o gás foi introduzido na célula e verificou-se um leve aumento na pressão residual da câmara de alto vácuo, de 1.0×10^{-6} para 2.0×10^{-6} Torr, sendo que a pressão residual na célula de espalhamento se manteve constante, em torno 0.07 mTorr. Observou-se também que após um período de aproximadamente 20 horas (contado a partir do início das medidas), a condensação do Metanol se elevava a níveis que impedia a continuidade de aquisição das medidas, levando a instabilidades na intensidade do feixe eletrônico. Um período de 12 horas de bombeamento era necessário para remover os vapores condensados e dar continuidade às medidas, e obtenção de reprodutibilidade dos valores encontrados. As medidas foram conduzidas com uma estabilidade na corrente em 0,001 nA. Muito provavelmente conseguiu-se 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 medida.

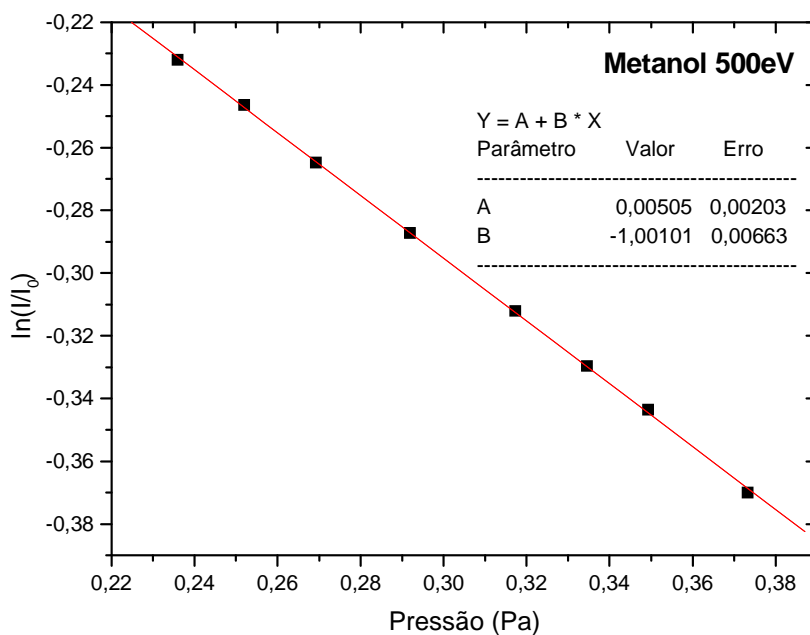


Fig.4.2: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 500 eV.

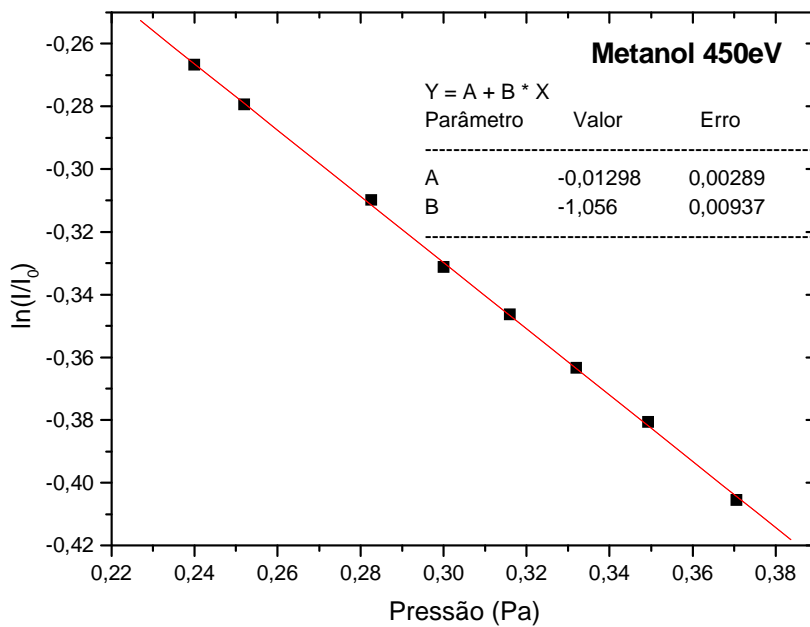


Fig.4.3: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 450 eV.

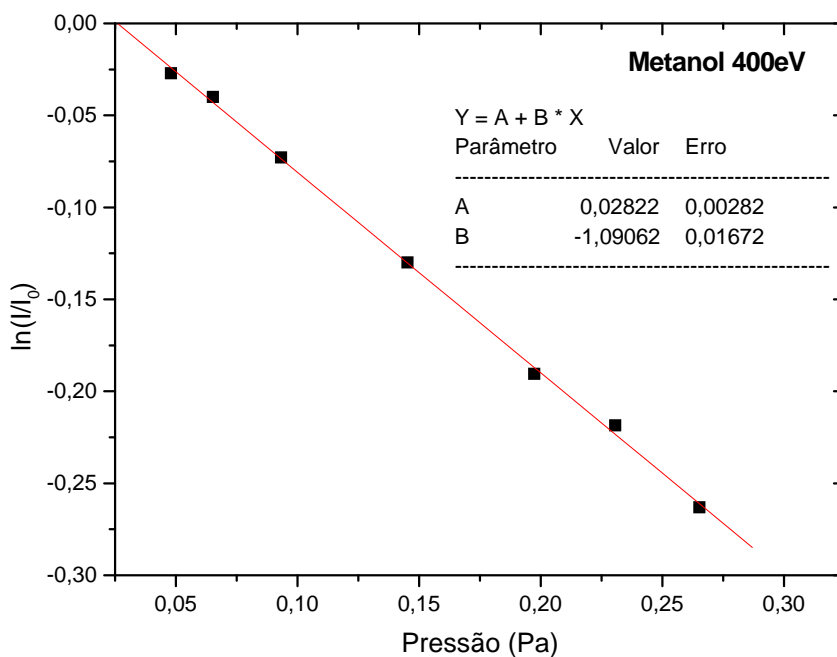


Fig.4.4: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 400 eV.

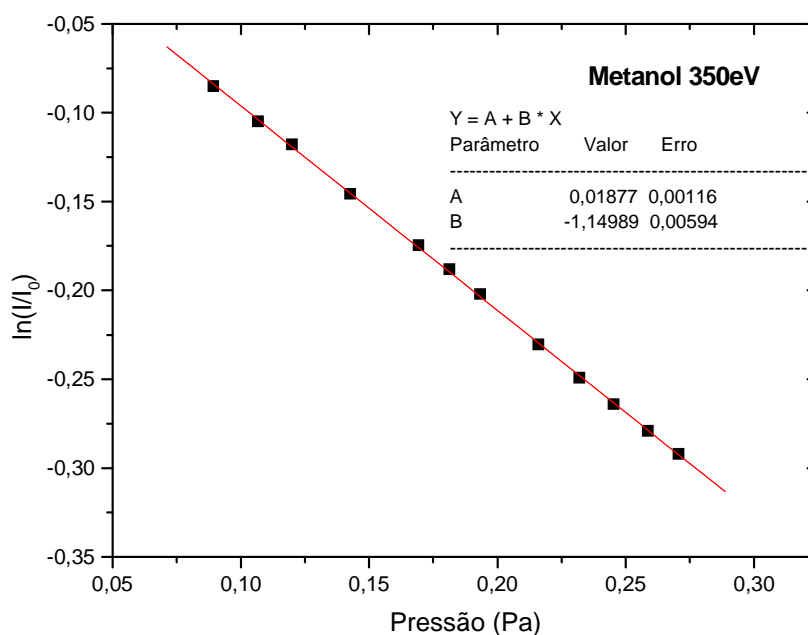


Fig.4.5: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 350 eV.

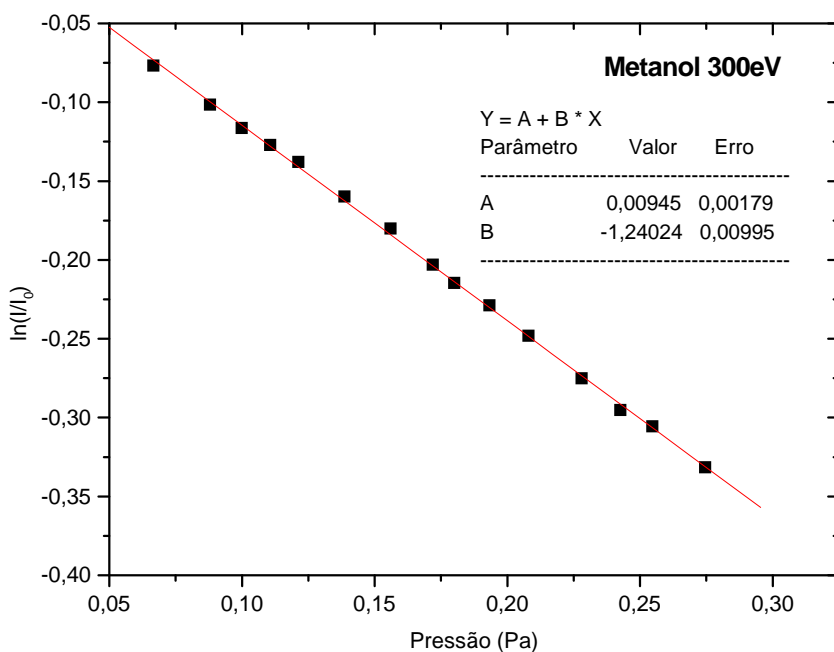


Fig.4.6: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 300 eV.

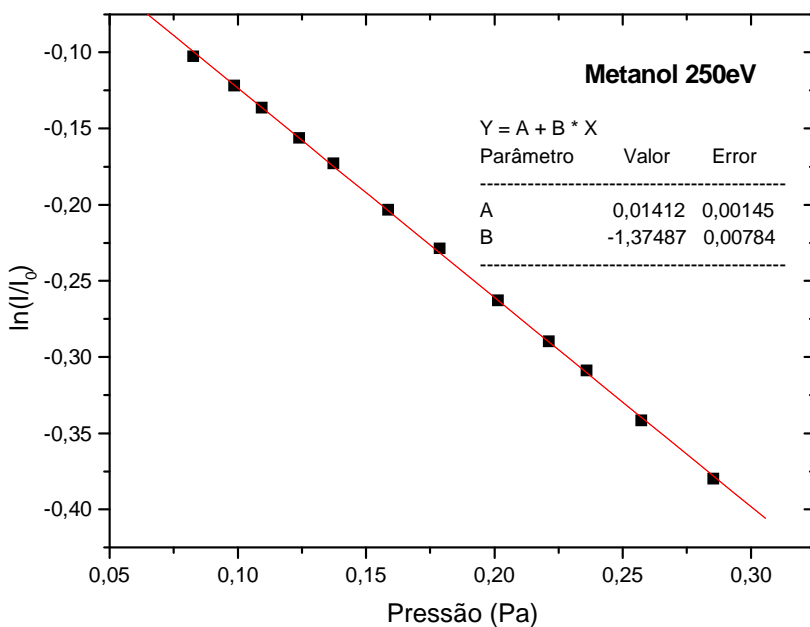


Fig.4.7: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 250 eV.

