

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

**SEÇÃO DE CHOQUE TOTAL PARA INTERAÇÃO DE
ELÉTRONS COM MOLÉCULAS POLIATÔMICAS**

PAULO ROBERTO PINTO*

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

Orientadora: Profa. Dra. Ione Iga

*Bolsista do CNPq

SÃO CARLOS - SP
2005

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

P659sc	<p>Pinto, Paulo Roberto. Seção de choque total para interação de elétrons com moléculas poliatômicas / Paulo Roberto Pinto. -- São Carlos : UFSCar, 2006. 113 p.</p> <p>Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, 2005.</p> <p>1. Físico-química. 2. Espectroscopia molecular. 3. Espalhamento de elétrons. 4. Hidrocarbonetos. 5. Regra da aditividade. I. Título.</p> <p>CDD: 541.3 (20^a)</p>
--------	---

A Mário Conceição Pinto
in memoriam

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Ione Iga pela orientação, amizade, paciência, sugestão do trabalho e apoio durante todo o seu desenvolvimento;

Ao Prof. Dr. Lee Mu-Tao pelas sugestões, discussões teóricas e apoio em todos os momentos;

À Maria Aparecida Pinto minha amada irmã;

Ao meu pai e a minha mãe;

A minha filha Lígia (eterno amor) e a sua mãe Fernanda (eterno respeito);

Aos amigos Dr. Antônio, Elza e Moreira pelo total apoio durante todo esse tempo;

Aos técnicos Amarildo Vilella, Edilson e Flori pela construção e manutenção das peças do aparelho utilizado;

Aos companheiros de laboratório Ivana Sanches, Manuel Gustavo, Prashant, Eduardo Sato e que pela amizade e preocupações tornam possível o meu desenvolvimento científico;

Às professoras Luma, Elza e Ângela, diretoras das respectivas escolas E.E Professor Orlando Perez, E.E., Professor Otávio Martins de Souza e E.E. Joaquim de Toledo Camargo.

À Universidade Federal de São Carlos, pelo suporte teórico e experimental fornecidos durante a dissertação;

Ao apoio de CNPq-NSF e CNPq-BC nos projetos de cooperação bilateral;

Ao CNPq pela bolsa, FINEP-PADCT, FINEP-DQ pelos auxílios para compra de equipamentos;

Agradecimentos especiais à FAPESP nos projetos de infraestrutura fases 1, 2, 3 e 4;

Ao Departamento de Química da UFSCar e a todos os funcionários que diretamente ou indiretamente participaram deste trabalho.

LISTA DE ABREVIACOES

AE	analisador de energia
BM	bomba mecanica
BOD	bomba difusora
CAE	canhão de elétrons
CAV	câmara de alto vácuo
CE	câmara de espalhamento
CF	coletor de Faraday
GR	grade
GRM1	analisador de grades múltiplas
PE	plano de entrada
PS	plano de saída
SAV	sistema de alto-vácuo
SC	seção de choque
SCT	seção de choque total
SEE	sistema de espalhamento de elétrons
VA	válvula agulha
VG	válvula gaveta
VM	válvula manual
VS	válvula solenóide

LISTA DE TABELAS

TABELA 6.1 – Resoluções em energia obtidas com o analisador GRM1.....	59
TABELA 6.2 - SCT em (\AA) ² para elétrons transmitidos em gás nitrogênio.....	76
TABELA 6.3 - SCT em (\AA) ² para elétrons transmitidos em gás etano.....	82
TABELA 6.4 - SCT em (\AA) ² para elétrons transmitidos em gás propano.....	88
TABELA 6.5 - SCT em (\AA) ² para elétrons transmitidos em gás butano.....	94
TABELA 6.6 - SCT em (\AA) ² para elétrons transmitidos em gás 1-buteno.....	99

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 3.1 – Comparação do aparato de Ramsauer (a) com a vertente linearizada (b). Para (a): (1) catodo, (2) coletor, (3) região de seleção de energia, (4) região de espalhamento, (5) gaiola fechada. Para (b) : (1) diodo, (2) ótica eletrônica, (3) coletor de Faraday para feixe primário, (4) câmara de colisão (5) região livre de campo, (6) coletor.....17
- FIGURA 3.2 – Representação esquemática do espalhamento de elétrons.....18
- FIGURA 3.3 – Diagrama de um processo de espalhamento, onde $d\Omega$ é o ângulo sólido definido pelos ângulos polares θ e Φ . L é o comprimento de espalhamento.....20
- FIGURA 4.1 - (a) O analisador de campo retardador básico. (b) Curva de potencial de corte obtida de um analisador de campo retardador para partículas monoenergéticas. (c) curva de potencial de corte usual.....32
- FIGURA 4.2 – Representação esquemática de um campo elétrico uniforme.....36
- FIGURA 5.1 – De cima para baixo: (1) medidor de pressão absoluta de membrana capacitiva (MKS – Baratron), (2) válvula de ionização, (3) câmara de alto-vácuo (CAV), (4) válvula gaveta (VG), (5) armadilha criogênica, (6) bomba óleo difusora (BOD), (7) cilindro de gás.....40
- FIGURA 5.2 - Representação esquemática do SAV. (1) CAV, (2) SEE, (3) VG, (4) armadilha criogênica – Polycold, (5) BOD, (6) VM tipo borboleta, (7) VS, (8) BM.....43

- FIGURA 5.3 - Representação esquemática da linha de gás, onde (VS) representa a válvula solenóide, (VM) a válvula manual e (VA) a válvula agulha de ajuste fino.....44
- FIGURA 5.4 – (1) caixa de mu-metal, (2) rack com fontes de tensão e corrente.....46
- FIGURA 5.5 – Representação esquemática do canhão de elétrons. (1) filamento de tungstênio, (2) grade, (3) anodo, (4) foco, (5) anodo, (dx) deflexão na direção x, (dy) deflexão na direção y.....47
- Figura 5.6 – Circuito eletrônico do canhão de elétrons: (F1) fonte de tensão modelo AHP 2000 M, marca Kepco, (F2) fonte de corrente ATE 6-5, marca Kepco^{*}, (F3) fonte de tensão modelo TC 500-0001, marca TECTROL.
^{*} esta fonte está ligada à rede elétrica através de um transformador de isolamento.....49
- FIGURA 5.7 – Representação esquemática do SEE. (1) canhão de elétrons, (2) par de deflexões, (3) câmara de espalhamento, (4) entrada do Baratron, (5) saída de gás, (dx) deflexão na direção x, (dy) deflexão na direção y, (7) AE, (8) coletor de Faraday.....51
- FIGURA 5.8 – Representação esquemática do coletor de elétrons.....53
- FIGURA 5.9 – Representação esquemática do AE.....56
- FIGURA 5.10 – (1) canhão de elétrons, (2) câmara de espalhamento, (3) analisador de energia, (4) coletor de Faraday.....57

FIGURA 6.1 – (a): Corrente transmitida de elétrons (I) em função do potencial aplicado (V) na grade GRM1. (b): dI/dV em função do potencial aplicado. Energia de impacto nominal de 300 eV.....	60
FIGURA 6.2 – Idem figura 6.1 com energia de impacto de 400 eV.....	61
FIGURA 6.3 – Idem figura 6.1 com energia de impacto de 500 eV.....	62
FIGURA 6.4 – Idem figura 6.1 com energia de impacto de 600 eV.....	63
FIGURA 6.5 – Idem figura 6.1 com energia de impacto de 700 eV.....	64
FIGURA 6.6 – Idem figura 6.1 com energia de impacto de 800 eV.....	65
FIGURA 6.7 – Idem figura 6.1 com energia de impacto de 900 eV.....	66
FIGURA 6.8 – Idem figura 6.1 com energia de impacto de 1000 eV.....	67
FIGURA 6.9 – Variação da corrente transmitida de elétrons em função da pressão na câmara de espalhamento para energias de 300 e 400 eV respectivamente sobre gás nitrogênio.....	71
FIGURA 6.10 – Idem figura 6.9 para as energias de 500 e 600 eV.....	72
FIGURA 6.11 – Idem figura 6.9 para as energias de 700 e 800 eV.....	73
FIGURA 6.12 – Idem figura 6.9 para as energias de 900 e 1000 eV.....	74

FIGURA 6.13 - Seção de choque total no intervalo de 300 a 1000eV para a molécula de nitrogênio com e sem o uso do analisador de energia.....	75
FIGURA 6.14: Seção de choque total no intervalo de 300 a 1000eV para a molécula de nitrogênio com o uso do analisador de energia.....	75
FIGURA 6.15 – Corrente transmitida de elétrons versus pressão na câmara de espalhamento para as energias de impacto de 300 e 400 eV sobre gás etano.....	78
FIGURA 6.16 – Idem figura 6.15 para as energias de 500 e 600 eV	79
FIGURA 6.17 – Idem figura 6.15 para as energias de 700 e 800 eV	80
FIGURA 6.18 – Idem figura 6.15 para as energias de 900 e 1000 eV	81
FIGURA 6.19 - Comparação entre os valores teóricos e experimentais de SCT para a molécula de C ₂ H ₆	83
FIGURA 6.20 – Corrente transmitida de elétrons versus pressão na câmara de espalhamento para as energias de impacto de 400 e 500 eV sobre gás propano.....	84
FIGURA 6.21 – Idem figura 6.20 para as energias de 600 e 700 eV.....	85
FIGURA 6.22 – Idem figura 6.20 para as energias de 800 e 900 eV.....	86
FIGURA 6.23 – Idem figura 6.20 para a energias de 1000 eV.....	87

FIGURA 6.24 - Comparação entre os valores teóricos e experimentais de SCT para a molécula de C_3H_8	89
FIGURA 6.25 – Corrente transmitida de elétrons versus pressão na câmara de espalhamento para as energias de impacto de 400 e 500 eV sobre gás butano.....	90
FIGURA 6.26 – Idem figura 6.25 para as energias de 600 e 700 eV.....	91
FIGURA 6.27 – Idem figura 6.26 para as energias de 800 e 900 eV.....	92
FIGURA 6.28 – Idem figura 6.25 para a energias de 1000 eV.....	93
FIGURA 6.29 - Comparação entre os valores teóricos e experimentais de SCT para a molécula de C_4H_{10}	95
FIGURA 6.30 – Corrente transmitida de elétrons versus pressão na câmara de espalhamento para as energias de impacto de 300 e 400 eV sobre gás 1-buteno.....	96
FIGURA 6.31 – Idem figura 6.30 para as energias de 600 e 700 eV.....	97
FIGURA 6.32 – Idem figura 6.25 para as energias de 800 e 900 eV.....	98
FIGURA 6.33 - Comparação entre os valores teóricos e experimentais de SCT para a molécula de 1- buteno.....	100
FIGURA 6.34 – SCT em função do número de elétrons.....	101

FIGURA 6.35 – Comparação entre os valores experimentais de SCT do CH_3OH em comparação com a SCT do C_2H_6101

RESUMO

SEÇÃO DE CHOQUE TOTAL PARA INTERAÇÃO DE ELÉTRONS COM MOLÉCULAS POLIATÔMICAS - É bastante nítida a crescente demanda por valores de Seções de Choque Total (SCT) de processos resultantes da interação elétron-molécula poliatômica, graças à importância destas em diferentes aplicações. O presente trabalho faz parte de um programa mais amplo de determinação experimental e teórica de Seções de Choque no DQ-UFSCar visando suprir as deficiências mencionadas. Um aparelho operando com a técnica de transmissão linearizada de feixes acoplado a um analisador de energias de campo retardador foi construído. Ele foi usado para executar medidas de SCT para o espalhamento de elétrons por alvos gasosos. As primeiras medidas foram feitas a energias do elétron incidente de 300 a 1000 eV para a molécula de nitrogênio e os valores obtidos reproduziram resultados já existentes mostrando o bom funcionamento do aparelho construído. Em seguida medidas de SCT foram obtidas para o espalhamento de elétrons de 300 a 1000 eV por etano, de 400 a 1000eV por propano e butano, e para seis energias no intervalo de 300 a 1000eV para 1-buteno. Um modelo de potencial óptico complexo e a chamada regra da aditividade foram empregados para calcular as SCT, cujos resultados foram comparados com os valores experimentais.

