

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Estudo da Interação de Elétrons com Moléculas Relevantes à Atmosfera

Renato Takeshi Sugohara

**SÃO CARLOS
2008**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Estudo da Interação de Elétrons com Moléculas Relevantes à Atmosfera

Renato Takeshi Sugohara

**Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Física da Universidade Federal de
São Carlos como parte dos
requisitos para obtenção do Título
de Mestre em Física na área de
concentração em Física Atômica e
Molecular.**

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ione Iga

**SÃO CARLOS
2008**

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

S947ei

Sugohara, Renato Takeshi.

Estudo da interação de elétrons com moléculas relevantes à atmosfera / Renato Takeshi Sugohara. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

106 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Seções de choque. 2. Espalhamento elástico de elétrons. 3. Hidrocarbonetos. 4. Alcoois. 5. Elétrons. I. Título.

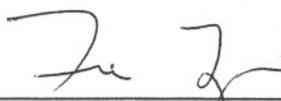
CDD: 539.7 (20^a)

Renato Takeshi Sugohara

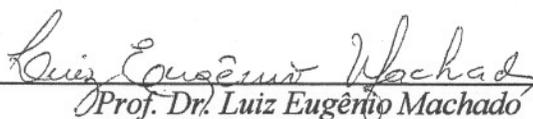
Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 30 de Julho de 2008

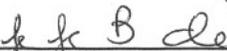
BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Ione Iga (orientadora)
Universidade Federal de São Carlos – DQ



Prof. Dr. Luiz Eugênio Machado
Universidade Federal de São Carlos – DF



Prof. Dr. Gerardo Gerson Bezerra de Souza
Universidade Federal do Rio de Janeiro - DFQ

Dedico este trabalho à minha mãe Harue Nakai.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus por permitir que tudo fosse possível.

À Prof^a. Dr^a. Ione Iga pela orientação, confiança e companherismo durante todo o período de mestrado.

Ao Prof. Dr. Lee Mu-Tao.

Ao meu pai e à pessoa mais importante na minha vida, minha mãe.

À minha amada Camila e seus pais, Valtércio e Cíntia, pela paciência e por estarem sempre ao meu lado nos momentos difíceis.

À minha prima Keiny (Ninha), a quem não poderia esquecer.

À Doutora Ivana (como ela gosta de ser chamada) pela companhia, preocupação, sugestões ao longo das atividades desenvolvidas e, sobretudo pela amizade que levarei pra sempre comigo.

Ao companheiro de laboratório Manoel Gustavo pelas correções sugeridas neste trabalho.

Aos amigos Leandro, Elisangela e Gabriel por proporcionarem momentos agradáveis no laboratório.

À Universidade Federal de São Carlos e ao Departamento de Física pelo suporte.

À FAPESP, CAPES e CNPq pelo apoio e ao CNPq pela bolsa.

Ao Departamento de Química, especialmente ao Edílson e a oficina mecânica.

Ao Ademir da oficina de vidraria.

Resumo

Apresentamos nesta dissertação valores experimentais de Seções de Choque Diferencial Elástica Absoluta (SCDE), Integral Elástica (SCIE) e Transferência de Momento (SCTM) da interação de elétrons com moléculas de Butano (C_4H_{10}), Benzeno (C_6H_6), Metanol (CH_3OH), Etanol (C_2H_5OH), 1-propanol (C_3H_7OH) e 2-propanol (C_3H_7OH). As medidas foram realizadas para elétrons com energia de 200 eV a 1000 eV. A metodologia utilizada é baseada na geometria de feixes cruzados e a técnica de normalização dos dados é a Técnica de Fluxo Relativo (TFR). Para um melhor entendimento da cinética envolvida do fluxo gasoso, necessário na obtenção das Seções de Choques, foi realizado um estudo sistemático para os gases nobres: He, Ne, Ar, Kr e Xe em várias pressões, determinando a forma de obtenção destes dados através do decaimento da pressão pelo tempo.

Os valores de SCDE absolutos, SCIE e SCTM obtidos experimentalmente foram comparados com valores calculados pelo Modelo dos Átomos Independentes (MAI) e com a Regra da Aditividade (RA).

Abstract

In this work, we present Absolute Elastic Differential (SCDE), Integral Elastic (SCIE) and Momentum-Transfer (SCTM) Cross Sections for electron scattering by n-Butane (C_4H_{10}), Benzene (C_6H_6), Methanol (CH_3OH), Ethanol (C_2H_5OH), 1-propanol (C_3H_7OH) and 2-propanol (C_3H_7OH). The measurements were performed for incident energies of electron in the range of 200 eV to 1000 eV. The methodology used is based in the crossed electron beam-molecular beam geometry. The technique used for the normalization of measurements is the Relative Flow Technique. For better understanding of the kinetics involved in the gas flow rate, a systematic study was performed for the noble gases: He, Ne, Ar, Kr e Xe at various pressures, determining how to obtain these data through the decay of pressure as a function of time.

The absolute values of DCS, ICS and MTCS obtained experimentally were compared with values calculated by the Independent-Atom Model (MAI) and the Additivity Rule (RA).

Sumário

Capítulo 1	8
Introdução	8
Capítulo 2	11
Canais de interação elétron-molécula e a Seção de Choque Diferencial.	11
2.1 Tipos de Espalhamento.....	11
2.2 Seção de Choque Diferencial	12
2.3 Teorias disponíveis	14
Capítulo 3	17
Metodologia.....	17
3.1 Geometria de feixes cruzados.....	17
3.2 Obtenção da SCDE a partir da medida de intensidade relativa de elétrons espalhados.....	19
3.3 Técnica de Fluxo Relativo (TFR).....	23
3.4 Processo de efusão de um gás.....	27
Capítulo 4	33
Montagem experimental	33
4.1 Considerações gerais	33
4.2 O sistema de vácuo	35
4.3 O canhão de elétrons.....	36
4.4 Sistema de admissão de gás (linha de gás).....	38
4.5 O sistema de análise e detecção de elétrons espalhados.....	39
4.6 Coletor de Faraday.....	43
Capítulo 5	45
Procedimento experimental para obtenção da SCDE.....	45
5.1 Tratamento térmico das substâncias líquidas	45
5.2 Obtenção da curva relativa	46
5.3 Obtenção do valor absoluto da SCDE	47
5.4 Análise e estimativa dos erros experimentais.....	49
Capítulo 6	50
Apresentação e discussão dos resultados.....	50
6.1 Medidas de fluxo gasoso	50
6.3 Curvas normalizadas aos valores absolutos da SCDE.....	58
6.3.1 Resultados obtidos para o Butano	59
6.3.2 Resultados obtidos para o Benzeno	63
6.3.3 Resultados obtidos para o Metanol.....	68
6.3.4 Resultados obtidos para o Etanol.....	73
6.3.5 Resultados obtidos para o 1-propanol	78
6.3.6 Resultados obtidos para o 2-propanol	83
6.4 Seção de Choque Integral Elástica (SCIE) e Seção de Choque de Transferência de Momento (SCTM).	89
Capítulo 7	98
Conclusões.....	98

Capítulo 8	100
Referências Bibliográficas.....	100

Capítulo 1

Introdução

Tradicionalmente, os estudos da interação elétron-molécula recebem uma atenção constante devido a seu papel central em mecanismos de processos físicos e químicos de interesse. Por exemplo, ela é importante nos plasmas de altas temperaturas que ocorrem nas estrelas^[1] e nos reatores de fusão a plasmas. É conhecido também que na indústria de semicondutores usa-se plasmas de baixa temperatura, onde os elétrons presentes no meio reacional^[2] provocam a formação de radicais moleculares ionizados e moléculas em estados excitados além de produzirem ionizações e dissociações desses radicais. Além disso, ocorrem reações secundárias entre os radicais, entre as moléculas e os radicais e reações com a superfície de um semicondutor permitindo realizar certas gravuras (litografia por plasmas).

Mais recentemente, experimentos com materiais biológicos^[3, 4] mostraram que os elétrons secundários são uns dos principais agentes causadores de danos celulares, promovendo lesões citotóxicas, mutagênicas e cancerígenas, ao transferir energia à matéria através de uma variedade de processos. Na realidade, eles iniciam uma cadeia de eventos em que se formam radicais neutros ou iônicos na escala de femtosegundos. Por sua vez, essas espécies, que são bem reativas, atacam as moléculas próximas, formando novas espécies e provocando conseqüentemente modificações celulares. Os processos radiobiológicos nas células dependem fortemente da interação de elétrons com segmentos menores de macromoléculas biológicas, proteínas, DNA e RNA. Portanto, quando se busca uma compreensão mais quantitativa dos processos induzidos nas células pelas radiações ionizantes, necessita-se de informações sobre os rendimentos dos canais de interação com elétrons, isto é, valores de seções de choque (SC). No entanto, conforme relatado por Sanche^[4], existe uma grande lacuna de conhecimento entre o que ocorre efetivamente a partir da irradiação primária à série de eventos secundários responsáveis pelos danos celulares. Conseqüentemente, não existe uma relação quantitativa bem estabelecida entre a dose absorvida e os danos

provocados nos materiais ou tecidos biológicos. A tentativa de se reproduzir no laboratório, o processo de interação entre os elétrons e moléculas biológicas, exige o tratamento específico destas moléculas. Muitas delas se encontram no estado sólido, e o primeiro desafio é conseguir uma volatilização destes compostos sem que haja mudanças nas estruturas da molécula. Neste trabalho são usados vapores de compostos no estado líquido como: Metanol, Etanol, 1-propanol, 2-propanol e Benzeno, que de alguma forma contribui como sendo um primeiro passo para a investigação futura de compostos sólidos.

Outro estudo realizado recentemente que enfatizam o papel chave da interação de elétrons com moléculas é o de pesquisas de combustão associada a plasmas de baixa temperatura^[5, 6]. Nestes, geram-se pequenos fragmentos incluindo moléculas a partir de moléculas maiores que foram dissociadas por impacto de elétrons. Tais fragmentos são espécies altamente reativas que produzem uma combustão rápida, limpa e mais completa. Neste sentido, há o interesse em se estudar a interação de elétrons com compostos combustíveis como os álcoois e os hidrocarbonetos como o Butano e o Benzeno.

Além deste interesse, os hidrocarbonetos e os álcoois são compostos traços da atmosfera e podem ser importantes nos cálculos de modelamento de mudanças climáticas^[7]. De fato, compostos como butano e seus derivados (tolueno, benzeno e 1,4 butadieno, etc) possuem grande volatilidade e são emitidos durante a fase de refino e distribuição de petróleo. Mais recentemente, parte de combustíveis derivados do petróleo vem sendo substituída por bio-combustíveis. Em particular no Brasil, o etanol já contribui como um importante combustível alternativo com participação cada vez maior, haja vista o crescente número de automóveis do tipo FLEX em circulação. Especialmente no estado de São Paulo, grande região produtora de etanol, haverá sem dúvida um aumento deste composto na atmosfera pelas perdas durante sua destilação, manuseio e transporte. O álcool já tem normalmente emissão acentuada por ser bastante utilizado como solvente, na indústria da alimentação, etc.

A identificação dos possíveis efeitos dos diversos agentes atuantes no meio ambiente não é tarefa simples e carecem mecanismos de elucidação. A tentativa de entender e mitigar os efeitos de poluentes atmosféricos depende ainda de vários tipos de estudos de natureza fundamental tais como: formação de íons, radicais, reações íon-molécula, etc. As colisões entre elétrons e espécies presentes na atmosfera contribuem para formar espécies iônicas, excitadas e radicais livres e que possivelmente ativarão as transformações químicas nesse meio.

Do ponto de vista da teoria, com os avanços computacionais, um número crescente de publicações pode ser encontrado na literatura com diferentes abordagens no tratamento

teórico dos processos de colisões elásticas de elétrons. Entretanto, com o crescimento da complexidade do alvo, são introduzidas aproximações cujas viabilidades necessitam ser testadas mediante comparações com valores experimentais. Um dos métodos mais antigos e simples é o Modelo dos Átomos Independentes (MAI). Nesse modelo, obtém-se a amplitude da onda espalhada pela molécula através da soma das amplitudes de espalhamentos atômicos. Esse modelo é bastante utilizado a energias muito altas (~ 40 keV) para obter distâncias de ligação em moléculas pela técnica de Difração de Elétrons. Entretanto, na região de energias menores que 1000 eV necessita-se ainda de teste para avaliar a confiabilidade do MAI.

Pelos motivos citados seria muito desejável ter valores experimentais confiáveis de SCDE para moléculas, tais como: Metanol, Etanol, 1-propanol, 2-propanol, Butano e Benzeno. Porém, elas são bastante escassas. Apesar de também não haver muitas medidas, há valores tanto teóricos quanto experimentais de choque total de ionização para algumas das moléculas citadas^[8,9,10].

Neste trabalho apresentamos os valores absolutos experimentais de SCDE, SCIE e SCTM para interação de elétrons de 200 a 1000eV com as moléculas citadas, sendo estes dados inéditos na literatura. Os valores experimentais são comparados com valores teóricos obtidos pelo MAI. Também é feita uma avaliação da contribuição relativa do espalhamento elástico e da ionização na faixa de energia de trabalho.

Capítulo 2

Canais de interação elétron-molécula e a Seção de Choque Diferencial.

2.1 Tipos de Espalhamento

De forma geral, quando elétrons livres com energia cinética inicial E_0 interagem com alvos sejam eles moleculares ou atômicos, diversos processos podem ocorrer. Estes processos podem ser divididos basicamente, em três grupos: espalhamentos elásticos, inelásticos e reacionais.

No espalhamento elástico, o projétil (elétron do contínuo) atinge o alvo e é simplesmente espalhado, sem haver qualquer mudança nos graus de liberdade interno do alvo, ou seja, apenas a direção é modificada. Já no espalhamento inelástico, a estrutura interna do alvo deve sofrer alterações nos seus estados quânticos durante o processo de colisão. Uma outra possibilidade seria o espalhamento reacional, onde, após a colisão, o elétron (projétil) e o alvo formam produtos com identidade química (Tabela 1).

Espalhamento	$e^- (E_0) + AX$	\rightarrow	Estado final
Elástico	$\rightarrow AX + e^- (E_0)$		
Inelástico	$\rightarrow AX^* + e^- (E')$		
Reacional	$\rightarrow A + X + e^- (E')$ [dissociação neutra]		
	$\rightarrow A + X^* + e^- (E')$ [dissociação envolvendo excitação]		
	$\rightarrow AX^+ + 2e^-$ [ionização molecular]		
	$\rightarrow A + X^+ + 2e^-$ [ionização dissociativa]		
	$\rightarrow A^* + X^+ + 2e^-$ [ionização dissociativa com excitação de fragmentos]		
	$\rightarrow A^+ + X^- + e^- (E')$ [dissociação dipolar]		
	$\rightarrow A + X^-$ [captura eletrônica dissociativa]		
	$AX^+ + e^- + h\nu$ [ionização radioativa]		

Tabela 1 – Tipos de Espalhamento

Nas reações acima E_0 e E' representam respectivamente as energias dos elétrons incidente e espalhado. AX , AX^* , e AX^+ representam as moléculas respectivamente nos estados fundamental, excitado e ionizado. X (ou A), X^* , X^+ e X^- representam os fragmentos no nível fundamental, excitado, catiônico e aniônico estáveis.

2.2 Seção de Choque Diferencial

O número dI_d de elétrons defletidos por unidade de tempo (vide Figura 1), após uma interação com um alvo gasoso formado de N_m átomos ou molécula, em um elemento de ângulo sólido $d\Omega$, na orientação (θ, Φ) em relação a direção do feixe de elétrons incidentes cujo fluxo inicial é igual à I (número de elétrons por unidade de tempo por unidade de área) é dado por^[11]:

$$dI_d = N_M I \left(\frac{d\sigma(E_0, \theta, \phi)}{d\Omega} \right)_n d\Omega, \quad (1)$$

onde a quantidade $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ é a Seção de Choque Diferencial (SCD) que é a função da energia cinética dos elétrons incidentes (E_0) e dos ângulos de espalhamento θ e Φ . O índice n é associado ao processo ocorrido sendo que $n=0$ corresponde ao espalhamento elástico e $n \neq 0$ ao espalhamento inelástico. A SCD atua como uma função peso na expressão (1), que expressa a probabilidade de que os elétrons incidentes sejam espalhados pelo alvo em um determinado ângulo, dentro do ângulo de aceitância $d\Omega$ do detector.

A integração da quantidade SCD sobre todo o intervalo angular gera a Seção de Choque Integral (SCI):

$$\sigma_n(E_0) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left(\frac{d\sigma(E_0, \Omega)}{d\Omega} \right)_n \sin \theta d\theta d\phi \quad (2)$$

Para o processo de espalhamento elástico, define-se também a Seção de Choque de Transferência de Momento (SCTM) como:

$$\sigma_n^M(E_0) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left(\frac{d\sigma(E_0, \Omega)}{d\Omega} \right)_n (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta d\phi \quad (3)$$

Finalmente tem-se a Seção de Choque Total (SCT), que abrange a contribuição de todos os processos e é obtida pela soma de todas as Seções de Choque Integrais do canal elástico e dos canais inelásticos, fornecendo a probabilidade total da ocorrência de colisão elétron-alvo.

$$\sigma_{tot}(E_0) = \sum \sigma_n(E_0) \quad (4)$$

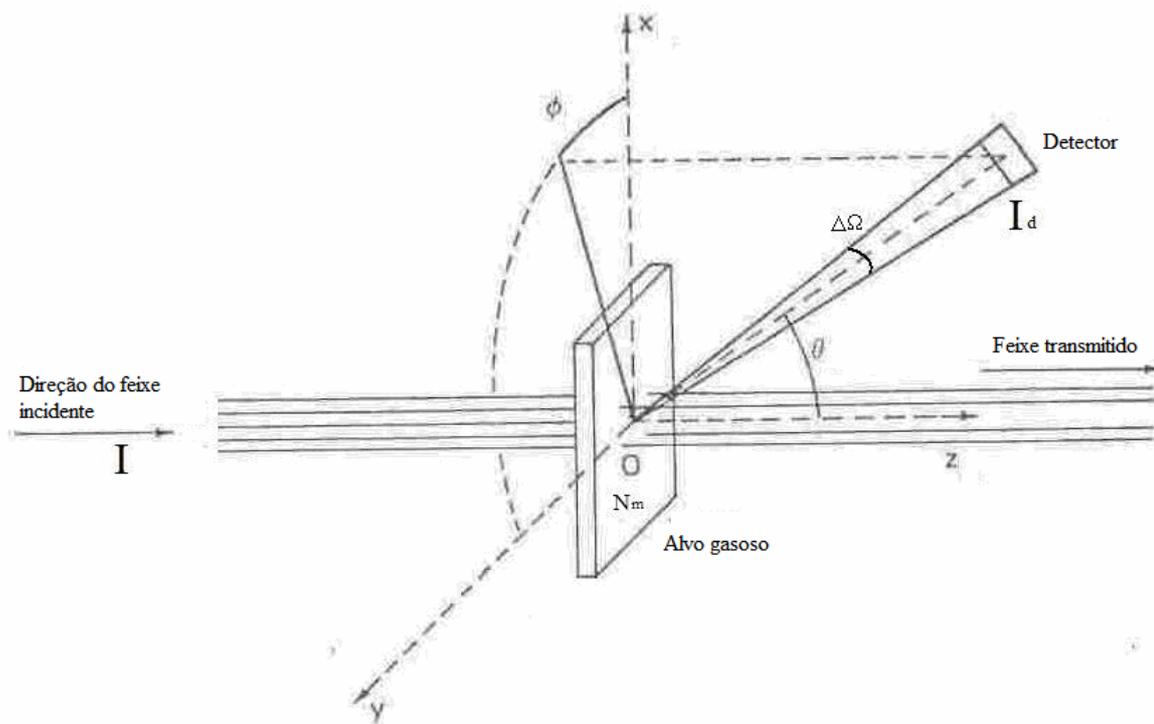


Figura 1 – Feixe de elétrons com intensidade I incidindo no alvo gasoso com N_m moléculas

2.3 Teorias disponíveis

O processo de interação elétron-molécula envolve uma gama de reações que são bastante interessantes do ponto de vista físico-químico. O tratamento teórico destas reações é muito complexo, pois se trata de problema de muitos corpos, cuja resolução exata é muito difícil.

Há vários métodos usado nos cálculos. Entre eles, cita-se o uso do potencial ótico modelo estático-troca-polarização-absorção, associado ao método variacional de Schwinger e aproximação de ondas distorcidas^[12, 13]. O método multicanal de Schwinger (SMC) com pseudopotencial na aproximação estático-troca com núcleos fixos é também bastante utilizado^[14, 15]. Entre as abordagens mais simplificadas tem-se o modelo geométrico^[16] que é útil para prever os valores da SCDE de hidrocarbonetos de crescente complexidade. Uma aproximação bastante simples^[17] é a regra da aditividade modificada através do método

“screening-corrected” (SCAR) para o cálculo de Seção de Choque Total (SCT). Cálculos bastante complexos de SCDE e Seção de Choque Inelástica foram feitas para tetrahydrofurano (THF) utilizando o método da *matriz-R*^[18], porém para energias na faixa de 0 a 10 eV. Também na linha de cálculos complexos tem-se o SMC com potencial estático-toca-polarização que foi usado para obter SCDE para o THF e pentose desoxirribose para energias menores que 50 eV^[19, 20]. Afora os cálculos de colisões elásticas cita-se um método muito bem sucedido que é o mais utilizado para se obter a Seção de Choque de Ionização Total (SCIT), o *BEB* (Binary-Encounter- Bethe model) desenvolvido por KIM *et al*^[21]. Para se obter a SCT, muitos ainda usam a Regra da Aditividade^[22] (RA), onde a SC de interação elétron-molécula é dada pela soma simples das SC elétron-átomos daquela molécula.

Apesar do grande número de autores que utilizaram vários métodos para calcularem as seções de choque, na faixa de energia de impacto e para as moléculas utilizadas neste trabalho, não são encontrados muitos cálculos teóricos na literatura. O método teórico disponível para tais moléculas, na faixa de energia deste trabalho para a comparação com os resultados experimentais, é um método bastante simples que é o Modelo dos Átomos Independentes (MAI)^[23].

Este método considera o espalhamento elástico de elétrons em moléculas como sendo uma soma das amplitudes de espalhamentos em cada átomo da molécula. Neste sentido deve-se ter um conhecimento detalhado do potencial de interação do elétron-átomo para a correta descrição do processo de espalhamento.

Com relação aos métodos de tratamento teórico de espalhamento elástico com uso de potencial ótico modelo^[24, 25, 26], os seguintes efeitos são levados em conta no potencial de interação:

Efeito de troca: Devido a indistinguibilidade dos elétrons podem ocorrer efeitos de troca entre os elétrons incidentes e espalhados;

Efeito de polarização: tem-se que a pequenos ângulos de espalhamento e baixas energias de impacto, as interações de longo alcance dominam o processo de espalhamento. Essa interação está relacionada com a polarização da nuvem eletrônica do alvo devido a interação com o elétron incidente;

Efeito de absorção: Esse efeito ocorre devido a excitação do alvo permitindo que elétrons sejam removidos do canal elástico e transferidos para outros canais, ou seja, para energias acima do limiar de excitação o fluxo de partículas espalhada é distribuído sobre todos os canais abertos, resultando conseqüentemente, na redução do fluxo de partículas correspondente ao canal elástico. Este efeito, portanto, é significativo na região de energias

intermediárias. Observa-se que as SCDE calculadas, sem a consideração deste efeito, superestimam os dados experimentais, particularmente na região de ângulos intermediários e superiores.

Os dados experimentais deste trabalho foram comparados com MAI levando em conta o efeito de polarização, ou seja, potencial estático-polarização (MAIp), com MAI incluindo estático-troca-polarização (MAIpt), MAI estático-troca-polarização-absorção (MAIpta), RA e RA modificado (SCAR).

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Geometria de feixes cruzados

No experimento de SCDE são medidas as intensidades dos elétrons espalhados. Essas intensidades medidas são proporcionais às respectivas seções de choque. Neste tipo de experimento, é utilizada a geometria de feixes cruzados. Na Figura 2, observa-se um esquema da geometria de feixes cruzados onde um feixe de elétrons monocromático e colimado incide perpendicularmente sobre um feixe gasoso. Para evitar que haja colisões de um elétron com mais de uma molécula, a pressão do feixe gasoso deve ser mantida suficientemente baixa. O detector de elétrons espalhados situado dentro da câmara de espalhamento localiza-se a uma distância macroscópica do centro de colisões e tem seu ângulo de aceitação delimitado por fendas formando um ângulo sólido $\Delta\Omega$.

Esta técnica proporcionou o estudo de processos ressonantes, probabilidades de espalhamento relativas, geração de espectros ópticos, etc. Contudo, algumas dificuldades surgem na aplicação desta técnica no estudo de seções de choque absolutas. Na prática, tenta-se encontrar uma condição idealizada da equação (1), porém, as medidas são feitas para um conjunto de alvos moleculares e além disso, os instrumentos de medida possuem limitações de resolução tanto de energia, quanto angular. Assim, a determinação precisa é bastante complexa e sujeito a grandes incertezas experimentais exigindo a determinação de várias grandezas, tais como: a função de distribuição espacial do feixe gasoso e do feixe eletrônico; a eficiência do analisador e do detector de elétrons espalhados; fatores geométricos da região de intersecção dos feixes eletrônico e gasoso (volume de espalhamento). Vale lembrar que além deste tipo de arranjo experimental existe o arranjo de gás estático^[27] que proporciona a

obtenção direta dos valores de SCDE, ou seja, valores absolutos de SCDE. No entanto, existe limitação do método quanto à energia de impacto dos elétrons. Para energias baixas, tipicamente < 100 eV, há dificuldades com a determinação do volume de espalhamento efetivo, que é necessário para a obtenção da SCDE, conforme discutido por Kuyatt^[27], Bonham e Wellenstein^[28] e Brinkmann e Trajmar^[29]. Portanto, em razão das dificuldades experimentais, as medidas diretas de SCDE a partir de arranjos de gás estático foram realizadas apenas para poucos gases, entre os quais, os gases nobres e poucas moléculas diatômicas tais como N_2 e O_2 , mesmo assim para faixas restritas de energias de impacto, em geral superiores a 100 eV.

Em virtude das dificuldades existentes para a realização de medidas diretas, é muito mais conveniente obter experimentalmente valores relativos de SCDE a partir da geometria de feixes cruzados, onde são medidos os espalhamentos dos elétrons em função do ângulo de espalhamento, levando em conta apenas a tendência da curva, e então posteriormente, normalizá-los a partir de algum outro método experimental. A técnica de normalização usualmente utilizada é a Técnica de Fluxo Relativo (TFR). A vantagem desse procedimento é que ele é em princípio válido para qualquer energia do elétron incidente.

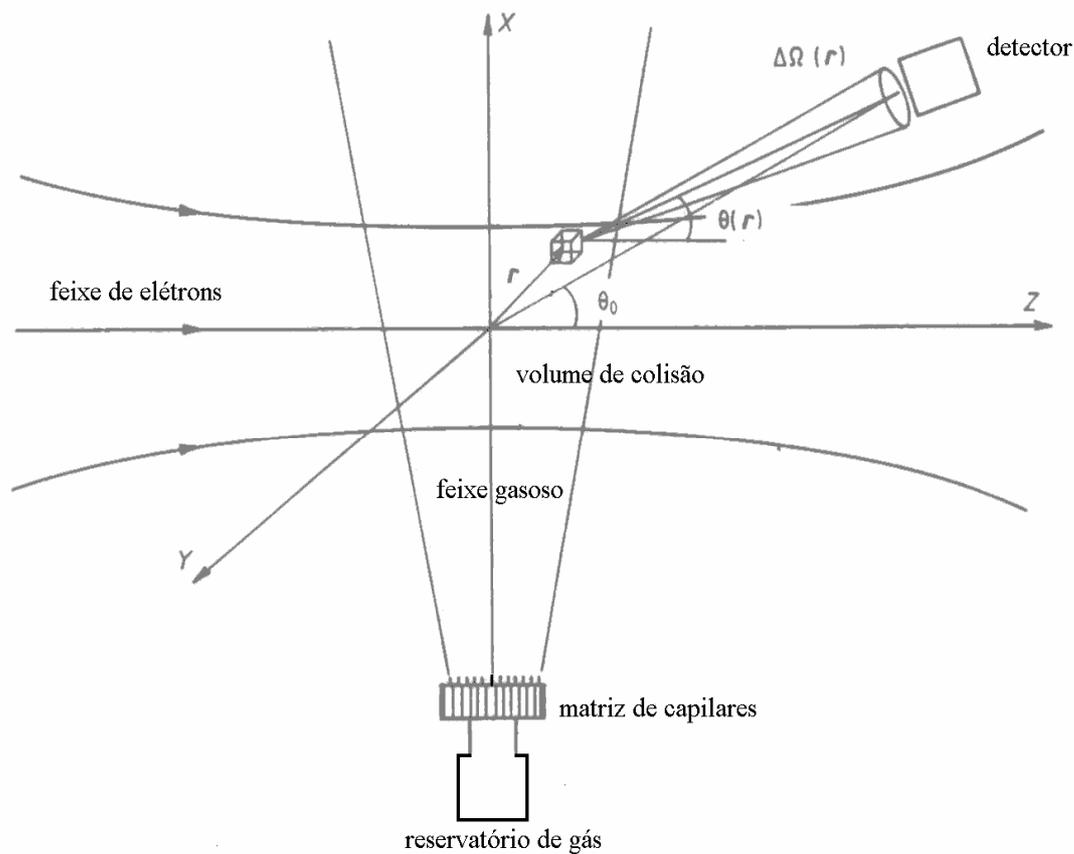


Figura 2 - Arranjo de feixes cruzados.

3.2 Obtenção da SCDE a partir da medida de intensidade relativa de elétrons espalhados

Considerando que o centro de espalhamento formado pela intersecção do feixe gasoso e o feixe de elétrons, idealizado como sendo um ponto, seja na realidade pequeno e com dimensões finitas, as moléculas do feixe gasoso, possuem orientação espacial aleatória dentro deste volume, então qualquer ponto dentro deste volume contribui com sendo um centro espalhador, diminuindo a resolução angular da medida. A detecção realizada dentro do ângulo de aceitação pelo detector de elétrons é considerada então como sendo uma média sobre um conjunto de moléculas e sobre as resoluções dos instrumentos de medida.

