

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDOS DE IONIZAÇÃO DE MOLÉCULAS  
POLIATÔMICAS DE INTERESSE TECNOLÓGICO

Ivana Pereira Sanches

Orientadora: Profa. Dra. Ione Iga

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos, como um dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química na área de concentração de Físico-Química.

São Carlos – SP  
Março de 2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S211ei

Sanches, Ivana Pereira.

Estudos de ionização de moléculas poliatômicas de interesse tecnológico / Ivana Pereira Sanches. -- São Carlos : UFSCar, 2004.

109 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Espectroscopia molecular. 2. Ionização. 3. Colisão elétron- moléculas. 4. Seção de choque de fotoionização. 5. Espalhamento eletrônico. I. Título.

CDD: 541.22 (20ª)

*Aos meus pais e filhos*

## **Agradecimentos**

Agradeço a minha orientadora Profa. Dra. Ione Iga pelos ensinamentos acadêmicos e de vida, e especialmente pela sua PACIÊNCIA!!!! Nunca te esquecerei!!

Ao Prof. Dr. Lee Mu-Tao por seu apoio e amizade.

Aos companheiros de laboratório Paulo, Prashant e sua esposa, Eduardo e Gustavo.

As secretárias da Pós-graduação pelo apoio, Ariane, Cristiane e Luciana.

Às profas. Dras. Clélia, Margarida e Úrsula.

Ao técnico responsável pela oficina mecânica, Edílson, pelo apoio principalmente nas horas difíceis.

Ao técnico responsável pelo laboratório Ricardinho.

A Joanita por ter me agüentado por todos esses anos.

Ao pessoal do DQ da UFSCar em geral.

Ao pessoal do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, principalmente ao Prof. Dr. Arnaldo.

A turma de 1992, que foi inesquecível para mim.

A Cidinha e a Rosângela por vários bate-papos durante esses anos.

Ao Evanir e a Maria que tanto me deram suporte para amenizar os meus dias corridos.

Ao pessoal do Pão de Queijo, Elaine, Zulu, Dari, Dorca, etc.

Ao Regis Beauty Center, Meire, Neuza, Fátima, Andréia, etc.

A minha irmã Régia Valéria pela amizade e amor!!!

A Cláudia que tanto me agüentou (e eu agüentei a ela também) por esses anos e os próximos também.

Ao grupo espírita Paz e Harmonia pelo suporte e amizade, obrigado!!

A FAPESP pelo apoio financeiro, pois não seria possível o desenvolvimento deste projeto sem este apoio.

E por fim a você Lulu (entenda-se Luciano), que é mais que um irmão para mim, AMO VOCÊ (no bom sentido), OBRIGADO POR TUDO e principalmente por você fazer parte de mim.

VALEU!!!!!!!!!!!!

## RESUMO

Atualmente o uso de compostos poliatômicos complexos tem aumentado bastante em aplicações tecnológicas modernas associadas, por exemplo, à indústria de semicondutores, produção de novos materiais, etc. Nota-se, no entanto, uma carência grande de conhecimentos de propriedades fundamentais de muitas espécies químicas relevantes nas aplicações mencionadas e é altamente interessante que mais investigações sejam feitas.

Sendo assim, realizamos o estudo de Seção de Choque Parciais e Total de Ionização por impacto eletrônico na faixa de energia de  $E_{min}$  a 1000 eV para as moléculas de  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Para realizar essas medidas utilizamos um espectrômetro de massas por tempo de vôle desenvolvido no Laboratório de Espalhamento de Elétrons do Departamento de Química da UFSCar. As medidas absolutas de Seções de Choque foram obtidas através da técnica de fluxo relativo.

Iniciamos, também, estudos com o uso da radiação síncrotron no modo pulsado (single bunch) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron visando à determinação de seções de choque de fotoionização. Neste trabalho testamos a viabilidade dessa metodologia através da determinação de Seção de Choque Parcial de Fotoionização de gases para os quais essas grandezas já são conhecidas na literatura.

## ABSTRACT

Complex polyatomic compounds are increasingly being used for modern technological applications, e.g., those related to the semiconductor industry, generation of new materials etc. However, there is a big lack of knowledge of the fundamental properties of such relevant chemical species, and more investigations of them are highly desirable.

In the above context, we have studied electron impact partial and total ionization cross sections, in the energy range of  $E_{min} - 1000$  eV for molecules like  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  and  $\text{C}_2\text{H}_4$ . A time-of-flight mass spectrometer developed at the Laboratório de Espalhamento de Elétrons, at the chemistry department of UFSCar, was used to perform these studies. Absolute scattering cross sections were obtained using the relative flow technique.

Also, we have begun studies using the synchrotron radiation in pulsed mode with a view to determine the photoionization cross sections at the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. In this work we have tested the viability of this method to determine the photoionization cross section by studying the gases for which these cross sections are already present in the literature.

# Índice

<b>1 Introdução</b>	1
<b>2 Espalhamento Elétron-Molécula</b>	
2.1 Seções de Choque de Ionização: Definições e Aspectos Experimentais	4
2.2 A Técnica de Fluxo Relativo	7
2.3 Métodos Teóricos	10
<b>3 Aparelhagem e metodologia experimental</b>	12
3.1 Aparelhagem	13
3.1.a Produção do feixe gasoso	14
3.1.b Produção do feixe eletrônico	15
3.1.c Espectrômetro de Massas por Tempo de Vôo	17
3.1.d O sistema de vácuo	24
3.1.e Linha de gás	25
3.2 Determinação das curvas EIP	27
3.3 Determinação do fluxo gasoso	27
3.4 Determinação do fator de normalização	31
<b>4 Apresentação e discussão dos resultados</b>	32
4.1 CHF <sub>3</sub> - Fluorofórmio	33
4.2 C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> - Perfluoroetano	43
4.3 CF <sub>3</sub> Cl - Clorotrifluormetano	52
4.4 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - Etileno	59
<b>5 Introdução</b>	66
5.1 Radiação Síncrotron	67
5.2 Métodos e materiais	68
5.3 Aquisição de Dados do Espectro de Massas por Tempo de Vôo	71
5.3.1 Rendimentos Iônicos Totais	77
5.3.2 Determinação da Seção de Choque Parcial de Fotoionização (SCPF) Absoluta para Ar <sup>2+</sup>	82
5.3.3 Fotoionização do Fluorofórmio	85
<b>6 Conclusões e Perspectivas Futuras</b>	88
<b>7 Referências Bibliográficas</b>	90



## Lista de Tabelas

<b>Tab. 4.1:</b> Seções de choque total e parciais (em $10^{-20} \text{ m}^2$ ) para $\text{CHF}_3$ em função da energia do elétron incidente em eV. . . . .	36
<b>Tab. 4.2:</b> Seções de choque total e parciais (em $10^{-20} \text{ m}^2$ ) para $\text{C}_2\text{F}_6$ em função da energia do elétron incidente em eV. . . . .	45
<b>Tab. 4.3:</b> Seções de choque total e parciais (em $10^{-20} \text{ m}^2$ ) para $\text{CF}_3\text{Cl}$ em função da energia do elétron incidente em eV. . . . .	54
<b>Tab. 4.4:</b> Seção de Choque Parcial de Ionização para interação $e^-$ - $\text{C}_2\text{H}_4$ a 500 eV . . . . .	61

## Lista de Figuras

<b>Fig. 3.1:</b> Esquema da montagem experimental. . . . .	14
<b>Fig. 3.2:</b> Esquema dos pulsos aplicados ao canhão de elétrons . . . . .	17
<b>Fig. 3.3</b> - Geometria básica do espectrômetro de massas por tempo de voo. . . .	18
<b>Fig. 3.4:</b> Vista do aparato experimental mostrando o conjunto de lentes eletrostáticas . . . . .	21
<b>Fig. 3.5:</b> Dependência linear entre os tempos de voo dos fragmentos do $C_2F_6$ com a raiz quadrada de respectivas massas . . . . .	26
<b>Fig. 3.6:</b> Linhas de gás . . . . .	30
<b>Fig. 4.1:</b> Espectro de massas por tempo de voo para a molécula de $CHF_3$ na energia de impacto de 200 eV . . . . .	34
<b>Fig. 4.2:</b> Seção de choque parcial de ionização referente ao canal $CF_3^+/CHF_3$ . . .	37
<b>Fig. 4.3:</b> Idem à Fig. 4.2, para o canal $CF_2^+ + CHF_2^+/CHF_3$ . . . . .	38
<b>Fig. 4.4:</b> Idem Fig. 4.2, para o canal $CHF^+ + CF^+/CHF_3$ . . . . .	38
<b>Fig. 4.5:</b> Idem Fig. 4.2, para o canal $F^+/CHF_3$ . . . . .	39
<b>Fig. 4.6:</b> Idem Fig. 4.2, para o canal $CH^+ + C^+/CHF_3$ . . . . .	39
<b>Fig. 4.7:</b> Seção de choque total de ionização $e^- - CHF_3$ na faixa de energia de 0 – 1000 eV . . . . .	42
<b>Fig. 4.8:</b> Espectro de massas por tempo de voo para ionização de $C_2F_6$ por impacto de elétrons a 500 eV . . . . .	44
<b>Fig. 4.9:</b> Seção de choque parcial de ionização para o canal $C_2F_5^+/C_2F_6$ . . . . .	46
<b>Fig. 4.10:</b> idem Fig. 4.9, para o canal $CF_3^+/C_2F_6$ . . . . .	47
<b>Fig. 4.11:</b> idem Fig. 4.9, para o canal $CF_2^+/C_2F_6$ . . . . .	47
<b>Fig. 4.12:</b> idem Fig. 4.9, para o canal $CF^+/C_2F_6$ . . . . .	48
<b>Fig. 4.13:</b> idem Fig. 4.9, para o canal $F^+/C_2F_6$ . . . . .	48
<b>Fig. 4.14:</b> idem Fig. 4.9, para o canal $C^+/C_2F_6$ . . . . .	49
<b>Fig. 4.15:</b> Seção de choque total de ionização $e^- - C_2F_6$ na faixa de energia de 0- 1000 eV . . . . .	50
<b>Fig. 4.16:</b> Espectro de massas por tempo de voo para ionização de $CF_3Cl$ por impacto de elétrons a 500 eV . . . . .	53

<b>Fig. 4.17:</b> Seções de Choque Parciais e Total de Ionização da interação $e^-$ - $CF_3Cl$ . . . . .	56
<b>Fig. 4.18:</b> Seção de Choque Total de Ionização para a interação $e^-$ - $CF_3Cl$ . . . . .	58
<b>Fig. 4.19:</b> Espectro de massas por tempo de vôo do gás $C_2H_4$ a 500 eV . . . . .	60
<b>Fig. 4.20:</b> Seção de choque parcial de ionização para o grupo $C_2H_n^+/C_2H_4$ . . . . .	62
<b>Fig. 4.21:</b> Idem Fig. 4.20, mas para o grupo $CH_n^+/C_2H_4$ . . . . .	63
<b>Fig. 4.22:</b> Seção de Choque Total de Ionização para interação $e^-$ - $C_2H_4$ . . . . .	64
<b>Fig. 5.1:</b> Esquema da aparelhagem utilizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron . . . . .	69
<b>Fig. 5.2:</b> Linha de gás montada no LNLS . . . . .	70
<b>Fig. 5.3:</b> Pulso eletrônico sincronizado com o pulso de fótons . . . . .	73
<b>Fig. 5.4:</b> Espectro de massas por tempo $t'$ na interação fóton - $CHF_3$ a 687 . . . . .	74
<b>Fig. 5.5:</b> Dependência linear entre os tempos de vôo de íons com raiz quadrada de respectivas massas . . . . .	75
<b>Fig. 5.6:</b> Espectro de massas por tempo $t'$ na interação fóton - Ar a 250 eV. . . . .	76
<b>Fig. 5.7:</b> Rendimento iônico de Ar . . . . .	79
<b>Fig. 5.8:</b> Rendimento iônico de $N_2$ . . . . .	80
<b>Fig. 5.9:</b> Rendimento iônico do $CHF_3$ nas vizinhanças da borda $1s$ do carbono . . . . .	80
<b>Fig. 5.10:</b> Rendimento iônico do $CHF_3$ nas vizinhanças da borda $1s$ do flúor . . . . .	81
<b>Fig. 5.11:</b> Idem Fig. 5.9, porém com energia estendida . . . . .	81
<b>Fig. 5.12:</b> Idem Fig. 5.10, porém com energia estendida . . . . .	82
<b>Fig. 5.13:</b> Seções de choque parcial de fotoionização $Ar^{2+}/Ar$ . . . . .	83
<b>Fig. 5.14:</b> Seção de choque parcial de fotoionização $Ar^+/Ar$ . . . . .	84
<b>Fig. 5.15:</b> Seção de choque parcial de fotoionização $Ar^{3+}/Ar$ . . . . .	84
<b>Fig. 5.16:</b> Contribuição percentual de fragmentos iônicos na fotoionização do $CHF_3$ mostrando a região vizinha da borda $1s$ do carbono . . . . .	86
<b>Fig. 5.17:</b> Intensidade de íons na fotoionização do $CHF_3$ . . . . .	86
<b>Fig. 5.18:</b> Idem Fig. 5.16, porém nas vizinhanças da borda $1s$ do flúor . . . . .	87
<b>Fig. 5.19:</b> Idem Fig. 5.17, porém nas vizinhanças da borda $1s$ do flúor . . . . .	87

# CAPÍTULO 1

## Introdução

A demanda por valores de seções de choque de ionização de moléculas poliatômicas por impacto eletrônico vem crescendo com os avanços tecnológicos recentes. O interesse nessas grandezas é plenamente justificado, uma vez que elas são essenciais para o entendimento fundamental de processos de alto valor tecnológico, na produção de novos materiais e na indústria de microeletrônica<sup>[1, 2]</sup>. Cada vez mais a produção de circuitos microeletrônicos depende do alto controle de deposição ou retirada de elementos químicos em substratos onde são formadas unidades discretas de circuitos eletrônicos, pois, as densidades superficiais destas são em geral muito elevadas podendo chegar à ordem de milhões de microcircuitos/cm<sup>2</sup>. Entretanto, apesar dos avanços indiscutíveis na produção de circuitos microeletrônicos, ainda falta muito para a quantificação das reações envolvidas e muitos procedimentos que estão em uso no processo de fabricação desses dispositivos foram estabelecidos através de empirismo. Porém, à medida que a complexidade de circuitos aumenta, cresce também a motivação de se ter o domínio dos mecanismos atuantes, pois o incremento do número de passos envolvidos torna a otimização empírica muito custosa<sup>[3,4]</sup>.

Um ponto em comum nos procedimentos utilizados é o emprego de reatores por plasma a baixas temperaturas e, portanto a caracterização das reações que ocorrem nesses meios é importante. O plasma de baixa

temperatura se constitui de um sistema distante do equilíbrio, pois a razão de temperaturas respectivas de elétrons e do gás é bastante elevada<sup>[5]</sup>. Neste meio são produzidas, através da interação elétron-molécula, espécies excitadas capazes de produzir química de altas temperaturas sem seus efeitos deletérios tais como o superaquecimento do substrato.

Portanto, o conhecimento de seção de choque para cada tipo de colisão envolvida é de suma importância e com maior destaque os processos de ionização. Entretanto, as informações são ainda bastante limitadas notando-se na literatura recente uma maior oferta de Seção de Choque de Ionização de alguns tipos de alvos tais como:  $\text{CH}_3\text{F}$ <sup>[6,7]</sup>,  $\text{DNA}$ <sup>[8]</sup>,  $\text{NO}$ <sup>[9]</sup>,  $\text{B}_2\text{H}_6$ <sup>[10]</sup>,  $\text{CCl}_x\text{F}_y$ <sup>[11]</sup>,  $\text{Ca}$ <sup>[12]</sup>,  $\text{He}$ <sup>[13]</sup>,  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ <sup>[14]</sup>,  $\text{CO}_2$ <sup>[15]</sup>,  $\text{C}_{60}$  e  $\text{C}_{70}$ <sup>[16,17,18]</sup>,  $\text{N}_2\text{O}_5$ <sup>[19]</sup>,  $\text{Ar}$ <sup>[20,21]</sup>,  $\text{Ne}$ <sup>[22]</sup>,  $\text{Kr}$  e  $\text{Xe}$ <sup>[23]</sup>,  $\text{HNO}_3$ <sup>[24]</sup>,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{D}_2\text{O}$ <sup>[25]</sup>,  $\text{Ni}$ <sup>[26]</sup>,  $\text{Mg}$ <sup>[27]</sup>,  $\text{C}_2\text{H}_6$ <sup>[28]</sup>,  $\text{CO}$ <sup>[29]</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_6$ <sup>[30]</sup>.

A situação real é que se encontram muito mais medidas de seções de choque elétron-molécula para alvos mais simples e também os cálculos teóricos estão mais avançados no trato destes. Entretanto, para as moléculas poliatômicas complexas tais como aquelas que são atualmente usadas em aplicações, os cálculos teóricos de seções de choque são bem mais difíceis e também o número de medidas experimentais destes é via de regra diminuto, indicando a necessidade de maior número de pesquisas.

Devido ao interesse citado, iniciamos uma linha de estudos de ionização molecular por impacto eletrônico no Departamento de Química da UFSCar. Ao que nos consta seria este o único laboratório no país a realizar estudos quantitativos de ionização molecular por impacto de elétrons em que valores de seções de choque parciais de ionização (SCPI) seriam medidos. O projeto iniciou-se com o desenvolvimento do equipamento de medidas durante o período do mestrado<sup>[31]</sup>. As partes principais desse equipamento são um canhão de elétrons pulsado com colimação magnética e um espectrômetro de

massas por tempo de voo<sup>[32, 33]</sup> e a metodologia usada para a normalização das seções de choque à escala absoluta é a técnica de fluxo relativo (TFR)<sup>[34,35]</sup>.

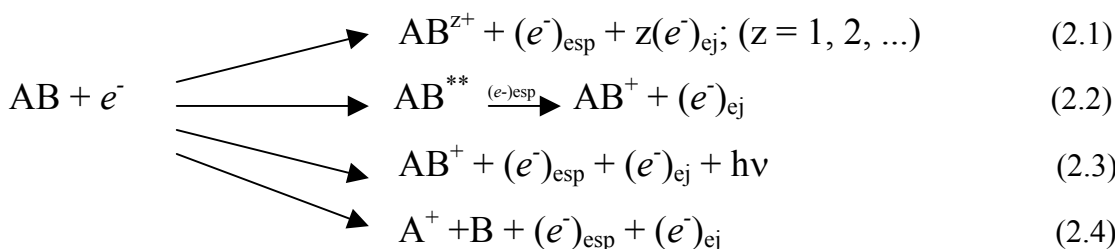
No período do doutorado o equipamento citado foi utilizado sistematicamente para o estudo de diversos alvos. As motivações para esses estudos foram não só o fornecimento de valores de SCPI para espécies de grande interesse aplicado para a indústria da microeletrônica, como também avaliar o equipamento desenvolvido e consolidar a metodologia experimental aplicada. Os alvos estudados foram  $C_2F_6$ ,  $CHF_3$ ,  $CF_3Cl$  e  $C_2H_4$ . No caso de  $CHF_3$  utilizou-se tanto elétrons como fótons para promover a ionização.

A apresentação dos resultados está organizada da seguinte forma: no capítulo 2 são apresentadas algumas definições relevantes ao processo de ionização. Nesse capítulo discute-se também a TFR e, descreve-se de forma resumida alguns métodos teóricos usados em cálculos de seções de choque total de ionização (SCTI). No capítulo 3 descreve-se a montagem experimental utilizada. No capítulo 4 apresentam-se os valores de SCPI e SCTI das moléculas estudadas sempre que possível em comparação com valores experimentais e teóricos existentes. No capítulo 5 apresentam-se resultados de estudos de fotoionização do átomo de Ar e da molécula de  $CHF_3$ , que foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Finalmente, no capítulo 6 sumarizam-se as conclusões do presente trabalho, indicando as perspectivas de desenvolvimentos futuros.

## CAPÍTULO 2

### 2.1 – Seções de Choque de Ionização: Definições e Aspectos Experimentais

A interação de elétrons energéticos com moléculas AB pode promover a ionização, de diversas formas<sup>[36]</sup>:



onde os elétrons espalhados  $(e^-)_{\text{esp}}$  e ejetado  $(e^-)_{\text{ej}}$  partilham entre si a energia excedente. Ou seja, ao se ionizar a molécula pode ser preservada tal qual como nas Eqs. 2.1 – 2.3, ou quando promovida para estado iônico dissociativo sofrer quebras de ligações (Eq. 2.4). Isso ocorre com frequência e caracteriza os processos de ionização dissociativa que liberam fragmentos iônicos energéticos. Em certos casos os estados iônicos excitados decaem por emissão radiativa (Eq. 2.3). Já a Eq. 2.2 retrata uma forma indireta de ionização na qual há envolvimento de estado intermediário  $AB^{**}$  que se autoioniza.

Devido às várias vias possíveis, o diagnóstico do real processo (canal) ou o mecanismo no qual determinado íon é criado exige arranjos experimentais apropriados. Por exemplo, há experimentos onde é feita a

detecção coincidente ( $e^-$ , íon), ou de elétrons ejetado e espalhado ( $e^-$ ,  $2e^-$ ), ou ainda detecção coincidente fóton – íon, etc., inclusive identificando-se as energias das partículas que são detectadas.

Os canais de ionização são quantificados pelas respectivas seções de choque. A SCPI se refere à probabilidade em função da energia de impacto de elétrons, da formação de cada íon independente do mecanismo. Ou seja, a SCPI inclui todos os canais que contribuem para a criação de determinado íon.

Conseqüentemente, na passagem de um feixe eletrônico homogêneo com fluxo de  $n_e$  elétrons por unidade de tempo e por unidade de área de alvos isotropicamente distribuídos, com  $n_t$  moléculas por unidade de volume, e sendo  $l$  o comprimento da região interação, a intensidade da formação de um íon  $i$  qualquer de massa  $m_i$  e carga  $z_i$  será dada por<sup>[36]</sup>:

$$I_{m_i z_i} = n_e \cdot n_t \cdot \sigma_{pi} \cdot l \quad (2.5)$$

onde  $\sigma_{pi}$  representa a respectiva SCPI.

Uma grandeza que é também relevante é a SCTI,  $\sigma_t$ , definida pela seguinte relação<sup>[37]</sup>:

$$\sigma_t = \sum_i \sigma_{pi} \cdot z_i \quad (2.6)$$

A SCTI é também conhecida como Seção de Choque de Produção de Elétrons, pois mede a probabilidade de produção de íons monopositivos independentemente da razão massa/ carga, estado eletrônico, etc., e se relaciona com a corrente total de íons positivos  $I_t$  produzida no volume de interação através de:



$$I_t = n_e \cdot n_t \cdot \sigma_t \cdot l \quad (2.7)$$

Em alguns casos é também utilizada a Seção de Choque de Contagem de Íons, representada por  $\sigma_c$  que se refere ao número total de íons produzidos e, portanto é definida por<sup>[37]</sup>:

$$\sigma_c = \sum_i \sigma_{pi} \quad (2.8)$$

Na realidade a relação entre intensidades e seções de choque é mais complexa no arranjo de feixes cruzados, pois tanto o feixe eletrônico quanto o feixe gasoso apresentam distribuição não homogênea de partículas que deve ser incorporada à Eq. 2.5 tal que<sup>[33,38]</sup> :

$$I_{m_i z_i} = \int_{\vec{r}} \int_{E_0} \int_{\Omega_{\vec{r}}} \rho(\vec{r}) f(E_0, \vec{r}) F[E_R, \Omega_{\vec{r}}] \left[ \frac{\partial^2 \sigma_{pi}(E_0, \Omega)}{\partial E_0 \partial \Omega} \right] d\Omega_{\vec{r}} dE_0 d\vec{r} \quad (2.9)$$

onde  $\rho(\vec{r})$  é a distribuição espacial de densidade do alvo gasoso;  $f(E_0, \vec{r})$  corresponde à função distribuição (espacial e em energia) do feixe de elétrons incidentes;  $F[E_R, \Omega_{\vec{r}}]$  expressa a função eficiência de detecção de íons com energia residual  $E_R$ ; e  $\frac{\partial^2 \sigma(E_0, \Omega)}{\partial E_0 \partial \Omega}$  corresponde à seção de choque diferencial

parcial de ionização na energia de impacto  $E_0$  e no elemento de ângulo sólido  $d\Omega$ .

A integração em  $d\Omega$  é feita sobre o ângulo sólido total. A integração em  $dE_0$  é feita sobre a distribuição em energia do feixe incidente que é da ordem de 0,5 eV. A integração sobre  $d\vec{r}$  é bem restrita pois inclui apenas os vetores posição dos pontos que pertencem ao volume de interação.

Considerando-se também que a variação de  $E_0$  é estreita, é aceitável usar um valor médio constante para a seção de choque diferencial  $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E_0 \partial \Omega} \approx \overline{\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}}$  e efetuar sua integração sobre o ângulo sólido total separadamente onde o resultado é igual a  $\sigma_{pi}$ .

Assumindo-se ainda que a coleta de íons é independente de sua energia residual e ângulo de ejeção é integral, ou seja, que a função eficiência de detecção é  $F[E_R, \Omega_{\vec{r}}] = 1$  a equação anterior será finalmente dada por:

$$I_{m_i z_i} = \sigma_{pi} \iint \rho(\vec{r}) f(E_0, \vec{r}) d\vec{r} dE_0 = \sigma_{pi} V_{ef} \quad (2.10)$$

A eficiência de detecção foi assumida unitária em nossas medidas com base nos resultados de simulação pelo programa SIMION 6.0<sup>[39]</sup> o que indica que o arranjo experimental que empregamos possibilita a detecção igualitária de íons.

## 2.2 – A Técnica de Fluxo Relativo (TFR)

Nota-se que  $V_{ef}$  na equação 2.10 não é uma grandeza cuja medida é trivial, pois depende do conhecimento da distribuição pontual de ambos feixes em todo o volume de colisão. Entretanto, a TFR<sup>[33,34]</sup> introduz uma

simplificação em que não é preciso determinar  $V_{ef}$ . Nesta, mede-se a intensidade de íons produzidos ao interagir elétrons com gases diferentes, o composto sob investigação ( $x$ ) e um gás padrão secundário ( $pdr$ ). A razão de intensidades de íons para ambos é dada por:

$$\frac{(I_{mz})_x}{(I_{mz})_{pdr}} = \frac{(\sigma_{pi})_x}{(\sigma_{pj})_{pdr}} \frac{\iint \rho(\vec{r})_x f(E_0, \vec{r})_x d\vec{r} dE_0}{\iint \rho(\vec{r})_{pdr} f(E_0, \vec{r})_{pdr} d\vec{r} dE_0} = \frac{(\sigma_{pi})_x (V_{ef})_x}{(\sigma_{pj})_{pdr} (V_{ef})_{pdr}} \quad (2.11)$$

Entretanto, efetuando-se experimentos com o gás padrão e a amostra em estudo, seqüencialmente, o feixe eletrônico permanecerá inalterado desde que o intervalo de tempo entre medidas seja breve. A vantagem de assim proceder é que  $f(E_0, r)$  será mantido o mesmo. Em relação a  $\rho(\vec{r})$  é possível também simplificar, pois <sup>[33,38]</sup>:

$$\rho\left(\begin{matrix} \rightarrow \\ r \end{matrix}\right) = \frac{qj(\phi_{\vec{r}})}{\pi(R_{\vec{r}}^2)K\bar{v}} \quad (2.12)$$

onde  $q$  é a taxa de escoamento gasoso; o ângulo polar  $\phi_{\vec{r}}$  é medido em relação ao eixo do tubo de saída do gás;  $j(\phi_{\vec{r}})$  é a função distribuição angular do fluxo gasoso que depende apenas do fator de forma ( $\gamma = \frac{d}{L}$ ) do capilar e do número de Knudsen  $Kn_L = \frac{\lambda}{L}$  ou  $Kn_d = \frac{\lambda}{d}$ , onde  $\lambda$  é o livre percurso médio do gás e  $L$  e  $d$  são respectivamente o comprimento e o diâmetro do capilar;  $R_{\vec{r}}$  é a coordenada radial,  $\bar{v}$  é a velocidade média das moléculas e  $K$  é um fator que

fornece a probabilidade de transmissão do gás através do tubo (fator de *Clausing*).

Olander e Kruger<sup>[40,41]</sup> mostraram que para  $\gamma \rightarrow 0$  e  $\gamma < Kn_L < 10$  ( $1 < Kn_d < 10/\gamma$ ) os efeitos de colisões intermoleculares (que são determinadas pelo livre caminho médio) afetam a distribuição  $j(\phi_r)$  mas não influem significativamente sobre a taxa de escoamento total. Entretanto, se ajustarmos as condições de fluxo para os gases de tal forma que os números de Knudsen sejam próximos (isto é, mesmo livre percurso médio), suas funções  $j(\phi_r)$  serão semelhantes e conseqüentemente as respectivas distribuições de densidade serão aproximadamente as mesmas. Portanto, procurou-se trabalhar com pressões que asseguram a igualdade de números de Knudsen, para ambos gases, ou seja, são relacionados por:

$$\frac{P_x}{P_{pdr}} = \left( \frac{\delta_{pdr}}{\delta_x} \right)^2 \quad (2.13)$$

onde  $\delta$  é o respectivo diâmetro molecular.

Nas condições acima descritas a razão entre as intensidades de íons será dada em boa aproximação por:

$$\frac{(I_{mz})_x}{(I_{m'z})_{pdr}} = \frac{(\sigma_{pi})_x q_x}{(\sigma_{pj})_{pdr} q_{pdr}} \left( \frac{M_x}{M_{pdr}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

onde a dependência com a massa molecular  $M$  aparece devido à substituição da velocidade térmica.