ABSTRACT

TOTAL CROSS SECTION FOR ELECTRON COLLISIONS WITH POLIATOMIC MOLECULES - Total Cross Sections (TCS) for various processes resulting from the interaction of electrons with poliatomic molecules are clearly needed due to their relevance in many applications. The present study is part of a complete program for the experimental and theoretical determination of various Cross Sections for electron-polyatomic molecule interaction in progress at DQ - UFSCar. An apparatus based on the linear transmission technique with a retarding field after the collision chamber was built. It was need to undertake experimental determinations of TCS for electrons scattering by several targets in the energy range of 300-1000 eV. The experimental results are shown in comparison with calculations using the complex optical potential and the additivity rule.

SUMÁRIO

Capítulo 1

INTRODUÇÃO.....	01
-----------------	----

Capítulo 2

ABORDAGENS EXPERIMENTAL E TEÓRICA DA SEÇÃO DE CHOQUE TOTAL.....	09
2.1 – Processos da interação elétron-molécula e seções de choque.....	09

Capítulo 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAL E TEÓRICA PARA MEDIR E CALCULAR SEÇÃO DE CHOQUE TOTAL.....	15
3.1 - Métodos experimentais de determinação da SCT.....	15
3.1.1 - Método linearizado de transmissão de feixe.....	16
3.1.2 - Método de “Swarm”.....	22
3.1.3 - Método dos feixes cruzados.....	22
3.1.4 - Método de transmissão por discriminação por tempo de voo.....	23
3.1.5 - Método de "recuo"	23
3.2 - Métodos de cálculos de SCT a energias intermediárias ($E > 100$ eV).....	24

Capítulo 4

O ANALISADOR DE ENERGIA.....	28
------------------------------	----

4.1 – Histórico.....	28
4.2 - Classificação e tipos.....	28
4.2.1 – Analisadores de campo estático.....	28
4.2.2-Analisadores de campo dinâmico.....	29
4.2.3 – Analisadores sem campo.....	29
4.3 – Emprego no experimento.....	29
4.4 – Analisador de campo retardador.....	30
4.5 – Projeto e funcionamento.....	30
4.6 – Resolução de energia.....	33
4.7 – Transparência do analisador.....	35
4.8 – Distorção ou depleção do potencial discriminante.....	36

Capítulo 5

O APARELHO DESENVOLVIDO.....	38
5.1 - Descrição geral.....	38
5.2 - O sistema de alto vácuo (SAV).....	41
5.3 - O canhão de elétrons (CAE).....	45
5.4 - Câmara de espalhamento (CE).....	50
5.5 - Coletor de Faraday (CF).....	52
5.6 – Analisador de energias (AE).....	53

Capítulo 6

Resultados Obtidos e Discussões.....	58
6.1 - Procedimento experimental adotado.....	68
6.2 - A SCT da molécula de N ₂	70
6.3 - A SCT das moléculas de hidrocarbonetos.....	77

6.4 – Erros.....	103
------------------	-----

Capítulo 7

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	104
--	-----

Capítulo 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106
---------------------------------	-----

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Quando elétrons livres colidem com moléculas ou átomos, inicialmente no seu estado de energia mais baixo, uma variedade de processos pode acontecer¹. Esses processos podem se dividir em duas principais categorias: aqueles no qual o elétron perde uma porção de sua energia cinética para a excitação dos graus internos de liberdade da molécula (colisões inelásticas) e aqueles no qual nenhuma energia é transferida para o movimento interno da molécula (colisão elástica).

Durante colisões elásticas o elétron perde alguma energia para a transferência de momento, mas desde que esta energia perdida é proporcional a razão entre a massa do elétron para a massa da molécula, isto é geralmente pequeno comparado com a energia perdida na excitação dos graus internos moleculares de liberdade.

Os processos comentados acima são de importância fundamental para o balanço energético e na definição de propriedades de transporte em plasmas naturais e fabricados artificialmente. As quantidades que são necessárias para determinar o balanço de energia e propriedades de transporte dos elétrons nos plasmas são as várias seções de choque de impacto do elétron.

Uma informação quantitativa primordial a respeito dos processos referidos é, sem dúvida, a estimativa da probabilidade total de acontecimento de eventos elásticos e inelásticos a uma dada energia de elétrons incidentes. Essa probabilidade pode ser obtida a partir da seção de choque total (SCT), ou seja, a soma das seções de choque para processos de espalhamento elásticos e todos os inelásticos.

Os princípios físicos envolvidos no espalhamento tanto elétron-átomo quanto no elétron-molécula foram identificados já nos primeiros dias da

Mecânica Quântica. Ambos os métodos, teórico e experimental para se estudar colisões elétron-alvo têm sofrido rápido desenvolvimento nos últimos anos. Esse progresso pode ser atribuído para a tecnologia cada vez mais avançada dos computadores de alta velocidade. A aparelhagem necessária para se fazer à parte experimental também sofreu grande avanço tecnológico como, por exemplo, os surgimentos de bombas de vácuo que operam criando intervalos de pressão cada vez mais reduzidos, a eletrônica resumida em fontes tanto de alta tensão quanto de corrente e os detectores em grande desenvolvimento.

Os estudos da interação elétron – molécula tiveram grande impulso pela motivação fornecida pelo uso necessário de dados de seções de choque no desenvolvimento de lasers, plasmas, esquemas de fusão atômica, geração de força magnetohidrodinâmica e modelamento astrofísico e atmosférico.

Os plasmas artificiais encontram extensa aplicação em diversos ramos da Física e da Química, como por exemplo, para o desenvolvimentos na área de lasers (lasers gasosos) e, principalmente, na fabricação de microcircuitos na indústria de semicondutores (reatores por plasmas)². A compreensão de plasmas naturais auxilia no entendimento de fenômenos atmosféricos como, por exemplo, a aurora boreal, ionosfera, o efeito estufa e outros. As seções de choque são utilizadas no modelamento desses plasmas e, portanto, suas aplicações crescentes são grandes motivações para se buscar determinações mais precisas e mais extensas, tanto em faixas de energias incidentes dos elétrons, quanto em um maior número de alvos atômicos e moleculares.

Moléculas de hidrocarbonetos simples têm sido alvo de interesses no ramo da Física molecular, pois são consideradas protótipos de moléculas poliatômicas. Recentemente, receberam o status de importantes constituintes na composição da atmosfera de vários planetas no nosso sistema solar (Júpiter, Saturno, Urânio, Netuno e seu satélites como, por exemplo, Titan³) e também constituintes de cometas. Qualquer consideração detalhada da estrutura da ionosfera ou interação de um planeta com a magnetosfera irá requerer os

mesmos tipos de dados de seção de choque como requerido para o modelamento da atmosfera terrestre. Do estudo feito por dados coletados por sondas espaciais enviadas tanto, por americanos ou soviéticos, constata-se a presença de metano etano e propano na atmosfera dos planetas já citados. São também materiais dominantes no campo do processamento de plasmas⁴.

De uma maneira geral, são bastante escassos os dados de seções de choque para espécies poliatômicas de uso não tradicional em reatores por plasmas. Assim, para fins de modelamento do comportamento desses vários gases à baixa pressão, os dados de seções de choque de espalhamento elétron-alvo gasoso são necessários (tanto do espalhamento elástico como inelásticos). Entre os processos relevantes cita-se, por exemplo: a fragmentação, a dissociação, a ionização, e também as interações de elétron com fragmentos moleculares.

Outro emprego que estão tendo os processos de colisões é na pasteurização de alimentos frios ou até mesmo congelados para prevenir contaminação microbiológica e aumentar a vida do produto. Elétrons são mais usados do que outros tipos de radiação, pois apresentam pequena massa e assim apresentam menor penetração⁵.

Os elétrons agem quebrando a cadeia de DNA, rompendo ligações químicas e resultando na incapacidade da célula de se reproduzir. Em organismos vivos, tais como bactérias, isso leva a morte ou em esterilidade microbiológica.

Do ponto de vista histórico, na área de colisões entre as partículas, as medidas de SCT elétron-átomo representaram o primeiro passo de quantificação de processos. Isso ocorreu graças aos esforços pioneiros e independentes de Ramsauer e Townsend⁶ já no princípio da década de vinte do século XX.

A abordagem experimental dessas duas escolas são muito diferentes. A primeira desenvolveu os experimentos de transmissão e, a outra

experimentos "swarm", que serão explicados no capítulo 3. Ambos os métodos já eram conhecidos antes da Segunda Guerra Mundial e um terceiro método, o de feixes cruzados, começou a ser estudado após essa época.

O período de grande atividade de Ramsauer e seus colaboradores estendeu-se de 1921, no Radiological Institute em Heidelberg, até 1930, no Research Institute AEG em Berlim. Durante este tempo, medidas de seção de choque total foram feitas essencialmente para sistemas atômicos e moleculares simples e suficientemente estáveis e não-corrosivos para permanecerem nos sistemas experimentais à temperatura ambiente. Estas medidas foram feitas em intervalos amplos de energia cinética dos elétrons e, em alguns casos, até para valores menores do que 1 eV.

Com seu aparato experimental, Ramsauer obteve medidas de seção de choque de gases nobres como o Ar, Kr e Xe. Townsend e Bailey (1921, 1922, 1923) também estudaram o gás Ar, porém usando a técnica "swarm". Os resultados dessas medidas⁶ mostraram que a SCT de cada alvo é função da energia cinética do elétron incidente e apresenta uma região de baixa interação. A existência do mínimo na SCT nunca havia sido observado em experimentos de colisão sendo explicada como um fenômeno quântico. A descoberta desse efeito, denominada de "mínimo de Ramsauer-Townsend⁷", é um fato histórico importante no desenvolvimento da Mecânica Quântica. Brode⁷, usando basicamente a técnica de Ramsauer com melhores técnicas de vácuo, pôde estudar vapores de metais alcalinos e também Hg, Cd, Tl e Zn.

A década que se segue o ano de 1970 mostrou um grande impulso na área de colisões elétron-molécula. Medidas de seções de choque total e de ionização, bem como medidas da função de excitação óptica foram finalizadas e, em muitos casos, foram observadas com maior detalhes excitações vibracionais e rotacionais, fenômenos de ressonância e processos dissociativos. No entanto, muitos desses valores são relativos e, portanto, de natureza qualitativa. Com

exceção da molécula de N_2 , as seções de choque absolutas por impacto de elétron em moléculas não foram muito investigadas.

Mott e Massey⁶ revisaram o grau de desenvolvimento de medidas de SCT até final da década iniciada em 1960 e Bederson e Kieffer⁷ resumiram os dados existentes a partir desse ponto até 1970. Um conjunto de seções de choque integral elástica, de transferência de momento, viscosidade e total para colisão de elétrons foi elaborado para H_2 , N_2 , O_2 , CO e CO_2 sobre a base de uma avaliação crítica dos dados experimentais existentes no intervalo de 10^3 a 10^4 eV por Hayashi⁸. Karwasz e cols⁹ listaram estudos de espécies moleculares de uso industrial e relevância atmosférica pela técnica de espalhamento de elétrons que foram realizados até o ano de 2001, como por exemplo, halocarbonos e halossilanos. Entre os hidrocarbonetos citados têm-se C_2H_2 , C_6H_6 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 e C_{60} . Entre os halocompostos, incluem-se alguns hidrocarbonetos substituídos, silanos substituídos e perfluoretos como CF_4 , CF_3Cl , CF_2Cl_2 , $CFCl_3$, CCl_4 , CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I , SiX_4 , GeX_4 (onde $X = H, F, Cl, Br, I$), NF_3 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_6F_6 , SF_6 , UF_6 e WF_6 . São relatadas várias SC relativas ao espalhamento elástico, com excitação vibracional, processos de ionização e espalhamento total para energias selecionadas no intervalo de 5 a 1000 eV.

Christophorou e Olthoff¹⁰ listaram um conjunto de SC para o espalhamento de elétrons com moléculas de gases utilizados em processos envolvendo plasmas como CF_4 , CHF_3 , C_2F_6 , C_3F_8 , *c*- C_4F_8 , Cl_2 , SF_6 , BCl_3 , CF_3I , CCl_2F_2 , CH_4 , SiH_4 , CO_2 e NF_3 .

Com o crescente avanço na área da tecnologia de vácuo e na eletrônica foi possível determinar seções de choque total para moléculas até então nunca antes estudadas, como os gases sintéticos, enquanto que para as moléculas já investigadas foi possível estender o intervalo de energia analisado, aumentando assim o conhecimento sobre as mesmas.

Para baixas energias (menor do que 10eV), têm-se medidas para o N_2O e $\text{OCS}^{11,12}$, hidrocarbonetos¹³, SO_2^{14} , NH_3 e $\text{H}_2\text{O}^{15,16}$, CS_2^{17} , benzeno¹⁸ e H_2^{19} .