Na prática o feixe gasoso é produzido por efusão em um tubo capilar. Em regimes de fluxo molecular, para a produção de feixes moleculares razoavelmente colimado, admite-se que a razão de aspecto ($\gamma = d/L$), onde d é o diâmetro e L o comprimento do capilar, seja tal que $d \ll L$. A produção do feixe o mais colimado possível não garante uma densidade uniforme das moléculas no feixe gasoso. Assim, dentro do volume de espalhamento, tanto as distribuições do fluxo do feixe de elétrons incidentes, quanto a densidade do alvo, não são uniformes. Portanto, visto que cada elemento de volume dentro da região de colisão e interior ao cone de acceptance do detector age como uma fonte pontual de elétrons espalhados, cada um deles deve ser ponderado com a função distribuição espacial e em energia do feixe de elétrons e pela densidade do alvo naquele ponto. A intensidade dos elétrons espalhados e detectados por segundo, pode ser obtida pela integração sobre o volume total de interação^[30]:

$$I(E_0, \Omega) = \int_{\vec{r}} \int_{E'} \int_{\Omega(\vec{r})} \rho(\vec{r}) f(E, \vec{r}) F[E, E', \Omega(\vec{r})] \left[\frac{\partial^2 \sigma(E, \Omega)}{\partial E \partial \Omega} \right] d\Omega(\vec{r}) dE dE' d\vec{r}, \quad (5)$$

onde:

- $I(E_0, \Omega)$ representa a intensidade de partículas observadas (contagens por segundo) para energia de impacto nominal E_0 e ângulo de espalhamento $\Omega(\theta, \phi)$;
- $\rho(\vec{r})$ expressa a função distribuição de densidade do alvo gasoso;
- $f(E, \vec{r})$ corresponde à função distribuição (espacial e em energia) do feixe de elétrons incidentes;
- $F[E, E', \Omega(\vec{r})]$ exprime a função eficiência de detecção de partículas com energia residual E_R (ou seja, no processo inelástico será a energia incidente menos energia perdida pelo alvo: $E_R = E - E'$);
- $\frac{\partial^2 \sigma(E, \Omega)}{\partial E \partial \Omega}$ afere o peso de cada contribuição que é dada pela seção de choque duplamente diferencial (em relação à energia incidente E e ao ângulo do espalhamento $\Omega(\theta, \Phi)$).

A integração em \vec{r} é efetuada no volume de colisão, a integral em E sobre a distribuição em energia do feixe de elétrons incidentes, em E' sobre a largura do pico que está sendo medido e a integral em $\Omega(\vec{r})$ cobre o intervalo angular definido pela fenda de entrada do detector de elétrons.

A extração da SCDE da equação anterior é complexa, pois requer o conhecimento pontual da densidade do alvo, do fluxo do feixe de elétrons incidentes e das funções respostas dos instrumentos de medidas. Porém, como o intervalo de integração pode ser considerado muito estreito, devido à pequena dimensão do volume de interação do feixe de elétrons com o feixe gasoso, simplifica-se a expressão considerando-se a SC média sobre a distribuição de energia do feixe incidente e sobre a resolução angular do detector, retirando a seção de choque para fora da integral, como na forma a seguir:

$$I(E_0, \Omega) = SCDE(E_0, \Omega) \bar{V}_{eff}(E_0, \Omega), \quad (6)$$

onde:

$$\bar{V}_{eff}(E_0, \Omega) = \int_{\vec{r}} \int_E \int_{E'} \int_{\Omega(\vec{r})} \rho(\vec{r}) f(E, \vec{r}) F[E, E', \Omega(\vec{r})] d\Omega(\vec{r}) dE dE' d\vec{r}, \quad (7)$$

contendo todas as funções instrumentais e geométricas.

Algumas suposições adicionais podem ser consideradas, ou seja:

$$- f(E, \vec{r}) = f(E) \cdot f(\vec{r}), \quad (8)$$

onde $f(E)$ é a distribuição de Boltzmann característica da temperatura de aquecimento do filamento e $f(\vec{r})$ é assumida geralmente como uma função do tipo gaussiana^[29].

A função resposta do detector depende apenas da energia residual dos elétrons a serem detectados, ou seja:

$$- F[E, E', \Omega(\vec{r})] = F(E_R) \quad (9)$$

Levando em consideração que os elétrons espalhados depende apenas do ângulo θ de espalhamento, temos que a expressão contendo todas as funções instrumentais e geométricas pode ser separada da seguinte forma:

$$\bar{V}_{eff}(E_R, \theta) = C(E_R) \cdot V_{eff}(\theta), \quad (10)$$

onde:

$$V_{eff}(\theta) = \int_{\vec{r}} \int_{\Omega(\vec{r})} \rho(\vec{r}) \cdot f(\vec{r}) d\Omega(\vec{r}) d\vec{r} \quad (11)$$

$$C(E_R) = \int_E \int_{E'} f(E) \cdot F(E_R) dE' dE \quad (12)$$

A equação (11) refere-se ao volume de espalhamento efetivo que a princípio, pode ser determinado para cada ângulo e energia de impacto, no entanto, para medidas relativas a determinação do volume de espalhamento onde ocorre a interação elétron-molécula, seria uma tarefa complicada. Em determinadas condições de estabilidade tanto do canhão de elétrons como do detector de elétrons, o termo $C(E_R)$ pode ser considerado constante. Se o volume de espalhamento efetivo também é constante para todos os ângulos, os valores obtidos das intensidades espalhadas na equação(6), fornecem valores qualitativos da SCDE, podendo assim obter uma curva relativa SCDE, onde leva-se em conta apenas a tendência da curva conforme variação do ângulo de espalhamento. Por outro lado, se houver algum problema que interfira no volume de espalhamento efetivo de forma que ele se torne dependente do ângulo de espalhamento, alguma correção deverá ser feita. Brinkmann e Trajmar^[29] calcularam o volume de espalhamento efetivo para diversas geometrias usadas em experiências de espalhamento. Como resultado, eles determinaram um fator de correção de volume de espalhamento efetivo. Dependendo da geometria do volume de espalhamento, sérias discrepâncias podem ser observadas nas SCDE relativas se não forem realizadas estas correções, principalmente em ângulos menores. No entanto, se houver um bom alinhamento do canhão de elétrons com o feixe gasoso e se o volume de colisão estiver totalmente dentro do cone de acceptance do detector, nenhuma correção é necessária.

Tendo em mãos os valores relativos da SCDE é possível a obtenção da curva absoluta, através das técnicas de normalização. Estas técnicas facilitam muito o trabalho realizado em medidas diretas, em vista de suas dificuldades. Entre outras técnicas de normalização, cita-se: normalização através da seção de choque integral; normalização através da Técnica de Fluxo Relativo (TFR).

3.3 Técnica de Fluxo Relativo (TFR)

Como mencionado, esta técnica de normalização é bastante utilizada. Na literatura podemos encontrar vários trabalhos que faz uso desta técnica, como por exemplo: Iga *et al*^[31], Cho *et al*^[32] e Green *et al*^[33]. A opção por este método é devida a facilidade de seu uso e a bons resultados obtidos. Após a realização da medida relativa da SCDE, utiliza-se desta técnica para a obtenção da SCDE absoluta para então normalizar os valores relativos. A TFR foi proposta por Srivastava *et al*.^[34] e detalhado em seus vários aspectos por Brinkmann *et al*^[29], Nickel *et al*^[35]. O uso desta técnica exige condições experimentais específicas e controladas de pressão, fluxo gasoso e feixe colimado de elétrons incidentes. Nestas condições e no mesmo aparelho, pode-se mostrar que o volume de interação definido pela intersecção dos feixes eletrônico e gasoso é semelhante para diferentes gases. Com isso, os parâmetros experimentais dependentes das funções $\rho(\vec{r})$ e de $f(\vec{r})$ podem ser cancelados na medida absoluta.

A TFR tem como particularidade o uso de dois gases, o composto sob investigação e o gás padrão secundário, cuja seção de choque absoluta é bem conhecida e em geral obtidas através de medidas diretas. Nesta técnica, medem-se as intensidades de elétrons espalhados para os dois gases diferentes, separadamente e em seqüência, sendo assim uma medida de comparação entre dois gases.

A razão entre as intensidades espalhadas por dois gases é expressa por:

$$\frac{I_x}{I_{pdr}} = \frac{SCDE_x \cdot V_{effx}}{SCDE_{pdr} \cdot V_{effpdr}} = \frac{SCDE_x \iint \rho(\vec{r})_x \cdot f(\vec{r})_x d\vec{r} d\Omega}{SCDE_{pdr} \iint \rho(\vec{r})_{pdr} \cdot f(\vec{r})_{pdr} d\vec{r} d\Omega}, \quad (13)$$

onde os índices x e pdr denotam o composto sob investigação e o gás padrão respectivamente. Nota-se que o termo $C(E_R)$ foi considerado constante e anulado na relação.

A equação (13) pode ser bastante simplificada se o fluxo de elétrons e a distribuição de densidade do alvo forem os mesmos para ambos os gases. A primeira suposição, ou seja, a função $f(\vec{r})$, é realizada desde que o canhão de elétrons tenha boa estabilidade, enquanto que, a segunda é mais complicada e exige o controle de parâmetros experimentais específicos de fluxos gasosos.

Em experimentos de espalhamento de elétrons, são freqüentes a utilização de uma agulha do tipo multicapilar (AM) para a produção do feixe gasoso. O jato formado pela efusão na agulha - AM é assumido como uma soma incoerente de microjatos formados pelos capilares individuais. Portanto, serão abordadas algumas consideração para um único jato, como mostrado na Figura 3.

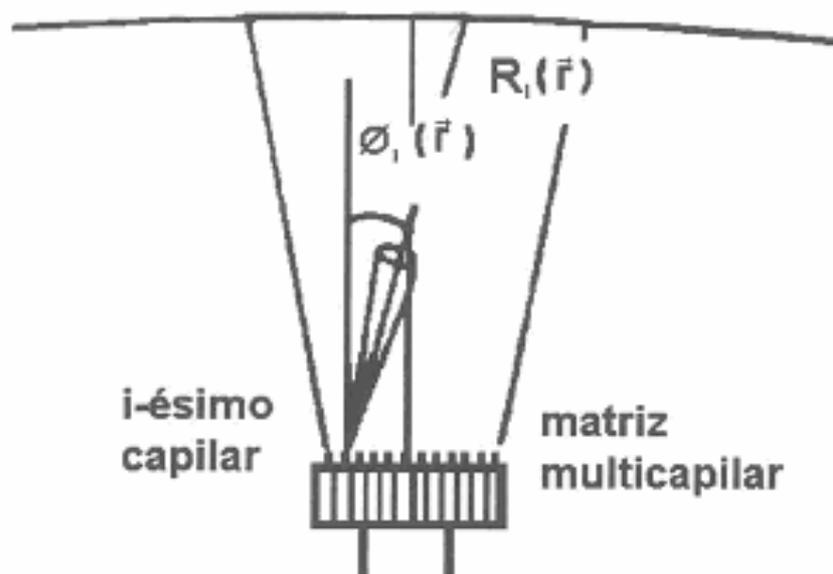


Figura 3 – Agulha Multicapilar (AM).

Pode-se mostrar que a distribuição angular de fluxo (moléculas $s^{-1} sr^{-1}$) de um gás saindo de um tubo simples é dado por^[29, 34]:

$$J(\phi(\vec{r})) = \frac{v_s}{\pi} (\pi a^2) j(\phi(\vec{r})), \quad (14)$$

onde o ângulo polar $\phi(\vec{r})$ é medido em relação ao eixo do tubo, a é o raio do tubo e v_s é a taxa com que as moléculas entram no tubo por unidade de área a partir de um reservatório de gás. A função $j(\phi(\vec{r}))$ é uma distribuição que depende apenas da razão de aspecto ($\gamma = d/L$) do capilar e do número de Knudsen $Kn_L = \frac{\lambda}{L}$ ou $Kn_d = \frac{\lambda}{d}$, onde L e d são respectivamente o comprimento e o diâmetro do capilar e λ é o livre caminho médio do gás dentro do capilar.

Tem-se que a integral da distribuição angular de fluxo é igual a taxa de fluxo do gás, ou seja:

$$2\pi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta J(\phi(\vec{r})) = \eta = K v_s (\pi a^2), \quad (15)$$

onde η é a taxa de fluxo total e K é um fator que fornece a probabilidade de transmissão de uma partícula do gás através do capilar (fator de Clausing).

A densidade do alvo molecular esta relacionada à distribuição de fluxo por:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{J(\phi(\vec{r}))}{(R(\vec{r}))^2 \bar{v}}, \quad (16)$$

onde \bar{v} é a velocidade térmica das moléculas do gás e $R(\vec{r})$ é o vetor posição de um ponto qualquer dentro do volume de espalhamento.

Substituindo-se as equações (14) e (15) na equação (16), obtém-se a função que expressa a densidade do alvo molecular, dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{\eta j(\phi(\vec{r}))}{\pi (R(\vec{r}))^2 K \bar{v}} \quad (17)$$

Em experimentos de espalhamento geralmente se usa arranjos de capilares onde o fator de forma é tal que $\gamma \ll 1$, ou seja, o diâmetro do orifício é muito menor que o

comprimento da agulha. Olander e Kruger^[36] mostraram que se $\gamma \rightarrow 0$ e $\gamma < Kn_L = \frac{\lambda}{L} < 10$ ou $1 < Kn_d = \frac{\lambda}{d} < 10/\gamma$, os efeitos de colisões intermoleculares (que são determinadas pelo livre caminho médio) afetam a distribuição $j(\phi(\vec{r}))$, mas não afetam consideravelmente a taxa total. Entretanto, se ajustarmos as condições de fluxo para os gases de tal forma que os números de Knudsen sejam similares, ou seja, o livre percurso médio (equação (18)) seja igual para os dois gases, a função $j(\phi(\vec{r}))$ será semelhante e conseqüentemente a distribuição de densidade será aproximadamente a mesma para ambos os gases.

Tem-se que o livre percurso médio é dado por:

$$\lambda = \frac{kT}{2^{1/2} \pi \delta^2 P}, \quad (18)$$

onde k é a constante de Boltzman, T é a temperatura, P a pressão, δ é o diâmetro estimado da molécula ou átomo do gás estudado e do gás padrão. São em geral usados valores de diâmetro de esfera rígida (seção de choque clássica) ou também obtidos através dos parâmetros de Van der Waals.

Dessa forma, procura-se trabalhar com pressões que assegurem a igualdade do número de Knudsen, para ambos os gases. Sendo a pressão dos gases bastante reduzida (tipicamente de 10^{-3} Torr na região de colisão) a ponto de ser válida a teoria cinética dos gases ideais, pode-se obter experimentalmente essa condição de igualdade quando:

$$\frac{P_x}{P_{pdr}} = \left(\frac{\delta_{pdr}}{\delta_x} \right)^2, \quad (19)$$

onde δ_x e δ_{pdr} são respectivamente o diâmetro estimado da molécula do gás estudado e do gás padrão escolhido.

Apesar do tratamento matemático ter sido feito para uma agulha - AM (com muitos furos de 50 micra de diâmetro e 5mm de comprimento), neste trabalho foi utilizado uma agulha do tipo tubo simples (ATS) com dimensões de 1mm de diâmetro e 5 cm de comprimento. Como a razão de aspecto se mantém na mesma ordem ($\gamma = 0,02$), vários testes

experimentais com moléculas e átomos muito bem estudados como N₂ e Ar mostrou que este fato não altera em nada os resultados obtidos com a agulha - AM. O fato de ter substituído a agulha - AM pela agulha - ATS será discutido na seção 5.3.

Nessas condições, a razão entre as intensidades espalhadas poderá ser dada em boa aproximação por:

$$\frac{(I)_x}{(I)_{pdr}} = \frac{(SCDE)_x}{(SCDE)_{pdr}} \frac{\eta_x}{\eta_{pdr}} \left(\frac{M_x}{M_{pdr}} \right)^{1/2}, \quad (20)$$

onde η é o fluxo gasoso e M as massas moleculares. Nota-se que a razão entre as velocidades térmicas foram substituídas pela razão entre as massas moleculares.

Finalmente a grandeza desejada da SCDE pode ser expressa por:

$$(SCDE)_x = \frac{(I)_x}{(I)_{pdr}} \frac{\eta_{pdr}}{\eta_x} \left(\frac{M_{pdr}}{M_x} \right)^{1/2} (SCDE)_{pdr}, \quad (21)$$

em que as intensidades espalhadas e fluxos gasosos, são grandezas que podem ser medidas experimentalmente. A seguir é feito o detalhamento.

3.4 Processo de efusão de um gás

Uma das medidas exigidas na obtenção da SCD absoluta é a determinação do fluxo gasoso conforme visto na equação (21). O fluxo gasoso determina a velocidade com que o gás escapa de um reservatório para o outro. Para tal medida, deve-se compreender a forma com que o gás flui de um recipiente através de um pequeno orifício para um recipiente de pressão bem menor para que o valor do fluxo seja adequadamente obtido. O fluxo do gás dependerá então das condições de pressão da câmara ou do tipo de molécula ou átomo em fase gasosa utilizado na medida. O tipo de tratamento do fluxo gasoso tem sido discutido por Sagara *et al*^[37] e por Thomson *et al*^[38] e a discussão detalhada destes trabalhos não é o

objetivo principal desta dissertação. No entanto, discutiremos alguns conceitos envolvidos no processo de efusão de um gás.

Quando um gás está confinado em uma câmara a pressão característica é devido às forças exercidas pelas moléculas ou átomos nas paredes da câmara, resultante do impacto com as paredes. O processo de efusão ocorre quando o gás flui desta câmara, através de um pequeno orifício, para um ambiente de pressão bem menor. A velocidade com que o gás escapa do recipiente é chamada velocidade de efusão. Esta velocidade é caracterizada pelo movimento aleatório das moléculas ou átomos dentro do recipiente, de forma que as colisões entre si são consideradas eventos raríssimos, ou seja, as colisões com as paredes são os eventos predominantes. Ela é igual à taxa com que as moléculas ou átomos atingem a área aberta do orifício.

Supondo que uma molécula ou um átomo tenham velocidade $v_x > 0$, isto é desloca-se positivamente no eixo x em direção ao orifício, a velocidade de efusão pode ser obtida por^[39]:

$$\text{Velocidade de efusão} = Z_w = \kappa \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x, \quad (22)$$

onde Z_w é o fluxo de colisão caracterizada pelo número de colisões com a área do orifício num certo intervalo de tempo, κ a densidade de moléculas ou átomos no recipiente, v_x é a velocidade e $f(v_x)$ a distribuição de velocidades.

A distribuição de velocidades é dada por:

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-mv_x^2/2kT}, \quad (23)$$

onde m é a massa da molécula, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Substituindo a equação(23) na equação(22), obtemos a expressão que denota o fluxo de colisão e a velocidade de efusão do gás:

$$Z_w = \kappa \left(\frac{kT}{2\pi n} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} = \frac{PN_A}{(2\pi MRT)^{1/2}}, \quad (24)$$

onde P é pressão dada por: $P = \kappa kT$ e M a massa molar dada por: $M = mN_A$, com N_A sendo a constante de Avogadro. Note a dependência do inverso do quadrado da massa molar de acordo com a Lei de Graham.

Para se deduzir como a pressão varia com o tempo no interior de uma câmara de efusão, dizemos que a velocidade de efusão é proporcional à pressão do gás na câmara de modo que, à medida que o gás se efunde e a pressão cai, a velocidade de efusão também diminui. Sendo a pressão no recipiente baixa o suficiente a ponto de considerarmos que o tamanho da molécula ou átomo seja desprezível quando comparado ao livre percurso médio, a teoria cinética dos gases é perfeitamente válida, então a velocidade de variação da pressão de um gás num recipiente a volume e temperatura constante está relacionada com a taxa de variação do número de moléculas no recipiente (equação(26)) através da equação dos gases ideais:

$$P = \frac{1}{V} NkT , \quad (25)$$

onde V é o volume do reservatório de gás e N é o número de moléculas ou átomos presentes no reservatório.

Derivando a equação acima, obtemos:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{kT}{V} \frac{dN}{dt} \quad (26)$$

A taxa de variação do número de moléculas é igual à frequência de colisões com a área do orifício, que é igual ao produto do fluxo de colisões pela área do orifício:

$$\frac{dN}{dt} = -Z_w A_0 = -\frac{PN_A A_0}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (27)$$

Levando a equação(27) na equação (26), obtemos a variação da pressão pelo tempo, dado como fluxo gasoso de primeira ordem:

$$\frac{dP}{dt} = -\left(\frac{RT}{2\pi M}\right)^{1/2} \frac{PA_0}{V} = -k_1 P, \quad (28)$$

onde:

$$k_1 = \left(\frac{RT}{2\pi M}\right)^{1/2} \frac{A_0}{V} \quad (29)$$

Integrando a equação acima, obtemos:

$$P = P_0 e^{-k_1 t} \quad (30)$$

A medida que a pressão dentro da câmara aumenta ou o livre percurso médio começa a diminuir, as moléculas ou átomos começam a colidir entre si. Esse fato modifica a forma com que a pressão varia com o tempo em uma câmara de efusão. A velocidade com que o gás escapa da câmara dependerá das colisões das moléculas ou átomos entre si, portanto à equação (28), onde nota-se a vazão de primeira ordem governado pela efusão, é somado o termo de segunda ordem responsável pelas colisões entre as moléculas ou átomos.

Quando duas moléculas ou átomos colidem, a constante k_2 da velocidade de segunda ordem da equação é proporcional à seção de choque eficaz de colisão σ e a velocidade média das moléculas ou átomos.

$$k_2 \propto \sigma(T/M)^{1/2}, \quad (31)$$

onde a velocidade média é dada por:

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}, \quad (32)$$

e a constante k_2 da velocidade de segunda ordem pode ser escrita como:

$$v = k_2 [A]^2 \quad (33)$$

A velocidade de segunda ordem está relacionada com densidade total de colisão (Z_A) que é o termo responsável pelas colisões dentro da câmara. Esta densidade será igual ao produto da frequência de colisão z pela densidade numérica de moléculas ou átomos contidos na câmara, como segue abaixo:

$$Z_A = z \kappa_A, \quad (34)$$

onde κ_A denota a densidade numérica de moléculas ou átomos e a frequência de colisão z dada por:

$$z = \sigma 2^{1/2} \bar{c} \kappa_A, \quad (35)$$

onde $2^{1/2} \bar{c}$ denota a velocidade relativa média entre duas moléculas ou átomos.

Levando a equação (35) na equação (34), temos a densidade total de colisão dada pelo número de colisões em uma certa região, dividido pelo volume da região e pelo tempo:

$$Z_A = \sigma \left(\frac{16RT}{\pi M} \right)^{1/2} \kappa_A^2 \quad (36)$$

Sendo $\kappa_A = PN_A / RT$, obtemos:

$$Z_A = \sigma \left(\frac{16}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{N_A P^2}{RT}, \quad (37)$$

Comparando a equação (31) com a equação (37), podemos concluir que a constante k_2 da equação (33) terá a seguinte forma:

$$k_2 = \sigma \left(\frac{16}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{N_A}{RT} \quad (38)$$

Desta forma, temos $Z_A = k_2 P^2$ e através desta obtemos a variação da pressão pelo tempo, dado como fluxo gasoso de primeira com o termo da segunda ordem oriundas das colisões. Levando em consideração ambos os processos de primeira e segunda ordem teremos que:

$$\frac{dP}{dt} = -k_1 P - k_2 P^2 \quad (39)$$

Integrando-se a equação acima, obtemos:

$$P = \frac{P_0 e^{-k_1 t}}{1 + \left(\frac{k_2}{k_1} \right) P_0 - \left(\frac{k_2}{k_1} \right) e^{-k_1 t} P_0} \quad (40)$$

Essa função descreve o decaimento da pressão com o tempo.

Capítulo 4

Montagem experimental

4.1 Considerações gerais

As medidas de SCDE foram realizadas no espectrômetro desenvolvido no Laboratório de Espalhamento de Elétrons do Departamento de Química da UFSCar. O espectrômetro é composto basicamente por um canhão de elétrons acoplado a um mecanismo de posicionamento angular, um detector de elétrons dotado de um seletor de energia (analisador) do tipo campo retardador, um coletor de Faraday para monitoramento do feixe de elétrons gerado pelo canhão e por uma fonte para a produção do feixe gasoso. Neste trabalho, o espectrômetro foi utilizado para realizar medidas de espalhamento com energias desde 200 eV a 1000 eV. O canhão de elétrons possui dimensões físicas que permitem a rotação no intervalo de aproximadamente de -40° a 135° . A geometria de espalhamento utilizada é a de feixes cruzados onde o feixe de elétrons incide perpendicularmente sobre o feixe gasoso. Para isso, a agulha, fonte de produção do feixe gasoso, situa-se perpendicularmente ao plano do espalhamento formado pelo canhão e analisador-detector. O diagrama esquemático do espectrômetro pode ser visualizado na Figura 4.

Para a produção do feixe gasoso utiliza-se uma agulha - ATS com diâmetro de 1 mm e 5 cm de comprimento. Acoplado à câmara de alto-vácuo, tem-se um sistema de admissão de gás (linha de gás) com um medidor de pressão de membrana capacitiva (mod. 622A11TED MKS-Baratron).

Devido ao campo magnético da terra que atua sobre a trajetória dos elétrons um conjunto constituído por 3 pares de bobinas é posicionado ao redor da câmara de espalhamento para se tentar diminuir este efeito (Figura 5). Dessa forma, um campo magnético é gerado em sentido oposto ao campo terrestre, reduzindo o campo magnético para valores residuais da ordem de 10 mGauss, minimizando o efeito do campo sobre as trajetórias

dos elétrons. Além disso, vale salientar que assim como todos os elementos do espectrômetro, todo o equipamento é construído em materiais não magnéticos como latão, alumínio, teflon, aço inox 304, molibdênio e ouro.

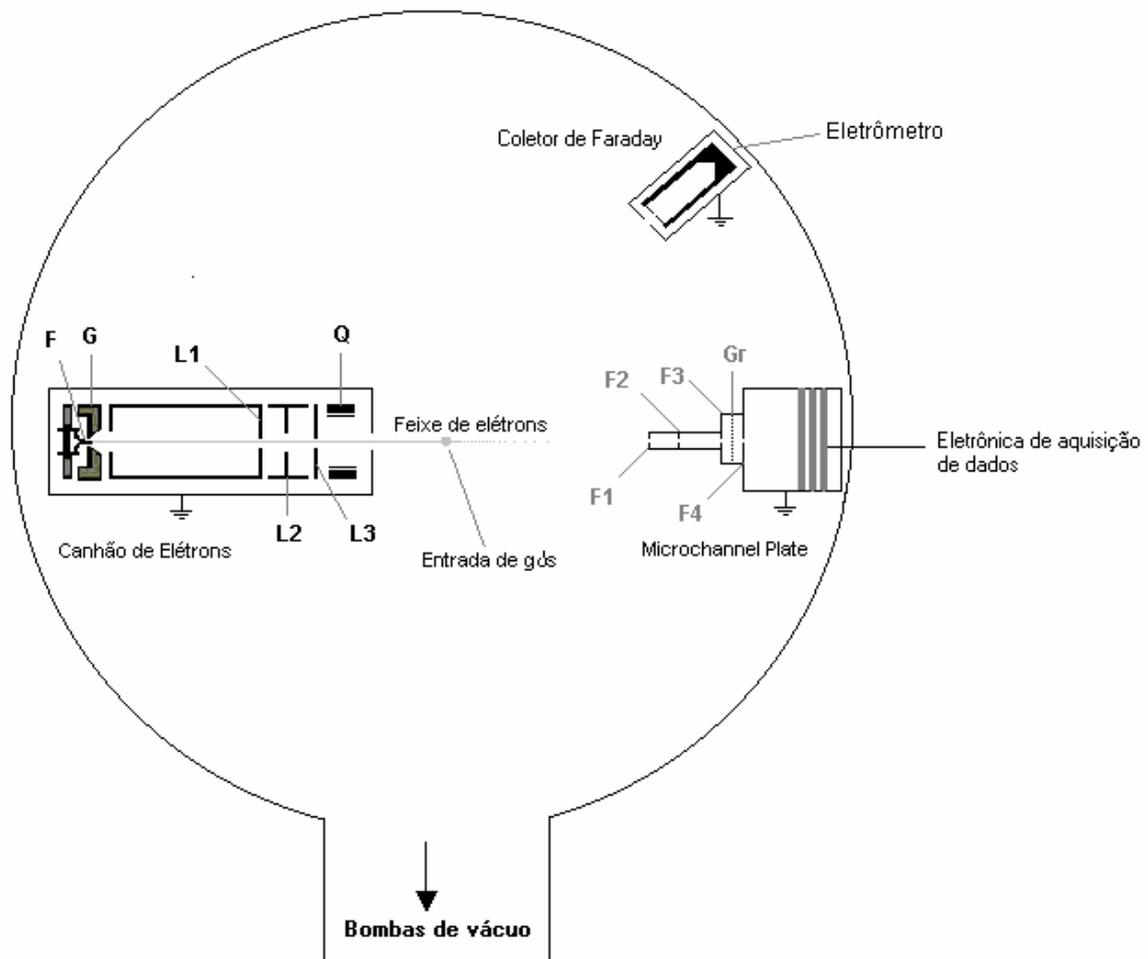


Figura 4 - Arranjo esquemático da câmara de espalhamento. Fonte de elétrons se constitui basicamente de um cilindro de “Wehnelt” (grade) e de um anodo (L1), lentes eletrostáticas do tipo unipotencial formada pelos elementos L1, L2 e L3. Conjunto de fendas F1 e F2 de 1 mm cada; F3, F4 e GR são partes do seletor de energia do tipo campo retardador.



Figura 5 - Foto do equipamento completo

4.2 O sistema de vácuo

O espectrômetro está localizado dentro de uma câmara de vácuo, cilíndrica, construída em alumínio com diâmetro interno de 585 mm e altura de 500 mm acoplada a um sistema convencional de alto-vácuo. O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica (mod. 30 two stage EDWARDS) responsável por um pré-vácuo da ordem de 10^{-3} Torr e por uma bomba difusora (mod. VHS6 VARIAN)- responsável pela obtenção de pressões da ordem de 10^{-7} Torr. O sistema possui uma armadilha criogênica (mod. P-100 POLYCOLD SYSTEM) localizada entre a bomba difusora e a câmara de alto-vácuo para evitar que os vapores de óleo subam até a câmara.

A câmara esta ligada a uma válvula gaveta de acionamento eletropneumático. Essa válvula funciona como um sistema de proteção que isola a câmara e desliga todo o sistema elétrico no caso de falta de água da refrigeração da bomba difusora e de energia elétrica, evitando eventuais problemas, como o aumento da pressão na câmara e a contaminação por vapores do óleo da bomba difusora.

