



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

MARCELO GOMES DA SILVA

**SEÇÕES DE CHOQUE TOTAIS DO ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS
POR 1-BUTANOL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Juiz de Fora
2018**

MARCELO GOMES DA SILVA

**SEÇÕES DE CHOQUE TOTAIS DO ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS
POR 1-BUTANOL**

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

Orientador: Profa. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes

Juiz de Fora

2018

Imprimir na parte inferior, no verso da folha de rosto a ficha disponível em:
<http://www.ufjf.br/biblioteca/servicos/usando-a-ficha-catalografica/>

MARCELO GOMES DA SILVA

**SEÇÕES DE CHOQUE TOTAIS DO ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR
1-BUTANOL**

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

Aprovada em (dia) de (mês) de (ano)

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Marcelo Martins Sant'Anna
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Profa. Dra. Giovana Trevisan Nogueira
Universidade Federal de Juiz de Fora

DEDICATÓRIA

A todos aqueles que fizeram parte da minha caminhada até aqui, em especial meus pais.

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Prof.a. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes pela oportunidade e aprendizado.

Ao Professor Michael J. Brunger, pelas discussões e sugestões no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Daniel pelos ensinamentos, contribuições e construção do aparelho, sem o qual não teríamos esse trabalho.

Ao Domingos, secretário do Programa de Pós-Graduação em Física, pelo trabalho incessante e apoio.

A todos meus familiares e minha noiva.

Aos meus colegas de laboratório, graduação e pós.

Aos órgãos de fomento desta pesquisa FAPEMIG, CAPES, CNPq, CNPEM e UFJF.

“Toda reforma interior e toda mudança para melhor dependem exclusivamente da aplicação do nosso próprio esforço.”

Immanuel Kant

RESUMO

Neste trabalho foram realizadas pela primeira vez medidas da seção de choque total (SCT) para o espalhamento de elétrons por moléculas de 1-butanol, na faixa de energias de impacto de 100 eV a 400 eV. Essas medidas foram realizadas em um novo aparelho desenvolvido no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular da Universidade Federal de Juiz de Fora - Brasil, que se baseia na Lei de Beer-Lambert, isto é, nas determinações da atenuação de um feixe de elétrons colimado, com energia definida, atravessando uma célula contendo o gás estudado à pressão e temperatura conhecidas. Foram também produzidos dados de SCT do 1-butanol utilizando a Regra de Aditividade (RA) proposta por Joshipura e Vinodkumar [21,22]. Os dados experimentais mostraram boa concordância qualitativa com os dados obtidos pela RA, um resultado previsto, já que este método é mais apropriado para colisões rápidas. A curva da SCT do 1-Butanol foi também gerada através de fórmula de dois parâmetros, que faz a parametrização dos valores de SC para diferentes moléculas em uma larga faixa de energia, reduzindo substancialmente a dispersão estatística dos dados.

Palavras-chave: Seção de Choque Total. Espalhamentos por Elétrons. Moléculas da Biomassa. 1-Butanol.

ABSTRACT

In this work were carried out for the first time total cross section (SCT) measurements for electron scattering by 1-butanol molecules, in the impact energy range from 100 eV to 400 eV. These measurements were carried out in a new apparatus developed at the Atomic and Molecular Spectroscopy Laboratory of the Federal University of Juiz de Fora, Brazil, which is based on the Beer-Lambert Law, that is, on the determination of the attenuation of a collimated electron beam, with defined energy, traversing a cell containing the studied gas at the known pressure and temperature. Also, SCT data of 1-butanol were produced using the Additive Rule (AR) proposed by Joshipura and Vinodkumar [21,22]. The experimental data showed good qualitative agreement with the data obtained by RA, an expected result, since this method is more appropriate for fast collisions. The SCT curve of 1-Butanol was also generated through a two-parameter formula, which allows parameterization of the SC values for different molecules over a wide energy range, substantially reducing the statistical dispersion of the data.

Keywords: Total Cross-Section. Electron Scattering. Biomass Molecules. 1-butanol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Processo de espalhamento; (A) colimador; (B) alvo; (C) câmara de amostra; (I) feixe incidente; (E) feixe espalhado; (D) detector.....**21**
- Figura 2 - Espalhamento de um pacote de onda; (A) alvo; (B) Feixe de onda monocromático; (C) Onda não espalhada; (E) Onda espalhada emergente.....**31**
- Figura 3 - Definição da posição \vec{r}' , onde o potencial coulombiano é gerado por q, que corresponde à densidade de carga $\rho = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$**32**
- Figura 4 - Cálculo aproximado da distância $|\vec{r} - \vec{r}'|$ e o ponto D, ambos muito distantes de O. P é um ponto situado na zona de influência do potencial. A dimensão da zona de influência é da ordem de L.....**34**
- Figura 5 - Vetor de onda incidente \vec{k}_i , vetor de onda espalhada \vec{k}_e e vetor de onda transferida \vec{K}**36**
- Figura 6 - Desenho esquemático de um feixe de elétrons com intensidade inicial $I(0)$, passando por uma célula gasosa, sendo atenuado $I(c)$**50**
- Figura 7 - Vista lateral do aparelho de medidas de Seção de Choque Totais do espalhamento de elétrons de baixas energias do LEAM.....**55**
- Figura 8 - Aparelho de medidas de SCT. 1, 2 – Bombas mecânicas; 3, 4 - válvula abre/fecha; 5, 11 - bombas turbo moleculares; 6, 7 – medidor de pressão Bayard Alphert; 8, 9 – medidores de pressão termopar; 10- medidor de pressão Baratron; 12 - câmara de alto-vácuo; 13- câmara canhão.....**56**
- Figura 9 - Desenho esquemático das linhas de gás do aparelho de medidas de SCT. 1 - recipiente com amostra calibradora; 2 - recipiente com amostra estudada; 3, 4, 7 - válvula de diafragma; 5 - termopar pré-vácuo; 6 - bomba de vácuo mecânica; 9 - válvula agulha; 8 - válvula de diafragma by pass; 10 - câmara de alto-vácuo.....**58**
- Figura 10 - Desenho esquemático e vista lateral do arranjo experimental utilizado para as medidas de SCT do espalhamento de elétrons por moléculas. (1) Canhão de elétrons, (2) célula gasosa, (3) coletor de Faraday, (4) analisador de energia.....**59**

Figura 11 - Desenho esquemático dos elementos utilizado para as medidas de SCT do espalhamento de elétrons por moléculas. Do lado direito pode ser visto o canhão de elétrons, enquanto do lado esquerdo tem-se a célula gasosa, analisador de energias e coletor de Faraday, onde: 1 – catodo; 2 – placas defletoras; 3 – lentes eletrostáticas; 4 – entrada do analisador; 5 - ACD 127°; 6 – coletor de Faraday.....	59
Figura 12 - Simulação ilustrando trajetórias de um feixe de elétrons de 22 eV, com linhas equipotenciais no interior do canhão e célula de espalhamento, com variação no ângulo de emissão.....	61
Figura 13 - Alimentação do sistema de canhão de eletrons para inserção de um feixe de energia variavel em uma celula de gás. Baseado no livro Building Scientific Apparatus [36].....	63
Figura 14 - SCT's absolutas para o Argônio comparados com dados da literatura. Dados obtidos neste trabalho e de Waggenar et al. [37], de Heer et al. [38], Nickel et al. [39], Szmytkowski et al. [40].....	65
Figura 15 - Modelo espacial do 1-butanol.....	68
Figura 16 - Serie de retas da medida de $\ln(I/I_0)$ pela pressão pelo 1-Butanol no estado gasoso para a energia de 150 eV.....	70
Figura 17 - Variação típica de $\ln(I/I_0)$ pela pressão pelo 1-Butanol no estado gasoso, registradas para dada energia de impacto em várias sessões de experimentos. As diferentes inclinações para as energias de 100 a 400 eV refletem a dependência da SCT com a energia de impacto de elétrons.....	71
Figura 18 - Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Butanol no estado gasoso para a energia de 100 eV.....	72
Figura 19 - Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Butanol no estado gasoso para a energia de 150 eV.....	72
Figura 20 - Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Butanol no estado gasoso para a energia de 200 eV.....	73
Figura 21 - Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Butanol no estado gasoso para a energia de 250 eV.....	73
Figura 22 - Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Butanol no estado gasoso para a energia de 300 eV.....	74

Figura 23 - Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Butanol no estado gasoso para a energia de 350 eV.....	74
Figura 24- Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Butanol no estado gasoso para a energia de 400 eV.....	75
Figura 25 - SCT's do espalhamento de elétrons por 1-Butanol na região de energia de impacto de 100 eV a 400 eV.....	77
Figura 26 - Reta obtida a partir dos dados experimentais das SCT's para o 1-Butanol.....	78
Figura 27 - Dados das SCT's experimentais obtidos empregando a Regra da aditividade e a curva de dois parâmetros [44,48] e experimentais.....	80
Figura 28 - Comparação das SCT's do Metanol, Etanol, 1-Propanol e 1-Butanol. D. G. M. da Silva et al.[49,50].....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do 1-butanol	68
Tabela 2 – SCT Absoluta experimental do 1-Butanol obtida neste trabalho com o cálculo do erro e valores teóricos Regra da Aditividade (RA) e cálculo Híbrido.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACD	Analisador cilíndrico dispersivo
BP	British Petroleum
ICS	Integral Cross Section
LEAM	Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular
NIST	National Institute of Standards and Technology
RA	Regra da aditividade
SC	Seção de Choque
SCD	Seção de Choque Diferencial
SCT	Seção de Choque Total
TICS	Total Ionization Cross Sections
TL	Transmissão linear

SUMÁRIO

1	Introdução	16
2	Aspectos Teóricos	20
2.1	Seção de Choque Total	22
2.2	Métodos aproximativos da seção de choque total	23
2.2.1	Regra da aditividade	23
2.2.2	Determinação semi-empírica das Seções de Choque Totais: A Fórmula de Dois Parâmetros	25
2.2.3	Aproximação Bethe-Born	26
2.2.3.1	Seção de choque elástica total – Aproximação de Born	26
2.2.3.1.1	Aproximação de Born	35
2.2.3.2	Seção de choque inelástica total - Teoria de Bethe	40
2.2.3.3	Seção de Choque Total	48
3	Aspectos Experimentais	50
3.1	Conexão teórica e experimental	50
3.2	Arranjo experimental	55
3.2.1	Canhão de elétrons	60
3.2.2	Célula gasosa	62
3.2.3	Analisador cilíndrico dispersivo 127° (ACD 127°)	62
3.2.4	Coletor de Faraday	63
3.2.5	Purificação da amostra	64
3.2.6	Teste de confiabilidade do aparelho	64
3.3	Análise de erros	65
4	Seções de Choque Totais do Espalhamento de Elétrons por 1-Butanol	67
4.1	Calculo da SCT para o 1-butanol utilizando a regra da aditividade e a regra de dois parâmetros	78
5	Conclusão	82
6	Referências Bibliográficas	84

1 INTRODUÇÃO

A aplicação de combustíveis fósseis na indústria e área automotiva foi imprescindível para o desenvolvimento da humanidade. Estima-se que 80% da energia primária consumida no mundo é advinda dos combustíveis fósseis, sendo que, mais de 57% desta é utilizada no setor de transportes [1]. Em face desta grande demanda as oscilações em sua distribuição e fatores políticos e econômicos que levam ao aumento do seu valor fazem com que estes combustíveis sejam motivo de crises mundiais. Por outro lado, seu uso extensivo leva a outra preocupação mundial, devido às emissões de poluentes atmosféricos e impactos ambientais oriundos de tais matrizes energéticas. A solução encontrada por grandes nações para contornar estes problemas foi aumentar os estudos e conseqüentemente a utilização de outros recursos energéticos renováveis, tais como a eólica, solar, geotérmica e de biomassa.

Entre as fontes de energias alternativas, a biomassa desempenha um papel importante no setor de energia, sendo a única fonte natural de carbono renovável podendo ser obtida de uma grande variedade de materiais, que incluem derivados de organismos vivos, como agro culturas e várias espécies arbóreas [2]. Neste sentido, o cenário mundial inclina atualmente para uma troca dos derivados do petróleo por outras fontes de energia como pelos derivados da biomassa. Esta troca altera significativamente a geopolítica mundial, pois são imprescindíveis na produção dos biocombustíveis fatores como a disponibilidade de terras agricultáveis, acesso à água e condições edafoclimáticas adequadas. Tais fatores podem gerar conflitos relacionados à apropriação de territórios e dos recursos vegetais [3]. É necessário, portanto, um aumento no estudo das possibilidades de utilização e geração de biocombustíveis, para tornar suas aplicações mais eficientes e conflitarem o menos possível com a questão de sustentabilidade tanto ambiental quanto vital.

A utilização de álcoois como biocombustíveis já está bem estabelecida em muitos países, devido a inúmeras vantagens em relação a gasolina, principalmente no que se refere a performance e eficiência dos motores. O etanol e o metanol são os combustíveis mais comumente utilizados em motores a combustão interna.

Entretanto, existem outros álcoois que estão sendo estudados atualmente, a fim de estabelecer um melhor substituto para a gasolina, como os isômeros do propanol (1-propanol ou n-propanol e 2-propanol) e butanol (1-butanol ou n-butanol, 2-butanol, t-butanol e iso-butanol). Um dos substitutos mais promissores é o 1-butanol que também pode ser obtido da biomassa. Suas propriedades físicas e químicas o colocam em uma melhor posição quando comparado aos outros álcoois usados, por ele possuir por exemplo, maior poder calorífico inferior (33.1 MJ/Kg) comparando com o do etanol (26.8 MJ/Kg). O poder calorífico reflete a quantidade de calor (energia) liberada quando um material entra em combustão e os gases da descarga são resfriados até o ponto de ebulição da água, evitando assim que a água contida na combustão seja condensada. Outra característica importante é sua temperatura de autoignição de 385 °C, mostrando-se mais baixa que a do etanol que é de 434 °C, facilitando a ignição em regiões com baixas temperaturas [4]. Um outro aspecto importante é que o 1-butanol tem uma maior densidade de energia (29.2 MJ/L) do que o etanol (19.6 MJ/L), possibilitando um menor consumo de combustível e maior autonomia do veículo. Este dado compensa o fato de que seu número de octanagem em torno de 96 seja mais baixo que o do etanol que é de 108. Contudo ele é ainda próximo da gasolina convencional que é em torno de 80 e 99, podendo ser aplicado portanto em carros flex. Quanto maior o índice de octanagem maior é a resistência a compressão sob altas temperaturas sem entrar em autoignição, refletindo em uma melhora na eficiência em motores de ignição por centelhas e menos emissão de gases do efeito estufa [5]. Finalmente, o butanol não é higroscópico e, apesar de ser um combustível, não é inflamável, o que lhe confere enorme vantagens no que se refere ao seu armazenamento e transporte, comparado aos demais combustíveis atualmente utilizados em veículos automotores e na indústria.

Entre os estudos acadêmicos realizados com o butanol, verifica-se poucas pesquisas que relatam sua interação com elétrons, um dado imprescindível para dominar a tecnologia envolvida em processos de ignição em motores veiculares. Verifica-se na literatura apenas cinco estudos experimentais [6,7,10-12] e três estudos teóricos [7-9]. Obwald *et al.* [6] realizaram estudos da combustão de isômeros do butanol usando a técnica MBMS (*Molecular Beam Mass Spectrometry*). As seções de choque de ionização total por impacto de elétrons, o potencial de ionização e a polarizabilidade foram relatados por Hudson *et al.* [7] para os álcoois de C₁ a C₄, incluindo os isômeros do propanol e butanol na faixa de energia entre 16 e 200 eV.

Khakoo *et al.* [8] relataram medidas e cálculos das seções de choque de espalhamento elástico diferencial, integral e transferência de momento para elétrons de baixa energia, normalizadas pela técnica de fluxo relativo. As seções de choque diferenciais, integrais e de transferência de momento para espalhamento elástico por elétrons de baixa energia para os três isômeros do butanol (iso-butanol, t-butanol e 2-butanol) foram também calculadas através do Método Variacional de Schwinger para energias entre 1 eV e 50 eV por Bettega *et al.* [9]. Freidel *et al.* [10] reportaram o espectro de massa para 69 álcoois de C₁ a C₁₁ incluindo o 1-Butanol. Zvilopulo *et al.* [11] mediram as funções de ionização direta e dissociativa para moléculas de metanol, etanol e 1-butanol, utilizando a técnica de feixes cruzados associada a um espectrômetro de massa, determinando também a seção de choque de ionização parcial e o espectro de massa destas moléculas. Seções de choque diferenciais, integrais e vibracionais com energia de incidência de 1 eV a 100 eV e ângulos de dispersão de 5° a 130° para o iso-butanol e comparadas com n-butanol, foram reportadas por Kamil *et al.* [12].

Em face a escassez de dados de SC da interação de elétrons com butanol verificada na literatura e, procurando contribuir para o estabelecimento de uma base de dados confiáveis, neste trabalho foram realizadas medidas inéditas de Seção de Choque Total (SCT) na região de energia de impacto de 100 eV a 400 eV. A Seção de Choque Total (SCT) é uma medida da superfície efetiva do alvo molecular (ou atômico) sob colisão com o projétil incidente, que expressa sua reatividade. O conhecimento das SCT's é importante em várias áreas de ciências puras e aplicadas. Em ciências puras, estas medidas SCT possibilitam verificar a validade de teorias de espalhamento, a consistência de dados e a normalização de seções de choque para processos de excitações específicos do alvo. Em áreas tecnológicas, podemos citar sua aplicação na combustão veicular, como mencionado anteriormente, e também no desenvolvimento de lasers, entendimento de plasmas, sistemas biológicos, na modelagem astrofísica e atmosférica [13].

As SCT's podem ser obtidas através de diferentes técnicas desenvolvidas ao longo dos anos que foram aprimoradas de acordo com as inovações tecnológicas. Estas técnicas se enquadram em três classes principais, que derivaram outras técnicas, a saber: o método Ramsauer, a técnica dos feixes cruzados e o método de transmissão por discriminação por tempo de voo. Empregamos neste trabalho a

técnica linearizada de transmissão do feixe de elétrons por alvos gasosos estáticos, que é uma variante da técnica de Ramsauer [14].

A presente dissertação está disposta em cinco capítulos. O primeiro capítulo se dedica a introdução do trabalho onde é discutido a importância do estudo dos álcoois, o estado da arte da investigação das interações de elétrons com o butanol, sua importância acadêmica e aplicada, bem à sua definição física. O capítulo dois se destina aos aspectos teóricos das SCT's e o capítulo três aos aspectos experimentais, onde é descrita a técnica de transmissão linear e o aparelho de medidas utilizado neste trabalho. No capítulo quatro são apresentados os dados experimentais e teóricos da SCT do 1-butanol, e finalmente no capítulo cinco, a conclusão do trabalho e perspectivas futuras.

2 ASPECTOS TEÓRICOS

O processo de colisão entre duas partículas ou sistemas, consiste sucessivamente na aproximação destas, o processo de interação que envolve um intervalo de tempo muito curto e o espalhamento da partícula incidente com a possível ejeção de partículas. Nestas colisões, o alvo é considerado em repouso, uma vez que a velocidade do elétron incidente é muito maior em relação a sua velocidade. Podemos obter informações sobre o processo de interação indiretamente, conhecendo o estado inicial e final das partículas envolvidas e dos produtos resultantes. No caso do espalhamento de elétrons por alvos atômicos ou moleculares, é necessário conhecer a energia e momento dos elétrons incidente e espalhado e a energia e momento dos produtos resultantes da colisão. A colisão é considerada rápida ou lenta dependendo da velocidade do elétron incidente em relação a velocidade média orbital do elétron atômico ou molecular envolvido no processo em questão. As colisões podem ser caracterizadas como elástica ou inelástica; nas colisões elásticas não há perda de energia dos elétrons incidentes para o alvo, mas pode haver troca de momento, enquanto na inelástica há troca de energia e momento.