Finalmente a grandeza desejada  $(\sigma_{pi})_x$  é expressa por:

$$(\sigma_{pi})_x = \frac{(I_{mz})_x q_{pdr}}{(I_{mz})_{pdr} q_x} \left( \frac{M_{pdr}}{M_x} \right)^{\frac{1}{2}} (\sigma_{pj})_{pdr} \quad (2.15)$$

que depende de grandezas que podem ser medidas experimentalmente tal como intensidades de íons e taxas de escoamento de gás e também do conhecimento prévio da SCPI do íon relativo ao gás padrão. Esse é um fator essencial na escolha do padrão que a sua respectiva SCPI,  $(\sigma_{pj})_{pdr}$  na Eq.2.15 seja já conhecida. Em geral, os gases nobres e em particular o argônio, constituem-se escolhas adequadas, pois os valores de SCPI determinadas por diferentes grupos apresentam boa concordância entre si.

A vantagem indiscutível do uso da expressão 2.15 é que as medidas de intensidades  $(I_{mz})$  e taxa de escoamento  $(q)$  são bem mais acessíveis à abordagem experimental ao contrário da grandeza  $V_{ef}$ .

## 2.3 – Métodos Teóricos

Os cálculos exatos do processo de ionização por impacto de elétrons são bastante complexos, tanto que até a presente data só foram resolvidos para o átomo de H. Os cálculos de ionização dissociativa também são muito difíceis, pois além da ionização há quebra de ligações químicas. Entretanto, para o cálculo de SCPIs recentemente surgiram alguns métodos teóricos aproximados. Basicamente tem-se duas classes de métodos a saber:

- 1) teorias que embora envolvam aproximações ainda requerem informações atômicas e moleculares *ab initio* que são fornecidas

pelos códigos computacionais desenvolvidos para Química Quântica. Entre elas, tem-se as aproximações BEB (Binary – encounter – Bethe) proposta por KIM *et al.*<sup>[42-44]</sup>, o formalismo DM (Deutsch e Märk)<sup>[45]</sup>. No método BEB a SCTI é calculada desde que se conheça a energia de ligação dos elétrons, a energia cinética média e o número de ocupação do orbital. O formalismo DM é uma extensão de modelos existentes para alvos atômicos. Nesse formalismo se requer o conhecimento de fatores tais como, peso de orbitais identificados por números quânticos  $n$  e  $l$ , números de ocupação efetivos obtidos de análise populacionais, a energia do elétron incidente e a energia de ionização da  $j$ -ésima subcamada  $E_j$ . A fórmula de DM depende ainda de uma série de parâmetros semi-empíricos associados aos orbitais  $s$ ,  $p$ ,  $d$  e  $f$ .

- 2) uma classe de métodos empíricos ou semi-empíricos também existe segundo as formulações da regra de aditividade modificada (MAR)<sup>[46,47]</sup> e o método HV<sup>[48]</sup> proposto por Harlan-Vallance. A aproximação MAR é um cálculo em que a ionização molecular é calculada como uma soma de ionização atômica com fatores de peso estimadas empiricamente. O método HV por sua vez estabelece uma relação entre a polarizabilidade molecular e as SCTIs.

As aproximações BEB e DM têm funcionado de forma bastante razoável para a previsão de SCTIs de moléculas. Os alvos mais estudados envolvem moléculas formadas por átomos de elementos químicos do 2º período da tabela periódica. Mais alvos necessitam ser testados mediante a comparação entre experiência e teoria.

# CAPÍTULO 3

## Aparelhagem e metodologia experimental

### Introdução

Nesse capítulo são discutidos aspectos experimentais da medida da SCPI elétron-molécula. Inicia-se pela descrição da aparelhagem (seção 3.1 e subseções) e nas seções seguintes discute-se o procedimento de medidas.

Fundamentalmente usa-se um arranjo experimental de feixes cruzados, ou seja, no interior de uma câmara de alto-vácuo um feixe de elétrons bem colimado incide perpendicularmente sobre um feixe gasoso também colimado, formado pela efusão de gases por agulha multicapilar. Os íons que são produzidos na região de intersecção de ambos os feixes (centro de colisão) são extraídos e analisados por um espectrômetro de massas por tempo de voo. A intensidade de íons que é medida (seção 3.2) para energias do elétron incidente que cobrem desde o limiar de ionização  $E_{min}$  até 1000 eV, caracteriza as funções eficiência de ionização parcial (EIP)<sup>[49]</sup>. As EIPs após serem normalizadas à escala absoluta através da TFR fornecem as SCPIs em função da energia de impacto. Na seção 3.3 descreve-se o procedimento para medidas das taxas de escoamento ( $q$ ).

### 3.1 – Aparelhagem

O esquema geral é mostrado na Fig. 3.1. Nele representa-se o plano onde se situam o canhão de elétrons e o espectrômetro de massas perpendiculares entre si e convergindo para o centro de colisão. Também apontando para o centro de colisão, porém, em plano perpendicular ao referido situa-se uma agulha que forma o feixe gasoso. Partes da eletrônica utilizada são também representadas. A seguir são descritas as partes da aparelhagem com mais detalhes.

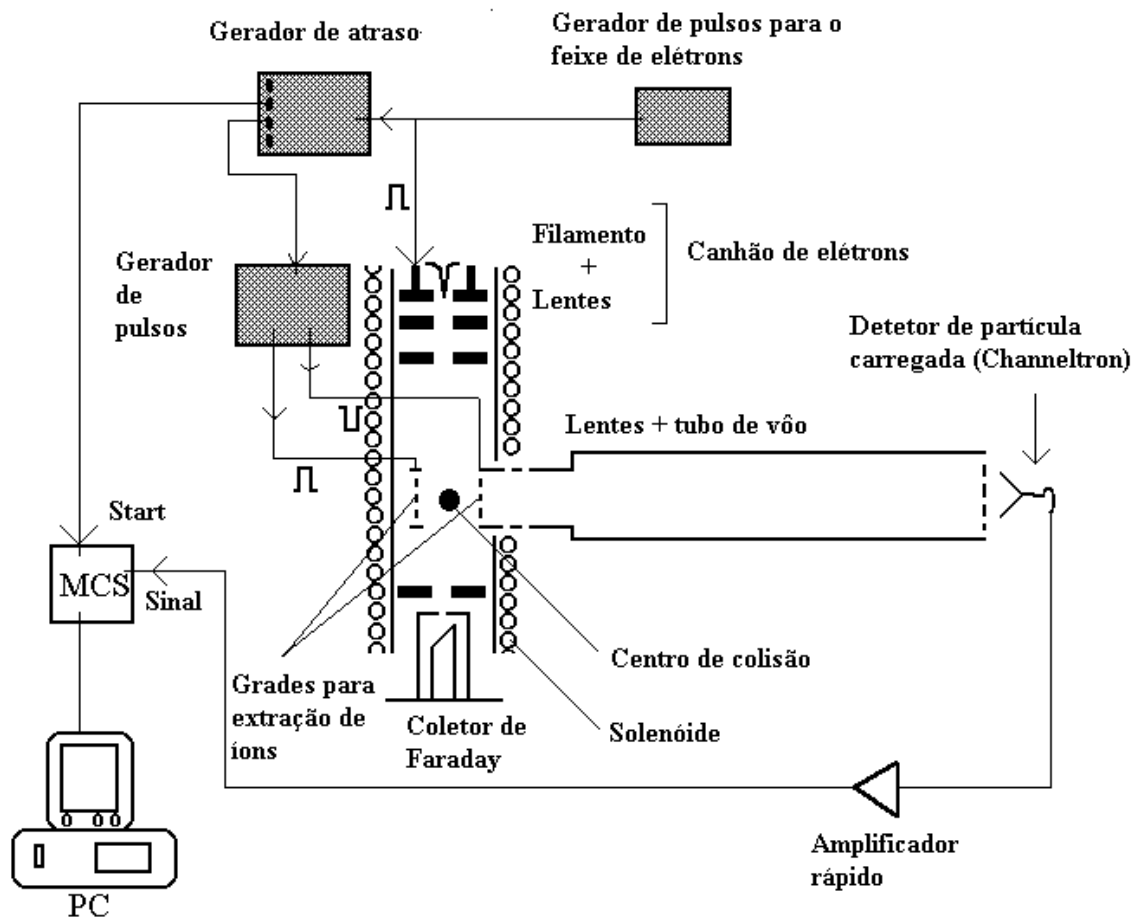


Fig.3.1: Esquema da montagem experimental.



### **3.1.a – Produção do feixe gasoso**

O feixe molecular se forma pela efusão de gás de uma agulha multicapilar constituída por microcapilares com diâmetros individuais de 50 $\mu$ m e comprimento  $L$  de 5mm (fator de forma  $\gamma = 0,01$ ). O diâmetro da agulha é de 1mm. A agulha multicapilar fornece feixes gasosos com boas propriedades de colimação<sup>[50,51]</sup>, e assim o volume de colisão fica melhor definido e com menor dimensão simplificando o projeto de lentes do espectrômetro de massas.

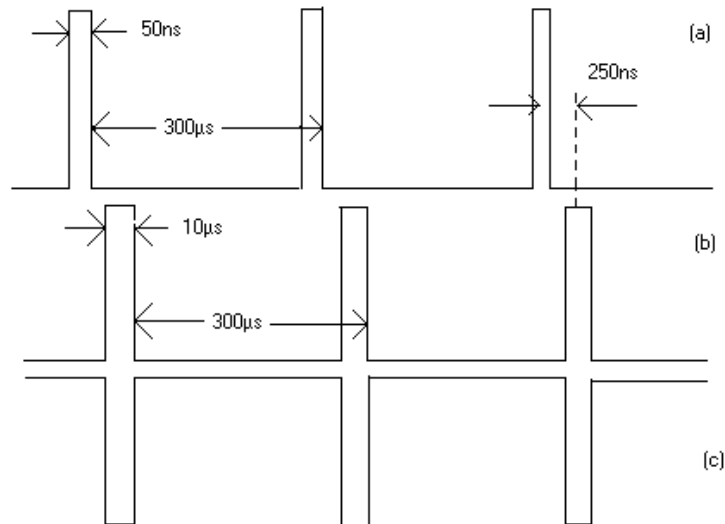
### **3.1.b – Produção do feixe eletrônico**

O feixe eletrônico é obtido através de um canhão de elétrons pulsado de construção simples, constituído de filamento de tungstênio e duas fendas  $G_1$  e  $G_2$  de diâmetros 1,5 e 1,0 mm respectivamente. O aquecimento do filamento de tungstênio pela passagem de correntes 2,0 A resulta na emissão termoiônica de elétrons. A corrente para aquecimento é suprida por uma fonte marca KEPCO mod. ATE 6-5M. O filamento é a parte mais negativa do canhão e é mantido por uma fonte de alta tensão KEPCO mod. APH2000. Para a operação do canhão de elétrons no modo fixo (não pulsado) aplica-se em  $G_1$  e  $G_2$  voltagens fornecidas por uma fonte KEPCO mod. ATE 150 – 0.3 M. Para efeito de colimação do feixe aplica-se um campo magnético ( $\sim 100$  G) produzido por uma bobina solenóide dentro da qual o canhão encontra-se situado. A bobina solenóide tem diâmetro interno de 32 mm. Na realidade ela é formada por duas secções de bobinas de comprimento 7cm cada ligadas em série e intercaladas por um espaço livre de 1cm de comprimento. No vão

central são fixados a agulha multicapilar e o espectrômetro de massas por tempo de voo. A agulha e o espectrômetro de massas são perpendiculares entre si e montados transversalmente à bobina solenóide. Durante a colisão a agulha multicapilar e arredores estão sujeitos ao potencial terra, e, portanto a energia de impacto de elétrons é definida basicamente pela voltagem aplicada ao filamento. Correntes típicas da ordem de dezenas de  $\mu\text{A}$  foram medidas no coletor de Faraday com o canhão operando em regime fixo.

Para a pulsação do feixe é sobreposta em  $G_1$  uma voltagem negativa cujo valor é estabelecido de forma a suprimir totalmente o feixe eletrônico. Nesse mesmo elemento é também ligada uma fonte pulsada positiva, que é um gerador de onda quadrada (HP mod. 214B) capaz de produzir voltagens de 0 a +100 volts com frequências, amplitudes e larguras de pulso reguláveis (Fig. 3.2.a). A voltagem positiva restaura pulsos de feixe de elétrons de forma pulsada. Tipicamente, usam-se larguras de pulso de 50 ns e período de 300  $\mu\text{s}$ . A corrente do feixe eletrônico no modo pulsado é da ordem de nA.

A intensidade do feixe eletrônico é continuamente monitorada pelo coletor de Faraday que consiste em um longo cilindro de cobre com base interna cônica ligado a um eletrômetro de alta sensibilidade, posicionado em ângulo zero com o canhão de elétrons. O cilindro de cobre encontra-se concentricamente localizado no interior de outro cilindro ligado ao potencial terra, e o acesso ao coletor ocorre através de uma fenda dianteira de diâmetro igual a 3mm. O eletrômetro utilizado é o modelo 614 fabricado pela Keithley Instruments, Inc. e, tem capacidade de medir correntes na faixa de até 2 nA, com precisão de 10 fA, e até 2 mA, com precisão de 10 nA.

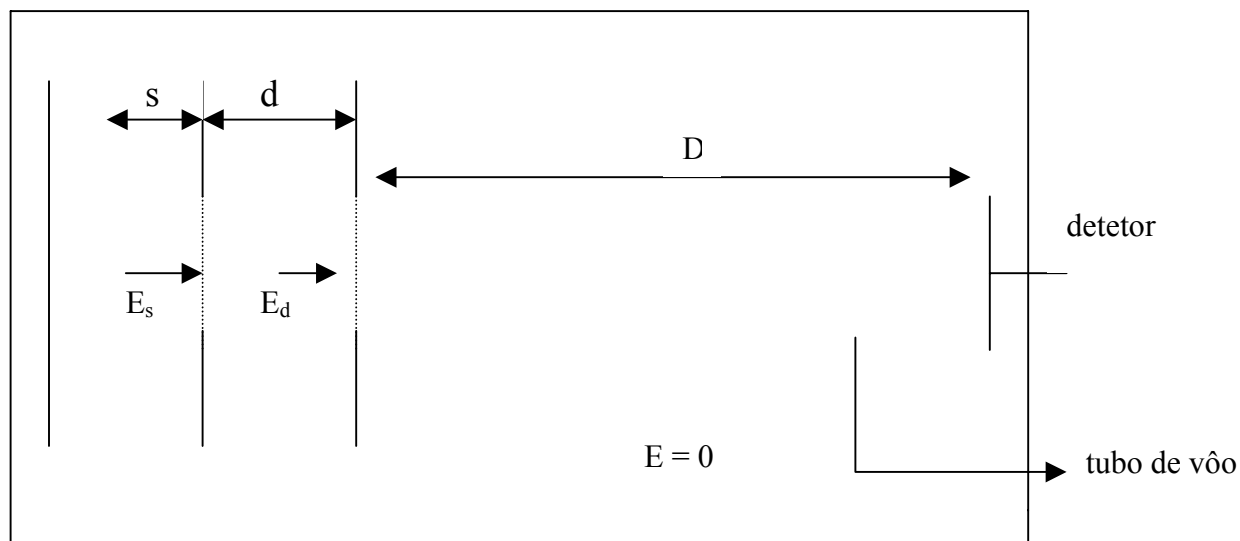


**Fig. 3.2:** Esquema dos pulsos aplicados ao canhão de elétrons (a) e às grades repulsora (b) e extratora (c) do espectrômetro de massas por tempo de voo.

### 3.1.c – O Espectrômetro de Massas por Tempo de Voo

A obtenção da seção de choque de ionização exige a medida de intensidades de íons com razão massa/carga determinada. Para essas medidas foi utilizado um espectrômetro de massas por tempo de voo. Nesse tipo de espectrômetro são basicamente medidos os tempos de voo que íons de diferentes razões massa/carga levam para ir da região de sua formação até o detector.

O espectrômetro utilizado é uma versão modificada do projeto proposto por WILEY e MCLAREN<sup>[32]</sup>.



**Fig. 3.3** - Geometria básica do espectrômetro de massas por tempo de voo.  $2s$  = comprimento da região de extração que é submetida ao campo  $E_s$ ;  $d$  = comprimento de região de aceleração em que age o campo  $E_d$ ; e  $D$  = comprimento do tubo de voo em que o campo é nulo.

Já em 1955, estes autores apresentaram uma proposta de espectrômetro de massas por tempo de voo com focalização espacial que contribuiu com um salto de qualidade na resolução anteriormente obtida com aparelhos semelhantes, porém com apenas uma região de aceleração. A focalização espacial tem sido bastante utilizada em projetos de espectrômetro por tempo de voo. Mais recentemente a introdução do reflectron<sup>[52]</sup> contribuiu para melhorar ainda mais a resolução ao reduzir diferenças de tempo entre íons de mesma massa porém com energias cinéticas diferentes. Este dispositivo opera de modo a fazer íons mais rápidos percorrer em caminhos mais longos do que

os mais lentos. Porém, o reflectron é de construção mais complexa e também, em geral, esse dispositivo exige espaços maiores na câmara de alto-vácuo. No espectrômetro proposto por WILEY e MCLAREN<sup>[32]</sup> que está representado esquematicamente na Fig. 3.3, os íons são submetidos a duas regiões de campos elétricos homogêneos  $E_s$  e  $E_d$  e uma região livre de campo. Os campos elétricos homogêneos são estabelecidos aplicando-se diferenças de voltagens às grades planas separadas pelos espaçamentos  $2s$  e  $d$ . Desta forma, um íon formado na posição  $s$  dentro da região de colisão e com energia inicial  $U_0$  é acelerado, devido aos campos  $E_s$  e  $E_d$  e sofre um acréscimo de energia que é independente da massa, mas que depende de  $s$  e  $q$ :

$$U = U_0 + qsE_s + qdE_d \quad (3.1)$$

onde:  $U$  = energia do íons ao final da região de aceleração,

$U_0$  = energia inicial no momento da formação do íon e

$q$  = carga.

O íon previamente acelerado percorre um trecho ( $D$ ) livre de campo que é denominado de tubo de vôo. Portanto, o tempo de vôo total é expresso por:

$$T(U_0, s) = T_s + T_d + T_D \quad (3.2)$$

onde:  $T_s$  = tempo de vôo na região de colisão também denominada fonte iônica,

$T_d$  = tempo de vôo na região de aceleração e

$T_D$  = tempo dispendido no tubo de vôo.

Pode-se mostrar que:

$$T_s = 1,02 \frac{(2m)^{\frac{1}{2}}}{qE_s} \left[ (U_0 + qsE_s)^{\frac{1}{2}} \pm (U_0)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (3.3)$$

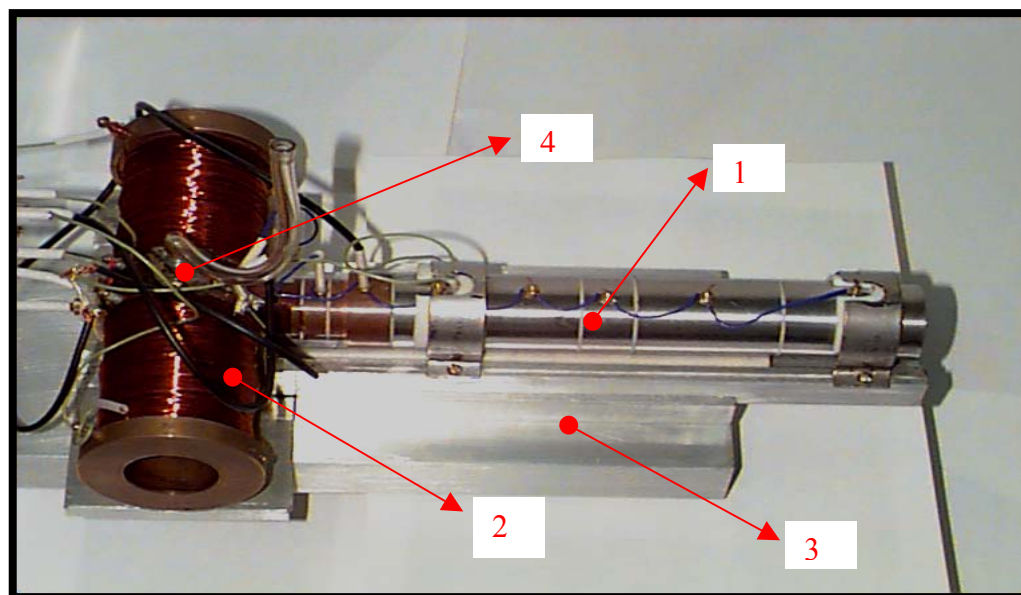
$$T_d = 1,02 \frac{(2m)^{\frac{1}{2}}}{qE_d} \left[ U^{\frac{1}{2}} - (U_0 + qsE_s)^{\frac{1}{2}} \right] e \quad (3.4)$$

$$T_D = 1,02 \frac{(2m)^{\frac{1}{2}} D}{2U^{\frac{1}{2}}} \quad (3.5)$$

Pelas equações (3.2) a (3.5) nota-se que o tempo de vôo  $T$  depende além dos campos  $E_s$  e  $E_d$  da razão  $m/q$  do íon, de sua energia inicial ( $U_0$ ) e da posição de sua formação ( $s$ ). A influência desses dois últimos parâmetros é minimizada trabalhando-se em condições de focalização espacial e energética, definidos respectivamente por:  $\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_U = 0$  e  $\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_s = 0$ .

O espectrômetro de massas por tempo de vôo que desenvolvemos opera em condições de focalização espacial e energética. A diferença é que foi introduzida uma lente de 3 elementos após a grade extratora. A lente ocupa um trecho muito pequeno, 8 mm em um total de 250 mm. Essa lente é necessária para moldar trajetórias dos íons para que estes atravessem sem perdas um trecho de diâmetro interno reduzido que antecede o tubo de vôo ( $\phi = 9$  mm). Na Fig. 3.4 tem-se uma vista quase integral da parte externa das lentes e do tubo de vôo. Observa-se que o tubo de vôo é segmentado, o que facilita a limpeza. É também aparente que as lentes foram confeccionadas com

dois tipos de materiais, mas este aspecto não é relevante, apenas chama-se a atenção para o fato de que os materiais utilizados que são o cobre e o aço inoxidável são não-magnéticos.



**Fig. 3.4:** Vista do aparato experimental mostrando o conjunto de lentes eletrostáticas (1); bobina solenóide (2); mesa suporte (3); e o tubo de injeção de gás (4).

Os íons produzidos no centro de colisão são atraídos em direção ao espectrômetro de massas por tempo de voo. Para isso, realizou-se simulações com o programa SIMION 6.0, para encontrar o melhor conjunto de valores de voltagens, onde íons de energias iniciais de 0.04 até 32 eV ejetados em direção ortogonal ao eixo do tubo de voo atingem o detector. O resultado da simulação computacional indica que todos os íons são coletados desde que sua energia seja inferior a 32 eV.

A fim de que a extração de íons seja efetiva, ou seja, haja coleta igualitária de íons inclusive os mais energéticos, foi aplicado um campo elétrico da ordem de 600 V/cm. Campos de extração dessa magnitude com

certeza iriam interferir no feixe eletrônico perturbando a interação de feixes cruzados. Porém, como o feixe eletrônico é pulsado o campo elétrico extrator é também operado em regime pulsado (Fig. 3.2 b e c). Ou seja, o feixe de elétrons atravessa a região de colisão durante 50 ns. Durante esse tempo, as grades vizinhas permanecem aterradas. Cerca de 250 ns após a passagem do feixe eletrônico, voltagens (+90 e -90 volts) são aplicadas às grades e lá permanecem durante 10 $\mu$ s, voltando ao potencial terra. Um gerador digital de atrasos mod. 9650 da EG&G Princeton Applied Research atua para que esse sincronismo seja efetuado.

Ao final do tubo de vôo (vide Fig. 3.1) os íons são detectados por um multiplicador de elétrons Channeltron Philips tipo X818BL. O detector Channeltron consiste basicamente de um pequeno tubo cilíndrico de vidro curvado dentro do qual existe uma superfície de alta impedância. Se uma diferença de potencial é aplicada entre as extremidades do tubo, a superfície condutora se comporta como um dinodo contínuo análogo a células fotomultiplicadoras. A eficiência de detecção pode ser bastante dependente do valor da diferença de tensão aplicada entre as suas extremidades fora da saturação. Portanto, para se determinar a voltagem de saturação a ser usada no Channeltron fez-se o seguinte procedimento. Foi-se aumentando devagar a voltagem aplicada até que a contagem de íons verificada por um freqüencímetro era máxima (por volta de 2800 volts). Ou seja, a partir daí, aumentando-se a voltagem a contagem permanece a mesma.

Os pulsos gerados pelo detector são amplificados por um conjunto formado por um pré-amplificador (EG&G ORTEC mod. 113) e por um amplificador rápido (EG&G ORTEC mod. FTA 820). Os pulsos amplificados passam por um discriminador de fração constante (EG&G ORTEC mod. 473A) afim de que os ruídos associados à eletrônica do sistema sejam



eliminados. O nível de discriminação foi estabelecido empiricamente em um valor bastante baixo (0,2 volts) para que não houvesse perdas de sinal.

Então, esses pulsos são direcionados ao sinal de parada (*stop*) de um conversor de tempo em amplitude TAC (EG&G ORTEC mod. 567) que tem o seu início (*start*) em sincronismo com a fonte pulsada que aciona o canhão. São gerados pulsos de saída com amplitudes na faixa de 0 a 10 V, proporcionais aos intervalos de tempo medidos (tempo de vôo do íon). Os pulsos de saída do TAC são acumulados no analisador multicanal NORLAND 5500 operando no modo análise de amplitude de pulsos (PHA – Pulse height analysis). Com esta operação é gerado um histograma de intensidades de íons em função do tempo de vôo, ou seja, o espectro de massas por tempo de vôo.

Atingindo o detector os íons têm sua razão carga/massa identificada pelo respectivo tempo de vôo que devem mostrar dependência linear com a raiz quadrada das respectivas massas como é mostrado na Fig. 3.5. Portanto, usando-se massas conhecidas é possível estabelecer uma relação entre os tempos de vôo e massas. Por exemplo, neste caso obteve-se:

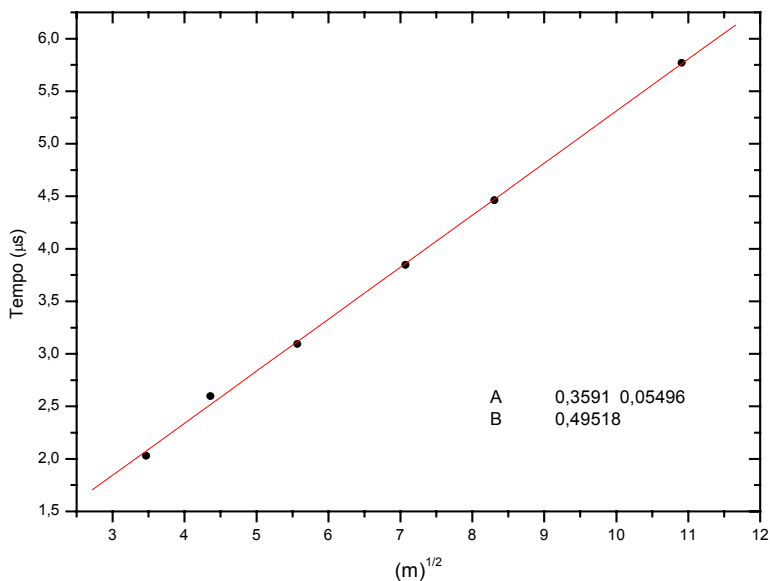
$$t = 0.495\sqrt{m} + 0.3591 \quad (3.6)$$

onde  $m$  é expressa em u.m.a. (unidade de massa atômica) e  $t$  em  $\mu\text{s}$ .

A partir dessa equação tem-se que:

$$\frac{dt}{dm} = \frac{0.247}{\sqrt{m}} \quad (3.7)$$

ou seja, à medida que massas de íons aumentam a resolução se torna menor.



**Fig. 3.5:** Tempos de voo dos fragmentos do  $C_2F_6$  em função de raiz quadrada de massas.

### 3.1.d – O sistema de vácuo

As partes já descritas situam-se no interior de uma câmara de alto-vácuo de duralumínio com capacidade de cerca de 16 L. O bombeamento da câmara é feito por um sistema constituído de bomba mecânica (EDWARDS 30 TWO STAGE) e bomba difusora de 9 polegadas (Edwards mod. E09). Entre a câmara de alto vácuo e a bomba difusora localiza-se uma armadilha criogênica (Polycold mod. P100) e uma válvula gaveta de acionamento eletropneumático. Essa válvula faz parte de um sistema de proteção que isola a câmara e desliga todo o sistema elétrico no caso de falta de água ou oscilação brusca na rede de energia elétrica, evitando queima do filamento ou contaminação de partes do espectrômetro por vapores de óleo da bomba difusora.