O monitoramento da pressão é feito por um sensor termopar (pré-vácuo) que pode ser acoplado na saída da bomba difusora ou diretamente a um flange lateral da câmara, e por uma válvula de ionização tipo Bayard-Alpert (alto-vácuo) ligada diretamente à câmara.

4.3 O canhão de elétrons

O canhão utilizado neste trabalho pode ser visto esquematicamente na Figura 6. Esse modelo apresenta boas condições de operação, tais como foco e estabilidade, no intervalo entre 200 e 1000 eV, e já foi utilizado em diversos trabalhos anteriores^[40, 41, 42]. Na Figura 7 mostra-se a foto do canhão de elétrons. A fonte de elétrons constitui-se basicamente de um cilindro de “Wehnelt” (G) e de um anodo responsável por extrair os elétrons de um filamento de tungstênio (catodo). O cilindro de Wehnelt, também chamado de grade, possui uma fenda onde apenas a ponta do filamento fica exposto. Devido a uma resistência intercalada entre o filamento e o cilindro, o filamento fica em um potencial mais positivo relativamente ao cilindro. Este, portanto tem a função de repelir os elétrons produzidos pelo filamento de forma a acumular a nuvem eletrônica no centro da fenda. Os elétrons são gerados termoionicamente pelo filamento passando por este uma corrente em torno de 2-2,5 A. Sendo o anodo deixado no potencial da terra, ou seja, mais positivo que o filamento, os elétrons são extraído devido à diferença de potencial e acelerados a uma energia cinética equivalente a essa diferença. Uma lente eletrostática do tipo unipotencial (Einzel) formada pelos elementos L1, L2 e L3 (vide Figura 6) é responsável pela focalização do feixe eletrônico sobre o feixe gasoso. Na extremidade do canhão possui dois pares de deflexões perpendiculares entre si (Q) que permitem a deflexão do feixe nas coordenadas x-y sendo usadas para o posicionamento do feixe sobre a região de espalhamento. O canhão é montado sobre uma mesa rotatória cujo eixo de rotação coincide com a agulha - ATS. Com esse arranjo é possível girar o canhão em torno do centro de colisão dentro do intervalo angular de -40° a 135° . A intensidade do feixe é

monitorada por um coletor de Faraday acoplado em um dos flanges laterais da câmara de espalhamento.

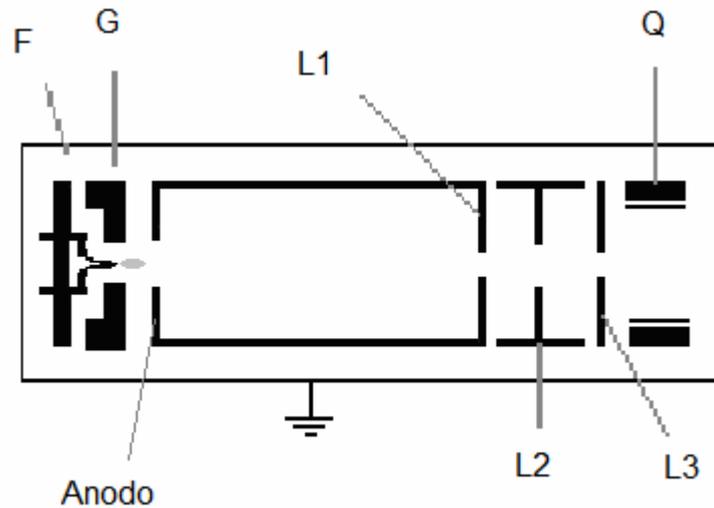


Figura 6 – Canhão de elétrons

Para feixes de elétrons menores que $1\mu\text{A}$ a largura a meia altura associada a essa distribuição em energia é diretamente proporcional a temperatura através de:

$$\Delta E = 2.54kT , \quad (41)$$

onde k é constante de Boltzmann ($8,62 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$) e T é a temperatura.

Uma vez que é necessária submeter o filamento a temperaturas superiores a 2000K para se obter uma boa intensidade do feixe de elétrons, tem-se que a distribuição em energia do feixe é da ordem de 0,5 eV, assim há um limite de resolução energética uma vez que não há um mecanismo de monocromatização do feixe.

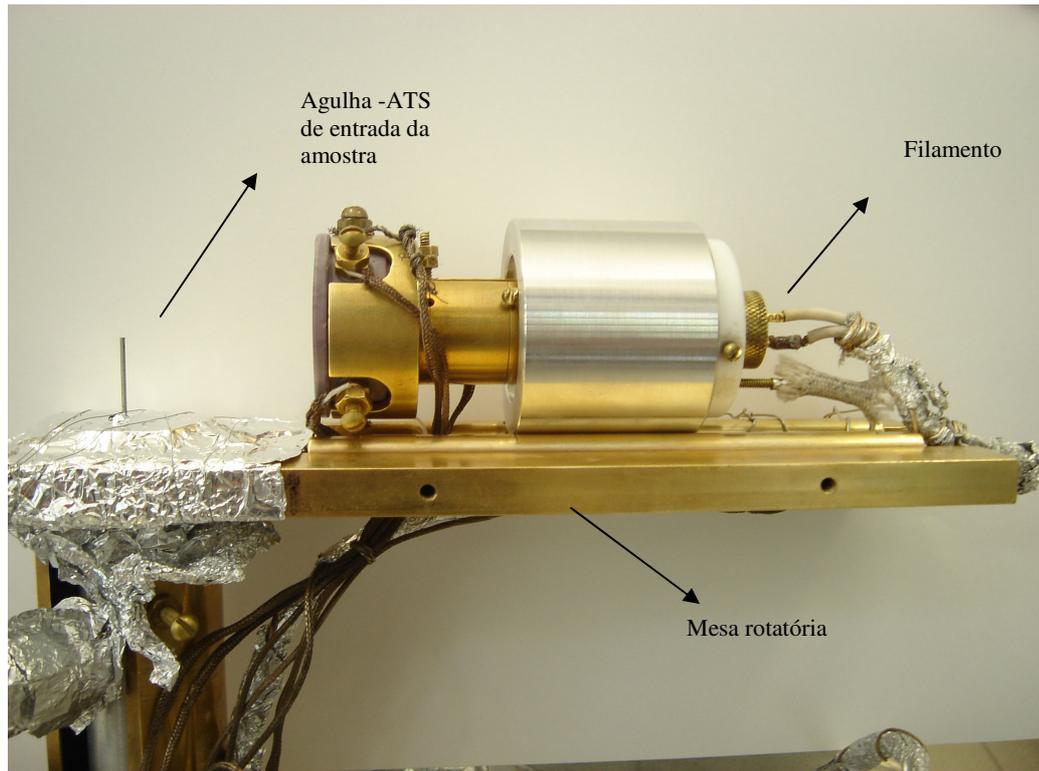


Figura 7 - Visão parcial do espectrômetro de elétrons de energias intermediárias em que se vê o canhão de elétrons e o tubo para introdução de amostras.

4.4 Sistema de admissão de gás (linha de gás)

Na Figura 8 observa-se um arranjo esquemático da linha utilizada para a admissão de gás na câmara de espalhamento. Todo o sistema é construído em aço inox não magnético. A válvula de ajuste fino do tipo agulha (VA) é da marca Granville-Phyllips e todas as outras válvulas são da marca Nupro mod. SS-4WB. As válvulas VS1 e VS2 permitem a admissão do gás, cuja SCDE se quer determinar ou do gás padrão, no sistema. Ao término da utilização de cada gás, a linha pode ser rapidamente limpa por bombeamento com a bomba mecânica quando abre-se a válvula VB com VS1 e VS2 fechadas. Com o gás selecionado na linha, a pressão de trabalho na região hachurada da figura, pode ser ajustada através de VA. Essa região constitui-se o reservatório de gás ou antecâmara. O controle da pressão na antecâmara é feito através de um manômetro de membrana capacitiva, como especificado anteriormente, que fornece a pressão absoluta dentro de um intervalo de 10^{-3} a 10 Torr. A partir da

antecâmara, o gás pode entrar na câmara formando o feixe gasoso através da agulha - ATS ou por uma entrada lateral, abrindo-se a válvula VC ou VL respectivamente.

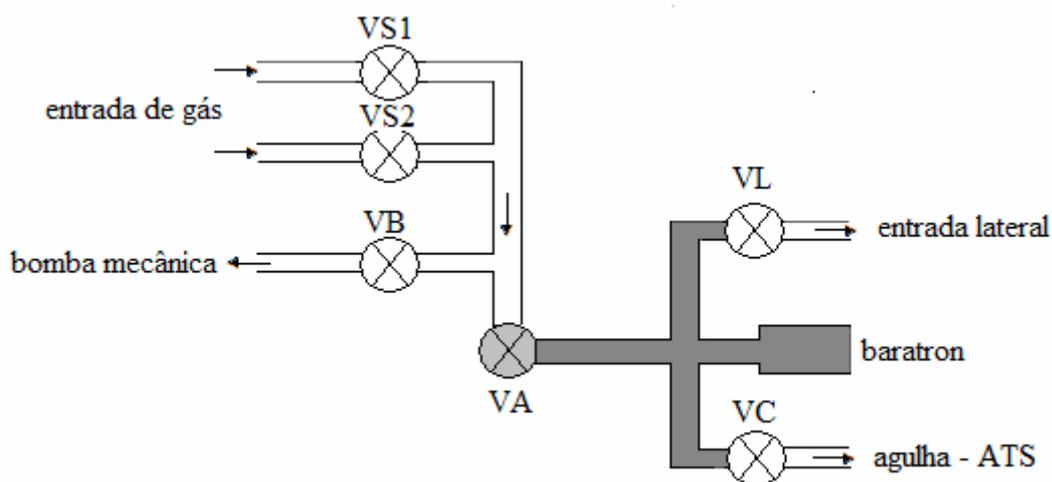


Figura 8 - Arranjo esquemático da linha de gás.

4.5 O sistema de análise e detecção de elétrons espalhados

O sistema de análise e detecção de elétrons é composto pelo analisador e pelo detector de partícula carregada. Os analisadores surgiram com a finalidade de possibilitar a medida da energia cinética de partículas. Em vista da importância deste tipo de medida, durante anos, muitos trabalhos têm sido feitos na construção de analisadores de energia para medir com precisão a energia cinética de elétrons. Os primeiros usos foram feitos em espectroscopia nuclear no estudo de decaimento beta. Mais tarde, o emprego foi estendido a várias técnicas espectroscópicas tais como: difração de elétrons de baixas energias (Low Energy Electron Diffraction - LEED), espectro de fotoelétron na região do ultravioleta (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy - UPS), espectro de fotoelétron na região de raio-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS), espectroscopia de elétrons Auger e espectroscopia por perda de energia de elétrons (Eletron Energy Loss Spectroscopy - EELS)^[43]. Hoje em dia é bastante amplo o emprego de analisadores em espectroscopias eletrônicas para o estudo da composição da ionosfera, pesquisa espacial e modelamento de plasmas^[44, 45].

Um analisador de energia de elétrons consiste basicamente em um dispositivo capaz de selecionar as partículas espalhadas de acordo com suas energias. Neste trabalho, a função do analisador consiste portanto, em separar o processo de espalhamento elástico dos processos inelásticos. No entanto, vale salientar que há algumas possíveis excitações rotacionais e vibracionais que o analisador não é capaz de diferenciar. Assim, as medidas de SCDE representam uma média sobre as excitações rotacionais e possíveis excitações vibracionais não resolvidas.

Somente o volume de colisão efetivamente dentro do cone de aceitação do analisador contribuirá para a intensidade de elétrons detectados. Esse cone é definido pelo conjunto de fendas (F1, F2, F3 e F4) dispostas na entrada do sistema de detecção, ou seja, entre o detector e a região de espalhamento e defini a resolução angular do sistema.

O analisador utilizado neste trabalho é um analisador de campo estático do tipo campo retardador (ACR). Dentro desta classe se encontra também analisadores dispersivos (Möllenstedt) em que um feixe de partículas carregadas é defletido de sua trajetória inicial por campos elétricos através de uma lente eletrostática caracterizada por uma forte aberração cromática. Essa aberração ocorre, uma vez que o feixe de partículas carregadas com energias diferentes possui distâncias focais diferentes, assim a separação das partículas com diferentes energias cinéticas é realizada.

A escolha pelo ACR se deve a sua simplicidade de construção e aos bons resultados obtidos até o momento com esse tipo de analisador. Na literatura são encontrados muitos trabalhos onde seu uso é sistematicamente discutido e avaliado^[46 - 50] e com relação ao seu uso em medidas absolutas da SCDE os trabalhos de Register *et al.*^[51] e Orient *et al.*^[52] são citados como referência.

O princípio de funcionamento deste analisador é o de uma barreira de potencial que só permite a passagem de elétrons com energia superior a altura de uma barreira, funcionando como um filtro. Esse filtro consiste em uma grade ou uma fenda, na qual se aplica um potencial retardador V , no trajeto dos elétrons até o detector. Portanto, somente elétrons com energia $E=eV_0$ onde $V_0 \geq V$ serão detectados. Na Figura 9 pode ser observado o esquema do analisador - detector em questão.

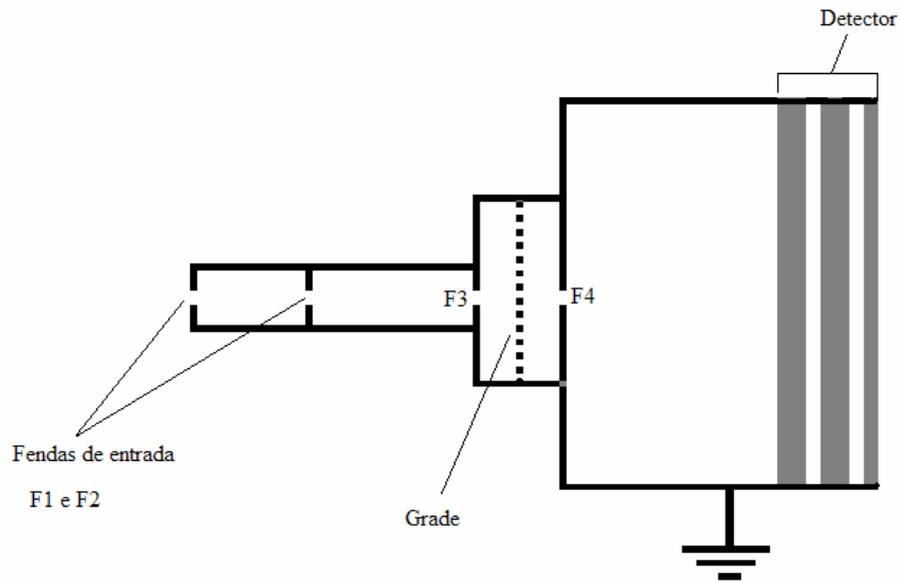


Figura 9 – Figura esquemática do analisador - detector

Ao variar o potencial na grade apenas os elétrons com energia igual ou acima da barreira de potencial serão detectados. A Figura 10 mostra uma curva corte característica que apresenta o número de elétrons detectados em função do potencial na grade do analisador. A distribuição em energia dos elétrons detectados pode ser obtida pela derivada primeira da intensidade integrada em função do potencial retardador (Figura 11).

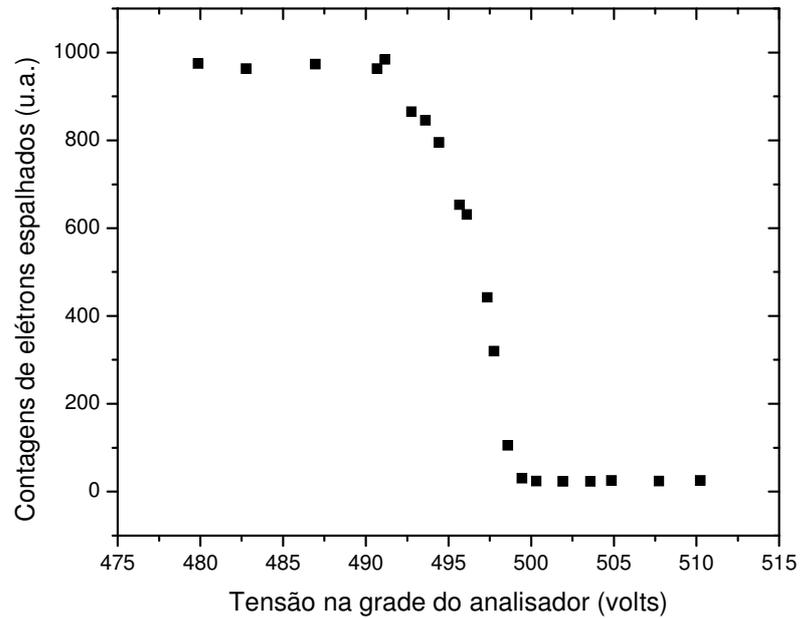


Figura 10 – Curva de corte do ACR para elétrons com energia de impacto de 500 eV.

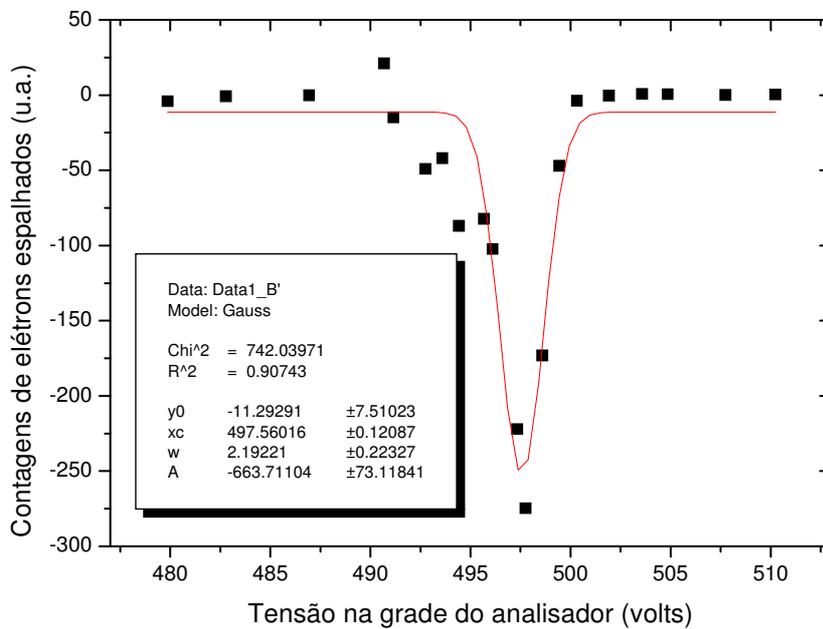


Figura 11 – Distribuição em energia do analisador.

A distribuição em energia do analisador é cerca de 2,2 eV, que comparado à distribuição em energia do feixe de elétrons é cerca de 4 vezes maior. Experimentalmente^[53]

^{56]}, foi verificado que a tal resolução pode ser degradada devido ao surgimento de uma diferença de potencial entre os fios da grade e o centro dos furos. Essa deterioração da resolução pode ser minimizada com a modificação geométrica da grade, empregando malhas mais finas ou até grades múltiplas ligadas ao mesmo potencial.

Teoricamente, define-se como resolução relativa ($\Delta E/E$) a razão entre a largura total à meia altura da distribuição de energia dos elétrons que emergem do analisador, e o valor de energia no ponto máximo da distribuição que pode ser dada por^[47]:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{r_0^2}{16d^2} \approx 10^{-3}, \quad (42)$$

onde $d = 5$ mm é a separação entre a grade retardadora e a fenda de entrada (F3) e $r_0 = 0.5$ mm é o raio da fenda.

Tanto teoricamente quanto experimentalmente, a resolução é da mesma ordem e com esse valor é possível separar os processos elásticos dos processos inelásticos.

Atrás da grade é localizado o detector de partícula carregada, adquirido comercialmente, microchannel plate. Quando um elétron incide sobre a superfície do detector, os elétrons secundários são arrancados. Esse detector é capaz de fornecer para cada elétron incidente sobre a superfície do detector um pulso de saída com cerca de 10^8 elétrons com duração da ordem de 10 ns. Esses pulsos são registrados por um sistema convencional de contagens de pulsos. Inicialmente, os pulsos gerados são amplificados por um conjunto formado por um pré-amplificador (mod. 113 EG&G ORTEC) e por um amplificador (mod. 570 ORTEC). Os pulsos amplificados passam por um discriminador de fração constante (mod. 473A EG&G ORTEC) afim de que sejam eliminados ruídos da eletrônica do sistema. Em seguida, os pulsos são registrados por um contador (mod. 661 EG&E ORTEC).

4.6 Coletor de Faraday

A intensidade do feixe eletrônico transmitido é monitorada por um coletor de Faraday, mostrado esquematicamente na Figura 12. O coletor é composto de dois elementos fabricados

em cobre e dispostos concentricamente e isoladamente através de teflon, de forma que possa ser feita a leitura de cada elemento individualmente. Em “b” é feita a leitura da corrente de forma maximizada, ou seja, coletando ao máximo a corrente produzido pelo canhão. Mais internamente, há um o elemento “a” que possibilita a leitura de forma mais precisa, quando “b” é aterrado. Nesta disposição, “b” tem a função de bloquear a captação de elétrons que venham em direções que estejam fora do ângulo de aceitação delimitado pela fenda. Todos os elementos são envolvidos por um cilindro, também fabricado em cobre, e deixado no potencial da terra. Tanto “a” como “b” são ligados a um eletrômetro de alta sensibilidade (mod. 486 KEITHLEY INSTRUMENTS) que mede correntes na faixa de 2 nA, com resolução de 10 fA, até 2 mA, com resolução de 10 nA.

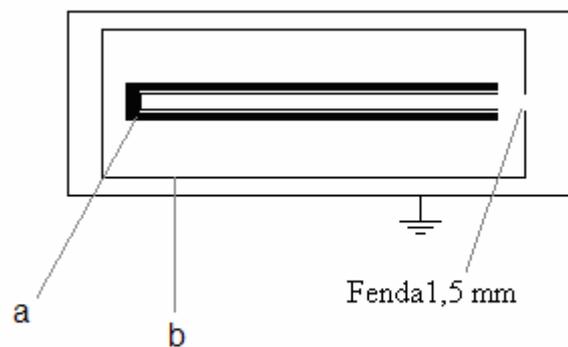


Figura 12 – Representação esquemática do coletor de elétrons.

A geometria do coletor foi projetada de forma a aperfeiçoar ao máximo a captura dos elétrons. A construção dos elementos “a” e “b” separadamente foi feita de modo a melhorar a otimização do feixe eletrônico, ou seja, o posicionamento e focalização do feixe. Uma vez encontrada alguma dificuldade de se obter uma corrente com intensidade aceitável, o elemento “b” juntamente com “a” pode ser utilizado para obter o feixe eletrônico que evidentemente esteja desfocalizado ou deslocado, só então depois ele é aterrado e o elemento “a” é ligado para melhorar a precisão da otimização. Durante todo o trabalho, correntes da ordem de nanoampères puderam ser obtidas com boas condições de foco e estabilidade nos intervalos de energia estudados.

Capítulo 5

Procedimento experimental para obtenção da SCDE

5.1 Tratamento térmico das substâncias líquidas

Antes de realizar a medida de espalhamento, é necessário a garantia de que a substância que se deseja estudar esteja livre de impurezas. Nas substâncias líquidas podem conter alguns gases oriundos da atmosfera, que podem interferir no resultado. Os líquidos utilizados neste trabalho, tais como: Etanol, Metanol, 1-propanol, 2-propanol e Benzeno são substâncias anídricas e o tratamento térmico, através do congelamento utilizando nitrogênio líquido, foi necessário. Para verificar o espectro de massa da substância estudada, um espectrômetro de massa do tipo quadropolo (mod. QME 200 BALZERS) foi utilizado para gerar espectros de massas das substâncias possibilitando o acompanhamento do processo de purificação. As substâncias foram depositadas em uma ampôla de vidro temperado e conectados a uma válvula (mod. SS – 4BW SWAGELOK), de modo que ficassem isolados do ar atmosférico. Depois de conectada à linha de gás, realizou-se o congelamento através do nitrogênio líquido. Logo após o congelamento, faz-se o bombeamento através da bomba mecânica e monitora-se a pressão através do termopar. Observa-se primeiramente a queda da pressão e logo após um pequeno aumento, neste momento faz-se o bombeamento diretamente pela difusora. A partir daí, o monitoramento da pressão é feito pela válvula de ionização conectada à câmara e os espectros são gerados pelo espectrômetro até que a substância retorne a temperatura ambiente. Realiza-se este processo várias vezes até que não haja mais mudança no espectro de massa.

5.2 Obtenção da curva relativa

Antes de realizar as medidas, verifica-se do alinhamento do canhão com o coletor e com a agulha, direcionando diretamente o canhão ao coletor de faraday, de forma a obter a corrente produzida pelo canhão. Ajusta-se a energia desejada do feixe de elétrons incidentes através da fonte de tensão ligada ao filamento. Ajustando as deflexões em x e y e foco, já com o valor do analisador pré-estabelecido pela curva de corte, encontra-se a condição de estabilidade da corrente e o seu maior valor possível no coletor. Tendo essas condições encontrada, vários teste experimentais mostrou que o bom alinhamento do sistema, ou seja, o alinhamento do canhão de elétrons com a agulha e com o coletor, garante que o volume de espalhamento permanece invariável com o ângulo e que o canhão também mostra-se alinhado com o detector. Isto pode ser verificado na Figura 13, comparando uma curva experimental relativa de N₂ com energia de impacto de 400 eV, com dados experimentais confiáveis de Dubois^[57]. Os dados de Dubois apresenta um erro total de 12% e dentro deste erro observamos uma excelente concordância de nossos dados experimentais

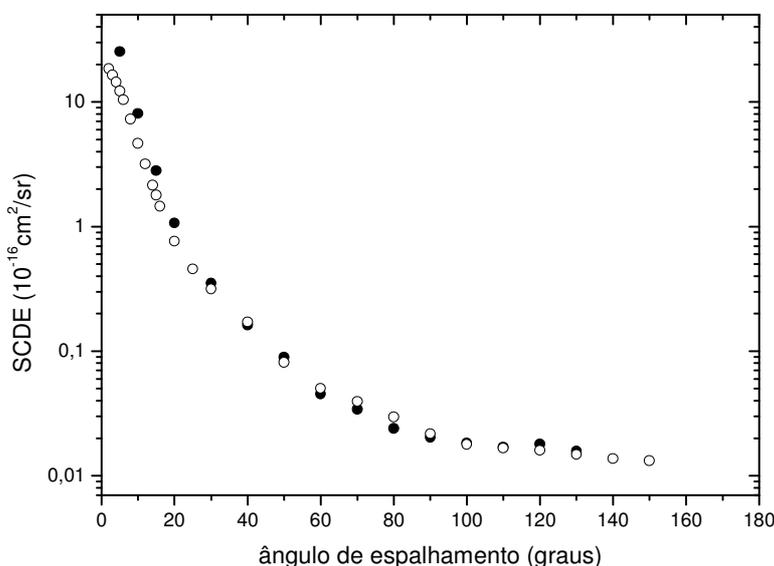


Figura 13 – Curva com dados experimentais da SCDE de N₂ normalizados aos dados da literatura com energia de impacto de 400eV: Dubois^[57] (○); medida experimental (●).

O procedimento experimental na realização da medida é descrito a seguir (vide Figura 8). Supondo que o gás de estudo esteja conectado a VS1 abrem-se as válvulas VA e VC e espera-se a estabilização do fluxo gasoso, que em geral leva um tempo de 3 a 5 minutos para os gases e 40 minutos para os vapores dos líquidos. A pressão no interior da câmara de alto-vácuo é monitorada pela válvula de ionização, enquanto que o valor da pressão no reservatório de gás é monitorado pelo MKS-Baratron (nas medidas relativas são geralmente bem mais altas que nas medidas absolutas de 3 a 4 torr). Observando-se estabilização da pressão no reservatório de gás, mede-se a intensidade dos elétrons detectados. Através do contador de elétrons, são feitas as contagens dos elétrons espalhados para cada ângulo de espalhamento obtendo a curva relativa da distribuição angular dos elétrons espalhados, tanto pelo feixe gasoso (VC aberto), quanto pelo gás difuso (VL aberto). A subtração dos dois valores de intensidade, respectivamente (VC aberto) e (VL aberto), dá a distribuição angular de elétrons espalhados já descontados o espalhamento por gases deslocizados pelas superfícies, fendas, etc. (background). Para cada gás estudado procura-se fazer ao menos 3 conjuntos de medidas. Observando-se boa reprodutibilidade entre eles (desvios $\leq 3\%$) é feita a média entre os conjuntos e o resultado é tomado como a distribuição angular de elétrons espalhados àquela energia.

5.3 Obtenção do valor absoluto da SCDE

Uma vez obtida a medida relativa da distribuição angular $I(E_0, \theta)$, estas são normalizadas aos valores absolutos, onde, conforme a Equação (21), obtemos estes valores através da intensidade espalhada para ambos os gases, assim como, os valores respectivos de fluxo gasoso.

Para a obtenção dos valores absolutos adota-se o seguinte procedimento (vide Figura 8). Mantém-se o canhão no ângulo de 40° . Introduce-se o gás a ser estudado através da entrada do capilar (VC aberto) obedecendo a relação de pressão dada pela Equação (19) (em geral são utilizadas pressões de 0,5 Torr a 1 Torr). Faz-se a medida de intensidade espalhada. Feita essa medida, abre-se a entrada lateral (VL), tomando o devido cuidado para que a pressão não suba bruscamente, e estanca-se imediatamente o fluxo pelo capilar. Faz-se a medida do

espalhamento “background” para que posteriormente seja subtraído no espalhamento pela agulha. Faz-se o mesmo com o gás padrão, porém, antes de ser feita a medida realiza-se a limpeza da linha de gás, através da bomba mecânica, para que seja garantida somente a presença do gás em questão.

Para se obter o valor da SCDE absoluta é necessária ainda, de acordo com a equação (21), a obtenção do valor do fluxo gasoso para ambos os gases.

Como já mencionamos, para a formação do feixe gasoso é comum utilizar uma agulha - AM que fornece feixes gasosos com boas propriedades de colimação, e assim permitindo que o volume de colisão fique mais bem definido e com menor dimensão. Porém, ao trabalharmos com vapores tivemos alguns problemas. Ao inserir os vapores na câmara de alto-vácuo, através dos capilares, levava um tempo longo para a pressão se estabilizar no valor da pressão de trabalho. Na troca da substância para o gás padrão, para realizar a medida para a calibração à escala absoluta, há também um tempo de espera, pois é preciso garantir que o composto tenha sido totalmente bombeado. Durante a exposição prolongada aos vapores o sistema pode alterar as condições de medida, comprometendo-as, uma vez que o método é comparativo. Além disso, a grande área superficial dos multicapilares pode resultar em condensação e aderência do vapor condensado dificultando assim, o bombeamento. Perante este problema utilizou-se uma agulha - ATS com razão de aspecto $\gamma = 0,02$ para contornar os problemas mencionados.