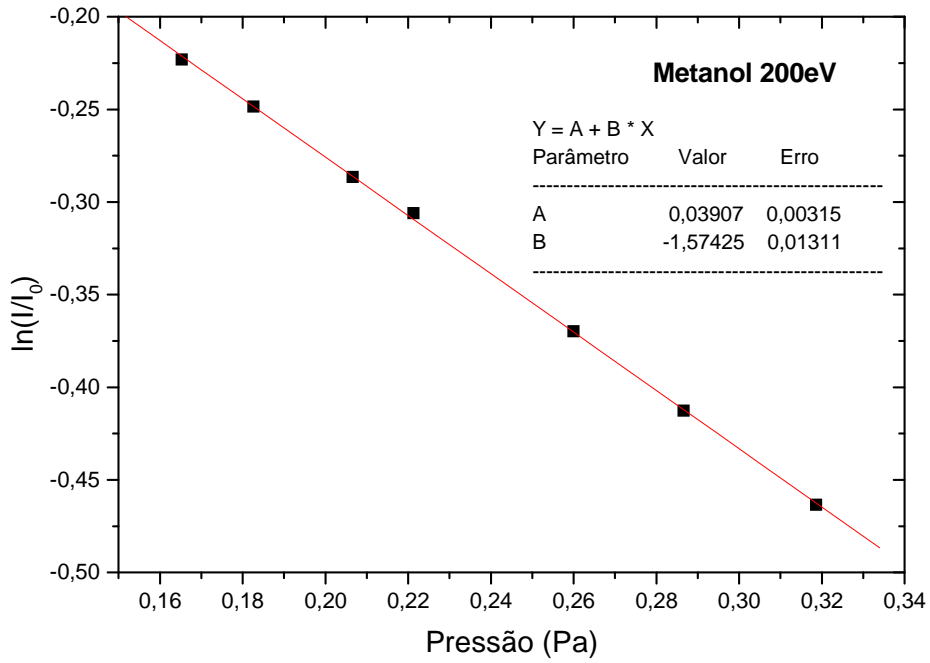


Fig.4.8: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 200 eV.

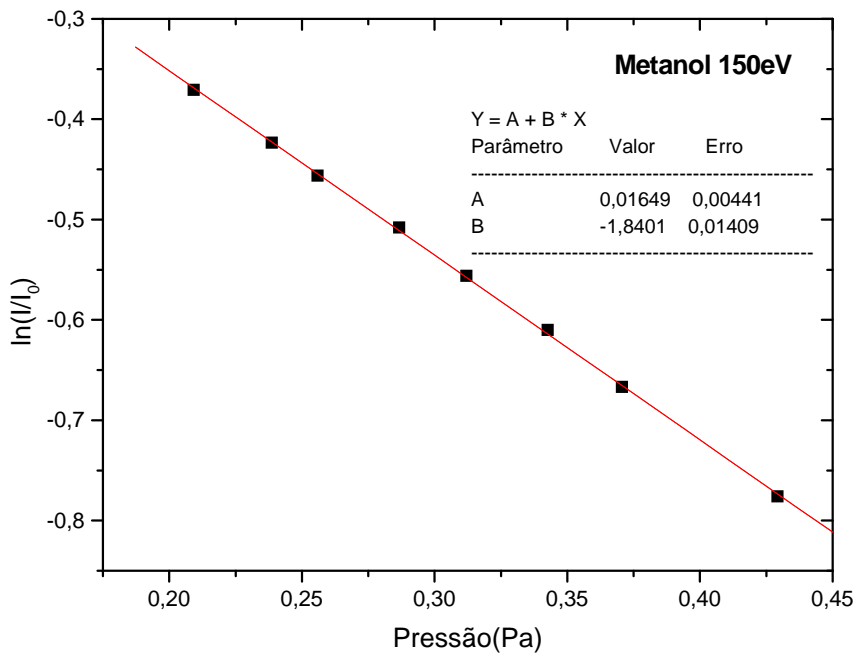


Fig.4.9: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 150 eV.

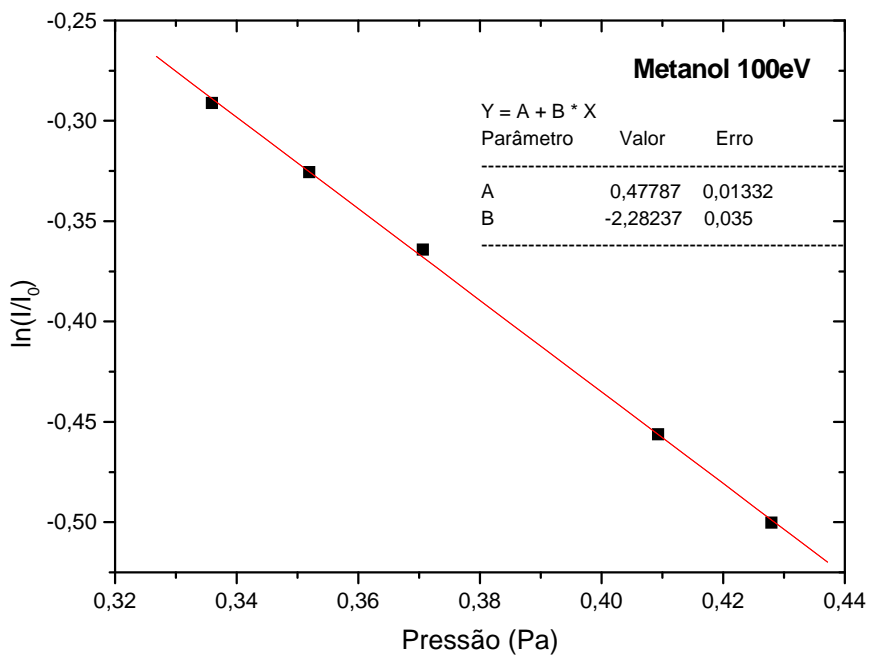


Fig.4.10: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 100 eV.

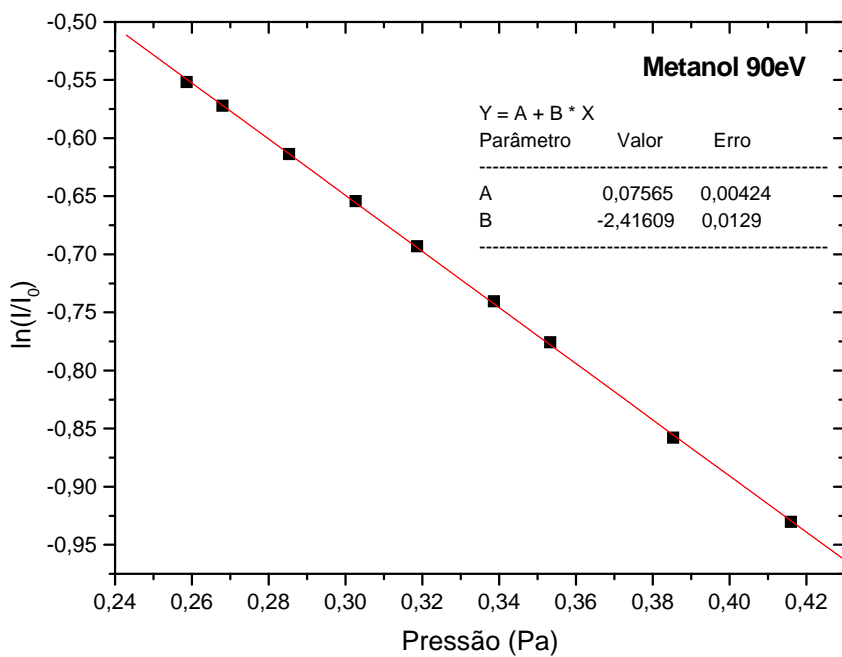


Fig.4.11: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 90 eV.

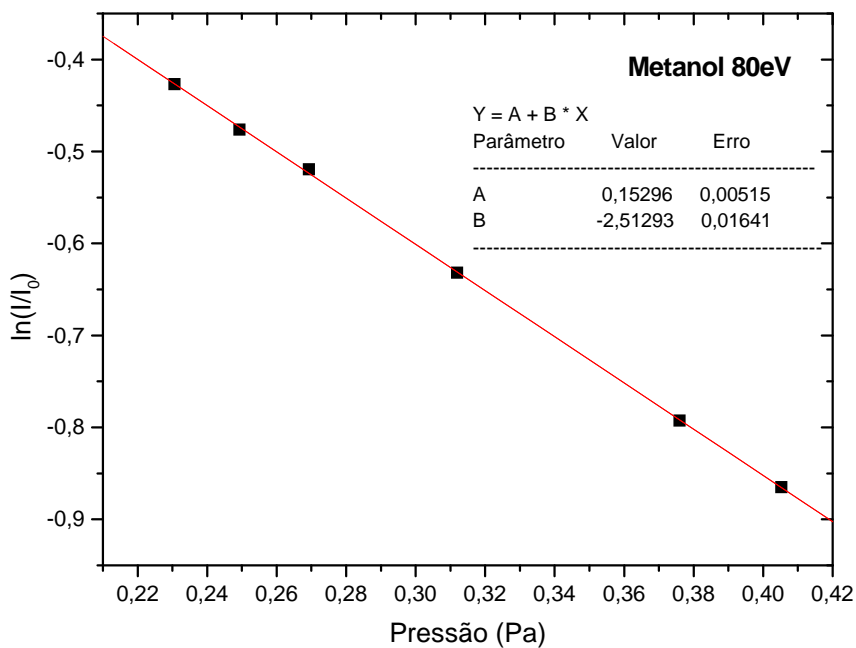


Fig.4.12: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 80 eV.

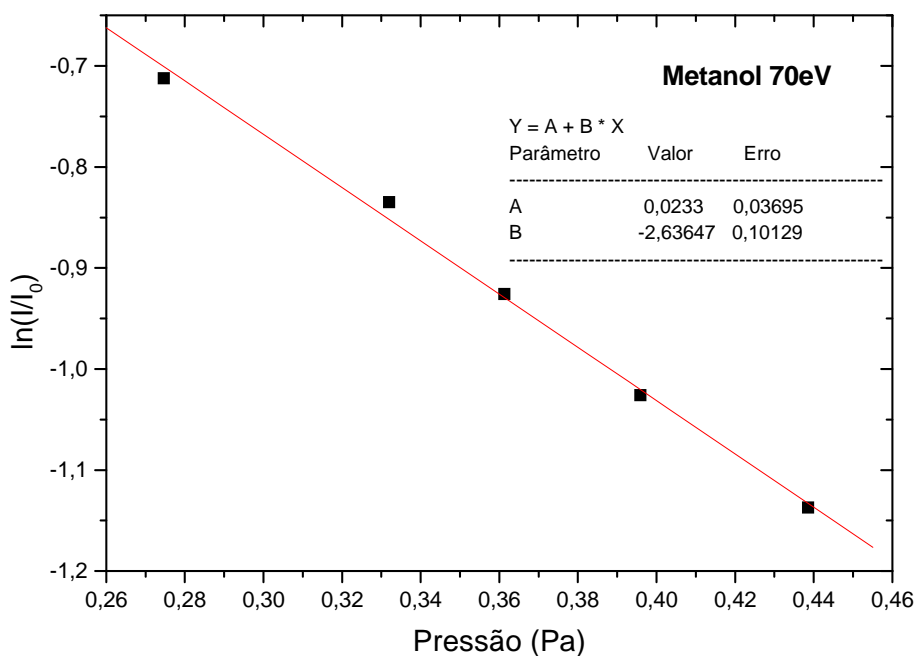


Fig.4.13: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Metanol no estado gasoso para a energia de 70 eV.

Na Tabela 2 e Figura 4.14 estão apresentados os dados de SCT do espalhamento de elétrons por Metanol obtidos neste trabalho, comparados com os dados disponíveis na literatura, obtidos por Szmytkowski e Krzysztofowicz [18] e Vnodkumar e cols. [31]. Os dados reportados por Szmytkowski e Krzysztofowicz foram obtidos experimentalmente utilizando a mesma técnica empregada no presente trabalho, cobrindo a faixa de energia de 5–250 eV. Já os dados de Vnodkumar e cols. foram gerados teoricamente através do método SCOP (Complex Optical Potential) [52,53,54] cobrindo a faixa de 5-500eV. Para uma melhor análise e comparação de nossos dados com os dados da literatura, não graficamos os dados de Sueoka e cols. [17], uma vez que estes não são dados absolutos, mas normalizados, e por concordarem qualitativamente bem com os dados de Szmytkowski e Krzysztofowicz [18], embora mais baixos (cerca de 15%) em toda a faixa, característica comum dos dados de SCT produzidos por este grupo para vários alvos moleculares por exemplo:[55]. Observa-se como característica geral da SCT, uma curva que decresce monotonicamente com o aumento da energia. Verifica-se uma excelente concordância entre os nossos resultados e os resultados de Szmytkowski e Krzysztofowicz [18] enquanto os dados de Vnodkumar [31] são levemente mais altos para as energias abaixo de 90 eV. Esta discrepância torna-se cada vez maior a medida que a energia cai, sendo este resultado atribuído por Vnodkumar, devido à natureza dipolar do alvo ($\mu_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.7\text{D}$) [56] que afeta as medidas de SCT. Para a energia de 500 eV nossos resultados estão um pouco acima dos resultados Vnodkumar, fora da barra de erro. Os valores de SCT obtidos experimentalmente neste trabalho na região de energia de 300 a 500 eV, são dados inéditos, dentro do nosso conhecimento.