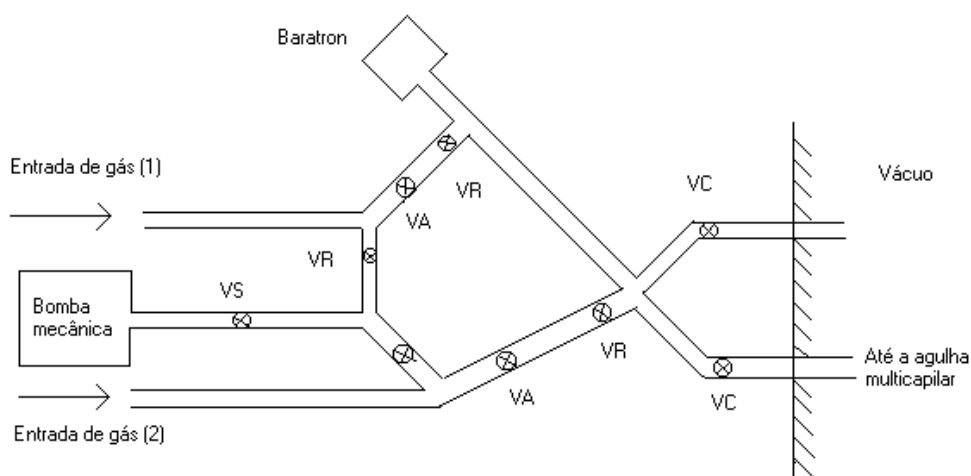
O monitoramento da pressão até o regime de pré-vácuo é feito por sensores do tipo termopar para leituras de pressão no intervalo de  $2,0 \times 10^{-3}$  a 760 Torr localizadas na saída da bomba difusora e na câmara de alto vácuo. As medidas de alto-vácuo são feitas por uma válvula de ionização do tipo Bayard-Alpert. Este sensor está acoplado ao medidor modelo RG 1000 da Veeco Instruments Inc. e é capaz de efetuar leituras de pressão na faixa de  $2,0 \times 10^{-10}$  a  $1,0 \times 10^{-5}$  Torr. A referida bomba mecânica é também usada para bombear diretamente a linha de gás, ao se acionar válvulas solenóides.

### **3.1.e – Linha de gás**

Na Fig. 3.6 é mostrado um esquema da linha de inserção de amostras gasosas na região de colisão. As seções retas representam seções de tubos de aço inoxidável de diâmetro interno igual a  $1/4''$ , eletroliticamente polidos por dentro e que são conectadas entre si por válvulas que permitem selecionar o fluxo gasoso desejado. Por exemplo, a válvula VS representa uma válvula solenóide eletropneumática. Através dela promove-se o bombeamento da linha de gás selecionada. A bomba mecânica utilizada é a mesma que bombeia a bomba difusora, em regime compartilhado. Tem-se também as válvulas representadas por VA que são de grande importância pois permitem o ajuste fino (válvula agulha modelo M6, marca Vacuum Generators) da vazão do gás selecionado para o interior da câmara. As demais válvulas são do tipo abrefecha. Elas são do gênero sanfona metálica (bellows) (mod. BSSK marca NUPRO). Por precaução foi evitado o uso de válvulas com selo ou assento confeccionados em material polimérico, para se precaver contra possível absorção de gás nesse material que poderiam induzir erros nas medidas de

fluxo gasoso. A operação judiciosa de válvulas permite selecionar o escoamento do gás ou pela agulha multicapilar para formar o feixe gasoso e efetuar a colisão com o feixe eletrônico ou introduzir o gás pela entrada lateral para medidas de contribuições de fundo (background). Pode-se ainda introduzir cada gás separadamente ou promover o uso simultâneo de duas amostras gasosas. Por último, com a abertura de válvula VR conjuntamente com VS é possível promover o esgotamento do gás da linha quando se quer trocar de amostra.

O manômetro de membrana capacitiva MKS-BARATRON que fornece medidas absolutas no intervalo de  $10^{-3}$  a 10 Torr é usado para medir as pressões de trabalho e também para a coleta de dados para determinação de taxas de fluxo gasoso (veja seção 3.3).



**Fig. 3.6:** Linhas de gás. (Nota-se que embora não estejam representadas as linhas (1) e (2) estão conectadas aos cilindros de gás através de manômetros reguladores).

### 3.2 – Determinação das funções de eficiência de ionização (FEI)

No espectro de massas um íon é selecionado através de seu tempo de voo pelo no módulo TAC operando no modo monocanal, SCA (Single-Channel Analyser) e é enviado para aquisição exclusiva no analisador multicanal em modo MCS (Multichannel Scaling). Esse sinal é coletado durante a varredura da base de tempo do analisador multicanal. Essa base de tempo é simultaneamente usada para gerar uma rampa que varre a energia do elétron incidente. Obtêm-se assim as curvas FEI.

Há duas considerações a se fazer em relação às curvas FEI. Em primeiro lugar, que elas são relativas e precisam ser normalizadas à escala absoluta. Além disso, é necessário enfatizar que as curvas obtidas na maneira acima descrita só produzirão a forma correta de FEIs se o feixe eletrônico se mantiver constante durante toda a varredura de energias. Em nossas medidas constatou-se a dificuldade de obter a resposta de corrente constante para toda a faixa de energias cobertas. Portanto, para compensar as variações do feixe eletrônico introduzimos uma metodologia alternativa com a qual as FEIs foram determinadas para diversos gases. Ela se baseia na medida simultânea de intensidade  $I_{mz}$ , para par de gases após a interação de elétrons com o feixe gasoso formado pela efusão da mistura de ambos. A partir das razões das medidas das intensidades e conhecendo-se o formato correto de FEI para um dos gases é possível corrigir o formato para outra curva.

### 3.3 – Determinação do fluxo gasoso

As medidas de fluxo são efetuadas indiretamente mediante a medição da queda de pressão registrada pelo MKS – Baratron ao se fechar a válvula VA enquanto se mantém VC aberta (vide Fig. 3.6). Como as pressões de trabalho são baixas (menores que 1 Torr), a equação dos gases ideais é usada a seguir. Ou seja:

$$P = \frac{1}{V} nkT \quad (3.8)$$

onde  $V$  é o volume compreendido entre a válvula VA e a agulha multicapilar e  $T$  é a respectiva temperatura,  $k$  é a constante de Boltzmann, e  $n$  é o número de moléculas presentes. Derivando-se a equação acima, tem-se que:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{kT}{V} \frac{dn}{dt} \quad (3.9)$$

O fluxo  $q$  é dado por:

$$q = \left| \frac{dn}{dt} \right| = \frac{V}{kT} \left| \frac{dP}{dt} \right| = cte \left| \frac{dP}{dt} \right| \quad (3.10)$$

onde  $dn/dt$  mede a diminuição do número de moléculas pelo vazamento de gás pela agulha multicapilar.

A taxa de variação da pressão é proporcional à diferença de pressão entre as extremidades do tubo capilar. A constante de proporcionalidade  $\alpha$  representa a capacidade de condução do gás pelo tubo capilar:

$$-\frac{dP}{dt} = \alpha(P - P_{câmara}) \quad (3.11)$$

Como a pressão na câmara de alto-vácuo ( $P_{câmara} \approx 0$ ) é aproximadamente zero, então:

$$-\frac{dP}{dt} = \alpha P \quad (3.12)$$

Ou seja,

$$P = P_0 e^{-\alpha t} \quad (3.13)$$

Na Fig. 3.7 são mostradas as curvas pressão versus tempo para os gases He e Xe. Como já foi mencionado na TFR há a necessidade de se ter igualdade de número de Knudsen para os gases. Ou seja, o gás hélio tem a pressão de trabalho muito maior do que para o xenônio. Por outro lado, nota-se que para o gás hélio a queda da pressão é muito mais rápida que para o xenônio.

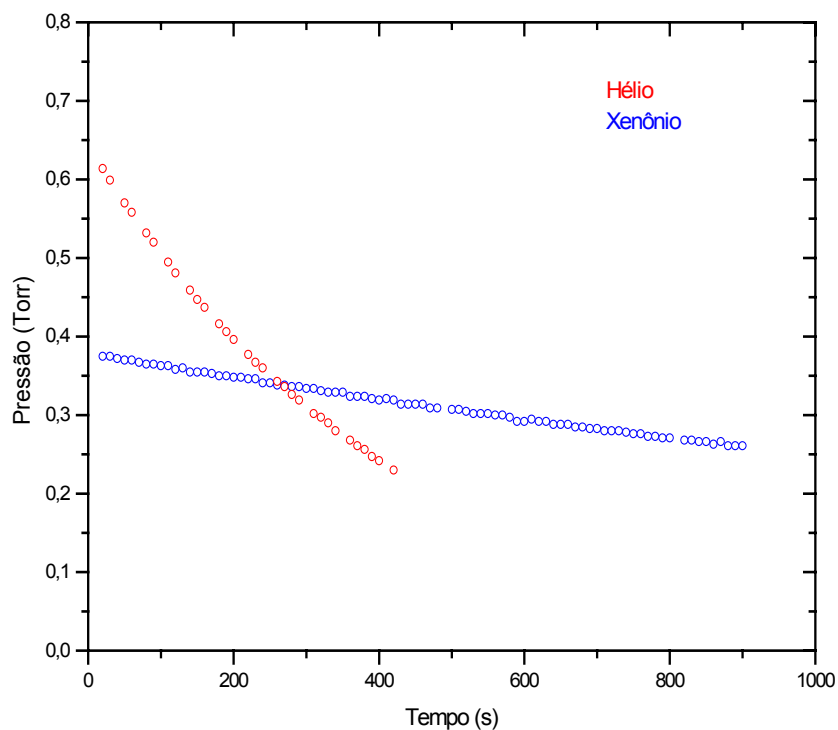
Em gráficos *log* pressão x tempo são encontrados os valores de  $P_0$  e  $\alpha$  a partir do ajuste por regressão linear. O ajuste mostra que  $\alpha = 0.00106$  e  $0.00018$  respectivamente para os gases He e Xe. Nota-se que o produto entre  $\alpha$  e raiz quadrada da respectiva massa molecular é constante. Isso foi verificado para uma série de gases desde o He até o Xe, pois  $\alpha\sqrt{M} = \text{cte}$ . Nota-se que essa dependência é de fato prevista para efusão. A partir das eqs. 3.10 e 3.12 tem-se que o fluxo gasoso na condição de trabalho ( $t = 0$ ) é dado por:

$$q = \text{cte}\alpha P_0 \quad (3.14)$$

onde  $P_0$  é também a pressão de trabalho. A constante de proporcionalidade depende unicamente da temperatura e do volume que não foram, entretanto medidos pois basta o conhecimento da razão de fluxos entre gases  $x$  e  $pdr$ .

Os valores de  $\alpha$  são obtidos com boa reprodutibilidade sendo que o desvio observado é de cerca de 2%.





**Fig. 3.7:** Pressão em função do tempo após fechamento da válvula VA.

### 3.4 – Determinação do fator de normalização

Como já foi mencionado, as curvas FEI passam pela normalização à escala absoluta que precisa ser feita a um valor de energia  $E_0$ . Não é necessário obter o fator de normalização para todos os íons, pois a partir do espectro de massas por tempo de vôo tem-se a razão relativa entre os íons. A determinação de SCPI para uma espécie iônica leva, portanto ao conhecimento de SCPIs das demais.

Para se obter o valor absoluto para um determinado íon (de preferência escolhe-se o mais intenso) aplica-se a TFR (seção 2.2). As intensidades deste íon e do íon formado a partir do gás padrão são medidas à energia fixa de 500eV. As taxas de escoamento ( $q(x)$ ) e ( $q(pdr)$ ) são determinados para pressões de trabalho de ambos gases compatíveis com a igualdade do número de Knudsen. Usando-se os valores determinados de  $I$ ,  $q$  e  $\sigma_{pi}$  na Eq. 2.10, obtém-se a seção de choque absoluta de formação do íon determinado ( $\sigma_{pi}$ ).

# CAPÍTULO 4

## Apresentação e discussão dos resultados

### Introdução

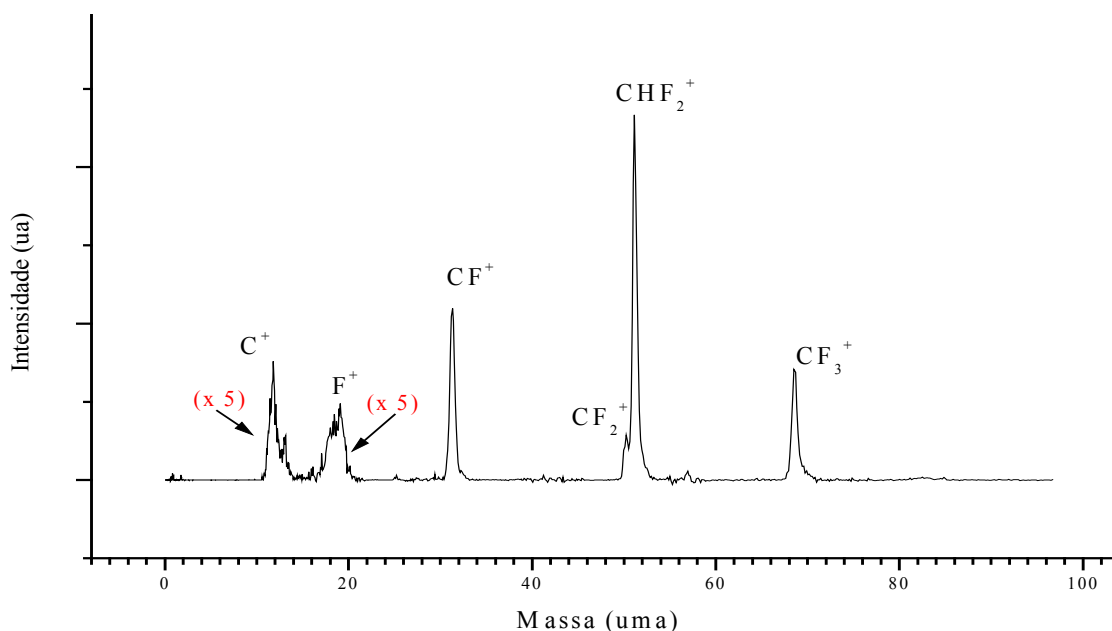
Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos de estudos de ionização  $e^-$ - molécula. Valores de SCPI e SCTI foram determinados para as moléculas  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$  desde  $E_{min}$  até 1000 eV e são mostrados em comparação com dados experimentais e teóricos existentes. Além do interesse fundamental intrínseco, esses estudos foram também motivados pela relevância desses compostos em aplicações. Com efeito, no processamento de materiais na indústria de semicondutores a interação  $e^-$ - molécula está presente como iniciadora de mecanismos químicos nos reatores por plasmas. É neste passo que são criadas espécies iônicas e radicalares bastante reativas que contribuem para a formação de produtos de síntese que seriam de outro modo improváveis, tendo-se em vista as temperaturas relativamente baixas destes meios reacionais. Considerando-se o alto custo dos reatores há necessidade de se produzir modelos realísticos destes e é compreensível que haja uma forte demanda pelo conhecimento de seções de choque  $e^-$ - molécula, pois através destas pode-se quantificar a concentração de espécies reativas presentes.

## 4.1 – CHF<sub>3</sub> - Fluorofórmio

Este composto (CHF<sub>3</sub>) é cogitado como um substituto em potencial ao gás CF<sub>4</sub> como fonte de átomos de flúor no processamento de materiais. Este é um fato importante, pois a despeito de sua ação sobre o meio ambiente o tetrafluormetano é o composto mais utilizado na indústria de semicondutores. Sabe-se que ao contrário dos CFCs (hidrocarbonetos com substituintes *Cl* ou *Br*) que agem cataliticamente na destruição da camada de ozônio, os HFCs (hidrocarbonetos com ligantes *H* e *F*) ou os perfluoretos (moléculas com substituintes exclusivamente *F*) não representam uma ameaça neste aspecto. De qualquer modo, todos esses gêneros de compostos contribuem para o agravamento do aquecimento global através do efeito estufa. Entretanto, em comparação ao CF<sub>4</sub>, o uso do fluorofórmio passa a ser vantajoso uma vez que embora este absorva o dobro da intensidade de radiação infravermelha, o seu tempo de permanência na atmosfera ( $\approx 260$  anos) é cerca de 192 vezes menor. Por esta razão, o CHF<sub>3</sub> é também conhecido como reagente da próxima geração de reatores por plasmas.

Entretanto, uma pesquisa na literatura a respeito da ionização do CHF<sub>3</sub> por impacto eletrônico apontava para a necessidade de mais estudos. Por exemplo, há uma total disparidade de valores mesmo para a razão entre os íons (CHF<sub>2</sub><sup>+</sup>: CF<sub>3</sub><sup>+</sup>) que são os íons formados com maior intensidade. Os valores variam de (1.89: 1)<sup>[53]</sup>, (3.2: 1)<sup>[54]</sup>, (0.20: 1)<sup>[55]</sup> e (2: 1)<sup>[56]</sup>.

Aqui se apresentam resultados dos estudos de ionização por impacto de elétrons em CHF<sub>3</sub>. Na Fig. 4.1 tem-se o espectro de massas por tempo de vôo na energia de impacto eletrônico de 200 eV.



**Fig. 4.1:** Espectro de massas por tempo de voo para a molécula de  $\text{CHF}_3$  na energia de impacto de 200 eV.

Os picos observados no espectro foram atribuídos aos fragmentos  $\text{C}^+$  +  $\text{CH}^+$ ,  $\text{F}^+$ ,  $\text{CF}^+$  +  $\text{CHF}^+$ ,  $\text{CF}_2^+$  +  $\text{CHF}_2^+$ ,  $\text{CF}_3^+$ . Apenas para o pico mais intenso ( $\text{CHF}_2^+$  +  $\text{CF}_2^+$ ) foi determinada a seção de choque absoluta de ionização a 200 eV através da técnica de fluxo relativo obtendo-se o valor de  $2.03 \text{ \AA}^2$ . Na aplicação desta técnica os dois gases utilizados efluem em condições de mesmo livre caminho médio, ou seja, igual número Knudsen (vide Cap. 2). Como se usou como padrão o argônio, as pressões utilizadas são iguais a 0.50 e 0.32 Torr para argônio e  $\text{CHF}_3$  respectivamente, pois o diâmetro atômico do Ar é  $2.94 \text{ \AA}$  e o molecular é igual a  $3.70 \text{ \AA}$  para o  $\text{CHF}_3$ . Para os demais fragmentos os respectivos valores de SCPI a 200 eV foram encontrados através da razão de suas intensidades em relação ao pico mais intenso ( $\text{CHF}_2^+$  +  $\text{CF}_2^+$ ) medida no espectro de massas (Fig. 4.1). Também para cada fragmento obteve-se a FEI através da medida de suas intensidades em função da energia de elétrons incidentes na faixa de  $E_{min}$  a 1000 eV. Pela

normalização das curvas FEI à escala absoluta na energia de 200 eV, obtiveram-se os valores de SCPI para todos os fragmentos em toda a faixa de energia.

Na tabela 4.1 são fornecidos os valores de SCPI para todos os seus fragmentos. Também são fornecidos valores de SCTI que foram obtidos efetuando-se a soma de SCPIs a cada energia.

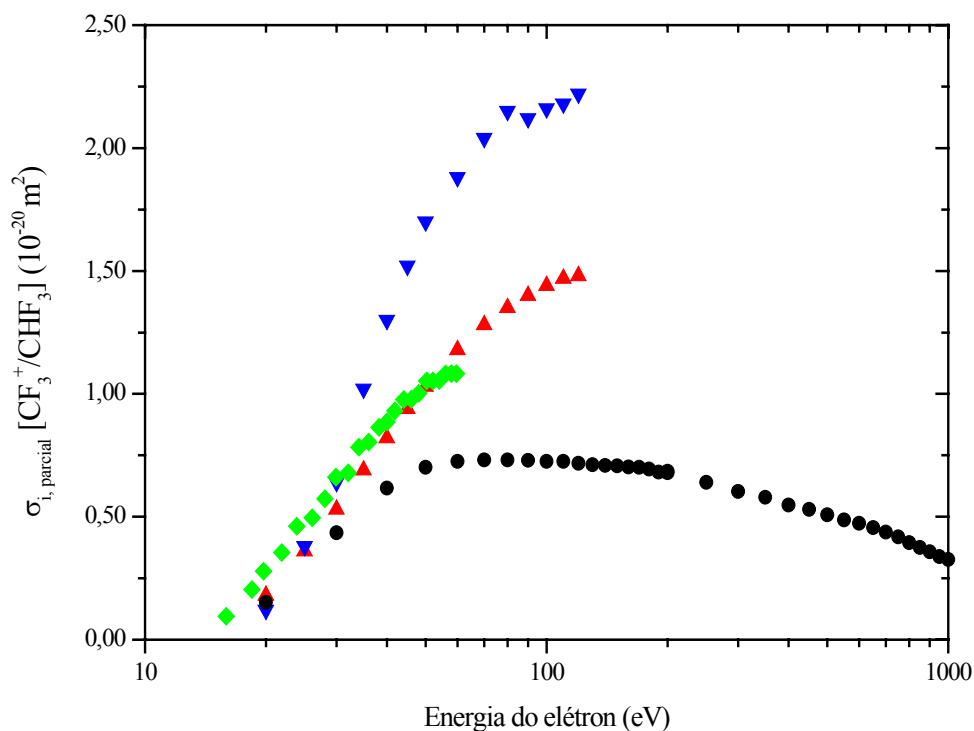
Há várias fontes de erros experimentais que devem ser levadas em consideração para os valores reportados na tabela. Por exemplo, há incerteza nas razões determinadas para os íons  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CHF}^+ + \text{CF}^+$ ,  $\text{F}^+$ , e  $\text{CH}^+ + \text{C}^+$  e que são de 10%, 10%, 17%, e 10% respectivamente. A percentagem de erro maior para o  $\text{F}^+$  se deve à contribuição de incerteza no procedimento de deconvolução que foi necessário aplicar devido à sobreposição parcial do pico de flúor ao pico de  $\text{H}_2\text{O}$  que estava presente como contaminante na câmara de alto-vácuo. Na determinação de seção de choque absoluta, há ainda um erro adicional de 5% na determinação das curvas de eficiência de ionização. Também há o erro das medidas de fluxo que são menores que 2%. Há o erro da seção de choque absoluta do gás padrão que é de 10%. Assim, os erros relativos na seção de choque absoluta são 13% para  $\text{CHF}_2^+ + \text{CF}_2^+$ , 21% para  $\text{F}^+$  e 16 % para os demais fragmentos.

\* Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com o grupo do Dr. S. K. Srivastava do *Jet Propulsion Laboratory (JPL)*, em que o formato relativo das curvas, eficiência de ionização na região de energias baixas (próxima ao limiar da ionização) foi obtido no *JPL*. A obtenção das curvas no extenso intervalo de medidas e a calibração à escala absoluta pelo método de fluxo relativo foi inteiramente feita no DQ – UFSCar.

Energia do elétron incidente (eV)	$\sigma_{i,T}$	$\sigma_{i, \text{parc.}}(\text{CF}_3^+)$	$\sigma_{i, \text{parc.}}(\text{CHF}_2^+ + \text{CF}_2^+)$	$\sigma_{i, \text{parc.}}(\text{CHF}_2^+ + \text{CF}_2^+)$	$\sigma_{i, \text{parc.}}(\text{F}^+)$	$\sigma_{i, \text{parc.}}(\text{C}^+ + \text{CH}^+)$
20	0.452	0.152	0.239	0.061		
30	1.99	0.435	1.16	0.397		
40	2.88	0.616	1.57	0.621	0.029	0.048
50	3.52	0.702	1.86	0.779	0.078	0.101
60	3.89	0.726	2.03	0.876	0.119	0.141
70	4.08	0.732	2.11	0.916	0.152	0.168
80	4.20	0.731	2.15	0.947	0.179	0.192
90	4.26	0.730	2.16	0.962	0.201	0.208
100	4.28	0.725	2.15	0.967	0.218	0.218
110	4.29	0.725	2.15	0.967	0.231	0.219
120	4.29	0.717	2.15	0.967	0.239	0.219
130	4.28	0.711	2.14	0.962	0.245	0.220
140	4.27	0.709	2.13	0.962	0.248	0.219
150	4.24	0.707	2.11	0.951	0.249	0.220
160	4.22	0.703	2.10	0.945	0.250	0.219
170	4.19	0.701	2.09	0.935	0.250	0.218
180	4.16	0.693	2.07	0.928	0.249	0.216
190	4.10	0.682	2.05	0.914	0.245	0.213
200	4.07	0.679	2.03	0.906	0.241	0.211
250	3.79	0.640	1.89	0.843	0.223	0.190
300	3.53	0.603	1.76	0.792	0.201	0.171
350	3.30	0.578	1.68	0.711	0.185	0.151
400	3.14	0.548	1.58	0.707	0.171	0.137
450	2.98	0.529	1.50	0.667	0.157	0.125
500	2.83	0.508	1.43	0.625	0.147	0.116
550	2.66	0.486	1.35	0.585	0.135	0.106
600	2.55	0.474	1.30	0.554	0.127	0.097
650	2.46	0.455	1.26	0.532	0.118	0.090
700	2.35	0.437	1.21	0.511	0.111	0.085
750	2.27	0.418	1.18	0.498	0.102	0.080
800	2.18	0.394	1.14	0.476	0.099	0.075
850	2.11	0.375	1.11	0.460	0.092	0.072
900	2.03	0.357	1.07	0.445	0.089	0.068
950	1.96	0.338	1.04	0.428	0.085	0.067
1000	1.92	0.326	1.03	0.414	0.083	0.065

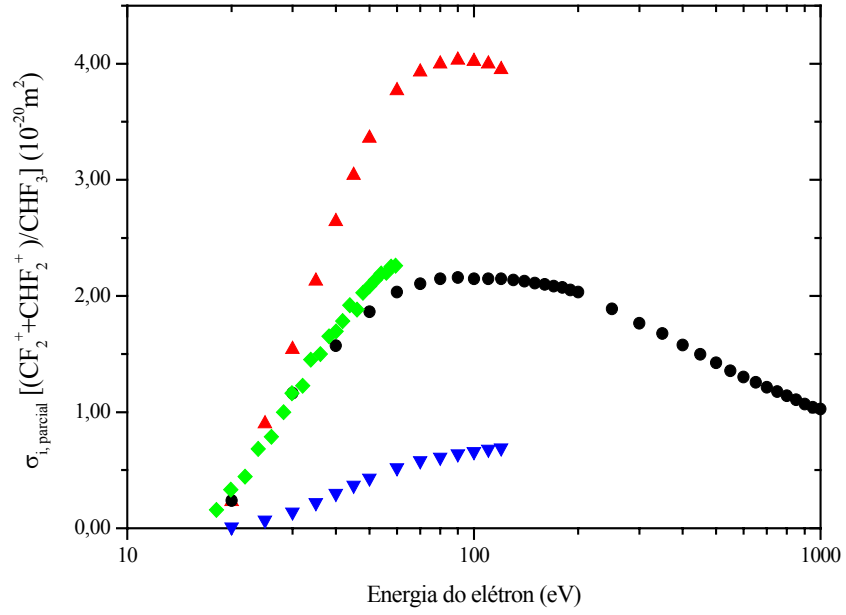
**Tab. 4.1:** Seções de choque total e parciais (em  $10^{-20} \text{ m}^2$ ) para  $\text{CHF}_3$  em função da energia do elétron incidente em eV.

Nas Figs. 4.2 a 4.6 são mostradas as SCPIs dos fragmentos em comparação com outras determinações experimentais existentes. Para os mais pesados há medidas por POLL e MEISCHNER<sup>[53]</sup>, GOTO *et al.*<sup>[54]</sup>, e JIAO *et al.*<sup>[55]</sup>. Para os fragmentos mais leves C<sup>+</sup> e F<sup>+</sup> as únicas determinações existentes são de GOTO *et al.*. Entretanto, em todos os casos as determinações referidas concentram-se na faixa de energias de impacto mais baixas.

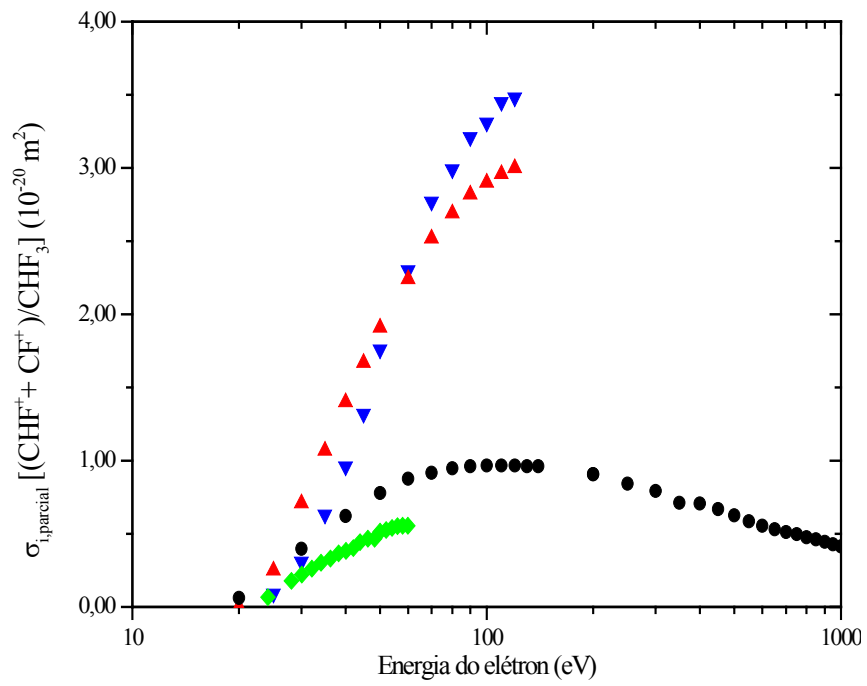


**Fig. 4.2:** Seção de choque parcial de ionização referente ao canal  $CF_3^+/CHF_3$ . Em círculos pretos: medidas presentes; triângulos azuis: GOTO *et al.*<sup>[54]</sup>; triângulos vermelhos: POLL e MEISCHNER<sup>[53]</sup>; losangos verdes JIAO *et al.*<sup>[55]</sup>.