O fluxo é determinado indiretamente relacionando-o à queda de pressão (P) no reservatório de gás, registrada pelo MKS-Baratron, ao se fechar a VA enquanto se mantém VC aberta. No início do processo da medida, quando o gás é admitido na antecâmara ao se abrir VA há um aumento gradativo na pressão. Após um intervalo de tempo (tempo de estabilização, t_0) é atingido o regime de fluxo estacionário, onde $dP/dt = 0$, pois o fluxo de entrada se iguala ao fluxo de saída. Nessa condição de pressão estável P_0 , é feita a medida de η (Equação(21)), ou seja, fecha-se VA e faz-se a coleta de medidas de pressão versus tempo pela interface do microcomputador (placa Metrabyte) com 100 números de leitura em intervalos de 1 s.

O ajuste do conjunto P versus t permite obter o valor de k , k_1 e k_2 das equações (30) e (40). O fluxo gasoso no instante que é feita a medida de $I(E_0, \theta)$ é estimado como sendo igual a $\eta = kP_0$ para decaimento de primeira ordem e $\eta = k_1P_0 + k_2P_0^2$ para decaimento de primeira com segunda ordem . Introduzindo esse valor na equação (21), é possível então

determinar o valor absoluto da seção de choque para o ângulo, no caso, de 40° permitindo a normalização da curva relativa.

5.4 Análise e estimativa dos erros experimentais

O erro total estimado para as medidas absolutas da SCDE foi obtido através dos procedimentos padrões de propagação de erros^[58]. Têm-se que o erro porcentual total pode ser estimado considerando-se que:

$$\Delta^2 = \Delta_p^2 + \Delta_n^2 + \Delta_r^2 \quad (43)$$

Nessa expressão Δ_r está relacionado com a incerteza na medida relativa, Δ_n representa o erro devido ao processo de normalização e Δ_p representa o erro associado ao valor da SCDE absoluto do gás padrão.

Temos que o erro da medida relativa (intensidade espalhada) está associado a diversos fatores, como por exemplo, as flutuações do feixe de elétrons incidente e da pressão do gás, a incerteza na leitura dos equipamentos de medida, espalhamento devido as superfícies internas do espectrômetro e gases deslocalizados (background), bem como o erro estatístico associado ao processo de detecção dos elétrons espalhados. A avaliação desses fatores nos levaram as seguintes estimativas:

- Erro estatístico associado a medida: < 3%
- Espalhamento de background: 1%
- Incerteza no ângulo zero: 1%
- Incerteza na leitura do Baratron e flutuação da pressão: 0.2%
- Flutuação do feixe incidente e incerteza na escala de leitura do eletrômetro: 2%

A partir disso o erro total associado à medida relativa foi estimado em cerca de 4%. Temos que a incerteza associada à determinação do fluxo gasoso foi estimada em 4%, e portanto o erro devido ao processo de normalização, obtido considerando-se a propagação de erros foi estimado em 8%. Os valores absolutos da SCDE do gás padrão (Ar e N₂) utilizado neste trabalho são de Jansen *et al*^[59] que apresenta uma incerteza total de 6,5%. Portanto, o erro total associado a nossa medida absoluta é de aproximadamente 11%.

Capítulo 6

Apresentação e discussão dos resultados

6.1 Medidas de fluxo gasoso

Realizou-se o estudo do fluxo gasoso, separadamente da medida da SCDE, para os gases: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Propano, Butano e N₂, a fim de encontrar uma forma de diminuir a barra de erro relacionado à obtenção do fluxo gasoso. O fluxo gasoso usado para se calcular o valor absoluto da SCDE da equação (21), dependerá da forma com que o gás fluirá do reservatório de gás para o ambiente de alto-vácuo, como já mencionado anteriormente. Desta forma, buscou-se uma maneira mais adequada de tratar os dados de P versus t , ou seja, se a variação da pressão pelo tempo é de primeira ordem ou primeira com segunda ordem. O ajuste da curva foi feito através da equação (30) para fluxo gasoso de primeira ordem e equação (40) para fluxo gasoso de primeira com segunda ordem.

Nas figuras a seguir são apresentadas as curvas com ajustes de primeira ordem e de primeira com segunda ordem para o Ar.

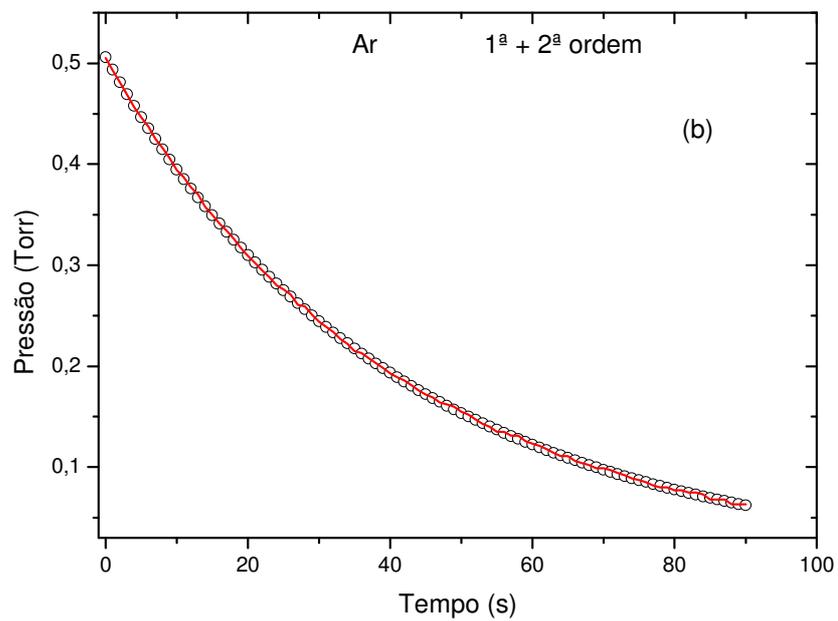
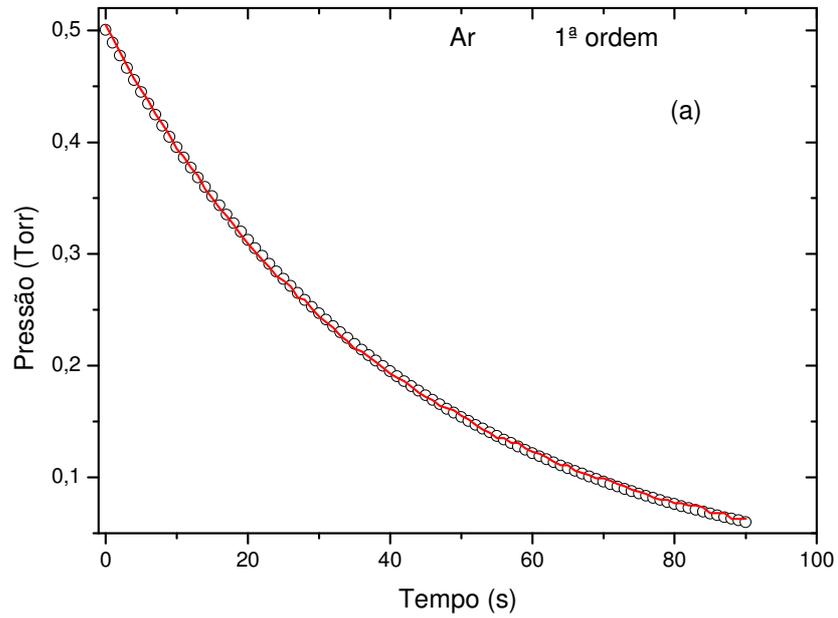


Figura 14 (a e b) – Ajuste de P versus t para pressão de 0,50 Torr de primeira ordem e primeira com segunda ordem respectivamente. Dados experimentais (\circ); ajuste (—).

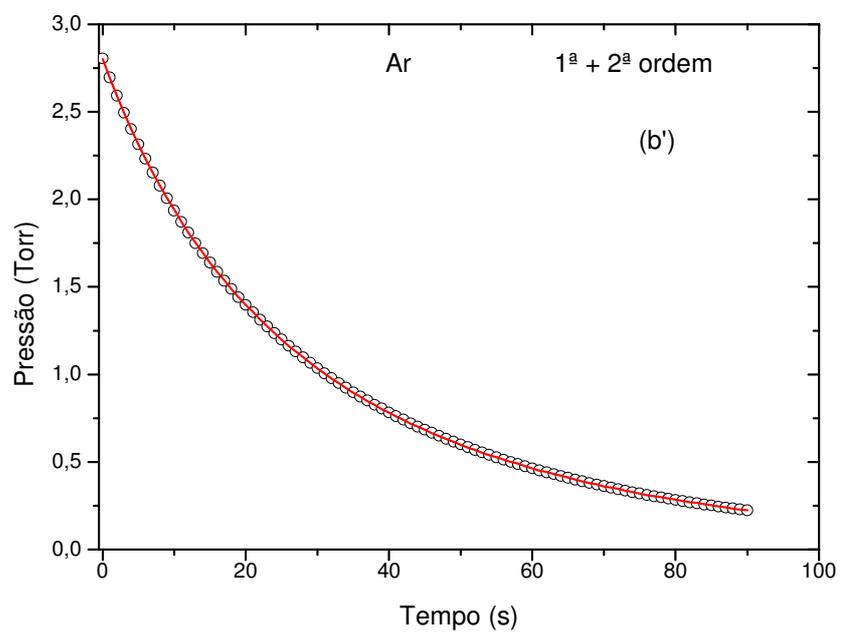
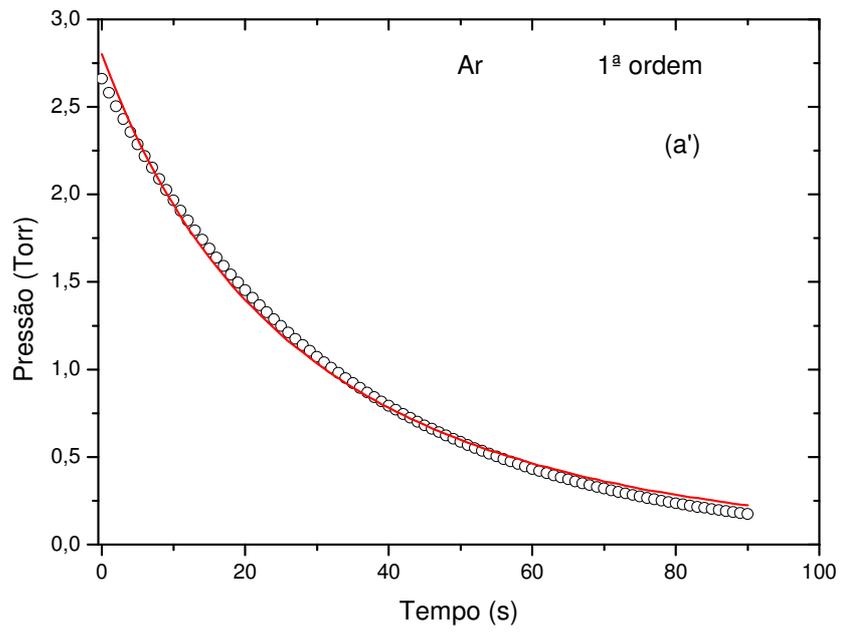


Figura 15 (a'-b') – Idem a Figura 14, porém para a pressão de 2,80 Torr.

O desvio relacionado aos ajustes podem ser vistos na Tabela 2. Nota-se que ajustando os dados de P versus t através da equação (40) o desvio é menor do que se ajustado pela equação(30), principalmente em pressões maiores. O mesmo comportamento é observado para todos os outros gases nobres. Isso demonstra que o fluxo gasoso depende da constante k_2 de segunda ordem neste intervalo de pressão, ou seja, acima de 0,50 Torr. Abaixo desta pressão não foi possível ajustar a curva através da equação (40), entende-se a partir disto que não há colisões significativas entre os átomos abaixo desta pressão. Assim, o ajuste de primeira ordem pode ser usado onde a pressão é baixa o suficiente (abaixo de 0,50 Torr para os gases nobres). Na Figura 16 (a-b) mostram-se o ajuste de primeira ordem do He e do Kr onde a pressão permite somente o ajuste através da equação (30) com $\chi^2 = 1,18 \times 10^{-4}$ e $\chi^2 = 2,98 \times 10^{-4}$ respectivamente (vide Tabela 2).

Átomos	Pressão (Torr)	1ª ordem: χ^2	1ª com 2ª ordem: χ^2
Ar	0,50	$4,16 \times 10^{-4}$	$1,18 \times 10^{-4}$
Ar	2,80	$1,68 \times 10^{-1}$	$1,92 \times 10^{-4}$
He	0,47	$1,18 \times 10^{-4}$	_____
Kr	0,37	$2,98 \times 10^{-4}$	_____

Tabela 2 – Coeficiente Chi-quadrado do ajuste.

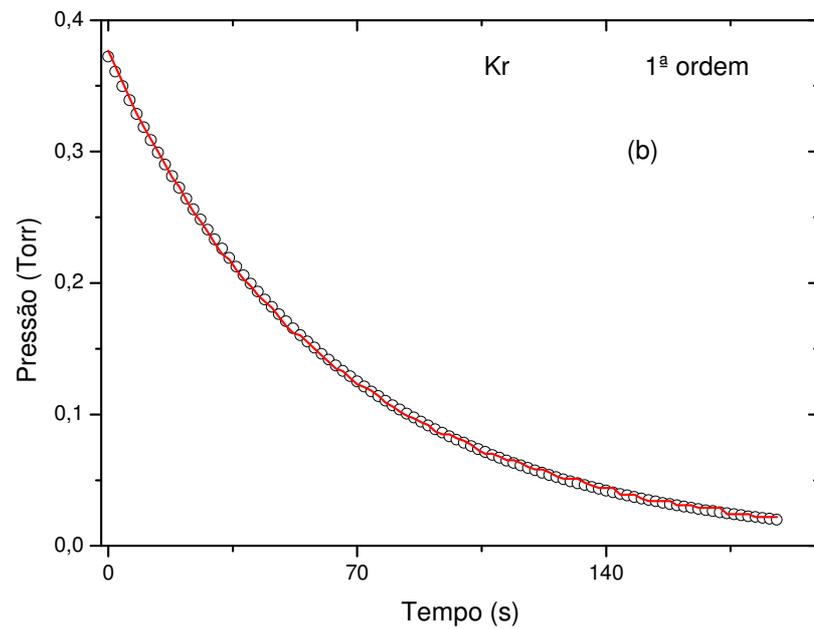
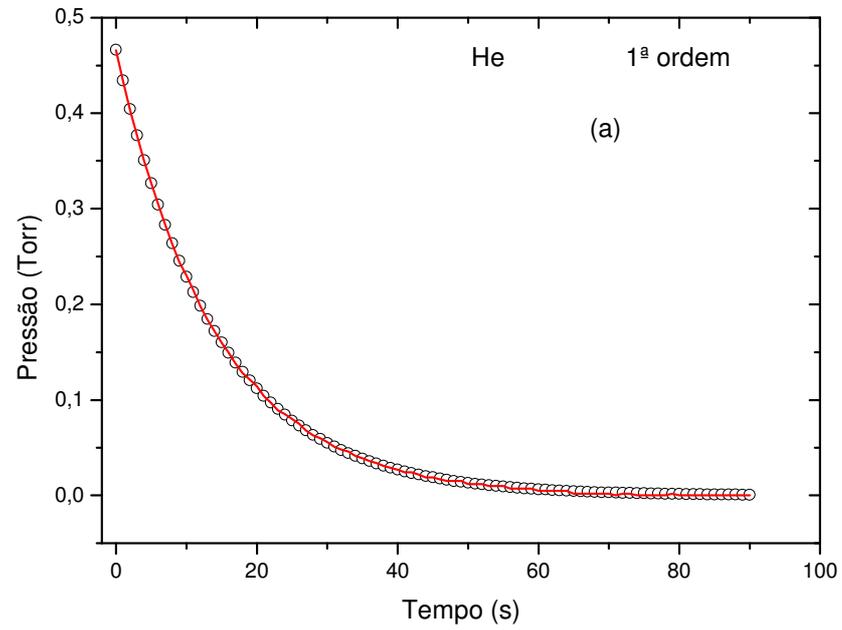


Figura 16 (a-b) – Ajuste de primeira ordem de P versus t para a pressão de 0,47 Torr para o He e 0,37 Torr para o Kr respectivamente.

Como podemos observar na Figura 16 (a-b), o ajuste das curvas utilizando somente primeira ordem para He e Kr nestas pressões são excelentes. No gráfico da Figura 17 temos outros gases nobres, que mostra a relação entre fluxo de segunda ordem e fluxo de primeira ordem da equação (40) em função da pressão no intervalo de pressão, onde o fluxo gasoso depende da constante k_2 .

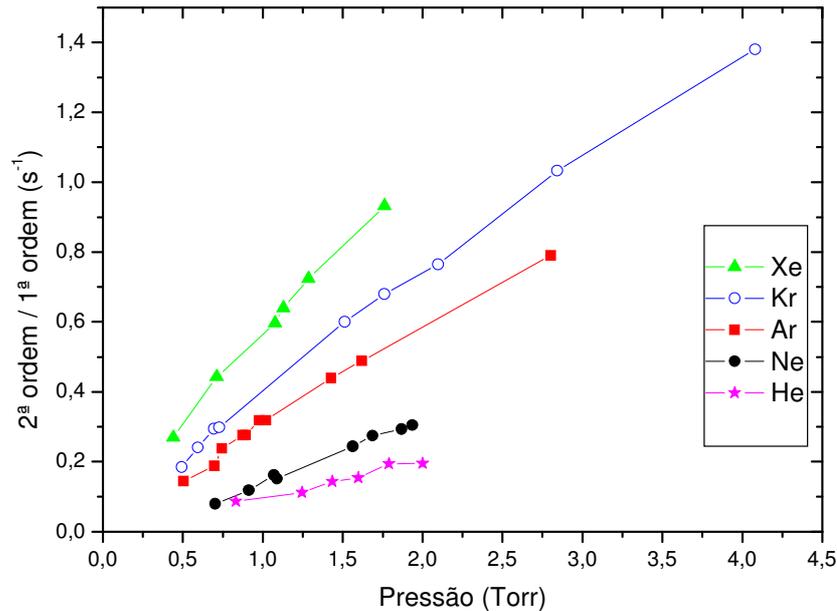


Figura 17 – Relação entre fluxo de segunda ordem e fluxo de primeira ordem em função da pressão.

Para cada gás, observa-se um coeficiente angular diferente, que se refere ao diâmetro atômico de cada gás (Tabela 3). À medida que a pressão aumenta, a relação aumenta, mostrando que a segunda ordem começa a contribuir significativamente no fluxo gasoso. Abaixo de 2,0 Torr, praticamente para todos os gases, o fluxo de primeira ordem domina o da segunda, mas acima deste valor, no caso do Kr, o fluxo de segunda ordem domina.

Gases	δ (Å)	M (g/mol)
He	2,20	4
Ne	2,38	20,2
Ar	2,96	40
Kr	3,16	83,8
Xe	3,43	131,3

Tabela 3 – Diâmetros (δ), obtidos através dos parâmetros de Van der Waals^[60], e massas molares (M) para os gases nobres.

Com os valores de k_I obtidos do ajuste de primeira com segunda ordem, fez-se um gráfico (Figura 18) de k_I versus $M^{-1/2}$ com todos os gases, incluindo o N_2 , Propano e Butano.

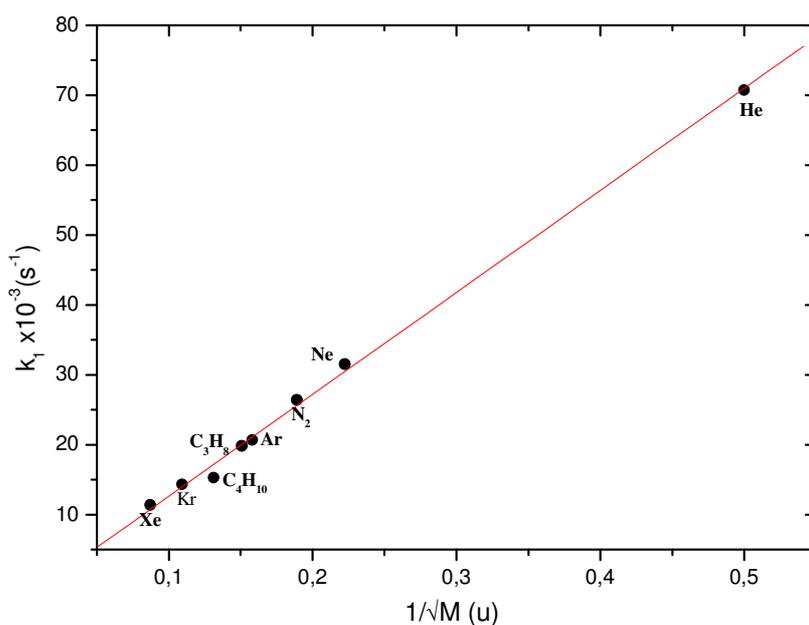


Figura 18 – k_I em função do inverso da raiz da massa molar dos gases nobres, do Propano, Butano e N_2 .

Observa-se que os dados seguem uma dependência linear com o inverso do quadrado da massa molar e, portanto esta de acordo com a equação (29). Para verificar a validade de k_2 , fez-se através da equação (38) um gráfico de $k_2.M^{1/2}$ versus δ^2 (Figura 19).

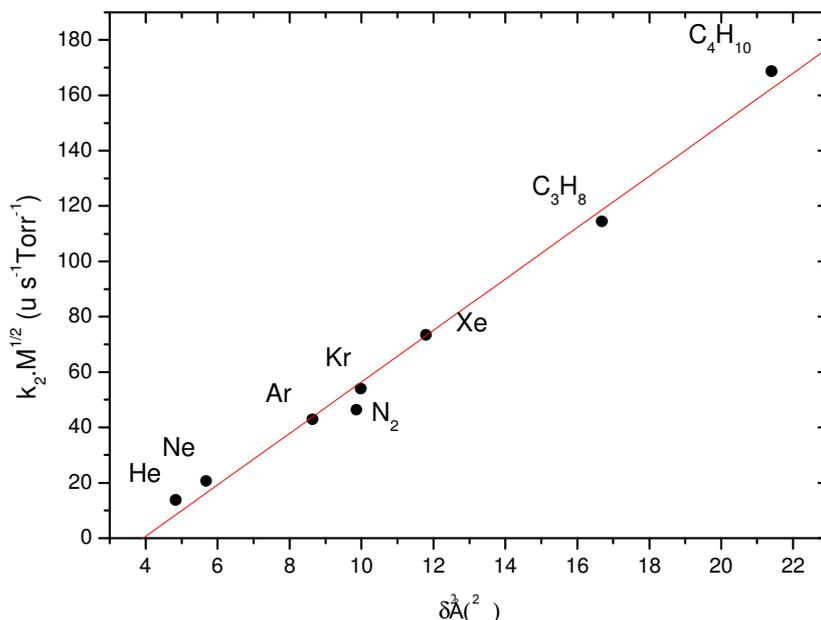


Figura 19 – Dependência linear de $k_2.M^{1/2}$ em função do diâmetro ao quadrado da esfera rígida.

A dependência linear de $k_2.M^{1/2}$ em função do quadrado do diâmetro, mostra que a constante k_2 foi obtida corretamente e está de acordo com a equação (38). No entanto, ao fazer o mesmo tipo de análise com os vapores dos líquidos, notou-se que os valores de k , k_1 e k_2 não seguiram um padrão, ou seja, em um conjunto de dados de uma mesma substância, os valores não concordaram entre si, diferentemente dos gases. O fato pode estar relacionado a possíveis condensações nos tubos do reservatório de gás ou na válvula agulha, durante a medida do fluxo.

Os dados do fluxo dos vapores dos líquidos foram tratados como sendo fluxo de primeira ordem. Porém, não foi usada a curva inteira para fazer o ajuste. Utilizaram-se apenas os seis primeiros pontos da queda da pressão, ou seja, considerou-se a velocidade de efusão em uma pressão bem próxima da pressão a qual foi feita a medida de espalhamento, e então, fez-se o ajuste como sendo apenas de primeira ordem. Fazendo o tratamento desta forma, as medidas ficaram mais concordantes entre uma medida e outra com um erro de 4%, como mencionado anteriormente. Já o tratamento dos dados de P versus t até o escoamento total dos gases, no caso dos nobres, Propano e Butano, o erro é $< 2\%$. A medida de fluxo gasoso para

os vapores de líquidos através da curva P versus t até o escoamento total dos vapores, exige uma investigação mais detalhada que ainda está fase de andamento.

6.3 Curvas normalizadas aos valores absolutos da SCDE

Na realização das medidas relativas e absolutas da SCDE, é importante manter uma pressão estável, de forma que o fluxo gasoso seja constante durante toda a medida. Assim, a introdução dos vapores dos líquidos, utilizados neste trabalho, na câmara foi feita mantendo-se a ampôla sob resfriamento constante, através de banho de gelo, durante toda a medida. Como já foi citada anteriormente, a pureza da amostra das substâncias foi verificada com um espectrômetro de massa do tipo quadrupolo acoplado na câmara de alto-vácuo. Para todos os compostos líquidos estudados realizamos o mesmo procedimento de congelamento com nitrogênio líquido e logo em seguida o bombeamento da linha de admissão da amostra até o total descongelamento.

Todas as medidas absolutas foram feitas para o ângulo 40° de acordo com o procedimento 5.3. A princípio poderíamos escolher qualquer ângulo para realizar a medida absoluta, porém, em ângulos menores o detector de elétrons é atingido pelo feixe primário de elétrons e em ângulos maiores, a contagem de elétrons espalhados é baixa, assim, após várias medidas, notamos que em 40° há uma menor contribuição do background e uma melhor estatística na contagem dos elétrons.

Como gás padrão, foram utilizados o Ar nas medidas do Metanol, Etanol, 1-propanol e 2-propanol e o N_2 nas medidas do Butano e Benzeno. Além disso, em algumas medidas do 1-propanol e 2-propanol também utilizou-se o N_2 para a medida absoluta, porém, como esperado, nenhuma alteração no resultado foi verificado. Usamos os valores de Jansen *et al*^[59] para as SCDE absolutas dos gases padrões (Ar e N_2) com erro total de 6,5% como dito anteriormente.

A seguir apresentaremos as curvas com valores absolutos de SCDE, com erro total de 11% de acordo com a propagação de erros da seção 5.4, para as substâncias estudadas neste trabalho, sendo elas: Butano, Benzeno, Metanol, Etanol, 1-propanol e 2-propanol; com energia de impacto desde 200 eV a 1000 eV em comparação com o MAIp calculado pelo

Prof. Dr. Lee Mu-Tao, do Departamento de Química da UFSCar, e com Ma *et al*^[61] incluindo os efeitos estático-troca-polarização-absorção (MAIpta) no caso do Butano e Benzeno.

6.3.1 Resultados obtidos para o Butano

O Butano possui fórmula molecular C_4H_{10} , a temperatura ambiente e condições normais de pressão, o butano é um gás altamente inflamável e inodoro. Demais características são apresentadas na Tabela 4.

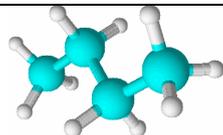
Fórmula estrutural	
Diâmetro	: 4,63 Å
Polarizabilidade	: $8,20 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$
Massa Molar	: 58,12 g/mol
Ponto de Fusão	: 135,4 K
Ponto de Ebulição	: 272,6 K
Pressão de vapor a 0° C	: 783,77 mmHg

Tabela 4 – Dados do Butano^[60, 62].

O Butano afeta a corrente produzida pelo canhão de elétrons, desviando o feixe da trajetória inicial (antes de colocar a substância na câmara). Assim, após o tempo de estabilização do fluxo gasoso, ajustou-se no sistema de deflexão a posição do feixe de elétrons. A seguir são apresentadas as curvas experimentais com valores absolutos da SCDE para o Butano em comparação com o MAIp e com MAIpta.

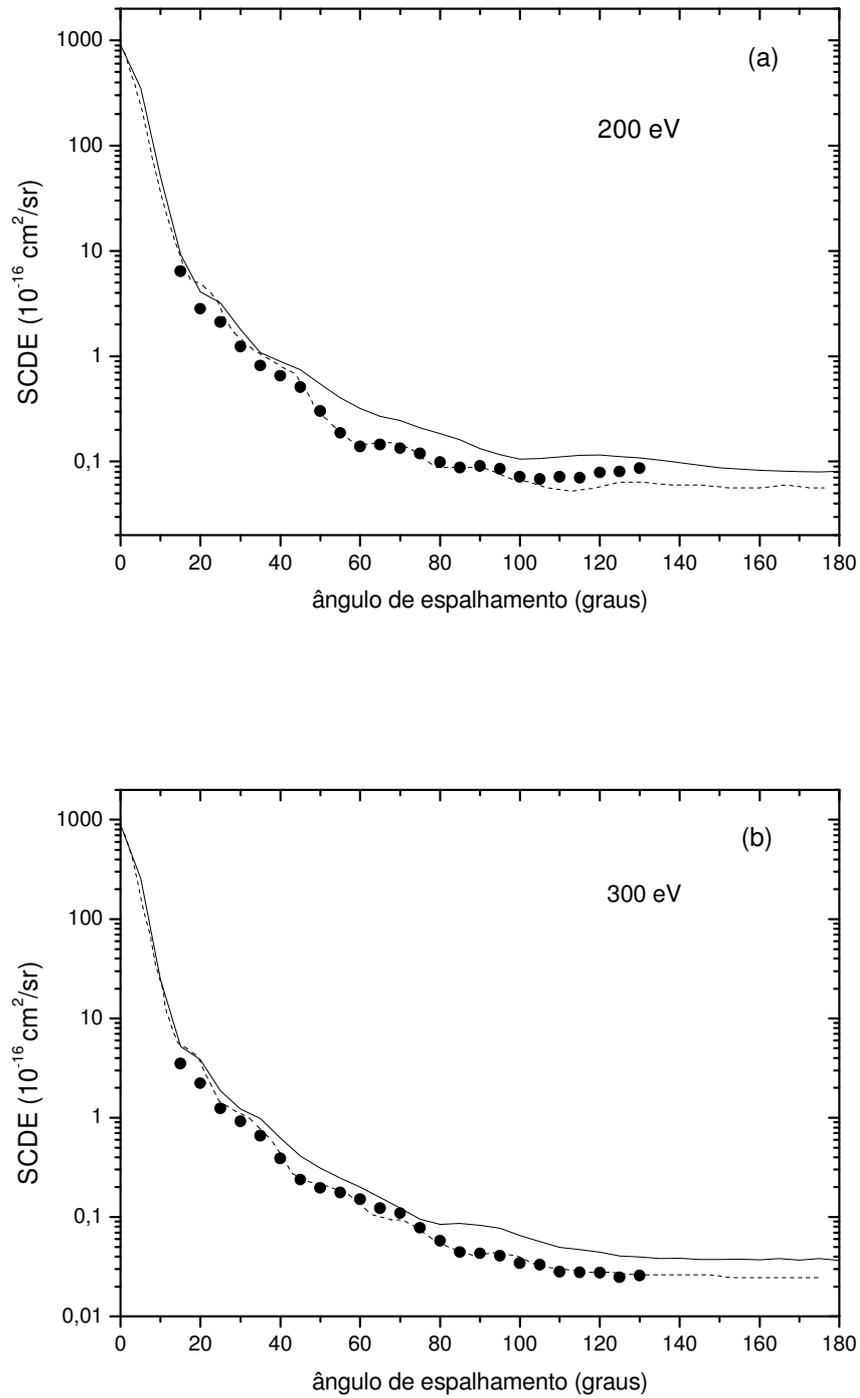


Figura 20 (a-b) - SCDE absoluto da interação e^- - Butano para energias de 200 eV e 300 eV respectivamente. Valores experimentais absolutos (\bullet); cálculos teóricos do MAIp (—); cálculos teóricos MAIpta (----).