Para intervalos de energias intermediárias (intervalo entre 10 e 1000 eV) e altas (acima de 1000 eV) encontram-se dados para N_2 e CO_2^{20} , H_2O^{21} e para espécies atômicas como o Ne, Ar e Kr²².

Nos anos subseqüentes a 1990 registram-se, para baixas energias, medidas de SCT para o $\text{O}_2^{23,24}$, H_2O^{25} , $\text{H}_2^{26,27}$, $\text{NO}^{28,29}$, hidrocarbonetos³⁰, átomos de K e Na³¹, CH_4^{32} , NO_2^{33} , CF_4 e CCl_4^{34} , N_2^{27} , Kr e CO^{34} , Rb e K³⁵, $\text{CH}_3\text{Br}^{36}$.

Para energias intermediárias e altas têm-se medidas de SCT para CO^{37} , D_2O^{38} , NH_3 , SiH_4 e H_2S^{39} , SF_6^{40} , CO e $\text{C}_2\text{H}_2^{41}$, GeH_4^{42} , NH_3^{43} e $\text{CO}_2^{44,45}$.

Apesar desses avanços, não existem conjuntos completos de seções de choque para muitas moléculas de interesse e em certos casos, por exemplo a dissociação neutra, a precisão é bastante baixa, de 20 a 50%.

Além disso, conhecendo-se os valores de seções de choque totais é possível também obter estimativas de outros tipos de seções de choque, já que SCT é relacionada com a soma de probabilidades⁹ de processos, e sendo válida a seguinte equação:

$$\text{SCT} = \text{SCI} + \text{SCE} + \text{SCEE} \quad (1.1)$$

onde SCI é a seção de choque total de ionização, SCE é a seção de choque elástica e SCEE é a seção de choque de excitação eletrônica, de difícil obtenção. Dentre todas as seções de choque que comparecem na equação acima a SCT é a que pode ser medida com melhor precisão. Desta forma, os valores de SCT representam um limite superior para cada uma das parcelas. Além disso, através dos valores de SCI e SCE e SCT, medidas com maior facilidade, pode-se determinar a SCEE.

Nosso grupo iniciou há alguns anos a construção de equipamentos e a agregação de infraestrutura apropriada para medir vários tipos de seções de choque de interação elétron-molécula. As medidas de seção de choque diferencial elástica (SCDE) foram realizadas para CHF_3 ^{46, 47}. Recentemente, foram também obtidas as seções de choque parciais de ionização (SCPI) para C_2F_6 ⁴⁸. O presente trabalho vem completar essas iniciativas permitindo obter medidas de SCT.

Precisamente, este projeto visou a construção de um sistema experimental destinado a medições de seções de choque totais absolutas para sistemas gasosos, utilizando-se valores de energia intermediária para elétrons. Em particular, visa-se a realização de medidas experimentais de seção de choque total de hidrocarbonetos utilizando-se a técnica linearizada de transmissão de feixes (linearização da Técnica de Ramsauer). O primeiro passo, após a construção do aparelho, consiste na obtenção de medidas de SCT para a molécula de N_2 , de forma a testar o equipamento construído.

No capítulo 2 são descritos os processos que ocorrem na interação elétron-molécula e a definição de SCT.

No capítulo 3 são apresentados os métodos de medidas e de cálculos de SCT.

No capítulo 4 é feita uma introdução do tipo de analisador de energia utilizado no experimento.

No capítulo 5 é feita uma descrição completa do equipamento desenvolvido.

No capítulo 6 são apresentados valores de SCT medidos para as moléculas de N_2 , C_2H_6 , C_3H_8 e C_4H_{10} e 1-buteno. Para a molécula de N_2 os dados presentes são comparados com valores experimentais e teóricos para as energias de 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000eV em dois conjuntos: o primeiro deles não fazendo uso do analisador de energia e o segundo conjunto

utilizando o mesmo. No caso dos hidrocarbonetos todas as medidas foram feitas com o uso do analisador de energia, em intervalos de 100eV.

Para o C_2H_6 , as medidas de SCT foram feitas em energias de 300 a 1000eV, para o C_3H_8 o intervalo foi de 400 a 1000eV, para o C_4H_{10} no intervalo de 400 a 1000 eV e finalmente para o 1-buteno nos intervalos de 300 a 400 eV, 600 a 800 eV e 1000 eV. Os valores são comparados com cálculos teóricos em toda a faixa de energia.

Finalmente, no capítulo 7 resumam-se as conclusões do presente trabalho e indicando-se as perspectivas de desenvolvimentos futuros.

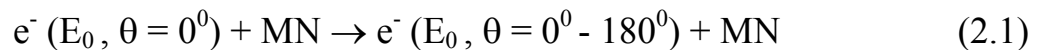
Capítulo 2

ABORDAGEM TEÓRICA DA SEÇÃO DE CHOQUE TOTAL

2.1 – Processos da interação elétron-molécula e seções de choque

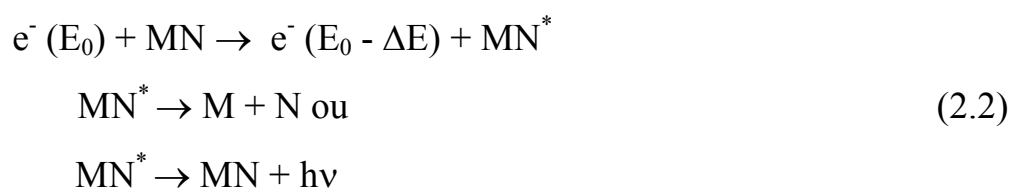
Conforme mencionado, a Seção de Choque Total (SCT) da interação entre um elétron e uma espécie química representa a probabilidade total de acontecimento de processos elásticos e inelásticos possíveis a uma dada energia de elétrons incidentes. É, portanto conveniente, neste ponto, esclarecer a natureza desses processos, como também definir a grandeza seção de choque.

Em primeiro lugar, na equação a seguir, são representadas as colisões elásticas:



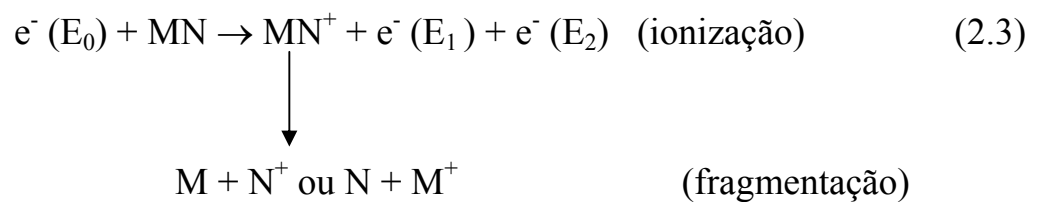
na qual elétrons com energias E_0 , trafegando em uma direção bem definida ($\theta = 0^0$), incidem sobre os alvos moleculares MN. Estes são praticamente inalterados pela colisão, enquanto elétrons são desviados para todas as direções ($\theta = 0^0 - 180^0$). Nos casos em que os alvos são orientados aleatoriamente, o espalhamento depende apenas do ângulo de espalhamento θ . Por outro lado, para alvos orientados, o espalhamento é dependente de ambos os ângulos polares θ e ϕ .

Nos processos inelásticos, a transferência de uma quantidade de energia ΔE ao alvo pelo elétron pode promover desde excitações até ionizações, conforme representado nas equações a seguir⁴⁵:

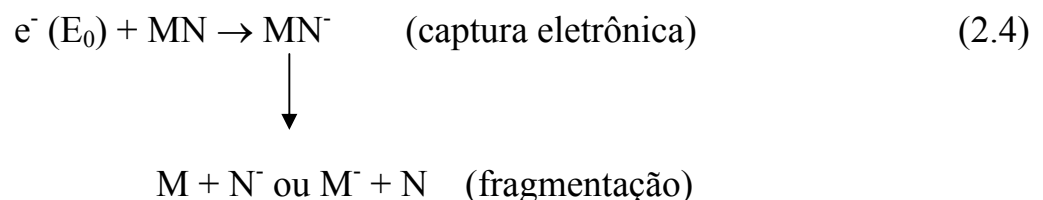


onde são fragmentos energéticos formados pelo mecanismo de dissociação neutra. Paralelamente poderá ocorrer um mecanismo diverso onde MN^* é um estado excitado da molécula. Representa-se também o possível decaimento do estado excitado pela emissão de radiação $h\nu$. Dependendo das energias transferidas, a excitação pode se dar a níveis rotacionais, vibracionais ou eletrônicos, apresentando, no caso de moléculas diatômicas, ordens de grandezas de meV, centenas de meV e alguns eV, respectivamente. A energia mínima $E_0 = \Delta E$, necessária para se observar um determinado processo, recebe a denominação de limiar (“threshold”) de excitação. À uma dada energia E_0 , aqueles processos cujos limiares foram atingidos ou ultrapassados são ditos canais abertos e, no caso contrário, canais fechados.

Na equação a seguir representam-se as ionizações, que podem ou não estar associadas com dissociações do alvo:

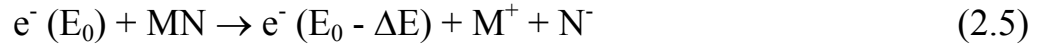


Na interação elétron-molécula é possível também ocorrer a produção de ânions, verificados, em geral, em energias abaixo do limiar das excitações eletrônicas, como resultado do aprisionamento de elétrons pelo alvo:



em que o ânion formado é estável ou se fragmenta. Esses processos são ressonantes e ocorrem apenas para energias E_0 bem definidas.

Há ainda processos em que cátion e ânion são formados simultaneamente. Isso ocorre na dissociação dipolar.



Esses processos ocorrem continuamente para energias incidentes acima do limiar.

Os processos de colisões descritos são geralmente expressos quantitativamente por grandezas características denominadas seções de choque. Segundo Joachain¹: “a seção de choque associada a um processo colisional expressa a razão entre o número de eventos de um dado tipo que ocorre por unidade de tempo e de alvos espalhadores, pelo fluxo de partículas incidentes.”

Suponha que um número suficiente de elétrons N_e (não demasiadamente grande para que as interações entre eles possam ser desprezadas, porém não muito baixo de forma que a taxa sinal/ruído não seja muito desfavorável) por segundo, com direção e energia bem definidos, atinja o alvo em uma unidade de tempo. A unidade de N_e é, portanto, elétrons.s⁻¹. Seja η_e (elétrons . L⁻³) o número médio de elétrons por unidade de volume do feixe incidente. Seja também v_i (Ls⁻¹) a velocidade média dos elétrons relativo aos alvos. O fluxo Φ_e de elétrons que atinge o alvo, isto é, o número de elétrons que cruza, por unidade de tempo uma área unitária S , perpendicular à direção do feixe e em repouso em relação ao alvo é:

$$\Phi_e (\text{elétrons } L^{-2} s^{-1}) = \eta_e v_i = N_e / S \quad (2.6)$$

onde S (L²) é a área seccional do feixe incidente.

Seja η_B (moléculas.L⁻³) o número de partículas alvo por unidade de volume. Vamos denominar n_B o número de partículas alvo dentro do volume efetivo que interage com o feixe incidente. Ou seja:

$$n_B = SL\eta_B \quad (2.7)$$

onde l é a espessura do alvo.

Denomina-se N_{TOT} (elétrons s^{-1}) o número total de elétrons por unidade de tempo que sofreram interação com os alvos espalhadores. Sob certas condições⁴⁹, a quantidade N_{TOT} é diretamente proporcional ao fluxo incidente Φ_e e ao número n_B de alvos espalhadores. Podemos, portanto escrever que

$$N_{TOT} = \Phi_e n_B \sigma_{TOT} \quad (2.8)$$

De acordo com a definição acima, a quantidade σ_{TOT} é chamada a seção de choque total que tem dimensão de área. Por sua vez,

$$P_{TOT} = N_{TOT} / N_e \quad (2.9)$$

é a probabilidade do elétron sofrer a interação com o alvo espalhador e portanto ser removido do feixe. Tem-se ainda a partir das Equações (2.6), (2.7) e (2.8) que:

$$P_{TOT} = \eta_B L \sigma_{TOT} \quad (2.10)$$

As definições acima são válidas apenas para baixas pressões tal que $P_{TOT} \ll 1$. É interessante também notar que, embora P_{TOT} dependa das condições experimentais tais como N_e , η_e , l e η_B , a quantidade σ_{TOT} depende apenas da energia colisional e refere-se a uma propriedade microscópica e intrínseca entre o elétron e o alvo.