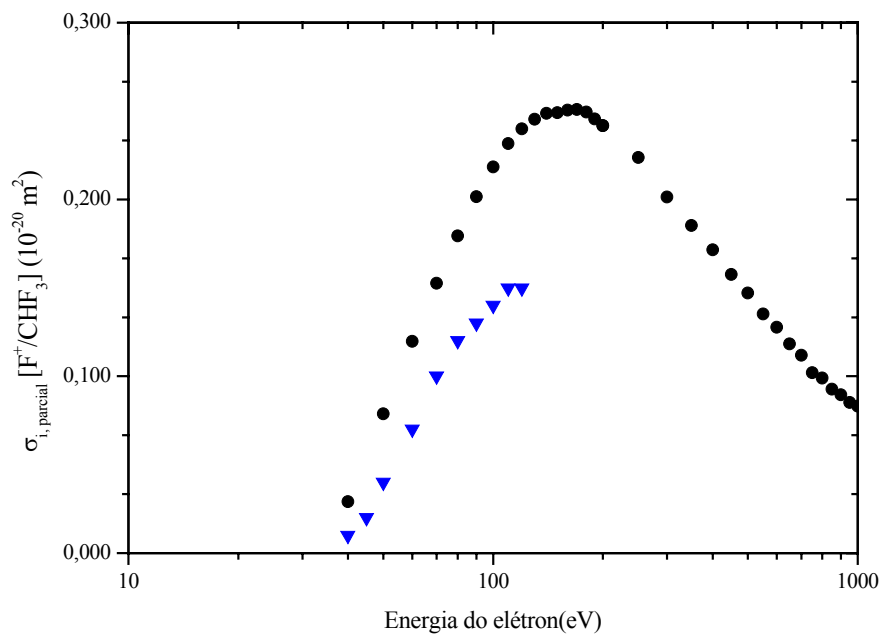




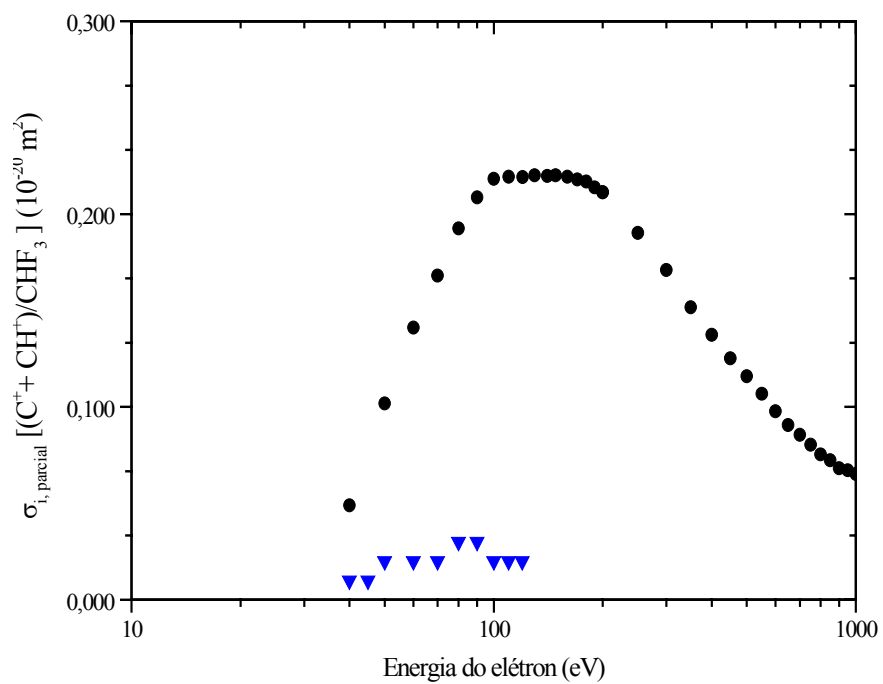
**Fig. 4.3:** Idem à Fig. 4.2, para o canal  $\text{CF}_2^+ + \text{CHF}_2^+/\text{CHF}_3$ .



**Fig. 4.4:** Idem à Fig. 4.2, para o canal  $\text{CHF}^+ + \text{CF}^+/\text{CHF}_3$ .



**Fig. 4.5:** Idem à Fig. 4.2, para o canal  $F^+/CHF_3$ .



**Fig. 4.6:** Idem à Fig. 4.2, para o canal  $CH^+ + C^+/CHF_3$ .

Nas Figs. 4.2 a 4.4 é possível se notar que nossas determinações estão de modo geral em melhor acordo com as determinações de JIAO *et al.*, que são as medidas mais recentes. Isto talvez se deva ao fato de que, como JIAO *et al.* descrevem em seu artigo, suas medidas foram realizadas no espectrômetro de massas com transformada de Fourier, que se sabe tem a detecção iônica independente da massa do íon, da mesma forma do espectrômetro de massas por tempo de voo que é o equipamento de nossas medidas.

Por outro lado, tanto POLL e MEISCHNER<sup>[53]</sup> e GOTO *et al.*<sup>[54]</sup> obtiveram suas medidas através de um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo. Apesar de que em seus artigos não são descritas as particularidades de como as medidas foram realizadas, é conhecido que esse tipo de espectrômetro em geral apresenta detecção iônica dependente de massa. Outro ponto relevante é que a energia cinética dos fragmentos iônicos pode ser bastante alta ( $\sim 10$  eV ou maiores) e cuja detecção eficiente exige o uso de lentes cuidadosamente projetadas.

Na Fig. 4.2 apresentamos as medidas para o fragmento  $\text{CF}_3^+$ . Como podemos ver o máximo de produção desse íon é por volta de 60 eV. Esses dados estão em boa concordância com JIAO *et al.*<sup>[55]</sup> até 50 eV, porém para energias mais altas nossos valores se apresentam menores. Para o fragmento  $\text{CHF}_2^+ + \text{CF}_2^+$  notamos que as medidas de POLL e MEISCHNER e GOTO *et al.* estão em discordância como já foi visto para o  $\text{CF}_3^+$ . Nossos valores se encontram entre eles e está em boa concordância com JIAO *et al.*. Para o fragmento  $\text{CHF}^+ + \text{CF}^+$  verificamos o mesmo comportamento que para os fragmentos anteriores e mais uma vez há uma melhor concordância com os dados de JIAO *et al.*. Na Fig. 4.5 e 4.6 temos os dados dos íons  $\text{F}^+$  e  $\text{C}^+$  e, como podemos observar, a discordância entre nossas determinações e de GOTO *et al.* é bastante acentuada para esses dois íons. Esses fragmentos

menores possuem alta energia cinética motivados pela conservação de energia e de momento antes e depois da fragmentação. Essas figuras indicam que nas medidas de GOTO *et al.* poderiam estar detectando de forma insuficiente os íons mais energéticos.

Os valores de SCTI foram calculados para a molécula de CHF<sub>3</sub> a partir da soma das seções de choque parciais de ionização dos íons de acordo com a Eq. 2.3 e também estão listados na Tab. 4.1. A incerteza na SCTI é obtida de acordo com a fórmula de propagação de erros como é mostrada abaixo:

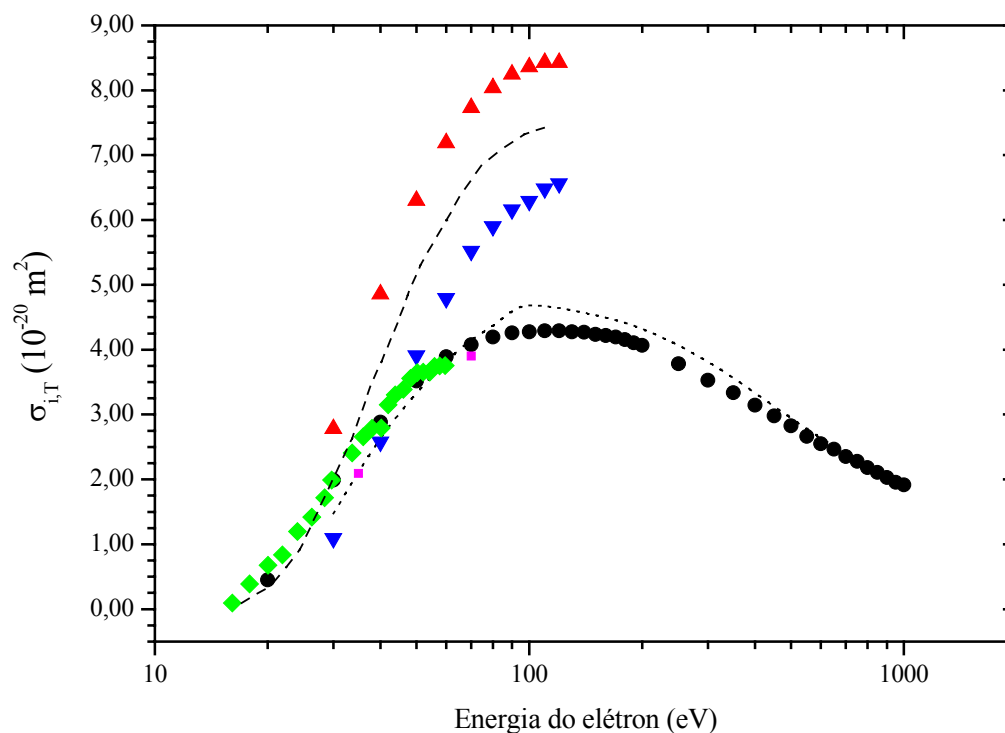
$$\frac{\Delta\sigma_{i,T}}{\sigma_{i,T}} = \frac{\sqrt{\sum_j (\Delta\sigma_j)^2}}{\sigma_{i,T}} \quad (4.1)$$

resultando em um erro relativo de  $i,T$  é aproximadamente 9% na faixa de energias de impacto deste trabalho. Na equação 4.1,  $\Delta\sigma_j$  é o desvio padrão da SCPI para um dado íon  $j$ .

Na Fig. 4.7 são mostrados os valores de SCTI em função de energia de impacto até a energia máxima de 1000 eV. Os valores experimentais encontrados na literatura determinados por POLL e MEISCHNER, GOTO *et al.*, e BERAN e KEVAN<sup>[56]</sup> se concentram na região de energias baixas. Como podemos observar novamente os valores de POLL E MEISCHNER e GOTO *et al.* são muito maiores que todas as demais determinações. Nota-se em geral uma boa concordância entre os valores presentes e os valores teóricos.

Na faixa de energia extensiva até 1000 eV os únicos dados existentes de SCTI são os valores calculados através do modelo teórico *BEB* (Binary

Encounter Bethe) proposta por KIM *et al.*<sup>[42]</sup>. Este modelo combina a teoria do encontro binário e a teoria do *BETHE*. Observa-se uma boa concordância entre os valores presentes de SCTI e o modelo teórico *BEB*. Ainda na Fig. 4.7 encontram-se representados os valores recomendados pelo NIST<sup>[57]</sup> que são a média dos valores de POLL e MEISCHNER e GOTO *et al.*.



**Fig. 4.7:** Seção de choque total de ionização  $e^-$  -  $\text{CHF}_3$  na faixa de energia de 0 – 1000 eV.

Os símbolos usados são os mesmos que da Fig. 4.2, exceto linha tracejada: valores recomendados pelo NIST, quadrados rosas: BERAN e KEVAN<sup>[56]</sup>, e linha pontilhada: KIM *et al.*.

Uma importante contribuição de nosso trabalho foi nossa proposta para que os valores recomendados pelo NIST fossem revistos. Na região próxima ao máximo (~100 eV) os valores se reduziram quase à metade daqueles. Estudos recentes<sup>[58, 59]</sup> têm confirmado nossa sugestão.

## 4.2 – C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> - Perfluoroetano

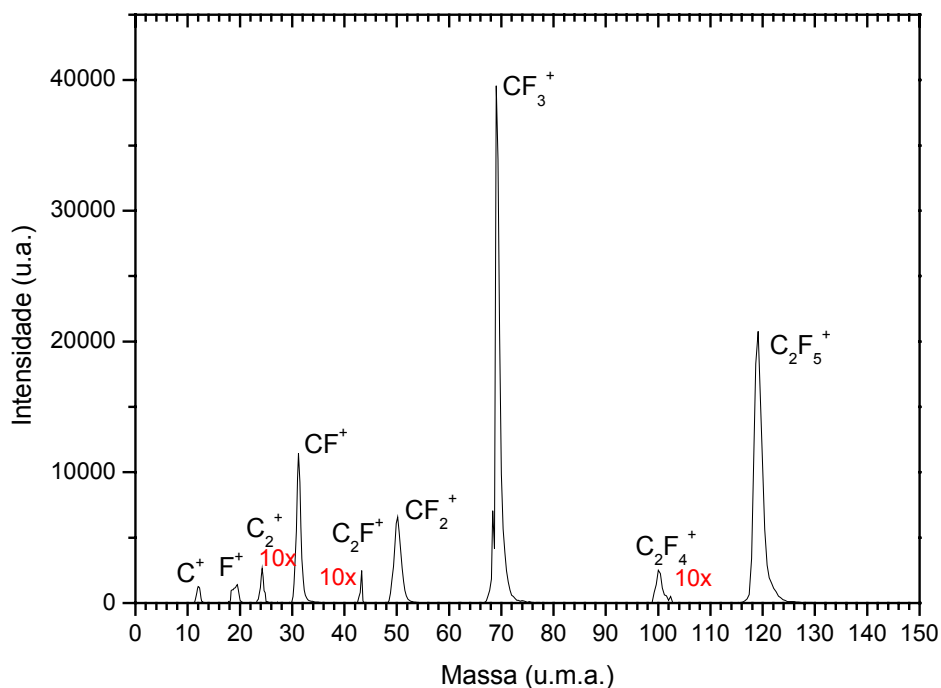
O perfluoroetano (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>) é um dos compostos mais utilizados na indústria de semicondutores e em grau de importância ele só perde para o CF<sub>4</sub>. Sua ação como precursor de íons reativos o torna importante em processos de litografia (plasma etching). É um gás sintético com aplicações importantes, na indústria de alumínio, e como dielétrico gasoso. Contribui, porém para o efeito estufa, mas seu tempo de permanência na atmosfera (10.000 anos) é menor que o do CF<sub>4</sub>.

Para esta molécula, em uma determinação experimental recente<sup>[60]</sup> de SCPIs, foi sugerido que o padrão de fragmentação fornecido pelo NIST<sup>[57]</sup> à energia de impacto de 60 eV deveria ser revisto para pelo menos 3 íons em aproximadamente 70%. Esse grande desvio motivou-nos a conduzir uma investigação detalhada da ionização desta molécula em intervalo extenso de energias.

Na Fig. 4.8 tem-se o espectro de massas por tempo de vôo obtido na interação de e<sup>-</sup> C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> à energia de 500 eV. Os fragmentos principais formados por esse gás são C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, CF<sup>+</sup>, F<sup>+</sup> e C<sup>+</sup>. Na figura nota-se também que são formados os fragmentos C<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>F<sup>+</sup> e C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>, porém em menor proporção. A curva FEI para os fragmentos iônicos, exceto os três últimos, foi

medida simultaneamente com a curva de  $\text{Ar}^+$  para fins de correção do volume de colisão durante a varredura de energia.

Apenas para o pico mais intenso, o  $\text{CF}_3^+$ , determinou-se a seção de choque absoluta à energia de 500 eV. O mesmo procedimento experimental usado para o  $\text{CHF}_3$  foi aplicado para se obter a SC absoluta, ou seja, utilizou-se a TFR e argônio como gás padrão. O diâmetro molecular do  $\text{C}_2\text{F}_6$  é igual a 3.32 Å e, portanto as pressões de trabalho usadas foram 0,50 Torr para o argônio e 0,39 Torr para o  $\text{C}_2\text{F}_6$ . Para os demais fragmentos as SCPIs a 500 eV foram obtidas através de suas razões relativas ao  $\text{CF}_3^+$ . As curvas FEI na faixa de energia de  $E_{min}$  a 1000 eV (Figs. 4.9 a 4.14) foram normalizadas à escala absoluta em 500 eV. Os valores de seções de choque parciais e total no intervalo  $E_{min}$  a 1000 eV se encontram na Tab. 4.2.



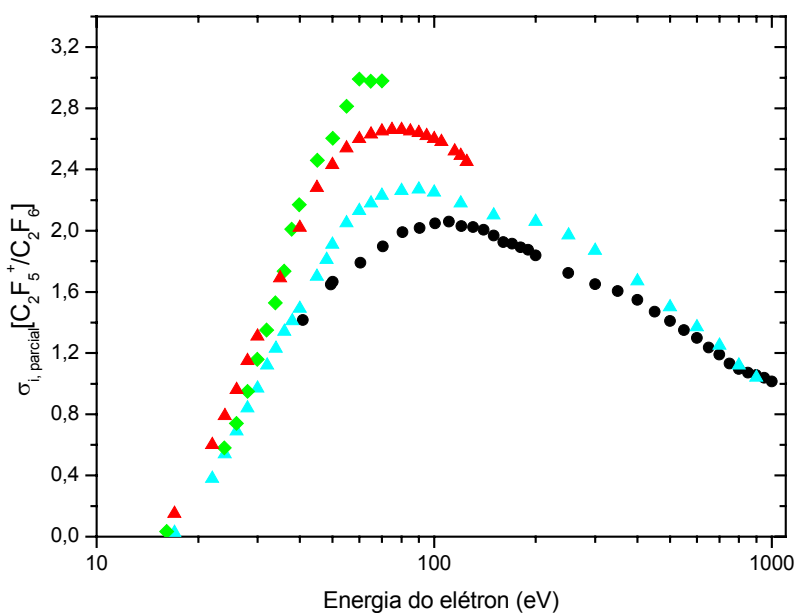
**Fig. 4.8:** Espectro de massas por tempo de voo para ionização de  $\text{C}_2\text{F}_6$  por impacto de elétrons a 500 eV.

Energia do elétron (eV)	$\sigma_{i,T}$	$\sigma_{i, \text{parc}}$ ( $\text{C}_2\text{F}_5^+$ )	$\sigma_{i, \text{parc}}$ ( $\text{CF}_3^+$ )	$\sigma_{i, \text{parc}}$ ( $\text{CF}_2^+$ )	$\sigma_{i, \text{parc}}$ ( $\text{CF}^+$ )	$\sigma_{i, \text{parc}}$ ( $\text{F}^+$ )	$\sigma_{i, \text{parc}}$ ( $\text{C}^+$ )
20	0.50	0.224	0.272				
30	3.30	1.36	1.48	0.126	0.337		0.002
40	5.21	1.92	2.43	0.302	0.531	0.014	0.015
50	6.83	2.48	2.92	0.569	0.797	0.031	0.036
60	7.85	2.67	3.27	0.728	1.07	0.053	0.056
70	8.47	2.79	3.46	0.887	1.19	0.076	0.073
80	8.94	2.89	3.57	0.981	1.31	0.103	0.088
90	9.28	2.98	3.66	1.04	1.37	0.137	0.101
100	9.48	3.01	3.71	1.07	1.40	0.172	0.111
110	9.84	3.05	3.87	1.18	1.40	0.226	0.114
120	9.91	3.01	3.92	1.20	1.40	0.255	0.121
140	9.69	2.91	3.75	1.21	1.38	0.288	0.157
160	9.54	2.82	3.62	2.21	1.37	0.341	0.176
180	9.39	2.76	3.52	1.19	1.34	0.390	0.189
200	9.15	2.70	3.41	1.17	1.29	0.389	0.188
250	8.47	2.55	3.18	1.05	1.15	0.366	0.169
300	7.87	2.45	2.97	0.945	1.03	0.319	0.146
350	7.46	2.38	2.85	0.871	0.952	0.279	0.129
400	7.09	2.30	2.72	0.814	0.889	0.247	0.117
450	6.63	2.19	2.56	0.744	0.812	0.217	0.104
500	6.28	2.10	2.44	0.693	0.754	0.195	0.094
550	5.99	2.03	2.34	0.652	0.702	0.178	0.085
600	5.75	1.96	2.26	0.620	0.665	0.163	0.078
650	4.40	1.86	2.13	0.570	0.616	0.147	0.071
700	5.22	1.81	2.07	0.546	0.586	0.137	0.067
750	4.96	1.74	1.98	0.509	0.552	0.125	0.061
800	4.79	1.69	1.91	0.490	0.526	0.118	0.057
850	4.67	1.66	1.86	0.470	0.510	0.113	0.055
900	4.58	1.63	1.83	0.456	0.496	0.108	0.052
950	4.49	1.61	1.79	0.444	0.483	0.104	0.051
1000	4.38	1.58	1.75	0.432	0.469	0.102	0.049

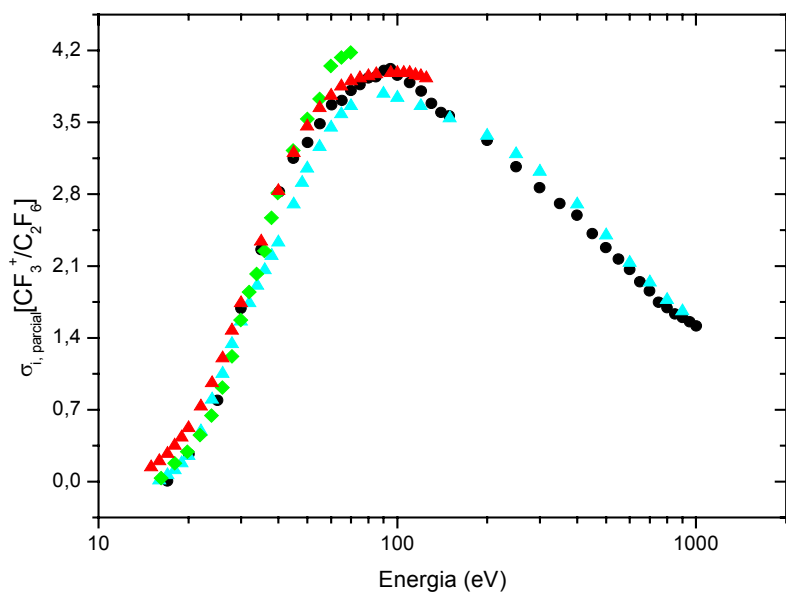
**Tab. 4.2:** Seções de choque total e parciais (em  $10^{-20} \text{ m}^2$ ) para  $\text{C}_2\text{F}_6$  em função da energia do elétron incidente em eV.



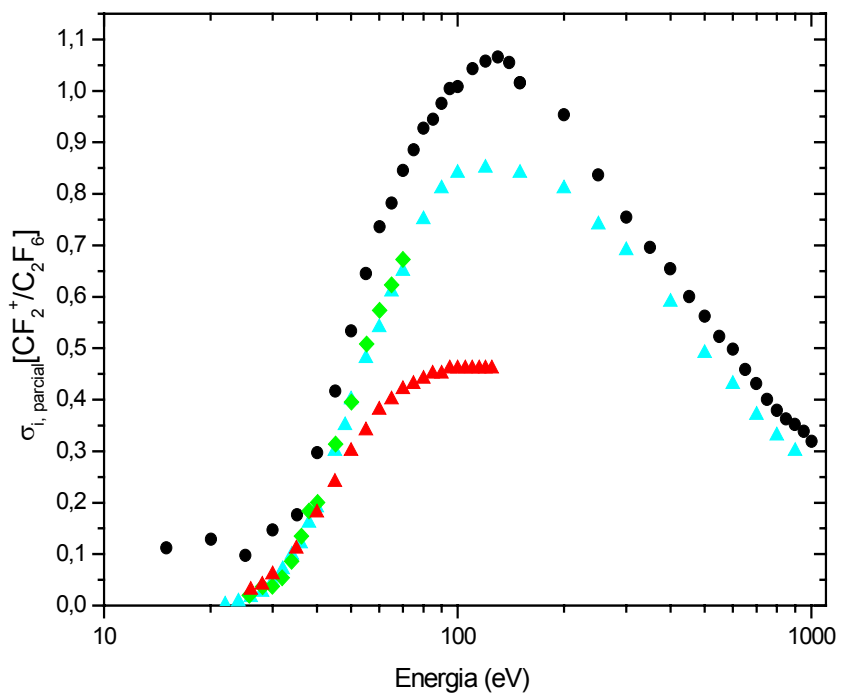
As incertezas experimentais são estimadas de forma análoga àquela descrita para o  $\text{CHF}_3$ . A incerteza para as curvas FEI dos íons  $\text{C}_2\text{F}_5^+$ ,  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{CF}^+$ ,  $\text{F}^+$  e  $\text{C}^+$  está em uma média de 10%. Adicionado-se as demais contribuições, o erro relativo na SCPI absoluta é de 15%. Nas Figs. 4.9 a 4.14 são mostradas as SCPI dos fragmentos  $\text{C}_2\text{F}_5^+$ ,  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{CF}^+$ ,  $\text{F}^+$  e  $\text{C}^+$  no intervalo  $E_{min}$  a 1000 eV comparadas com determinações experimentais existentes. Nas medidas de BASNER *et al.*<sup>[60]</sup> foi utilizado um espectrômetro de massas por tempo de voo acoplado a canhão de elétrons pulsado, porém a amostra gasosa é do tipo estática, ou seja, está em uma câmara de colisão. POLL e MEISCHNER<sup>[53]</sup> e JIAO *et al.*<sup>[61]</sup> utilizam procedimentos que já foram comentados na apresentação de resultados para o  $\text{CHF}_3$ .



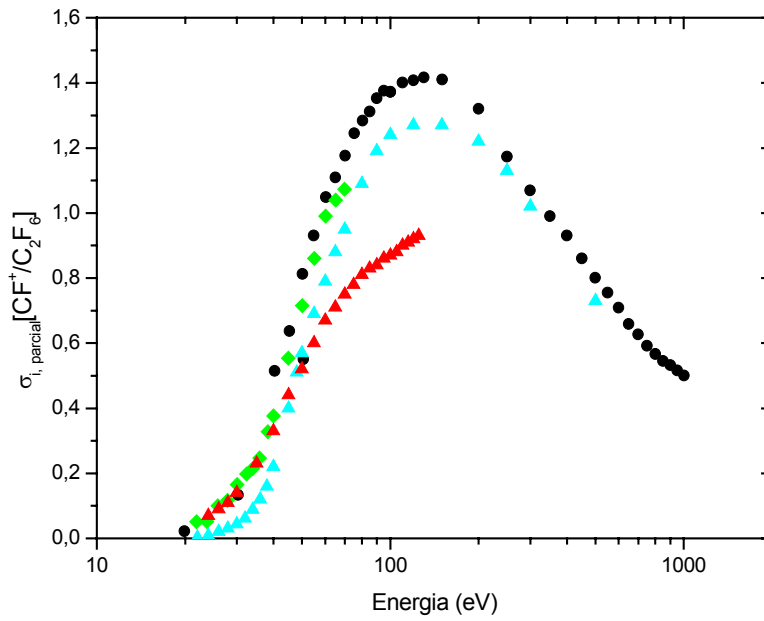
**Fig. 4.9:** Seção de choque parcial de ionização para o canal  $\text{C}_2\text{F}_5^+/\text{C}_2\text{F}_6$ . Círculos pretos: presente; triângulos azuis: BASNER *et al.*<sup>[60]</sup>; triângulos vermelhos: POLL e MEISCHNER<sup>[53]</sup>; losangos verdes: JIAO *et al.*<sup>[61]</sup>.



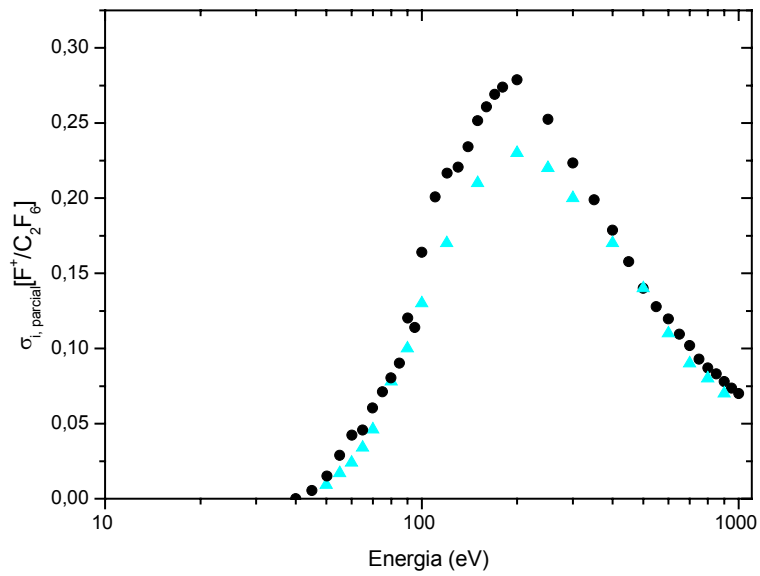
**Fig. 4.10:** idem à Fig. 4.9, para o canal  $\text{CF}_3^+/\text{C}_2\text{F}_6$ .



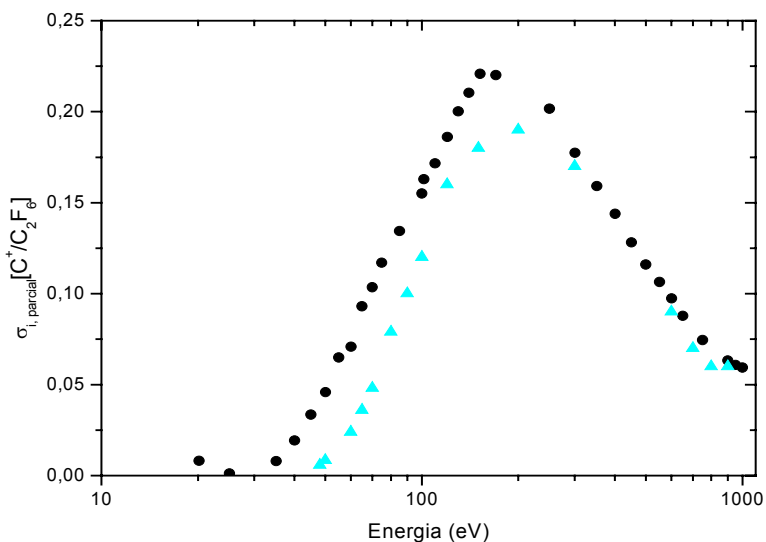
**Fig. 4.11:** idem à Fig. 4.9, para o canal  $\text{CF}_2^+/\text{C}_2\text{F}_6$ .