O espalhamento elástico pode ser descrito da seguinte forma:

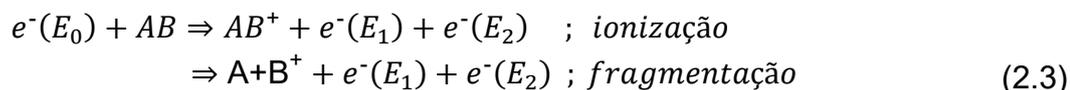


No processo ocorrido temos no lado esquerdo um elétron com energia E_0 que incide sobre o alvo AB e após a colisão o elétron pode ser desviado, não havendo troca de energia com alvo, já que a energia do elétron incidente é a mesma do elétron espalhado.

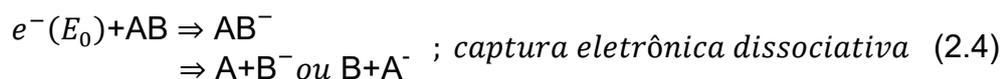
No espalhamento inelástico pode ocorrer troca de momento e os elétrons incidentes perdem energia para o alvo, podendo ocorrer vários processos como excitações eletrônicas, vibracionais, rotacionais, ionização, fragmentação, captura eletrônica, entre outros.



Na equação (2.2) AB^* é o estado excitado da molécula. A ionização e a fragmentação podem ser representadas pela equação (2.3):



Em energias abaixo do limiar de excitação podem ocorrer ainda formação de aníons ou a captura eletrônica, devido ao aprisionamento temporário de elétrons pelo alvo, conhecido como processo ressonante, que podem decair através de uma dissociação do alvo:



Um dos parâmetros mais importante no estudo das colisões é a seção de choque, que pode ser obtida experimentalmente, de acordo com a figura 1.

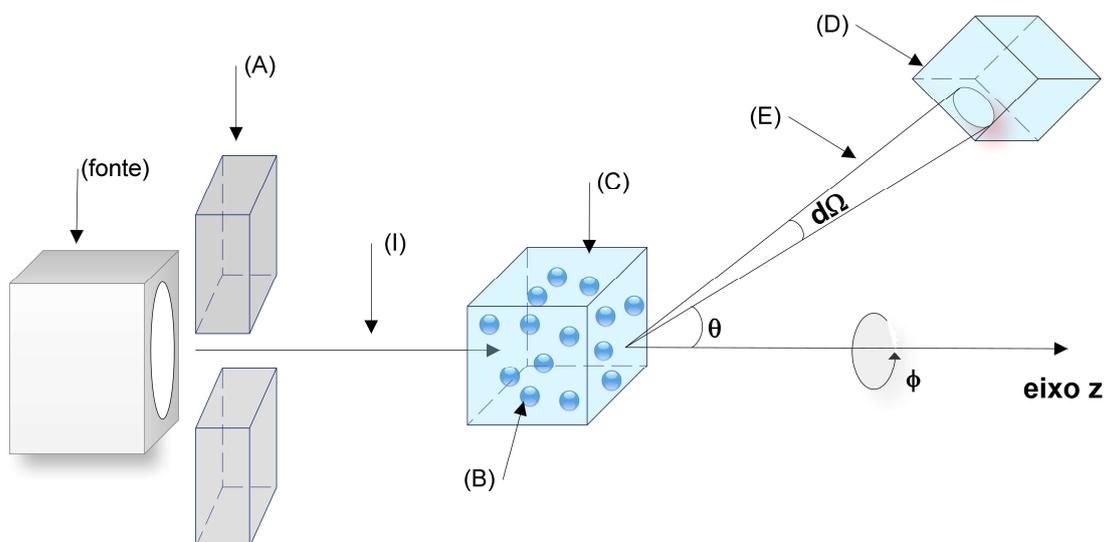


Figura 1 - Processo de espalhamento; (A) colimador; (B) alvo; (C) câmara de amostra; (I) feixe incidente; (E) feixe espalhado; (D) detector

Na figura 1 é mostrado esquematicamente o processo de espalhamento onde um feixe incidente (I) colimado e monoenergético entra na câmara de espalhamento (C) e pode ser espalhado pelo alvo (B) em todas as direções possíveis. Um detector (D), posicionado em um ângulo (θ) devido a direção da partícula incidente, distante da região de colisão longe do alcance potencial espalhador, fazendo a detecção da partícula espalhada/ejetada.

2.1 - SEÇÃO DE CHOQUE TOTAL

Na figura 1, a fenda de entrada do detector (D) define o ângulo sólido (θ, ϕ) de detecção das partículas espalhadas. O número de partícula dN detectadas por (D) por unidade de tempo, $[T]^{-1}$, é proporcional ao fluxo J_i das partículas incidentes detectadas por unidade de área por unidade de tempo $[L^2T]^{-1}$, e $d\Omega$. A constante de proporcionalidade $\sigma(\theta, \phi)$ é conhecida como seção de choque diferencial e possui a unidade de área.

$$dN = \sigma(\theta, \phi) J_i d\Omega \quad (2.5)$$

Pela análise dimensional $\sigma(\theta, \phi) d\Omega$ é igual ao número de partículas espalhadas por unidade de tempo dentro de um ângulo sólido na direção (θ, ϕ) por unidade de fluxo incidente pelo alvo.

Integrando-se a seção de choque diferencial em relação ao ângulo sólido

$$\int \sigma(\theta, \phi) d\Omega = \sigma_t \quad (2.6)$$

ou $\sigma_t = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sigma(\theta, \phi) \sin\theta \, d\theta \, d\phi$

obtem-se σ_t , a seção de choque total de espalhamento.

2.2 - MÉTODOS APROXIMATIVOS DA SEÇÃO DE CHOQUE TOTAL

Existem diferentes métodos teóricos para obtenção da seção de choque total (SCT). Na região de energias de impacto baixas e médias podemos dividi-los em dois grupos, um contemplando a faixa de 0.1 a 15 eV e outro para energias intermediárias, acima de 15 eV. Os mais utilizados para baixas energias são os métodos variacionais Kohn [15], Schwinger [9,16] e o método R-matrix [17]. Resultados obtidos com tais métodos podem ser utilizados para efeito de comparação, o que por exemplo é realizado pelo grupo de Bettega *et al.* [9] onde é obtido as seções de choque diferencial, integral e transferência de momento para os isômeros do butanol utilizando o método multicanal Schwinger. O segundo grupo possui os métodos de potencial óptico complexo esférico ou SCOP (*Spherical Complex Optical Potential*) [18-20], a regra da aditividade RA (*Additivity Rule*) [21, 22] e a aproximação Born Bethe [23-25] para mais altas energias. A seguir é apresentado o método da regra da aditividade que foi utilizado neste trabalho para comparação com os resultados obtidos experimentalmente. Será também apresentada uma abordagem mais detalhada da aproximação Born-Bethe para fundamentação física do problema de espalhamento de elétrons por alvos atômicos ou moleculares, apesar de não ter sido aplicada no trabalho.

2.2.1 - Regra da aditividade

A regra de aditividade é baseada na suposição de que as interações não isotrópicas entre elétrons e moléculas não desempenham um papel significativo na obtenção da SCT [26,27]. De acordo com a regra de aditividade e o teorema da SCT (elástica mais inelástica) $\sigma_t(E)$ da molécula é dado por

$$\sigma_{tot}(E) = \frac{4\pi}{K} \text{Im}F_m(\theta = 0^\circ) \approx \frac{4\pi}{K} \text{Im} \sum_{j=1}^N f_j(\theta = 0^\circ) = \sum_{j=1}^N \sigma_T^j(E) \quad (2.7)$$

onde $\sigma_t^j(E)$ e f_j são as SCT para o j-ésimo átomo da molécula e a amplitude de espalhamento é complexa. Como não temos que considerar a geometria molecular

na RA, o problema do espalhamento molecular pode ser reduzido ao problema de espalhamento atômico [28].

O comportamento da RA para energias altas e intermediárias é satisfatório, e com o intuito de obter valores mais próximos, foram realizadas modificações na RA, como a introdução do efeito de blindagem em moléculas, que é considerável à medida que a energia dos elétrons incidentes varia, EGAR (*Energy Dependent Geometry Additivity Rule*) [29].

Garcia e Manero [30] observaram em seus experimentos a dependência da SCT com a energia como função do número de elétrons do alvo e da polarizabilidade molecular na região entre 0,5 a 5 KeV, onde os resultados concordaram com os obtidos por Joshipura e Vinodkumar [26,27] através da expressão:

$$\frac{\sigma_T}{a_0^2} = A \left[\frac{E_0}{\text{keV}} \right]^{-B} \quad (2.8)$$

onde E_0 é a energia do elétron em eV, A e B são parâmetros que variam de acordo com as propriedades moleculares do gás em estudo e a_0 o raio atômico de Bohr com valor de $(0,52918 \times 10^{-8} \text{ cm})$. Como identificado por Garcia *et al.* [30], A tem uma dependência linear com Z número de elétrons, a polarizabilidade estática molecular α é dada em unidade de a_0^3 , então temos

$$\frac{\sigma_T(Z, \alpha)}{a_0^3} = \left(0.4Z + 0.1 \frac{\alpha}{a_0^3} + 0.7 \right) \left[\frac{E_0}{\text{keV}} \right]^{-0.78} \quad (2.9)$$

sendo o parâmetro B em (2.8) aproximadamente constante para moléculas da família (CH_4 , NH_3 , N_2 , CO , CO_2). Utilizaremos a equação (2.9) para cálculos das SCT do 1-Butanol.

2.2.2 Determinação semi-empírica das Seções de Choque Totais: Fórmula de Dois Parâmetros.

A SCT para energias de impacto entre 20 a 3500 eV para gases como relatados nos trabalhos de Zecca *et al.* [31] pode ser aproximada por um “modelo semi-empírico” de acordo com a fórmula

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0 b}{b + \sigma_0 E} \quad (2.10)$$

$$\frac{1}{\sigma(E)} = \frac{1}{\sigma_0} + \frac{E}{b} \quad (2.11)$$

onde σ_0 e b são parâmetros obtidos de dados experimentais de acordo com cada alvo. Referimo-nos a σ_0 como um parâmetro de baixa energia da SCT e b de alta energia obtidos através das inclinações assintóticas da SCT. Karwasz *et al.* [32] mostraram que o parâmetro σ_0 pode ser aproximado por

$$\sigma_0 = 20(\sqrt{\alpha} - 1) \quad (2.12)$$

considerando a correlação entre polarizibilidade de dipolo molecular α e o parâmetro σ_0 seção de choque assintótica “baixa energia” para 20 alvos moleculares. Karwasz *et al.* [32] obtiveram o parâmetro b ajustando a equação (2.10) aos resultados experimentais de SCT e introduzindo a relação de aditividade em b

$$b(X_n Y_m) = nb(X) + mb(Y) \quad (2.13)$$

onde $(X_n Y_m)$ é a fórmula molecular e $b(X)$ é o parâmetro atômico para o átomo X . Pode ser notado na equação (11) a mesma dependência da energia obtida na aproximação de Born para SCT elástica [33].

$$\sigma_{\text{el}} = \frac{4\pi U_0^2 a^4}{1 + 4ak^2} \quad (2.14)$$

onde é utilizado o potencial de Yukawa para os espalhamentos.

$$U(r) = -\frac{U_0}{r} e^{-r/a} \quad (2.15)$$

sendo, $k^2 = 2mE/\hbar^2$ quadrado do número de onda do elétron incidente e (a) é a faixa de alcance do potencial.

2.2.3 Aproximação Bethe-Born

A adição direta da seção de choque elástica total extraída da primeira aproximação de Born com a seção de choque inelástica total extraída da teoria de Bethe–Born, nos permite obter a SCT devida as interações de elétrons rápidos com átomos ou moléculas. Com o intuito de obtermos a SCT, realizaremos a seguir uma descrição detalhada de ambas teorias.

2.2.3.1 Seção de choque elástica total – Aproximação de Born

Vamos considerar a colisão ocorrida na equação (2.1), onde as partículas incidentes e^- designadas por (I), e as partículas alvo AB por (A), permanecendo a energia interna no processo inalterada. Com intuito de simplificar o problema vamos supor que inicialmente o elétron incidente e o alvo não possuam spin; o alvo é fino o suficiente para que possamos negligenciar o processo de espalhamento múltiplo; qualquer possibilidade de coerência entre as ondas espalhadas por diferentes partículas (átomos ou moléculas) que se reúnem no alvo é negligenciada. A partir destas considerações, simplificamos o estudo do processo de colisão a um processo individual de uma partícula de feixe incidente (I) coordenada \vec{r}_i por uma partícula alvo A com coordenada \vec{r}_A . Vamos assumir que a interação entre as partículas (I) e (A) pode ser descrita pela energia potencial $V(\vec{r}_i - \vec{r}_A)$, que depende somente da posição relativa $\vec{r} = (\vec{r}_i - \vec{r}_A)$. O problema é reduzido ao estudo de espalhamento de uma única “partícula relativa” com um potencial $V(\vec{r})$, e massa reduzida μ no referencial do centro de massa.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_I} + \frac{1}{m_A} \quad (2.16)$$

O espalhamento de elétrons por átomos ou moléculas é um processo dependente do tempo, em virtude do comportamento da partícula incidente como um pacote de onda em 3 dimensões.

Após a interação com o alvo são produzidos dois pacotes de onda; um propagando sem sofrer deflexão (parte não espalhada); e outro propagando após sofrer deflexão (parte espalhada), associada a $d\sigma(\theta, \phi)/d\Omega$, a seção 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 J_i .

Supõe-se neste tratamento, para simplificar o problema que o fluxo J_i de partículas incidentes seja constante no tempo, levando a funções de onda estacionárias que podem ser obtidas da equação de Schroedinger independente do tempo, cuja a solução dependente do tempo é obtida da superposição dos estados estacionários encontrados.

A equação de Schroedinger que descreve a evolução da partícula no potencial $V(\vec{r})$ é satisfeita pelas soluções associadas com uma energia E bem definida.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar} \quad (2.17)$$

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

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}) \quad (2.18)$$

Contudo, para as ondas espalhada e incidente temos $E > 0$, o que implica em um espectro contínuo onde E é igual a energia cinética do feixe incidente antes de chegar a zona de influência do potencial, definindo

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (2.19)$$

$$V(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2\mu} U(\vec{r}) \quad (2.20)$$

Substituindo (2.19) e (2.20) em (2.18), e reformulando temos

$$[\Delta + k^2 - U(\vec{r})]\varphi(\vec{r}) = 0 \quad (2.21)$$

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

$$\varphi_{\text{inc}} = e^{ikz} \quad (2.22)$$

sendo a direção de incidência relativa ao eixo Oz. Assumimos que a amplitude é igual a 1, simplificando a equação (2.21), visto que está não é normalizável e deve ser interpretada no sentido de densidade do feixe.

A interpretação da condição de contorno resulta no comportamento assintótico para $\vec{r} \rightarrow \infty$ com uma única onda incidente (2.22), e qualquer onda diferente desta será emergente, representando assim o espalhamento.

A partir da suposição de que $V(r)$ decresce suficientemente rápido para $\vec{r} \rightarrow \infty$, a equação (2.21) se aproxima da equação de onda livre $(\Delta + k^2)\varphi = 0$ para $\vec{r} \rightarrow \infty$. Para grandes distâncias as soluções desta equação se comportam como ondas esféricas emergentes $f_k e^{ikr}/r$. Neste caso, a solução da equação (2.21) deve apresentar um comportamento assintótico da forma:

$$\varphi_k(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{ikz} + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (2.23)$$

Em (2.23) temos o segundo termo representando as ondas espalhadas. A função $f_k(\theta, \phi)$, conhecida como amplitude de espalhamento, apresenta uma dependência angular, implicando no fato do espalhamento não ser isotrópico.

A equação (2.5) descreve a corrente no detector, podendo ser escrita também em termos da densidade de corrente espalhada $\vec{J}_{esp} = \vec{J}_{esp}(r, \theta, \phi)$

$$dI_{esp} = \vec{J}_{esp} \cdot d\vec{s} = r^2 J_{esp} d\Omega \quad (2.24)$$

Classicamente temos

$$J_{inc} \frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} = r^2 J_{esp}(r, \theta, \phi) \quad (2.25)$$

Para sistemas quânticos essas condições serão obedecidas considerando o valor médio correspondente ao estado estacionário de interesse.

$$\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} = r^2 \frac{\langle J_{esp}(r, \theta, \phi) \rangle}{\langle J_{inc} \rangle} \quad (2.26)$$

Utilizando operadores correspondentes à densidade de corrente, classicamente para uma partícula em \vec{r} ,

$$\vec{J}(\vec{r}_0) = n(\vec{r}_0) \vec{v} = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \vec{v} = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \frac{\vec{p}}{\mu} \quad (2.27)$$

Vamos substituir \vec{r} e \vec{p} por operadores e simetrizar, garantindo a hermiticidade,

$$\vec{J}(\vec{r}_0) = \frac{1}{2\mu} [\delta(\vec{R} - r_0) \vec{P} + \vec{P} \delta(\vec{R} - r_0)] \quad (2.28)$$

o valor médio de $J(\vec{r}_0)$ no estado φ encontrado

$$\langle \varphi | \vec{J}(\vec{r}_0) | \varphi \rangle = \frac{1}{\mu} \Re \left[\varphi^*(\vec{r}_0) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \varphi(\vec{r}_0) \right] \quad (2.29)$$

o fluxo incidente, associado com parte dos autoestados da onda plana (2.22), e

$$\langle J_{inc} \rangle = \left| \frac{1}{\mu} \Re \left[e^{-ikz} \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} e^{ikz} \right] \right| = \frac{\hbar k}{\mu} \quad (2.30)$$

o fluxo espalhado

$$\langle \vec{J}_{esp} \rangle = \langle \vec{J}(r, \theta, \phi) \rangle = \frac{1}{\mu} \Re \left[\varphi_{esp}^*(\vec{r}) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \varphi_{esp}(\vec{r}) \right] \quad (2.31)$$

expressados em coordenadas esféricas.

$$\nabla_r = \frac{\partial}{\partial r}; \quad \nabla_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}; \quad \nabla_\phi = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Utilizando os resultados obtidos, agregando-os a equação (2.23) temos

$$\begin{aligned} \langle J_{esp} \rangle_r &= \frac{\hbar k}{\mu} \frac{1}{r^2} |f(\theta, \phi)|^2 \\ \langle J_{esp} \rangle_\theta &= \frac{\hbar}{\mu r^3} \Re \left[\frac{1}{i} f^* \frac{\partial f}{\partial \theta} \right] \\ \langle J_{esp} \rangle_\phi &= \frac{\hbar}{\mu r^3 \sin \theta} \Re \left[\frac{1}{i} f^* \frac{\partial f}{\partial \phi} \right] \end{aligned} \quad (2.32)$$

Para $\vec{r} \rightarrow \infty$ temos que os termos com r^3 são desprezíveis, substituindo por $\langle J_{esp} \rangle$ da equação (2.32) e $\langle J_{inc} \rangle$ da equação (2.30) em (2.26), obtemos

$$\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} = r^2 \frac{\langle J_{esp}(r, \theta, \phi) \rangle}{\langle J_{inc} \rangle} = |f(\theta, \phi)|^2 \quad (2.33)$$

Isso mostra que a seção de choque diferencial é o modulo ao quadrado da amplitude de espalhamento.