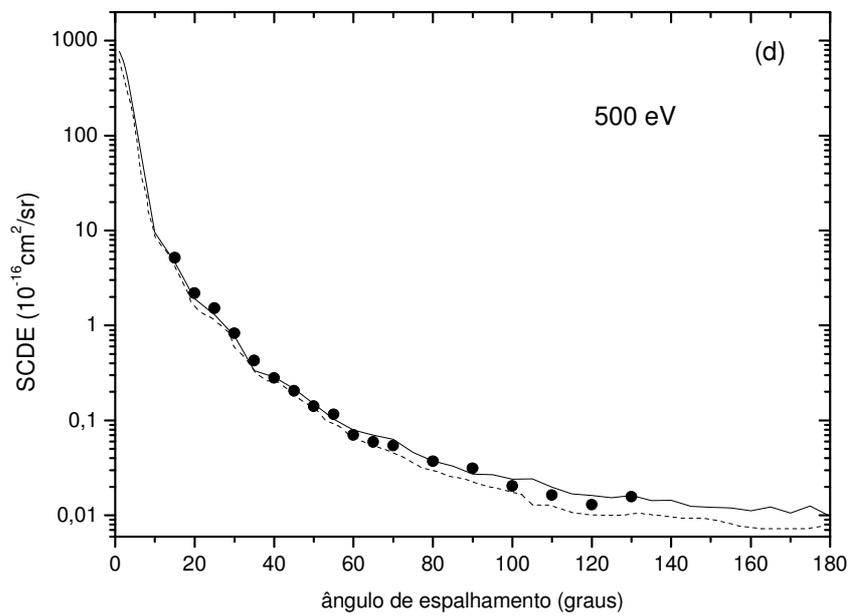
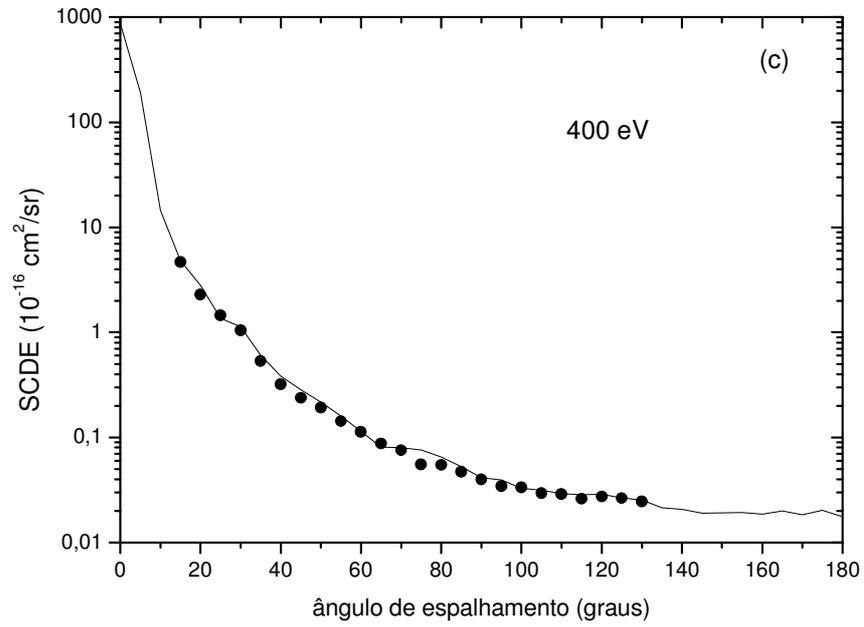


Figura 21 (c-d) – Idem a Figura 20, porém para energias de 400 eV e 500 eV respectivamente.

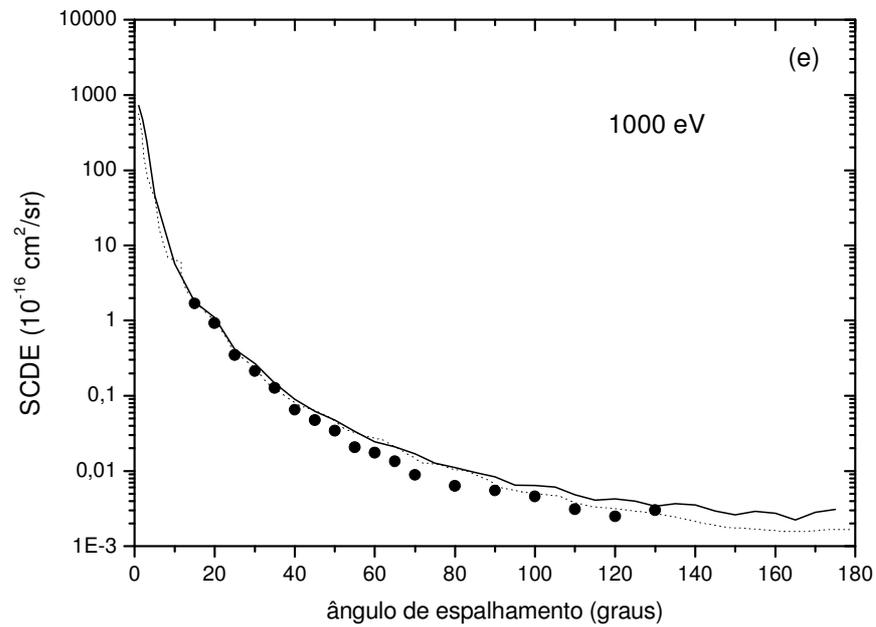


Figura 22 (e) – Idem Figura 20, porém para energia de 1000 eV.

Nota-se uma excelente concordância dos dados experimentais com os cálculos teóricos. A concordância é maior quando comparamos com os dados de MAI_{pta}, que incluiu, além do potencial de polarização em seus cálculos através do MAI, o efeito de troca e absorção. A concordância em 200 eV, fica em torno de 74% em relação ao MAI_p e 85% em relação ao MAI_{pta} (Figura 20 (a)). Em 1000 eV em relação ao MAI_p nossos dados concordam em 73% e em relação ao MAI_{pta} em 90% (Figura 22 (e)). Os dados experimentais absolutos da SCDE podem ser vistos na tabela a seguir.

Ângulo ($^{\circ}$)	E_0 (eV)				
	200	300	400	500	1000
15	6,43(0)*	3,51(0)	4,68(0)	5,17(0)	1,68(0)
20	2,83(0)	2,22(0)	2,29(0)	2,18(0)	9,26(-1)
25	2,11(0)	1,24(0)	1,45(0)	1,52(0)	3,48(-1)
30	1,23(0)	9,23(-1)	1,04(0)	8,29(-1)	2,10(-1)
35	8,10(-1)	6,60(-1)	5,31(-1)	4,29(-1)	1,26(-1)
40	6,55(-1)	3,90(-1)	3,20(-1)	2,81(-1)	6,49(-2)
45	5,10(-1)	2,40(-1)	2,40(-1)	2,05(-1)	4,69(-2)
50	3,02(-1)	1,96(-1)	1,90(-1)	1,42(-1)	3,39(-2)
55	1,86(-1)	1,76(-1)	1,43(-1)	1,16(-1)	1,98(-2)
60	1,39(-1)	1,50(-1)	1,13(-1)	7,02(-2)	1,75(-2)
65	1,45(-1)	1,22(-1)	8,74(-2)	5,93(-2)	1,34(-2)
70	1,34(-1)	1,10(-1)	7,60(-2)	5,43(-2)	8,90(-3)
75	1,20(-1)	7,80(-2)	5,50(-2)	-	-
80	1,00(-1)	5,70(-2)	5,46(-2)	3,72(-2)	6,20(-3)
85	8,70(-2)	4,43(-2)	4,70(-2)	-	-
90	9,00(-2)	4,30(-2)	4,00(-2)	3,15(-2)	5,50(-3)
95	8,50(-2)	4,10(-2)	3,40(-2)	-	-
100	7,20(-2)	3,40(-2)	3,34(-2)	2,05(-2)	4,60(-3)
105	6,80(-2)	3,30(-2)	2,90(-2)	-	-
110	7,10(-2)	2,80(-2)	2,90(-2)	1,64(-2)	3,10(-3)
115	7,04(-2)	2,80(-2)	2,61(-2)	-	-
120	7,80(-2)	2,70(-2)	2,74(-2)	1,30(-2)	2,50(-3)
125	8,00(-2)	2,46(-2)	2,64(-2)	-	-
130	8,60(-2)	2,50(-2)	2,45(-2)	1,58(-2)	3,00(-3)

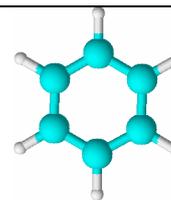
* 6,43(0) como 6,43, dados da SCDE dado em $10^{-16} \text{cm}^2/\text{sr}$.

Tabela 5 – Dados absolutos da SCDE obtidos experimentalmente para o Butano

6.3.2 Resultados obtidos para o Benzeno

O Benzeno possui fórmula molecular C_6H_6 , é um líquido incolor e inflamável de odor doce e agradável, porém altamente tóxico. É usado como solvente e matéria-prima básica na produção de muitos compostos orgânicos importantes. Na Tabela 6 apresentamos alguns dados referentes ao Benzeno.

Fórmula estrutural



Diâmetro	: 4,63 Å
Polarizabilidade	: $10,32 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$
Massa Molar	: 78,11 g/mol
Ponto de Fusão	: 278,64 K
Ponto de Ebulição	: 353,24 K
Pressão de vapor a 0° C	: 30,8 mmHg

Tabela 6 – Características do Benzeno^[60, 62].

O Benzeno de alguma forma afeta a corrente do canhão, diminuindo sua intensidade, assim, tanto na medida relativa, quanto na absoluta, foi necessário um certo tempo de estabilização da intensidade do feixe (de 30 a 40 minutos) antes de realizar a medida. A seguir, são apresentadas as curvas experimentais com dados absolutos da SCDE em comparação com os cálculos teóricos do MAIp e do MAIpta.

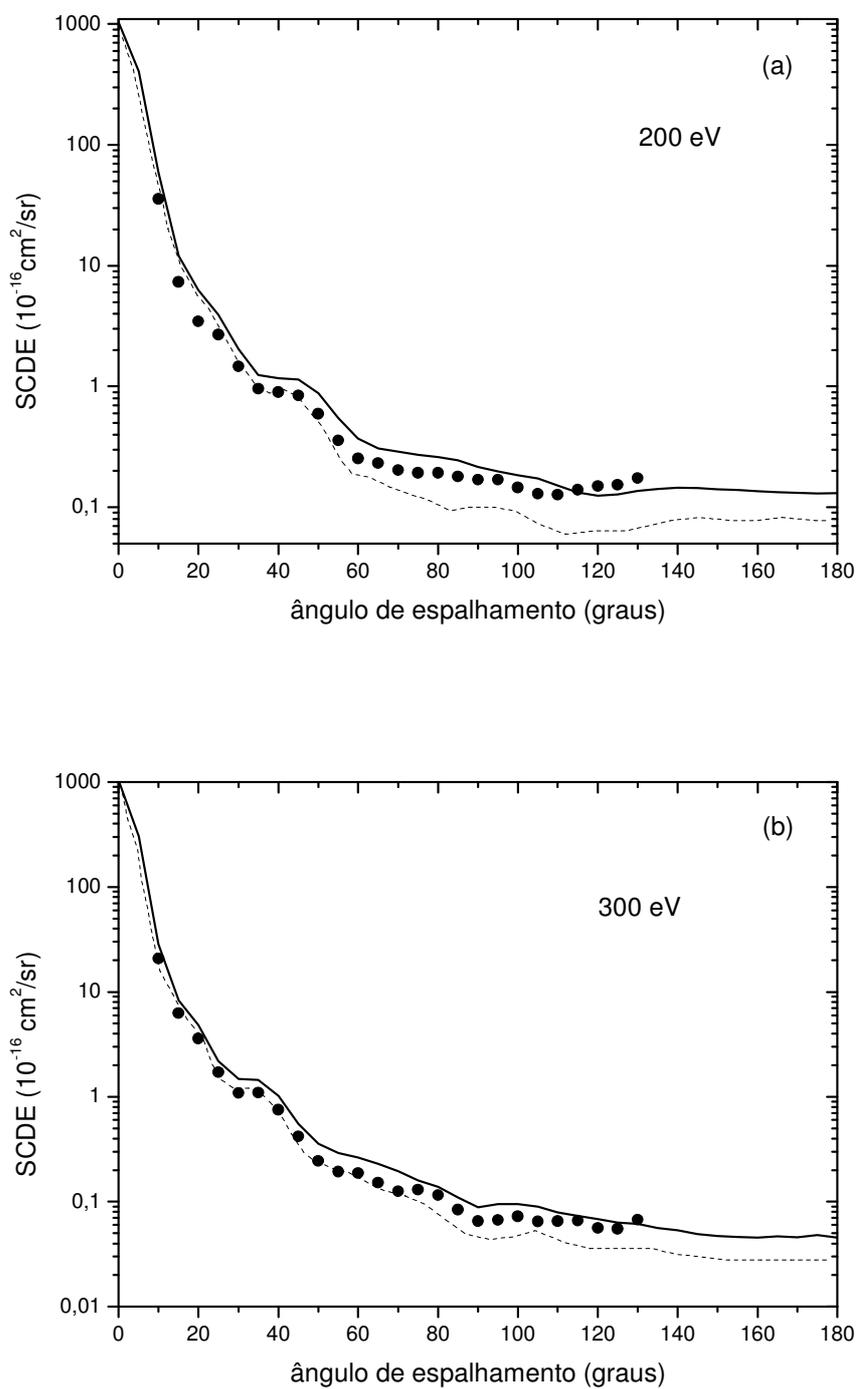


Figura 23 (a-b) – SCDE absoluto da interação e^- - Benzeno para energias de 200 eV e 300 eV respectivamente. Valores experimentais absolutos (\bullet); cálculos teóricos do MAIp (—); cálculos teóricos MAIpta (----).

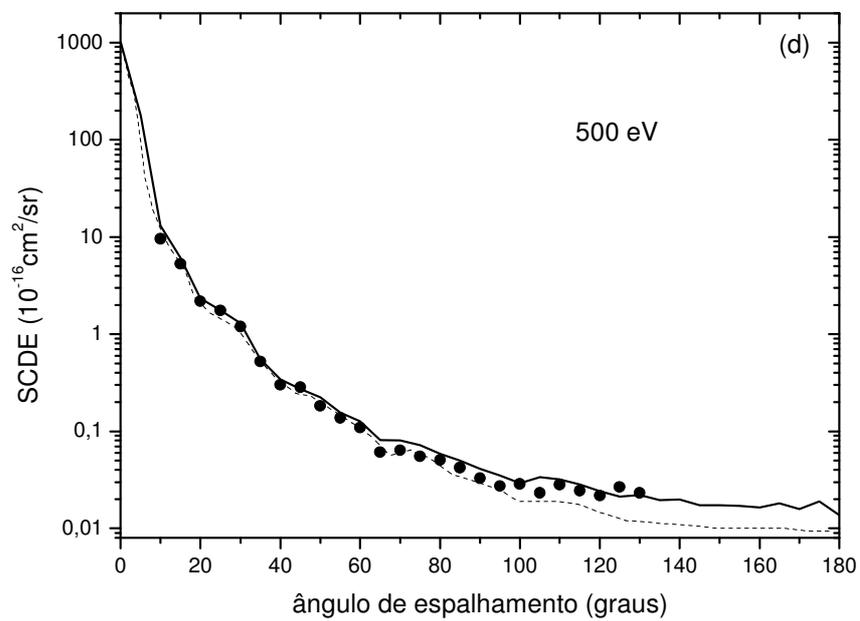
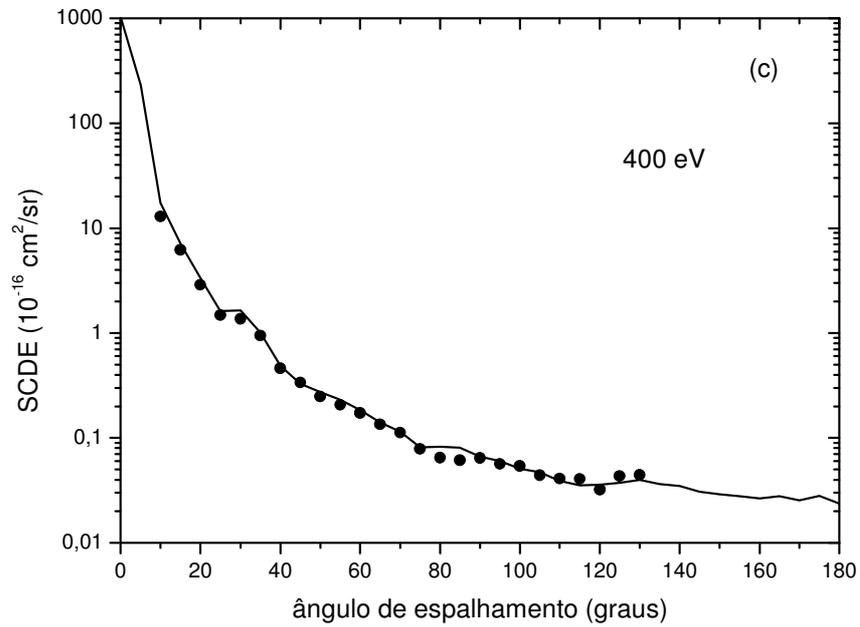


Figura 24 (c-d) – Idem a Figura 23, porém para energias de 400 eV e 500 eV respectivamente.

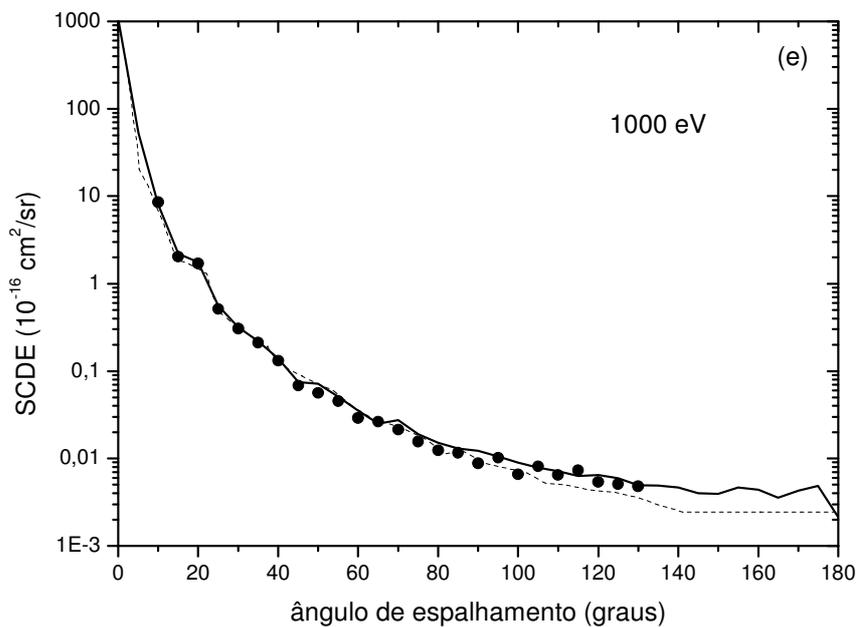


Figura 25 (e) – Idem a Figura 23, porém para energia de 1000 eV.

Da mesma forma que o Butano, os dados incluindo os efeitos de estático-troca-polarização-absorção concordam melhor que com o MAIp. A concordância em 200 eV é de 77% em relação ao MAIp e 96% com MAIpta (Figura 23 (a)). Em 1000 eV a concordância chega a 93% para o MAIp e 92% para o MAIpta (Figura 25 (e)). Os dados experimentais absolutos da SCDE podem ser vistos na Tabela 7.

Ângulo ($^{\circ}$)	E_0 (eV)				
	200	300	400	500	1000
10	3,55(1)*	2,07(1)	1,29(1)	9,55(0)	8,51(0)
15	7,33(0)	6,29(0)	6,20(0)	5,28(0)	2,04(0)
20	3,45(0)	3,60(0)	2,88(0)	2,17(0)	1,63(0)
25	2,69(0)	1,71(0)	1,48(0)	1,75(0)	5,12(-1)
30	1,47(0)	1,08(0)	1,36(0)	1,19(0)	3,11(-1)
35	9,60(-1)	1,09(0)	9,45(-1)	5,22(-1)	2,11(-1)
40	9,00(-1)	7,51(-1)	4,61(-1)	3,01(-1)	1,31(-1)
45	8,42(-1)	4,18(-1)	3,34(-1)	2,83(-1)	6,81(-2)
50	5,95(-1)	2,45(-1)	2,48(-1)	1,82(-1)	5,61(-2)
55	3,57(-1)	1,93(-1)	2,07(-1)	1,38(-1)	4,53(-2)
60	2,56(-1)	1,87(-1)	1,72(-1)	1,07(-1)	2,90(-2)
65	2,32(-1)	1,52(-1)	1,34(-1)	6,10(-2)	2,64(-2)
70	2,03(-1)	1,26(-1)	1,12(-1)	6,35(-2)	2,14(-2)
75	1,93(-1)	1,30(-1)	7,84(-2)	5,51(-2)	1,56(-2)
80	1,92(-1)	1,15(-1)	6,47(-2)	5,04(-2)	1,24(-2)
85	1,79(-1)	8,43(-2)	6,12(-2)	4,21(-2)	1,16(-2)
90	1,69(-1)	6,50(-2)	6,43(-2)	3,29(-2)	8,60(-3)
95	1,69(-1)	6,69(-2)	5,67(-2)	2,72(-2)	1,02(-2)
100	1,46(-1)	7,26(-2)	5,40(-2)	2,87(-2)	6,60(-3)
105	1,30(-1)	6,47(-2)	4,42(-2)	2,32(-2)	8,10(-3)
110	1,28(-1)	6,52(-2)	4,10(-2)	2,85(-2)	6,30(-3)
115	1,40(-1)	6,62(-2)	4,06(-2)	2,45(-2)	7,30(-3)
120	1,50(-1)	5,63(-2)	3,21(-2)	2,18(-2)	6,00(-3)
125	1,53(-1)	5,52(-2)	4,33(-2)	2,66(-2)	5,40(-3)
130	1,66(-1)	6,74(-2)	4,45(-2)	2,33(-2)	4,80(-3)

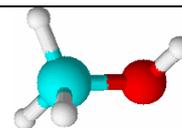
*3,55(1) como $3,55 \times 10^1$, dados da SCDE dado em $10^{-16} \text{cm}^2/\text{sr}$.

Tabela 7 – Dados absolutos da SCDE obtidos experimentalmente para o Benzeno.

6.3.3 Resultados obtidos para o Metanol

O Metanol possui fórmula molecular CH_3OH , também é conhecido com álcool metílico, é um líquido incolor de odor pungente, volátil, inflamável e tóxico. Mais alguns dados são apresentados na Tabela 8:

Fórmula estrutural



Diâmetro	: 3,76 Å
Polarizabilidade	: $3,29 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$
Dipolo	: 1,70 D
Massa Molar	: 32,04 g/mol
Ponto de Fusão	: 176 K
Ponto de Ebulição	: 337,8 K
Pressão de vapor a 0° C	: 30,24 mmHg

Tabela 8 – Dados do metanol^[60, 62].

Assim como o Benzeno, o Metanol afeta a corrente de elétrons, desta forma foi necessário um certo tempo de estabilização da corrente. A seguir são apresentadas as curvas experimentais com dados absolutos da SCDE do metanol para energias de impacto desde 200eV a 1000eV em comparação com a curva obtida através de cálculos teóricos do MAIp.

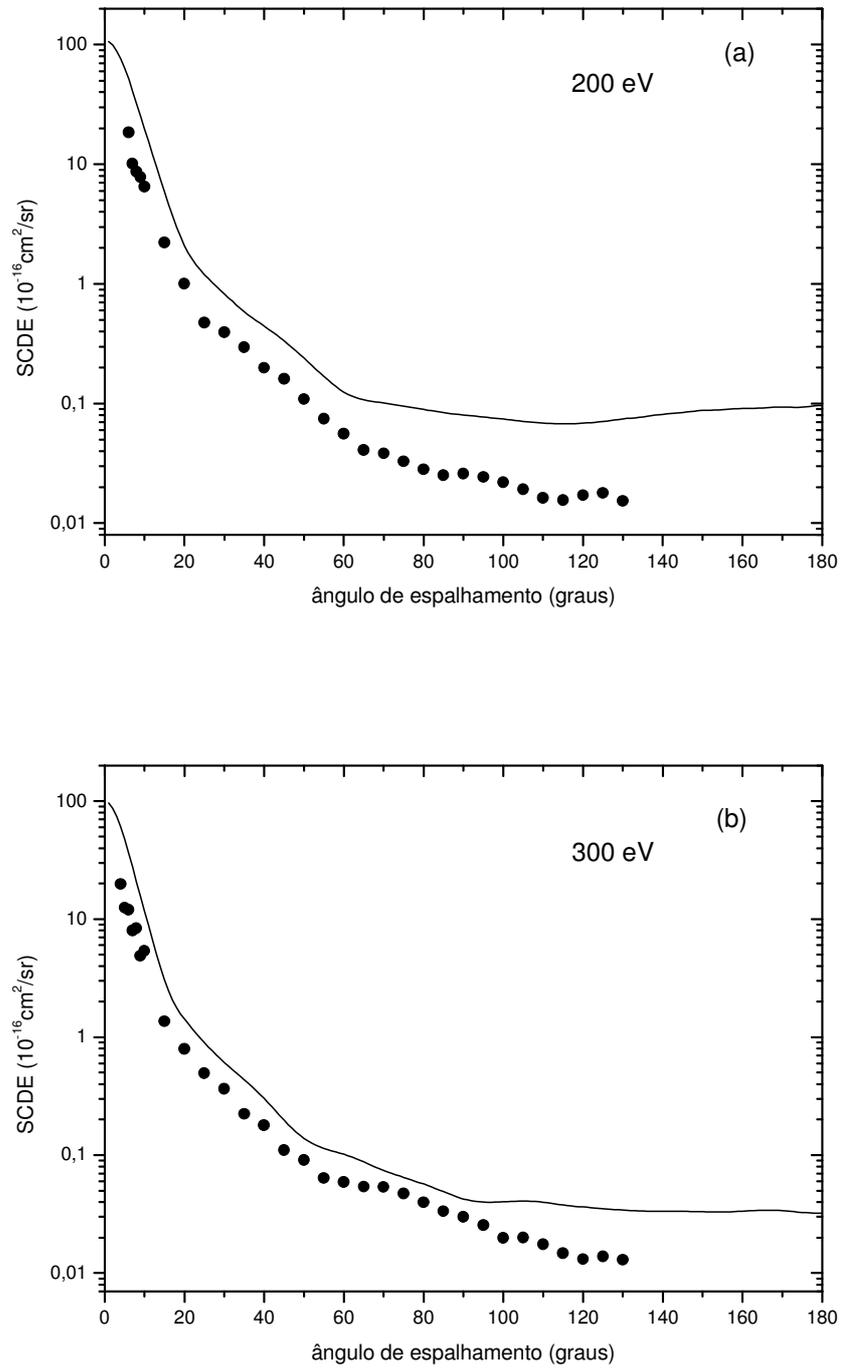


Figura 26 (a-b) - SCDE absoluto da interação e^- - Metanol para energias de 200 eV e 300 eV respectivamente. Valores experimentais absolutos (\bullet); cálculos teóricos do MAIp ($-$).