Definições equivalentes são dadas a processos específicos. Por exemplo, no caso de colisões elásticas pode-se escrever:

$$N_{TOT}^{elast.} = \Phi_e n_B \sigma_{TOT}^{elast.} \quad (2.11)$$

onde $N_{tot.}^{elast.}$ refere-se ao número total de elétrons espalhados elasticamente por unidade de tempo e $\sigma_{tot}^{elast.}$ é a seção de choque integral elástica. Para os processos inelásticos têm-se definições análogas. Porém, se a uma dada energia de elétrons incidentes os limiares dos processos inelásticos não forem atingidos então $\sigma_{TOT} = \sigma_{tot}^{elast.}$. No caso de vários canais abertos σ_{TOT} é dada pela soma de todas as contribuições.

É possível também definir, tomando-se como exemplo o espalhamento elástico, o número de elétrons espalhados por unidade de tempo e por unidade de ângulo sólido.

$$dN_{TOT}^{elast.} = \Phi_e n_B \sigma^{elast.}(\theta) d\Omega \quad (2.12)$$

onde tem-se a seção de choque diferencial elástica.

$$\sigma^{elast.}(\theta) = \frac{d\sigma_{elast.}(\theta)}{d\Omega} \quad (2.13)$$

A seção de choque integral elástica definida previamente pode ser também expressa por:

$$\sigma_{TOT}^{elast.} = \int \frac{d\sigma_{elast.}(\theta)}{d\Omega} d\Omega \quad (2.14)$$

onde a integração é efetuada para todos os ângulos de espalhamento ($\theta = 0^\circ - 180^\circ$).

A seção de choque é analogamente definida para os processos inelásticos.

Capítulo 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E TEÓRICA PARA MEDIR E CALCULAR SEÇÃO DE CHOQUE TOTAL

3.1 - Métodos experimentais de determinação da SCT

Técnicas experimentais e de instrumentação para medir seção de choque elétron-molécula sofreram significantes melhorias nos recentes anos. Este progresso foi motivado pela necessidade de dados de SC para o modelamento de vários sistemas reais (como por exemplo, lasers, plasmas, ionosfera planetárias entre outros) e foi apoiado pelos avanços nas tecnologias de vácuo, feixes de partículas neutras e carregadas, progressos na análise da energia do elétron, assim como a sua detecção e finalmente o contínuo e crescente desenvolvimento da informática. A segurança e precisão das técnicas usadas para medir diversos tipos de SC alcançaram um estágio em que a expectativa é a de se obter medidas com razoável acurácia ao menos para muitos alvos gasosos no nível fundamental. Para alvos no estado excitado e espécies instáveis como radicais a área carece de maiores desenvolvimentos principalmente para produzi-los em maior número e também para quantificá-los.

Existem várias técnicas de medidas de seções de choque total da interação elétron-molécula. Entretanto, elas podem ser agrupadas essencialmente em três classes principais. São elas: o método de Ramsauer (e uma variante dele, que é a técnica linearizada da transmissão dos feixes de elétrons), a técnica dos feixes cruzados e o método de transmissão por discriminação por tempo de vôleo. Há ainda alguns métodos^{7,46} em que a seção de choque total é obtida indiretamente, tais como: a técnica de ressonância ciclotrônica de elétrons e os métodos “recuo”, “Swarm” e “a integração da distribuição angular do espalhamento de elétrons”.

Neste trabalho empregou-se a técnica linearizada de transmissão do feixe de elétrons por alvos gasosos estáticos. Ele é um método que é baseado em princípios simples e produz bons resultados. Em função disso, esse método será aqui comentado detalhadamente enquanto os demais serão objeto de breve descrição.

3.1.1 - Método linearizado de transmissão de feixe

O método de transmissão é o mais utilizado na determinação da seção de choque total de espalhamento de elétrons e pósitrons por átomos e moléculas em fase gasosa. Ele foi usado pela primeira vez por Ramsauer em 1921^{5,43}. Na versão original de Ramsauer um campo magnético era aplicado perpendicularmente à direção do movimento do feixe de elétrons primários, tornando a trajetória desse feixe circular. O propósito deste era realizar a seleção de energia e obter resolução angular para ambos os espalhamentos, elástico e inelástico (figura 3.1a).

Interceptando a trajetória circular existe o coletor de Faraday que registra ora a intensidade do feixe de elétrons atenuado pelo gás (I), ora a intensidade do feixe direto (I_0). Desta forma, é medido o fator de atenuação do feixe I/I_0 resultante dos espalhamentos dos elétrons pelo gás. A seção de choque total de espalhamento é diretamente relacionada com o fator de atenuação. Porém, existem alguns sérios problemas na aplicação dessa versão no que diz respeito às propriedades do feixe. A derivação da SC deste experimento requer o conhecimento da extensão espacial do feixe de elétrons por todo o trajeto e a fração de elétrons que é espalhada e registrada no detetor. A presença do campo magnético torna difícil calcular o efeito da extensão espacial e a forma do feixe de elétrons não espalhado.

Na versão linearizada do método de transmissão de feixe o campo magnético está ausente e, portanto, o feixe de elétrons executa trajetória linear. Uma representação esquemática da técnica linearizada é mostrada na figura

3.1b. Analogamente é medida a atenuação após a passagem do feixe pelo alvo gasoso. Basicamente a aparelhagem utilizada neste método consiste de uma fonte de elétrons (canhão), de uma câmara de espalhamento e do ânodo (coletor de Faraday) onde é coletado o feixe direto ou atenuado.

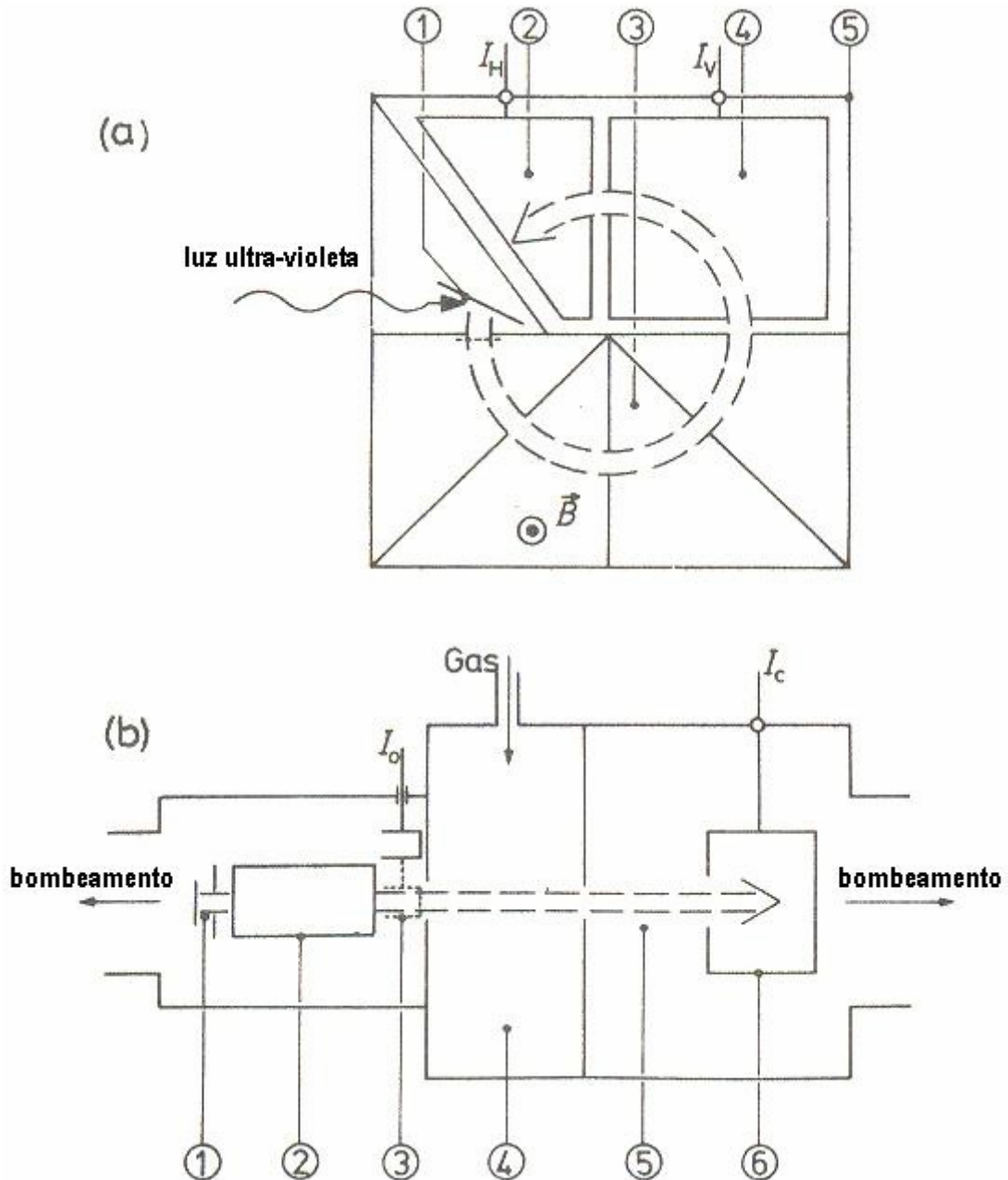


FIGURA 3.1 – Comparação do aparato de Ramsauer (a) com a vertente linearizada (b). Para (a): (1) catodo, (2) coletor, (3) região de seleção de energia, (4) região de espalhamento, (5) gaiola fechada. Para (b) : (1) diodo, (2) ótica eletrônica, (3) coletor de Faraday para feixe primário, (4) câmara de colisão (5) região livre de campo, (6) coletor.

Considerando que $I(e)$ é a corrente de elétrons espalhados pelo gás na câmara de colisão e que $I(a)$ é a corrente do feixe transmitido, tem-se, em primeira aproximação, desprezando-se, por exemplo, espalhamentos por fendas, etc, que:

$$I = I_{(e)} + I_{(a)} \quad (3.1)$$

onde I é a corrente primária do feixe de elétrons incidentes (FIGURA 3.2).

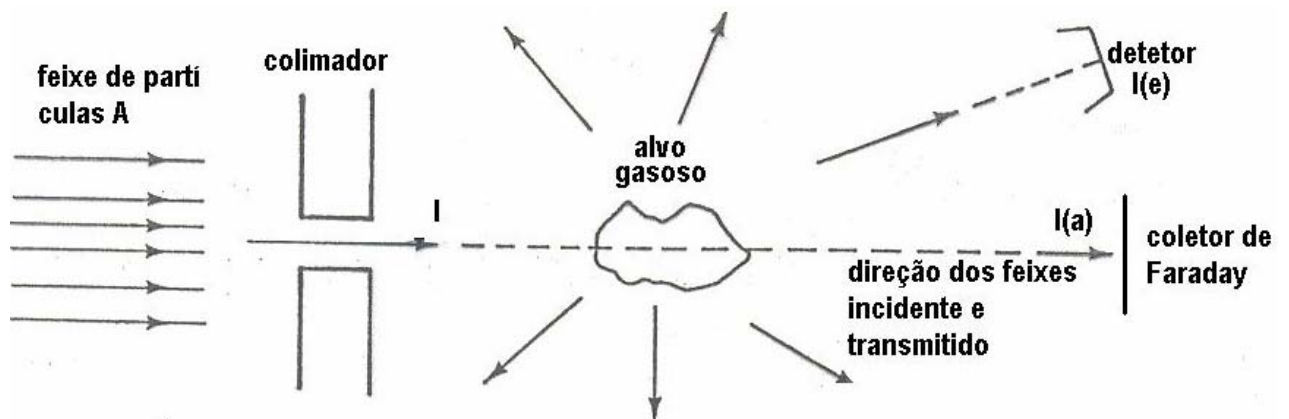


FIGURA 3.2 – Representação esquemática do espalhamento de elétrons.

Definindo-se $T(E)$ como sendo o fator de forma normalizado do feixe de elétrons, temos:

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

onde a integração é efetuada em um plano de referência, por exemplo, o plano de ligação entre a câmara de espalhamento e o coletor de elétrons. Assim, $T(E)dS$ corresponde a uma fração da corrente total de elétrons que passa através

de uma área dS , normal à direção da velocidade de propagação do feixe de elétrons, assumindo-se que esta seja paralela ao eixo longitudinal do aparelho.