No cálculo φ_{inc} e φ_{esp} , não é levado em conta os termos de interação que aparecem na corrente total associada a $\varphi = \varphi_{inc} + \varphi_{esp}$. Em termos da descrição dependente do tempo, feita em pacotes de ondas, estes termos de interferência

localizam-se na região onde se superpõe o pacote incidente e o pacote de ondas esféricas espalhado, ou seja, na vizinhança da direção $\theta = 0^\circ$. Portanto a localização do detector deve ser em uma direção $\theta \neq 0^\circ$, pois este deve estar fora do alcance do feixe incidente, sendo o resultado $\theta = 0$ obtido por extrapolação.

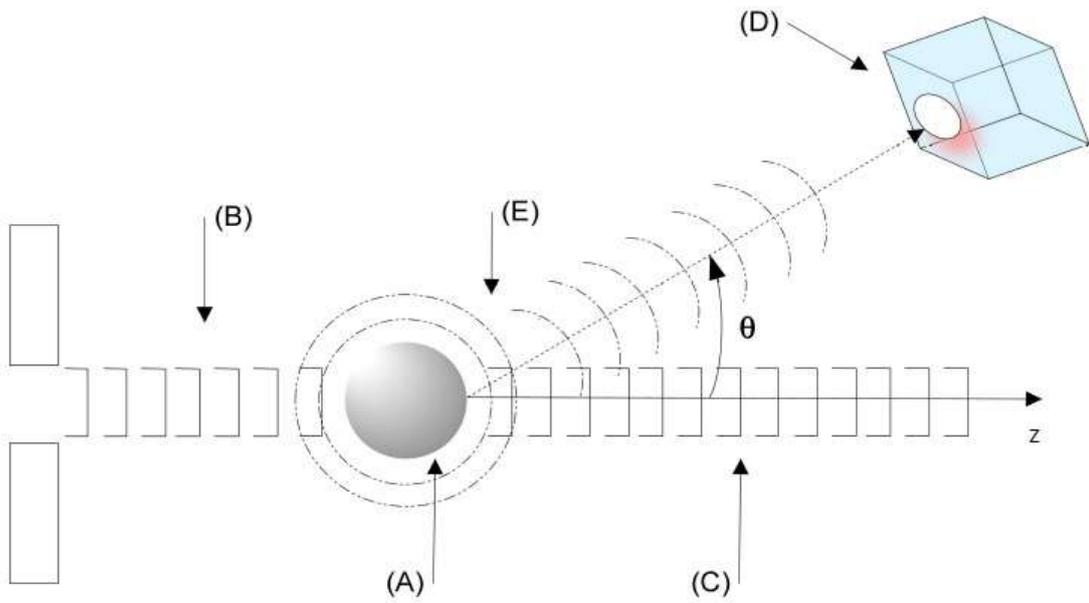


Figura 2 - Espalhamento de um pacote de onda; (A) alvo; (B) Feixe de onda monocromático; (C) Onda não espalhada; (E) Onda espalhada emergente.

A seção de choque total é obtida realizando a interação da seção de choque diferencial em todas as direções

$$\sigma = \int |f(\theta, \phi)|^2 d\Omega \quad (2.34)$$

A solução da equação diferencial parcial cujo o comportamento assintótico para $\vec{r} \rightarrow \infty$ é dado pela equação (2.23), pode se convenientemente reformulá-la através de uma equação integral, com a condição de contorno incorporada; podemos escrever a equação (2.21) como uma equação não homogênea monocromática

$$[(\Delta + k^2)]\varphi(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \quad (2.35)$$

dado que,

$$\rho(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} U(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) \quad (2.36)$$

A equação (2.35) é reduzida a equação de Poisson fazendo $k = 0$

$$\Delta \varphi(\vec{r}) = -4\pi \rho(\vec{r}) \quad (2.37)$$

onde $\varphi(\vec{r})$ é o potencial, e $\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga. A solução desta equação pode ser obtida através das funções de Green $G(\vec{r}, \vec{r}')$, dando efeito de uma carga unitária em \vec{r}' , produzindo um potencial coulombiano em \vec{r} , como na figura 3.

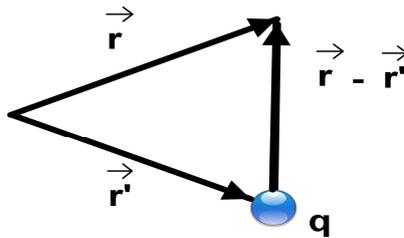


Figura 3 - Definição da posição \vec{r}' , onde o potencial coulombiano é gerado por q , que corresponde à densidade de carga $\rho = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.38)$$

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

$$\Delta G_0(\vec{r}, \vec{r}') = -4\pi \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.39)$$

Supondo uma função de Green $G_k(\vec{r}, \vec{r}')$ para a equação (2.35)

$$[(\Delta + k^2)]G_k(\vec{r}, \vec{r}') = -4\pi \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.40)$$

Portanto, da mesma forma que a solução geral da equação (2.37), o potencial coulombiano é gerado pela distribuição de cargas $\rho(\vec{r})$ somado a solução geral da equação homogênea, ou seja,

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_0(\vec{r}) + \int G_k(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (2.41)$$

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

$$[\Delta + k^2]\varphi_0(\vec{r}) = 0 \quad (2.42)$$

No problema de espalhamento $\varphi_0(\vec{r}) = e^{izk} = \varphi_{inc}(\vec{r})$ é a solução da equação homogênea, podemos dizer então que o segundo membro da equação (2.41) representa a onda espalhada.

$$\varphi_{esp}(\vec{r}) = \int G_k(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (2.43)$$

Comparando com a equação (2.23), a função de Green apresenta a seguinte forma

$$\begin{aligned} G_k^+ &= \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \\ G_k^- &= \frac{e^{-i|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \end{aligned} \quad (2.44)$$

Cujo o comportamento assintótico é devido a e^{ikr}/r . A função G_k^- também satisfaz a equação (2.40), mas o seu comportamento é similar a uma onda esférica convergindo para o centro espalhador com $\vec{r} \rightarrow \infty$ podendo então ser descartada. Substituindo as equações (2.36), (2.44) e ϕ_0 em (2.41) obtemos

$$\varphi(\vec{r}) = e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \int U(\vec{r}') \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (2.45)$$

que é a equação integral para função incógnita $\varphi(\vec{r}')$.

Para $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ na direção de observação localizado no ponto D

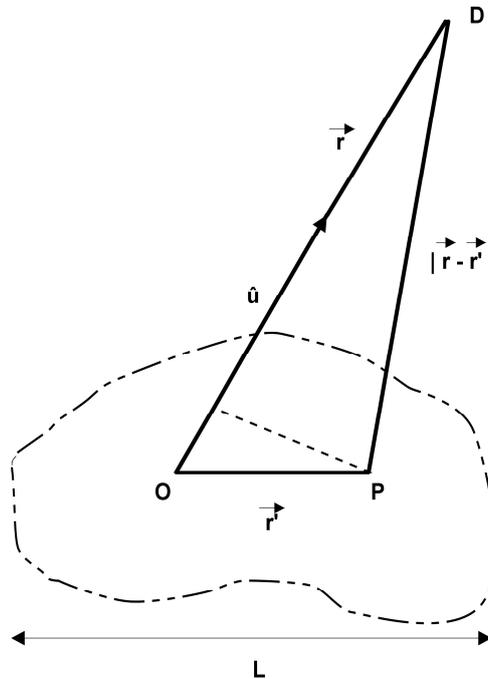


Figura 4 - Cálculo aproximado da distância $|\vec{r} - \vec{r}'|$ e o ponto D, ambos muito distantes de O. P é um ponto situado na zona de influência do potencial. A dimensão da zona de influência é da ordem de L.

sendo que:

$$|r| \gg L; \quad r' \lesssim L; \quad |\vec{r} - \vec{r}'| \approx \vec{r} - \hat{u}r' \tag{2.46}$$

então a equação (2.45) pode ser apresentada como

$$\varphi_k(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{ikz} + \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int U(\vec{r}') e^{-ik\hat{u} \cdot \vec{r}'} \varphi(\vec{r}') d^3\vec{r}' \tag{2.47}$$

Comparando com a equação (2.23), obtemos

$$f_k(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} e^{ikz} \int e^{-ik\hat{u}\cdot\vec{r}'} U(\vec{r}') \varphi(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (2.48)$$

que representa a amplitude de espalhamento cujo modulo quadrado é a seção de choque diferencial.

2.2.3.1.1 Aproximação de Born

Fazendo alguns rearranjos na equação (2.45), obtemos a forma padrão da equação integral.

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_0(\vec{r}) + \int K(\vec{r}, \vec{r}') \varphi(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (2.49)$$

onde

$$\varphi_0(\vec{r}) = \varphi_{inc}(\vec{r}) = e^{i\vec{K}_i \cdot \vec{r}} \quad (2.50)$$

sendo que, o vetor de onda incidente pode ser definido como $\vec{K}_i = K\hat{x}$, o que resulta em um momento do pacote incidente $\vec{p} = \hbar\vec{k}_i$ e na função

$$K(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} U(\vec{r}) \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (2.51)$$

conhecida como núcleo da função integral.

Admitiremos que a interação da partícula incidente com o alvo espalhador, com potencial $V(\vec{r})$, seja muito fraca, de modo que $U(\vec{r})$ e $K(\vec{r}, \vec{r}')$ sejam desprezíveis. É esperado então que a função de onda total difira muito pouco da função de onda incidente, isto é,

$$\varphi = \varphi^{(0)} \approx \varphi_0 \quad (2.52)$$

ou seja,

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_0(\vec{r}) + \int K(\vec{r}, \vec{r}') \varphi_0(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (2.53)$$

Temos então a amplitude de espalhamento na aproximação de Born

$$\begin{aligned} f_k(\theta, \phi) &= -\frac{1}{4\pi} \int e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} d^3\vec{r}' \\ &= \frac{1}{4\pi} \int e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') d^3\vec{r}' \end{aligned} \quad (2.54)$$

dado que

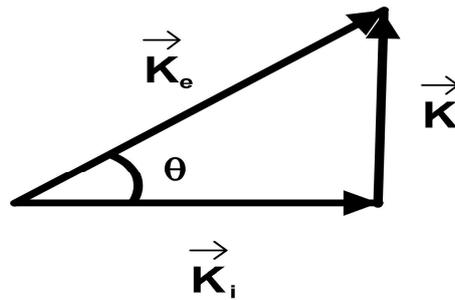


Figura 5 - Vetor de onda incidente \vec{k}_i , vetor de onda espalhada \vec{k}_e e vetor de onda transferida \vec{K} .

implicando em

$$\vec{K} = \vec{k}_e - \vec{k}_i \quad (2.55)$$

Utilizando a equação (2.20) para $U(\vec{r})$ na expressão (2.54) tem-se

$$f_k(\theta, \phi) = -\frac{\mu^2}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (2.56)$$

Substituindo (2.56) em (2.33) obtemos a seção de choque diferencial elástica na aproximação de Born

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}'} V(\vec{r}') d^3\vec{r}' \right|^2 \quad (2.57)$$

Sendo a amplitude de espalhamento na aproximação de Born. A equação (2.56) é proporcional a transformada de Fourier de potencial $V(\vec{r})$ e a componente de Fourier relevante é aquela correspondente ao momento \vec{K} cedido na colisão.

A equação (2.57) pode ser escrita em função do momento da partícula incidente e de alguns coeficientes, que dizem respeito as propriedades do alvo. Fazendo a transformada de Fourier do potencial da equação (2.56)

$$V(\vec{r}') = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int V(\vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}'} d^3\vec{K} \quad (2.58)$$

O potencial elétrico $V(\vec{r})$ em um ponto r' devido à densidade de carga das ligações dos elétrons e dos núcleos é satisfeita pela equação de Poisson

$$\Delta V(\vec{r}') = -4\pi e \rho(\vec{r}') \quad (2.59)$$

onde, $\rho(\vec{r}')$ para um átomo no seu estado fundamental é

$$\rho(\vec{r}') = Ze\delta(\vec{r}') - \left\langle \sum_{j=1}^Z e \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle \quad (2.60)$$

fazendo

$$\Delta V(\vec{r}') = \int \frac{d^3K}{(2\pi)^{3/2}} K^2 e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}'} V(\vec{K}) \quad (2.61)$$

Comparando (2.61) com (2.56) e considerando a proporcionalidade da transformada de Fourier do potencial $V(\vec{r})$, (2.61) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} K^2 V(\vec{r}) &= 4\pi e \rho(\vec{r}') \\ V(\vec{r}) &= \frac{4\pi e \rho(\vec{r}')}{K^2} \end{aligned} \quad (2.62)$$

A transformada de Fourier para $V(\vec{K})$ é

$$V(\vec{K}) = \int V(\vec{r}') e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (2.63)$$

Substituindo (2.62) e (2.60) em (2.63) obtemos

$$\begin{aligned} V(\vec{K}) &= \int \frac{4\pi e \rho(\vec{r}')}{K^2} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \\ &= \frac{4\pi e^2}{K^2} \int Z \delta(\vec{r}') - \left\langle \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (2.64) \\ &= \frac{4\pi e^2}{K^2} [Z - F(K)] \end{aligned}$$

onde define-se

$$F(K) = \left\langle \sum_{j=1}^Z e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_j} \right\rangle = \int \left\langle \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}_j - \vec{r}') \right\rangle e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_j} d^3\vec{r} \quad (2.65)$$

e a densidade de carga eletrônica como

$$\rho(\vec{r}') = \left\langle \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}_j - \vec{r}') \right\rangle \quad (2.66)$$

Substituindo (2.64) em (2.57)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = -\frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4} |Z - F(K)|^2 \quad (2.67)$$

sendo que em [25] é dado

$$d\Omega = \frac{2\pi K}{k^2} dK \quad (2.68)$$

logo

$$d\sigma = \frac{8\pi\mu^2 e^2}{\hbar^4 k^2} |Z - F(K)|^2 K^{-3} dK \quad (2.69)$$

$$\sigma = \frac{8\pi\mu^2 e^2}{\hbar^4 k^2} \int_0^{K_{max}} |Z - F(K)|^2 K^{-3} dK \quad (2.70)$$

onde a equação (2.70) é a seção de choque total para o espalhamento elástico, sendo que $K_{max} = 2k$ para $\theta = \pi$.

Presumindo que os átomos estão orientados aleatoriamente e considerando que todos os valores esperados da equação (2.66), é uma média sobre os subníveis magnéticos, portanto podemos considerar $\rho(\vec{r}')$ igual $\rho(r')$.

Primeiramente, $F(K)$ é par em K , porque $\rho(r)$ é par em \vec{r} devido à paridade definida para qualquer estado atômico [23,24]. Segundo, para K pequeno a função exponencial na equação (2.65), pode ser expandida em série [23], obtendo

$$F(K) = Z - K^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2} + K^4 \frac{\langle x^4 \rangle}{24} + \dots \quad (2.71)$$

Que garante a analiticidade para a equação (2.66) próximo de $K = 0$. Terceiro, expansão assimétrica para K grande,

$$F(K) = 4\pi[-2\rho'(0)K^{-4} + 4\rho'''(0)K^{-6} - 6\rho''''(0)K^{-8} + \dots] \quad (2.72)$$

onde a primeira diferenciação em relação a r' , é obtida pela repetição das integrais parciais [23]. Considerando k^2 grande, é obtida uma expressão assintótica da equação, sua integral pode ser dividida como

$$\int_0^\infty - \int_{Kmax}^\infty \quad (2.73)$$

Usando a equação (2.72) no segundo termo da equação (2.73), obtemos a seção de choque elástica total na forma expandida

$$\sigma_{el} = \pi k^{-2} [A_{el} + B_{el} k^{-2} + C_{el} k^{-4} + \dots] \quad (2.74)$$

sendo usualmente escrita como

$$\sigma_{el} = \frac{\pi R a_0^2}{E_0} \left[A_{el} + B_{el} \left(\frac{R}{E} \right) + C_{el} \left(\frac{R}{E} \right)^2 + \dots \right] \quad (2.75)$$

onde $a_0 = \hbar/m e^4$ é o raio de Bohr e $R = m e^4 / 2 \hbar^2$ a energia de Rydberg, e os coeficientes são dados como

$$\begin{aligned} A_{el} &= 8 \int_0^\infty |Z - F(K)|^2 K^{-3} dK \\ B_{el} &= -Z^2 \\ C_{el} &= 0 \end{aligned} \quad (2.76)$$

2.2.3.2 Seção de choque inelástica total - Teoria de Bethe

O tratamento teórico de colisões inelásticas de partículas carregadas com átomos e moléculas pode ser convenientemente classificado em dois tipos; um onde as colisões são rápidas e outro 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. Em 1930 Bethe complementou a teoria da aproximação de Born, empregando a teoria da mecânica quântica recentemente formulada, e desse modo encontrou muitos resultados importantes para a seção de choque devido às partículas incidentes rápidas.

A expressão da seção de choque para um processo em que a partícula ou projétil com alta velocidade transfere uma certa quantidade de energia e momento, consiste de dois fatores distintos, um que só trata da partícula incidente e o outro que só trata do alvo, sendo que o segundo fator é a Força de Oscilador Generalizado (FOG) de um átomo ou molécula. Para as colisões lentas, o sistema observado é a combinação do projétil incidente mais o alvo. Logo, a individualidade mecânica de cada um é perdida, pelo menos por um curto período. Com isso, a seção de choque para colisões lentas não permite uma fatoração simples como acontece para as colisões rápidas. A seguir, utilizaremos a teoria de Bethe, para obtenção da Seção de Choque Inelástica para os projéteis, em nosso caso elétrons, com altas velocidades.

Com o intuito de facilitar a compreensão da obtenção da Seção de Choque Diferencial Inelástica, a análise será feita em termos de um elétron rápido que compõe o feixe incidente que colide sobre um alvo atômico estacionário. Temos para o processo uma partícula incidente com velocidade u , massa M_1 , e carga e^- , colidindo com o átomo com massa M_2 , no estado fundamental 0 , sendo defletida dentro de um ângulo sólido $d\Omega$. Após a 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 Seção de Choque Diferencial Inelástica $d\sigma_n$, por unidade de ângulo sólido $d\Omega$, pode ser escrita na primeira aproximação Born, como:

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{k_n}{k_0} \left| \int \Psi_n^* V \Psi_0 d\tau \right|^2 \quad (2.77)$$

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, $|0\rangle$ e $|n\rangle$, com o termo da onda plana $e^{i\vec{k}_{0,n}\cdot\vec{r}}$ respectivamente, onde \vec{r} descreve a posição do elétron rápido em relação ao centro de massa do alvo; onde $\hbar\vec{k}_0$ é o momento da partícula antes da colisão, $\hbar\vec{k}_n$ é o momento da partícula após a colisão; $\hbar\vec{K} = \hbar(\vec{k}_0 - \vec{k}_n)$ é o momento transferido para o alvo.