Energia(eV)	Presente	Erro (5%) Presente	Szmytkowski	Vinodkumar
70	14,26	0,71	14,3	15,34
80	13,58	0,68	13,5	14,23
90	13,05	0,65	12,9	13,35
100	12,36	0,62	12,4	12,59
110	--	--	11,9	--
120	--	--	11,4	--
140	--	--	10,7	--
150	9,97	0,50	--	--
160	--	--	10,1	--
180	--	--	9,4	--
200	8,50	0,42	8,81	8,58
220	--	--	8,28	--
250	7,45	0,37	7,55	--
300	6,61	0,33		6,74
350	6,29	0,31		--
400	5,74	0,29		5,65
450	5,60	0,28		--
500	5,37	0,27		4,91

Tab.2: SCT Absoluta experimental do Metanol obtida neste trabalho, comparada com os dados de Szmytkowski [10] e Vnodkumar [11], em unidades de (10^{-20} m^2).

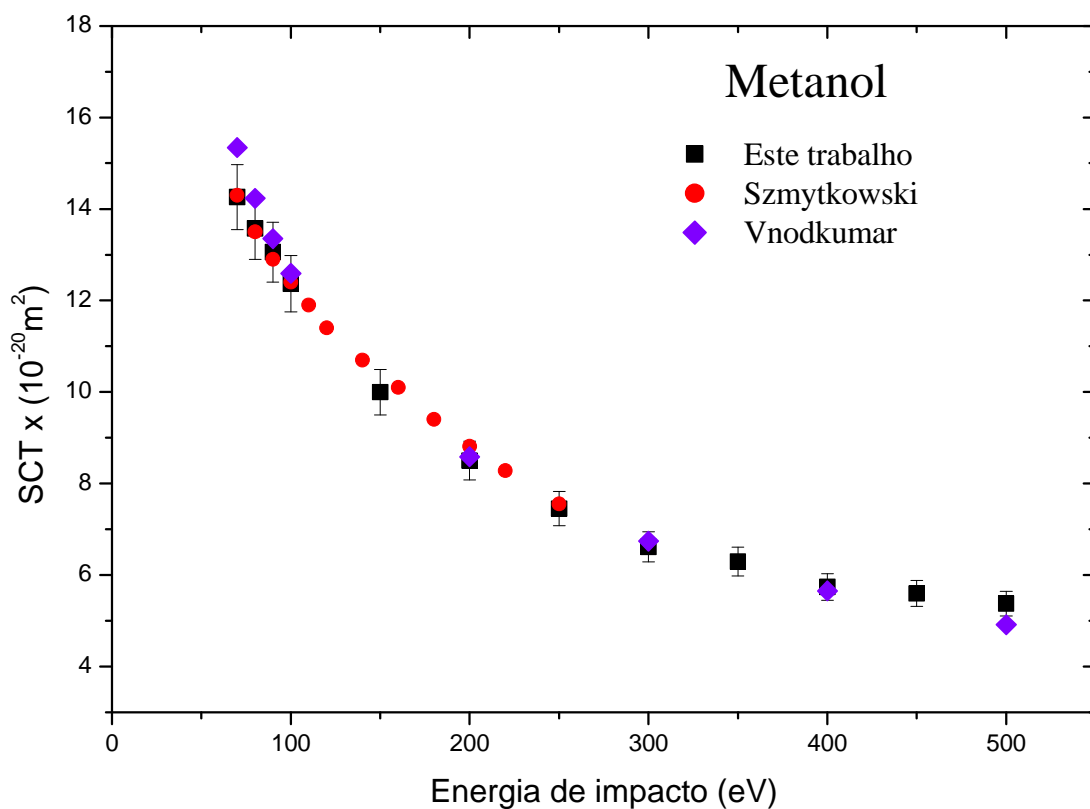


Fig. 4.14: Gráfico da SCT do espalhamento de elétrons por Metanol na região de energia de impacto de 70 a 500 eV.

4.2 - Cálculo da SCT Absoluta para o Metanol Utilizando a Regra da Aditividade

No cálculo das SCT do Metanol utilizando a Regra da Aditividade [57], utilizamos a equação 2.6, considerando o parâmetro Z sendo igual a 18 (número de elétrons do alvo), $a_0^2 = 0,28 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ e a polarizabilidade estática α do Metanol igual a $20 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ [58]. Na Figura 4.16 são apresentados os resultados da SCT obtidos por esta Regra. Neste gráfico também está apresentada a curva de Born. Para obtenção desta curva foram graficados os valores experimentais do inverso da SCT, $1/\sigma$, versus a energia de impacto dos elétrons E , gerando a reta mostrada na Figura 4.15. Utilizou-se as SCT para energias menores que 300 eV, onde a contribuição dos canais inelásticos são menores. O coeficiente angular e linear desta reta fornecem os valores de σ_0 e B , como segue:

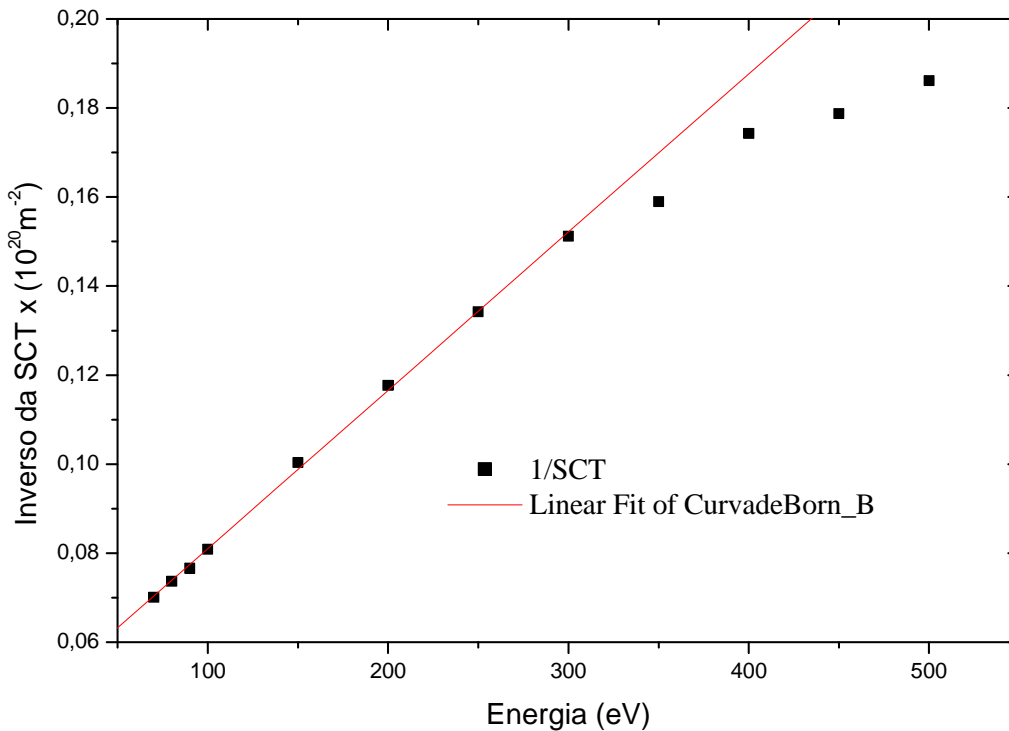


Fig. 4.15: Reta obtida a partir de dados experimentais das SCTs.

$$\frac{1}{\sigma(E)} = \frac{1}{\sigma_0} + \frac{1}{B}E,$$

$$\frac{1}{\sigma_o} = 0,04549 \text{ (} 10^{20} \text{ m}^{-2}\text{)} \Rightarrow \sigma_o = 21,9828 \text{ (} 10^{-20} \text{ m}^2\text{)},$$

$$\frac{1}{B} = 3,5550 \times 10^{-4} \text{ (eV } 10^{20} \text{ m}^{-2}\text{)} \Rightarrow B = 2812,908 \text{ (eV } 10^{-20} \text{ m}^2\text{)} .$$

Os valores obtidos de σ_o e B , aplicados na equação (2.7) fornecem a curva de Born.

Na Figura 4.16 é mostrada uma comparação dos resultados teóricos e experimental obtidos neste trabalho. Observa-se uma boa concordância dos nossos resultados experimentais com a curva Born para energias até 300 eV, sendo que para energias maiores a curva de Born fica um pouco abaixo de nossos resultados, o que é esperado, dado que esta curva reflete a SC Elástica, não incluindo os canais inelásticos. Por sua vez, a RA superestima os valores das SCT para baixas energias, uma vez que se trata de um modelo aplicado para regiões de energias intermediárias a altas.

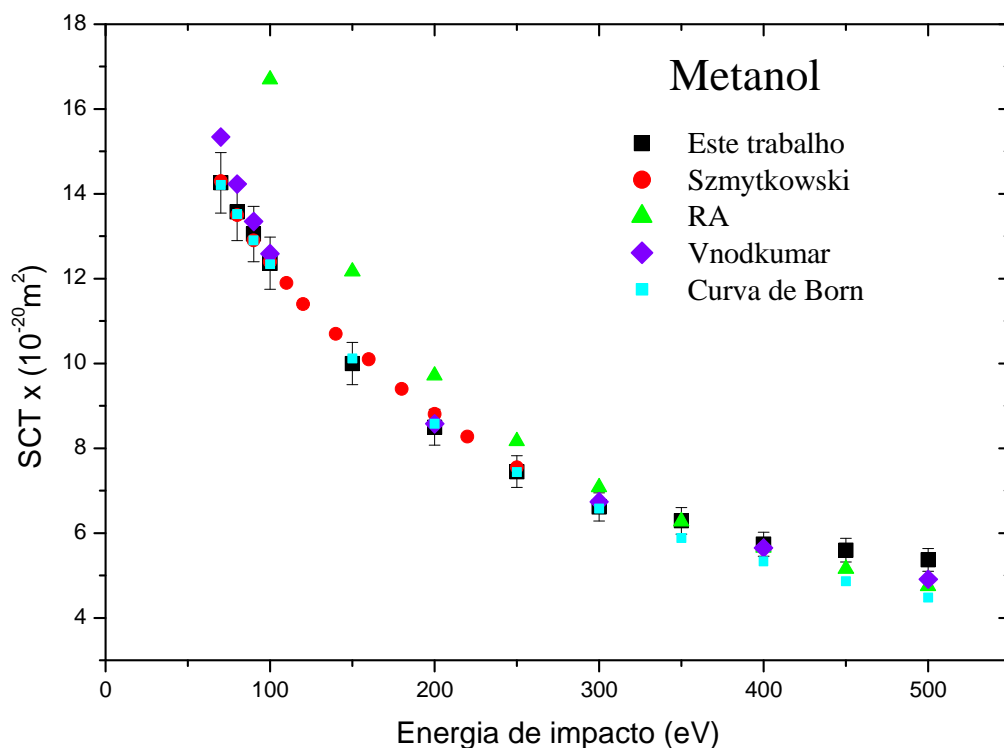


Fig. 4.16: Dados das SCTs teóricas e experimentais, mostrando uma grande concordância.

No gráfico da Figura 4.17, está representada uma comparação dos valores de SCT do Metanol CH_3OH , com os valores de SCT para o Metano CH_4 , também obtidos em nosso laboratório [59]. O Metanol por ser uma molécula maior, apresenta consequentemente maiores valores de SCT. É Verificado que a medida que a energia aumenta, a diferença entre os dois dados também aumentam, indicando que no Metanol canais adicionais no processo de colisão estão presentes.