A função $T(E)$ depende, parametricamente, das propriedades do feixe de elétrons. Assim $T(E)$ é determinada pela geometria das lentes do canhão e das respectivas voltagens aplicadas, dos efeitos de emissão do catodo, e também da carga espacial, não incluindo entretanto efeitos de espalhamento pelo gás. Essa função pode ser também afetada, indiretamente, pela presença do gás em estudo, pois o catodo é passível de, sob a ação do gás em estudo, sofrer alterações na emissão termoiônica de elétrons.

Assim, tem-se que:

$$dI_0(a) = dI_0 \int_{fenda} T(E) dS \quad (3.3)$$

onde a integração é efetuada apenas sobre a fenda de entrada do coletor de Faraday. O índice inferior zero refere-se à corrente direta transmitida, medida na ausência de gás, ou seja, com a câmara de colisão sob vácuo. Com a presença de gás na câmara de colisão, a corrente transmitida $dI(a)$ é resultante das perdas pelo espalhamento para fora, $dI_0(a)$ e retorno dos elétrons espalhados, $dI_0(e)$. Considerando-se que $\xi(\theta, \phi; P)$ representa a fração numérica de elétrons espalhados na direção (θ, ϕ) em um ponto P na região de interação elétron – gás (figura 3.3), a corrente total transmitida em presença do gás é dada por:

$$dI_{(a)} = dI_0 \exp \left[-n \iint T(E) \xi(\theta, \phi, P) \sigma(\theta, \phi) d\tau d\Omega \right] \quad (3.4)$$

onde a integração $d\tau$ é efetuada sobre toda a região do espalhamento, n é a densidade do alvo gasoso que permanece constante.

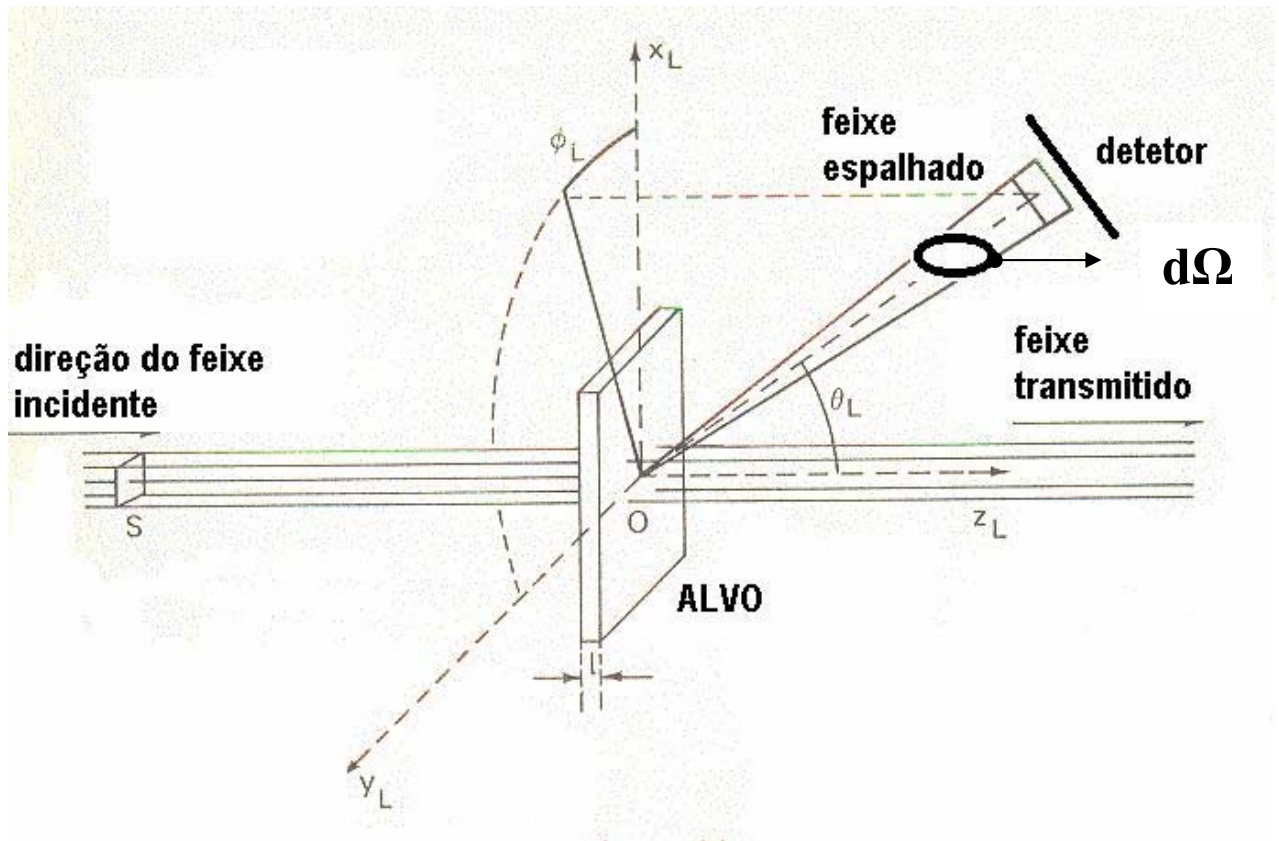


FIGURA 3.3 – Diagrama de um processo de espalhamento, onde $d\Omega$ é o ângulo sólido definido pelos ângulos polares θ e Φ . L é o comprimento de espalhamento.

Considerando-se a função de distribuição de energia dos elétrons $f(E)$

$$dI_0(a) = I_0(a) f(E) d(E) \quad (3.5)$$

obtém-se a corrente total no ânodo:

$$I_{(a)} = I_0 \int f(E) \left\{ \exp \left[-n \iint T(E) \xi(\theta, \phi, P) \sigma(\theta, \phi) d\tau d\Omega \right] \right\} dE \quad (3.6)$$

A equação acima é a equação fundamental do método, pois relaciona a quantia observável $I(a)$ com a seção de choque total (SCT), σ_{TOT}

Sob condições experimentais ideais, ou seja, feixe de elétrons com divergência angular e energética infinitesimais e câmara de espalhamento com fendas perfeitamente alinhadas de diâmetros desprezíveis, tem-se que $\xi = 1, 0$ respectivamente para o espalhamento para fora e para dentro do feixe. Tem-se também $T(E) = 1, 0$ para $I_0(a)$ e $I_0(e)$ respectivamente.

Neste caso, a equação (3.6) torna-se simplesmente

$$I_{(a)} = I_0(a) \exp(-n\sigma L) \quad (3.7)$$

A expressão acima é geralmente utilizada em experimentos com a técnica linearizada de transmissão do feixe. Entretanto, o diâmetro finito das fendas de entrada e saída da câmara de espalhamento faz com que junto do feixe transmitido $I_{(a)}$ sejam também coletados os elétrons espalhados elástica e inelasticamente que são fontes de erros sistemáticos. Nas medidas presentes elétrons inelásticos foram eliminados com o emprego de analisadores de energia que são descritos no próximo capítulo. Já os elétrons elásticos não podem ser eliminados porque possuem propriedades praticamente idênticas aos elétrons que foram simplesmente transmitidos.

Na realidade, a seção de choque medida em um experimento real, é um valor médio sobre as distribuições T e $f(e)$ e, portanto, constitui-se na seção de choque "efetiva" definida por:

$$\sigma_{ef} = 1/L \int T(E) \xi(\theta, \phi, P) \sigma(\theta, \phi) d\tau d\Omega \quad (3.8)$$

Na prática é, em geral, assumido que $\sigma_{ef} = \sigma$, utilizando-se a equação (3.7).

3.1.2 - Método de “Swarm”^{6,44}

O método de “Swarm” envolve medidas das propriedades de transporte de uma "nuvem" de elétrons movendo-se através de um meio gasoso contido na câmara de espalhamento e na presença de um campo elétrico uniforme.

A nuvem de elétrons, ao se mover em direção ao ânodo, sofre colisões múltiplas com o gás, e também manifesta alargamento por difusão. As colisões elásticas e inelásticas com o gás afetam as propriedades de transporte macroscópicas. As propriedades de transporte podem ser medidas diretamente ou calculadas pelas equações de Boltzmann, onde nestas últimas as seções de choque aparecem como parâmetros.

A partir da comparação de valores medidos e calculados das propriedades de transporte as seções de choque podem ser em princípio, extraídas. Isso é possível na região de energias baixas (abaixo de poucos eV), onde o número disponível de canais de colisão é restrito. Para energias altas, muitos canais são abertos e, após a inclusão destes, as equações de Boltzmann são de difícil resolução. O método de “Swarm” é, portanto, adequado para aplicações a energias baixas ($E < 1\text{eV}$).

3.1.3 - Método dos feixes cruzados^{6,44}

No método dos feixes cruzados há um feixe de elétrons sobre um feixe incidente de partículas em fase gasosa, em direções perpendiculares entre si. Na interação observa-se não só o espalhamento de elétrons, mas também o espalhamento das partículas alvo.

A grande vantagem em se utilizar o método dos feixes cruzados é que este possui uma alta versatilidade com respeito à composição do alvo. Em princípio podem-se utilizar feixes gasosos constituídos de espécies químicas e físicas instáveis, átomos e moléculas em estados excitados e outras formas variadas do alvo. No entanto, são necessários equipamentos mais sofisticados,

pois a relação sinal/ruído para o feixe de partículas ou de elétrons espalhados é pequena, devido à baixa densidade do feixe de partículas (átomos ou moléculas) em fase gasosa.

3.1.4 - Método de transmissão por discriminação por tempo de vôo^{6,44}

Neste método é medida a distribuição temporal do feixe de elétrons e esta é convertida para a respectiva distribuição energética. Para tal, um pulso de elétrons com distribuição energética determinada é introduzido na câmara de espalhamento no tempo $t = 0$. Espectros temporais são obtidos com e sem o gás presente na câmara de espalhamento. A diferença entre ambos os espectros em função do tempo é atribuída ao espalhamento total, a cada energia respectiva. A partir das diferenças é possível se extrair as seções de choque total.

Medidas de seções de choque total feitas por essas técnicas são em geral precisas e estão dentro de um limite de baixa porcentagem de erro. Os valores obtidos por vários grupos mostram excelente concordância⁴⁴.

A aplicação do método restringe-se, entretanto, a regiões de energias baixas, menores do que 50 eV, devido à dificuldade de se obter boa resolução temporal a energias maiores.

3.1.5 - Método de "recuo"^{6,44,50}

Este método é realizado em um arranjo experimental de interação feixe-feixe. Baseia-se, essencialmente, em uma técnica de transmissão, porém, neste caso é medida a atenuação do feixe gasoso resultante de sua interação com o feixe de elétrons. Aqui, ao invés de uma célula contendo o alvo gasoso, um feixe de elétrons cruza um feixe atômico (ou molecular) e a observação do evento de espalhamento é feita mais em função dos átomos (ou moléculas) espalhados do que dos elétrons que também sofreram espalhamento.

Este método tem sido aplicado extensivamente para espécies atômicas, mas é, em princípio, também aplicável às moléculas. Entretanto as

maiores dificuldades neste método são a resolução de desvio angular para altas energias e a precisão na detecção quantitativa de espécies neutras, ou seja, há necessidade de feixes eletrônicos bem finos, feixes moleculares bem definidos e detectores eficientes de feixes neutros.

3.2 - Métodos de cálculos de SCT a energias intermediárias ($E > 100\text{eV}$)

Devido à anisotropia do potencial de interação elétron-molécula, o cálculo teórico da SCT é bastante complexo. Além disso, a energias intermediárias e médias (E_0), o número de canais acessíveis é muito grande, inviabilizando a resolução teórica exata. Desta forma há necessidade de se utilizar métodos aproximados.

No presente trabalho os métodos teóricos utilizados para comparação foram diferentes para a molécula de N_2 e para as moléculas de hidrocarbonetos. Na realidade, os cálculos utilizados têm semelhanças porque, em ambos os casos, foram utilizados potenciais ópticos modelo^{51, 6,7} para se obter a amplitude de espalhamento, empregando-se a seguir o teorema óptico para se extrair a SCT. No entanto, para o N_2 o potencial óptico foi gerado de uma função de onda molecular, e para os hidrocarbonetos foi adotada a regra de aditividade. Na literatura observam-se também, no caso do N_2 , cálculos baseados na regra de aditividade⁵².