Para os passos seguintes utilizaremos a interação coulombiana, com Z elétrons j nas coordenadas \vec{r}_j , V será escrita como:

$$V = \sum_{j=1}^Z \frac{ze^2}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} - \frac{Z_N e^2}{r} \quad (2.78)$$

Na qual o primeiro termo está associado a repulsão eletrostática entre o elétron rápido e elétron atômico e o segundo termo a atração eletrostática entre o elétron rápido e o núcleo de carga $Z_N e$. A integral em \vec{r} na equação (2.77), pode ser resolvida no plano complexo chegando a aproximação de Bethe [24]:

$$\int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \frac{4\pi}{K^2} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_j} \quad (2.79)$$

Então a equação (2.77) é transformada em

$$d\sigma_n = 4Z^2 \left(\frac{\mu e^2}{\hbar^2} \right)^2 \left(\frac{k_n}{K_0} \right) \frac{1}{K^4} |\varepsilon_n(\vec{K})|^2 d\Omega \quad (2.80)$$

onde

$$\varepsilon_n(\vec{K}) = \sum_{j=1}^Z \langle n | e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_j} | 0 \rangle \quad (2.81)$$

é o elemento de matriz atômica.

Temos que, devido à ortogonalidade entre os estados n e 0 , a interação nuclear representada pelo segundo termo na equação (2.78) não contribui para a Seção de Choque. Além disso, considerando que o estado 0 é espacialmente simétrico, pelo fato dos átomos estarem orientados aleatoriamente no espaço, $d\sigma_n$ pode ser considerado independente de φ . Logo, $\varepsilon_n = (\vec{K})$ é função de uma variável escalar K , que é utilizada para as classificações das colisões inelásticas $|\varepsilon_n(K)|^2$. Se K é independente de φ implica que se integra em φ quando $d\sigma_n$ é expresso em termos de dK . Com isso, $d\Omega$ da equação (2.80) pode ser substituído por $2\pi \sin(\theta) d\theta = \pi d(K^2)/k_0 k_n$. Logo,

$$d\sigma_n = \frac{4\pi z^2}{k_0^2 K^4} \left(\frac{\mu e^2}{\hbar^2} \right) |\varepsilon_n(K)|^2 d(K^2) \quad (2.82)$$

Alternativamente usaremos a variável $Q = (\hbar K)^2/2m$, associada a energia absorvida pelo alvo, a Seção de Choque Inelástica Total também pode ser escrita como:

$$d\sigma_n = \frac{2\pi z^2 e^4}{m v^2 Q} |\varepsilon_n(K)|^2 d(\ln Q) \quad (2.83)$$

válida para as colisões consideradas não relativísticas com o alvo e v é a velocidade do projétil incidente, uma grandeza fundamental para o cálculo da seção de choque. O fator $|\varepsilon_n(K)|^2$ dá a probabilidade condicional do alvo (átomo ou molécula) realizar uma transição para um estado excitado n após receber um momento transferido $\hbar K$. A quantidade $\varepsilon_n(K)$ diz como é a dinâmica do alvo, conhecida como fator da forma do espalhamento inelástico.

Introduzida por Bethe na física atômica, uma grandeza denominada de Força de Oscilador Generalizado, definida por:

$$f_n(K) = \left(\frac{E_n}{Q} \right) |\varepsilon_n(K)|^2 \quad (2.84)$$

Podendo também ser escrita em termos do raio de Born e a energia de Rydberg:

$$f_n(K) = \left(\frac{E_n}{R}\right) \frac{1}{K a_0^2} |\varepsilon_n(K)|^2 \quad (2.85)$$

$f_n(K)$ é uma generalização direta da Força de Oscilador Óptico, f_n é definida por

$$f_n(K) = \left(\frac{E_n}{R}\right) M_n^2 \quad (2.86)$$

onde

$$M_n^2 = \frac{|\langle n | \sum_{j=1}^Z x_j | 0 \rangle|^2}{a_0^2} \quad (2.87)$$

é o quadrado do elemento de 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 $E_n = hc/\lambda$ pelo átomo e a totalidade de f_n para todas as transições possíveis engloba muitas das propriedades ópticas, como a dispersão.

No limite em que a troca de momento K fica muito pequena, o Oscilador Generalizado de força converge para a Força de Oscilador Óptico, isto é, expandindo a exponencial da equação (2.81) em séries de potência e considerando a ortogonalidade dos estados 0 e n a equação (2.85) leva a:

$$\lim_{K \rightarrow 0} f_n(K) f_n \quad (2.88)$$

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

A definição da Força de Oscilador Generalizado leva a “regra da soma” que associa a média da transferência da energia para um átomo sobre todos os modos de

excitação internas possíveis para um dado Q , à transferência de energia para Z elétrons livres, isto é:

$$\sum_n \frac{E_n |\varepsilon_n(K)|^2}{Q} = \sum_n f_n(K) = Z \quad (2.89)$$

A energia cinética do elétron incidente é dada por $T = m v^2/2$. Entretanto, medimos a energia do elétron incidente no referencial de laboratório, que é igual à fração m/M_1 energia medida $M_1 v^2/2$, a energia no referencial de laboratório. Assim $T/R = v^2$ em unidade de velocidade de Bohr (e^2/\hbar), e, portanto, a equação (2.83) pode ser reescrita:

$$d\sigma_n = \frac{4\pi a_0^2 z^2}{T/R} \frac{f_n(K)}{E_n/R} d[\ln(Ka_0)^2] \quad (2.90)$$

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

$$(\hbar k_n)^2 = (\hbar k_0)^2 - 2\mu E_n \quad (2.91)$$

Da lei dos cossenos temos que:

$$K^2 = k_0^2 + k_n^2 - 2K_0 k_n \cos(\theta) \quad (2.92)$$

resultando

$$(Ka_0)^2 = 2 \left(\frac{T}{R}\right) \left(\frac{\mu}{m}\right) \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{m}{\mu}\right) \left(\frac{E_n}{T}\right) - \left[1 - \left(\frac{m}{\mu}\right) \left(\frac{E_n}{T}\right) \right]^{1/2} \cos(\theta) \right\} \quad (2.93)$$

Para um valor fixo de E_n , o valor mínimo de $(Ka_0)^2$ vai para $\theta = 0$, e o valor máximo para $\theta = \pi$. Logo $E_n/T \ll 1$ tem-se:

$$(Ka_0)_{min}^2 = \frac{1}{4} \left(\frac{E_n^2}{RT} \right) \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{mE_n}{\mu R} \right) + O \left(\left(\frac{mE_n}{\mu T} \right)^2 \right) \right\} \quad (2.94)$$

$$(Ka_0)_{max}^2 = 4 \left(\frac{T}{R} \right) \left(\frac{\mu}{m} \right)^2 \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{mE_n}{\mu T} \right) + O \left(\left(\frac{mE_n}{\mu T} \right)^2 \right) \right\} \quad (2.95)$$

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

Considerando todas as colisões inelásticas com dados valores de K e k_0 para o menor k_n possível, e, portanto, maior valor de E_n , para $\theta = 0$, tem-se que $k_n = k_0 - K$ e

$$E_n = \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) (2k_0K - K^2) \quad (2.96)$$

De acordo com a equação (2.91).

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 (2.90).

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi a_0^2 Z^2}{T/R} \int_{(Ka_0)_{min}^2}^{(Ka_0)_{max}^2} \frac{f_n(K)}{E_n/R} \frac{d(Ka_0)^2}{(Ka_0)^2} \quad (2.97)$$

onde os limites da integral são dados pelas equações (2.94) e (2.95). Entretanto 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, conhecida como Fórmula Assintótica de Beth

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi a_0^2 z^2}{T/R} \left[M_{tot}^2 \ln \left(\frac{4c_{tot} T}{R} \right) + \frac{\gamma_{tot}}{T/R} + O \left(\frac{R^2}{T^2} \right) \right] \quad (2.98)$$

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

$$M_{tot}^2 = \sum_n M_n^2 = \sum_j \sum_k \frac{\langle x_j x_k \rangle}{a_0^2} \quad (2.99)$$

onde \sum_n indica a soma sobre todos os estados excitados incluindo a integração sobre o contínuo. Assim,

$$M_{tot}^2 \ln c_{tot} = \sum_n M_n^2 \ln c_n + \sum_n b_n \quad (2.100)$$

onde:

$$b_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_n(K)}{E_n/R} d[\ln(Ka_0)^2] \quad (2.101)$$

$$\ln c_n = \ln \left[(\mathcal{K}a_0)^2 \left(\frac{R}{E_n} \right)^2 \right] \quad (2.102)$$

$$\ln(\mathcal{K}a_0)^2 = \int_0^\infty \frac{f_n(K)}{f_n} d[\ln(Ka_0)^2] - \int_{-\infty}^0 \left[1 - \frac{f_n(K)}{f_n} \right] d[\ln(Ka_0)^2] \quad (2.103)$$

e a terceira constante γ_{tot} :

$$\gamma_{tot} = \frac{-3}{2}Z - \frac{Z}{4} + \hbar^{-2} \sum_j \sum_{k(k \neq j)} \langle x_j p_{xj} x_k p_{xk} \rangle \quad \text{para } \mu = m \quad (2.104)$$

Se as correlações eletrônicas na molécula são negligenciadas, $\gamma = -(7/4)Z$ para $\mu = m$.

A indistinguibilidade de um elétron incidente com os elétrons atômicos influencia o coeficiente γ_{tot} na equação (2.88). Um tratamento aproximado deste efeito de troca é dado pelo uso da fórmula de Mott [24]. Logo,

$$\gamma_{tot} = -\frac{7}{4} + \ln\left(\frac{B}{T}\right)Z \quad (2.105)$$

em que 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 (2.98) fornece Seção de Choque Inelástica Total, σ_{inel}^{BB} que escrita em unidades do quadrado do raio de Bohr (a_0^2) assume a forma:

$$\frac{\sigma_{inel}^{BB}}{a_0^2} = 4\pi \left[M_{inel}^2 \left(\frac{E}{R_0} \right) \ln \left(4c_{inel} \frac{E_0}{R} \right) \right] \quad (2.106)$$

2.2.3.3 Seção de Choque Total

Na aproximação de Beth-Born a Seção de Choque Total σ_{tot} é, portanto, calculada pela soma direta da Seção de Choque Elástica Total de Born, σ_{el}^{BB} , equação (2.75), e da Seção de Choque Inelástica Total Beth-Born, σ_{inel}^{BB} , equação (2.106):

$$\begin{aligned} \sigma_T^{BB} = & \frac{\pi R a_0^2}{E_0} \left[A_{el} + B_{el} \left(\frac{R}{E} \right) + C_{el} \left(\frac{R}{E} \right)^2 + \dots \right] + \\ & + \frac{4\pi R a_0^2}{E_0} \left[M_{inel}^2 \left(\frac{E}{R_0} \right) \ln \left(4c_{inel} \frac{E_0}{R} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.107)$$

que pode ser escrita como:

$$\sigma_T^{BB} = A_{tot} \left(\frac{a_0^2 R}{E_0} \right) + B_{tot} \left(\frac{a_0^2 R}{E_0} \right) \ln \left(\frac{E_0}{R} \right) + C_{tot} \left(\frac{a_0 R}{E_0} \right)^2 + \dots \quad (2.108)$$

onde as constantes A_{tot} , B_{tot} e C_{tot} são deduzidas dos parâmetros descritos anteriormente.

Estas aproximações são validas para colisões onde as partículas incidentes são tratadas como rápidas. Tais aproximações nos permitem realizar a descrição teórica negligenciando as interações, como interações de troca e efeitos de polarização da nuvem eletrônica induzida em colisões de elétrons. Para processos a baixas energias a abordagem matemática necessita dos efeitos negligenciados tornando a representação algébrica diferente da apresentada.

3 ASPECTOS EXPERIMENTAIS

3.1 CONEXÃO TÉORICA E EXPERIMENTAL

O método de transmissão linear (TL) consiste em uma técnica experimental dentre várias outras para obtenção das Seções de Choque Totais (SCT's) do espalhamento de elétrons por átomos e moléculas em fase gasosa. Esta técnica apesar de simples, tem se mostrado muito eficaz para a obtenção de medidas absolutas da SCT, sem que seja necessário a determinação absoluta de parâmetros experimentais difíceis de serem medidos, como o volume de espalhamento, fluxo de partículas incidentes, fluxo de partículas alvo, entre outros. A técnica aplica a lei de Beer- Lambert, que expressa a absorção da radiação em um meio, onde é melhor obtida quando temos pequenas distâncias e estamos sob condições ideais de pressão e temperatura. A determinação da SCT é feita pela medida da atenuação de um feixe eletrônico monoenergético ao passar por uma célula de gás, a uma pressão e temperatura conhecidas. Na figura 6 temos uma representação esquemática da técnica de transmissão linear, ilustrando a atenuação de um feixe por uma sessão de área A e largura dL de uma célula gasosa.

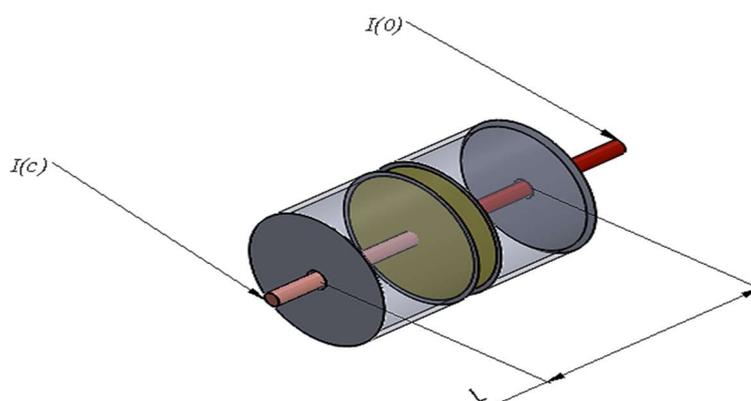


Figura 6 - Desenho esquemático de um feixe de elétrons com intensidade inicial $I(0)$, passando por uma célula gasosa, sendo atenuado $I(c)$.

Na técnica de transmissão linear [14] a corrente $I(0)$ do feixe eletrônico emitido pelo canhão deve ser igual a soma das correntes, I_e lida na célula gasosa devido aos elétrons espalhados e I_c lida no coletor de Faraday, feixe eletrônico que não sofreu nenhuma interação com o alvo gasoso. A corrente $I(0)$ deve ser constante, negligenciando o surgimento de elétrons secundários produzidos pelo gás, por superfícies ou por fendas.

$$I(0) = I_e + I_c \quad (3.1)$$

Definindo $T(E)$ como fator normalizador da forma bidimensional da sessão do feixe de elétrons para a unidade, tem-se,

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

onde a integração é efetuada sobre um plano de referência que, por conveniência, deve conter 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 dos elétrons (assumindo por simplicidade ser paralela ao eixo do aparelho). Portanto, $T(E)$ depende parametricamente dos detalhes referentes a óptica eletrônica do aparelho, de efeitos do cátodo e de 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, podendo ser afetado indiretamente pela presença do gás alvo interagindo com o cátodo, alterando as condições de emissão termiônica dos elétrons, e, pelos potenciais das lentes eletrostáticas e defletores do feixe, devido a adsorção do gás pelas superfícies. Portanto, a corrente de elétrons lida no coletor de Faraday deve ser igual a:

$$dI_0(c) = dI_0 \int_{\text{abertura fenda}} T(E) dS \quad (3.3)$$

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

Considerando uma região de espalhamento de espessura dL , como mostra a figura 6, 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, $dl(c)$ sofre alterações referentes aos espalhamentos dentro da câmara, cujos fatores desencadeantes são oriundos da contribuição de elétrons secundários emitidos dentro do cone de visão do analisador e espalhamentos espúrios devido a gases residuais, deixando instável a intensidade do feixe atenuado. A quantidade que reflete estes efeitos indesejáveis é definida como $\eta(\theta, \varphi, G(\theta, \varphi))$, onde $G(\theta, \varphi)$ é a fração numérica de elétrons espalhados na direção (θ, φ) em um ponto na região de interação.

Todo elétron da corrente I_0 que atravessa a célula gasosa é espalhado ou é transmitido. A intensidade do feixe espalhado é proporcional à área ocupada pelo gás espalhador, conforme a figura 6. Portanto, considerando corrente $I(0)$ na entrada da célula, a razão da corrente $I(L+dL)-I(L)$ transmitida pelo volume de espessura dL é dada por:

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

O sinal negativo indica que a intensidade da corrente diminui durante o percurso do caminho de interação. Realizando a integração com relação sobre a região de espalhamento, sendo n a densidade do alvo que permanece constante, a intensidade do feixe de elétrons medido pelo coletor de Faraday de elétrons pode ser expressada pela equação (3.5).

$$I(c) = I_0 \exp \left[-n \int T(E) \eta(\theta, \varphi; G) \sigma(\theta, \varphi) dL d\Omega \right] \quad (3.5)$$

A equação (3.5) é a equação básica que faz conexão das grandezas medidas no experimento de transmissão que é a Seção de Choque Total (σ), onde

$$\sigma = \int \sigma(\theta, \phi) d\Omega \quad (3.6)$$

Entretanto, somente em condições experimentais ideais σ pode ser determinado diretamente pela equação (3.6), isto é, o feixe eletrônico deve estar focalizado e colimado, com diâmetro menor que as fendas de entrada e saída da célula gasosa, com distribuição de energia infinitesimal, supondo que atravesse a célula em condições de vácuo sem alterar sua corrente. Neste caso, temos η igual a 1 e 0 para o espalhamento fora e dentro do cone do analisador, respectivamente. Temos também $T(E)$ igual a 1 para $I(0)$ e 0 para $I_o(e)$. Logo a equação (3.5) se reduz a já conhecida Lei Beer -Lambert

$$I(c) = I(0)\exp(-nL\sigma) \quad (3.7)$$

onde L é o comprimento total de atenuação do feixe eletrônico [34]. L é composto pelo comprimento geométrico L_g da célula do gás, adicionado aos diâmetros de suas fendas de entrada d_1 e saída d_2 , para que seja levado em conta o efeito efusivo através destas e também a L_p , que considera as condições do bombeamento da câmara.

$$L = L_g + d_1 + d_2 + L_p \quad (3.8)$$

O valor da densidade numérica do gás, n , é determinado considerando o gás no interior da célula, um gás ideal. Neste caso, a pressão no interior da célula gasosa deve ser mantida menor que unidades de mTorr, assegurando que o gás seja admitido em regime de fluxo molecular, onde não há a interação das moléculas alvos, mas somente a interação destas com as paredes do recipiente. Logo,

$$n = \frac{P}{kT} \quad (3.9)$$

onde P e T são respectivamente a pressão e temperatura do gás na célula, k é a constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J / K).

Substituindo o valor de n na equação (3.7), dividindo-a por I_0 e aplicando o logaritmo em ambos os lados, obtém-se:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{-\sigma(E)L}{kT}P \quad (3.10)$$

O gráfico de $\ln(I/I_0)$ em função de P , fornece uma reta com inclinação negativa, cujo coeficiente angular é igual a $\sigma L/kT$. Portanto, conhecendo-se o comprimento de interação (L) e a temperatura da amostra (T), a SCT pode ser precisamente determinada executando-se sessões de experimentos onde é medida a variação da atenuação do feixe em função da pressão na célula gasosa.

3.2 – Arranjo experimental

O aparelho utilizado nas presentes medidas de SCT mostrado nas figuras 7 e 8 é um aperfeiçoamento de um outro aparelho que trabalha na faixa intermediária e alta de energia, ambos projetados e construídos pelo Laboratório de Física Atômica e Molecular (Departamento de Física/UFJF).