**Fig. 4.12:** idem à Fig. 4.9, para o canal  $\text{CF}^+/\text{C}_2\text{F}_6$ .



**Fig. 4.13:** idem à Fig. 4.9, para o canal  $\text{F}^+/\text{C}_2\text{F}_6$



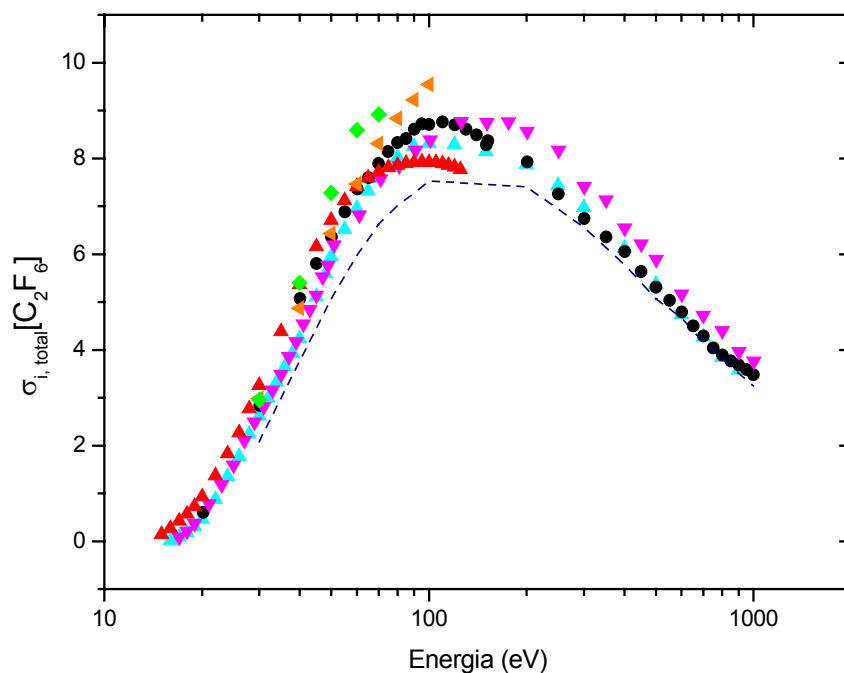
**Fig. 4.14:** idem à Fig. 4.9, para o canal  $C^+/C_2F_6$ .

De modo geral, nota-se a partir do fragmento  $CF_3^+$  e menores uma concordância razoável de nossas medidas com as determinações mais recentes que são de JIAO *et al.* e BASNER *et al.*. Já as medidas por POLL e MEISCHNER se tornam cada vez menores à medida que se vai para os fragmentos mais leves  $CF_2^+$  e  $CF^+$  indicando uma possível deficiência de detecção de íons mais energéticos. A seguir se discutirá cada íon separadamente.

Para  $C_2F_5^+$  observam-se dois grupos distintos de dados. JIAO *et al.* e POLL e MEISCHNER indicam valores maiores enquanto que as medidas presentes e BASNER *et al.* em boa concordância entre si e com valores mais baixos de SCPI. Para  $CF_3^+$  há uma ótima concordância entre todos os grupos. Assim também acontece com os íons  $CF_2^+$  e  $CF^+$  para os quais também há uma convergência dos grupos, exceto POLL e MEISCHNER que mostra um grande desvio. Para o  $F^+$  temos novamente uma ótima concordância com

BASNER *et al.*. Já o  $C^+$  apresenta entre as medidas presentes e BASNER *et al.* uma boa concordância com exceção de regiões de energias menores que 60 eV.

Os valores de seção de choque total de ionização (SCTI) foram obtidos fazendo-se a soma das SCPI de todos os fragmentos iônicos medidos e são mostrados na Fig. 4.15 em comparação com outros autores.



**Fig. 4.15:** Seção de choque total de ionização  $e^-$ -  $C_2F_6$  na faixa de energia de 0-1000 eV. Círculos pretos: presente; triângulos azuis claros: BASNER *et al.*<sup>[60]</sup>; triângulos vermelhos: POLL e MEISCHNER<sup>[53]</sup>; triângulos rosas: NISHIMURA *et al.*<sup>[62]</sup>; triângulos laranjas: KUREPA *et al.*<sup>[63]</sup>; losangos verdes JIAO *et al.*<sup>[61]</sup>; linha tracejada azul escuro: KIM *et al.*

Na Fig. 4.15 são comparados vários conjuntos experimentais de SCTI. Entre eles NISHIMURA *et al.* e KUREPA *et al.* fizeram determinações experimentais diretas de SCPI. Os demais autores, assim como as medidas presentes, relatam a SCTI que foi obtida pela soma das SCPIs determinadas experimentalmente. Abaixo de 100 eV nota-se uma boa concordância entre as determinações experimentais. Apenas os resultados de POLL e MEISCHNER têm a curva de ionização que se inicia em valores muito menores que os demais autores.

Acima de 100 eV os valores de NISHIMURA *et al.*, que são também os valores recomendados pelo NIST, apresentam-se sistematicamente maiores. A divergência, entretanto, destes com o BASNER *et al.* e com as medidas presentes estão em torno de 10% e, portanto, dentro dos limites de incerteza experimental. Pode-se notar ainda que o formato da curva obtida nas nossas determinações e BASNER *et al.* são muito próximas, enquanto que aquela de NISHIMURA *et al.* tem a forma um pouco diferente e com máximo se deslocando um pouco para à direita.

Os resultados teóricos de KIM *et al.* na região de energia alta acima de 1000 eV estão em muito bom acordo com nossos valores e BASNER *et al.*. Para energias abaixo de 100 eV os valores calculados por KIM *et al.* são sistematicamente menores. Esta discrepância pode ser devida ao fato de que a teoria utilizada por KIM *et al.* (BEB) baseia-se na aproximação de encontro binário e Bethe e deve produzir melhores resultados na região de energias mais altas.

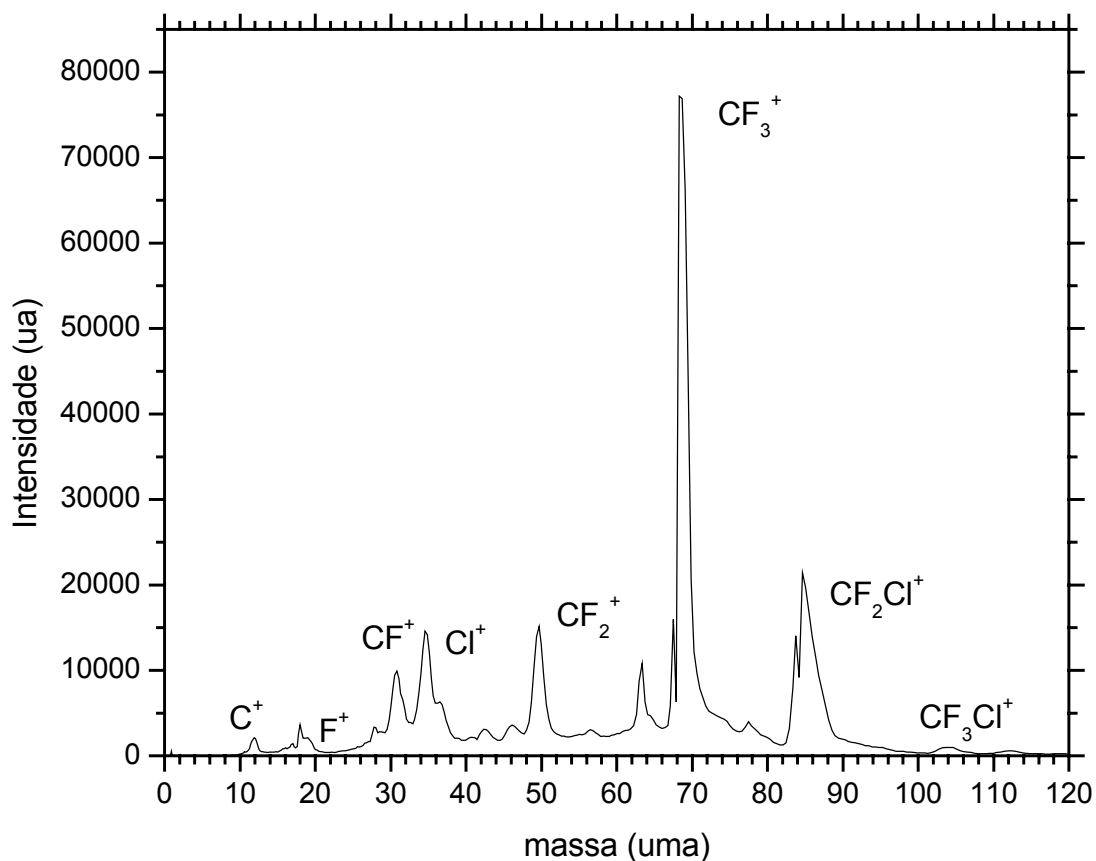
### 4.3 – CF<sub>3</sub>Cl - Clorotrifluormetano

Os clorofluormetanos em geral são conhecidos por suas qualidades como agentes refrigerantes. Além disso, encontram larga aplicação como propelentes para aerossóis, como agentes de limpeza para produtos técnicos e eletrotécnicos, tais como, artigos ópticos e de precisão em engenharia e, como fluídos de trabalho em compressores e aparelhos de ar condicionado, e na produção de plásticos espumados. São também usados no processamento de materiais por plasmas e é um componente de misturas dielétricas. Entretanto, é reconhecido que esses compostos contribuem para a destruição da camada de ozônio devido à reatividade do radical Cl•. Portanto, eles vêm sendo gradualmente substituídos pelos compostos do tipo CH<sub>n</sub>Cl<sub>x</sub>F<sub>y</sub> que, devido às suas reações com radicais hidroxilas, têm sobrevivência mais curta na atmosfera.

Do ponto de vista fundamental há grande interesse no estudo dos clorofluormetanos por serem representativos da estrutura geral CH<sub>n</sub>X<sub>m</sub> (onde X = halogênio e n + m = 4). Ou seja, são estes compostos - modelo de espécies em que um átomo central se apresenta unido a ligantes, e que são muito comuns em química. Em particular, há interesse no estudo da interação com elétrons para se averiguar a dinâmica eletrônica resultante. A ionização dos CFCs foi bem menos estudada do que os HFCs e perfluoretos e há necessidade de valores de SCTI para o teste de modelos teóricos.

Em particular, a fragmentação de CF<sub>3</sub>Cl por impacto eletrônico foi muito pouco investigada e não há determinações de SCPIs disponíveis na literatura. Há apenas o padrão de fragmentação a 60 eV fornecido pelo NIST<sup>[55]</sup>.

Na Fig. 4.16 apresentamos o espectro de massas por tempo de vôo à energia de 500 eV na interação  $e^-$ -  $\text{CF}_3\text{Cl}$  onde são criados principalmente os íons  $\text{CF}_3^+$  seguidos de  $\text{CF}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{CF}^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{C}^+$  e  $\text{F}^+$ .



**Fig. 4.16:** Espectro de massas por tempo de vôo para ionização de  $\text{CF}_3\text{Cl}$  por impacto de elétrons a 500 eV.



Energia do elétron incidente (eV)	$\sigma_{i,T}$	$\sigma_{i, \text{parc.}} (\text{CF}_2\text{Cl}^+)$	$\sigma_{i, \text{parc.}} (\text{CF}_3^+)$	$\sigma_{i, \text{parc.}} (\text{CF}_2^+)$	$\sigma_{i, \text{parc.}} (\text{CF}^+)$	$\sigma_{i, \text{parc.}} (\text{Cl}^+)$
20	0,750	0,187	0,445	--	0,054	0,062
30	2,946	0,589	2,040	--	0,123	0,193
40	4,781	0,796	3,005	0,461	0,178	0,338
50	5,930	0,913	3,475	0,619	0,266	0,654
60	6,663	1,016	3,741	0,687	0,348	0,868
70	6,998	1,112	3,843	0,719	0,383	0,938
80	7,193	1,128	3,925	0,761	0,384	0,992
90	7,332	1,138	3,966	0,798	0,400	1,027
100	7,441	1,138	3,966	0,825	0,430	1,080
110	7,497	1,112	3,946	0,850	0,454	1,133
120	7,438	1,067	3,905	0,855	0,458	1,152
130	7,372	1,030	3,864	0,863	0,439	1,174
140	7,307	1,017	3,823	0,847	0,447	1,170
150	7,242	0,993	3,762	0,847	0,439	1,200
160	7,038	0,983	3,680	0,814	0,438	1,121
170	6,940	0,967	3,639	0,825	0,426	1,080
180	6,785	0,961	3,578	0,806	0,389	1,049
190	6,676	0,953	3,516	0,796	0,386	1,023
200	6,500	0,936	3,434	0,765	0,382	0,981
250	6,025	0,868	3,117	0,715	0,349	0,973
300	5,401	0,797	2,769	0,646	0,316	0,871
350	4,901	0,739	2,473	0,610	0,283	0,794
400	4,495	0,686	2,247	0,567	0,267	0,726
450	4,181	0,624	2,122	0,535	0,238	0,660
500	3,885	0,610	1,930	0,507	0,224	0,614
550	3,631	0,567	1,796	0,483	0,215	0,569
600	3,399	0,538	1,672	0,452	0,201	0,534
650	3,161	0,501	1,563	0,419	0,183	0,492
700	3,024	0,487	1,483	0,406	0,178	0,467
750	2,822	0,455	1,384	0,388	0,166	0,427
800	2,735	0,451	1,335	0,372	0,160	0,415
850	2,622	0,438	1,275	0,351	0,156	0,399
900	2,534	0,438	1,228	0,342	0,146	0,378
950	2,476	0,411	1,220	0,334	0,145	0,364
1000	2,409	0,408	1,180	0,327	0,137	0,355

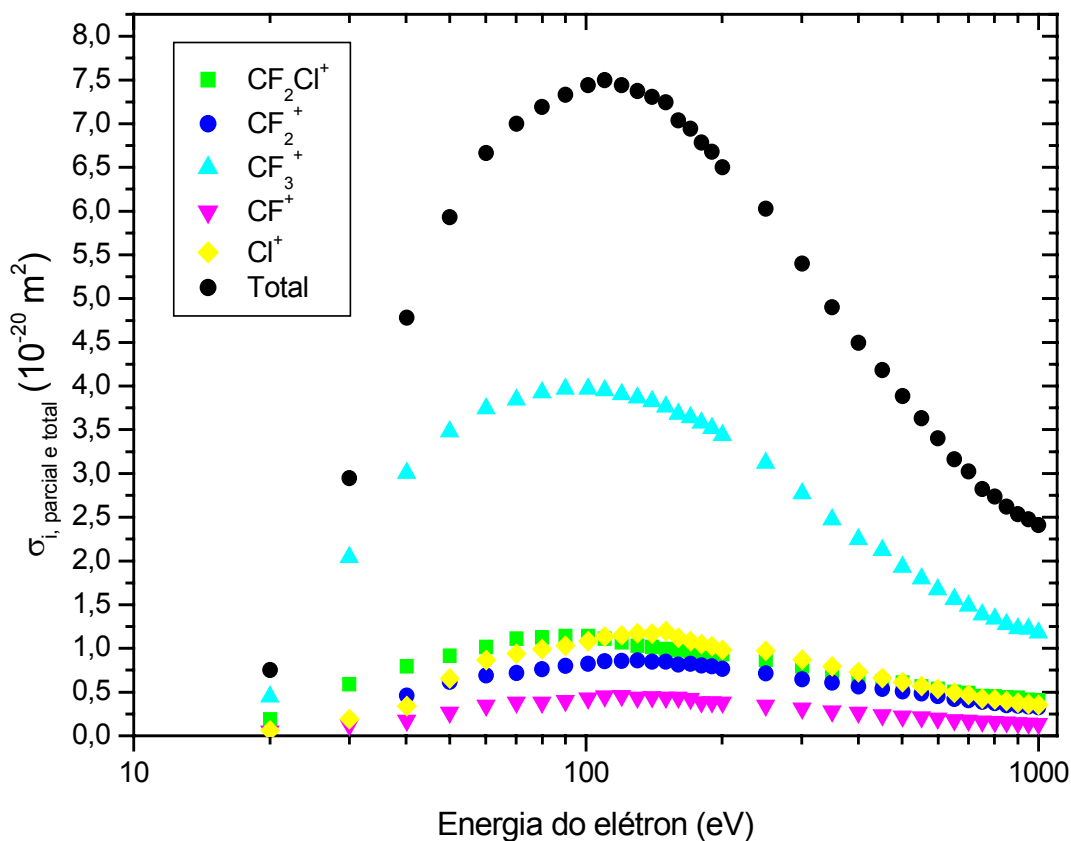
**Tab. 4.3:** Seções de choque total e parciais (em  $10^{-20} \text{ m}^2$ ) para  $\text{CF}_3\text{Cl}$  em função da energia do elétron incidente em eV.

Curvas FEI na faixa de energia de  $E_{min}$  a 1000 eV foram obtidas para os fragmentos iônicos  $CF_2Cl^+$ ,  $CF_3^+$ ,  $CF_2^+$ ,  $Cl^+$ ,  $CF^+$ . As curvas foram obtidas com o feixe gasoso formado pela mistura de  $CF_3Cl$  e nitrogênio para fins de correção da variação de volume de colisão com a varredura da energia dos elétrons. Não foram medidas as curvas para os íons  $C^+$ ,  $F^+$  e  $CF_3Cl^+$  por suas baixas intensidades.

Para o íon  $CF_3^+$  (o mais intenso) foi determinado o valor absoluto de SCPI à energia de 500 eV utilizando-se o mesmo procedimento experimental da TFR com o nitrogênio como gás padrão. O diâmetro molecular do  $CF_3Cl$  e do  $N_2$  são iguais a 4.007 Å e 3.15 Å respectivamente e, portanto as pressões de trabalho usadas foram 0,50 Torr para o  $N_2$  e 0,31 Torr para o  $CF_3Cl$ . Para os demais fragmentos as SCPIs a 500 eV foram obtidas através de suas razões relativas ao  $CF_3^+$ .

Na seqüência as curvas FEI obtidas para cada um dos íons foram normalizadas à escala absoluta em 500 eV gerando-se valores de SCPIs desde  $E_{min}$  até 1000 eV para os cinco fragmentos principais. Esses valores são apresentados na Tab. 4.3 e na Fig. 4.17. A partir desses valores sugerimos que a 60 eV o padrão de fragmentação do  $CF_3Cl$  deve ser alterado multiplicando-se a participação do íon  $CF_2^+$  em 2.5 vezes,  $Cl^+$  em 6.0 vezes e quadruplicando-se o  $CF^+$ . Nota-se que apenas os fragmentos menores e, portanto energéticos precisam ser corrigidos. Nessa linha de raciocínio os íons  $C^+$  e  $F^+$  devem também sofrer correções, porém não foram medidos. Entretanto, a participação desses íons é certamente bem pequena. Uma correção importante também é que detectamos o íon  $CF_3Cl^+$  que não é relatado pelo NIST. Além desses dados não há na literatura outros valores experimentais ou teóricos de SCPI e, portanto não é possível efetuar nenhuma comparação. Apenas nota-se que em toda a faixa de energia de impacto o íon

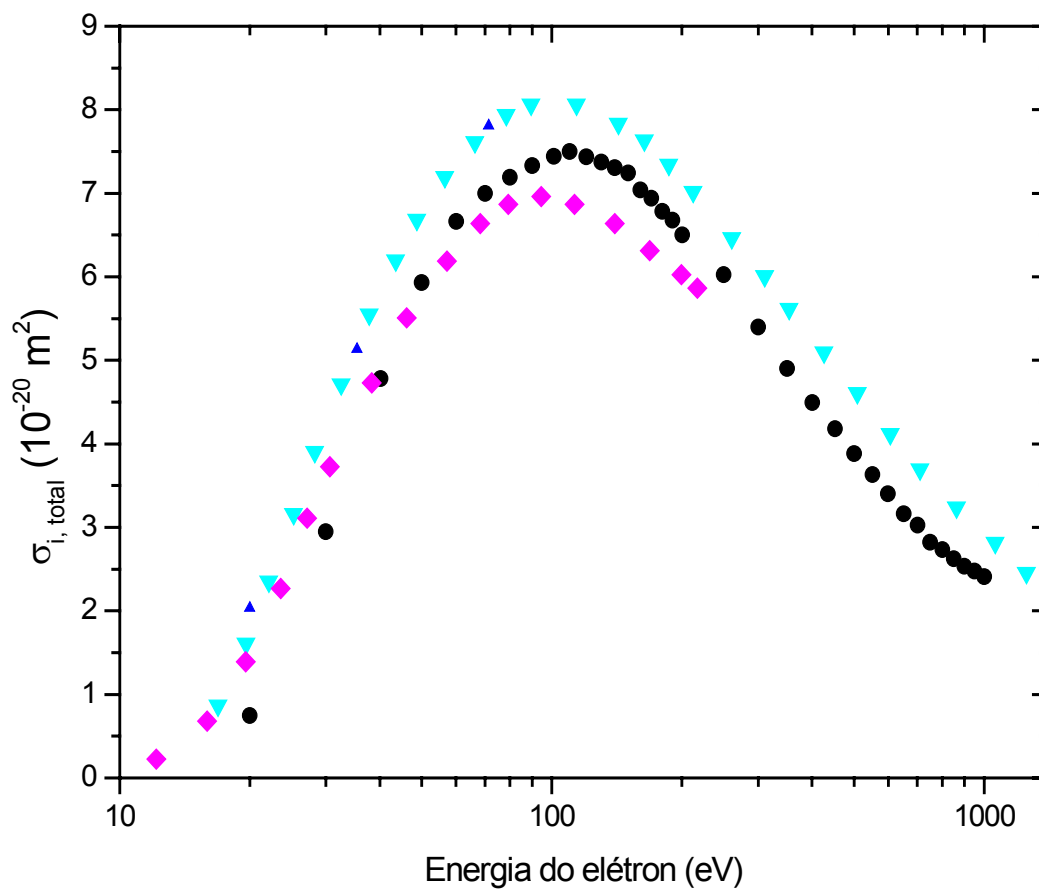
produzido com maior probabilidade é o  $\text{CF}_3^+$  que resulta da perda de um átomo de Cl durante a ionização. Já a perda do F na ionização levando ao  $\text{CF}_2\text{Cl}^+$  tem a probabilidade bem menor para toda a faixa de energia coberta. A partir da soma das SCPIs obteve-se a curva de SCTI que é também mostrada na figura.



**Fig. 4.17:** Seções de Choque Parciais e Total de Ionização da interação  $e^-$  -  $\text{CF}_3\text{Cl}$ .

Na Fig. 4.18 são mostrados os valores de SCTI em comparação com determinações experimentais de BART *et al.*<sup>[64]</sup>, e BERAN e KEVAN<sup>[56]</sup>, e cálculos teóricos de IRIKURA *et al.*<sup>[11]</sup>. Nossas determinações mostram em geral uma boa concordância com as medidas mais recentes de BART *et al.*. Próximo ao máximo da ionização a divergência entre nossos valores e Bart *et al.* estão em torno de 8%. A divergência aumenta para energias muito baixas 20-30 eV. Os resultados teóricos de IRIKURA *et al.* são sistematicamente maiores, porém se aproximam mais próximo ao máximo de ionização. Os dados de BERAN e KEVAN concordam com IRIKURA *et al.*.

Em suma, medidas de SCPI e SCTI foram obtidas para a interação  $e^-$ -CF<sub>3</sub>Cl desde  $E_{min}$  até 1000 eV. Os valores de SCPI constituem os únicos existentes até o momento, ao nosso conhecimento. Em relação a SCTI são os únicos valores experimentais existentes acima de 200 eV.



**Fig. 4.18:** Seção de Choque Total de Ionização para a interação  $e^- - \text{CF}_3\text{Cl}$ . Círculos pretos: presente; triângulos azuis escuros: BERAN e KEVAN<sup>[56]</sup>; triângulos azuis: IRIKURA *et al.*<sup>[11]</sup>; losangos rosas: BART *et al.*<sup>[64]</sup>.

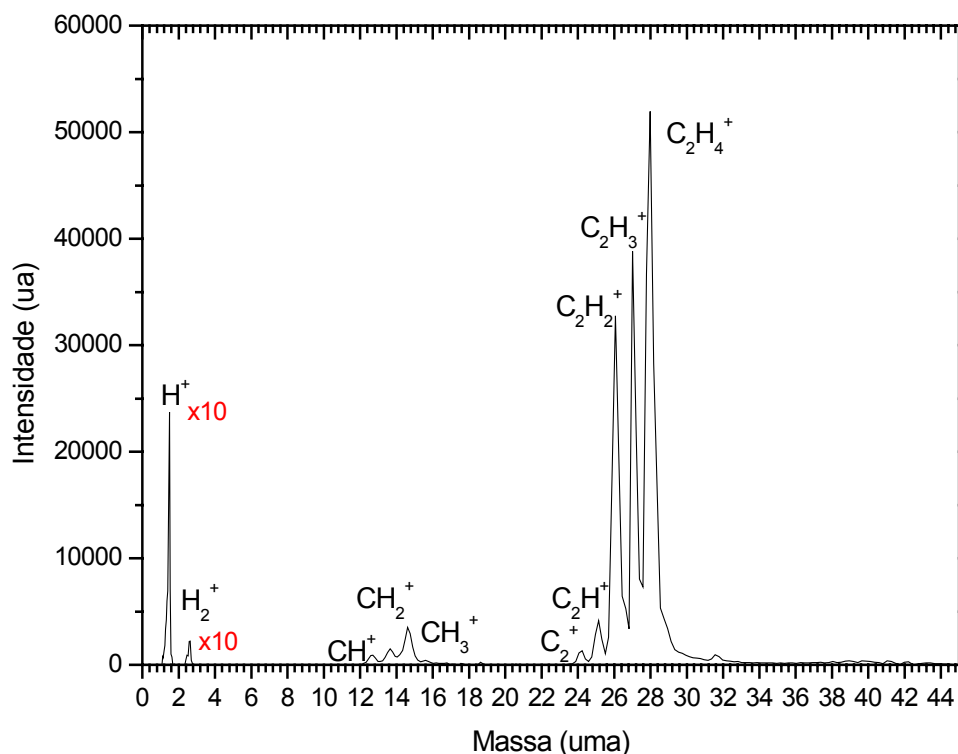
#### 4.4 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - Etileno

Os hidrocarbonetos simples, tais como o etileno, atraem atenção por serem precursores do grupamento vinila que está presente em muitas moléculas poliatômicas complexas. Além disso, é o composto olefínico mais simples que existe. Suas seções de choque da interação com elétrons são importantes para o modelamento dos plasmas em reatores para fusão (tokamak) onde os hidrocarbonetos são formados no desgaste de tijolos de grafite no desbaste químico induzido por prótons. Esses dados são também de interesse tendo-se em vista a elucidação de mecanismos astrofísicos, pois o C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> é um importante constituinte de atmosferas planetárias. Não se deixa ainda de mencionar também sua relevância para processamento industrial de materiais por plasmas.

Em uma determinação recente no intervalo de  $E_{min}$  a 600 eV TIAN e VIDAL<sup>[28]</sup> apontaram para várias mudanças no padrão de fragmentação do C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a 60 eV. Por exemplo, constataram a presença dos fragmentos CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup> e H<sub>2</sub><sup>+</sup> que não haviam sido ainda reportados. Além disso, para os fragmentos menores aqueles autores sugeriram a duplicação das intensidades para C<sub>2</sub>H<sup>+</sup> e C<sub>2</sub><sup>+</sup> e a multiplicação por 8, 6 e 10, respectivamente, para CH<sub>2</sub><sup>+</sup>, CH<sup>+</sup> e C<sup>+</sup>. As grandes alterações propostas motivaram-nos a conduzir a re-investigação da ionização de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e também estender a faixa de energia até 1000 eV.

Na Fig. 4.19 tem-se o espectro de massas por tempo de voo para o etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) à energia de impacto eletrônico de 500 eV. Como podemos observar, na interação  $e^-$  - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> são formados 3 grupos principais de fragmentos. O grupo de íons produzidos em maior intensidade é aquele que mantém a estrutura principal da molécula e vai descartando progressivamente os hidrogênios até a sua perda total: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, C<sub>2</sub><sup>+</sup> que

designaremos genericamente de íons  $C_2H_n^+$ . O grupo  $CH_n^+$  é de menor intensidade e é composto pelos seguintes fragmentos:  $CH_3^+$ ,  $CH_2^+$ ,  $CH^+$  e  $C^+$ . Além disso, temos ainda a formação de  $H^+$  e  $H_2^+$ . A formação de íons  $H_2^+$  e  $CH_3^+$  exige reações de rearranjo além da quebra de ligações químicas. Nota-se também que os íons duplamente carregados  $C_2H_4^{2+}$ ,  $C_2H_2^{2+}$  e  $C_2^{2+}$  serão coincidentes com  $CH_3^+$ ,  $CH_2^+$  e  $C^+$  e não poderão ser distinguidos. Um pequeno ombro à direita do pico mais intenso  $C_2H_4^+$  é devida à presença de  $^{13}C^{12}CH_4^+$ .