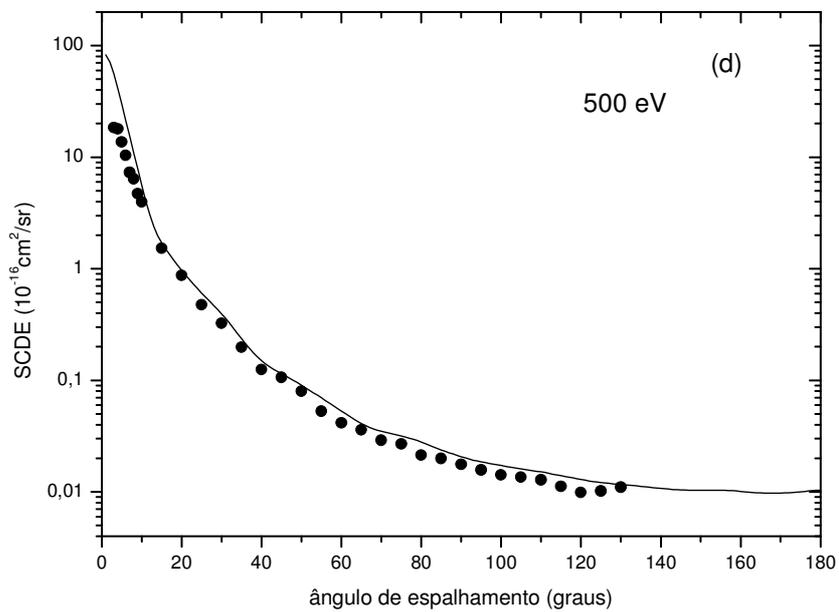
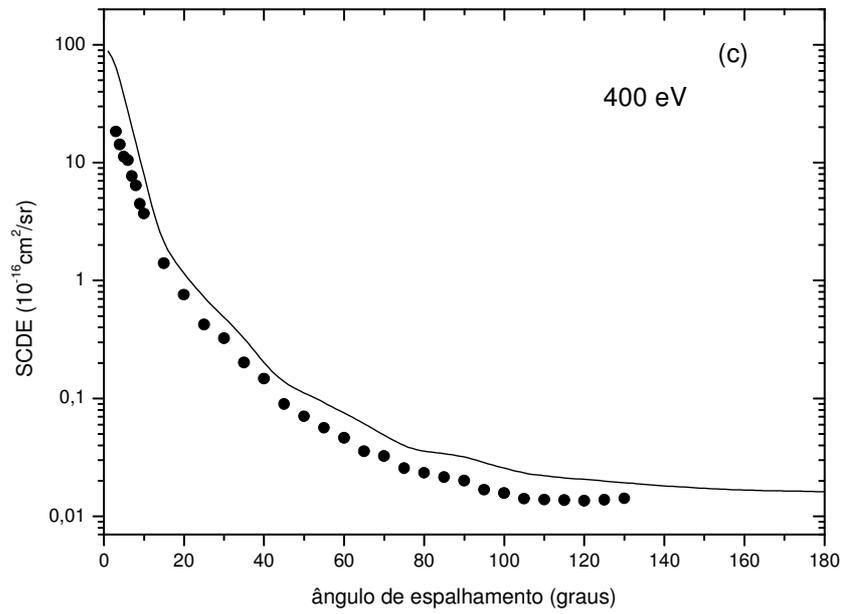


Figura 27 (c-d) – Idem a Figura 26, porém para energias de 400 eV e 500 eV respectivamente.

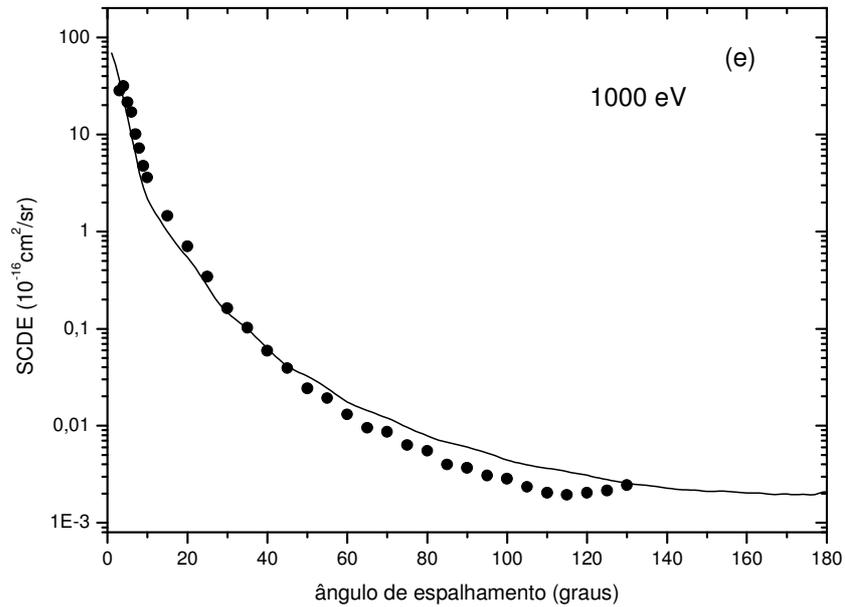


Figura 28 (e) – Idem a Figura 26, porém para energia de 1000 eV.

Nota-se uma boa concordância quantitativa e qualitativa dos dados. Em comparação com o MAIp, nossos dados apresentaram uma concordância de cerca de 45% em 200 eV (Figura 26 (a)). Essa concordância se torna maior à medida que a energia de impacto aumenta, aproximando em cerca de 95% em 1000 eV (Figura 28 (e)). Porém, percebe-se uma pequena queda da curva a ângulos maiores ($>50^\circ$) em 1000 eV, pois conforme o ângulo aumenta o espalhamento diminui tornando a medida mais susceptível a erros. Os dados experimentais absolutos da SCDE são apresentados na Tabela 9.

Ângulo (°)	E ₀ (eV)				
	200	300	400	500	1000
6	1.85(1)*	1.20(1)	1.05(1)	1.04(1)	1.70(1)
7	1.01(1)	8.01(0)	7.69(0)	7.30(0)	1.01(1)
8	8.71(0)	8.36(0)	6.39(0)	6.40(0)	7.22(0)
9	7.82(0)	4.88(0)	4.48(0)	4.70(0)	4.74(0)
10	6.48(0)	5.35(0)	3.69(0)	3.97(0)	3.60(0)
15	2.22(0)	1.36(0)	1.40(0)	1.53(0)	1.45(0)
20	1.01(0)	7.97(-1)	7.58(-1)	8.73(-1)	7.00(-1)
25	4.75(-1)	4.96(-1)	4.22(-1)	4.75(-1)	3.43(-1)
30	3.95(-1)	3.65(-1)	3.23(-1)	3.24(-1)	1.62(-1)
35	2.96(-1)	2.23(-1)	2.01(-1)	1.98(-1)	1.02(-1)
40	1.99(-1)	1.79(-1)	1.47(-1)	1.25(-1)	5.92(-2)
45	1.61(-1)	1.10(-1)	8.95(-2)	1.06(-1)	3.90(-2)
50	1.09(-1)	9.09(-2)	7.05(-2)	7.98(-2)	2.43(-2)
55	7.45(-2)	6.37(-2)	5.63(-2)	5.27(-2)	1.92(-2)
60	5.59(-2)	5.90(-2)	4.63(-2)	4.15(-2)	1.31(-2)
65	4.10(-2)	5.41(-2)	3.56(-2)	3.60(-2)	9.49(-3)
70	3.82(-2)	5.37(-1)	3.25(-2)	2.90(-2)	8.67(-3)
75	3.28(-2)	4.72(-1)	2.56(-2)	2.69(-2)	6.32(-3)
80	2.81(-2)	3.99(-2)	2.34(-2)	2.13(-2)	5.51(-3)
85	2.51(-2)	3.34(-2)	2.15(-2)	2.00(-2)	3.98(-3)
90	2.60(-2)	2.99(-2)	2.01(-2)	1.77(-2)	3.67(-3)
95	2.43(-2)	2.55(-2)	1.68(-2)	1.57(-2)	3.06(-3)
100	2.20(-2)	1.98(-2)	1.57(-2)	1.42(-2)	2.86(-3)
105	1.92(-2)	2.00(-2)	1.41(-2)	1.35(-2)	2.35(-3)
110	1.62(-2)	1.75(-2)	1.39(-2)	1.28(-2)	2.04(-3)
115	1.56(-2)	1.47(-2)	1.37(-2)	1.12(-2)	1.94(-3)
120	1.71(-2)	1.31(-2)	1.36(-2)	9.88(-3)	2.04(-3)
125	1.78(-2)	1.38(-2)	1.38(-2)	1.02(-2)	2.14(-3)
130	1.53(-2)	1.30(-2)	1.42(-2)	1.10(-2)	2.45(-3)

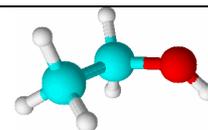
*1.85(1) como 1.85×10^1 , dados da SCDE dado em $10^{-16} \text{cm}^2/\text{sr}$.

Tabela 9 – Dados experimentais absolutos da SCDE para o Metanol.

6.3.4 Resultados obtidos para o Etanol

O Etanol possui fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, também é conhecido como álcool etílico. É um líquido incolor, volátil, inflamável e possui um odor agradável sendo altamente empregado em indústria de bebidas, perfumarias e como combustíveis. Algumas outras características são encontradas na Tabela 10.

Fórmula estrutural



Diâmetro	: 4,055 Å
Polarizabilidade	: $5,41 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$
Dipolo	: 1,69 D
Massa Molar	: 46,07 g/mol
Ponto de Fusão	: 158,8 K
Ponto de Ebulição	: 351,6 K
Pressão de vapor a 0° C	: 11,77 mmHg

Tabela 10 – Dados do etanol^[60, 62].

Assim como o Butano, o Etanol desvia o feixe de elétrons. A seguir são apresentadas as curvas experimentais com dados absolutos da SCDE do Etanol para energias de impacto desde 200eV a 1000eV em comparação com a curva obtida através de cálculos teóricos do MAIp.

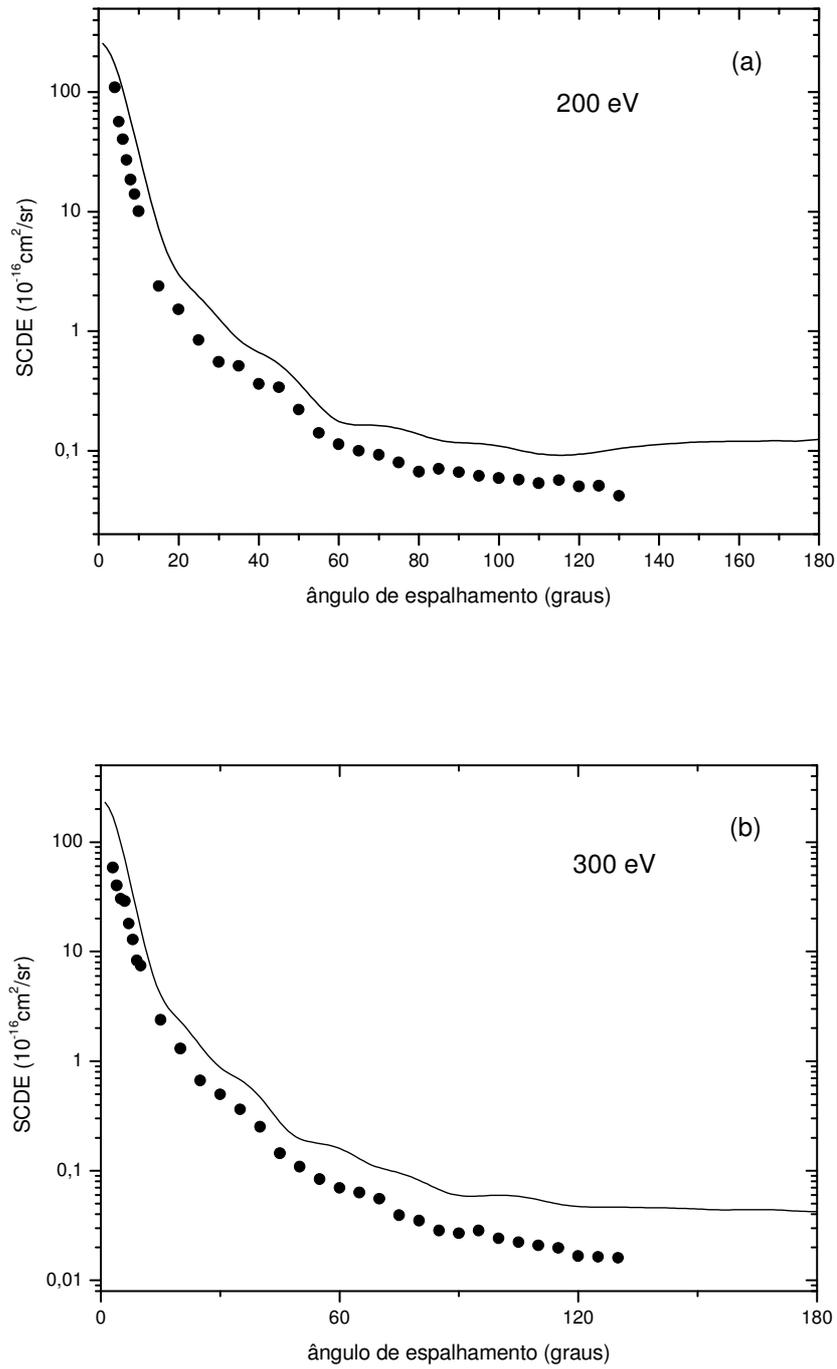


Figura 29 (a-b) - SCDE absoluto da interação e^- - Etanol para energias de 200 eV e 300 eV respectivamente. Valores experimentais absolutos (\bullet); cálculos teóricos do MAIp ($-$).

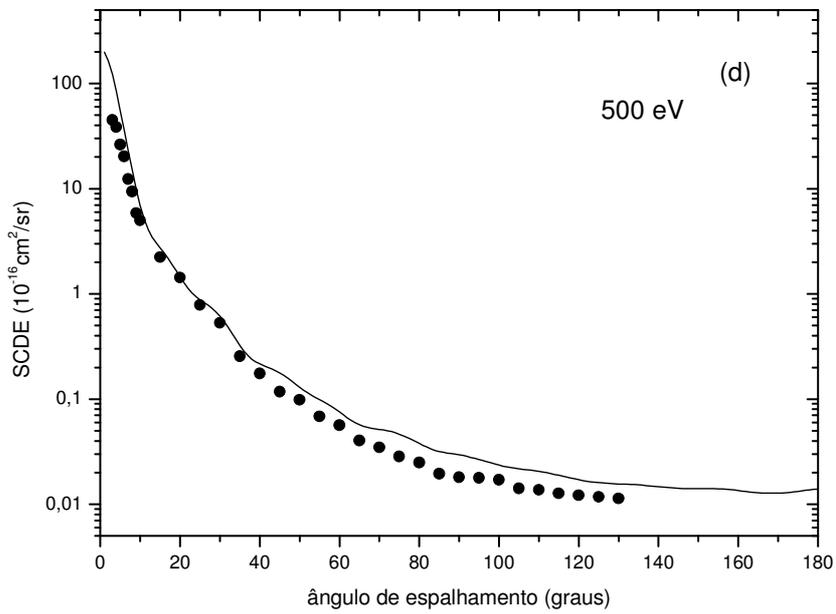
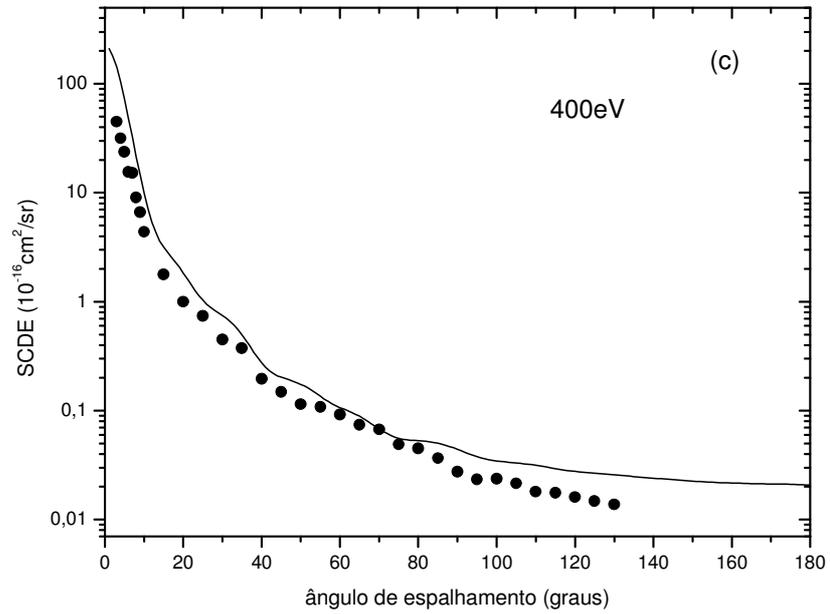


Figura 30 (c-d) – Idem a Figura 29, porém para energias de 400 eV e 500 eV respectivamente.

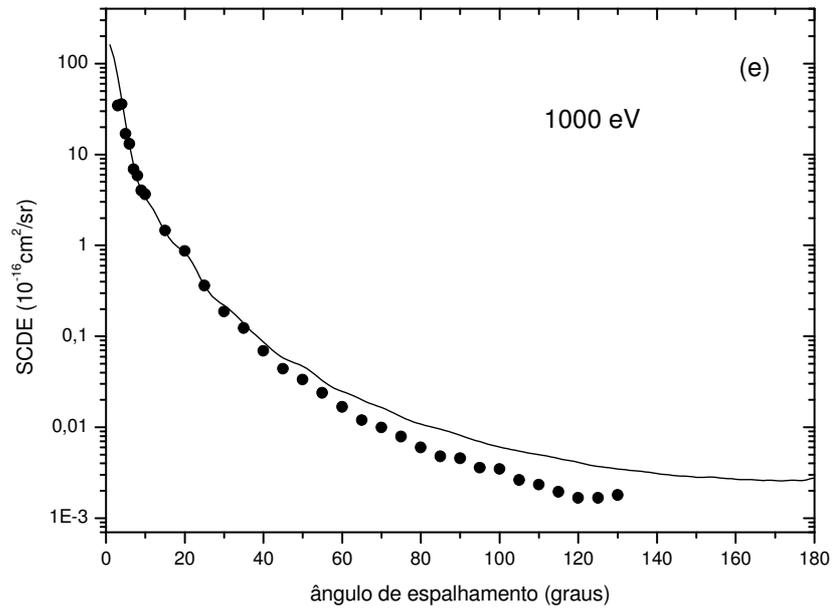


Figura 31 (e): Idem Figura 29, porém para energia de 1000 eV.

Os dados obtidos apresentaram uma concordância maior em relação ao metanol quando comparados ao MAIp, em cerca de 55% com energia de impacto de 200eV (Figura 29(a)). O mesmo comportamento pode ser verificado à medida que a energia aumenta, aproximando-se a concordância em cerca de 80% em 1000 eV (Figura 31 (e)). Os dados experimentais absolutos podem ser visualizados na Tabela 11.

Ângulo (°)	E ₀ (eV)				
	200	300	400	500	1000
6	4.04(1)*	2.89(1)	1.55(1)	2.03(1)	1.31(1)
7	2.70(1)	1.80(1)	1.51(1)	1.23(1)	6.87(0)
8	1.85(1)	1.29(1)	9.06(0)	9.38(0)	5.85(0)
9	1.40(1)	8.27(0)	6.63(0)	5.86(0)	4.01(0)
10	1.01(1)	7.43(0)	4.38(0)	4.99(0)	3.65(0)
15	2.38(0)	2.38(0)	1.78(0)	2.23(0)	1.46(0)
20	1.52(0)	1.30(0)	9.97(-1)	1.43(0)	8.67(-1)
25	8.44(-1)	6.64(-1)	7.40(-1)	7.83(-1)	3.61(-1)
30	5.54(-1)	4.97(-1)	4.48(-1)	5.30(-1)	1.87(-1)
35	5.13(-1)	3.63(-1)	3.74(-1)	2.55(-1)	1.23(-1)
40	3.62(-1)	2.52(-1)	1.96(-1)	1.75(-1)	6.91(-2)
45	3.38(-1)	1.44(-1)	1.48(-1)	1.18(-1)	4.41(-2)
50	2.21(-1)	1.09(-1)	1.14(-1)	9.82(-2)	3.35(-2)
55	1.41(-1)	8.37(-2)	1.08(-1)	6.84(-2)	2.39(-2)
60	1.13(-1)	6.97(-2)	9.20(-2)	5.66(-2)	1.67(-2)
65	1.00(-1)	6.30(-2)	7.40(-2)	4.03(-2)	1.20(-2)
70	9.22(-2)	5.55(-2)	6.74(-2)	3.48(-2)	9.92(-3)
75	7.99(-2)	3.93(-2)	4.89(-2)	2.84(-2)	7.89(-3)
80	6.68(-2)	3.50(-2)	4.51(-2)	2.49(-2)	5.98(-3)
85	7.05(-2)	2.85(-2)	3.66(-2)	1.95(-2)	4.78(-3)
90	6.61(-2)	2.69(-2)	2.74(-2)	1.81(-2)	4.54(-3)
95	6.15(-2)	2.85(-2)	2.33(-2)	1.78(-2)	3.59(-3)
100	5.90(-2)	2.42(-2)	2.37(-2)	1.71(-2)	3.47(-3)
105	5.71(-2)	2.23(-2)	2.16(-2)	1.41(-2)	2.63(-3)
110	5.34(-2)	2.08(-2)	1.80(-2)	1.37(-2)	2.34(-3)
115	5.67(-2)	1.97(-2)	1.76(-2)	7.27(-2)	1.95(-3)
120	5.02(-2)	1.66(-2)	1.61(-2)	1.22(-2)	1.67(-3)
125	5.08(-2)	1.64(-2)	1.48(-2)	1.17(-2)	1.67(-3)
130	4.18(-2)	1.60(-2)	1.37(-2)	1.14(-2)	1.80(-3)

* 4.04(1) como 4.04×10^1 , dados da SCDE dado em $10^{-16} \text{cm}^2/\text{sr}$.

Tabela 11 – Dados experimentais absolutos da SCDE para o etanol.

6.3.5 Resultados obtidos para o 1-propanol

O 1-propanol possui fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, também é conhecido como álcool propílico, é um líquido incolor com odor levemente entorpecedor, inflamável e irritante. É utilizado como solvente na indústria farmacêutica. Na Tabela 12 são apresentados alguns dados a respeito do 1-propanol.

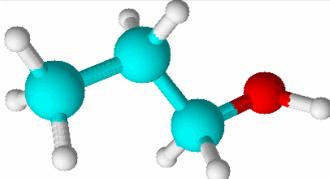
Fórmula estrutural	
Diâmetro	: 4,35 Å
Polarizabilidade	: $6,74 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$
Dipolo	: 1,55 D
Massa Molar	: 60,09 g/mol
Ponto de Fusão	: 146,7 K
Ponto de Ebulição	: 370,3 K
Pressão de vapor a 0° C	: 3,17 mmHg

Tabela 12 – Dados do 1-propanol^[60, 62].

Assim como o Metanol, o 1-propanol também afeta a intensidade da corrente. A seguir são apresentadas as curvas experimentais com valores absolutos da SCDE do 1-propanol para energias de impacto de elétrons desde 200eV a 1000eV em comparação com a curva obtida através de cálculos teóricos do MAIp.

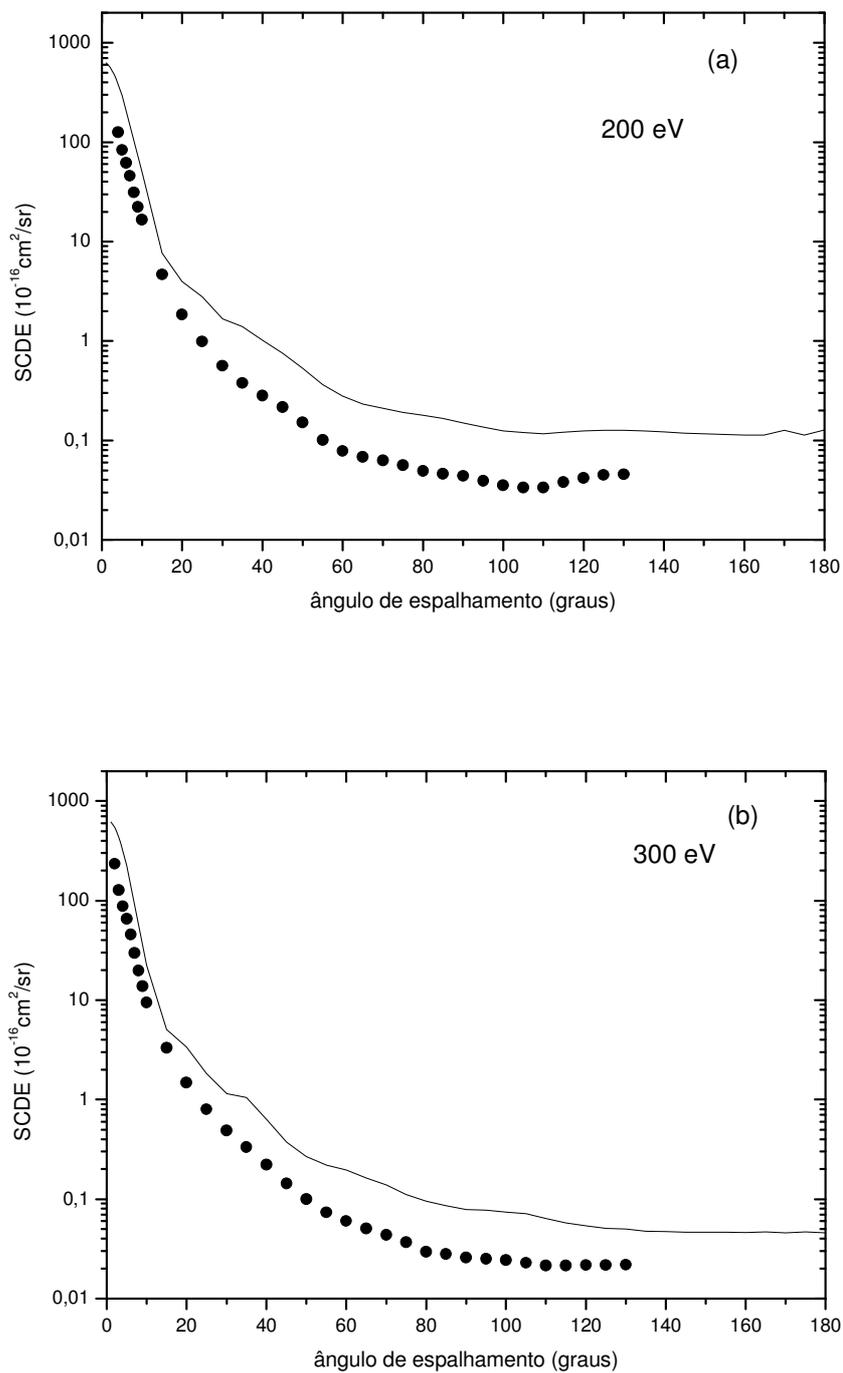


Figura 32 (a-b) - SCDE absoluto da interação e^- - 1-propanol para energias de 200 eV e 300 eV respectivamente. Valores experimentais absolutos (\bullet); cálculos teóricos do MAIp (—).

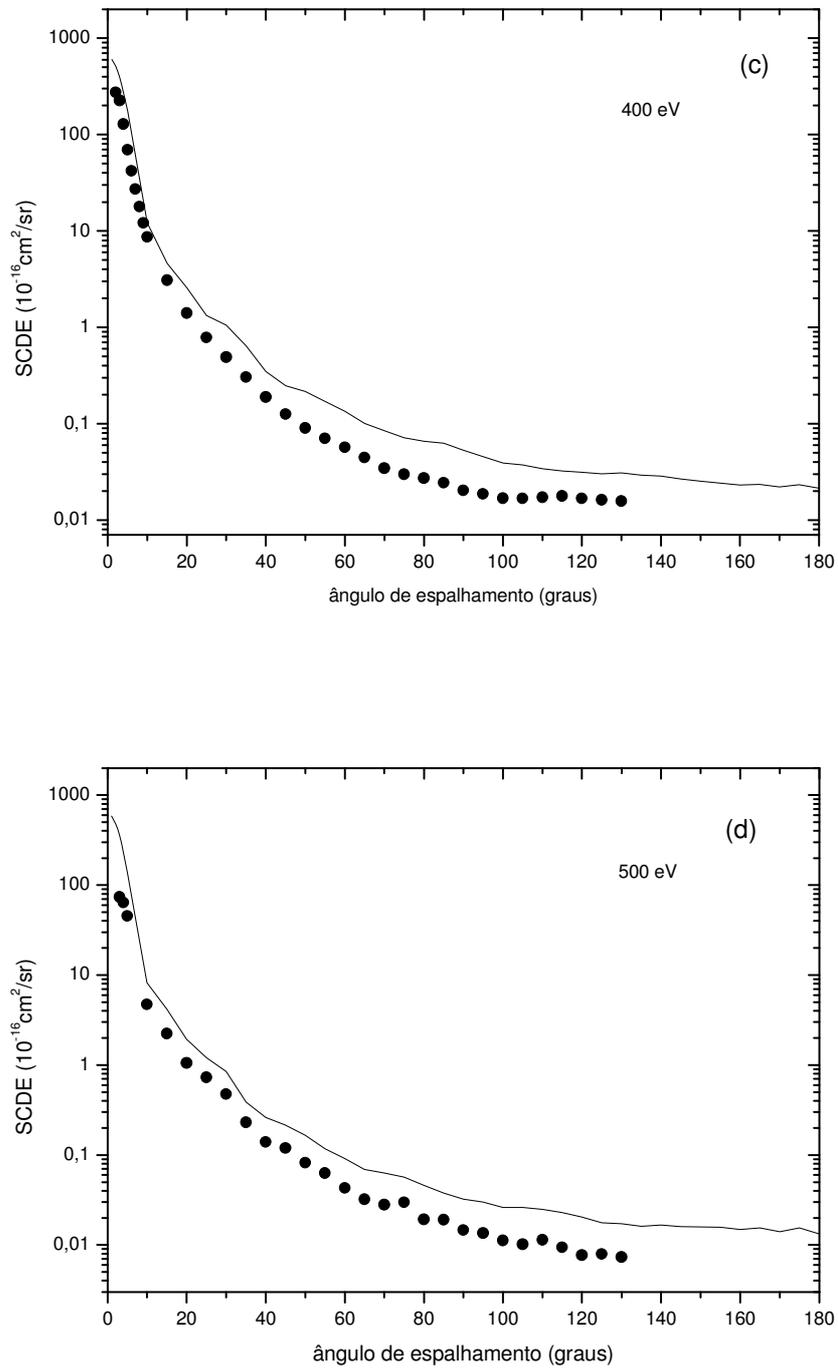


Figura 33 (c-d) – Idem a Figura 32, porém para energias de 400 eV e 500 eV respectivamente.

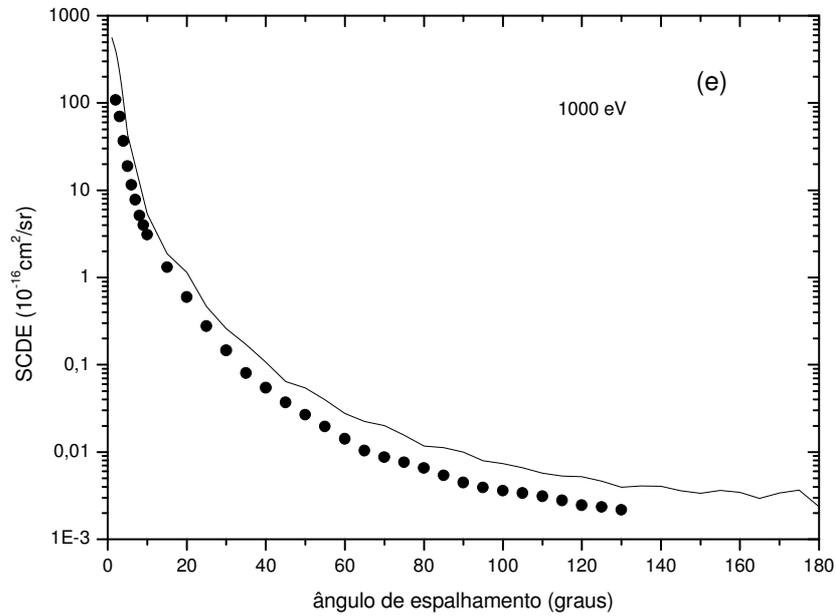


Figura 34 (e) – Idem a Figura 32 porém para energia de 1000 eV.