Figura 7 - Vista lateral do aparelho de medidas de Seção de Choque Totais do espalhamento de elétrons de baixas energias do LEAM.

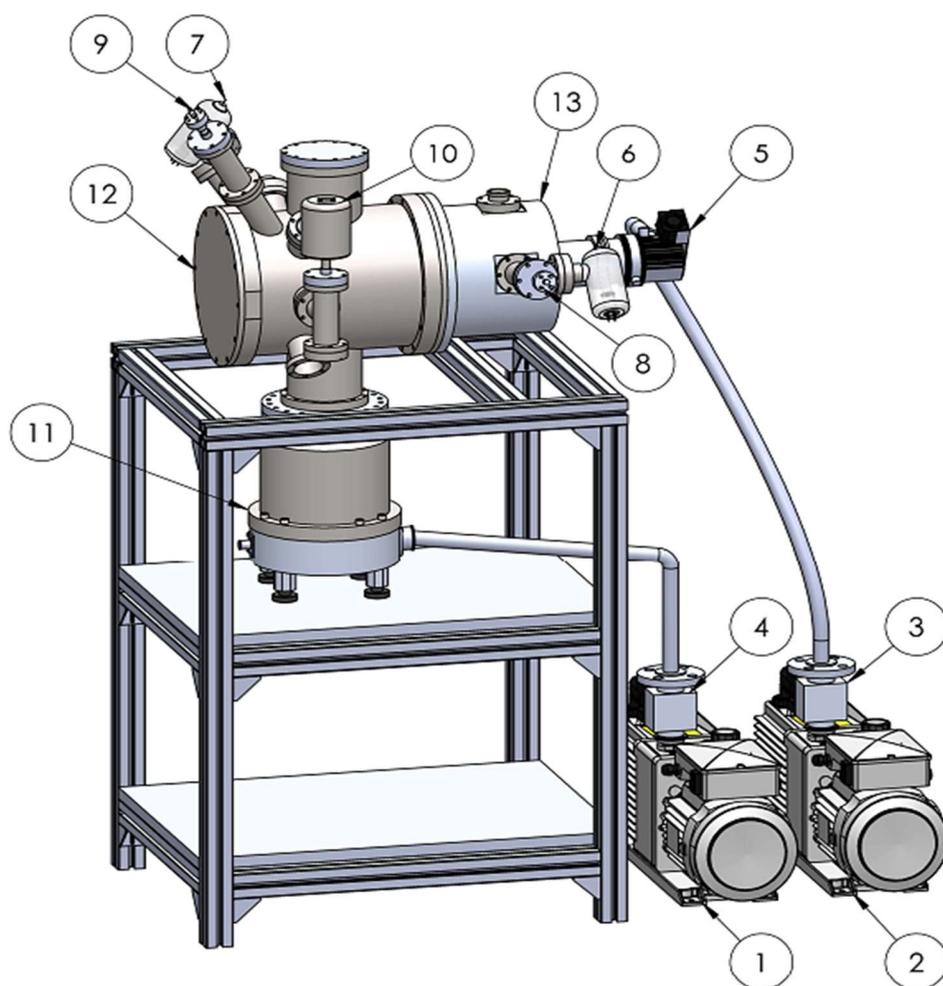


Figura 8 - Aparelho de medidas de SCT. 1, 2 – Bombas mecânicas; 3, 4 - válvula abre/fecha; 5, 11 - bombas turbo-moleculares; 6, 7 – medidor de pressão Bayard Alphert; 8, 9 – medidores de pressão termopar; 10- medidor de pressão Baratron; 12 - câmara de alto-vácuo; 13- câmara canhão.

As câmaras de alto vácuo que contém o aparelho de medidas das SCT estão instaladas em um rack de alumínio, que também é utilizado para sustentação das bombas de vácuo turbomoleculares e fixação da linha de gás. A câmara em inox que abriga o conjunto para análise (célula gasosa, analisador e coletor de Faraday) é cilíndrica com 220 mm de diâmetro e 320 mm de comprimento. Esta câmara possui flanges de conexão para o bombeamento, para a conexão da câmara do canhão, sensores de pressão termopar, Válvula de ionização, Baratron, entrada de gás e conectores elétricos para alimentação dos elementos óticos eletrônicos e leitura do sinal no coletor de Faraday. Todos elementos internos deste aparelho, bem como a

câmara do canhão e alguns elementos de vácuo e adaptadores foram construídos pela oficina mecânica do departamento de Física [35]. A câmara que abriga o canhão foi usinada em alumínio com dimensões de 200 mm de diâmetro e 280 mm de largura. As câmaras são revestidas internamente com cinco camadas de μ -metal, de forma a reduzir os efeitos de campos magnéticos espúrios, tal que os elétrons não sejam desviados de suas trajetórias originais, o que degrada significativamente a resolução do aparelho e pode até mesmo comprometer o seu funcionamento.

É utilizado o bombeamento diferencial nas duas câmaras com o intuito criar uma diferença de pressão entre elas, que são separadas por uma fenda localizada na flange de conexão. Com isso, ao se introduzir gás na célula gasosa o bombeamento diferencial minimiza perturbações nas condições de emissão do feixe eletrônico, incluindo o resfriamento do catodo. Duas bombas mecânicas Edwards E2M28 utilizada para produzir pré-vácuo, são conectadas nas bombas turbo moleculares, Varian Turbo-V 81-M para a câmara do canhão e Edwards STP-603 para a outra câmara. O monitoramento da pressão é realizado na região de pré-vácuo por sensores termopares VARIAN modelo 0531-F0472 e na região de alto-vácuo, utilizando válvulas de ionização Bayard-Alpert VARIAN modelo 572.

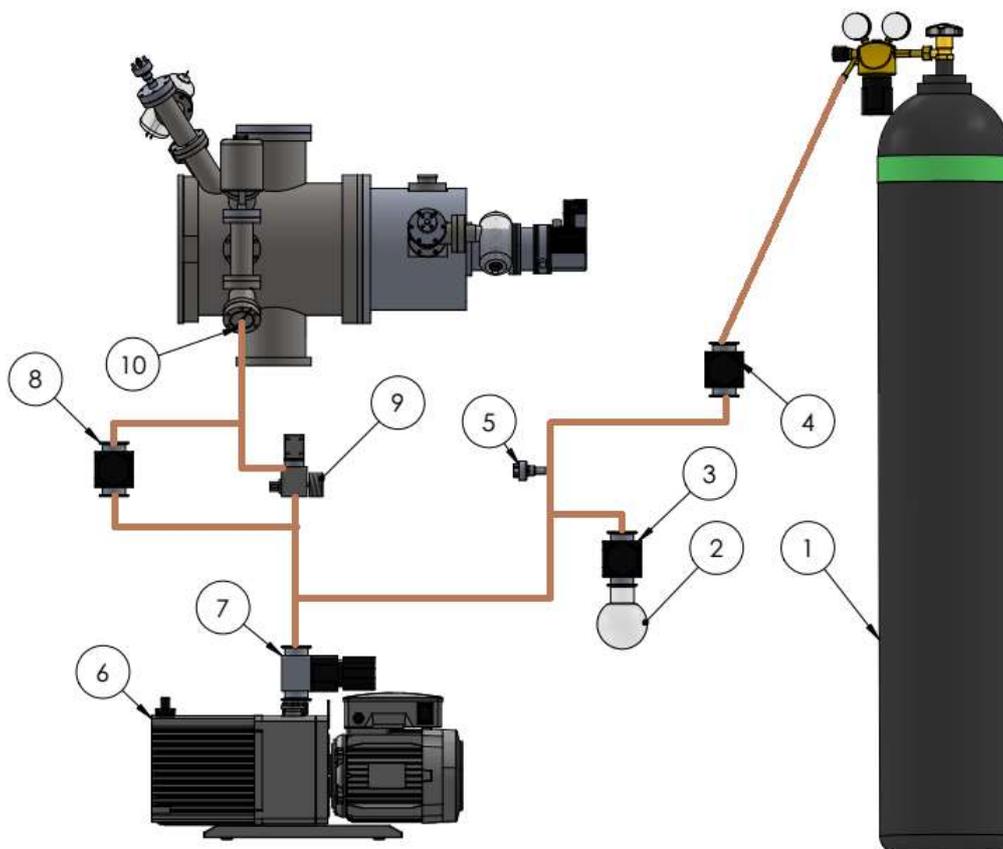


Figura 9 - Desenho esquemático das linhas de gás do aparelho de medidas de SCT. 1 - recipiente com amostra calibradora; 2 - recipiente com amostra estudada; 3, 4, 7 - válvula de diafragma; 5 - termostato pré-vácuo; 6 - bomba de vácuo mecânica; 9 - válvula agulha; 8 - válvula de diafragma by pass; 10 - câmara de alto-vácuo.

A linha de gás é mostrada na figura 9 de forma esquemática, onde temos uma configuração que nos permite fazer alguns procedimentos a fim de obtermos uma linha de gás limpa, com controle da entrada de gás na câmara e purificação da amostra em estudo.

O arranjo experimental é mostrado nas figuras 10 e 11, onde temos a disposição dos elementos internos às câmaras de alto vácuo constituintes do aparelho de medidas de SCT.

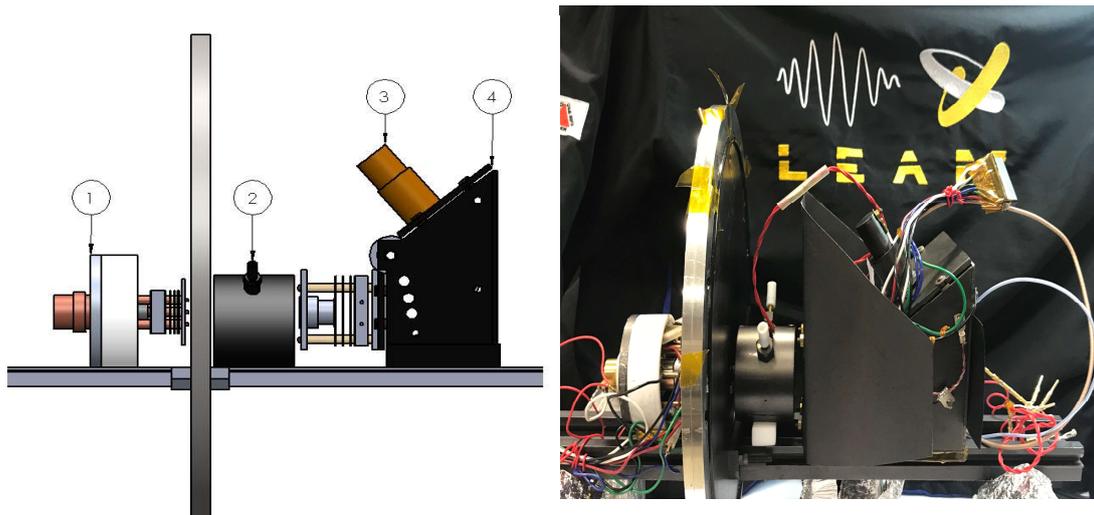


Figura 10 - Desenho esquemático e vista lateral do arranjo experimental utilizado para as medidas de SCT do espalhamento de elétrons por moléculas. (1) Canhão de elétrons, (2) célula gasosa, (3) coletor de Faraday, (4) analisador de energia.

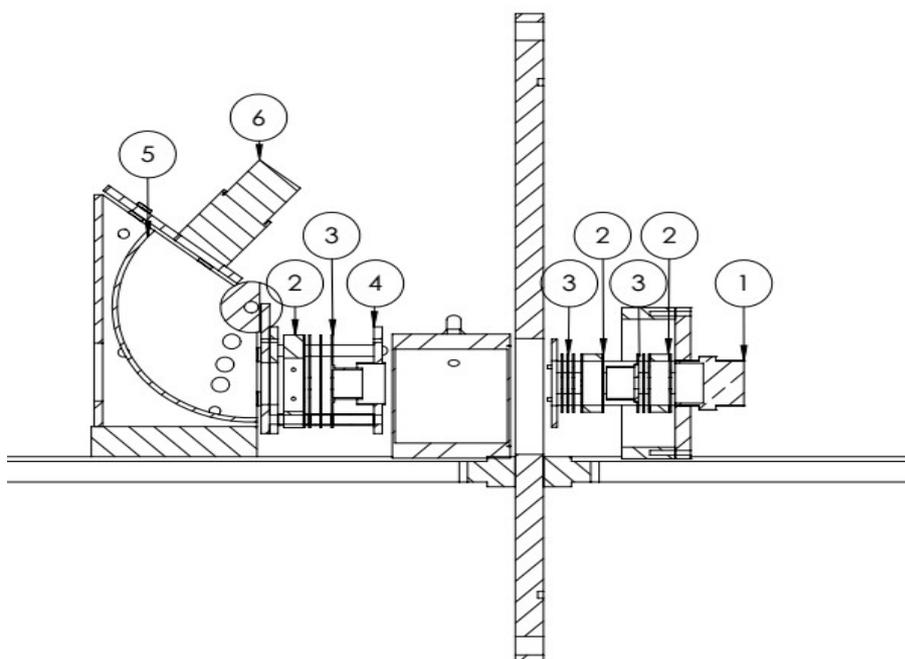
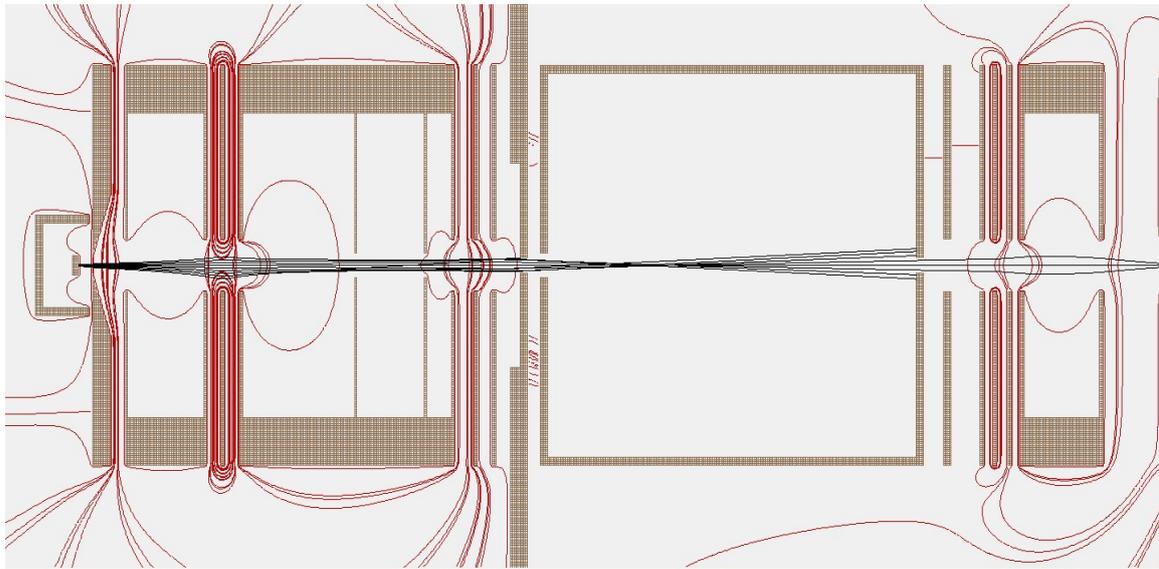


Figura 11 - Desenho esquemático dos elementos utilizado para as medidas de SCT do espalhamento de elétrons por moléculas. Do lado direito pode ser visto o canhão de elétrons, enquanto do lado esquerdo tem-se a célula gasosa, analisador de energias e coletor de Faraday, onde: 1 – catodo; 2 – placas defletoras; 3 – lentes eletrostáticas; 4 – entrada do analisador; 5 - ACD 127°; 6 – coletor de Faraday.

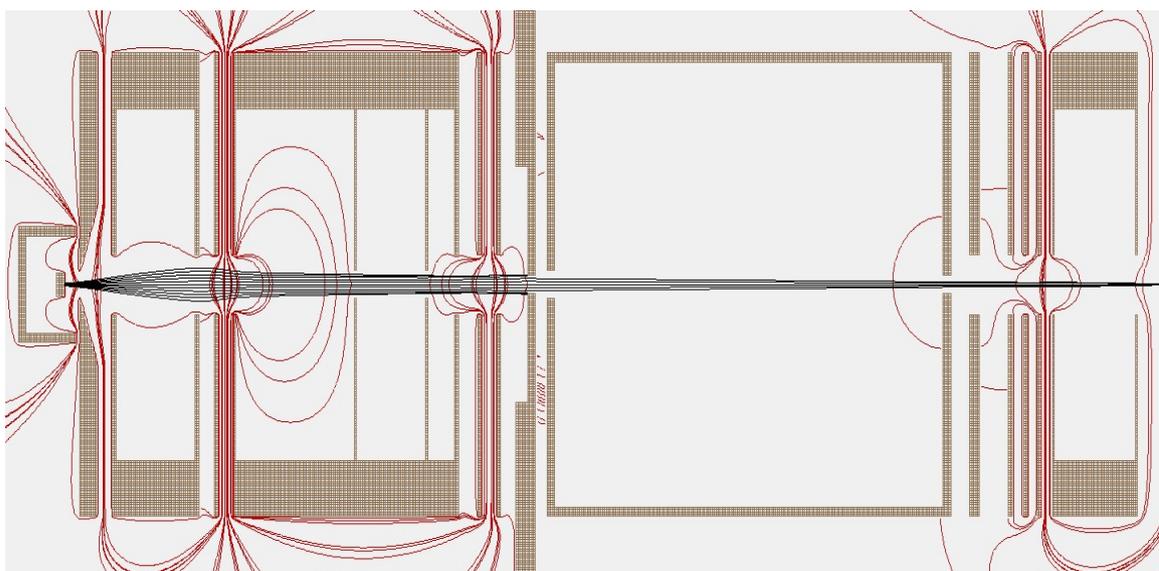
3.2.1 Canhão de elétrons

O canhão de elétrons cobre a região de energias de impacto de 2 a 500 eV. Sua configuração de lentes e placas defletoras é mostrada na figura 11. A produção do feixe de elétrons é feita por emissão termiônica passando correntes tipicamente de 2.2 A em um filamento de tungstênio. Este canhão, foi construído no LEAM utilizando o teflon para regiões isolantes, molibdênio, alumínio para as lentes eletrostáticas, seletores de energia e placas defletoras. Foram realizadas simulações utilizando o programa SIMION 7.0, a fim de estudar a eficiência do canhão, procurando encontrar configurações de potenciais aplicados nos seus elementos de controle que fossem mais eficientes para produção de feixes eletrônicos de baixas energias, intensos, focalizados e colimados em todo o percurso de atenuação nas determinações de SCT.

Na figura 12a observa-se a produção de um feixe de 22eV intenso que foi focalizado num ponto, e, portanto, seria adequado para aplicação em experimentos que aplicam a técnica de feixes cruzados, mas não é adequado aos nossos objetivos. Este feixe bate na fenda de saída da célula gasosa, produzindo elétrons secundários e subtraindo do feixe transmitido elétrons que não sofreram interação com o alvo, produzindo dados de SCT's errados. Para produção de dados de SCT's corretos é fundamental que o feixe tenha perfil mostrado na figura 12b, onde é assegurado que o feixe foi completamente transmitido e foi atenuado na presença de gás na célula gasosa, devido a interação com o alvo investigado.



(a)



(b)

Figura 12 - Simulação ilustrando trajetórias de um feixe de elétrons de 22 eV, com linhas equipotenciais no interior do canhão e célula de espalhamento, com variação no ângulo de emissão.