De acordo com a regra de aditividade e o teorema óptico¹ a SCT para esta molécula é dada por:

$$\sigma_T = \frac{4\pi}{k} \text{Im} F_m(\theta=0) = \frac{4\pi}{k} \text{Im} \sum_{j=1}^N f_j(\theta=0) = \sum_{j=1}^N \sigma_T^j(E_0) \quad (3.9)$$

onde $\sigma_T^j(E_0)$ e f_j são, respectivamente, as seções de choque total e a componente complexa das amplitudes de espalhamento, relativas aos j -ésimo

átomo da molécula e σ_T a seção de choque total da molécula. Pode-se ver que a geometria molecular não é levada em conta e, portanto, o espalhamento molecular é simplificado, assumindo-o aproximadamente igual à soma de espalhamentos atômicos.

Por sua vez, os átomos são representados pelo potencial óptico complexo apropriado:

$$V_{opt}(\mathbf{r}) = V_{est.}(\mathbf{r}) + V_t(\mathbf{r}) + V_p(\mathbf{r}) + iV_a(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

onde $V_{opt}(\mathbf{r})$ incorpora todos os efeitos físicos importantes. O potencial estático $V_{est.}(\mathbf{r})$ é calculado usando-se funções de onda Hartree-Fock. O potencial de troca $V_t(\mathbf{r})$ é a forma semi-clássica dependente da energia. O potencial de polarização $V_p(\mathbf{r})$ varia ligeiramente com r , tem a forma assintótica correta $-\alpha/2r^4$ para grande r e se aproxima da energia de correlação para gás de elétrons livres na região próxima ao alvo, tal que:

$$V_p(\mathbf{r}) = -\frac{\alpha}{2(r^2 + r_{cor}^2)^2} \quad (3.11)$$

onde r_{cor} pode ser determinado, assumindo-se:

$$V_p(\mathbf{0}) = \frac{-\alpha}{2r_{COR}^4} = V_{COR}(\mathbf{r}=\mathbf{0}) \quad (3.12)$$

onde α é a polarizabilidade atômica, e $V_{cor}(\mathbf{r})$ é a energia de correlação de gás de elétrons.

A parte imaginária do potencial óptico V_a é o potencial de absorção, que representa, aproximadamente, o efeito combinado de todos os canais inelásticos, sendo calculado por:

$$V_a(r) = -\rho(r) (T_L/2)^{1/2} (8\pi / 5k^2 k_f^3) H(k^2 - k_f^2 - 2\Delta) (A + B + C) \quad (3.13)$$

onde

$$\begin{aligned} T_L &= k^2 - V_{est.} - V_t. - V_p \\ A &= 5k_f^3 / 2\Delta \\ B &= -k_f^3 (5k^2 - 3k_f^2) / (k^2 - k_f^2)^2 \\ C &= 2H(2k_f^2 + 2\Delta - k^2) \frac{(2k_f^2 + 2\Delta - k^2)^{5/2}}{(k^2 - k_f^2)^2} \end{aligned} \quad (3.14)$$

k^2 e k_f^2 são, respectivamente, a energia do elétron incidente em unidades atômicas e o momento de Fermi, Δ é a energia de excitação média do alvo. $H(x)$ é função de Heaviside definido como, $H(x) = 1$ para $x \geq 0$ e $H(x) = 0$ para $x < 0$.

$q_T^j(E_0)$ é obtido pelo método de ondas parciais:

$$q_T^j(E_0) = q_{est.}^j(E_0) + q_a^j(E_0) = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{l_{max}} (2l+1) \left[1 - |S_l^j|^2 + 1 - |S_l^j|^2 \right] \quad (3.15)$$

onde $q_{est.}^j(E_0)$ e $q_a^j(E_0)$ são, respectivamente, as seções de choque elástica e de absorção, S_l^j é o l -ésimo elemento da matriz de espalhamento relativo ao j -ésimo átomo, que é relacionado com o deslocamento de fases de ondas parciais tal que $S_l^j = \exp(2i\delta_{lj})$. Para se obter S_l^j é resolvida a equação

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - V_{opt.} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r) = 0 \quad (3.16)$$

com as condições de contorno,

$$u_l(kr) \approx kr \left[j_l(kr) - i\eta_l(kr) \right] + S_l kr \left[j_l(kr) + i\eta_l(kr) \right] \quad (3.17)$$

onde j_l e η_l são respectivamente as funções esféricas de Bessel e Neumann. O limite l_{max} é estabelecido em 50. Para as contribuições de ondas parciais mais altas a seguinte fórmula é utilizada:

$$\tan \delta_l = - \frac{\pi \alpha k^2}{(2l+1)(2l+3)(2l-1)} \quad (3.18)$$

até se atingir a convergência de 0,5% nos valores de SCT.

Capítulo 4

O ANALISADOR DE ENERGIA

4.1 - Histórico

O uso de analisadores de energia surgiu para atender a um dos mais constantes problemas em Física Experimental, que é a medida da energia cinética de partículas.

Em particular, esforços têm sido gastos no estudo e construção de analisadores de energia para medir com precisão a energia cinética de elétrons dentro de diferentes áreas não somente da Física quanto da Química também. Durante anos, este trabalho tem sido feito.

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 LEED (difração de elétrons de baixas energias), ESCA (espectro de fotoelétron na região do ultravioleta), XPS (espectro de fotoelétron na região de raio-X), Auger (espectroscopia de elétrons Auger) e EELS (espectroscopia por perda de energia de elétrons)⁵³.

Hoje em dia é bastante amplo o emprego de analisadores em espectroscopias eletrônicas para o estudo da composição da ionosfera, pesquisa espacial, e até aqueles usados para o modelamento de plasmas^{54, 55}.

4.2 - Classificação e Tipos

Há várias formas de classificação dos analisadores eletrostáticos dependendo do parâmetro que é escolhido para este fim. De forma mais ampla pode-se citar, por exemplo, as seguintes classes de analisadores:

4.2.1 - Analisadores de Campo Estático

Nessa categoria há os seguintes tipos:

No primeiro deles, citam-se os analisadores dispersivos em que um feixe de partículas carregadas é defletido de sua trajetória inicial por campos elétricos e/ou magnéticos moldados para os fins desejados. Nestes, a deflexão sofrida por determinada partícula que compõe o feixe é maior ou menor, dependendo de seu momento ou energia cinética.

No segundo⁵⁶, têm-se os analisadores do tipo campo retardador onde uma barreira de potencial é utilizada para refletir de volta todas as partículas de um feixe com energia abaixo de certo valor, deixando passar adiante apenas as mais energéticas.

4.2.2 - Analisadores de Campo Dinâmico⁵⁶

O analisador quadropolo RF (rádio frequência)⁵⁶ é tratado como um exemplo de um analisador de campo dinâmico. Ele é também do tipo dispersivo, ou seja, seleciona partículas graças às suas trajetórias diferenciadas. Para medir-se a energia cinética de partículas carregadas usa-se variar a intensidade de campos eletromagnéticos aplicados.

4.2.3 - Analisadores Sem Campo⁵⁶

A análise neste caso é feita pela medida de tempo de vôo. Esse tipo de analisador difere dos dois tipos anteriores, pois neste caso não há uma separação das partículas do feixe através do espaço físico. Todas as partículas do feixe descrevem as mesmas trajetórias. Entretanto, a velocidade de cada partícula do feixe é determinada indiretamente através da medida do tempo que ela leva para atravessar uma distância conhecida. Nesse caso o espectro é resolvido no tempo.

4.3 - Emprego no Experimento

No procedimento experimental que utilizamos para a obtenção SCT medimos a fração de elétrons transmitida através da amostra gasosa na passagem de um feixe de elétrons. Como foi discutido no capítulo anterior os elétrons que sofreram colisões com o alvo gasoso, paredes e fendas e foram retroespalhados para dentro do cone de visão do detetor contribuem como fontes de erro sistemático para a SCT. Eles levam a valor de seção de choque aparente menor do que o valor verdadeiro, pois a fração transmitida do feixe se apresentará mais intensa por essas contribuições espúrias.

Para minimizar este problema empregamos um analisador de energia de elétrons do tipo campo retardador de placas paralelas (GRM1), descrito na próxima seção. A intenção ao usá-lo é eliminar os elétrons espalhados inelasticamente a pequenos ângulos que estão presentes no feixe transmitido.

4.4 – Analisador de campo retardador

Como foi mencionado, o analisador de energia de elétrons do tipo campo retardador atua como um filtro de energia que só permite a passagem de elétrons que superem uma barreira de potencial. Desta forma a energia cinética das partículas que compõem o feixe pode ser deduzida da altura da barreira de potencial que estas podem superar. Porém, deve-se observar que a barreira é a medida do componente de momento da partícula perpendicular às superfícies equipotenciais do campo retardador e não necessariamente de sua energia cinética total.

4.5 – Projeto e Funcionamento

O mais simples projeto deste tipo de analisador é aquele baseado na geometria de placas paralelas que é representado de forma esquemática na figura 4.1 (a). Tem-se uma ou duas grades (GR) paralelas entre si (descritas na seção

seguinte), as quais se aplicam um potencial V_1 . As grades eletrizadas ficam localizadas perpendiculares ao trajeto do feixe de elétrons, entre a câmara de espalhamento (CE) e o coletor de Faraday.

Considerando um feixe de elétrons entrando paralelamente ao eixo do analisador como um feixe de extensão infinitesimal, perfeitamente colimado e com energia cinética $E = eV_0$, (onde e é o módulo do valor da carga elementar do elétron, $1,6 \times 10^{-19}$ C e V_0 o potencial elétrico de aceleração do feixe), somente aqueles onde $V_0 \geq V_1$ terão energia residual maior ou igual a zero e alcançarão o coletor contribuindo para a corrente I . No caso de $V_0 < V_1$ os elétrons do feixe ao serem retardados pelo campo eletrostático gerado pelas grades tem a velocidade completamente anulada e após adquirem velocidade na direção oposta.

Em uma situação de trabalho para uma dada energia, com as grades ligadas ao potencial negativo adequado (previamente ajustado e denominado de potencial de corte), somente serão coletados os elétrons que não perderam energia, ou seja, os elétrons provenientes de choques elásticos com o alvo ou aqueles que no experimento de obtenção de SCT foram transmitidos através da CE. As grades passam a possuir um papel discriminante ou analisador.

Plotando-se a corrente I em função de V_1 , define-se uma curva ideal de potencial de corte, que pode ser usada para determinar a distribuição de energia do feixe de elétrons. Na figura 4.1 (b) I é a corrente medida no coletor de Faraday e V_0 é o potencial de corte. Porém, as curvas fogem do comportamento ideal porque um feixe infinitesimal e bem colimado é uma idealização. Feixes de elétrons têm sempre um diâmetro finito r_0 e divergência angular (θ) definida como o desvio do eixo longitudinal da trajetória das partículas mais inclinadas dentro do feixe^{57, 58}.

Se todos os elétrons do feixe fossem longitudinalmente dirigidos (ou seja, com a divergência angular tendendo a zero), a distribuição de energia total e a “distribuição longitudinal de energia” dos elétrons seriam as mesmas.

Porém, é conhecido e facilmente verificado que elétrons emergem do filamento (catodo) em um ângulo sólido finito.

O fato é que elétrons emitidos com a mesma energia cinética total serão filtrados por diferentes potenciais dependendo do seu ângulo de emissão. Elétrons que são emitidos com uma velocidade radial diferente de zero podem potencialmente bater na parede da câmara antes de alcançar o coletor, resultando em perda de sinal. Essa situação mais próxima da realidade é exemplificada na figura 4.1 (c). Vê-se neste caso que a diminuição da intensidade I se dá gradualmente em um intervalo ΔV .