Os valores absolutos obtidos estão razoáveis com o MAIp. Notamos que a 200 eV a discordância dos obtidos em relação ao MAIp é maior que 60%, ou seja, os dados concordam em 40% (Figura 32(a)) e a medida que a energia de impacto aumenta, a concordância se aproxima de 50% em 1000 eV (Figura 34 (e)). Os dados experimentais da SCDE são apresentados na Tabela 13.

Ângulo (°)	E ₀ (eV)				
	200	300	400	500	1000
3	-	1,27(2)	2,26(2)	7,36(1)	7,00(1)
4	-	8,80(1)	1,29(2)	6,40(1)	3,67(1)
5	8,36(1)*	6,55(1)	6,93(1)	4,53(1)	1,89(1)
6	6,19(1)	4,55(1)	4,20(1)	-	1,15(1)
7	4,57(1)	2,98(1)	2,72(1)	-	7,78(0)
8	3,12(1)	1,98(1)	1,79(1)	-	5,13(0)
9	2,24(1)	1,37(1)	1,21(1)	-	3,98(0)
10	1,66(1)	9,45(0)	8,67(0)	4,70(0)	3,10(0)
15	4,67(0)	3,31(0)	3,08(0)	2,23(0)	1,31(0)
20	1,85(0)	1,48(0)	1,40(0)	1,05(0)	5,98(-1)
25	9,90(-1)	7,95(-1)	7,84(-1)	7,29(-1)	2,78(-1)
30	5,61(-1)	4,90(-1)	4,89(-1)	4,74(-1)	1,46(-1)
35	3,77(-1)	3,32(-1)	3,04(-1)	2,30(-1)	8,01(-2)
40	2,81(-1)	2,21(-1)	1,89(-1)	1,39(-1)	5,45(-2)
45	2,17(-1)	1,44(-1)	1,26(-1)	1,19(-1)	3,70(-2)
50	1,52(-1)	1,00(-1)	9,02(-2)	8,19(-2)	2,67(-2)
55	1,01(-1)	7,36(-2)	7,04(-2)	6,30(-2)	1,96(-2)
60	7,83(-2)	6,00(-2)	5,67(-2)	4,31(-2)	1,42(-2)
65	6,83(-2)	5,08(-2)	4,46(-2)	3,21(-2)	1,03(-2)
70	6,28(-2)	4,38(-2)	3,44(-2)	2,81(-2)	8,72(-3)
75	5,66(-2)	3,68(-2)	2,99(-2)	2,99(-2)	7,63(-3)
80	4,92(-2)	2,95(-2)	2,73(-2)	1,92(-2)	6,54(-3)
85	4,61(-2)	2,80(-2)	2,43(-2)	1,91(-2)	5,39(-3)
90	4,40(-2)	2,58(-2)	2,03(-2)	1,46(-2)	4,47(-3)
95	3,93(-2)	2,50(-2)	1,86(-2)	1,35(-2)	3,92(-3)
100	3,53(-2)	2,43(-2)	1,68(-2)	1,12(-2)	3,60(-3)
105	3,35(-2)	2,28(-2)	1,67(-2)	1,02(-2)	3,38(-3)
110	3,37(-2)	2,14(-2)	1,72(-2)	1,14(-2)	3,11(-3)
115	3,83(-2)	2,15(-2)	1,77(-2)	9,40(-3)	2,78(-3)
120	4,19(-2)	2,17(-2)	1,67(-2)	7,70(-3)	2,45(-3)
125	4,48(-2)	2,18(-2)	1,62(-2)	7,91(-3)	2,34(-3)
130	4,56(-2)	2,19(-2)	1,57(-2)	7,31(-3)	2,18(-3)

* 8,36(1) como $8,36 \times 10^1$, dados da SCDE dado em $10^{-16} \text{cm}^2/\text{sr}$.

Tabela 13 – Dados experimentais absolutos da SCDE para o 1-propanol.

6.3.6 Resultados obtidos para o 2-propanol

O 2-propanol é um isômero do 1-propanol, ou seja, possui fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Também é conhecido como álcool iso-propílico, é um líquido inflamável e incolor

com um forte odor que lembra levemente a mistura de etanol e acetona. Segue na Tabela 14 alguns dados relacionados ao 2-propanol.

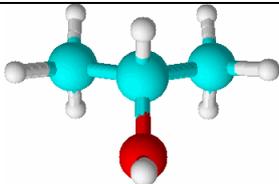
Fórmula estrutural	
Diâmetro	: 4,35 Å
Polarizabilidade	: $6,97 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$
Dipolo	: 1,58 D
Massa Molar	: 60,11 g/mol
Ponto de Fusão	: 184 K
Ponto de Ebulição	: 355,5 K
Pressão de vapor a 0° C	: 7,2 mmHg

Tabela 14 – Dados do 2-propanol^[60, 62].

A seguir são apresentadas as curvas experimentais com dados absolutos da SCDE em comparação com o MAIp, com energias de impacto desde 200eV a 1000eV.

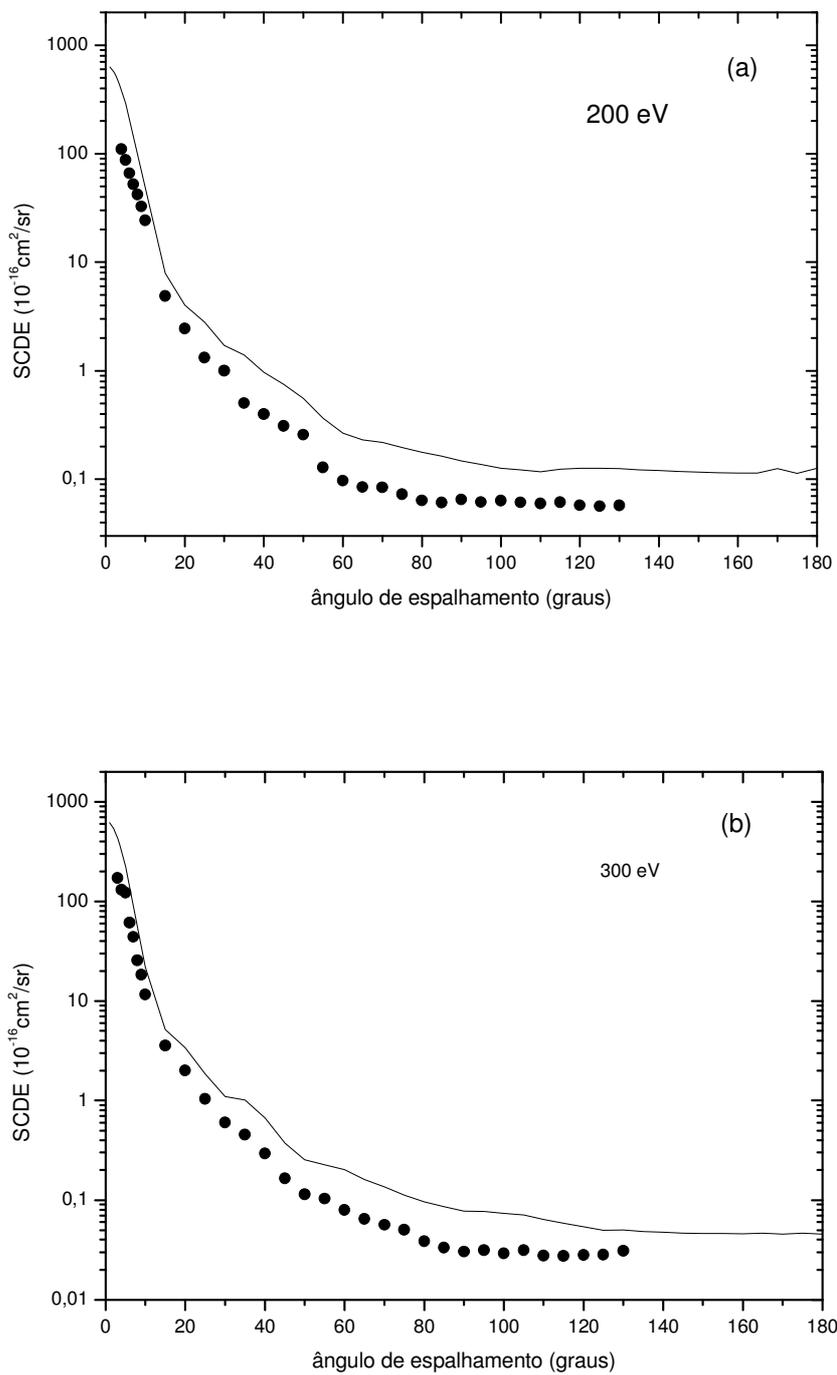


Figura 35 (a-b) - SCDE absoluto da interação e^- - 2-propanol para energias de 200 eV e 300 eV respectivamente. Valores experimentais absolutos (●); cálculos teóricos do MAIp (—).

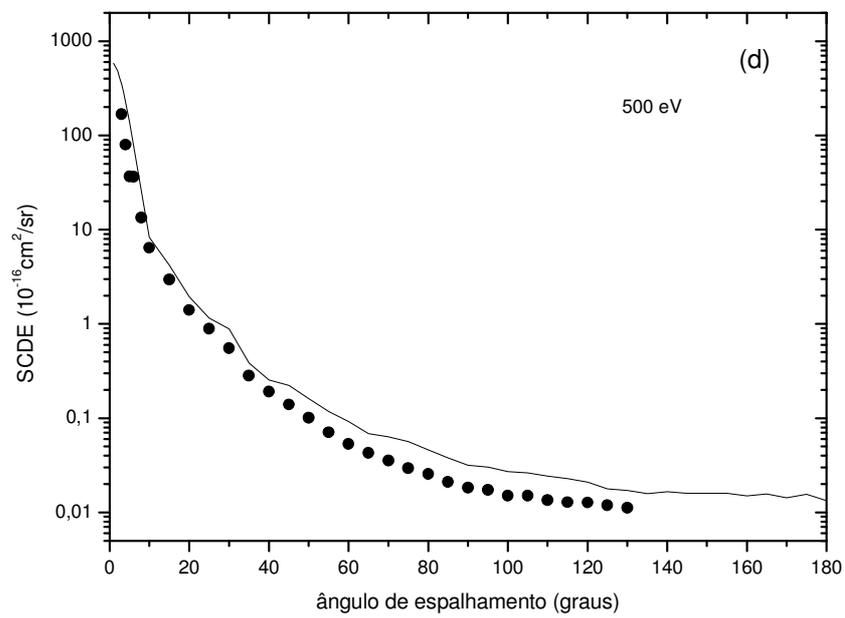
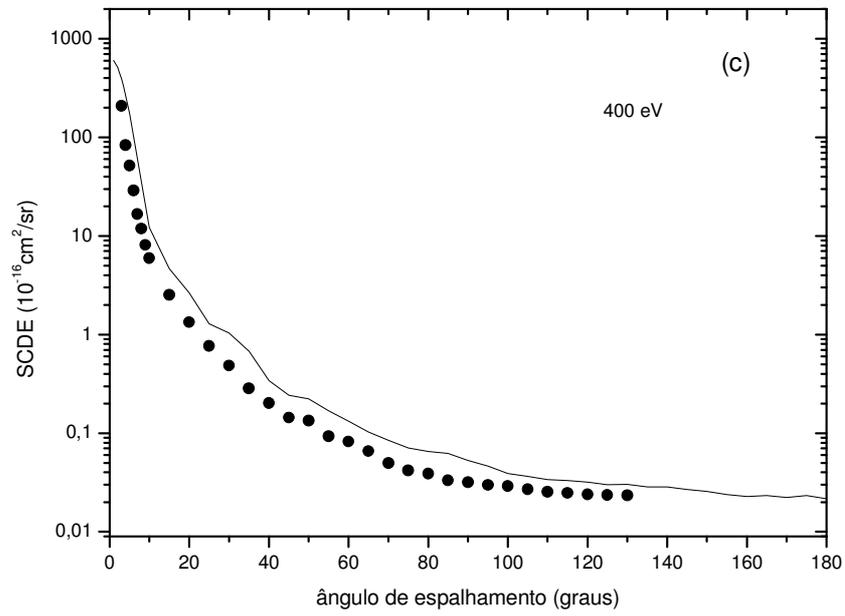


Figura 36 (c-d) – Idem a Figura 35, porém para energias de 400 eV e 500 eV.

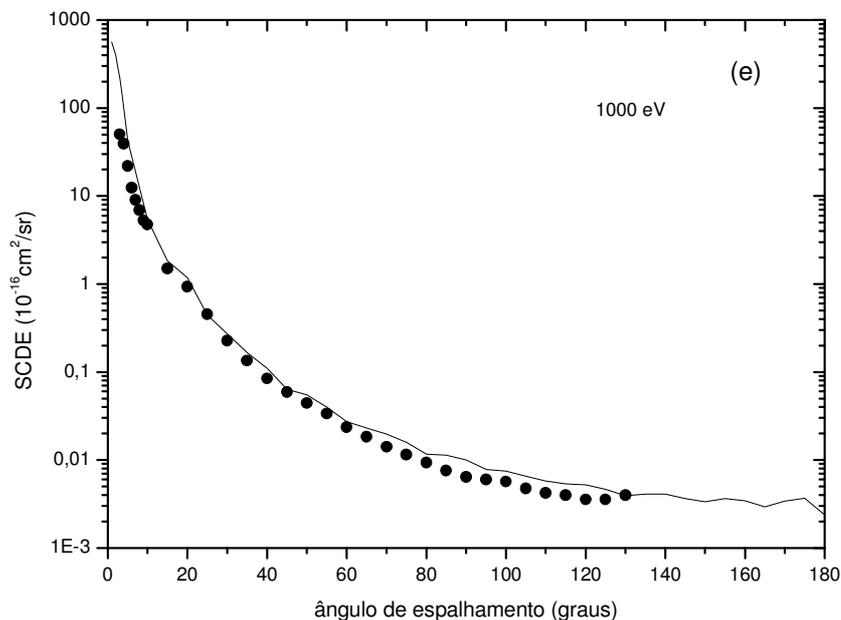


Figura 37 (e) – Idem a Figura 35, porém para energia de 1000 eV.

Notamos além de uma concordância muito boa dos valores absolutos quando comparados ao MAIp, uma concordância excelente qualitativa dos valores. Em relação ao 1-propanol, os dados do 2-propanol se aproximaram mais do MAIp principalmente a energias maiores chegando a apresentar uma concordância de 77% em 1000 eV (Figura 37 (e)). Os dados experimentais absolutos da SCDE para o 2-propanol são apresentados na Tabela 15.

Ângulo (°)	E ₀ (eV)				
	200	300	400	500	1000
3	-	1,72(2)	2,08(2)	1,68(2)	5,02(1)
4	1,10(2)*	1,31(2)	8,27(1)	7,96(1)	3,90(1)
5	8,75(1)	1,23(2)	5,17(1)	3,68(1)	2,19(1)
6	6,60(1)	6,09(1)	2,88(1)	3,64(1)	1,24(1)
7	5,22(1)	4,40(1)	1,66(1)	-	9,05(0)
8	4,21(1)	2,55(1)	1,19(1)	1,34(1)	6,92(0)
9	3,26(1)	1,83(1)	8,11(0)	6,42(0)	5,26(0)
10	2,43(1)	1,16(1)	5,93(0)	-	4,74(0)
15	4,87(0)	3,57(0)	2,53(0)	2,95(0)	1,49(0)
20	2,44(0)	2,00(0)	1,33(0)	1,40(0)	9,27(-1)
25	1,32(0)	1,04(0)	7,66(-1)	8,84(-1)	4,54(-1)
30	9,99(-1)	5,98(-1)	4,84(-1)	5,53(-1)	2,27(-1)
35	5,03(-1)	4,56(-1)	2,86(-1)	2,83(-1)	1,34(-1)
40	3,98(-1)	2,95(-1)	2,02(-1)	1,91(-1)	8,43(-2)
45	3,10(-1)	1,65(-1)	1,44(-1)	1,39(-1)	5,90(-2)
50	2,57(-1)	1,14(-1)	1,34(-1)	1,01(-1)	4,41(-2)
55	1,28(-1)	1,03(-1)	9,29(-2)	7,05(-2)	3,36(-2)
60	9,71(-2)	7,93(-2)	8,24(-2)	5,30(-2)	2,36(-2)
65	8,46(-2)	6,46(-2)	6,58(-2)	4,29(-2)	1,83(-2)
70	8,40(-2)	5,63(-2)	4,98(-2)	3,53(-2)	1,41(-2)
75	7,26(-2)	5,05(-2)	4,20(-2)	2,93(-2)	1,15(-2)
80	6,35(-2)	3,87(-2)	3,89(-2)	2,56(-2)	9,36(-3)
85	6,09(-2)	3,32(-2)	3,32(-2)	2,10(-2)	7,59(-3)
90	6,50(-2)	3,03(-2)	3,18(-2)	1,82(-2)	6,41(-3)
95	6,16(-2)	3,15(-2)	2,99(-2)	1,73(-2)	5,99(-3)
100	6,34(-2)	2,90(-2)	2,89(-2)	1,50(-2)	5,65(-3)
105	6,12(-2)	3,15(-2)	2,70(-2)	1,50(-2)	4,72(-3)
110	5,97(-2)	2,77(-2)	2,55(-2)	1,35(-2)	4,22(-3)
115	6,14(-2)	2,74(-2)	2,47(-2)	1,28(-2)	3,96(-3)
120	5,75(-2)	2,81(-2)	2,39(-2)	1,27(-2)	3,54(-3)
125	5,65(-2)	2,82(-2)	2,35(-2)	1,19(-2)	3,54(-3)
130	5,73(-2)	3,11(-2)	2,33(-2)	1,12(-2)	3,96(-3)

* 1,10(2) como $1,10 \times 10^2$, Dados da SCDE em $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{sr}$.

Tabela 15 – Dados experimentais absolutos da SCDE para o 2-propanol.

De forma geral, o comportamento das curvas experimentais normalizados aos valores absolutos da SCDE, quando comparada com os cálculos teóricos, é semelhante, ou seja, à medida que a energia de impacto aumenta a concordância dos valores torna-se melhor. Quando são incluídos outros efeitos no potencial de interação dos elétrons com a molécula, como o estático-troca-polarização-absorção (MAI_{pta}), nota-se que a concordância entre os dados experimentais e teóricos é bem melhor que o MAI incluindo somente a polarização. Assim, quando a energia é mais baixa, essa interação é importante e no método teórico

necessita ser levado em consideração, mas quando a energia é mais alta, alguns efeitos que o MAI não leva em consideração tornam-se desprezível.

6.4 Seção de Choque Integral Elástica (SCIE) e Seção de Choque de Transferência de Momento (SCTM).

Os valores experimentais obtidos para a SCIE e a SCTM são mostrados nas figuras a seguir (a) e (b) respectivamente. Os valores foram encontrados através da extrapolação de medidas experimentais de SCDE obtidas para cobrir a faixa angular de 0 a 180° para os respectivos cálculos de integrais (equação (2) e (3)). Os álcoois são comparados com os valores teóricos do MAIp e MAIpt calculado por Manoel Gustavo Petrucelli Homem, pós-doutor no grupo. Butano e Benzeno são comparados com MAIpt, MAIpta de Ma *et al*^[61], com valores teóricos obtidos através da Regra de Aditividade (RA) também calculado por Manoel Gustavo e, no caso do Benzeno exclusivamente, com Garcia *et al*^[63] que usa a regra da aditividade modificada através do método “screening-corrected” (SCAR).

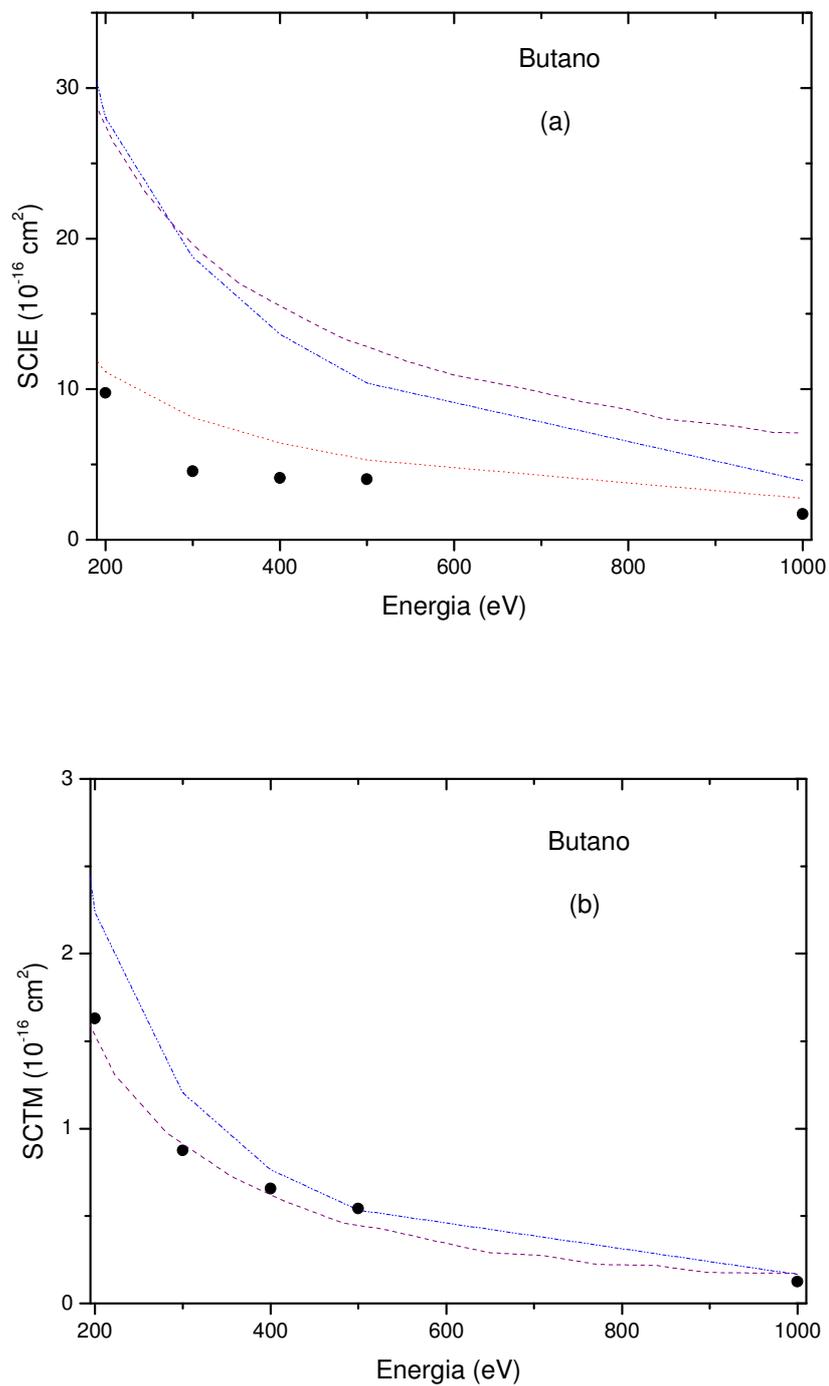


Figura 38 (a-b): respectivamente fornecem valores de SCIE e SCTM para a interação de e^- - Butano na faixa de energia de 200 a 1000 eV. Cálculos teóricos do MAIpt (—); cálculos teóricos MAIpt (---); cálculos teóricos com a RA (···); valores experimentais (●).

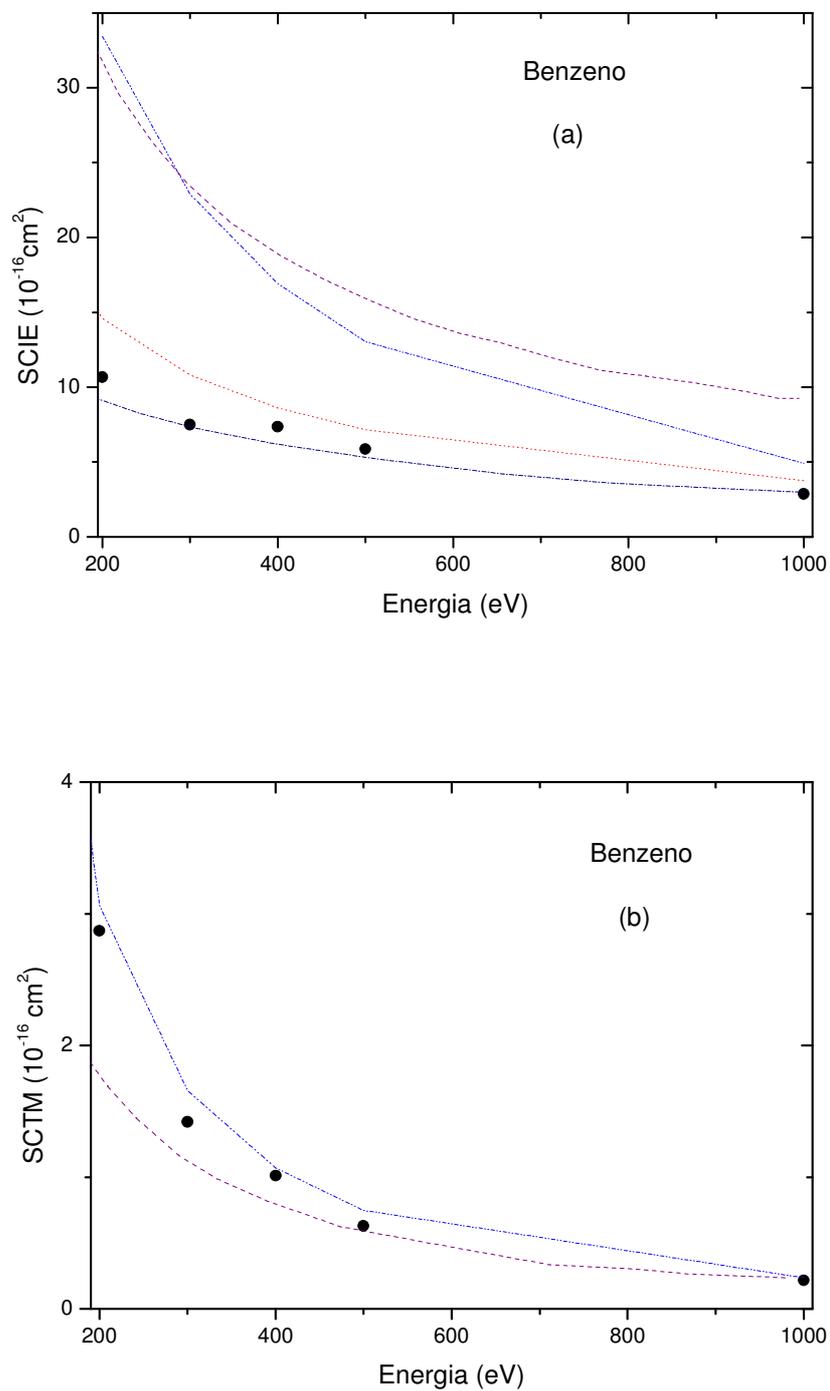


Figura 39 (a - b): respectivamente fornecem valores de SCIE e SCTM para a interação de e^- - Benzeno na faixa de energia de 200 a 1000 eV. Cálculos teóricos do MAIpt (—·—); cálculos teóricos MAIpta (---); cálculos teóricos com a RA (····); cálculos através de SCAR (—·—); valores experimentais (●).

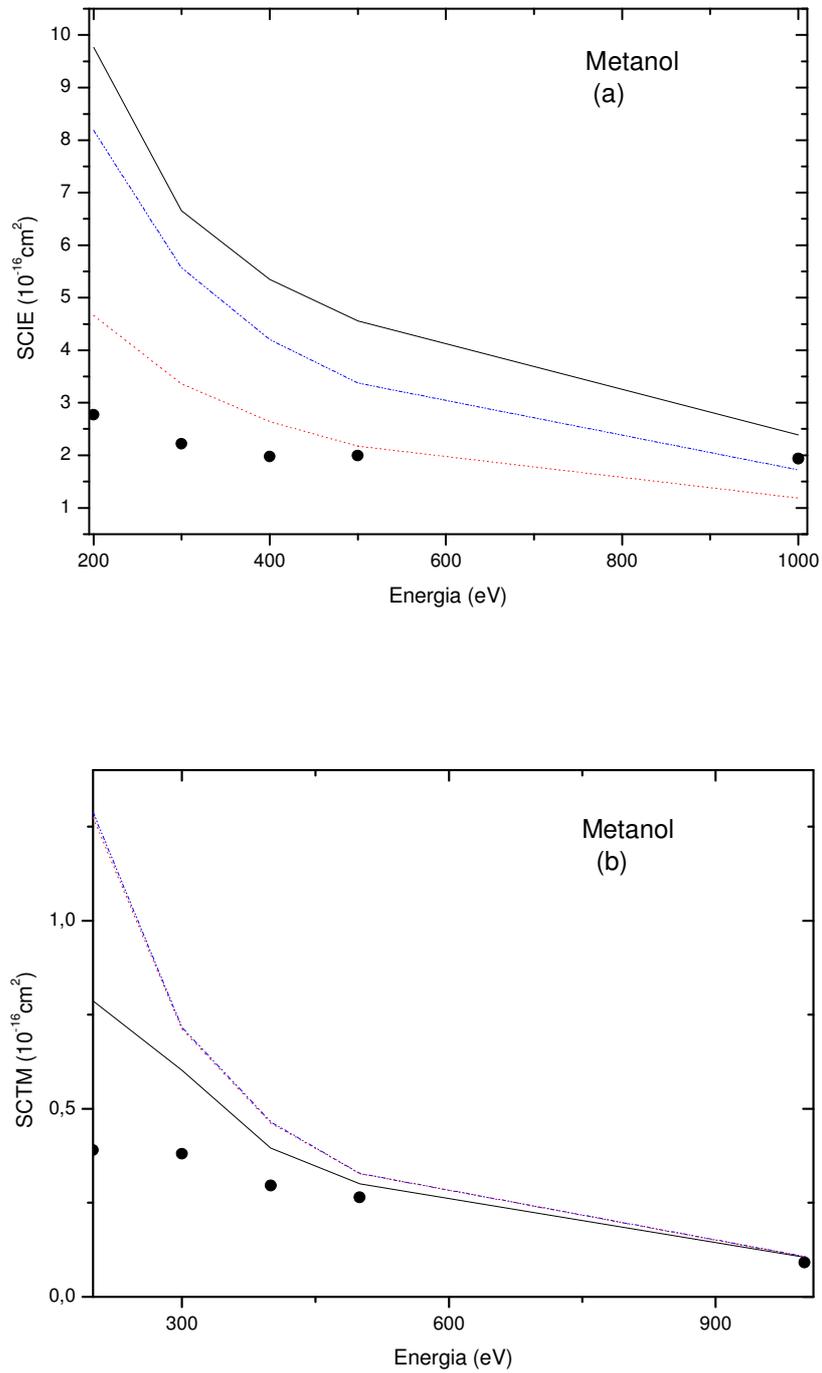


Figura 40 (a-b): respectivamente fornecem valores de SCIE e SCTM para a interação de e^- - Metanol na faixa de energia de 200 a 1000 eV. Cálculos teóricos do MAIp (—); cálculos teóricos do MAIpt (-·-·-); cálculos teóricos com a RA (· · · · ·); valores experimentais (●).