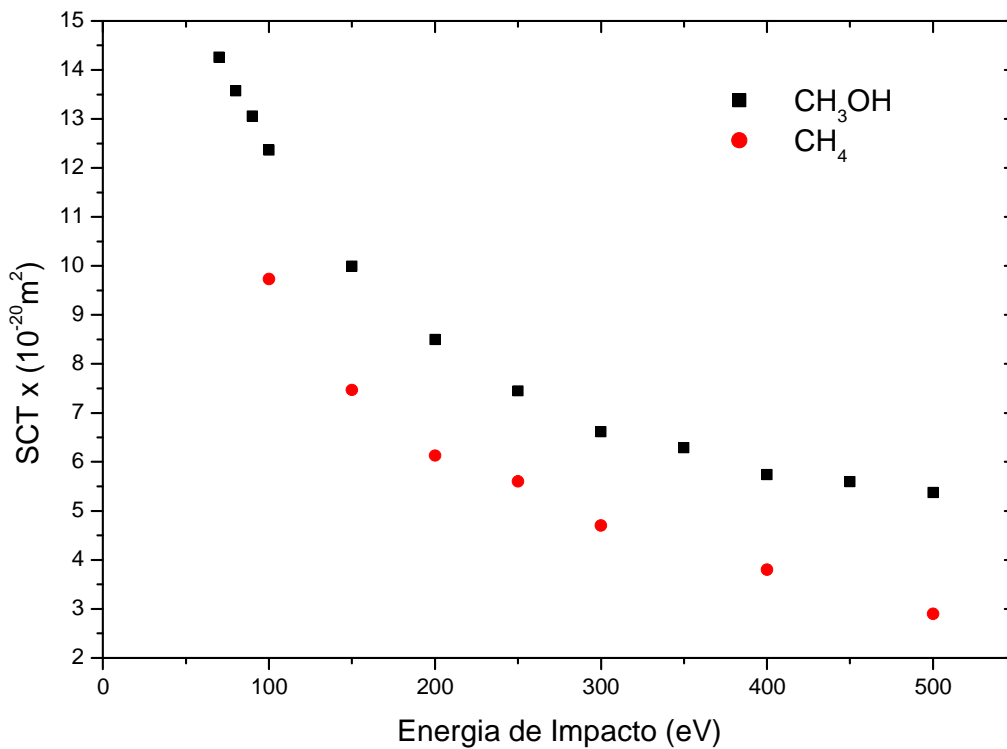


Fig. 4.17: Gráfico que mostra a comparação dos valores de SCT da molécula de Metanol obtidos neste trabalho ,com a molécula de Metano.

4.3 - Secções de Choque Totais do Etanol

Características do Etanol

O Etanol (C₂H₆O), também chamado de álcool etílico, é um composto obtido a partir da fermentação de açúcares, encontrado em bebidas como cerveja, vinho e aguardente, bem como na indústria de perfumaria. No Brasil, tal substância é também muito utilizada como combustível de motores de explosão, constituindo assim um mercado em ascensão para um combustível obtido de maneira renovável, é o estabelecimento de uma indústria de química de base, sustentada na utilização de biomassa de origem agrícola e renovável.

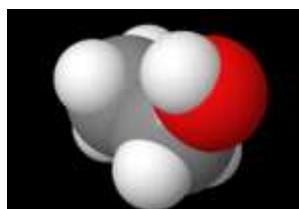
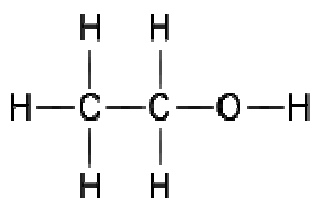


Fig.4.18: Fórmula estrutural e modelo espacial para o Etanol.

O Etanol é o mais comum dos álcoois. As técnicas de sua produção na antiguidade eram restritas à fermentação natural ou espontânea de alguns produtos vegetais, como açúcares. Elas começaram a expandir-se a partir da descoberta da destilação – procedimento que se deve aos Árabes. Mais tarde, já no século XIX, o advento da industrialização expandiu ainda mais este mercado, alcançando um protagonismo definitivo, no mesmo ritmo em que se foi desenvolvendo a sociedade de consumo no século XX. O seu uso é vasto: em bebidas alcoólicas, na indústria farmacêutica, como solvente químico, e mais recentemente, como combustível.

O abuso deste composto é a principal causa de morbibilidade e mortalidade da humanidade. Afeta muitos sistemas de órgãos, causando tantos efeitos agudos como crônicos. Sendo um depressor do SNC (ação direta), o Etanol diminui a sua atividade: facilita a ação do maior neurotransmissor depressor no cérebro e inibe a ação do maior neurotransmissor excitatório do glutamato. Atuando especificamente sobre estes receptores, o Etanol abranda o funcionamento do sistema nervoso. De todos os sistemas do corpo, o sistema cardiovascular, é aquele em que o Etanol pode ter simultaneamente efeitos positivos e negativos. No fígado, o excesso de Etanol conduz a

três diferentes desordens patológicas: fígado gordo (esteatose hepática), hepatite alcoólica e cirrose. O consumo excessivo de álcool é a principal causa da pancreatite crônica. O álcool etílico consegue ainda perturbar os numerosos processos regulatórios que permitem aos rins funcionarem de forma normal - altera a estrutura e a função renal, assim como anula a sua capacidade em manter a composição de fluidos electrolitos no corpo. O Etanol pode, em parte, contribuir para a supressão da atividade reprodutora dos machos, por atrofia testicular, disfunção dos órgãos reprodutores e acessórios, supressão da espermatogénese e infertilidade. Pode também ter influência direta no crescimento e desenvolvimento da criança - a criança pode nascer com Síndrome Fetal Alcoólica (FAS). O Etanol é uma droga capaz de originar tolerância e um alto grau de dependência, tanto física como psicológica. Na Tabela 3 são relacionadas as propriedades físico-químicas e ambientais do Etanol.

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E AMBIENTAIS

Peso molecular 46,07	Ponto de ebulição (°C) 78,3	Ponto de fusão (°C) -112
Temperatura crítica (°C) 243,2	Pressão crítica (atm) 63,0	Densidade relativa do vapor 1,6
Densidade relativa do líquido (ou sólido) 0,790 A 20 °C (LÍQUIDO)	Pressão de vapor 60 mmHg A 26 °C	Calor latente de vaporização (cal/g) 200
Calor de combustão (cal/g) -6.425	Viscosidade (cP) 1,11	
Solubilidade na água MISCÍVEL	pH 7,0	
Reatividade química com água NÃO REAGE.		
Reatividade química com materiais comuns NÃO REAGE.		
Polimerização NÃO OCORRE.		
Reatividade química com outros materiais DADO NÃO DISPONÍVEL.		
Potencial de concentração na cadeia alimentar NENHUM.		
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (OBS. 1)		
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.		

Tab.3: Propriedades físico-químicas e ambientais do Etanol.

Neste trabalho as SCTs absolutas do espalhamento de elétrons por Etanol foram estudadas na região de energia de 60 – 500eV. Nas Figuras 4.19 a 4.31 são apresentados os gráficos típicos das retas que geraram as SCT para cada energia. O procedimento adotado para o estudo deste composto foi essencialmente o mesmo daquele empregado para o Metanol. Verificou-se, entretanto que o Etanol se adere muito mais facilmente às paredes das linhas de gás, paredes da câmara de alto vácuo e demais elementos do aparelho, tornando muito mais difícil a obtenção das medidas experimentais. O processo de passivar o sistema levou o mesmo período do Metanol, isto é, 3 dias. Porém, muito mais rapidamente se verificou a contaminação do sistema pelo Etanol, sendo os períodos de aquisição de dados mais curtos do que os obtidos para o Metanol. O Etanol no estado líquido foi armazenado em um frasco de vidro acoplado às linhas de gás, sendo utilizado válvulas do tipo abre-fecha e válvula agulha para introduzir seu vapor na célula de espalhamento. O mesmo procedimento de purificar a amostra com seu congelamento com N₂ líquido e bombeamento no início dos experimentos e a cada dia de medida foi adotado. Etanol Absoluto F. Maia, com grau de pureza de 99.3% foi utilizado. A pressão residual da câmara de alto vácuo, se manteve em torno de 1.0×10^{-6} Torr, aumentando para 2.0×10^{-6} Torr durante o experimento. A pressão residual na célula de espalhamento se manteve constante, em torno 0.07 mTorr, demorando um período um pouco maior do que aquele verificado para o Metanol para voltar ao valor residual, após a introdução de gás, em cada sessão de medidas. As medidas foram conduzidas também com uma estabilidade na corrente em 0,001 nA.

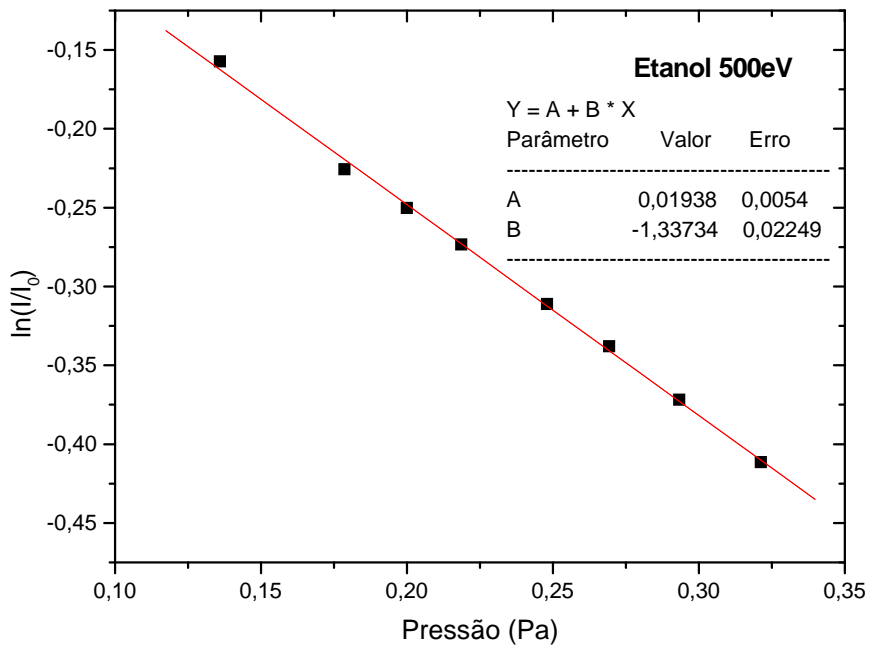


Fig.4.19: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 500 eV.

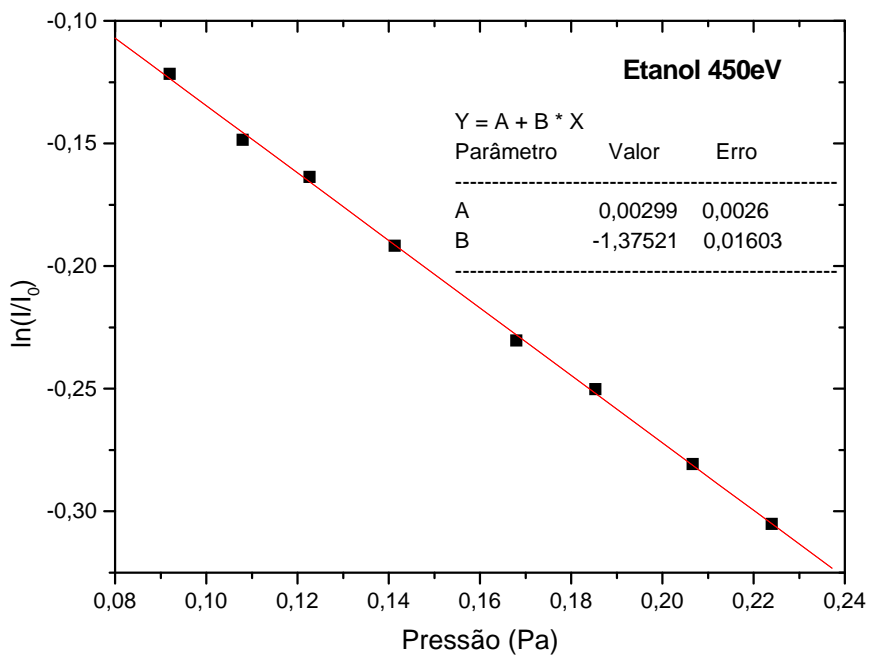


Fig.4.20: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 450 eV.