3.2.2 Célula gasosa

A célula gasosa utilizada para análise das amostras está localizada na câmara de alto-vácuo como pode ser visto nas figuras 10 e 11; na primeira temos a vista exterior dos elementos e a segunda, em corte. A célula possui forma cilíndrica com dimensões de 30 mm de comprimento interno, 40 mm de comprimento externo, 63,5 mm de diâmetro, fenda de entrada de 2 mm e de saída 2 mm. Ela foi construída em alumínio, revestida de grafite AERODAG, com intuito de diminuir a emissão de elétrons secundários e homogeneizar os potenciais elétricos da superfície.

A admissão de gás na célula é controlada por uma válvula agulha, conectada por tubos de teflon em uma das entradas da célula. A leitura de pressão é realizada com um manômetro de capacitância Baratron MKS modelo 627B instalado como mostra à figura 8, sendo que, a pressão utilizada é menor que 2,5 mTorr.

3.2.3 Analisador cilíndrico dispersivo 127° (ACD 127°)

O analisador empregado no aparelho de medidas de SCT é constituído por lentes eletrostáticas desaceleradoras, que tem por função diminuir a energia cinética ou energia de passagem dos elétrons dentro do analisador, colimar e focalizar o feixe na sua fenda de entrada aumentando o poder de resolução e um seletor de Analisador Cilíndrico Dispersivo 127° (ACD 127°), onde seu objetivo é extrair do feixe transmitido através da célula elétrons espalhados a baixos ângulos, dentro do cone de visão do analisador. O analisador eletrostático dispersivo é constituído de dois eletrodos, que são duas cascas cilíndricas com 127°, definindo a forma do campo elétrico estático, e também por fendas de entrada e saída que selecionam o feixe transmitido. O feixe de partículas carregadas ao penetrar no analisador, interage com este campo e sofre uma dispersão espacial. Os elétrons que foram espalhados inelasticamente serão discriminados em relação aos que não sofreram interação com o alvo, uma vez que as partículas mais energéticas são menos defletidas e desviam-se em direção à casca externa do analisador, enquanto que as menos energéticas são mais susceptíveis à ação do campo e são desviadas em direção à casca interna.

3.2.4 Coletor de Faraday

O coletor de Faraday é utilizado para medir a corrente do feixe eletrônico transmitido, que não sofreu interação com o alvo estudado. Desta forma, ele é localizado após ACD 127° . As medidas de correntes detectadas são obtidas através do eletrômetro Keithley, com valores da ordem de nano-ampères.

Os potenciais aplicados nos elementos do canhão de elétrons e do analisador são controlados por um circuito divisor de tensão, constituído de dois potenciômetros para cada elemento, que fazem os ajustes grosso e fino e capacitores que regulam a tensão para que não ocorra picos. Este circuito é alimentado por fontes Kepco e agilent, assim como a alimentação de corrente do filamento. O esquema de alimentação segue a proposta do livro *Building Scientific Apparatus* [36] como mostrado na figura 13. Temos Ex o extrator, juntamente com os potenciais, que são conectados de tal maneira que as energias dos elétrons através do sistema, E1, E2 e E3, em elétrons-volts, são numericamente iguais às tensões de alimentação V1, V2 e V3.

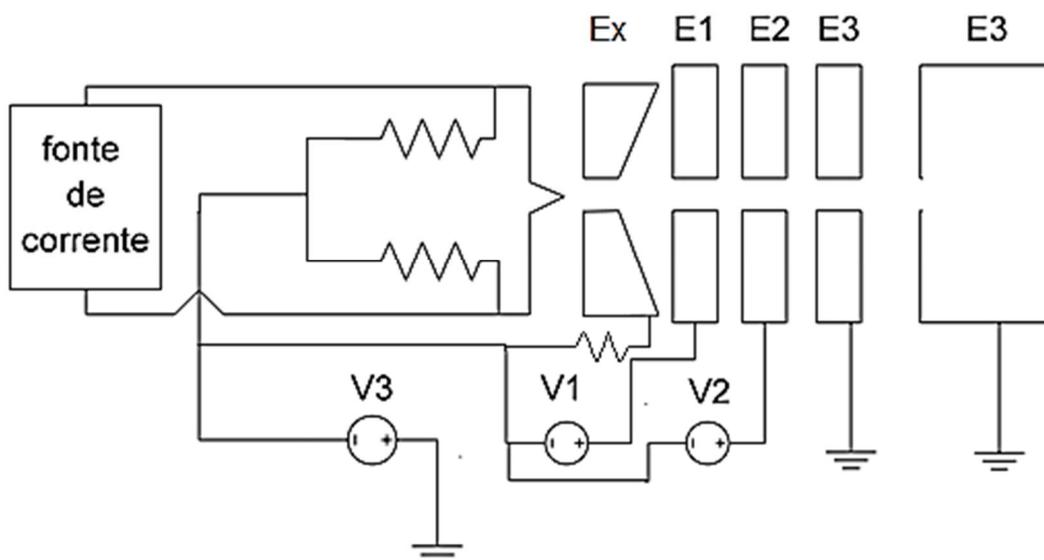


Figura 13 – Alimentação do sistema de canhão de elétrons para inserção de um feixe de energia variável em uma célula de gás. Baseado no livro *Building Scientific Apparatus* [36].

3.2.5 Purificação da amostra

No presente trabalho utilizamos moléculas de 1-butanol, encontradas na fase líquida a pressão e temperatura ambiente. Com o intuito de remover gases atmosféricos adsorvidos, utilizamos o processo de purificação conhecido como *Freezing-Pumping*. No primeiro passo do processo, a amostra conectada a linha de gás conforme a figura 9, acondicionada em um recipiente apropriado de vidro e isolada por uma válvula abre/fecha, é submetida a o banho em nitrogênio líquido. Após a amostra se solidificar, abre-se a válvula do recipiente para que os gases atmosféricos adsorvidos sejam bombeados. Assim que a condição de pré-vácuo da linha seja restabelecida, a válvula é fechada e a amostra é aquecida até a temperatura ambiente, ficando líquida. O processo é repetido até que sejam removidos todos os gases adsorvidos na amostra, ou seja, que não haja alteração na condição de pré-vácuo com a amostra sólida

3.2.6 Testes de confiabilidade do aparelho

A eficiência do aparelho foi testada utilizando o gás argônio, pelas facilidades de se trabalhar com este gás, por ser inerte, ser fácil de remover da câmara de alto vácuo, é de fácil manuseio e acima de tudo por possuir valores de SCT bem estabelecidos na literatura. Na figura 14 é apresentado os dados das SCT's obtidos para o argônio e comparados com dados da literatura. Verificou-se uma excelente concordância entre nossos resultados e de demais autores, demonstrado assim a eficácia do aparelho e a confiabilidade na metodologia aplicada.

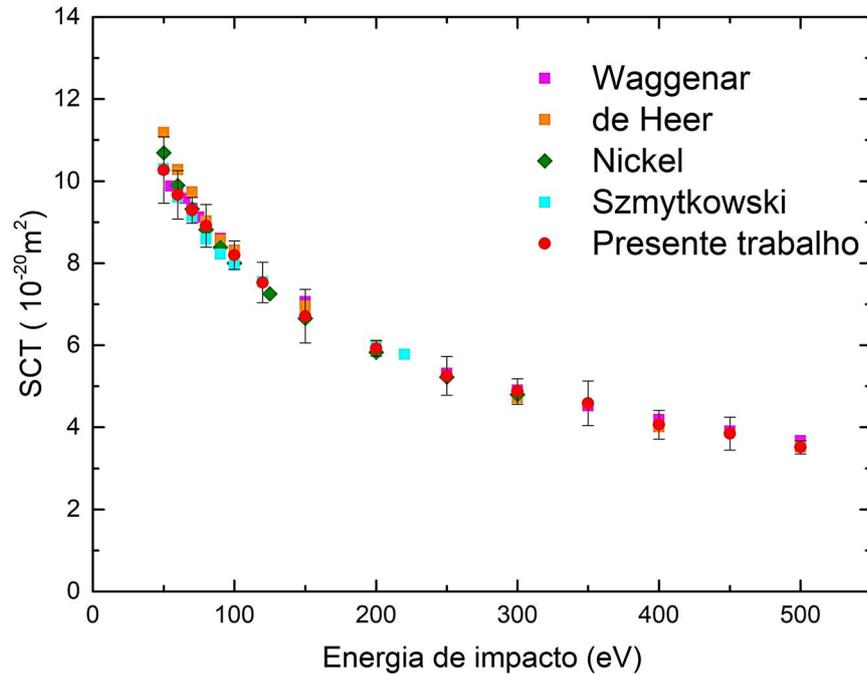


Figura 14 - SCT's absolutas para o Argônio comparados com dados da literatura. Dados obtidos neste trabalho e de Waggenar *et al.* [37], de Heer *et al.* [38], Nickel *et al.* [39], Szmytkowski *et al.* [40].

3.3 ANÁLISE DE ERROS

As SCT's obtidas neste trabalho, são devidas a uma média de aproximadamente 6 sessões de medidas de experimentos independentes para a mesma energia. Os erros encontrados são referentes a erros sistemáticos e estatísticos. Os erros estatísticos foram determinados por meio da expressão:

$$\%erro = \frac{100}{\langle \sigma \rangle} \left(\sum_{j=1}^N \frac{(\sigma_i - \langle \sigma \rangle)^2}{N-1} \right)^{1/2} \quad (3.11)$$

onde $\langle \sigma \rangle$ é a seção de choque média, σ_i é a i -ésima seção de choque determinada em cada seção e N é o número de medidas.

Os erros sistemáticos inerentes ao experimento são oriundos dos seguintes fatores: Pressão lida no Baratron MKS 2 %, valor referente ao que é especificado pelo fabricante; Comprimento efetivo de espalhamento 0,3%, o feixe eletrônico passa por

regiões com pressões diferentes, portanto o comprimento efetivo de sua atenuação não é o comprimento geométrico da célula; Incerteza na pressão devido ao efeito de transpiração térmica 0,5%, devido a transpiração térmica de Knudsen, onde o sensor do Baratron fica a uma temperatura (45°), diferente da célula gasosa (temperatura ambiente), fazendo com que a pressão lida no Baratron seja corrigida pelo fator de Knudsen ; Diferenças entre I_0 medido no Faraday cup e aquele que realmente passa pela célula gasosa 1,5%; Estabilidade do fluxo de gás que entra na célula gasosa 1%, durante todas as sessões de medidas operamos com altas pressões no reservatório de amostras refletindo no erro estimado; Incerteza na medida da temperatura da célula gasosa 2%, devido ao aparelho.

Considerando a soma quadrática de todos os erros aplicados as medidas realizadas, encontramos a incerteza com o máximo de 13,5% para a SCT com energia de impacto de 250 eV e média de 7,6%.

4 SEÇÕES DE CHOQUE TOTAIS DO ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR 1-BUTANOL

As características físico-químicas do butanol fazem com que ele seja um dos mais promissores biocombustíveis substitutos da gasolina, como foi discutido no capítulo 1. Neste sentido, visando contribuir para o entendimento do processo de ignição em motores veiculares que venham a utilizar o butanol e subsidiar novas rotas para sua produção a partir da biomassa, realizamos neste trabalho medidas de Seção de Choque Totais na região de impacto de elétrons de 100 eV a 400 eV.

O butanol pode ser obtido através da fermentação de substratos contendo açúcar ou amido, resultando em um composto conhecido como acetona-butanol-etanol (ABE), um processo descoberto por Louis Pasteur em 1861. Na década de 1950, surgiu uma nova forma de produção petroquímica deste álcool. O processo baseou-se principalmente na condensação aldólica de acetaldeídos, seguida por desidratação e depois hidrogenação de crotonaldeído, fazendo com que os processos de fermentação fossem abandonados. Entretanto, qualquer processo baseado o uso de petróleo tem sido atualmente questionado, devido aos preços do petróleo bruto e questões socioambientais. Desenvolvimentos recentes visando a utilização de matéria-prima de lignoceluloses e resíduos de culturas sugerindo rotas de produção de butanol não fermentativa tem se mostrado bastante promissoras. As perspectivas econômicas do bio-butanol também devem ser consideradas, alegando-se que o butanol a base de milho pode ser produzido a custos comparáveis (baseados na energia) com o bioetanol e o biodiesel. Várias empresas anunciaram a produção de bio-butanol como a BP e a DuPont que conjuntamente trabalham com o desenvolvimento de processos de bio-butanol [6]

O 1-Butanol, também conhecido como n-butanol é um dos isômeros do butanol com quatro átomos de carbono em sua cadeia molecular, representado por $C_4H_{10}O$. Na figura 15 tem-se seu o modelo espacial. É um solvente orgânico, miscível em quase todos os solventes orgânicos, e com relativa solubilidade em água. O 1-butanol é líquido em condições normais, transparente, incolor, de odor forte característico, não é higroscópico, inflamável, mas não explosivo e livre de materiais em suspensão. É aplicado em tintas e vernizes prevenindo a formação de eflorescência da tinta e

aumentando a sua liquidez e brilho, indústria farmacêutica na extração de insumos, aditivos em polidores, indústria têxtil na forma de solventes para corantes e solubilizante e na formulação de produtos de limpeza.

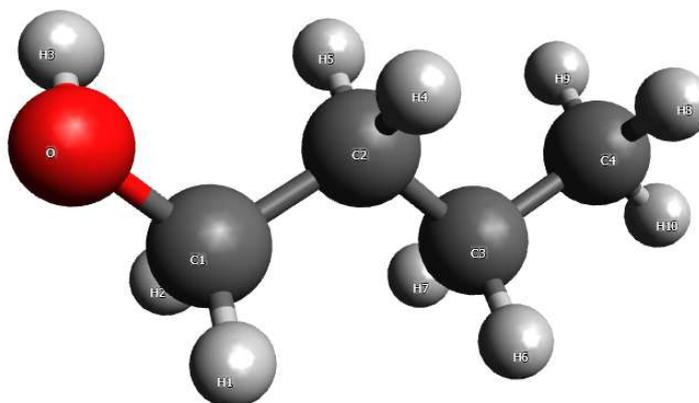


Figura 15 - Modelo espacial do 1-butanol

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do 1-butanol.

Fórmula molecular	$C_4H_{10}O$ ou $CH_3(CH_2)_3OH$ ou $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
Peso molar	74.123 g/mol
Momento de dipolo elétrico	1,616 D
Potencial de ionização	10.04 eV
Ponto de ebulição	117.6 °C
Ponto de fusão	-88.6 °C
Densidade	0.9098 g cm ⁻³ (20 °C)
Calor de combustão	52.35 kJ/mol (25 °C)
Viscosidade	36.1 cP (-50.9 °C); 5.186 cP (0 °C); 2.544 cP (25 °C);

Fonte: dados obtidos de NIST [41].

A amostra de 1-butanol, adquirida de Sigma Aldrich com grau espectrométrico (99,5%), foi armazenada em um balão de vácuo e desgaseificada por vários ciclos de congelamento-bombeamento-descongelamento antes do vapor ser admitido na câmara de vácuo usando uma válvula agulha. O recipiente da amostra, bem como as linhas de manuseio de gás não foram aquecidos de modo que com o tempo, verificou-

se a condensação do vapor ao longo das linhas, e célula de espalhamento e demais elementos internos a câmara de alto vácuo. Isto foi facilmente notado dada a instabilidade do feixe eletrônico, perda de sintonia das voltagens dos elementos óticos eletrônicos e aumento da pressão de fundo. A câmara de vácuo também não foi submetida a nenhum aquecimento e permaneceu à temperatura ambiente do laboratório com ar condicionado, isto é, 22 ° C. A pressão de vapor de 1-butanol é de 5,32 Torr, obtida aplicando a equação de Antoine, equação 4.1, onde as constantes empregadas foram $A = 4,54607$, $B = 1351,555$ e $C = -93,34$ foram obtidas da plataforma NIST *chemistry webbook* [42]. Essa pressão foi considerada suficiente para realizar nossas medidas.

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

onde P é a pressão de vapor em bar e T é a temperatura em Kelvin.

Utilizando o equipamento e a metodologia apresentados no capítulo anterior, iniciamos a aquisição de dados de SCT do 1-butanol. Por se tratar de um álcool que se adere facilmente nas paredes de todo o aparelho e linhas de gás, as condições de trabalho verificadas para o 1-butanol tornaram o tempo de aquisição de medidas curto, pois o sistema saturava rapidamente fazendo com que fosse possível obter poucos valores de SCT's por dia. Quando eram realizadas seções de experimentos mais longas o tempo para que o sistema fosse descontaminado, ou seja, a remoção dos vapores condensados fosse realizada pelas bombas de vácuo, tínhamos que esperar por um período de 20 horas. A dependência do experimento com a temperatura nos obrigou a trabalhar em temperatura ambiente em torno de 23 °C, sem que a câmara fosse aquecida, o que poderia levar a imprecisão nos valores da temperatura da amostra na célula gasosa. A temperatura da amostra foi assumida ser igual à temperatura da câmara de alto vácuo que a contém, lida com o termômetro de precisão fixado em sua parede externa. Esta premissa está baseada em estudos cuidadosos realizados em trabalhos anteriores pelo grupo, onde um termopar para medida da temperatura foi fixado nas paredes da célula gasosa e a medida de sua temperatura registrada durante a aquisição de dados coincidia com a da câmara de alto vácuo.

Na figura 16 é mostrado uma série de retas obtidas da dependência de $\ln(I/I_0)$ com a variação da pressão P , para a energia de impacto de 150 eV. Nesta figura

observa-se retas com diferentes inclinações, correspondendo a diferentes valores de SCT para o mesmo alvo e mesma energia, o que fisicamente é incorreto. De fato, a sintonia incorreta dos elementos ópticos eletrônicos do aparelho podem levar a distorções nos valores de SCT. Portanto, é fundamental uma análise cuidadosa das medidas registradas para garantir que os dados gerados sejam confiáveis. Isso é feito através de sucessivas medidas, a fim de obter uma reprodutibilidade das retas de $\ln(I/I_0) \times P$, utilizando intensidades do feixe de elétrons transmitido através da célula gasosa abaixo de décimos de nA, já que valores maiores podem levar a distorções nos valores de SCT. Além disso, pode ser observado retas com mesma inclinação (coeficiente angular), porém, com diferentes coeficientes lineares, que resultam das condições de pressão de fundo da célula gasosa e câmara de vácuo que podem se alterar durante a execução do experimento, dependendo da natureza do gás estudado.