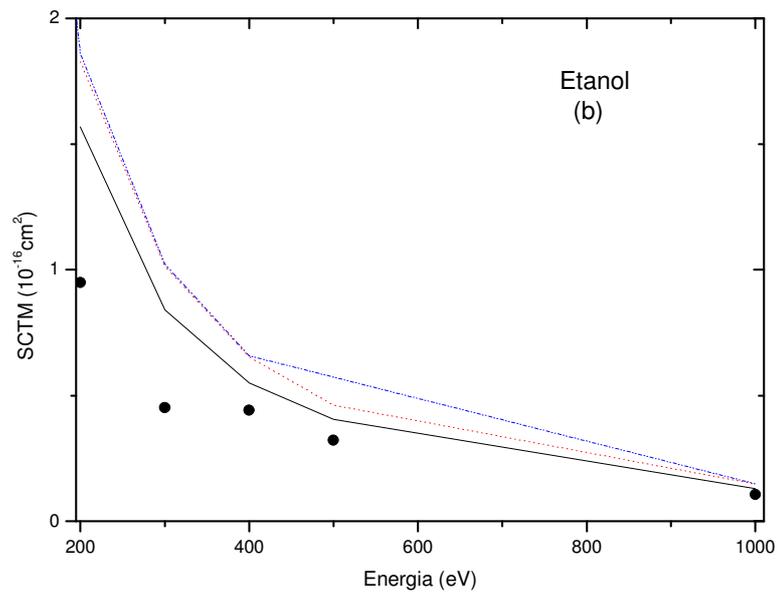
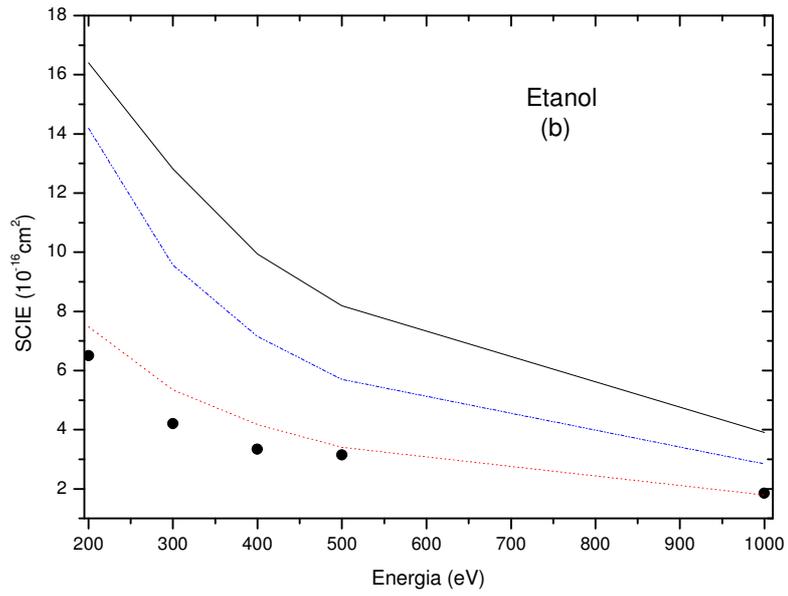


Figura 41 (a-b): Idem a Figura 40, porem para o Etanol.

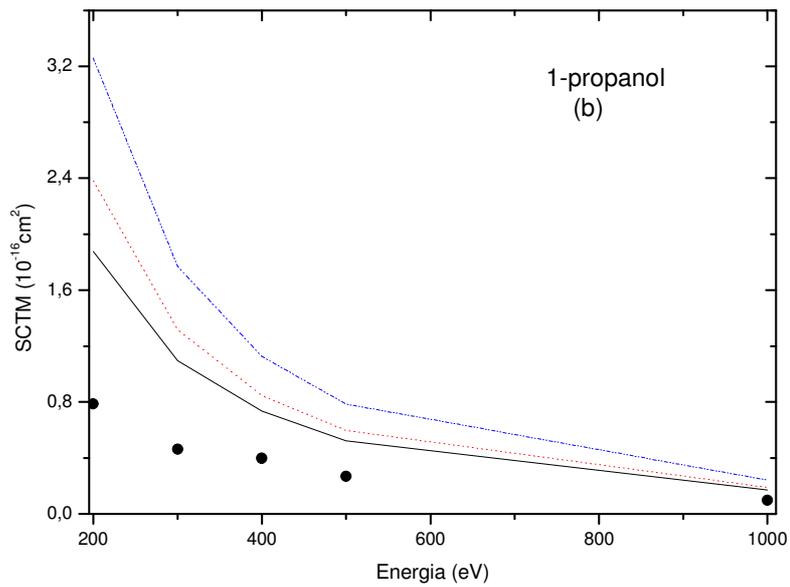
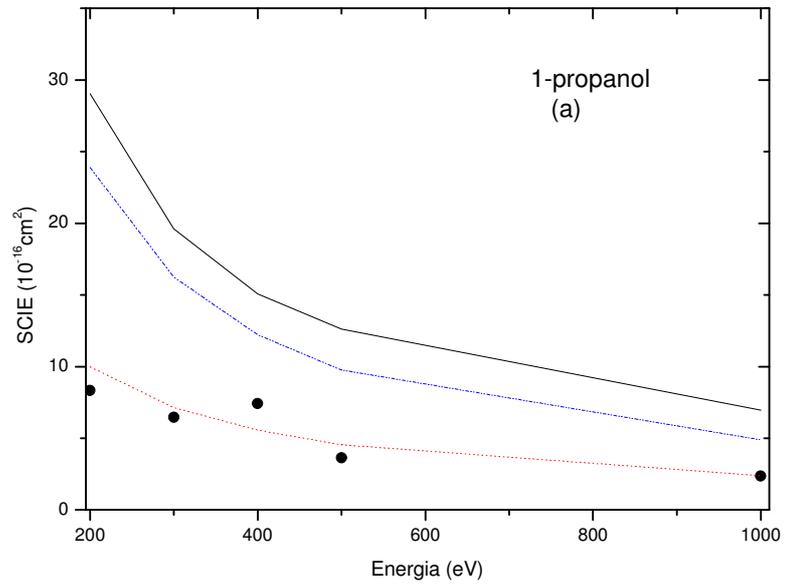


Figura 42 (a-b): Idem a Figura 40, porém para o 1-propanol.

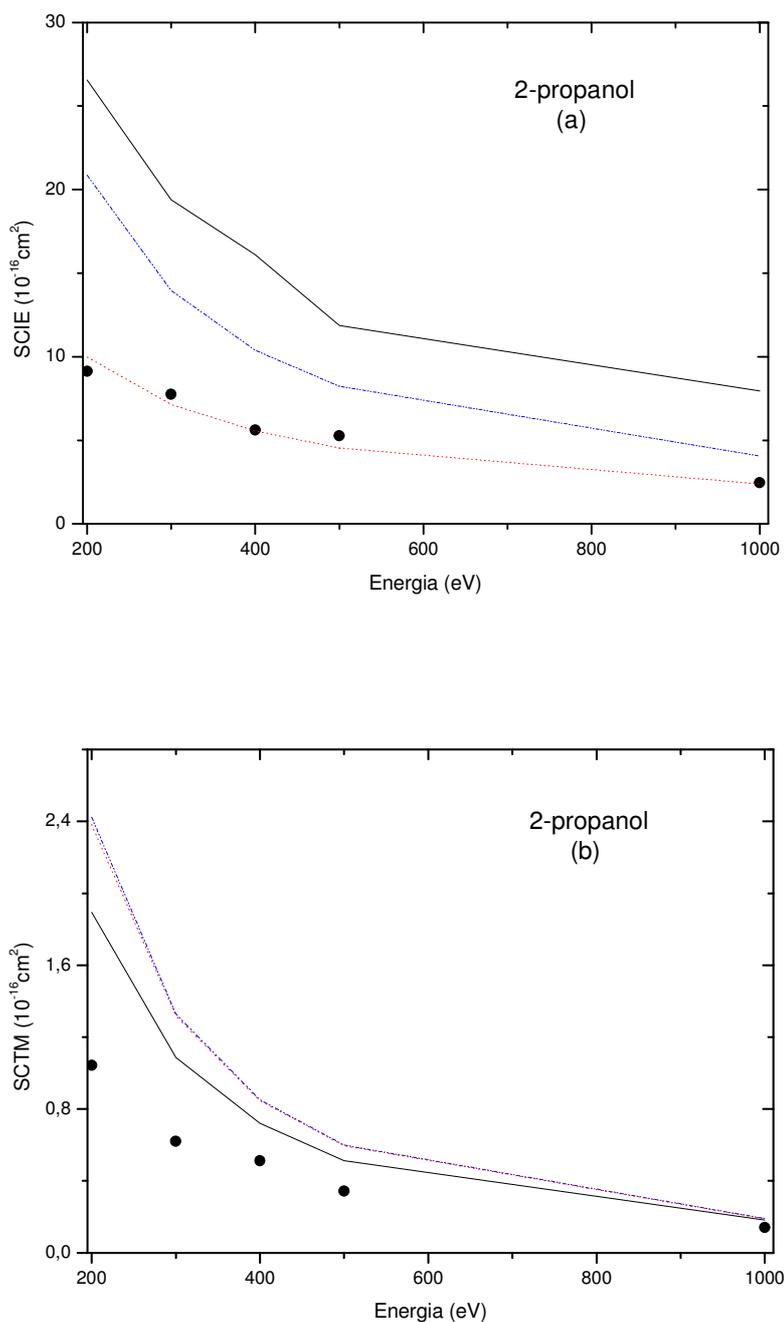


Figura 43 (a-b): Idem a Figura 40, porém para o 2-propanol.

Todas essas aproximações teóricas RA, MAIp, MAIpt, MAIpta e SCAR podem ser aplicadas para qualquer molécula, independente de sua complexidade, pois o espalhamento é calculado para os átomos. No que se segue, discute-se a qualidade dos valores de cada teoria mediante a comparação com os dados experimentais.

As figuras acima mostram que no caso do Butano e do Benzeno (Figura 38 e Figura 39), os valores de SCIE calculados através do MAI_{pta} estão bem acima dos valores experimentais. Já no caso dos álcoois, a comparação é feita com os cálculos teóricos do MAI_p e que também estão bem acima dos valores experimentais. Apesar de os valores do MAI_{pt} serem sistematicamente menores que MAI_p e MAI_{pta}, mesmo assim, eles ainda superestimam os valores experimentais para todos os alvos. Sabe-se que o espalhamento a ângulos menores é o que tem a maior contribuição para os valores de SCIE. Nos ângulos menores o efeito de polarização influi mais. No MAI_p, MAI_{pt} e MAI_{pta} considerou-se a polarização atômica, que é diferente da polarização molecular, podendo explicar essa discrepância. Como podemos observar, para energias maiores, onde o efeito da polarização afeta menos, a diferença reduz-se, levando a uma concordância maior das aproximações com os dados experimentais. É interessante notar que o RA, que é uma aproximação muito mais simples, pois nem mesmo leva em consideração a geometria molecular, apresenta melhor concordância para todos os alvos e o SCAR, no caso do Benzeno, apresenta uma concordância ainda melhor. Em suma, entre as teorias testadas recomenda-se o uso do RA para prever valores de SCIE de moléculas.

A comparação das figuras acima (b) mostra que para a SCTM, a partir de cerca de 400 eV e acima, há uma convergência de todas as teorias que também se aproximam dos valores experimentais. Em todos os casos, nota-se que o MAI se aproxima mais dos dados experimentais que a RA.

A soma das Seções de Choques incluindo o canal elástico com o inelástico é igual a Seção de Choque Total, como visto no Capítulo 2. Para a faixa de energia usada neste trabalho, a soma da SCIE com a Seção de Choque de Ionização Total (SCIT) é praticamente a SCT. Assim, para se determinar o quanto a medida da SCIE contribuiu com a SCT, utilizou-se valores da literatura de Seção de Choque de Ionização Total (SCIT) de Rejoub *et al*^[64] para os álcoois com exceção do 2-propanol e os valores de SCIT calculados através do BEB^[65] para o Benzeno e Butano.

A contribuição da SCI do processo elástico na SCT incluindo todos os processos, pode ser estimada, comparando com a SCIT. Para o Benzeno, nota-se que a SCIE contribui de 41% a 48%, sendo portanto, a SCT governado pelos processos inelásticos. Para o Butano em 200 eV, a SCT é governado pelas colisões elásticas com uma contribuição de 52% da SCIE e a partir desta energia, até 1000 eV, a contribuição se torna menor, chegando a 35%. A SCT governada pelas colisões elásticas são também observadas para o Metanol, Etanol e 1-propanol, em 1000 eV com 55%, 200 eV com 51% e 400eV com 54%, respectivamente. Na

tabela a seguir são apresentados os dados da SCIE e da SCIT. Na há valores disponíveis de SCIT do 2-propanol para comparação.

E(eV)	Butano		Benzeno		Metanol		Etanol		1-propanol	
	SCIE*	SCIT*	SCIE	SCIT	SCIE	SCIT	SCIE	SCIT	SCIE	SCIT
200	9,76	9,04	10,70	11,59	2,77	4,22	6,51	6,1995	8,34	9,05
300	4,55	7,29	7,49	9,36	2,22	3,48	4,20	5,3126	6,45	7,57
400	4,10	6,12	7,36	7,87	1,98	2,92	3,34	4,5428	7,42	6,28
500	4,02	5,28	5,86	6,80	1,94	2,52	3,15	4,0346	3,64	5,49
1000	1,72	3,20	2,87	4,13	1,94	1,56	1,85	2,1466	2,37	4,22

* SCIE e SCIT dado em 10^{-16}cm^2 .

Tabela 16 – Dados da SCIE e SCIT para o Butano, Benzeno, Metanol, Etanol e 1-propanol, onde SCIT dos álcoois são de Rejoub *et al* e SCIT do Butano e do Benzeno são através de cálculos utilizando o BEB.

Capítulo 7

Conclusões

Neste trabalho foram apresentados resultados experimentais absolutos da SCDE da interação de elétrons com as moléculas: Butano, Benzeno, Metanol, Etanol, 1-propanol e 2-propanol, na faixa de energia de 200 eV a 1000 eV, sendo estes dados inéditos na literatura.

A comparação das curvas relativas obtidas experimentalmente, ou seja, levando em conta apenas a tendência dos valores experimentais com formato das curvas obtidas a partir das teorias, mostrou uma concordância excelente em todos os casos, principalmente a energias maiores. Já os dados absolutos experimentais, quando comparados com os cálculos teóricos, apresentaram discrepâncias que estão relacionadas com o fato das teorias serem métodos muito simples e aproximados. Esta discrepância sugere também um aprimoramento no equipamento de medida, que ainda está em fase de estudo, visto que muitas substâncias alteram de alguma forma o canhão de elétrons. Além disso, o tratamento do fluxo gasoso quando se utiliza líquidos voláteis mostrou-se diferente dos gases. Quando o tratamento foi feito para os gases nobres, notou-se que se a pressão de trabalho for maior que 0,5 Torr, o tratamento do fluxo gasoso deverá ser feito como um decaimento da pressão de primeira com segunda ordem e como geralmente a pressão de trabalho na linha de gás é em torno de 1 Torr, a princípio conclui-se, que as medidas com esses gases deverão ser tratadas desta forma. Entretanto, os líquidos apresentaram um comportamento que impossibilitou tal tratamento, pois os valores de k_1 e k_2 mudavam entre uma medida e outra com a mesma substância. Pode-se concluir a partir disso que com introdução dos vapores dos líquidos na linha de gás, criou-se o efeito de condensação dos vapores nos tubos internos da antecâmara ou na válvula agulha, causando as variações entre uma medida e outra. Mesmo assim, foi feito o tratamento de primeira ordem com os seis primeiros pontos da queda da pressão acarretando um erro de 4% na medida do fluxo gasoso.

A comparação com os dados obtidos experimentalmente da SCDE integrados de 0° a 180° (SCIE) com os dados teóricos obtidos a partir dos cálculos do MAI, mostrou que a SCIE

é bem menor que o MAI inclusive levando em consideração o potencial estático-trocopolarização-absorção. Apesar dos dados do MAI_{pta} serem melhor na comparação dos dados da SCDE no caso do Benzeno e Butano, quando integrado a partir da equação (2) superestima os valores experimentais ficando maior que os dados do MAI_{pt}. Os dados dos cálculos teóricos, usando a RA, mostraram-se melhores para realizar a comparação com os dados experimentais de SCIE. As SCTM experimentais mostraram-se mais concordantes com a teoria do MAI do que a RA. Conclui-se então que para as moléculas utilizadas, na faixa de energia utilizada neste trabalho, o MAI pode predizer melhor, valores de SCTM, enquanto que a RA pode fornecer valores melhores de SCIE.

Capítulo 8

Referências Bibliográficas

[1] CZYZAK, S. J. Atomic Process with Special Application of Gaseous Nebulae. In: **Nebulae and Interstellar Matter**. Chicago: University of Chicago Press., 1968, p. 403.

[2] TANAKA, H.; BOESTEN, L. Absolute cross section measurements for electron collisions with polyatomic molecules of plasma chemistry. In: **THE PHYSICS OF ELECTRONIC AND ATOMIC COLLISIONS - XIX ICPEAC.**, New York: American Institute of Physics, 1995, v. 360, p. 279.

[3] BOUDAIFFA, B. et al. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. **Science.**, v. 287, p. 1658-1660, mar. 2000.

[4] SANCHE, L. Low energy electron-driven damage in biomolecules. **Eur. Phys. J. D.**, v. 35, p. 367-390, ag. 2005.

[5] KIM, Y. et al. Effect Plasma Chemistry on Activated Propane/Air Flames. **IEEE Transaction on Plasma Science.**, v. 34, p. 2532-2537, dez. 2006.

[6] LIU, J. B. et al. Transient plasma ignition. **IEEE Transaction on Plasma Science.**, v. 33, p. 326-327, abril 2005.

[7] KIRBY, K. Atmospheric Physics, Collision Physics and Global Change. In: **THE PHYSICS OF ELECTRONIC AND ATOMIC COLLISIONS.**, Massachusetts: American Institute of Physics, 1993, p. 48-58.

[8] VACHER, J. R. et al. Partial ionisation cross-sections of 2-propanol and ethanal. **Chem. Phys.**, v. 323, p. 587-594, abril 2006.

[9] HUDSON, J. E. et al. Absolute electron impact ionization cross-sections for C1 to C4 alcohols. **Chem. Phys.**, v. 5, p. 3162-3168, 2003.

- [10] ZAVILOPULO, A. N.; SHPENIK, O.B.; SURKOV V.A. Dynamic mass spectrometer for studies of inorganic molecules. **Analy. Chim. Act.**, v. 573, p. 427-431, jul. 2006.
- [11] JOACHAIN, C. J. Description of collision processes: Basics Definitions. In: **Quantum Collision Theory**. New York: North-Holland Physics Publishing, 1983, p. 3-13.
- [12] LEE, M.-T et al. Rovibrationally resolved electronic excitation of H-2 by electron-impact. **J. Phys. B-At. Mol.Opt. Phys.**,v. 26, p. L477-L481, ag. 1993.
- [13] LEE, M.-T. et al. Improvement on the complex optical potential for electron collisions with atoms and molecules. **J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.**, v.155, p. 14-20, mar. 2006.
- [14] LOPES, A. R. et al. Cross-sections for rotational excitations of C₃H₄ isomers by electron impact. **Eur. Phys. J. D.**, v. 37, p. 385-392, mar. 2006.
- [15] ARRETCHE, F. et al. Similarities and differences in e⁻ - molecule scattering: Applications of the Schwinger multichannel method. **Nuc. Instrum. Met. Phys. Res. Sec. B-Beam Inter. Mat. At.**, v. 247, p. 13-17, jun. 2006.
- [16] FERREIRA, L. G. et al. A geometrical optics model for electron-molecule collisions. **J. Phys. B-At. Mol.Opt. Phys.**, v. 39, p. 1045-1053, mar. 2006.
- [17] BLANCO, F.; GARCIA, G. Screening corrections for calculation of electron scattering from polyatomic molecules. **Phys. Lett. A.**, v. 317, p. 458-462, out. 2003.
- [18] BOUCHIHA, D. et al. Low-energy electron collisions with tetrahydrofuran. **J. Phys. B-At. Mol.Opt. Phys.**, v. 39, p. 975-986, fev. 2006.
- [19] WINSTEAD, C.; MCKOY, V. Low-energy electron collisions with tetrafluoroethene, C₂F₄. **J. Chem. Phys.**, v. 116, p. 1380-1387, jan. 2002.
- [20] WINSTEAD, C.; MCKOY, V. Low-energy electron collisions with gas-phase uracil. **J. Chem. Phys.**, v. 125, n. 174304, nov. 2006.
- [21] KIM, Y. K. et al. Electron-impact total ionization cross sections of silicon and germanium hydrides. **J. Chem. Phys.**, v. 106, p. 1026-1033, jan. 1999.

[22] SHI, D. H. et al. Additivity rule for electron-molecule total cross section calculations at 50-5000 eV: A geometrical approach. **Chin. Phys. Letters.**, v. 24, p. 2819-2822, out. 2007.

[23] MASSEY, H. S. W. Electron Collisions with Molecules and Photo-ionization. In: **Electronic and Ionic Impact Phenomena**. Oxford: Clarendon Press, 1969, v. 2.

[24] CSANAK, G. et al. Elastic Scattering of Electrons by Molecules. In: **Electron-Molecule Interactions and their Applications**. New York: Academic Press, 1984, v. 1.

[25] MASSEY, H. S. W.; MOHR, C. B.O. The Collision of Electrons with Simple Atomic Systems and Electron Exchange. **Proc. R. Soc. London A.**, v. 132, n. 820, p. 605-630, ag. 1931.

[26] MASSEY, H. S. W.; MOHR, C. B. O. The Collision of Slow Electrons with Atoms. I. General Theory and Elastic Collisions. **Proc. R. Soc. London A.**, v. 136, n. 829, p. 289-311, maio 1932.

[27] KUYATT, C., Lecture Notes of National Bureau of Standards. In: **Methods of Experimental Physics.**, New York: Academic Press, 1968, v. 7A.

[28] BONHAM, R. A.; WELLENSTEIN, W. Effect of Finite Scattering Volume and Detector Geometry on Measured Electron-impact Spectra in Crossed-beam Experiments. **J. Appl. Phys.**, v. 44, p. 2631-2634, 1973.

[29] BRINKMANN, R. T.; TRAJMAR, S. Effective path length corrections in beam-beam scattering experiments. **J. Phys. E: Sci. Instrum.**, v. 14, p. 245-255, 1981.

[30] NICKEL, J. C. et al. Principles and procedures for determining absolute differential electron-molecule (atom) scattering cross section. **J. Phys. E: Sci. Instrum.**, v. 22, p. 730-738, set. 1989.

[31] IGA, I et al. An experimental study on elastic electron-trifluoromethane (CHF₃) scattering in the low and intermediate energy ranges. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 38, p. 2319-2326, jul. 2005.

[32] CHO, H.; GULLEY, R. J.; BUCKMAN, S. J. The total elastic cross section for electron scattering from SF₆. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 33, p. L309-L315, abril 2000.

[33] GREEN, M. A. et al. Resolution of a discrepancy between low-energy differential cross section measurements for elastic electron scattering from O-2. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 30, p. 1813-1817, abril 1997.

[34] SRIVASTAVA, S.K.; CHUTJIAN, A; TRAJMAR, S. Absolute Elastic Differential Electron-scattering Cross-sections in Intermediate Energy Region .1. H₂. **Chem. Phys.**, v. 63, p. 2659-2665, 1975.

[35] NICKEL, J. C. et al. Absolute Elastic Differential Electron-scattering Cross-sections for Carbon-monoxide and Molecular Nitrogen in the Intermediate Energy Region. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 21, p. 1867-1877, maio 1988.

[36] OLANDER, D. R.; KRUGER, V. Molecular Beam Sources Fabricated from Multichannel Arrays .3. Exit Density Problem. **J. Appl. Phys.**, v. 41, p. 2769, 1970.

[37] SAGARA, T.; BOESTEN, L. On the nolinear pressure dependence of the flow rate in crossed-beam experiments. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 31, p. 3455-3464, ag. 1998.

[38] THOMSON, S. L.; OWERS, W. R. A survey of flow at low pressures. **Vacuum.**, v. 25, p.151-156, 1975.

[39] ATKINS, P.W. Moléculas em movimento/Dinâmica molecular das reações. In: **Físico-Química v. 2**, ed. JC, p. 1-77.

[40] IGA, I; NOGUEIRA, J. C.; LEE, M.-T. Elastic-scattering of Electrons from CO₂ in the Intermediate Energy-range. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 17, p. L185-L189, 1984.

[41] IGA, I. et al. Elastic Differential Cross-section Measurements for Electron-scattering from Ar and O-2 in the Intermediate-energy Range. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 20, p. 1095-1104, mar. 1987.

[42] IGA, I. et al. Experimental verification on the applicability of the independent-atom model (IAM) for elastic electron-molecule scattering in the intermediate-energy range. **J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.**, v. 155, p. 7-13, mar. 2007.

[43] LINDAU, I.; HELMER, J. C.; UEBBING, J. New retarding field electron spectrometer with differential output. **The Review of Scientific Instruments.**, v. 44, p. 265-274, 1973.

[44] NENOVSKI, P.; KUTIEV, I.; KARADIMOV, M. Effect of RPA transparency dependence on ion masses upon ion temperature and density determination with direct space measurements. **J. Phys. E: Sci. Instrum.**, v. 13, p. 1011-1016, 1980.

[45] ENLOE, C. L.; SHELL, J. R. Optimizing the energy resolution of planar retarding potential analyzers. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 63, p. 1788-1791, 1992.

[46] GRANNEMAN, E. H. A.; VAN DER WIEL, M. J. Transport, dispersion and detection of electrons, ions and neutrals. In: **Handbook on Synchrotron Radiation.**, Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1983, p.367-463.

[47] HUCHITAL, D. A.; RIGDEN, J. D. Resolution and sensitivity of spherical-grid retarding-potential analyzer. **J. Appl. Phys.**, v. 43, n. 5, p. 2291-2302, maio 1972.

[48] CHANTRY, P. J. An Automated Retarding Potential Difference Technique Using a Multichannel Scaler. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 40, p. 884, 1969.

[49] GOLDEN, D. E.; ZECA, A. Energy Modulated High Energy Resolution Electron Spectrometer. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 42, p. 210, 1971.

[50] STAIB, P.; DINKLAGE, U. Recent Developments on an Improved Retarding-field Analyzer. **J. Phys. E: Sci. Instrum.**, v. 10, p. 914-921, 1977.

[51] REGISTER, D. F.; TRAJMAR, S.; SRIVASTAVA, S. K. Absolute Elastic Differential Electron-scattering Cross-sections for He - A Proposed Calibration Standard from 5 to 200 eV. **Phys. Rev. A.**, v. 21, p. 1134-1151, 1980.

[52] ORIENT, O. J.; IGA, I.; SRIVASTAVA, S. K. Elastic-scattering of Electrons from SO₂. **J. Chem. Phys.**, v. 77, p. 3523-3526, 1982.

[53] ENLOE, C. L. High-resolution retarding potential analyzer. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 65, p. 507-508, fev. 1994.

[54] DONOSO, G.; MARTIN, P.; PUERTA, J. Experimental verification of the grid effects in a velocity analyzer with variable geometry. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 57, p. 1507-1511, ag. 1986.

[55] DONOSO, G.; MARTIN, P. Grid effects on velocity analyzers of variable geometry. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 57, p. 1501-1505, ag. 1986.

[56] TAYLOR, N. J. Resolution and sensitivity considerations of an Auger electron spectrometer based on display LEED optics. **The Review of Scientific Instruments.**, v. 40, p. 792-804, 1969.

[57] DUBOIS, R. D.; RUDD, M.E. Differential Cross-sections for Elastic-scattering of Electrons from Argon, Neon, Nitrogen and Carbon-monoxide. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 9, p. 2657-2667, 1976.

[58] BEVINGTON, P. R. Propagation of errors. In: **Data Reduction and Analysis for the Physical Sciences**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1969, p. 56-60.

[59] JANSEN, R. H. J. et al. Absolute Differential Cross-sections for Elastic-scattering of Electrons by Helium, Neon, Argon and Molecular Nitrogen. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 9, p. 185-212, 1976.

[60] LIDE, D. R. Atomic, Molecular, and Optical Physics: Atomic and molecular polarizabilities. In: **Handbook of Chemistry and Physics**, London: CRC Press, 1992-1993, 10-1 a 10-325.

[61] MA, E. J. et al. Electron Scattering by C_4H_{10} and C_6H_6 in the Energy Range 100-1000 eV. **Chin. Phys. Lett.**, v. 25, p. 97-100, jan. 2008.

[62] OHE, S. **Distillation, Vapor pressure, Vapor-liquid Equilibria**. Disponível em <http://www.s-ohe.com>. Acesso em: 04 jul. 2008.

[63] BLANCO, F.,GARCIA, G. Calculated cross sections for electron elastic and inelastic scattering from DNA and RNA bases. **Phys. Lett.**, v. 360, p. 707-712, jan. 2007.

[64] REJOUR, R. Electron-impact ionization of the simple alcohols. **J. of Chem. Phys.**, v. 118, p. 1756-1760, jan. 2003.

[65] National Institute of Standards and Technology (NIST). **Electron-Impact Cross Sections for Ionization and Excitation.** Disponível em <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization/molTable.html>>. Acesso em: 04 jul. 2008.