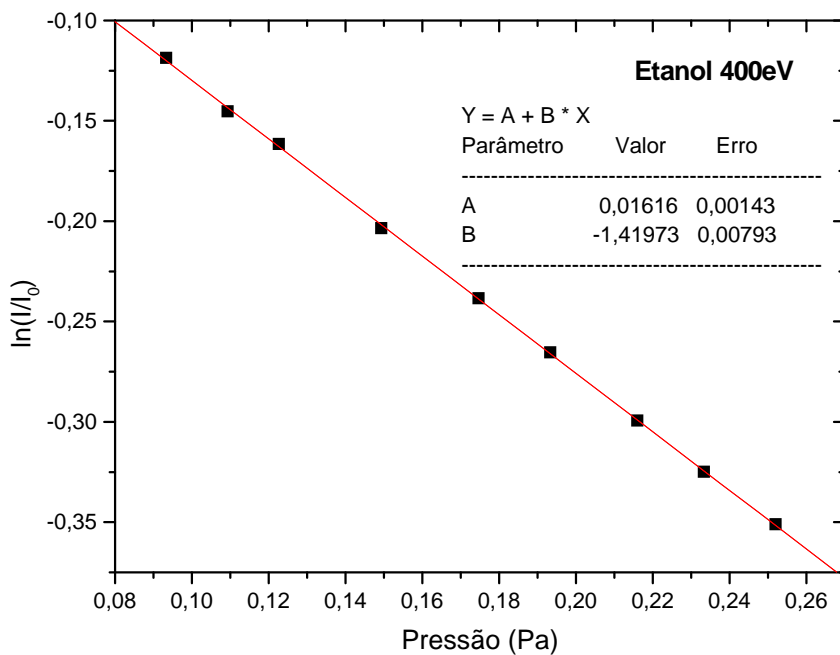


Fig.4.21: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 400 eV.

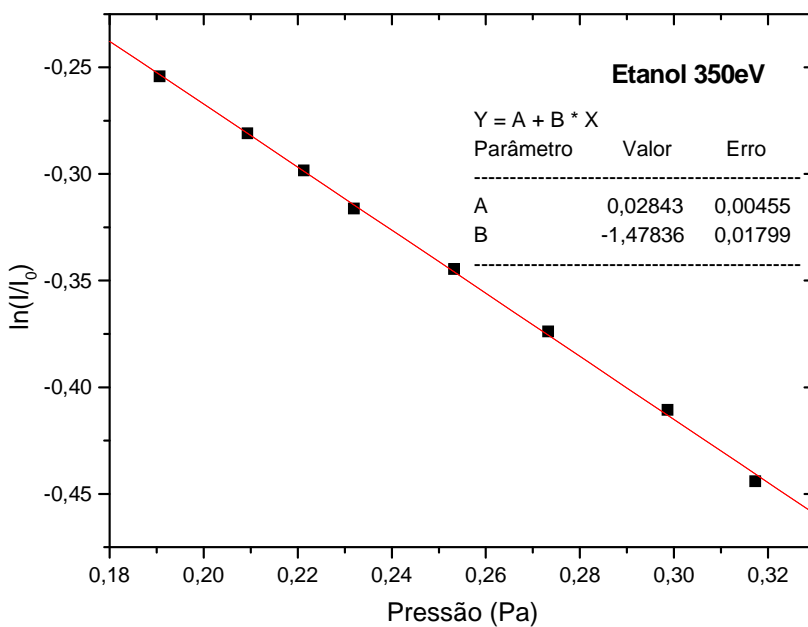


Fig.4.22: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 350 eV.

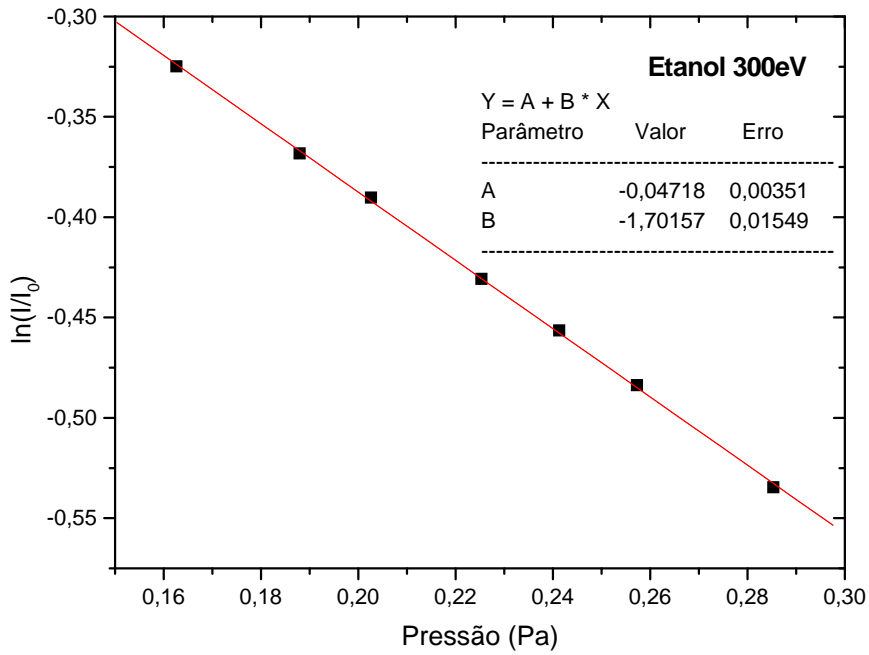


Fig.4.23: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 300 eV.

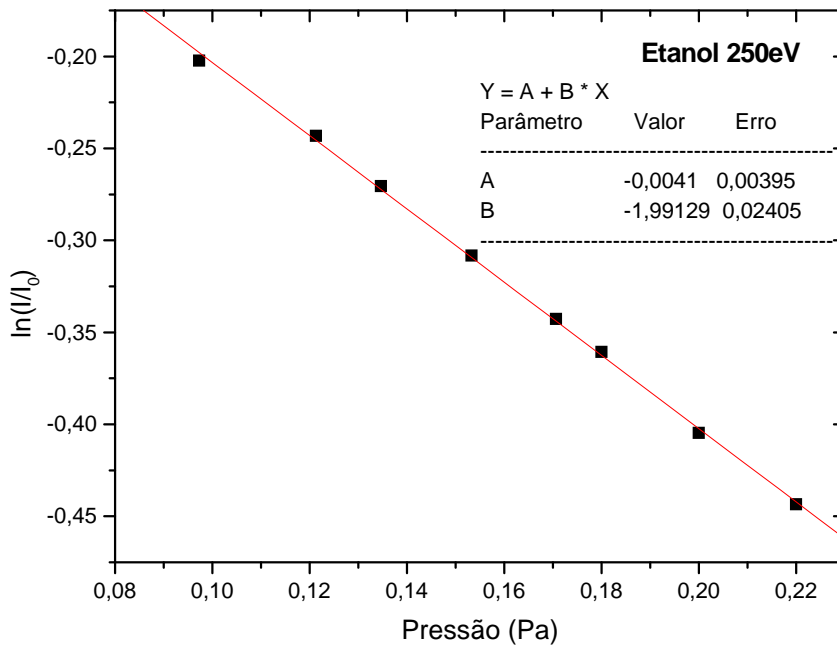


Fig.4.24: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 250 eV.

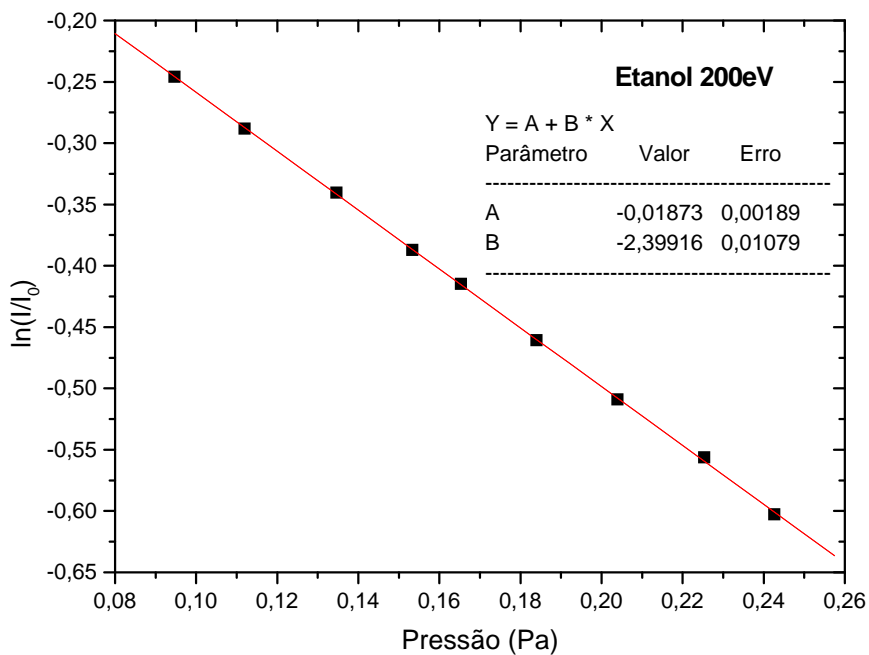


Fig.4.25: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 200 eV.

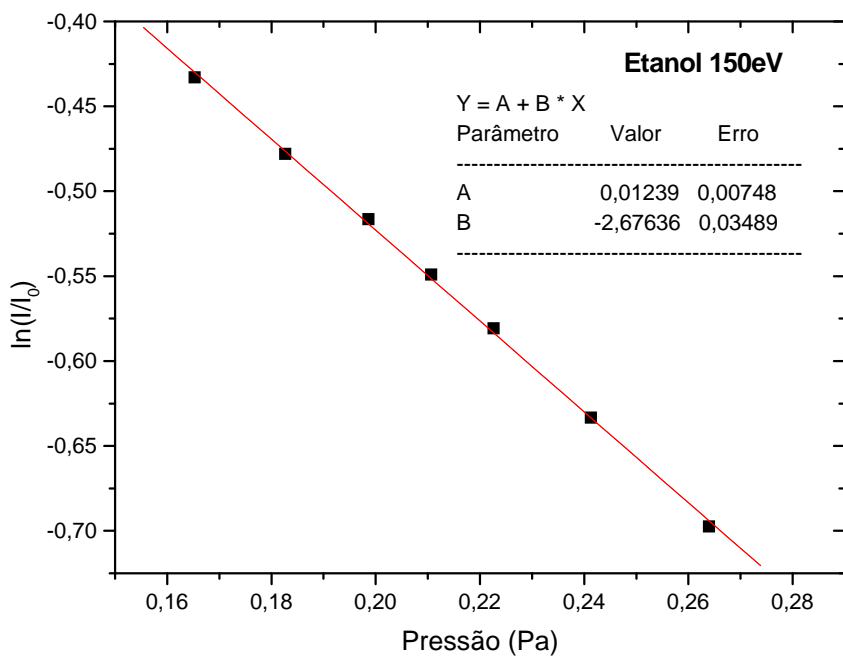


Fig.4.26: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 150 eV.