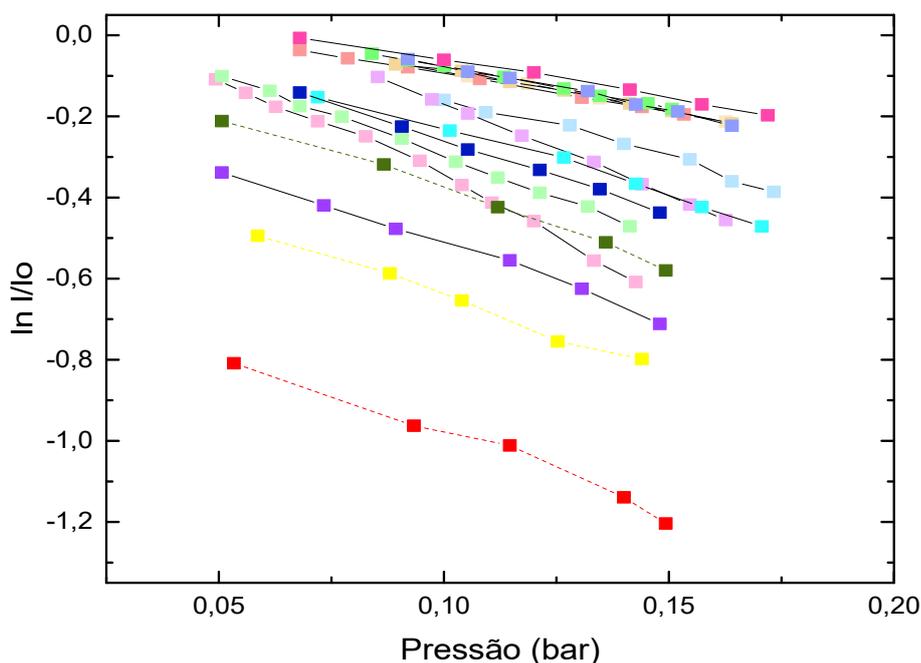


Figura 16 - Serie de retas da medida de $\ln(I/I_0)$ pela pressão pelo 1-Butanol no estado gasoso para a energia de 150 eV.

Verificou-se que além de trabalhar na região de pressão onde a Lei de Beer-Lambert é válida, é necessário garantir que o feixe transmitido através da célula não é atenuado por efeitos outros, senão devido a colisão com o gás estudado. Assim ao

registrar as medidas de SCT é importante assegurar a reprodutibilidade da inclinação da reta de $\ln(I/I_0)$ versus P , garantir que o sinal não seja gerado por uma amostra contaminada e que a sintonia do feixe transmitido seja adequada produzindo sua atenuação somente pelo gás estudado.

A figura 17 representa as retas que melhor representam a dependência de $\ln(I/I_0)$ em função da pressão na célula gasosa de acordo com a energia de impacto, sendo que, os coeficientes angulares destas retas fornecem os valores das SCT's conforme a equação (3.10).

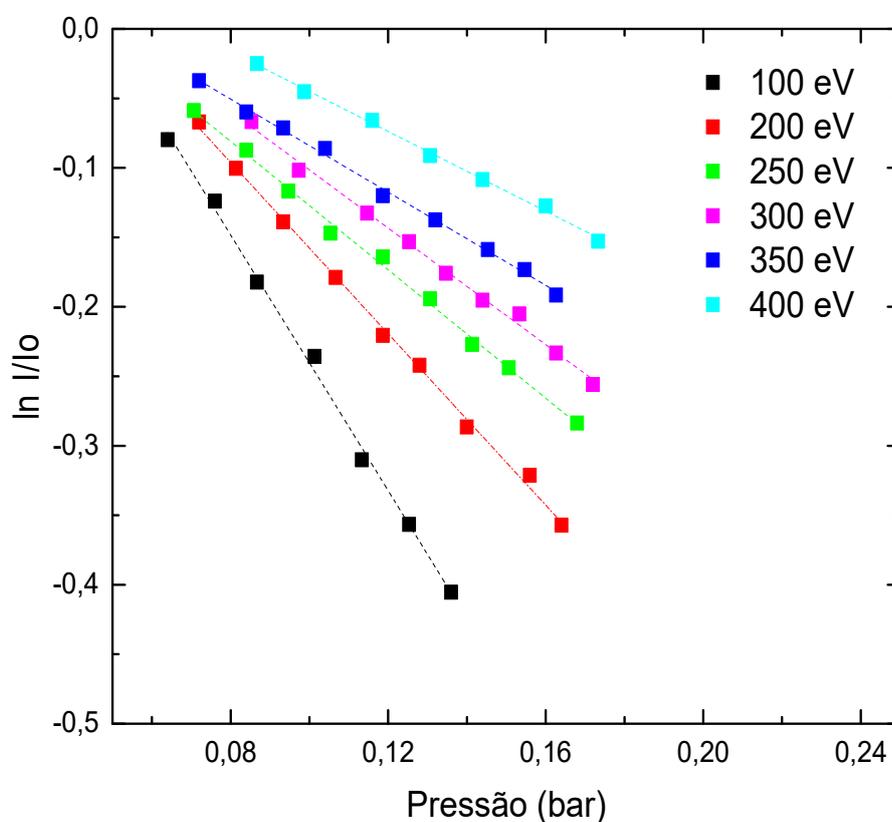


Figura 17 - Variação típica de $\ln(I/I_0)$ pela pressão pelo 1-Butanol no estado gasoso, registradas para dada energia de impacto em várias sessões de experimentos. As diferentes inclinações para as energias de 100 a 400 eV refletem a dependência da SCT com a energia de impacto de elétrons.

As figuras numeradas de 18 a 24 representam as retas das quais são extraídos os coeficientes angulares para a obtenção da SCT para cada energia, onde cada valor foi obtido através de um procedimento estatístico envolvendo de 4 a 8 series de

medidas, com cada serie gerando gráficos de $\ln(I/I_0) \times P$ para uma dada energia de impacto.

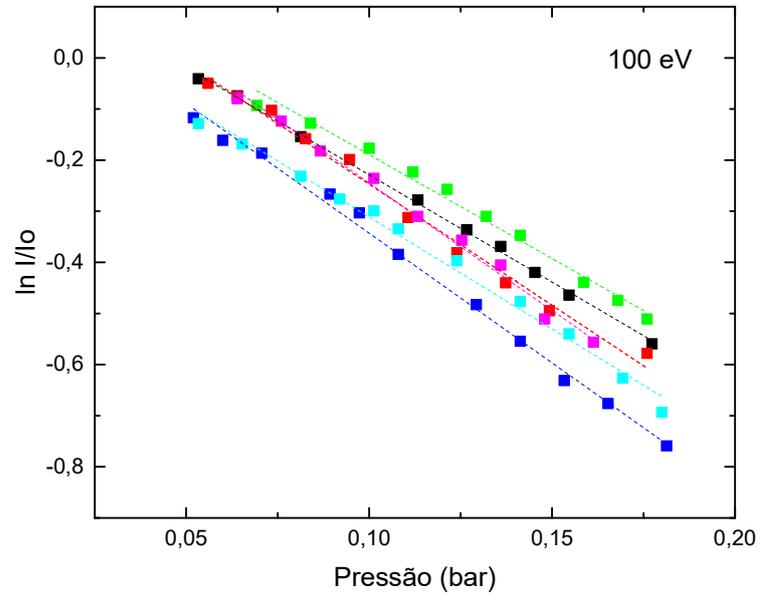


Figura 18 - Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Butanol no estado gasoso para a energia de 100 eV

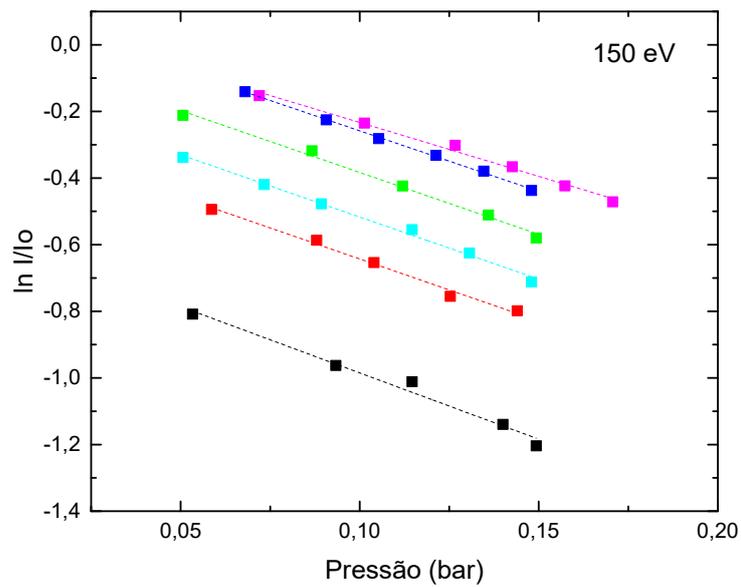


Figura 19 - Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Butanol no estado gasoso para a energia de 150 eV

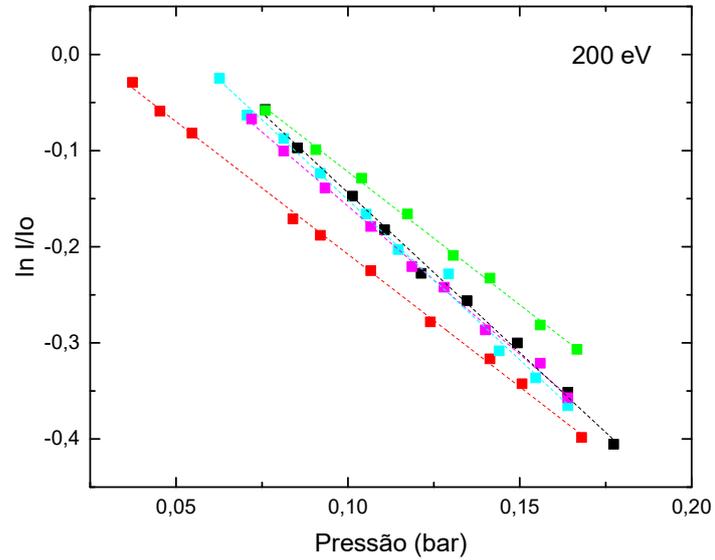


Figura 20 - Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Butanol no estado gasoso para a energia de 200 eV

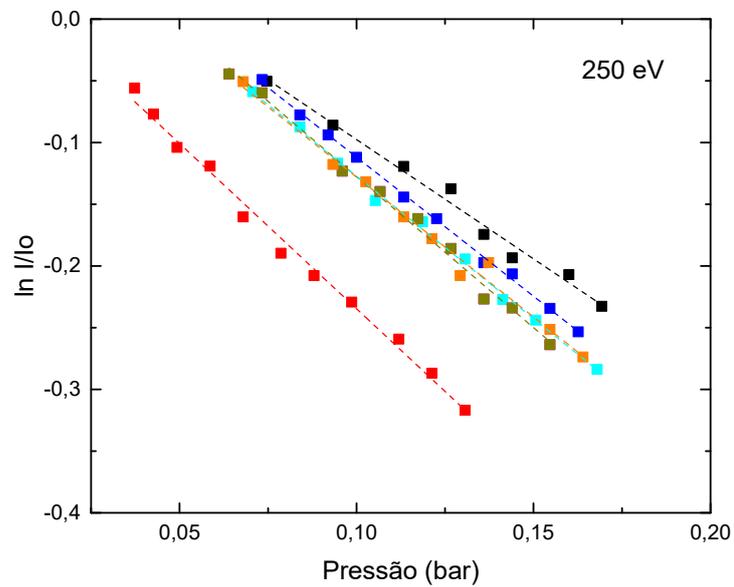


Figura 21 - Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Butanol no estado gasoso para a energia de 250 eV

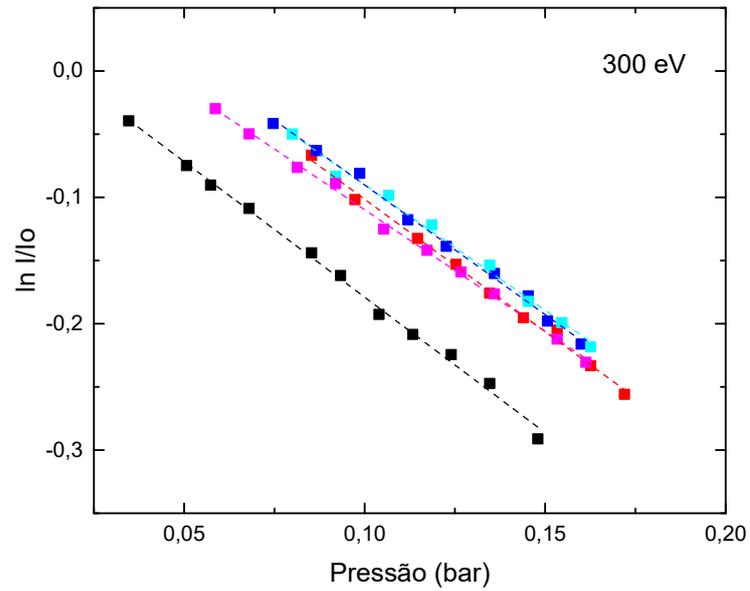


Figura 22 - Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Butanol no estado gasoso para a energia de 300 eV

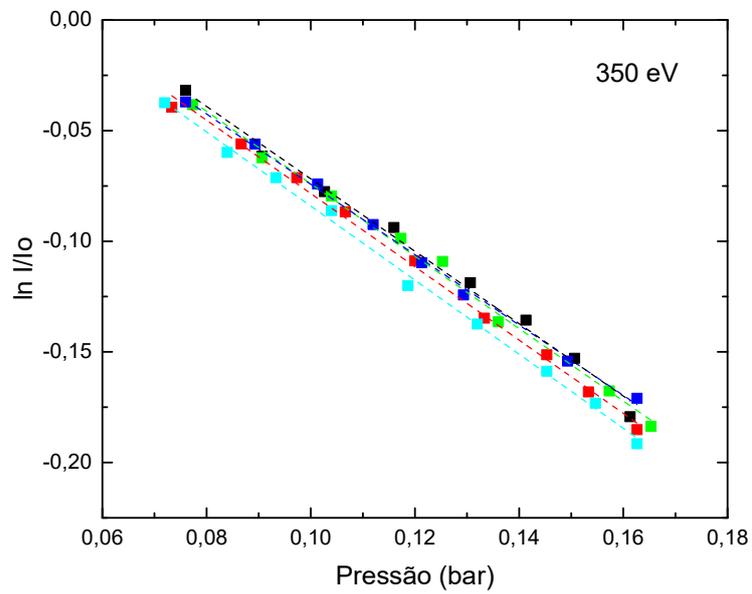


Figura 23 - Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Butanol no estado gasoso para a energia de 350 eV

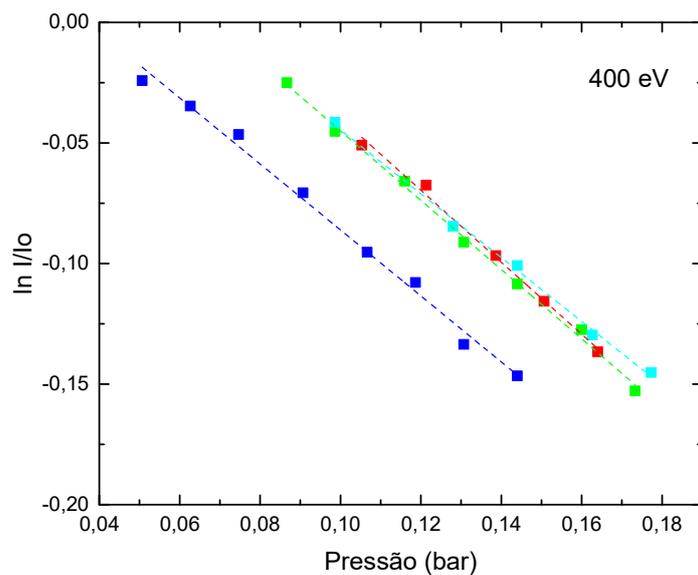


Figura 24 - Variação de $\ln(I/I_0)$ com a pressão pelo 1-Butanol no estado gasoso para a energia de 400 eV

Apresentamos na tabela 2 e figura 25 as SCT's para o espalhamento de elétrons por 1-Butanol na região de energia de impacto de 100 eV a 400 eV. Este é o primeiro estudo da SCT do 1-Butanol, pelo fato de ser inédito não existe dados na literatura oriundos de trabalhos teóricos quanto experimentais.

Tabela 2 - SCT Absoluta experimental do 1-Butanol obtida neste trabalho com o cálculo do erro e valores teóricos Regra da Aditividade e cálculo Híbrido.

Energia (eV)	Presente trabalho (10^{-20}m^2)	Erro	RA (10^{-20}m^2)	Híbrido (10^{-20}m^2)	Erro
30	-	-	-	54,31	7,0
50	-	-	67,45	38,64	4,5
100	44,3	3,0	39,28	25,91	2,6
150	37,6	2,0	28,63	-	-
200	30,5	3,0	22,87	-	-
250	24,5	3,0	19,22	-	-
300	20,5	1,0	16,67	-	-
350	16,7	0,3	14,78	-	-
400	15,1	2,0	13,32	-	-

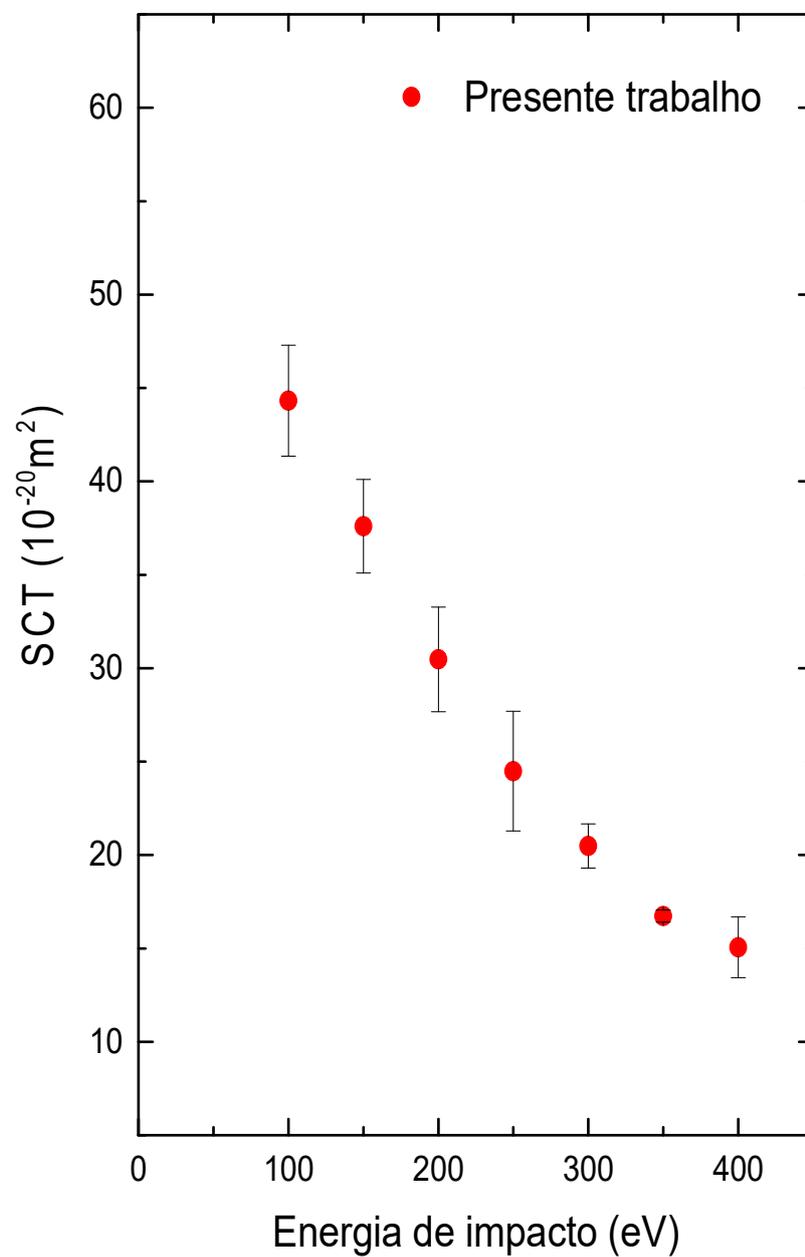


Figura 25 - SCT's do espalhamento de elétrons por 1-Butanol na região de energia de impacto de 100 eV a 400 eV.