**Fig. 4.19:** Espectro de massas por tempo de voo do gás  $C_2H_4$  a 500 eV

Na energia de impacto de elétrons de 500 eV foi determinada a SCPI conjunta do grupo de íons  $C_2H_n^+$ . Utilizou-se a TFR com o nitrogênio como gás padrão. O diâmetro molecular do  $C_2H_4$  é igual a 3.56 Å e, portanto as pressões de trabalho usadas foram 0,50 Torr para o  $N_2$  e 0,39 Torr para o  $C_2H_4$ . A essa mesma energia obteve-se SCPIs para os íons  $CH_n^+$  e  $H_2^+ + H^+$  através das razões de intensidades relativas ao  $C_2H_n^+$ . Esses valores absolutos foram obtidos pela aplicação da técnica do fluxo relativo utilizando-se como gás padrão o  $N_2$ . As SCPIs dos grupos  $C_2H_n^+$  e  $CH_n^+$  são iguais a 2.21 Å<sup>2</sup> e 0.171 Å<sup>2</sup> respectivamente. Através das razões  $C_2H_4^+ : C_2H_3^+ : C_2H_2^+ : C_2H^+ : C_2^+$  e  $CH_3^+ : CH_2^+ : CH^+ : C^+$  foram determinadas as SCPI para cada íon apenas à energia de 500 eV. Os valores de SCPI e SCTI obtidos são mostrados na tabela abaixo.

	Fragmento	$C_2H_4^+$	$C_2H_3^+$	$C_2H_2^+$	$C_2H^+$	$C_2^+$	$CH_3^+$	$CH_2^+$	$CH^+$	$C^+$
SCPI (Å <sup>2</sup> )	Este trabalho	1.010	0.528	0.572	0.0738	0.0241	0.012	0.095	0.040	0.0238
SCPI (Å <sup>2</sup> )	Tian e Vidal	0.865	0.628	0.538	0.0726	0.0221	0.00544	0.100	0.0364	0.0288

**Tab. 4.4:** Seção de Choque Parcial de Ionização para interação  $e^- - C_2H_4$  a 500 eV

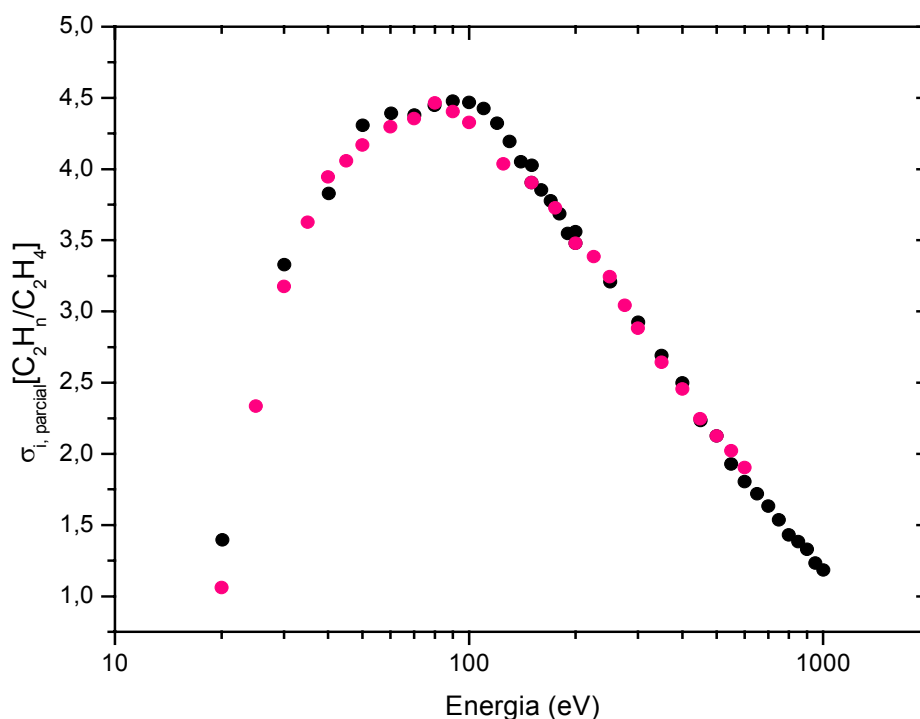
Nota-se que o grupo  $C_2H_n^+$  se constitui no produto majoritário, pois os íons do tipo  $CH_n^+$  têm seções de choque menores. É interessante notar que esse comportamento é típico no uso de elétrons como fonte excitadora, ou seja, a despeito da alta energia desses projéteis, há dificuldade de se ter quebras das ligações químicas. No grupo  $CH_n^+$  nota-se que a formação do radical  $CH_3^+$  é menos importante do que o  $CH_2^+$ . Isso porque a formação do



primeiro exige além da quebra da ligação dupla entre os carbonos, a migração de um átomo de H de um centro carbônico ao outro. Esse processo é mais difícil e sua menor probabilidade se reflete na sua baixa seção de choque.

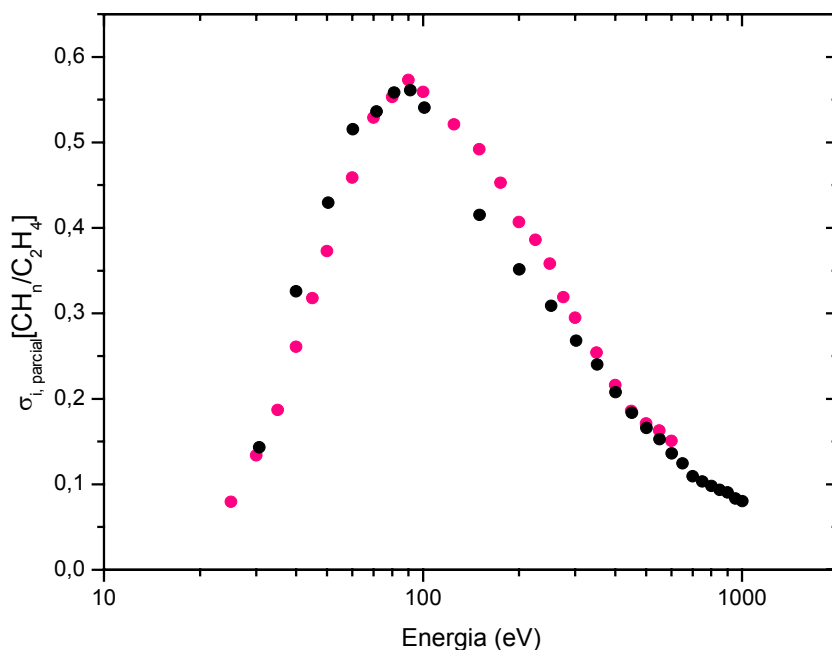
Para cada um dos ( $\text{CH}_n^+$ ) e ( $\text{C}_2\text{H}_n^+$ ) foram obtidas as curvas FEI desde  $E_{min}$  até 1000 eV. Foi feita a coleta simultânea da curva FEI para o íon  $\text{Ar}^+$  para a correção do volume de colisão com a varredura de energia.

Nas Figs. 4.20 e 4.21 pode-se ver a comparação das SCPIs dos grupos  $\text{C}_2\text{H}_n^+$  e  $\text{CH}_n^+$  na faixa de energia de  $E_{min}$  a 1000 eV com as medidas de TIAN e VIDAL<sup>[28]</sup>. Esses autores fizeram a medida de SCPI individual de cada fragmento e, portanto para efeitos de comparação realizou-se a soma desses valores.



**Fig. 4.20:** Seção de choque parcial de ionização para o grupo  $\text{C}_2\text{H}_n^+/\text{C}_2\text{H}_4$ . Círculos pretos: presente; círculos rosas: TIAN e VIDAL<sup>[28]</sup>.

A Fig. 4.20 ilustra a excelente concordância entre as medidas presentes e as determinações de TIAN e VIDAL. Nossas medidas se estendem até o valor de 1000 eV enquanto as últimas atingem o valor máximo de 600 eV.



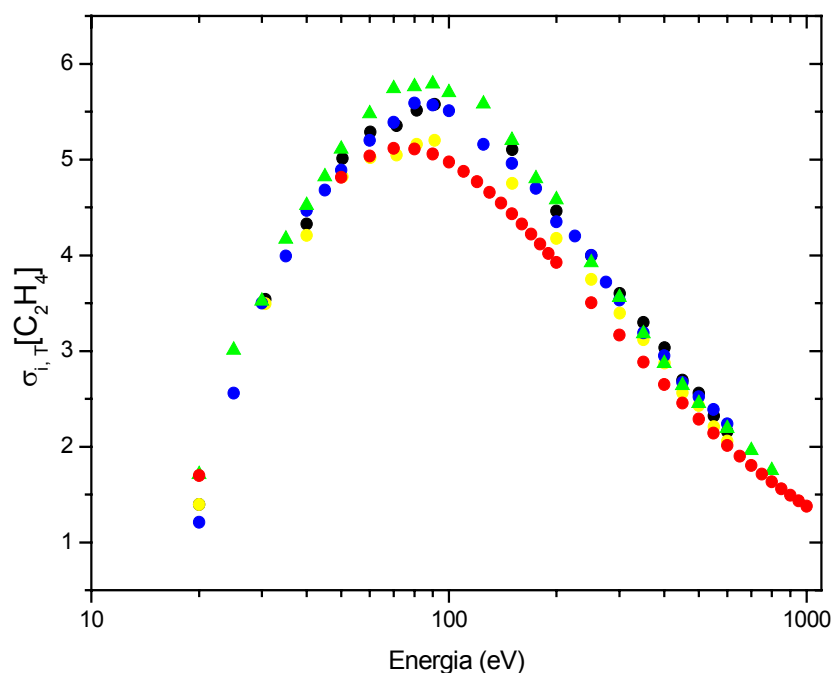
**Fig. 4.21:** Idem Fig. 4.20, mas para o grupo  $\text{CH}_n^+/\text{C}_2\text{H}_4$ .

A Fig. 4.21 mostra a mesma comparação, porém para o grupamento  $\text{CH}_n^+$ . A concordância entre ambas curvas é boa para muitas energias e apresenta algumas diferenças para certos valores. De modo geral, porém, as curvas se assemelham inclusive mostrando a mesma localização para o máximo de ionização.

Evidências experimentais levam-nos a crer que embora estejamos detectando os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{H}_2^+$  a coleta destes não é total. Esses fragmentos são muito mais leves que os demais e, portanto são criados com alta velocidade. É fácil de se entender que isso ocorre em obediência aos princípios de

conservação de momento e energia. Os valores de SCPI de  $H^+$  e  $H_2^+$  em nossas determinações para todas energias eram cerca de 1/3 do valor relatado por TIAN e VIDAL. Esses autores já haviam constatado a dificuldade na coleta desses íons mais leves para a molécula de  $C_2H_4$ , em que determinações por outros autores simplesmente ignoravam a contribuição de íons  $H^+$  e  $H_2^+$ , enquanto que TIAN e VIDAL constataram que sua participação era comparável ao grupo  $CH_n^+$ .

Para efeitos de coleta total dos íons  $H^+$  e  $H_2^+$  há necessidade da troca da fonte de onda quadrada por outra de maior amplitude que tenha capacidade de estabelecer um campo elétrico mais efetivo para a extração de íons tão energéticos quanto estes.



**Fig. 4.22:** Seção de Choque Total de Ionização para interação  $e^- - C_2H_4$ . Círculos pretos: conjunto A; círculos amarelos: conjunto B; círculos azuis: TIAN e VIDAL<sup>[28]</sup>; triângulos verdes: NISHIMURA *et al*<sup>[65]</sup>; círculos vermelhos: KIM *et al*<sup>[57]</sup>.

Na Fig. 4.22 tem-se a comparação de SCTIs na faixa  $E_{min}$  a 1000 eV. Além do valor experimental de TIAN e VIDAL que foi obtido pela soma de SCPIs tem-se dados de NISHIMURA *et al.* medidos diretamente e cálculos teóricos de Kim *et al.*. Duas curvas foram geradas a partir de nossas medidas da seguinte forma: para ambas adicionou-se as SCPIs dos grupos  $C_2H_n^+$  e  $CH_n^+$  das determinações presentes e sobre elas para o conjunto A adicionou-se a soma SCPI do grupo  $H_n^+$  ( $n = 1, 2$ ) obtidos por TIAN e VIDAL enquanto para o conjunto B adicionou-se 1/3 do valor total de  $H_n^+$ . A menor contribuição atribuída para o grupamento  $H_n^+$  condiz melhor com nossa observação experimental, porém como já mencionamos, ela pode estar subestimada.

Observa-se uma excelente concordância entre o conjunto A e as demais determinações experimentais. O conjunto B fica um pouco menor especialmente próximo ao máximo de ionização, porém o desvio está em torno de 8% ou seja, dentro das incertezas experimentais. Todas as curvas experimentais apresentam formato semelhante com o máximo em torno de 90 eV. Apenas os cálculos de KIM *et al.* tem o máximo em torno de 80 eV.

# CAPÍTULO 5

## INTRODUÇÃO

A interação com fótons, lado a lado com as colisões eletrônicas, ocupam já de longa data um papel central nos estudos fundamentais de moléculas. Haja visto que a estrutura eletrônica de moléculas é investigada desde o início do século XX com o uso de técnicas espectroscópicas. Com o advento das fontes de radiação síncrotron tornou-se possível aprofundar mais ainda esses estudos, pois entre as características especiais destas está a propriedade de variação contínua da energia do fóton em faixa espectral bastante extensa. Com isso ampliou-se a capacidade de realizar estudos de excitação e ionização de moléculas na região de ultravioleta de vácuo e raios X, que não era possível realizar pela falta de luz de frequência e intensidade apropriadas. A variação contínua de energia do fóton incidente permite ainda explorar a dinâmica de decaimento de estados excitados através da detecção de produtos em função da energia do fóton absorvido. Entre os produtos que podem ser acessados, tem-se fotoelétrons, íons e radiação emitida. Nos estudos que realizamos, os produtos detectados são íons usando-se a espectrometria de massas por tempo de voo.

O estudo da interação de fótons com moléculas presentes na atmosfera constitui subsídio para o entendimento quantitativo da química da atmosfera terrestre. Nesse sentido há interesse no estudo não só dos gases que fazem parte da composição natural da nossa atmosfera, mas também daquelas espécies que são ejetadas em aplicações industriais e outras atividades. Este é

o caso, por exemplo, dos compostos que pertencem à família dos freons. Nos estudos aqui realizados um dos compostos investigados foi o  $\text{CHF}_3$  que é um membro dessa família com importantes aplicações industriais.

## 5.1 – Radiação Síncrotron

Quando partículas carregadas, em particular elétrons ou pósitrons, são forçados a mover numa órbita circular, fótons são emitidos. Na velocidade relativística (quando as partículas estão se movendo próximas à velocidade da luz) os fótons são emitidos para fora, tangentes à órbita. Esses fótons são emitidos em ampla faixa de energias do infra-vermelho até raio X. Essa radiação é chamada de Radiação Síncrotron<sup>[66-68]</sup>.

Em particular, desde a descoberta de Roentgen há aproximadamente 100 anos atrás, os raios X têm sido uma poderosa ferramenta para a pesquisa, indústria e medicina. Todas as facetas da pesquisa com os raios X foram revolucionadas pelo uso da luz síncrotron. Foi possível observar um rápido aumento do brilho dos feixes de raios X disponível para pesquisa, desde a introdução da radiação síncrotron na década de 60.

De modo geral, as características da luz síncrotron são:

- Alto brilho: a radiação síncrotron é extremamente intensa (centenas de milhares de vezes maior que a emissão pelos tubos de raios X convencionais)
- Amplo espectro de energia: a radiação síncrotron é emitida em ampla faixa de energias.
- A radiação síncrotron é altamente polarizada.

- A radiação síncrotron é emitida em pequenos pulsos, tipicamente inferiores a nano segundos.

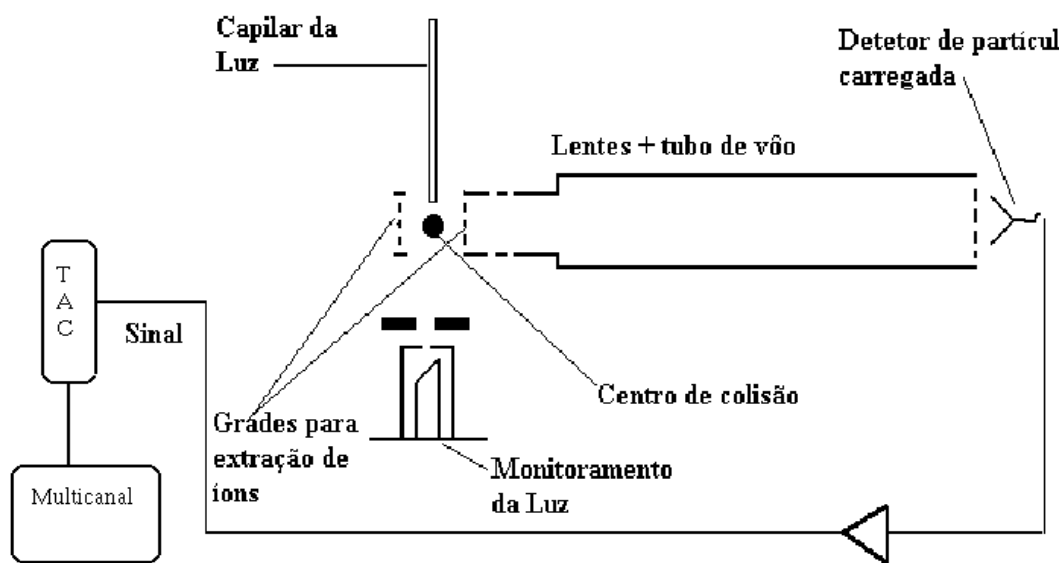
## 5.2 – Métodos e materiais

Usou-se luz monocromática, sintonizável na faixa de 240 a 750 eV do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). De fato, a faixa de energia citada (240 a 750 eV) é aquela disponibilizada por um monocromador de grade esférica de 746 linhas/mm. Mais detalhes sobre a linha SGM e outras são encontrados na página do LNLS <sup>[69]</sup>.

Outra característica interessante é que os experimentos presentes foram realizados com a radiação síncrotron pulsada. Isso foi possível porque o anel de armazenamento foi operado com pacote único de elétrons (single bunch). A fonte de luz pulsada é conveniente para aplicações em que a informação temporal é relevante no experimento. Assim, o pulso de fótons marca o tempo zero a partir do qual os eventos podem ser cronometrados. Por exemplo, no caso mediu-se tempos de vôo de íons desde o instante zero (marcado pelo pulso de fótons) em que são formados até atingirem o detector. Ou seja, obteve-se espectros de massa por tempo de vôo.

Ressalta-se que para realizar medidas de seções de choque parciais de fotoionização (SCPF) a operação com luz síncrotron pulsada é a mais correta<sup>[70]</sup>. No passado fotoelétrons eram usados como referência do tempo zero. Esse método apresenta deficiências, pois depende da eficiência de detecção dos fotoelétrons. Caso isso não seja levado em conta as SCPF ficam incorretas.

A montagem experimental utilizada é mostrada no esquema abaixo na Fig. 5.1.



**Fig. 5.1:** Esquema da aparelhagem utilizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

O espectrômetro de massas por tempo de vôo utilizado opera com dois estágios de aceleração de íons (campos elétricos  $\vec{E}_1$  e  $\vec{E}_2$ ) seguido por um tubo de vôo livre de campo ( $\vec{E} = 0$ ). Os potenciais elétricos aplicados obedecem às condições propostas por W. C. WILEY e I. H. MCLAREN<sup>[32]</sup> assegurando-se a focalização espacial e em energia dos íons.

O gás em estudo é introduzido na câmara através de uma agulha bem fina ( $\phi_{\text{int}} = 0,15 \text{ mm}$ ) situada no plano da figura enquanto o feixe de luz entra perpendicularmente ao plano cruzando o feixe gasoso na região de ionização. A região de ionização fica entre duas grades.

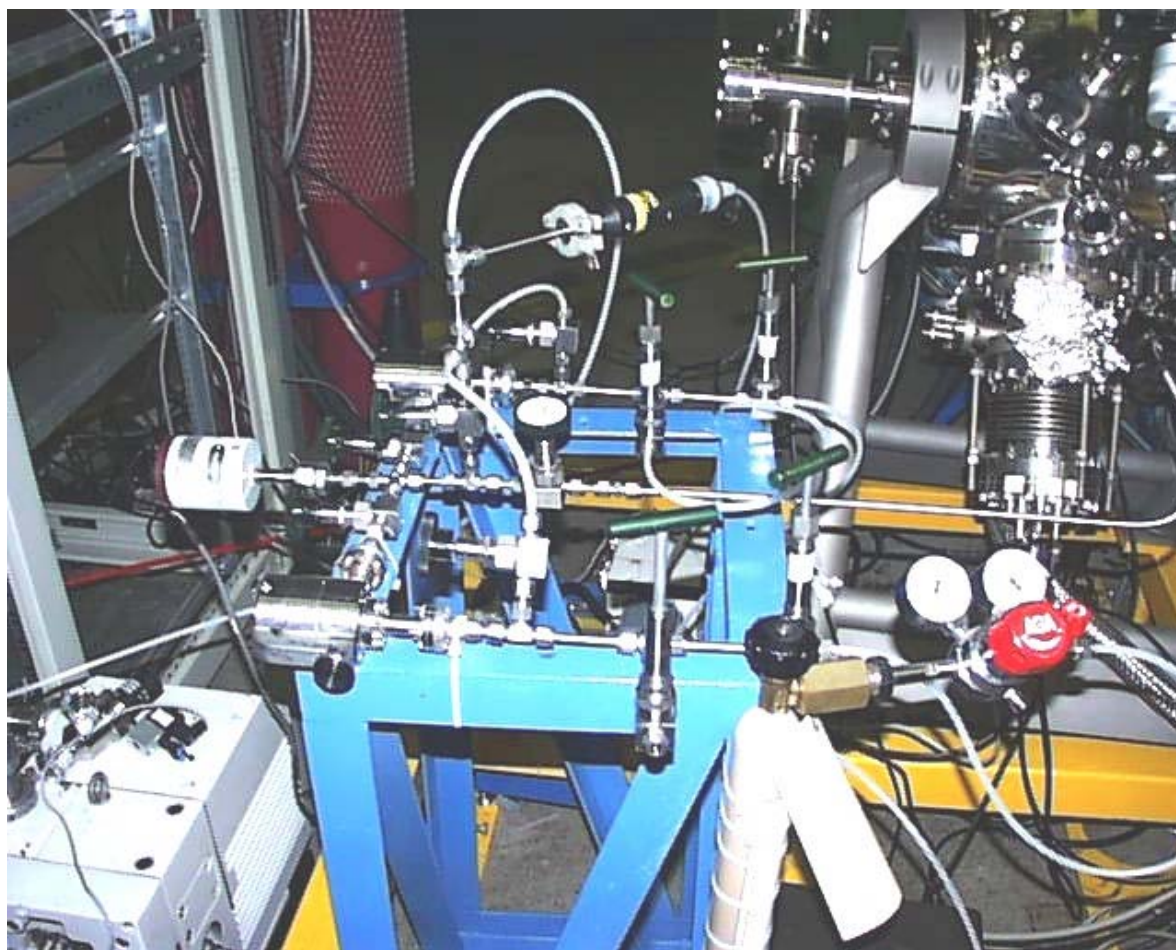
O aparato experimental situa-se dentro de uma câmara de alto vácuo ( $P \approx 10^{-7}$  Torr), separada da linha de luz por um sistema de bombeamento diferencial. Isso evita a contaminação da linha de luz pelos gases utilizados



nos experimentos e também permite pressões de trabalho mais altas sem prejuízo para o vácuo da linha de luz (Fig. 5.2) que é superior ( $10^{-9}$  Torr).

Outra característica da câmara de alto-vácuo que foi usada é que ela pode sofrer rotação em relação ao plano do anel de armazenamento do síncrotron. Todas as medidas foram efetuadas a um ângulo de  $42^\circ$  para minimizar efeitos de anisotropia na distribuição angular dos fragmentos iônicos.

Na Fig. 5.2 é mostrada a linha de gás utilizada para inserir a amostra gasosa na região de colisão.



**Fig. 5.2:** Linha de gás montada no LNLS.

Na entrada (Fig. 5.2) pode-se acoplar dois cilindros de gás através de manômetros reguladores. Além disso, para cada um deles existe uma válvula de ajuste fino tipo agulha que controla a vazão do gás para o interior da câmara de alto vácuo. As medidas absolutas de pressão de trabalho são fornecidas por um manômetro de membrana capacitiva MKS-BARATRON, dentro do intervalo de  $10^{-3}$  a 10 Torr. A linha pode ser bombeada independentemente com uma bomba mecânica e isso é feito cada vez que se quer trocar de gás, garantindo a pureza desta.

Durante as medidas tem-se uma situação de equilíbrio dinâmico, pois o gás chega à região em que está o Baratron, mas, também escoo para a câmara de alto-vácuo. Portanto, o Baratron mede um valor estável  $P_0$  de pressão de trabalho. Fechando-se a válvula agulha e assim imediatamente a pressão irá diminuir com decaimento exponencial ( $P = P_0 e^{-\alpha t}$ ). Pode-se mostrar que o fluxo é igual a  $P_0 \alpha$ .

### **5.3 - Aquisição de Dados do Espectro de Massas por Tempo de Vôo**

O espectrômetro de massas por tempo de vôo que foi utilizado nos experimentos com luz síncrotron se assemelha ao que utilizamos para os estudos de ionização por impacto de elétrons. Também esse aparelho já está descrito na literatura e, portanto apenas algumas características serão fornecidas aqui.

Uma das principais diferenças em relação ao espectrômetro descrito no capítulo anterior é o detector de partículas carregadas que é do tipo especial de placas multicanais (MCP) que assegura uma melhoria na resolução temporal.

O sinal dos íons é coletado pela eletrônica externa via um capacitor de desacoplamento situado bem próximo ao anodo, para diminuir os efeitos de reflexão do sinal (que tem um pico de subida muito rápido de algumas centenas de pico segundos). O sinal é em seguida amplificado por um pré-amplificador rápido localizado no exterior da câmara do experimento. Em certos casos, o sinal amplificado direto foi coletado em função da energia do fóton sem fazer a identificação do íon que estava sendo armazenado. Esse tipo de medida fornece o rendimento iônico total em função da energia.

Por outro lado, para se detectar íons de massa selecionada, a parte eletrônica externa de contagem de pulsos foi a mesma utilizada na ionização por impacto de elétrons, ou seja, usou-se unidades conversoras de tempo em amplitude (TAC) e analisador multicanal.

Cabe aqui uma apresentação mais detalhada sobre a maneira com que o espectro de tempo de vôo foi adquirido. Como já foi mencionado o tempo zero seria o momento de passagem do pulso de fótons, que ocorre com uma periodicidade de 311 ns, ou seja, a frequência de 3,21 MHz. Esse período corresponde ao tempo que o pacote de elétrons leva para completar a volta no anel de armazenamento.

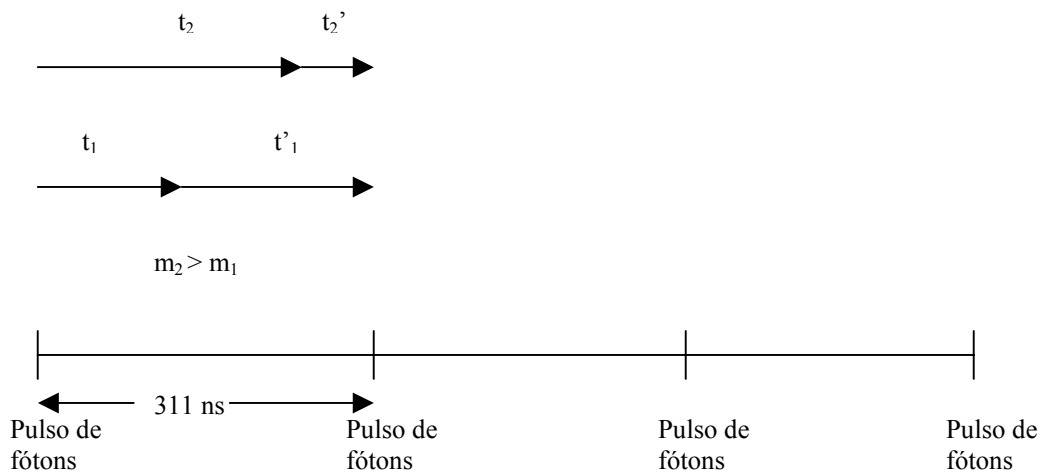
Seria natural medir-se o tempo de chegada de íons no detector MCP em relação ao momento de sua formação pelo pulso de fótons. Entretanto, operamos de forma inversa, ou seja, o sinal do íon é usado como referencial do tempo zero e dispara o início (start) de cronometragem do tempo pelo TAC enquanto que o pulso eletrônico sincronizado com o pulso de fótons determina o final (stop). Esse modo de operação é mais vantajoso, pois, caso fosse realizado da forma normal isto é, pulso de fótons indicando o início da medida de tempo, a maioria dos ciclos de medida de tempo iniciados ficariam sem interrupção, pois a frequência do sinal de íons é bem menor, mas usariam um

tempo morto associado em se restabelecer (reset) a eletrônica de medidas de intervalos de tempo. Esse modo de operação inversa é muito mais eficiente, pois, economiza o tempo morto e foi fator decisivo na realização dos experimentos dentro do prazo concedido pelo LNLS.

Nota-se que ao se operar desta forma os íons mais pesados, cujo tempo para chegar ao detector é maior, pois o tempo é proporcional à raiz quadrada

da massa do íon  $\left( t = \frac{L}{v_{ion}} = \frac{L}{\sqrt{2E/m_{ion}}} \right)$ , onde  $L$  = comprimento do tubo

de vôo), aparecerão com os tempos menores e vice-versa. No esquema abaixo (Fig.5.3) se  $m_2 > m_1$ ,  $t_2 > t_1$ , porém  $t_2' < t_1'$ .