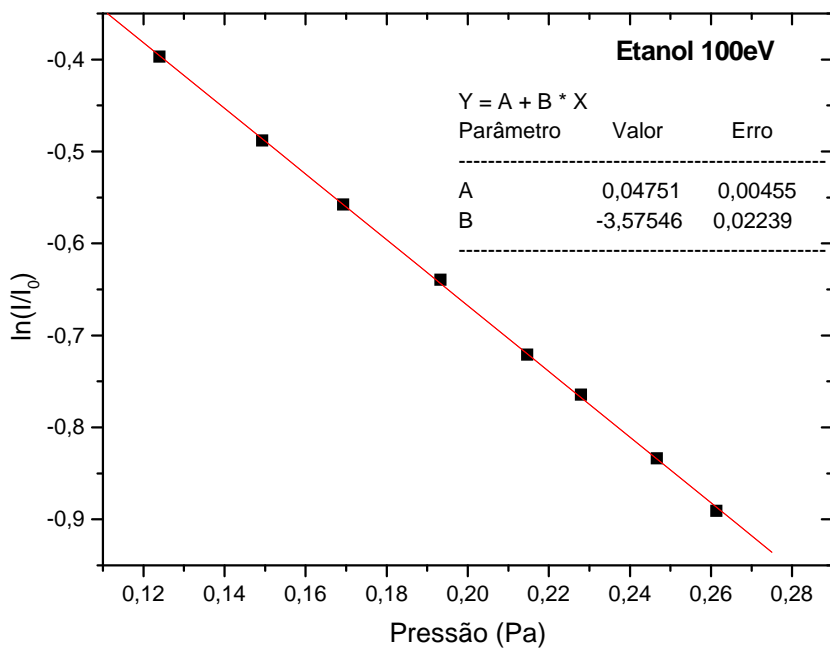


Fig.4.27: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 100 eV.

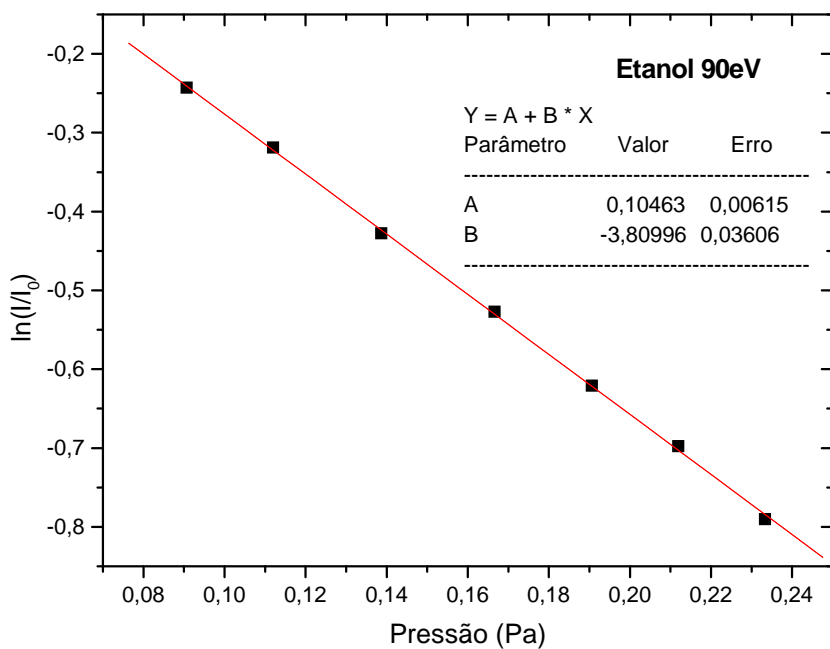


Fig.4.28: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 90 eV.

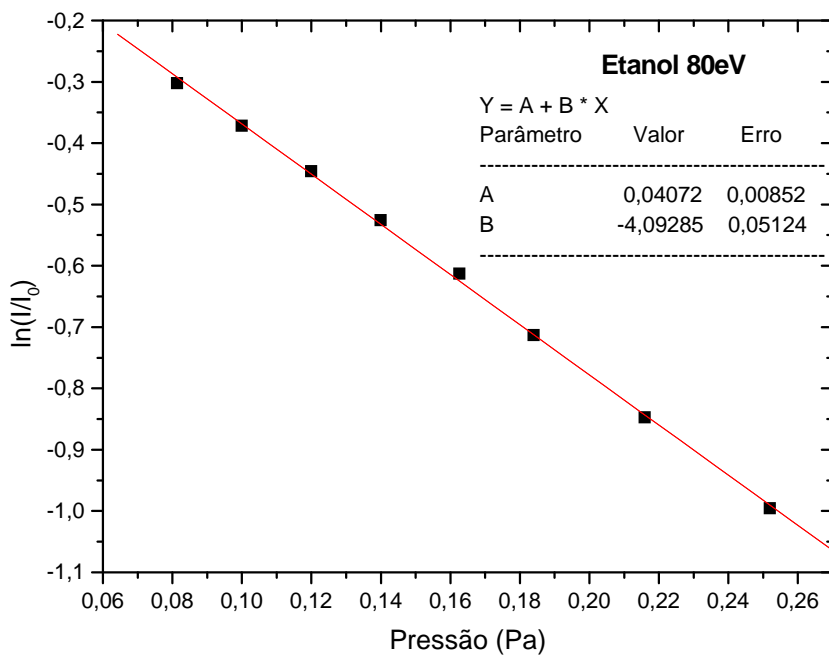


Fig.4.29: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 80 eV.

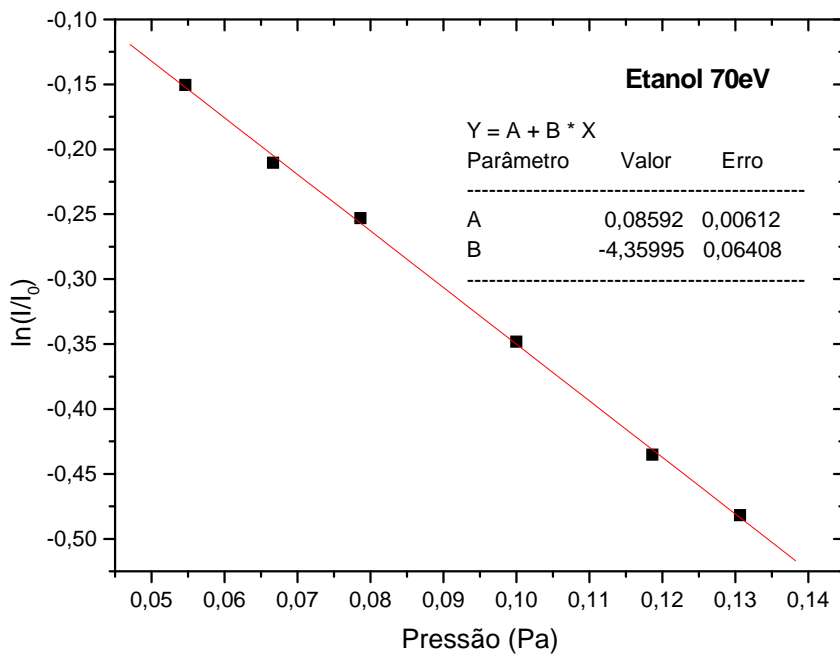


Fig.4.30: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 70 eV.

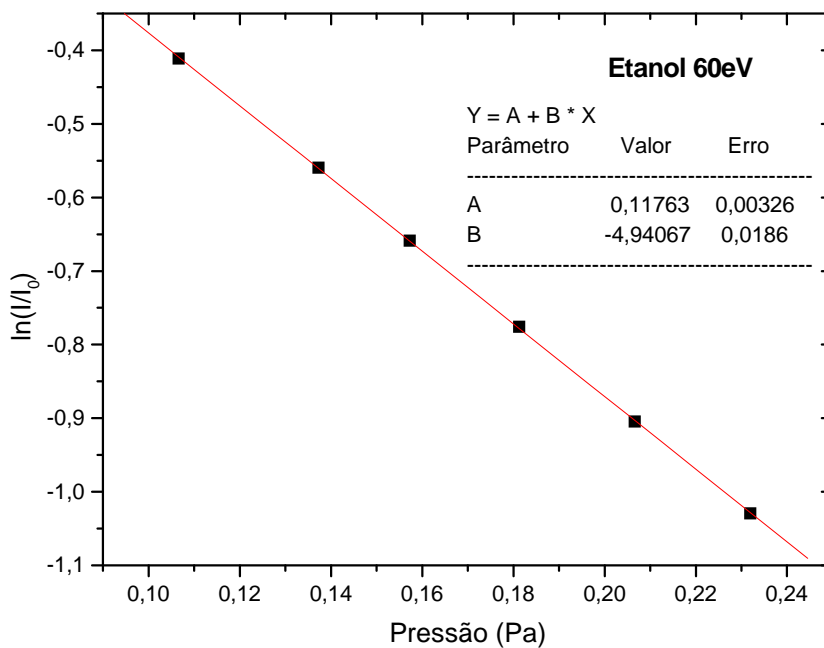


Fig.4.31: Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo Etanol no estado gasoso para a energia de 60 eV.

Na Tabela 4 e Figura 4.32, estão apresentadas as SCT do espalhamento de elétrons por Etanol na região de energia de impacto de 60 a 500 eV. Não existem dados experimentais nem teóricos, reportados na literatura, consistindo estas medidas no primeiro estudo da SCT do Etanol, ao nosso conhecimento.

Energia(eV)	Presente	Erro (5%) Presente
60	25,43	1,272
70	23,47	1,17
80	21,81	1,09
90	20,53	1,03
100	18,71	0,94
150	14,52	0,73
200	12,86	0,64
250	10,60	0,53
300	9,14	0,46
350	7,93	0,40
400	7,67	0,38
450	7,40	0,37
500	7,24	0,36

Tab.4: SCT Absoluta experimental do Etanol obtida neste trabalho, em unidades de (10^{-20}m^2), com o cálculo do erro.

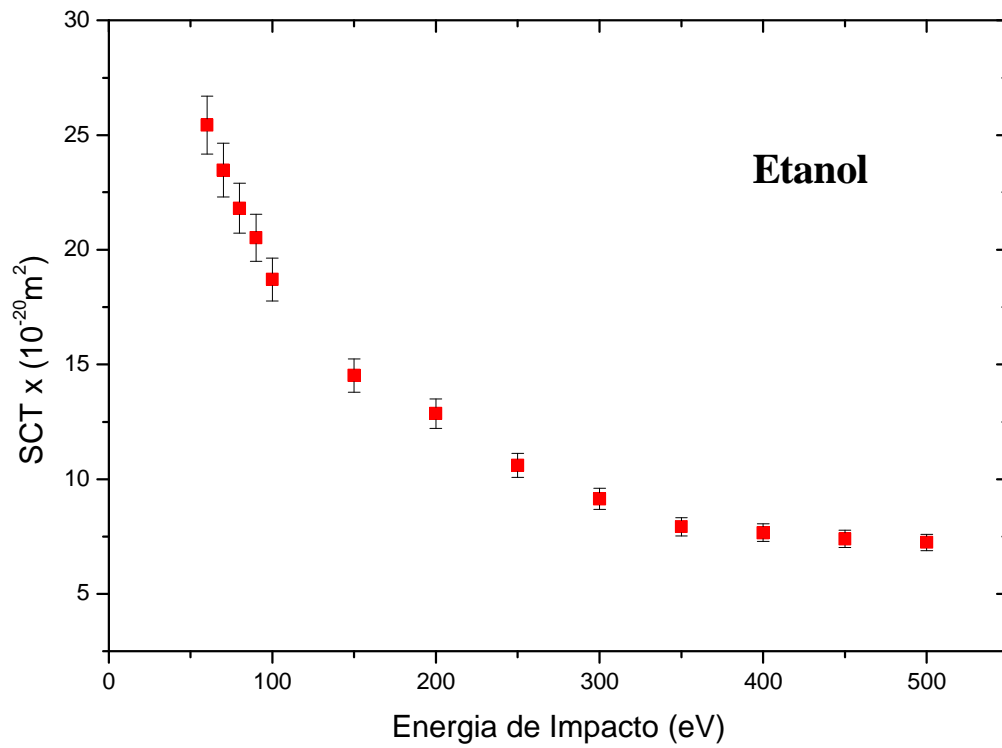


Fig.4.32: Gráfico da SCT do espalhamento de elétrons por Etanol na região de energia de impacto de 60 a 500 eV.