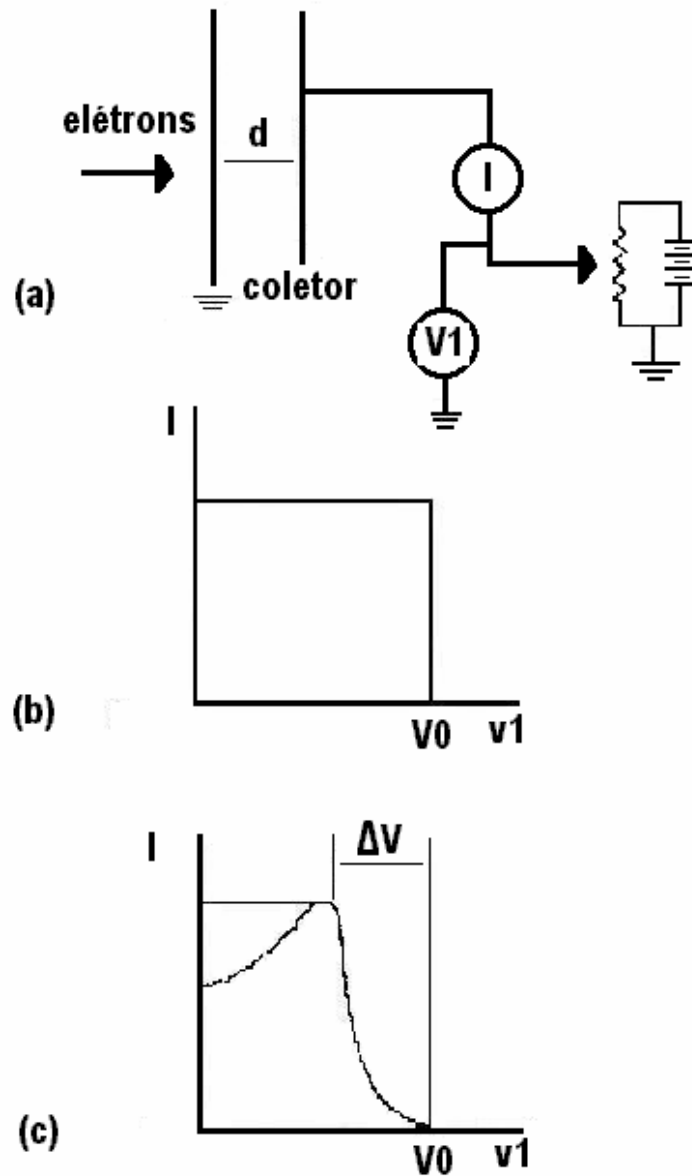


FIGURA 4.1: (a) O analisador de campo retardador básico. (b) Curva de potencial de corte obtida de um analisador de campo retardador para partículas monoenergéticas. (c) curva de potencial de corte usual.

4.6 - Resolução de Energia

A partir da curva de potencial de corte a resolução é dada pela seguinte equação:

$$\Delta V / V_0 = \Delta E / E = 1 - (\cos \theta)^2 = \text{sen}^2 \theta \quad (4.1)$$

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. Quanto menor o valor de ΔE , maior é a monoenergicidade do feixe de elétrons. Porém nota-se que o ΔE na realidade é uma convolução das propriedades de monocromaticidade e colimação do feixe em análise.

Em um modelo mais simples de analisador de energia de geometria de placas paralelas, a presença de uma fenda por onde o feixe de elétrons passa ocasiona a diminuição do valor de ΔE . Esta queda é causada pelo efeito da lente que surge no plano da fenda.

Como pode ser visto em textos de Ótica Eletrônica^{57, 58} uma fenda entre dois campos elétricos de magnitude E_1 e E_2 define uma lente de poder focal para as partículas de energia eV_0 dado por:

$$1/f = (E_1 - E_2)/4V_0 \quad (4.2)$$

Os elétrons que emergem do analisador apresentam curva de distribuição de energias cinéticas que é bem representada por uma função gaussiana caracterizada pela largura total a meia altura (ΔE) e pelo valor de pico E .

Sendo d a distância entre o catodo e o coletor, a equação acima pode ser reduzida para:

$$1/f = -1/(4d) \quad (4.3)$$

O sinal negativo sugere a ação divergente do feixe. O feixe depois de passar através da fenda terá uma divergência angular dada por:

$$\theta \approx \text{sen } \theta = r_0 / f \equiv r_0 / (4d) \quad (4.4)$$

e assim a resolução assume a seguinte forma:

$$\Delta E / E = \text{sen}^2(r_0 / (4d)) \quad (4.5)$$

onde, para pequenos ângulos:

$$\Delta E / E = r_0^2 / (16d^2) \quad (4.6)$$

A equação acima funciona bem para o caso de analisadores de geometria plana com comportamento ideal. Para o comportamento não ideal, a resolução é melhor descrita por:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{r_0^2}{16d^2} \frac{(p+4d)^2}{p^2} \quad (4.7)$$

onde p é a distância entre a fenda (de raio r_0) de saída da câmara de espalhamento, como será descrita em capítulo posterior e d, a distância da mesma até a grade discriminante a ser utilizada.

4.7 - Transparência do Analisador

Há também outros fatores que influenciam a medida da resolução de energia^{47, 48} comprometendo a chamada “transparência” do analisador. Tal transparência mede a capacidade da partícula carregada atravessar uma região de campo elétrico contrário ao seu deslocamento.

Em teoria, apenas placas infinitas eletrizadas uniformemente geram campo elétrico homogêneo (FIGURA 4.2). Na prática, sendo o tamanho da placa limitado, a existência de tal campo elétrico uniforme aparece apenas nas

proximidades da parte central, pois juntos às bordas e nas regiões mais distantes o campo se apresenta distorcido.

Além disso, é usual substituir a placa por uma grade, e neste caso a transparência total do analisador de energia é também afetada, pois o campo elétrico que se forma no espaço vazio entre os fios que formam a grade, não é homogêneo. Isto ocorre porque o potencial elétrico não é sempre igual a V_1 em toda a extensão do plano da grade.

Neste ponto, percebe-se que a geometria da grade, isto é, os espaços entre os fios e os raios dos furos, também determina a transparência do analisador. Os campos elétricos experimentados pelos elétrons do feixe ao atravessar o plano da grade não são somente determinados pelo potencial elétrico aplicado. Para se ter um campo elétrico aproximadamente homogêneo pode se utilizar grades adjacentes e paralelas, como serão discutidas adiante.

A transparência real das grades à passagem de partículas carregadas não coincide com a respectiva transparência ótica.

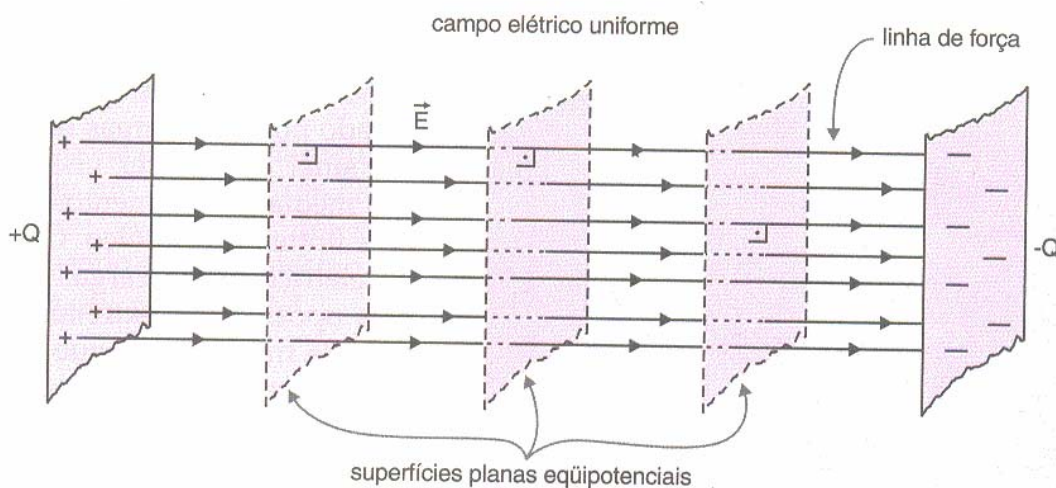


FIGURA 4.2 – Representação esquemática de um campo elétrico uniforme.

4.8 - Distorção ou Depleção do Potencial Discriminante

Devido à penetração de campos elétricos no centro do furo da malha que compõe a grade o potencial ali é menor. Este fenômeno é chamado de

efeito de distorção do potencial no plano da grade. Esta que a princípio deveria estabelecer superfícies equipotenciais fará isto aproximadamente.

Seja por exemplo a grade sob potencial V_1 , uma malha que contém 100 fios por polegada e espessura igual a 0,025 mm, colocada entre duas placas com fendas aterradas e a uma distância de 6,35 mm das mesmas. Experimentalmente⁵⁹⁻⁶² foi verificado que surge uma diferença de potencial entre os fios e o centro dos furos de $\Delta V_1/V_1 \approx 2\%$. Em outras palavras, esta porcentagem é o efeito de distorção propriamente dito, que age degradando a resolução relativa, aumentando o seu valor em 2%.

No caso apontado acima, apenas para efeito de ilustração, ajustando-se 700 V como potencial de corte, com aquela porcentagem, no centro da grade terá uma queda no potencial para 686 V.

Este é um problema que afeta esse tipo de analisadores. As grades utilizadas para estabelecer as superfícies equipotenciais fazem somente aproximadamente, pois o potencial eletrostático tende a curvar-se (efeito de depleção) entre os fios condutores da mesma, o que leva a erros na análise de energia. Esse erro aparece como uma degradação na resolução absoluta (aumento da largura aparente de ΔE), obtida pela distribuição de energia.

Nesse caso, o erro que aparece como um aparente aumento na distribuição de energia apresenta a seguinte magnitude:

$$\left(\frac{\Delta E}{E}\right) = 1 - \left[\frac{2\pi(d/a) - \ln 4}{2\pi(d/a) - 2 \ln[2 \operatorname{sen}(\pi r/a)]} \right] \quad (4.8)$$

onde r é o raio dos fios da grade, a é a distância entre esses fios e d a distância entre as grades.

A deterioração da resolução relativa pode ser minimizada com o emprego de malhas mais finas, o que acarreta em aumentar d/a . Esta técnica é muito utilizada assim como também a técnica de se usar grades múltiplas⁵⁹⁻⁶², ou

seja, ao invés de se usar uma grade retardadora, usa-se duas ou mais, ligada ao mesmo potencial, o que elimina em parte a depleção.

Segundo a literatura o analisador torna-se mais transparente sem sacrificar a resolução de energia, pois se forma um potencial mais uniforme ou homogêneo no centro da região retardante.

Esta adição pode melhorar a resolução relativa de 2,0% para até aproximadamente 0,3%⁵⁹⁻⁶².

Capítulo 5

O APARELHO DESENVOLVIDO

5.1 – Descrição Geral

As medidas de SCT são conduzidas em uma câmara de alto vácuo (CAV) de geometria cilíndrica e com volume aproximado de 24,80 L. Esta é confeccionada em liga de alumínio 57 S e possui seis aberturas. A inferior é utilizada para o bombeamento e as outras são fechadas por flanges. A vedação é efetuada por anéis de borracha neopreno ("o-rings"). Dos quatro flanges localizados na área lateral da câmara, dois a dois estão situados em aberturas diametralmente opostas. O último, de diâmetro maior, é colocado no topo da CAV vedando assim a abertura superior.

Em um dos flanges laterais, confeccionado também em alumínio há duas perfurações onde estão, adaptados externamente dois tubos de 1/4" externamente. Um deles, feito de aço inoxidável e polido eletroliticamente por dentro, é conectado a uma válvula de ajuste fino ou válvula agulha (VA) da marca Vacuum Generators Ltd, modelo MD6. Outro tubo confeccionado em teflon, está conectado a um medidor de pressões absolutas. Os dutos prolongam-se internamente à CAV, ligando-se à câmara de espalhamento (CE). Através dessas conexões é possível introduzir o gás de estudo de forma controlada na CE como também medir a sua respectiva pressão absoluta.

No mesmo flange é fixada uma mesa de alumínio que serve de suporte para o sistema de espalhamento de elétrons (SEE), que consiste de canhão de elétrons (CAE), analisador de energia (AE) e o coletor de Faraday (CF). Este flange acomoda ainda dois conectores elétricos apropriados para uso com alta tensão e alto vácuo ("feedthroughs").

Na Figura 5.1 tem-se uma visão externa do aparelho descrito acima. A pressão residual na câmara de alto-vácuo é da ordem de 10^{-7} Torr. Esta

pressão é obtida com o auxílio de uma bomba mecânica (BM) acoplada a uma bomba óleo difusora (BOD) equipada com uma armadilha criogênica.

O sistema de alto-vácuo (SAV), a CE, o CAE, o CF e o AE merecem uma discussão à parte, com maiores detalhes. Antes disso, descreve-se algumas características de ordem geral, que são relevantes ao desenvolvimento do equipamento.

Um cuidado especial que foi observado no projeto do aparelho foi à localização do CAE bem acima do bocal da BOD. Isso visou tornar o bombeamento mais efetivo, minimizando a influência do gás de estudo sobre o filamento emissor de elétrons.