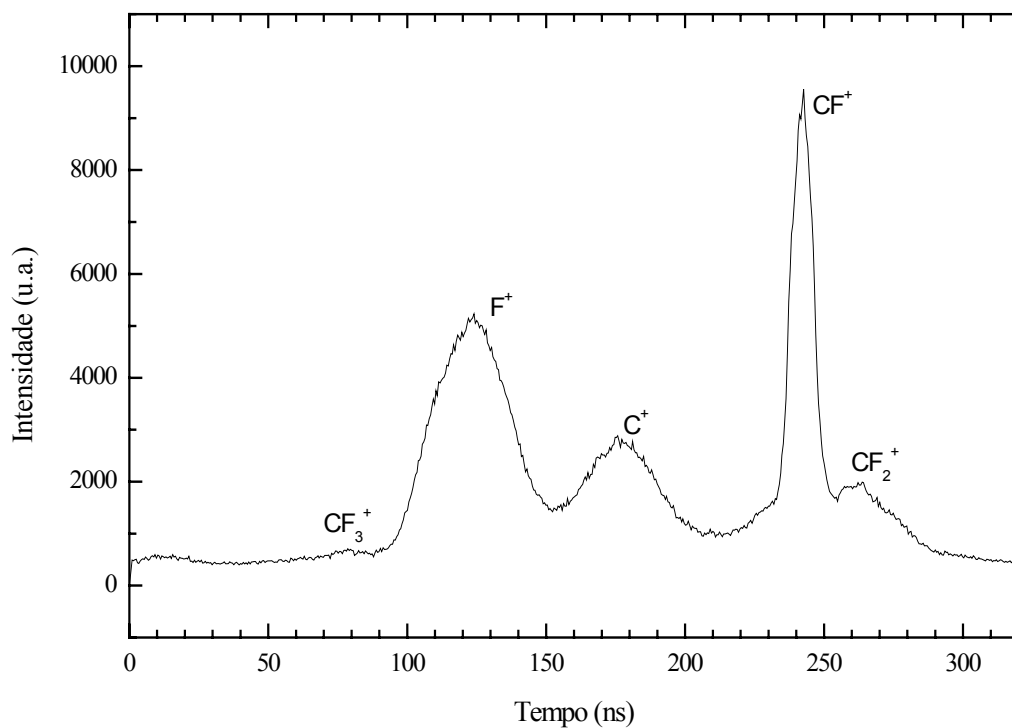
**Fig. 5.3:** Pulso eletrônico sincronizado com o pulso de fótons.

Além disso, o período dos pulsos de fótons é bem estreito (311 ns), enquanto que o tempo de vôo dos íons é da ordem de  $\mu$ s. Desta forma, os tempos  $t_1'$ ,  $t_2'$  etc. que serão medidos serão apenas frações de 311 ns. Em

suma, todos os íons serão medidos na janela de 311 ns e as suas ordens de aparecimento não serão tão óbvias em relação às respectivas massas. Isto é, podemos ter um íon mais pesado primeiro seguido de um mais leve e outro pesado e assim por diante, como será visto na seção de resultados.

### 5.3 - Resultados Obtidos

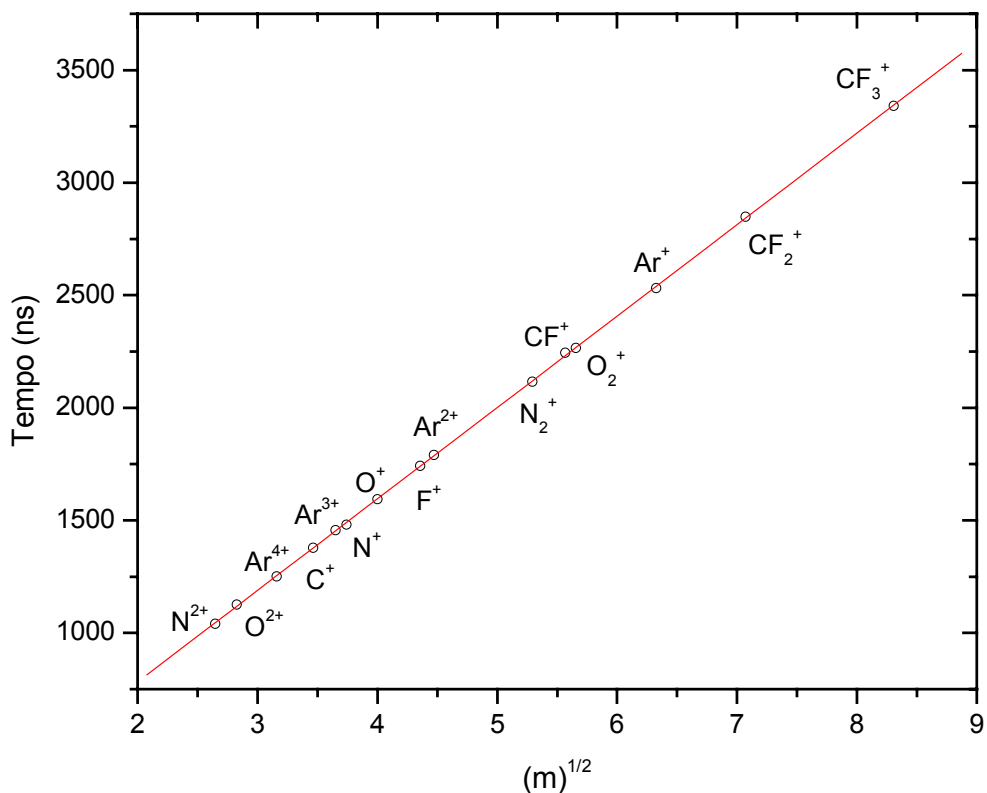
O espectro de massas por tempo de voo registrado após a interação de fótons de 687 eV com gás CHF<sub>3</sub> pode ser visto na Fig. 5.4.



**Fig. 5.4:** Espectro de massas por tempo  $t'$  na interação fóton - CHF<sub>3</sub> a 687 eV ( $t'$  é uma grandeza relacionada com tempo de voo, veja explicação no texto) .

Na Fig. 5.4 fez-se a leitura de tempos ( $t'$ ) correspondentes aos máximos dos 5 picos observados no espectro e obteve-se os seguintes valores: (79,6); (123,5); (176,3); (243,7) e (262,2) ns. A partir desses valores encontrou-se os prováveis tempos de vôo ( $t$ ) relativos a esses picos considerando-se que:  $t = n \times 311 + (311 - t')$ , onde  $n$  é um número inteiro e portanto a primeira parcela representa múltiplos da periodicidade com que os pulsos de fótons são produzidos. Obteve-se valores de  $n$  iguais a 10, 5, 4, 7 e 9 respectivamente e portanto os tempos de vôo calculados serão (3341,4); (1742,5); (1378,7); (2245,3) e (2847,8) ns respectivamente (por exemplo,  $t = 3341,4 = 10 \times 311 + (311 - 79,6)$ ). Portanto, o primeiro pico corresponde ao menor tempo de vôo sendo ele atribuído ao  $\text{CF}_3^+$ , o quinto pico é o  $\text{CF}_2^+$ , o quarto é o  $\text{CF}^+$ , o segundo é o  $\text{F}^+$  e finalmente o terceiro é o  $\text{C}^+$ .

Verifica-se que o gráfico dos tempos de vôo acima obtidos e a raiz quadrada das massas atribuídas obedecem a uma relação linear (Fig. 5.5) indicando que a atribuição acima está correta.



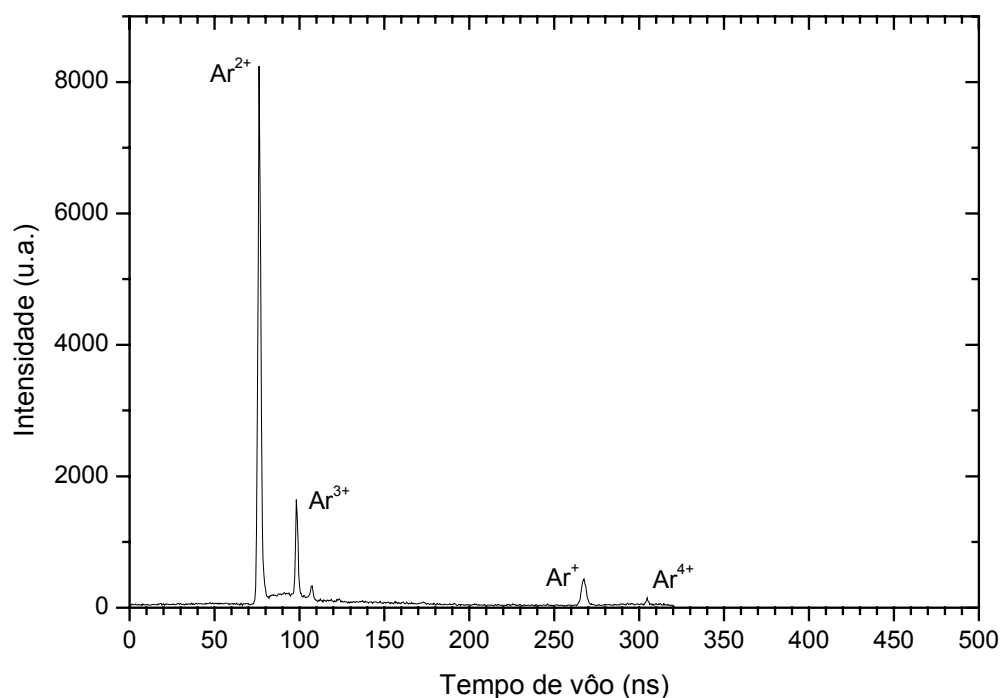
**Fig. 5.5:** Dependência linear entre os tempos de voo de íons com a raiz quadrada de respectivas massas.

Espectros de tempo de voo foram também obtidos para os gases  $N_2$ ,  $O_2$  e Ar e foram tratados da forma explicada e assim pode-se atribuir os picos observados às respectivas massas. Os tempos de voo medidos também estão representados na Fig. 5.7 e a relação linear mostra que a atribuição dos picos está correta.

É interessante notar que no impacto com elétrons a espécie protonada  $CHF_2^+$  é a mais intensa (Fig. 4.1), porém na fotoionização o fragmento  $CHF_2^+$  não foi identificado.

Outro ponto que gostaríamos de chamar a atenção se refere à largura dos picos observados na Fig 5.4. Para estabelecermos uma comparação

mostramos o espectro de tempo de vôo obtido para o gás argônio (Fig. 5.6). Observa-se que os íons de Ar têm os picos bem mais estreitos em média de 8 ns na base enquanto, por exemplo, o pico atribuído ao  $F^+$  é bastante largo e tem largura próxima a 60 ns na base. Esse alargamento observado é devido ao fato de que o  $F^+$  e também os demais íons são formados na fotoionização dissociativa com alto conteúdo de energia cinética.



**Fig. 5.6:** Espectro de massas por tempo  $t'$  na interação fóton – Ar a 250 eV.

Uma vez feita a identificação dos íons no espectro de massas, foram coletadas as respectivas intensidades em função da energia do fóton. Essas intensidades corrigidas pela corrente do fotodiodo fornecem as funções eficiência de fotoionização que estão relacionadas às seções de choque parciais de fotoionização (SCPF). Para se obter as SCPF foi sugerida e testada neste trabalho a aplicação da técnica de fluxo relativo (TFR) cujo resultado de



aplicação na geração de valores absolutos de SCPF  $\text{Ar}^{2+}/\text{Ar}$  que é apresentado neste capítulo.

### 5.3.1 – Rendimentos Iônicos Totais

Os rendimentos iônicos medidos para Ar são mostrados na Fig. 5.7 em comparação com as determinações de ITCHKAWITZ *et al.*<sup>[71]</sup> e CHAN *et al.*<sup>[72]</sup>. Os primeiros autores fizeram a medida com radiação síncrotron enquanto os últimos usaram espectroscopia eletrônica por perda de energia na condição dipolo aliada à detecção coincidente de íon e elétron ( $e, e + \text{íon}$ ).

Antes de efetuar a comparação, as medidas de CHAN *et al.* foram deslocadas por  $-0.5$  eV e as três curvas foram normalizadas entre si em 251 eV. É possível se notar uma concordância bastante razoável entre as três medidas. Apenas na região de energias altas nossos valores têm tendência a serem menores. Na região de energias mais baixas é possível notar várias estruturas estreitas e que são mais definidas nas medidas presentes indicando a melhor resolução energética destas. Essas estruturas são reais e correspondem às ressonâncias associadas à série Rydberg que converge para a ionização do orbital  $2p$ . Em torno de 266 eV há também uma estrutura larga que foi atribuída a autoionizações e excitações duplas<sup>[69]</sup>.

Na Fig. 5.8 tem-se o rendimento iônico medido para  $\text{N}_2$  em comparação com determinações de HENKE *et al.*<sup>[73]</sup> e STOLTE *et al.*<sup>[74]</sup>. Novamente, nota-se a boa concordância geral entre as determinações. Na região da ressonância o pico que observamos é mais largo e, portanto mais baixo que o valor da literatura.

Em suma, os valores do rendimento iônico total conhecidos da literatura foram bem reproduzidas nas determinações presentes.

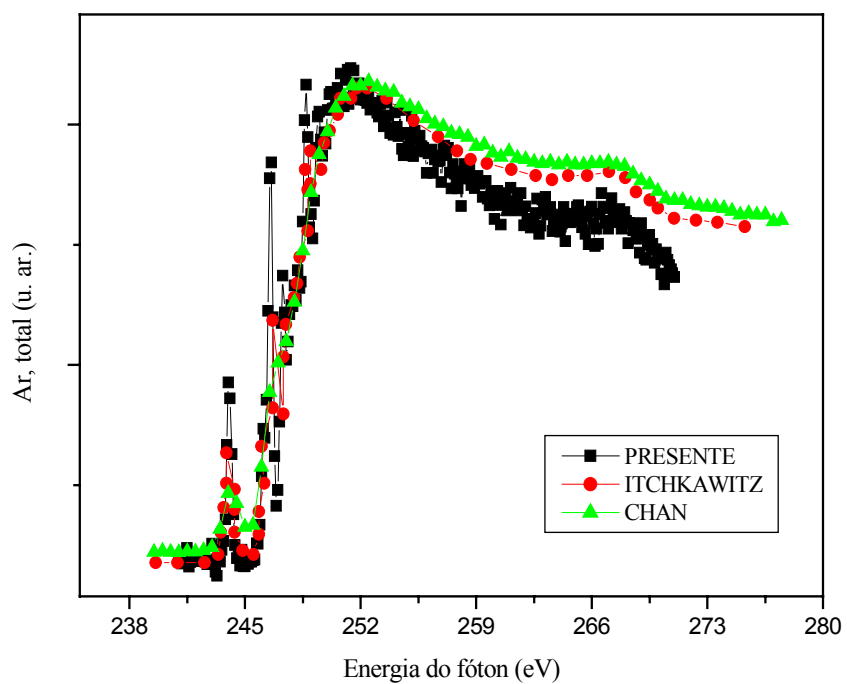
As Figs. 5.9 e 5.10 mostram o rendimento iônico total obtido para o fluorofórmio respectivamente na borda  $1s$  do C e do F. Nas duas bordas há determinações de seção de choque de fotoabsorção por BROWN *et al.*<sup>[75]</sup> e apenas na borda do C há determinação de rendimento eletrônico total por UEDA *et al.*<sup>[76]</sup>. Nota-se que nas determinações referidas da literatura não se mediram íons, mas sim fótons absorvidos e fotoelétrons, mesmo assim vale a comparação, pois, as medidas de fotoabsorção, rendimento eletrônico e rendimento iônico são inter-relacionadas e complementares.

A Fig. 5.9 mostra que nas medidas de UEDA *et al.* e BROWN *et al.* há 3 picos bem definidos próximos à borda  $1s$  do carbono enquanto que em nossas observações o pico intermediário não é visível. Aliás, as medidas de UEDA *et al.* que são de melhor resolução mostram estruturas mais finas no 2° e 3° picos que não foram resolvidas por BROWN *et al.*. O motivo pela qual não observamos o 2° pico não é ainda claro. Entretanto, pode-se notar que as intensidades relativas dos grupos de processos mostram também diferenças de intensidades nas observações de BROWN *et al.* e de UEDA *et al.*. Por outro lado, em relação à borda  $1s$  do flúor, na Fig. 5.10 verifica-se uma concordância razoável entre nossas medidas e as de BROWN *et al.* ou seja, é visto apenas um pico largo.

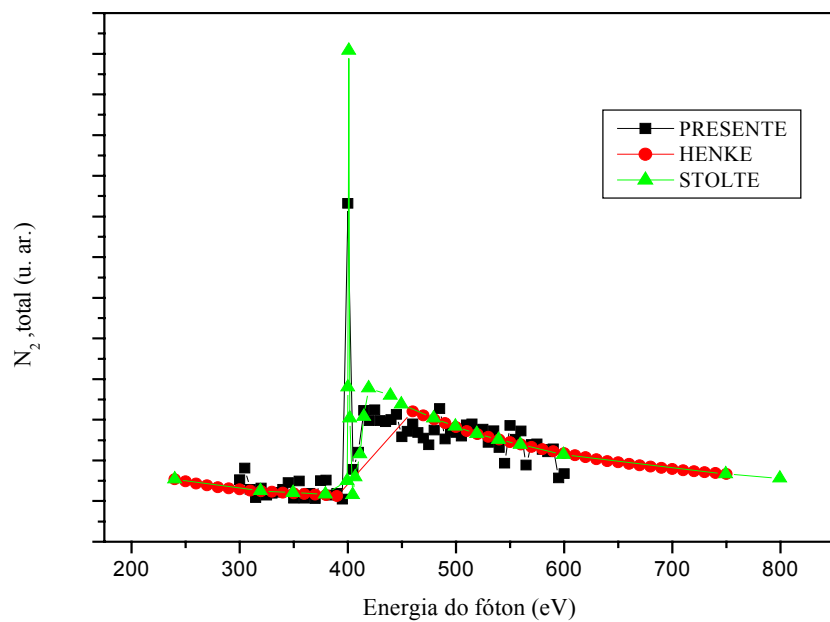
Na Fig. 5.11 vê-se que as medidas de rendimento iônico do  $\text{CHF}_3$  na borda  $1s$  do C foram estendidas para energias maiores. Lá é possível verificar uma estrutura larga assinalada na figura pelos asteriscos que pode ser devida à ressonância de forma e/ou processos multieletrônicos. Comentários semelhantes se aplicam para a Fig. 5.12 onde é focalizada a borda  $1s$  de F obtida pela radiação de segunda ordem. Outros autores não poderiam ter observado tais estruturas, pois a varredura da energia é mais restrita em energia. A caracterização de estruturas nas proximidades da borda  $1s$

(NEXFS-near –edge X-ray absorption fine structure) é de muito interesse pois elas são diretamente afetadas pelo ambiente molecular.

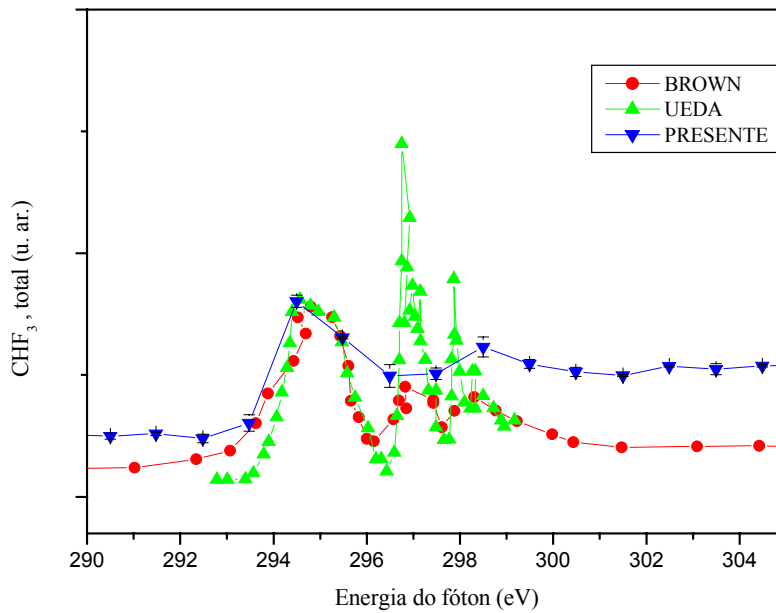
Espera-se que as observações acima incentivem a realização de cálculos teóricos que poderiam ser muito esclarecedores, mas que ao nosso conhecimento são inexistentes.



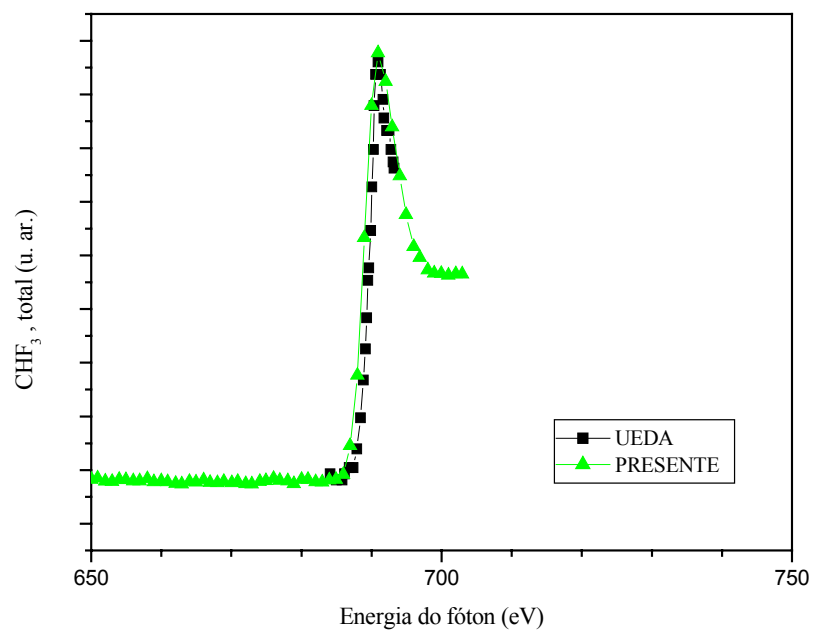
**Fig. 5.7:** Rendimento iônico de Ar.



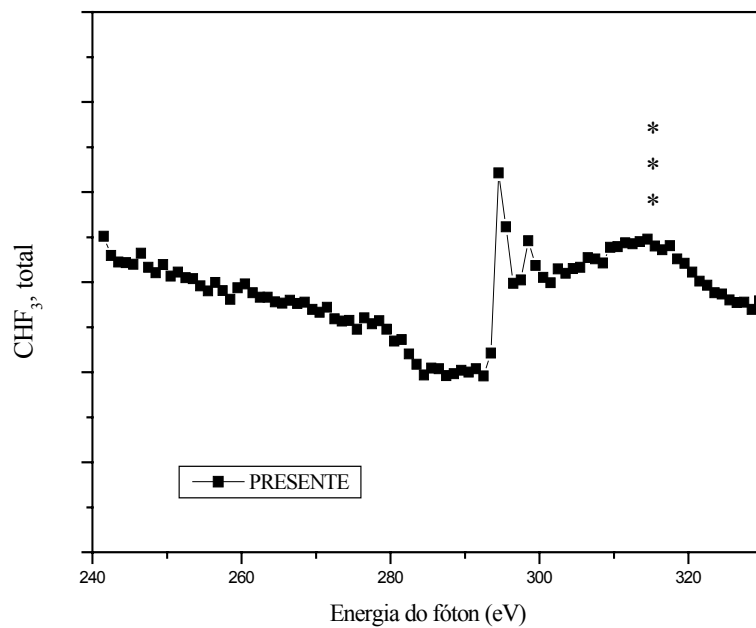
**Fig. 5.8:** Rendimento iônico de  $N_2$ .



**Fig. 5.9:** Rendimento iônico do  $CHF_3$  nas vizinhanças da borda  $1s$  do carbono.



**Fig. 5.10:** Rendimento iônico do CHF<sub>3</sub> nas vizinhanças da borda *Is* do flúor.



**Fig. 5.11:** Idem Fig. 5.9, porém com energia estendida.

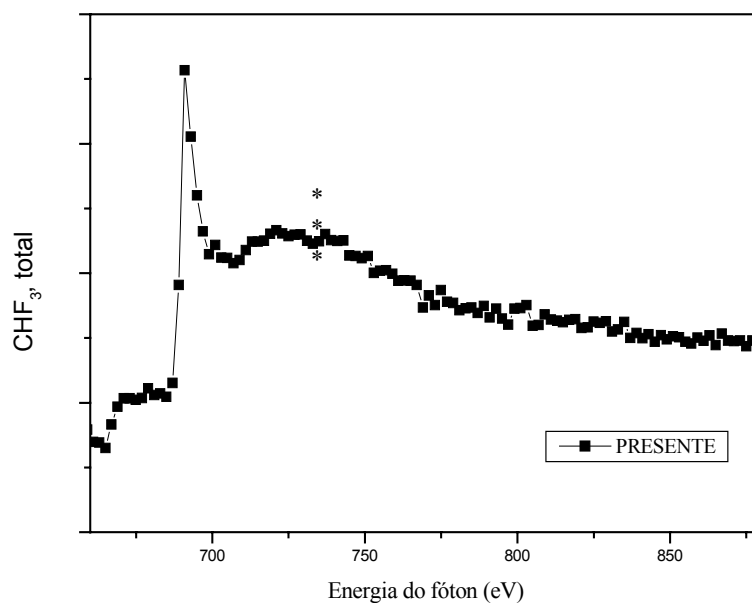


Fig. 5.12: Idem Fig. 5.10, porém com energia estendida.

### 5.3.2 – Determinação da Seção de Choque Parcial de Fotoionização (SCPF) Absoluta para $Ar^{2+}$

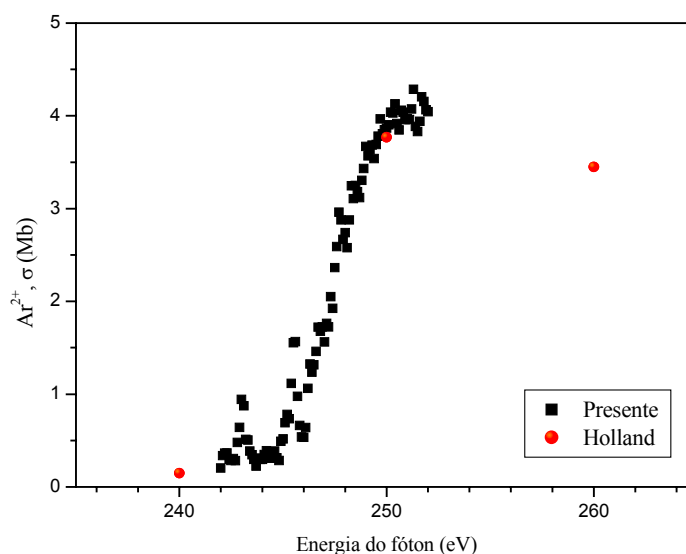
Um dos objetivos deste trabalho foi o de testar a viabilidade de se empregar a técnica de fluxo relativo para obter valores absolutos de SCPFs. Aplicamos a TFR na determinação de SCPFs do  $Ar^{2+}$  usando-se valores conhecidos da SCPF do  $N_2^+$  à energia de fóton de 250 eV<sup>[74]</sup>.

$$\sigma(Ar^{2+}, 250eV) = \sigma(N_2^+, 250eV) \frac{I_{Ar^+} q_{N_2^+} i_{fóton}(N_2^+)}{I_{N_2^+} q_{Ar^+} i_{fóton}(Ar^+)} \sqrt{\frac{M_{N_2}}{M_{Ar}}} = 3,95Mb$$

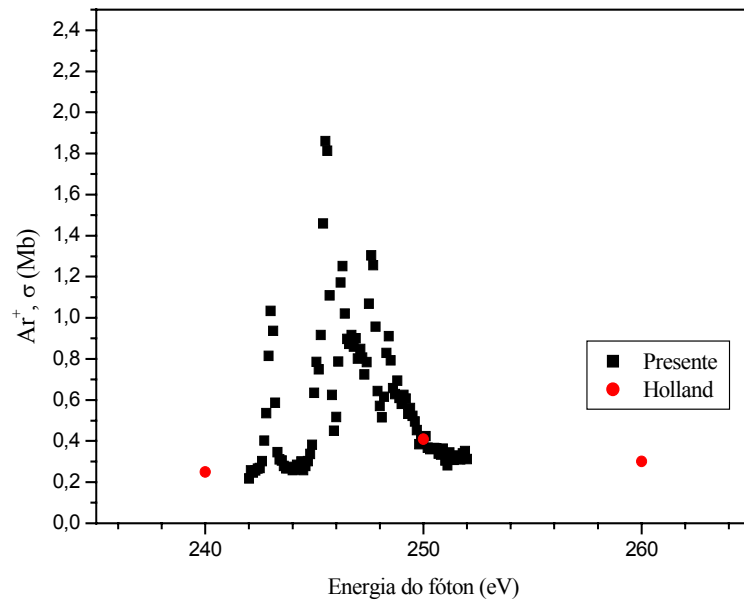
onde,  $I$  é a intensidade,  $q$  é o fluxo,  $i$  é a corrente do fotodiodo e  $M$  é a massa molecular.

O valor encontrado está em excelente concordância com a literatura indicando a adequação do método. A partir das curvas de eficiência de ionização relativas que foram normalizadas com o valor absoluto acima na energia de 250 eV, obteve-se valores de SCPF na faixa de 242 a 252 eV. Eles são mostrados na Fig. 5.13 em comparação com valores de HOLLAND *et al.* Nas Figs. 5.14 e 5.15 são mostrados valores de SCPF relativos para o  $\text{Ar}^+$  e o  $\text{Ar}^{3+}$  em comparação com HOLLAND *et al.*<sup>[77]</sup>.