4.4 - Cálculo da SCT Absoluta para o Etanol Utilizando a Regra da Aditividade.

No cálculo das SCT do Etanol utilizando a Regra da Aditividade [57], utilizamos a equação (2.6), considerando o parâmetro Z sendo igual a 24 (número de elétrons do composto), e $a^2_0 = 0,28 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ e a polarizabilidade estática α igual a $31 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ [58]. Para a curva de Born foi utilizado o gráfico da Figura 4.33, que mostra a reta utilizada para a determinação dos valores de B e de σ_0 , para valores de SCT menores que 350 eV. Na Figura 4.34 são apresentados os resultados da SCT obtidos por esta Regra juntamente com a curva de Born.

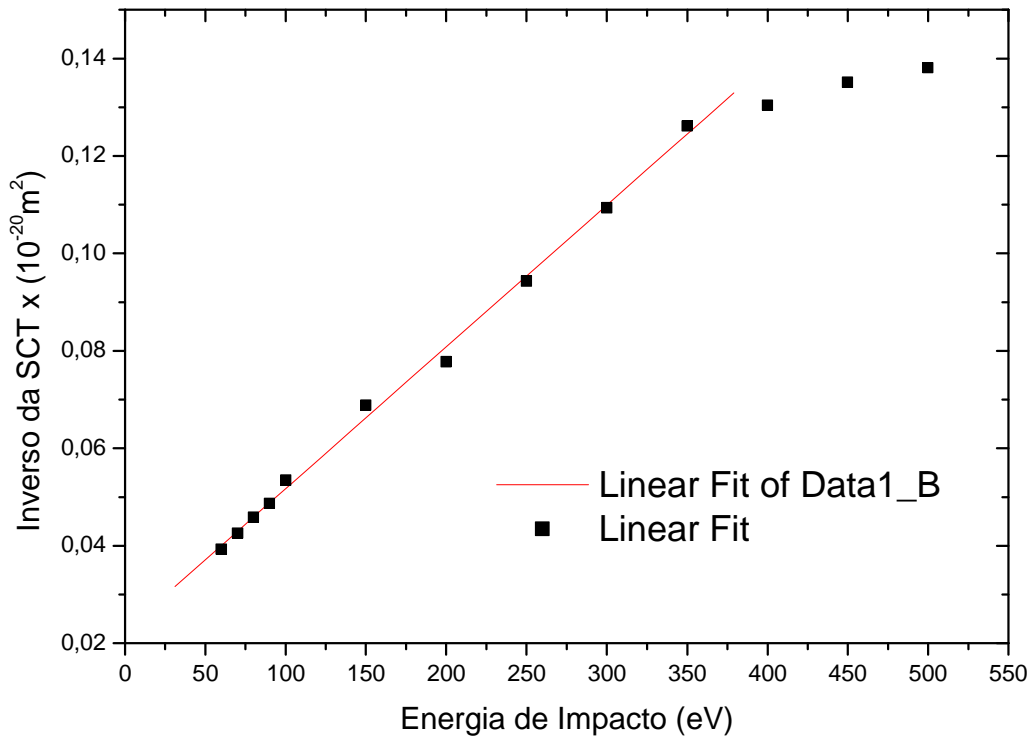


Fig. 4.33: Reta obtida a partir de dados experimentais das SCTs para o Etanol.

$$\frac{1}{\sigma(E)} = \frac{1}{\sigma_0} + \frac{1}{B} E ,$$

$$\frac{1}{\sigma_0} = 0,0226 (10^{20} \text{ m}^{-2}) \Rightarrow \sigma_0 = 44,2477 (10^{-20} \text{ m}^2) ,$$

$$\frac{1}{B} = 2,9112 \times 10^{-4} (\text{eV } 10^{20} \text{ m}^{-2}) \Rightarrow B = 3435,01 (\text{eV } 10^{-20} \text{ m}^2) .$$

Os valores obtidos de σ_0 e B , aplicados na equação (2.7) fornecem a curva de Born.

Na figura 4.34 é mostrada uma comparação dos resultados teóricos e experimentais obtidos neste trabalho. Observa-se uma excelente concordância dos nossos resultados experimentais com a curva de Born para faixa de energia de 100 a 450 eV. Conclui-se que para esta faixa de energia, a SCT obtida na curva de Born superestima a SCT elástica por um valor igual a SCT inelástica. Já os dados gerados pela Regra da Aditividade estão em melhor acordo com os dados experimentais para energias maiores, como é esperado, uma vez que este método é mais adequado para colisões rápidas. O mesmo comportamento verificado para energia de 500 eV no Metanol foi verificado para o Etanol, isto é, nosso valor de SCT é um pouco maior daquele previsto pela RA onde ela deveria reproduzir melhor os dados experimentais.

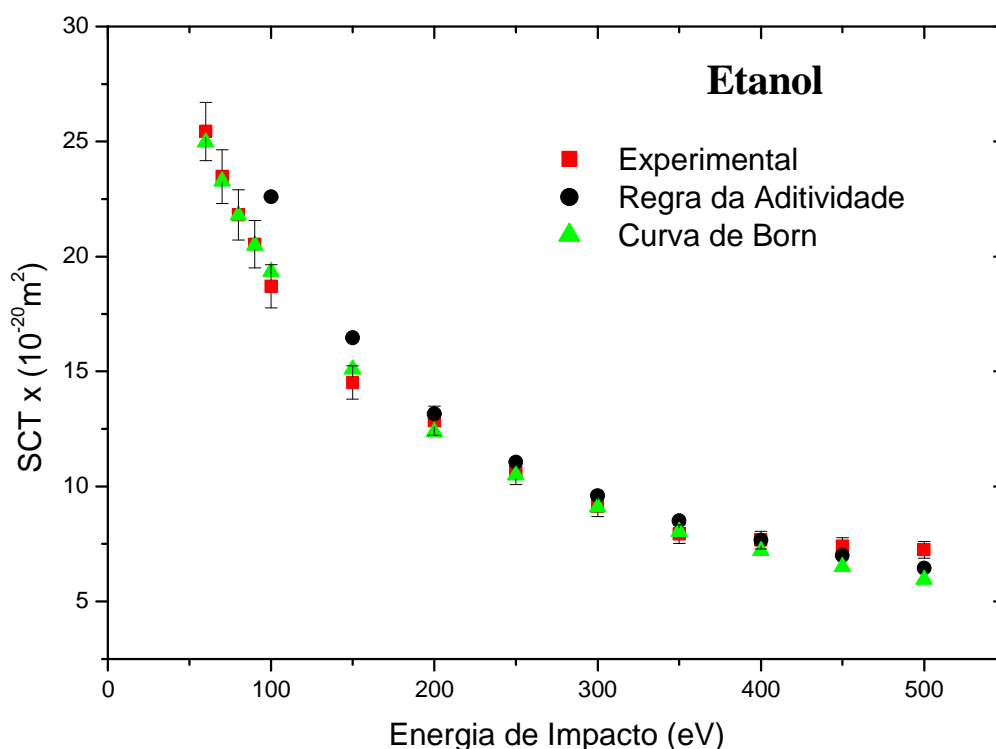


Fig. 4.34: Dados das SCTs teóricos e experimentais, mostrando uma grande concordância.

No gráfico da figura 4.35, está mostrado uma comparação dos valores de nossos dados de SCT do Etanol com os valores de SCT para o Etano C_2H_6 , obtidos por Sueoka e Mori [60] e

Ariyasinghe e cols.[61]. Comparando este gráfico com o da Figura 4.34, fica o questionamento se nossas medidas realmente deveriam ser menores para energia de 500 eV, já que se este for o caso, as medidas de SCT do Etanol e Etano se aproximam nesta energia, o que não parece razoável ocorrer.

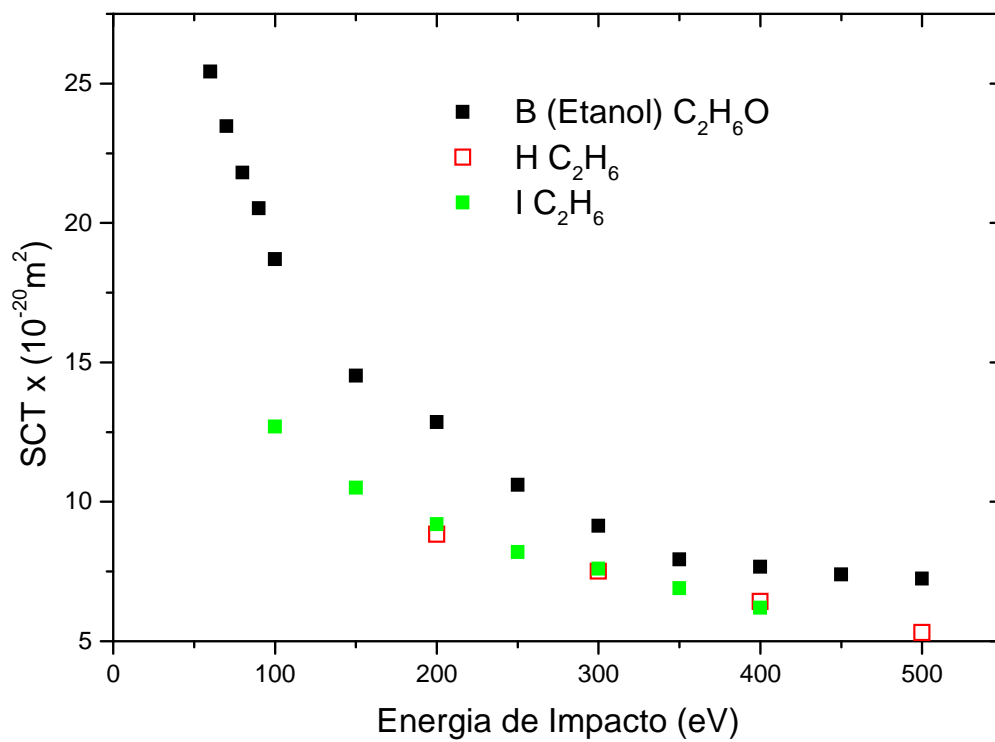


Fig. 4.35: Gráfico que mostra a comparação dos valores de SCTs da molécula de Etanol com a molécula de Etano.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Desde os primeiros experimentos de colisões de elétrons com moléculas, pesquisadores de todo mundo têm procurado encontrar alguma relação entre os parâmetros físico-químicos de moléculas e suas Seções 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 algumas conexões entre a magnitude das Seções de Choque Totais e o tamanho geométrico do alvo para alguns hidrocarbonetos, bem como notaram que a magnitude das SCTs são linearmente correlacionadas com o número de elétrons da molécula. Além disso, foi também verificado haver uma forte correlação das SCT com a polarizabilidade estática do dipolo elétrico do alvo. Hoje em dia, já é bem conhecido o fato de que as SCTs decrescem com o aumento da energia, embora não exista concordância sobre o caráter desta dependência. O objetivo de nosso trabalho foi 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 de energia no impacto de elétrons nas SCTs, bem como produzir dados úteis para o modelamento de plasmas frios, onde ocorrem a colisão de elétrons com álcoois.

Para tanto, obtivemos as SCTs do espalhamento de elétrons por Metanol e Etanol na região de energia de 60 a 500 eV. O primeiro alvo estudado foi o Metanol, na região de impacto de 70 a 500eV, cujos dados de SCT foram comparados com os dados obtidos por Szmytkowski e Vnodkumar. Verificou-se uma excelente concordância entre os nossos resultados e os resultados de Szmytkowski e Krzysztofowicz enquanto os dados de Vnodkumar são levemente mais altos para as energias abaixo de 90 eV, resultado esperado já que o modelo utilizado por este autor falha à medidas mais baixas. Esta discrepância torna-se cada vez maior a medida que a energia cai, sendo este resultado atribuído por Vnodkumar, devido à natureza dipolar do alvo ($\mu_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.7D$) que afeta as medidas de SCT. Para a energia de 500 eV nossos resultados estão um pouco acima dos

resultados Vnodkumar, fora da barra de erro. Os valores de SCT obtidos experimentalmente neste trabalho na região de energia de 300 a 500 eV, são dados inéditos, dentro do nosso conhecimento.