4.1 CÁLCULO DA SCT PARA O 1-BUTANOL UTILIZANDO A REGRA DA ADITIVIDADE E A REGRA DE DOIS PARÂMETROS

No cálculo das SCT do 1-butanol utilizando a Regra da Aditividade, equação (2.11), com os seguintes os valores dos parâmetros, Z igual a 42 (que representa o número de elétrons do composto), $a_0^2 = 0,28 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ e a polarizabilidade estática ($\alpha = 57.83 a_0^3$) [43].

Já para o ajuste realizado pela regra de dois parâmetros, utilizamos o inverso das seções de choque, no qual é possível extrair o coeficiente angular e a intercessão da reta com a abcissa.

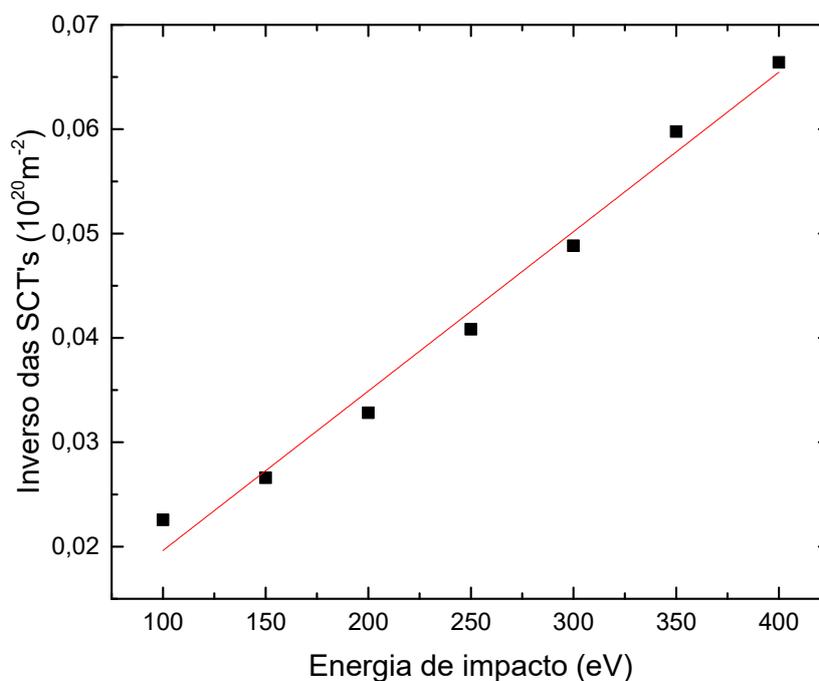


Figura 26 - Reta obtida a partir dos dados experimentais das SCT's para o 1-Butanol

onde:

$$\frac{1}{\sigma_0} = 0,00435 (10^{20} \text{ m}^{-2}),$$

$$\frac{1}{b} = 1,52769 \times 10^{-4} (\text{eV } 10^{20} \text{ m}^{-2})$$

Resultados estes que substituídos na equação (2.11) gera o ajuste para a SCT's.

O Cálculo híbrido apresentados na tabela 2 e plotados na figura 27 são denotados como SCT "híbrida" [50]. Normalmente, a SCT "híbrida" é menor em magnitude do que as encontradas nas medidas atuais e os cálculos para Regra da Aditividade. Esta observação, no entanto, não é particularmente surpreendente pelas seguintes razões. Em primeiro lugar, o TICS de S. Ghosh *et al.* [44] representam ~ 96.6% dos cátions gerados por impacto de elétrons 70 eV, e subestima um pouco o seu verdadeiro valor. Em segundo lugar, a SCT "híbrida" não leva em conta todos os canais abertos com energias acima de 30 eV. Em particular, as seções de choque para excitação vibracional, excitação discreta de estado eletrônico, captura eletrônica dissociativa e a dissociação neutra, são em princípio, omitidos. Podemos argumentar que os ICS para esse processo provavelmente serão pequenos em energias intermediárias [46-48], sua ausência contribui para o motivo pelo qual o SCT "híbrido" seja menor uma magnitude em comparação com o que encontramos em nossas medidas diretas. Finalmente, observamos que o ICS elástico de Khakoo *et al.* [48] foram derivados de seus DCS que foram obtidos sobre o intervalo angular $10^\circ - 130^\circ$. Isso significa foi necessária uma extrapolação desses DCS para 0° e 180° antes que o ICS elástico pudesse ser obtido [48]. Tal extrapolação pode ser problemática e pode ter de fazer com que o ICS elástico seja subestimado.

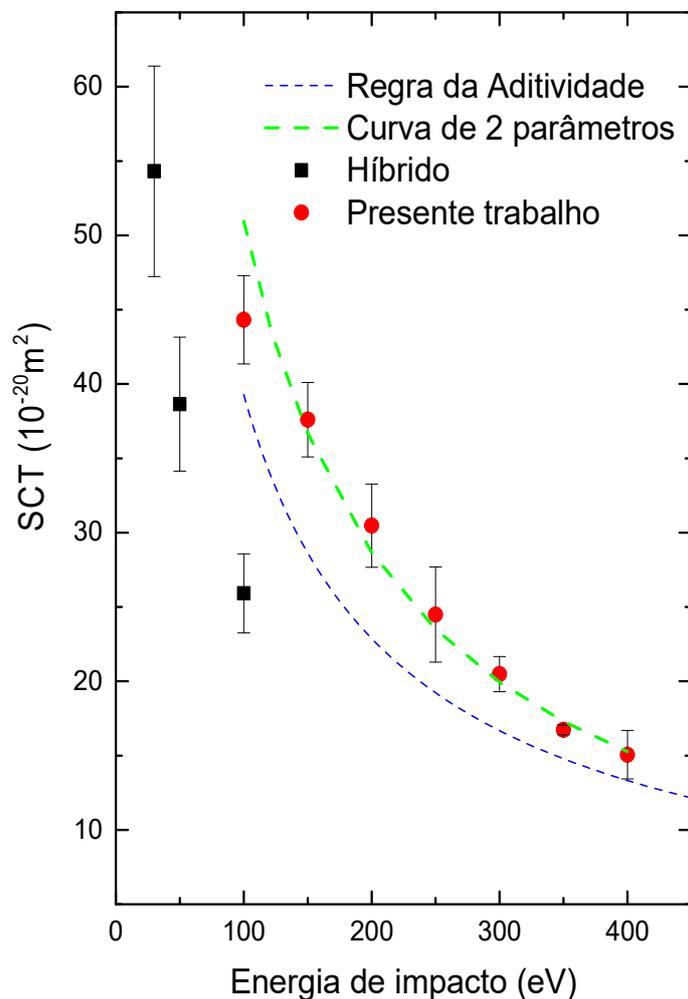


Figura 27 - Dados das SCT's experimentais obtidos empregando a Regra da aditividade e a curva de 2 parâmetros [44, 48] e experimentais.

Podemos observar na figura 27 que o valor experimental obtido pela Regra da aditividade se mostrou bom qualitativamente, mas seus valores divergem consideravelmente dos valores experimentais. Uma das explicações está ligada ao fato do modelo possuir limitações, fazendo com que este não seja satisfatório. Os resultados da RA são melhores para altas energias e com moléculas menores com $11 < Z < 22$, outro fator a ser levado em conta é a geometria da molécula, que não é

considerada pela RA, estes fatores são responsáveis pela divergência dos resultados, mas que serviram como norteadores para obtenção dos resultados experimentais.

Na figura 28 é mostrado o aumento da seção de choque de acordo com a quantidade de átomos na molécula. Ressaltamos também o aumento do erro, o que mostra quão difícil é a obtenção das SCT's para moléculas maiores, como no caso do 1-Butanol que apresentou dificuldades distintas desde a purificação até a saturação rápida do sistema.

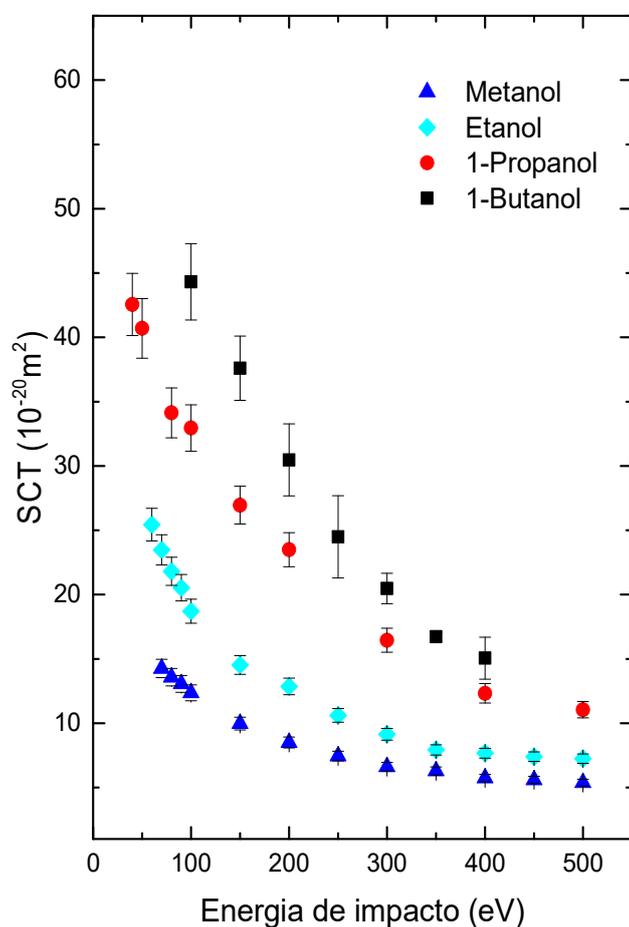


Figura 28 - Comparação das SCT's do Metanol, Etanol, 1-Propanol e 1-Butanol. D. G. M. da Silva et al. [49,50]

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho faz parte de um programa de pesquisa que vem sendo desenvolvido pelo Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) da UFJF, com objetivo de produzir dados experimentais e teóricos das interações de elétrons com os álcoois primários. Os trabalhos anteriores foram desenvolvidos produzindo dados de Seções de Choque Total do metanol [49], etanol [49] e 1-propanol [50]. Produzimos neste trabalho dados inéditos de SCT do espalhamento de elétrons por 1-butanol na região de energia de 100 eV a 400 eV. As medidas experimentais foram realizadas em um aparelho construído no LEAM, que aplica a técnica de transmissão linear. A confiabilidade do aparelho foi estudada com base nas medidas de SCT do argônio e comparadas com resultados publicados na literatura, verificando-se um excelente desempenho.

Além dos estudos experimentais, realizamos também uma abordagem teórica das SCT do 1-butanol, através da Regra da Aditividade (RA), que teve como objetivo sinalizar a qualidade das medidas obtidas, pois dados de SCT obtidos com RA reproduzem dados confiáveis para maiores energias. Utilizamos também o modelo semi-empírico a Fórmula de Dois Parâmetros, utilizada para ajustar nossos dados e auxiliar em novas medições. Utilizamos também um cálculo Híbrido que adiciona as SC elásticas e de Ionização do Impacto de elétrons por 1-butanol, também com intuito de verificar se nossas medidas estão coerentes.

Os dados obtidos pela Regra de Aditividade se apresentaram abaixo da barra de erro dos dados experimentais, já que não leva em consideração a estrutura do alvo, efeitos da distorção da nuvem eletrônica, e etc. Já os dados híbridos estão bem abaixo, dos dados experimentais e inclusive da RA, uma vez que não contabiliza as SC inelásticas que tem uma contribuição importante para a faixa de energia estudada.

As medidas de SCT's do 1-Butanol, foram comparadas com as dos outros álcoois, mostrando um comportamento satisfatório, isso é o aumento das SCT com o aumento da cadeia carbônica do alvo estudado. Tal comparação evidenciou a dificuldade de se trabalhar com o 1-butanol, através do aumento substancial do erro obtido, uma vez que este se adere facilmente as paredes do aparelho mudando, as condições de vácuo, potencial de contato e eficiência da óptica eletrônica.

Não foi possível estender as medidas de SCT para energias menores que 100 eV devido as dificuldades de se trabalhar com o 1-Butanol, associado a dificuldade de se trabalhar com feixes eletrônicos de baixas energias. Uma vez que na técnica de transmissão linear é necessário produzir um feixe com bom estado de focalização e colimação, a Lei de Helmholtz e Lagrange [36] impõe dificuldade físicas para feixes de baixas energias.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. G. Lindfeldt, G. Erik, M. O. Westermark. *Energy Procedia*, **1.1** (2009) 4111.
- [2] P. Verma, M.P. Sharma, G. Dwivedi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **56** (2016) 319.
- [3] L.A. Omena, R.R. De Souza, M.J.N. Soares, *Revista de Geopolítica* **4** (2016) 79.
- [4] C. Jin, M. Yao, H. Liu, F.L. Chia-fon, J. Ji, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15** (2011) 4080.
- [5] T. Da Silva, W. R. Dos Santos, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **69** (2017) 642.
- [6] P. Oßwald, H. Güldenbergl, K. Kohse-Höinghaus, B. Yang, T. Yuan, F. Qi, *Combustion and Flame*, **158** (2011) 2.
- [7] J. E. Hudson, M. L. Hamilton, C. P. W. Harland. *Phys. Chem.*, **5** (2003) 3162.
- [8] M. A. Khakoo, J. Muse, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, E. M. de Oliveira, R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A*, **78** (2008) 062714.
- [9] M. H. F. Bettega, C. Winstead, V. McKoy, *Phys. Rev. A*, **82** (2010) 062709.
- [10] R. A. Friedel, J. L. Shultz, A. G. Sharkey, *Anal. Chem.*, **28** (1956) 926.
- [11] A. N. Zvilopulo, F. F. Chipev, L. M. Kokhtych, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **233** (2005) 302.
- [12] F. Kamil, C. Navarro, L. R. Hargreaves, M. A. Khakoo, F. M. Silva, M. H. F. Bettega, C. Winstead, V. McKoy. *Phys. Rev. A*, **90** (2014) 032708.
- [13] S. R. Hunter, L. G. Christophorou, *Electron-Molecule Interactions and Their Applications*, L. G. Christophorou (Ed.), Academic, U.S.A, 1984.
- [14] B. Bederson, L.J. Kieffer, *Reviews of Modern Physics*, **43** (1971) 601.
- [15] T.N. Rescigno, B.H. Lengsfeld III, C.W. McCurdy, *Modern Electronic Structure Theory: Part I*, (1995) 501.
- [16] M. A. P. Lima, L.M. Brescansin, A.J.R. da Silva, C. Winstead, McKoy. *Phys. Rev. A*, **41** (1990) 327.
- [17] K.Bartschat, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.*, **29** (1996) 115.
- [18] A. J. Jain, *Phys. Rev. A*, **34** (1986) 3707.

- [19] A. J. Jain, Chem. Phys., **86** (1987) 1289.
- [20] A. J. Jain, Phys. B, **21** (1988) 905.
- [21] A. Zecca, R. Melissa, R.S. Brusa, G. P. Karwasz, Phys. Lett. A, **257** (1999) 75.
- [22] G. Garcia, F. Manero, Chem Phys. Lett., **280** (1997) 419
- [23] M. Inokuti, M.R. C. McDowell, J. Phys. B, **7** (1974) 2382.
- [24] M. Inokuti, Rev. Mod. Phys., **43** (1971) 297.
- [25] M. Inokuti, R. P. Saxon, J.L. Dehmer, Int. J. Radiat. Phys. Chem., **7** (1975) 109.
- [26] K. N. Joshipura, M. Vinodkumar. Pramana, **47** (1996) 57.
- [27] K. N. Joshipura, P. M. Patel, Z. Phys. D, **29** (1994).
- [28] J. Yuhai, S. Jinfeng, W. Linde, Phys. Rev. A, **52** (1995) 398.
- [29] T. Yamada, S. Ushiroda, Y. Kondo. J. Phys. B: At. Mol. Opt., **41** (2008) 235201.
- [30] G. Garcia, F. Manero, Phys. Rev. A, **57** (1998) 1069.
- [31] A. Zecca, G. P. Karwasz, R. S. Brusa, Phys. Rev. A, **46** (1992) 3877.
- [32] G. P. Karwasz, Phys. Rev. A, **59** (1999) 1341.
- [33] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, NorthHolland, Amsterdam, 1975.
- [34] S.L. Xing, Q.C. Shi, X.J. Chen, K. Z. Xu, B. X. Yang, S.L. Wu, R.F. Feng, Phys. Rev. A, **51** (1995) 414
- [35] D. G. M. da Silva, *Seções de Choque Totais do Espalhamento de Elétrons por Biomoléculas na Região de Baixas Energias*, Tese de Doutorado, PPG-Física/UFJF, 2018
- [36] J. H. Moore, C. C. Davis, M. A. Coplan, *Building Scientific Apparatus*, 2a. Ed., Addison-Wesley Publishing Company, London, 1989.
- [37] R. W. Wagenaar, F. J. de Heer. J. Phys. B: At. Mol. Opt., **10** (1985) 2021
- [38] F. J. de Heer, R. H. J. Jansen, W. Van der Kaay. J. Phys. B: At. Mol. Opt., **12** (1979) 979.
- [39] J. C. Nickel, J. Phys. B: At. Mol. Opt., **18** (1985) 25.
- [40] C.Z. Szmytkowski, K. Maciag, G. P. Karwasz Phys. Scr., **54** (1996) 271.

- [41] *National Center for Biotechnology Information*. PubChem Compound Database; <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/263> (acessado em 8/03/2017).
- [42] *NIST Webook*:
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C71363&Mask=4&Type=ANTOINE&Plot=on> (acessado em 02/01/2018)
- [43] M. Gussoni, M. Rui, G. Zerbi, *Journal of Molecular Structure*, **447** (1998) 163.
- [44] S.Ghosh, K.L.Nixon, W.A.D.Pires, R.A.A. Amorim, R.F.C.Neves, H.V.Duque, D.G.M.da Silva, D.B.Jones, F.Blanco, G.Garcia, M.J.Brunger, M.C.A.Lopes, *Int. J. Mass . Spec.* **1** (2018) 104305.
- [45] D .B. Jones, L. Ellis-Gibblings, G. García, K.L. Nixon, M.C.A. Lopes, M.J. Brunger. *J. Chem. Phys.*, **143** (2015) 094304.
- [46] R.F.C. Neves, D.B. Jones, M.C.A. Lopes, F. Blanco, G. García, K. Ratnavelu, and M.J. Brunger, *J. Chem. Phys.*, **142** (2015) 94305.
- [47] D.B. Jones, R.F. da Costa, M.T. Varella, M.H. Bettega, M.A. Lima, F. Blanco, G. García, M.J. Brunger, *J. Chem. Phys.*, **144** (2016) 144303
- [48] M.A. Khakoo, J. Muse, H. Silva, M.C.A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, E. M. De Oliveira, R.F. Da Costa, M.T. N. Varella, M.H.F. Bettega, M.A.P. Lima. *Phys. Rev. A*, **78** (2008) 062714
- [49] D.G.M. da Silva, T. Tejo, J. Muse, D. Romero, M.A. Khakoo and M.C.A. Lopes. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **43** (2010) 015201.
- [50] D. G. M. da Silva, M. Gomes, S.Ghosh, I.F.L Silva, W.A.D.Pires, D.B.Jones, F.Blanco, G.Garcia, M.J.Brunger, M.C.A.Lopes, *J. Chem. Phys.*, **147** (2017) 194307.