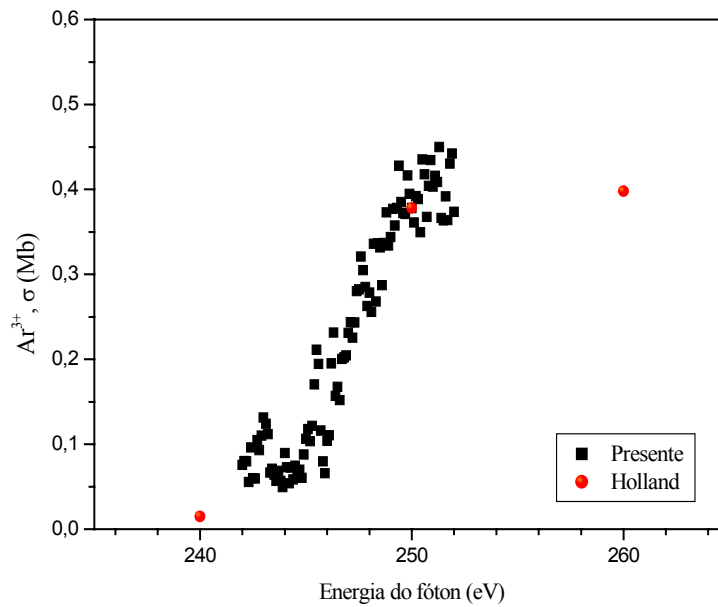
Apesar das limitações na comparação das figuras, pois são poucos os valores disponíveis de HOLLAND *et al.* é possível se observar que a concordância parece ser boa mostrando a potencialidade de nosso método para as determinações de SCPFs.



**Fig. 5.13:** Seções de choque parcial de fotoionização  $\text{Ar}^{2+}/\text{Ar}$ .



**Fig. 5.14:** Seção de choque parcial de fotoionização  $\text{Ar}^+/\text{Ar}$ . Valores presentes relativos.



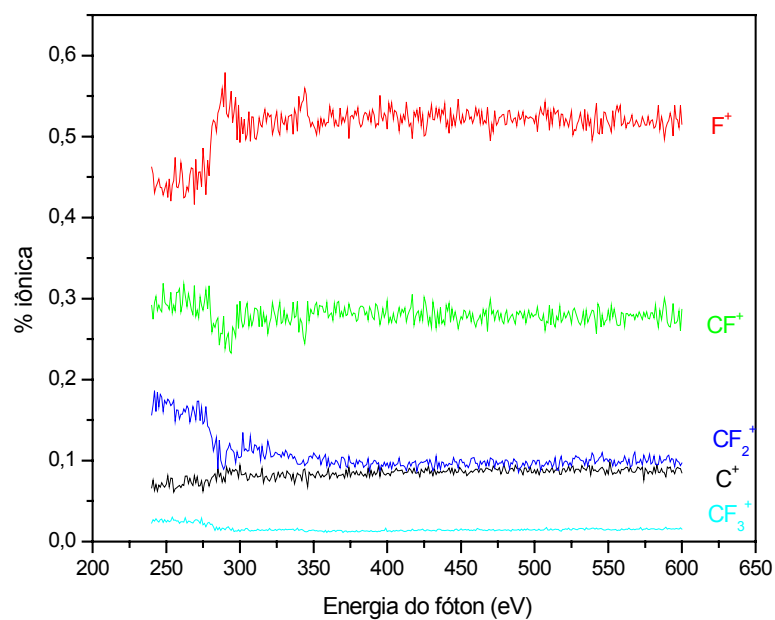
**Fig. 5.15:** Seção de choque parcial de fotoionização  $\text{Ar}^{3+}/\text{Ar}$ . Valores presentes relativos.



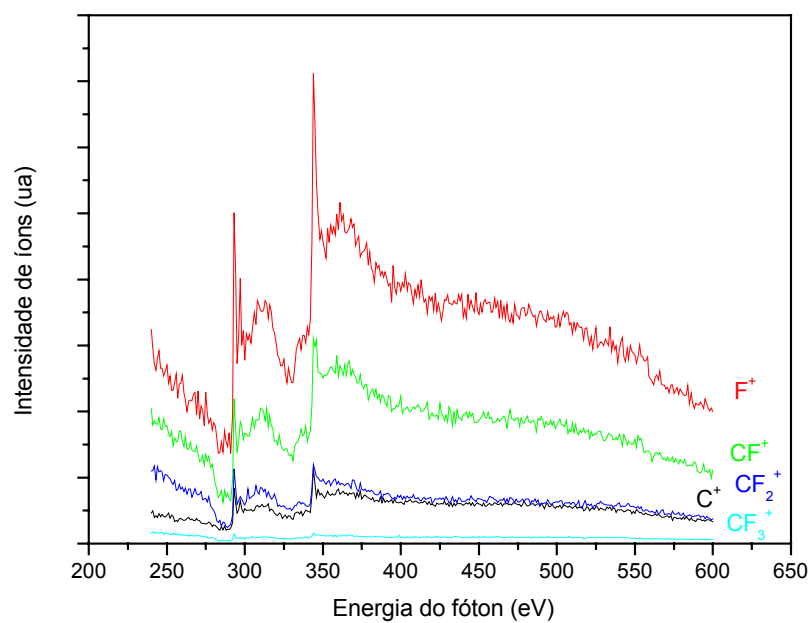
### 5.3.3 – Fotoionização do Fluorofórmio

A Fig. 5.16 mostra a porcentagem iônica dos fragmentos do  $\text{CHF}_3$  em função da energia. É possível notar que o íon  $\text{F}^+$  tem a maior participação enquanto o oposto ocorre para  $\text{CF}_3^+$ . Ou seja, nessas energias que são altas a ponto de promover a ionização de camada K do carbono conseqüentemente tem um grande efeito de fragmentação da molécula. Na região próxima a borda  $1s$  do carbono é possível se ver que os íons  $\text{C}^+$  e  $\text{F}^+$  sofrem um acréscimo percentual em detrimento de  $\text{CF}^+$ ,  $\text{CF}_2^+$  e  $\text{CF}_3^+$ . O efeito é localizado em energia (ressonante) e todos os íons aparentemente são afetados pelos mesmos processos uma vez que as variações percentuais observadas estão em fase. Deve-se chamar atenção que embora para alguns íons a participação percentual tenha uma redução para todos os íons na realidade ocorre um aumento de intensidades na região próxima a borda  $1s$  do carbono. Isso fica claro observando-se a Fig. 5.17.

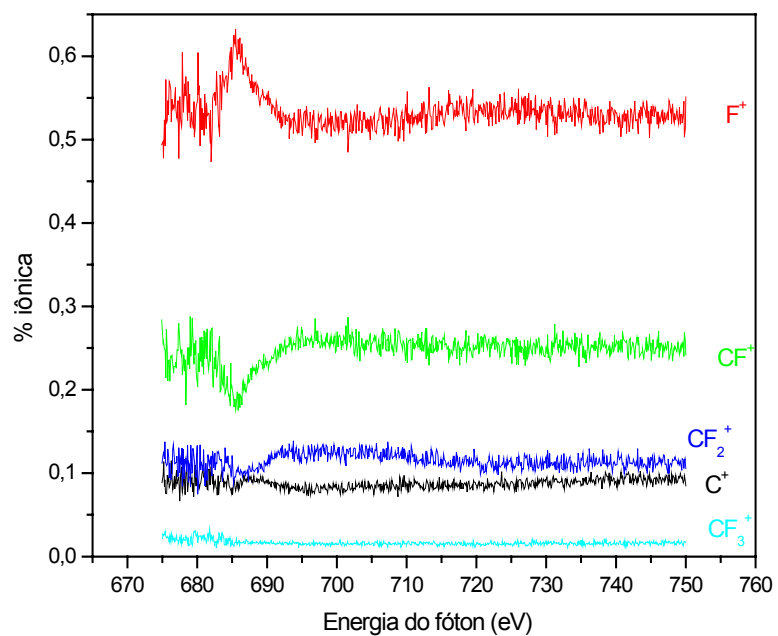
As Figs. 5.18 e 5.19 são análogas às anteriores apenas que foram coletadas próximas à borda  $1s$  do F. Uma diferença notável aqui é que as variações percentuais de  $\text{F}^+$  e  $\text{CF}^+$  estão em fase entre si enquanto que as oscilações de  $\text{CF}_2^+$  sincronizam-se com as de  $\text{C}^+$ . A interpretação é que aqui há pelo menos dois canais diferentes, uma que fragmenta  $\text{CF}^+$  beneficiando a formação de  $\text{F}^+$  e outra cuja quebra de  $\text{CF}_2^+$  produz mais  $\text{C}^+$ .



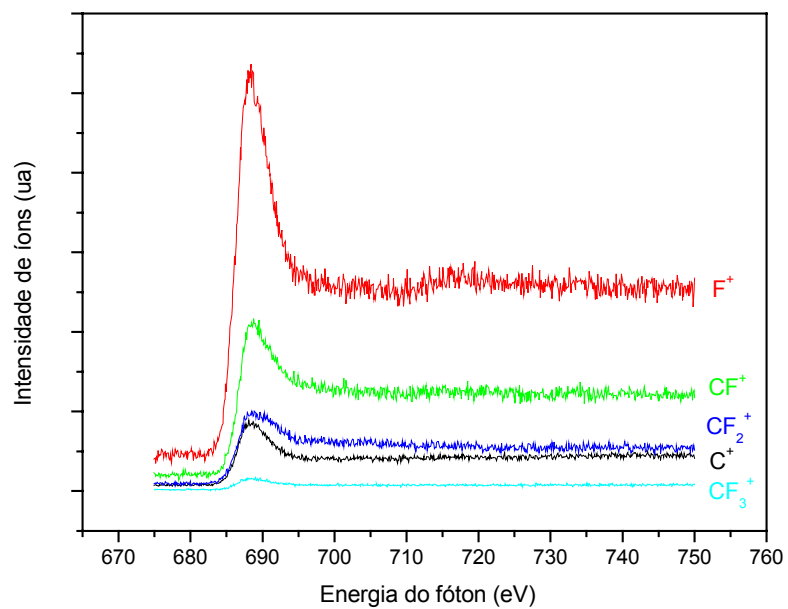
**Fig. 5.16:** Contribuição percentual de fragmentos iônicos na fotoionização do  $\text{CHF}_3$  mostrando a região vizinha da borda  $1s$  do carbono.



**Fig. 5.17:** Intensidade de íons na fotoionização do  $\text{CHF}_3$ . (Nota: atribuímos que o segundo grupo de picos que é inclusive o mais intenso é devido à contaminação de radiação de 2º ordem que não foi eliminada pelo monocromador).



**Fig. 5.18:** Idem Fig. 5.16, porém nas vizinhanças da borda *1s* do flúor.



**Fig. 5.19:** Idem Fig. 5.17, porém nas vizinhanças da borda *1s* do flúor.

## Capítulo 6

### Conclusões e Perspectivas Futuras

Como foi citado no capítulo 1, o trabalho descrito na tese consiste em uma extensão e aprofundamento de estudos que se iniciaram no período do mestrado, em que se construiu a aparelhagem para a realização de medidas de seções de choque de ionização  $e^-$ -molécula. Essas grandezas são muito importantes para o modelamento de reatores por plasma usados na indústria de semicondutores e, no entanto, nota-se na literatura que há uma grande carência desses dados. Em termos nacionais ao nosso conhecimento não há grupo que realiza este tipo de medidas.

Durante os estudos do doutorado o equipamento desenvolvido foi aplicado para investigar a ionização molecular. Entre os compostos abordados estão algumas espécies de destacada relevância para a área de microeletrônica. Por exemplo, o  $\text{CHF}_3$  é conhecido como reagente da próxima geração dos reatores por plasmas em que substituiria o  $\text{CF}_4$ , atualmente o reagente mais usado na indústria de semicondutores. A vantagem nessa troca é que o tempo de permanência do  $\text{CHF}_3$  na atmosfera é de 260 anos contra 50.000 anos para o  $\text{CF}_4$ , sendo que ambos potencializam o efeito estufa. Outro composto estudado foi o  $\text{C}_2\text{F}_6$  (hexafluoretano) que é, depois do  $\text{CF}_4$ , o reagente de maior uso.

Para a molécula de CHF<sub>3</sub> (fluorofórmio) as medidas presentes de SCPI foram realizadas na faixa de energia  $E_{min}$  a 1000 eV\*. Na literatura não há outro conjunto no mesmo intervalo energético. Entretanto, há conjuntos de SCPI até a energia de elétrons máxima de 125 eV e um conjunto mais recente de até 60 eV apenas. Em relação aos valores de SCTI, os conjuntos de valores experimentais existentes são também restritos às energias baixas. O único conjunto de SCTI com cobertura energética até 1000 eV é de um cálculo teórico pela aproximação BEB. A análise dos valores presentes de SCPI e SCTI e a comparação com valores existentes revelaram que: *i)* os conjuntos de SCPI com cobertura até 125 eV apresentam discrepâncias irreconciliáveis com as medidas mais recentes. Através da análise das evidências concluímos que os conjuntos de valores “até 125 eV” estão afetados por erros sistemáticos. Com base nessas observações propõe-se que o conjunto de SCTI recomendado pelo NIST necessita ser revisto uma vez que ele foi baseado nos valores “até 125 eV” em que erros foram diagnosticados; *ii)* a excelente concordância entre os valores experimentais de SCTI presentes e valores recentes reportados na literatura com os valores calculados com a aproximação BEB mostram o sucesso desse modelo teórico para descrição da ionização total deste composto fluorado. As conclusões deste estudo assim como os valores de SCPI e SCTI medidos para a interação  $e^-$ - CHF<sub>3</sub> foram divulgados em publicação no *International Journal of Mass Spectrometry*.

\* Na dissertação de mestrado há valores preliminares de SCPI e SCTI  $e^-$  - CHF<sub>3</sub> na faixa de energia de impacto de 200 a 1000 eV.

Para o perfluoretano ( $C_2F_6$ ) os valores presentes de SCPI mostraram boa concordância com o único conjunto experimental existente, com varredura até 900 eV. Esse é um ponto extremamente positivo, pois os métodos de normalização à escala absoluta, empregados em ambas medidas são diferentes. A boa concordância é um indicativo da qualidade dos valores de SCPI.

Outras moléculas estudadas foram o  $CF_3Cl$  e o  $C_2H_4$ . A molécula de  $CF_3Cl$  (clorotrifluormetano) tem o atrativo de ser clorado. São bastante escassos os valores de SCPI existentes para hidrocarbonetos clorados e, portanto estes são importantes para testes de modelos teóricos. Em particular, o presente conjunto de valores de SCTI pôde atestar o sucesso da aproximação teórica BEB em descrever a ionização de  $CF_3Cl$  sob impacto eletrônico.

Em suma, as medidas realizadas demonstraram que a aparelhagem e principalmente a metodologia experimental empregada é adequada e produz seções de choque de qualidade na maior parte das energias de impacto estudadas. Por outro lado, foi possível concluir que a aparelhagem deve ser aperfeiçoada para a obtenção de feixes de elétrons mais intensos na região de energias muito baixas ( $E \leq 25$  eV). Tipicamente, próximo ao limiar de ionização, as seções de choque de ionização são extremamente baixas e, portanto, mais difíceis de serem medidas. Também a energias baixas é mais difícil manter a estabilidade de operação da aparelhagem. Por outro lado, essa região de medidas é bastante importante, pois nos plasmas de baixas temperaturas a distribuição energética de elétrons é mais concentrada nas baixas energias. Os conjuntos de valores de SCPI existentes na literatura revelam que há de fato dificuldades para efetuar medidas na região de energias próximas ao limiar de ionização. Isso é visto pelas divergências entre

conjuntos obtidos por diferentes grupos que chegam a diferir entre si em até 40 – 70%.

Um outro ponto a se considerar é que as medidas presentes foram efetuadas com feixe não monocromatizado de elétrons e, portanto os potenciais de aparecimento de íons tem a resolução limitada pela largura natural da fonte de emissão termoiônica, que pode chegar a ser superior a 1500 meV. Portanto, como perspectivas futuras indica-se a obtenção de feixes de elétrons intensos e monocromáticos na região  $E \leq 25$  eV, com vistas a se medir com maior precisão as energias de aparecimento de íons. Nota-se que os valores medidos são os potenciais verticais de ionização.

Dado o sucesso obtido com a técnica de fluxo relativo nas medidas de SCPI, testamos a sua aplicação para medidas de seções de choque de fotoionização (SCF). Iniciamos estudos com o uso da radiação síncrotron no modo pulsado (single bunch). A metodologia utilizada para a geração dos valores absolutos foi a TFR. Testamos a viabilidade dessa técnica através de medidas de SCF de gases para os quais essas grandezas já são conhecidas na literatura, tais como o  $N_2$  e Ar. Obtivemos valor excelente de SCF para  $Ar^{2+}$ , mostrando o potencial de uso da TFR.

Utilizando radiação síncrotron realizamos também estudos de natureza qualitativa da fotoionização do  $CHF_3$  na região de raios X “moles”. Neste caso, a contaminação da linha de luz por harmônicas de ordens superiores excluiu a possibilidade de se medir as SCF. Para o  $CHF_3$  foram medidos os rendimentos iônicos totais tanto nas vizinhanças das bordas  $1s$  do carbono e do flúor. Nos dois casos, às energias acima da borda da ionização, observou-se estruturas largas que não haviam ainda sido relatadas na literatura. Na falta de informações teóricas e experimentais para a molécula de  $CHF_3$  tomamos por base estudos realizados para uma molécula semelhante, o  $CF_4$ . Para esta

última é relatada na literatura uma observação experimental semelhante àquela que detectamos para o  $\text{CHF}_3$  situada no contínuo da ionização  $I_s$  do carbono. Evidências de um estudo teórico excluíram a ressonância de forma como causa dessa estrutura e que foi interpretada como resultado de processos multieletrônicos. Por analogia estamos também atribuindo a estrutura do  $\text{CHF}_3$  a processos multieletrônicos, porém essa hipótese terá que ser confirmada através de estudos teóricos e experimentais.

Conclui-se finalmente que os estudos efetuados foram bem sucedidos, pois metas foram atingidas, criando-se perspectivas de realização de estudos quantitativos de ionização de moléculas por impacto eletrônico através de medidas de suas seções de choque absolutas. Uma consequência importante será a investigação de outras espécies de interesse aplicado, preferencialmente àquelas relevantes para o processamento de semicondutores (Freons), compostos de silício, de germânio, etc.



## Referências Bibliográficas

1. INTERGOVERNAMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. "The 1994 Report of the Scientific Assessment Working Group of IPCC".
2. NATIONAL RESEARCH COUNCIL BOARD ON PHYSICS AND ASTRONOMY. *Database Needs for Modeling and Simulation of Plasma Processing*. Washington, National Academy Press, 1996.
3. D.M. MANOS AND D.L. FLAMM (Eds). *Plasma Etching, an Introduction*, New York, Academic Press, 1989.
4. GARSCADEN, A. "Collision processes relevant to low-temperature plasmas". *Z. Phys. D: At. Mol. And Clusters*, **24**: 97, 1992.
5. TANAKA H. & BOESTEN L. "Absolute cross section measurements for electron collisions with polyatomic molecules of plasma chemistry". *The Physics of Electronic and Atomic Collisions – IXI ICPEAC – AIP Conference Proceeding* **360**, 279-293, Whistler, Canada, 1995.
6. IGA I, SANCHES IP, SRIVASTAVA SK, MANGAN M., *INT J MASS SPECTROM* 208 (1-3): 159-167 JUL 18 2001.
7. TORRES I, MARTINEZ R, CASTANO F., *J PHYS B-AT MOL OPT* **35** (11): 2423-2436 JUN 14 2002.
8. DENIFL S, PTASINSKA S, CINGEL M, MATEJCIK S, SCHEIER P, MARK TD., *CHEM PHYS LETT* **377** (1-2): 74-80 AUG 8 2003.
9. HE C, BECKER CH., *PHYS REV A* 55 (2): 1300-1306 FEB 1997.
10. BASNER R, SCHMIDT M, BECKER K., *J CHEM PHYS* **118** (5): 2153-2158 FEB 1 2003.
11. IRIKURA K.K., ASGAR ALI M., KIM Y-KI, *Int. J. Mass Spectr.* **222** 189 (2003).

12. CHATURVE.RP, WHEELER RM, LIEBERT RB, MILJANIC D, ZABEL T, PHILLIPS GC., *B AM PHYS SOC* **19** (4): 570-570 1974.
13. NATH, B.; BISWAS, R. & SINHA C., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Sci.*, **29** (23): 5909, 1996.
14. STRAUB, H.C.; RENAULT, P.; LINDSAY, B.G.; SMITH, K.A. & STEBBINGS R.F., *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.*, **54** (3): 2146, 1996.
15. STRAUB, H.C.; LINDSAY, B.G.; SMITH, K.A. & STEBBINGS, R.F., *J. Chem. Phys.*, **105** (10): 4015, 1996.
16. MATT, S.; DUNSER, B.; LEZIUS, M.; DEUTSCH, H.; BECKER, A.K.; STAMATOVIC, B.A.; SCHEIER, C.P. & MÄRK T.D., *J. Chem. Phys.*, **105** (5): 1880, 1996.
17. MATT, S.; ECHT, O.; RAUTH, T.; DUENSER, B.; LEZIUS, M.; STAMATOVIC, A.; SCHEIER, P. & MÄRK T.D., *Z. Phys. D: At. Mol. And Clusters*, **40** (1-4): 389, 1997.
18. SCHEIER P, MARK TD., *INT J MASS SPECTROM* **133** (1): L5-L9 APR 21 1994.
19. O'CONNOR, C.S.S.; JONES, N.C. & O'NEALE, P.S.D., *J. Mass Spectr. And Ion Proc.*, **154** (3): 203, 1996.
20. NAN, J.; LI, S.; SAKAI, Y.; KAWADA, M.; MOROO, X. & MASE K., *J. Harbin Inst. Tech.*, **28** (5): 20, 1996.
21. KAU, R.; PETROV, I.D.; SUKHORUKOV, V.L. & HOTOP, H., *J. Phys. B: At., Mol. And Opt. Phys.*, **31** (5): 1011, 1998.
22. KAU, R.; PETROV, I.D.; SUKHORUKOV, V.L. & HOTOP, H., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29** (23): 5673, 1996.
23. KARA, V.; PALUDAN, K.; MOXOM, J.; ASHLEY, P. & LARICCHIA, G., *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **30** (17): 3933, 1997.

24. O'CONNOR, C.S.S.; JONES, N.C. & PRICE S.D. *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.*, **163** (1-2): 131, 1997.
25. STRAUB, H.C.; LINDSAY, B.G.; SMITH, K.A. & STEBBINGS R.F., *J. Chem. Phys.*, **108** (1): 109, 1998.
26. XIUFENG, P.; FUQING, H.; XIANGUAN, L. & ZHENGMING, L. ZHU AN, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, **58** (3): 2034, 1998.
27. BOIVIN, R.F. & SRIVASTAVA, S.K., *J. Phys. B: At., Mol., Opt. Phys.* **31** (10): 2381, 1998.
28. TIAN, C. & VIDAL, C.R., *J. Chem. Phys.* **109** (5): 1704, 1998.
29. PAL, S.; PRAKASH, S. & KUMAR, S., *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.*, **164** (1-2): 13, 1997.
30. FUCAROLO, A.F. & SRIVASTAVA, S.K., *J. Brazilian Chem. Soc.*, **4** (1): 7, 1993.
31. SANCHES IP, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, 1999.
32. WILEY, W.C. & MCLAREN I.H., *Rev. Sci. Instrum.*, **26**: 1150, 1955.
33. SRIVASTAVA, S.K.; IGA, I. & RAO, M.V.V.S., *Meas. Sci. Technology*, **6**: 2659, 1975.
34. SRIVASTAVA, S.K. "Electron-molecule interactions and their applications. Elastic scattering of electrons by molecules" (1). *Academic Press*, 1984.
35. SRIVASTAVA, S.K.; CHUTJIAN, A. & TRAJMAR S., *J. Chem. Phys.*, **63** (6): 2659, 1975.
36. MÄRK T.D. "Partial ionization cross section". In: *Electron Impact Ionization*. Märk, T.D. & Dunn G.H. (Eds.), Wien-New York, Springer-Verlag, 1983, cap. 9.

37. HEER, F.J. & INOKUTI, M. "Total ionization cross sections". In: *Electron Impact Ionization*. T.D. Märk & G.H. Dunn (eds.), Wien-New York, Springer-Verlag, 1983, cap.7.
38. NICKEL, J.C.; ZETNER, P.W.; SHEN G. & TRAJMAR S., *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **22** (9): 730, 1989.
39. SIMION 3D, Version 6.0, Idaho National Engineering Laboratory, Chemical Materials Processes Department, Lockheed Idaho Technologies Company, Idaho Falls, ID83415, 1995.
40. JONES, R.H.; OLANDER, D.R. E KRUGER, V.R., *J. Appl. Phys.*, **40** (11): 4641, 1969.
41. OLANDER, D.R. E KRUGER, V.R., *J. Appl. Phys.*, **41** (11): 2769, 1970.
42. KIM, YK, RUDD ME, *Phys. Rev. A*, **50** 3954, 1994.
43. HWANG W, KIM YK, RUDD ME, *J. Chem. Phys.*, **104** 2956, 1996.
44. KIM YK, HWANG W, WEINBERGER MA, ALI A, RUDD ME, *J. Chem. Phys.* **106** 1026, 1999.
45. DEUTSCH H, MÄRK TD, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **79**, R1, 1987.
46. DEUTSCH H, BECKER K, MÄRK TD, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **167/168** 503, 1997.
47. DEUTSCH H, BECKER K, BASNER R, SCHMIDT M, MÄRK TD, *J. Phys. Chem. A* **102** 8819, 1996.
48. HARLAND PW, VALLANCE C, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **171** 173, 1997.
49. HOBROK, D. L. & KISER, R. W., *J. Phys. Chem.*, **68**: 575, 1964.
50. BRINKMANN, R.T. & TRAJMAR, S.J., *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **14**: 245, 1981.

51. BUCKMAM, S.J.; GULLEY, R.J.; MOGHBELALHOSSEIN, M. & BENNET, S.J., *Meas. Sci. Technol.*, **4**: 1143, 1993.
52. CHAPMAN, J.R. *Instrumentation in Practical Organic Mass Spectrometry*, New York, Wiley, 1993, cap.1.
53. POLL, H.U. & MEISCHNER, J., *Contrib. Plasma Phys.*, **27**(5): 359, 1987.
54. GOTO, M.; NAKAMURA, K.; TOYODA, H. & SUGAI, H., *Jpn. Appl. Phys.*, **33**: 3602, 1994.
55. JIAO, C.Q.; NAGPAL, R. & HAALAND, P.D., *Chem. Phys. Letters*, **269**: 117, 1997.
56. BERAN, J.A. & KEVAN, L., *J. Phys. Chem.*, **73**: 3866, 1969.
57. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization/Xsection.html>.
58. ONTHONG U, DEUTSCH H, BECKER K, MATT S, PROBST M, MÄRK TD, *Int. J. Mass Spectrom.* **214** 53, 2002.
59. TORRES I, MARTINEZ R., CASTANO F., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35**, 2433, 2002.
60. BASNER R., SCHMIDT M., DENISOV E., LOPATA P., BECKER K., DEUTSCH H. *Int. J. Mass Spectrom.* **214**, 365, 2002.
61. JIAO, C.Q.; GARSCADDEN, P.D.; HAALAND P.D. *Chem. Phys. Lett.*, **310**: 52 – 56, 1999.
62. NISHIMURA, H.; HUO, W.M.; ALI, M.A. & KIM, Y-KI *J. Chem. Phys.*, **110** (8): 3811, 1999.
63. KUREPA M.V., 3rd. Czechoslovakian Conference on Eletronics and Vaccum Physics tranactions, Prague, 107-115, 1965.
64. BART M., HARLAND J.E., VALLANCE C., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 800 (2001).

65. NISHIMURA H., TAWARA H., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** 2063 (1994).
66. IVENKO DD, POMMERANCHUK I, *Phys. Rev.* **65** 343, 1944.
67. SCHWINGER J, *Phys. Rev.* **70** 798, 1946.
68. SCHWINGER J, *Phys. Rev.* **75** 1912, 1949.
69. <http://intranet.inls.br/grupostec/iuv>
70. MASUOKA T., CHUNG Y., LEE E.M., SAMSON J., *J. Chem. Phys.* **109** 6, 2246, 1998.
71. ITCHKAWITZ BS, PEATMAN WB, *Rev. Instrum.* **66** 2, 1995.
72. CHAN WF, COOPER G, GUO X, BURTON GR, BRION CE, *PHYS. REV. A* **46** 149, 1992.
73. HENKE BL, GULLIKSON EM, DAVIS JC, *Atomic Data and Nuclear Tables* **54** 181, 1993.
74. STOLTE W.C., HE Z.X., CUTLER J.N., LU Y., SAMSON J.A.R., *Atomic Data Nuclear Data Tables* **69**, 171 (1998).
75. BROWN FC, BACHRACH RZ, BIANCONI A, *Chem. Phys. Lett.* **54** 3, 425, 1978.
76. UEDA K, SHIMIZU Y, CHIBA H, OKUNISHI M, OHMORI K, SATO Y, SHIGEMASA E, KOSUGI N, *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* **79** 441, 1996.
77. HOLLAND D.M.P., CODLING K., WEST J.B., MARR G.V., *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **12**, 2465 (1979).