O segundo alvo estudado foi o Etanol, na região de energia de 60-500 eV, cujos dados não puderam ser comparados, pois nenhuma informação sobre a SCT do Etanol foi encontrada na literatura.

Foram também feitas comparações dos valores de SCTs obtidos, com os das moléculas de Metano e Etano. Observou-se que os respectivos álcoois apresentam maiores valores de SCT por se tratarem de moléculas maiores.

As medidas de SCTs na região estudada podem atualmente ser realizadas rotineiramente no LEAM. Pretende-se estender essas medidas para a região de baixa energia, 1 a 100eV utilizando um novo canhão construído e já testado por nós. Além disso, o aparelho será utilizado para obtenção de Espectros de Perda de Energia de Elétrons a baixos ângulos, substituindo-se o coletor de Faraday por um Channeltron e modificando-se o modo de operação do analisador, coletando os elétrons espalhados com varredura contínua de energia. O aparelho utilizado em nosso trabalho também será adaptado em futuro próximo para o estudo da interação de pósitrons com moléculas, o que permitirá um estudo comparativo da dependência de carga no processo de colisão.

5.1-REFERÊNCIAS

- [1] G. Garcia, F. Blanco, A. Willart Chem. Physics Letters 335, 227 (2001).
- [2] G. P. Karwasz, R. S. Brusa, A. Zecca, P. Mozejko, G. Kasperski, C. Szmytkowski, Chem. Physics Letters 284, 128 (1998).
- [3] D. J. Strickland, J. L. Lean, R. R. Meier, A. B. Christensen, L. J. Paxton, D. Morrison, J. D. Craven, R. L. Walterscheid, D. L. Judge, and D. R. McMullin, Geophys. Res. Letters 31, L03801 (2004).
- [4] M. J. Brunger and S. J. Buckman, Physical Rep. 357, 215 (2002).
- [5] C. T. Whelan and N. J. Mason, Electron Scattering from Atoms, Molecules, Nuclei and Bulk Matter _Kluwer academic/Plenum, New York, (2005).
- [6] G. G. Lister, J. E. Lawler, W. P. Lapatovich, and V. A. Godyak, Rev. Mod. Physical 76, 541 (2004).
- [7] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, Science 287, 1658 (2000).
- [8] T. Shimazaki in: Molecular Processes in Space, ed. T. Watanabe et. al. (New York: Plenum) 173 (1990).
- [9] 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).
- [10] S. Gohlke and E. Illenberger, Europhys. News 33 207 (2003).
- [11] A. Chutjian, Adv. At. Mol. Opt. Physical 43 373 (2000).
- [12] H. Tanaka and M. Inokuti, Adv. At. Mol. Opt. Physical 43, 1 (2000).
- [13] B. Block, P. Möser, and W. Hentschel, Opt. Eng. 36, 1183 (1997).
- [14] S. Y. Liao, D. M. Jiang, Q. Cheng, Z. H. Huang, and K. Zeng, Energy Fuels 20, 84 (2006).
- [15] D. Mathur and J. B. Hasted, Chem. Physics Letters 34, 90 (1975).
- [16] F. Schmieder, Z. Elektrochem. Angew. Physics Chem. 36, 700 (1930).
- [17] O. Sueoka, Y. Katayama, and S. Mori, At. Coll. Res. Japan, Prog. Rep. 11, 17 (1985).

- [18] C. Szmytkowski and A. M. Krzysztofowicz, *J. Physics. B* 28, 4291 (1995).
- [19] L. von Trepka and H. Neuert, *Z. Naturforsch. A* 18, 1295, (1963).
- [20] H. Kühn, H.-P. Fenzlaff, and E. Illenberger, *J. Chem. Physics* 88, 7453 (1988).
- [21] M. G. Curtis and I. C. Walker, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 88*, 2805 (1992).
- [22] V. S. Prabhudesai, A. H. Kelkar, D. Nandi, and E. Krishnakumar, *Physics Rev. Letters* 95, 143202 (2005).
- [23] T. Skalický and M. Allan, *J. Physics B* 37, 48 (2004).
- [24] L. Parenteau, J. P. Jay-Gerin, and L. Sanche, *J. Physics Chem.* 98, 10277 (1994).
- [25] B. C. Ibănescu, O. May, A. Monney, and M. Allan, *Physics Chem. Chem. Physics* 9, 3163 (2007).
- [26] A. T. Wen, M. Michaud, and L. Sanche, *Physics Rev. A* 54, 4162 (1996).
- [27] M. Orzol, I. Martin, J. Kocisek, I. Dabkowska, J. Langer, and E. Illenberger, *Physics Chem. Chem. Physics* 9, 3424 (2007).
- [28] Duric N, Cadez L and Kurepa M, *Fizika (Zagreb)* 21 319. (1989).
- [29] Srivastava S K, Krishnakumar E and Fucaloro A F and Note J. *Geophys. Res.* 101 26155. T Van (1996).
- [30] Rejoub R, Morton C D, Lindsay B G and Stebbings, *J. Chem. Physics* 118(4) 1756 R F (2003).
- [31] Minaxi Vinodkumar, Chetan Limbachiya, K N Joshipura, Bhushit Vaishnav and Sumona Gangopadhyay, *Journal of Physics: Conference Series* 012013115 (2008).
- [32] M. A. Khakoo, J. Blumer, K. Keane, C. Campbell, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, R. F. da Costa, L. G. Ferreira, M. A. P. Lima, and M. H. F. Bettega, *Physical Rev. A* 77, 042705 (2008).
- [33] Antonio Zecca and Luca Chiari *Physical Rev. A* **78**, 022703 (2008).
- [34] G. Garcia, F. Manero, *Chem. Physics Letters* 280, 419 (1997).
- [35] K. N. Joshipura, M. Vinodkumar, *Pramana* 47, 57 (1996).
- [36] A. Zecca, G. P. Karwasz and R. S. Brusa, *Physics Rev. A* 45, 2777 (1992).
- [37] P. Mozejko, G. Kasperski, C. Szmytkowski, G. P. Karwasz, R. S. Brusa and A. Zecca, *Chem. Physics Letters* 257, 309 (1996).
- [38] Ch. J. Joachain, *Quantum Collision Theory* (North-Holland, Amsterdam, p. 173 (1975)).

- [39] Mitio Inokuti, *Rev. Mod. Physics* 43, 297 (1971).
- [40] Hartree-Fock 9R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (Univ. of California Press, London, (1981).
- [41] M.E. Riley, D. G. Truhlar, *J. Chem. Physics* 63 2182. (1975).
- [42] X.Z. Zhang, J. F. Sun, Y.F. Liu, *J. Physics B* 25 1893, (1992).
- [43] J. Perdew, A. Zunger, *Physics Rev. B* 23 5048. (1981).
- [44] *Electron Molecule Interactions and Their Applications*, edited by L.G. Christophorou, Academic, New York Vol. 1 and 2 (1984).
- [45] J. Moore, C.Davis, M. Coplan, "Building Scientific Apparatus", Addison-Wesley Publishing Company, New York (1989).
- [46] *Electron Optics and Electron – Beaaam Device"* , A. Zhigarev, Mir. Publisher Moscow, Moscow (1975).
- [47] 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).
- [48] K.F. Poulter, M. J. Rodgers, P.J. Nash, T. J. Thompson and M.P. Perkin, *Vacuum* 33, 311 (1983).
- [49] F.J. de Heer, R.H.J. Jansen and Van der Key, *J. Physics B* 12 979. (1979).
- [50] Wagenaar and F.J. de Heer, *J. Physics B* 18 2021. (1985).
- [51] W.E. Kauppila, T.S. Stein, J. H. Smart, M.S. Dababneh, Y.H. Ho, J. P. Downing and V. Pol, *Physics Rev. A* 24 725 (1981).
- [52] Jain A., *Physics Rev. A* **34** 3707 (1986).
- [53] Jain A. , *J. Chem. Physics* **86** 1289 (1987).
- [54] Jain A., *J. Physics B*, **21** 905 (1988).
- [55] O. Sueoka and S. Mori, *J. Physics B* 19, 4035 (1986), O. Sueoka, *J. Physics B* **21**, L631 (1988).
- [56] Lide D R, *CRC handbook of Chemistry and Physics* 74th edn (Boca Raton, FL: Chem. Rubber Company) 9-42) (1993-1994).
- [57] A. Zecca, R. Melissa, R. S. Brusa and G. P. Karwasz, *Physics Letters A* **257** (1999) 75; G. Garcia, F. Manero, *Chem. Physics Letters* 280) 419 (1997).

[58] Setsuko Nakagawa, *Kinjo Gakuin University, Omori, Moriyama-ku, Nagoya 463, Japan*, Received 27 February 1997; in final form 25 June (1997).

[59] M.C. A. Lopes, M.P. Gomes, H. Couto, W. S. Melo, L.L Lima, Photonic, Electronic and Atomic Collisions. The Book of Invited Papers of the XXIV ICPEAC, editores: P. D. Fainstein; M. A. P. Lima; J. E. Miraglia; E. C. Montenegro; R. D. Rivarola., World Scientific Publishing, World Scientific Publishing, 320 (2006).

[60] O. Sueoka and S. Mori, *J. Physics B: At. Mol. Physics* 19, 4035 (1986).

[61] W. M. Ariyasinghe and D. Powers, *Physical Rev. A*, vol. 66, 052716 (2002).

5.2-RESUMOS APRESENTADOS (SUBMETIDOS) EM EVENTOS

1- M. Cristina A. Lopes, SILVA, D. G. M., Fellipe L. Aparecida, Francisco V. Oliveira, Helder Couto, Wilson S. Mello

ABSOLUTE TOTAL CROSS SECTION MEASUREMENTS FOR INTERMEDIATE ENERGY ELECTRON SCATTERING ON ETHANE AND PROPANE

14º Internacional Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms., Campinas, 2005.

2- M. Cristina A. Lopes, Helder Couto, Wilson S. Mello, SILVA, D. G. M.

ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR HIDROCARBONETOS NA REGIÃO DE ENERGIA INTERMEDIÁRIA

XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Santos – SP, 2005.

3- D. G. M. Silva, C. P. D'Oliveira, F. L. Aparecida, T. Tejo, E. Nascimento, H. Couto, W. S. Melo, M. C. A. Lopes

ABSOLUTE TOTAL CROSS SECTION MEASUREMENTS FOR ELECTRON SCATTERING ON HYDROCARBONS,

III Workshop em Física Molecular e Espectroscopia, 2005, Belo Horizonte - MG.

4-SILVA, D. G. M., H. Silva, Fellipe L. Aparecida, T. Tejo, Francisco V. Oliveira, J. Oliveira, M. P. Gomes, Helder Couto, Wilson S. Mello, M. Cristina A. Lopes

Seção de choque total absoluta de moléculas poliatômicas na região de energia de 90 a 500 eV In:

V Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Física-MG, 2005, Viçosa.

5-SILVA, D.G.M.,C.P. D'Oliveira, F. L. Aparecida, T. Tejo, E. do Nascimento, H. Couto

TOTAL CROSS SECTION FOR ELECTRON SCATTERING BY ETHANE AND PROPANE

XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006, São Lourenço – MG.

6-SILVA, D. G. M. ; TEJO, T. ; APARECIDA, F. L ; LOPES, M. C. A. . Estudo de Combustíveis Alternativos de Automotores. In: In: XIII Seminário de Iniciação Científica,, 2007, Juiz de Fora. **III Mostra de Iniciação Científica Júnior da UFJF.**, 2007. v. 01.

7-LOPES, M. C. A. ; Silva, H. ; SILVA, D. G. M. ; APARECIDA, F. L. ; TEJO, T. ; SILVA, C. A. ; VIGNOLI JUNIOR, V. F. . Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons para Determinações de Seções de Choque Diferenciais. In: **V Workshop em Física Molecular e Espectroscopia, 2007. V Workshop em Física Molecular e Espectroscopia, 2007. v. 01. p. 40-40.**