O projeto adotado permite ainda introduzir o CAE, o CF, o AE e a CE no interior da CAV após a montagem destes adaptados ao mesmo flange. Esse arranjo facilita a verificação de alinhamento de partes, fora da CAV.

Existiu também a preocupação de minimizar, a ação do campo magnético terrestre e de campos magnéticos ou elétricos espúrios sobre o feixe de elétrons.

Em relação ao campo magnético a maior influência é a do campo terrestre (~ 180 mGauss).

Para minimizar o efeito do campo magnético terrestre, o SAV foi cercado por um envoltório construído em geometria cúbica, e cujas faces, de 75 cm de aresta são feitas de mu-metal, material de alta permeabilidade magnética capaz de blindar com eficiência o campo magnético na região de colisões, nas direções x, y, z. Para deixar a blindagem ainda mais efetiva, colocou-se duas placas com dimensões 150 X 76 cm de mu-metal pelo lado direito do sistema, apoiadas no suporte que sustenta a CAV.

Após a instalação do envoltório e das placas o valor residual de campo magnético indicado pelo gaussímetro modelo “428B Clip-on DC Milliammeter” da Hewlett Packard, foi de apenas 5 mGauss.

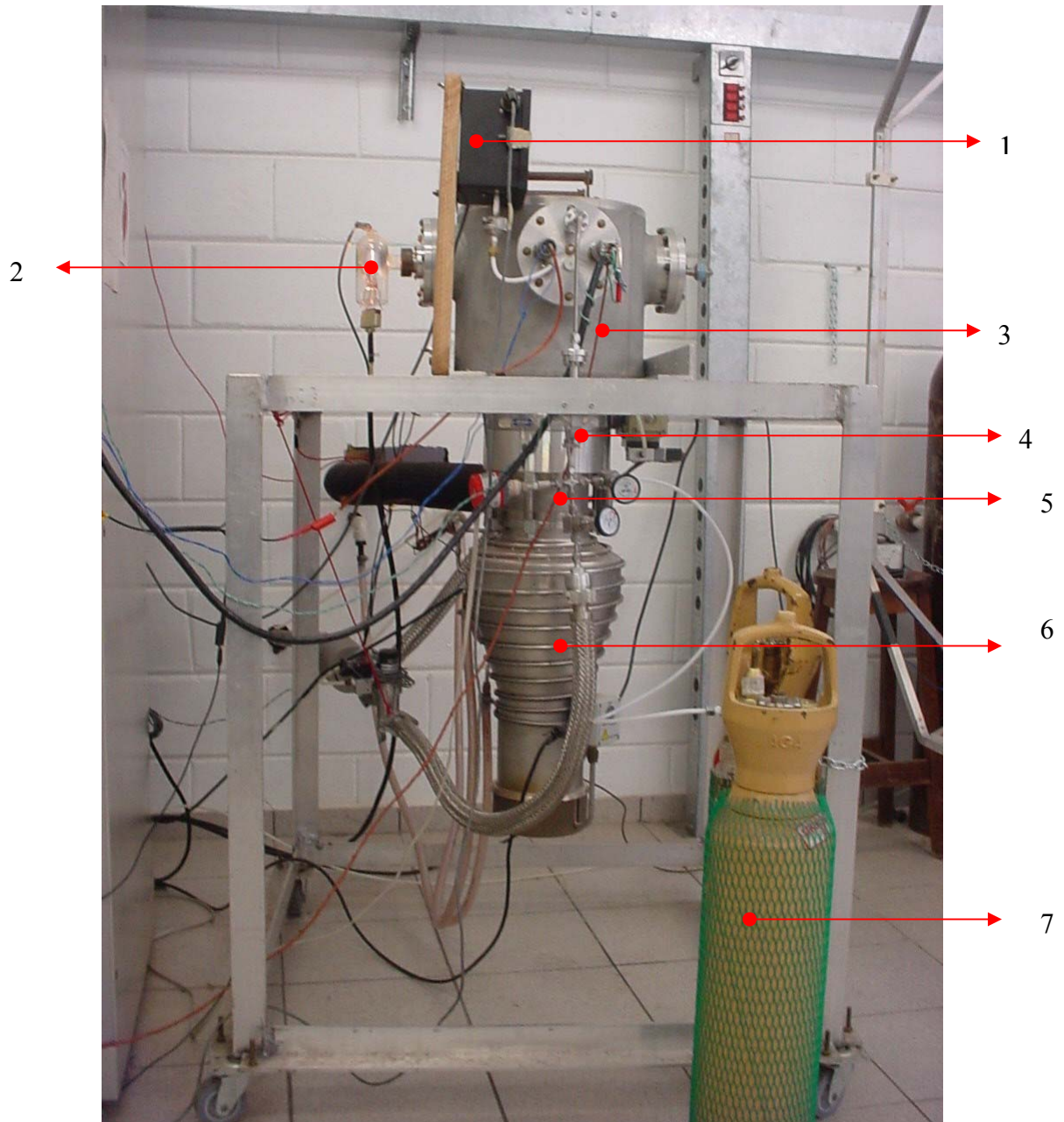


FIGURA 5.1 – De cima para baixo: (1) medidor de pressão absoluta de membrana capacitiva (MKS – Baratron), (2) válvula de ionização, (3) câmara de alto-vácuo (CAV), (4) válvula gaveta (VG), (5) armadilha criogênica, (6) bomba óleo difusora (BOD), (7) cilindro de gás.

Para evitar campos magnéticos espúrios é interessante salientar que as peças usadas para a construção do equipamento são todas de materiais não magnéticos (latão, alumínio, teflon, aço inox 304, molibdênio e ouro).

Visando eliminar as interferências causadas por campos elétricos espúrios, alguns componentes do equipamento, tais como, a própria carcaça da CAV, foram mantidos num mesmo potencial, ou seja, o potencial da Terra.

5.2 - O sistema de alto vácuo (SAV)

O bombeamento contínuo executado pelo SAV é provido pelo conjunto BOD e BM (Figura 5.2). A BOD, refrigerada à água, é fabricada pela Balzers, modelo DIF 160 I, com capacidade de bombeamento de 650 l/s. A refrigeração é de vital importância tanto para o bom funcionamento da bomba, evitando superaquecimento, quanto também para impedir que o vapor do óleo superaquecido alcance a CAV, contaminando-a e prejudicando o experimento.

Acoplada a esta, há uma BM rotativa de duplo estágio fabricada pela Varian, de modelo SD 700, com capacidade de bombeamento de 27 m³/h, sendo capaz de produzir vácuo da ordem de 10⁻³ Torr. Esta bomba que bombeia a BOD é usada esporadicamente em regime compartilhado para bombear a linha de gás na ocasião de mudança de amostra gasosa a ser medida.

Para reforçar que o ambiente da CAV não estaria sendo contaminado por óleo, tomou-se ainda um cuidado adicional instalando-se uma armadilha criogênica com refrigeração por freon. Esta armadilha é um sistema comercial fabricado pela Polycold Systems Inc., modelo P-100, e o respectivo trocador de calor encontra-se entre a válvula gaveta (VG) e o bocal da BOD.

A VG é de acionamento eletropneumático e faz parte de um sistema de proteção que isola a câmara, desligando todo o sistema elétrico no caso de falta de água ou oscilação brusca na rede de energia elétrica o que evita a queima do filamento ou contaminação de partes do espectrômetro por vapores de óleo da BOD.

No SAV há cinco válvulas, sendo que três são manuais, uma eletropneumática (o uso da VG já foi comentado) e outra solenóide (vide Figura 5.3).

Duas das válvulas manuais (VM) são do tipo abre-fecha do gênero sanfona metálica, de fabricação da Nupro Company, e estão relacionadas ao uso da linha de gás. Destas, uma faz ligação direta com o cilindro de gás a ser estudado, e quando aberta oferece passagem ao gás até a VA. A outra que no momento da realização do experimento deve estar fechada, somente pode ser aberta quando se deseja trocar o gás.

A terceira VM do tipo borboleta é fabricada pela Balzers, modelo WA 025 H, e pode ser operada em três posições. Na posição 1, conecta a BM à BOD (posição normal de trabalho). Na posição 2, oferece conexão entre a BM e a CAV para a execução do pré-vácuo. A terceira posição (zero) é usada quando se deseja que a linha de gás seja esgotada (o momento de se trocar o gás de estudo, por exemplo), pois interrompe ligação direta com a BOD.

A válvula solenóide (VS) fabricada pela Humphrey, modelo KIV-100-P-OPT, quando acionada, é a última passagem pela linha de escoamento do gás a ser eliminado, pois se liga diretamente à BM.

Para leituras de pressão utilizam-se três sensores do tipo termopar e uma válvula de ionização. Os sensores do tipo termopar destinam-se a leituras de pressão na faixa de $2,0 \times 10^{-3}$ a 760 Torr. Dois deles de fabricação da Varian estão acoplados a medidores modelo 801 de fabricação da mesma empresa. Um está localizado na CAV, em um flange perpendicular ao que esta preso a mesa que sustenta o SEE. Este serve para monitorar o estágio de bombeamento de pré-vácuo no interior da CAV. O segundo termopar está localizado na região da base da BOD e é utilizado para monitorar o pré-vácuo no seu interior. Este não deve ultrapassar o valor de 100 mTorr para manter a integridade do óleo da bomba difusora que é permanentemente aquecido.

O terceiro sensor termopar da Edwards, modelo ATC-E está acoplado ao medidor BOC Edwards localizado na linha de gás. Ele é utilizado quando se deseja fazer o monitoramento do bombeamento do gás em estudo para descarte.

A válvula de ionização Bayard-Alpert é acoplada ao medidor, modelo RG 1000 da Veeco Instruments Inc., e é capaz de efetuar leituras de pressão na faixa de $2,0 \times 10^{-10}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ Torr.

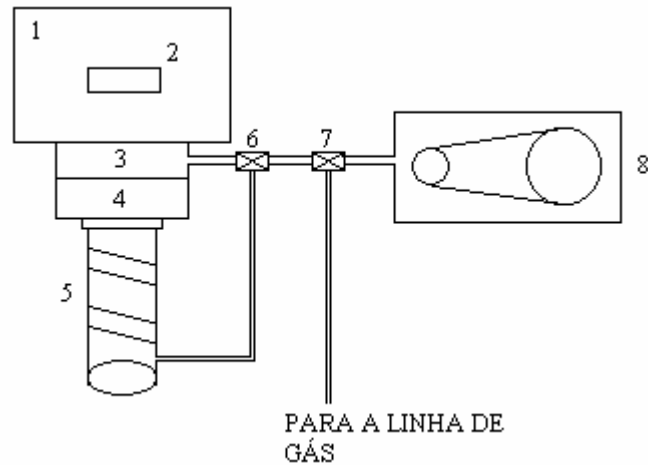


FIGURA 5.2 - Representação esquemática do SAV. (1) CAV, (2) SEE, (3) VG, (4) armadilha criogênica – Polycold, (5) BOD, (6) VM tipo borboleta, (7) VS, (8) BM.

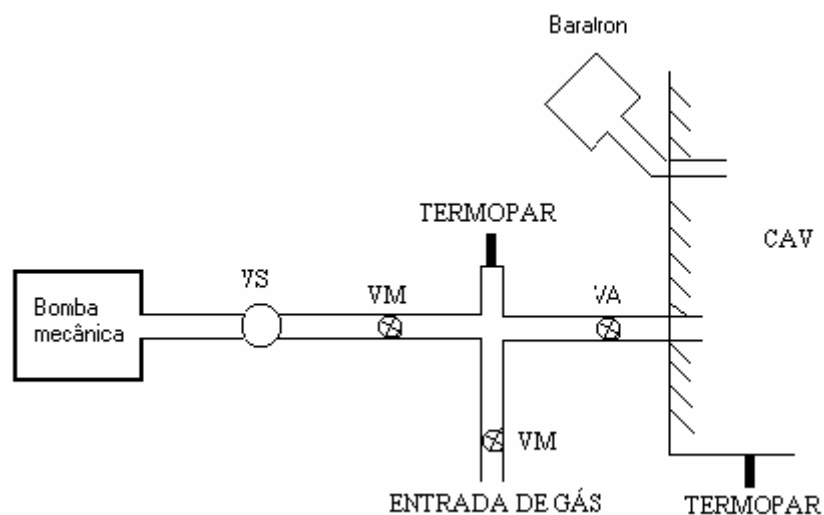


FIGURA 5.3 - Representação esquemática da linha de gás, onde (VS) representa a válvula solenóide, (VM) a válvula manual e (VA) a válvula agulha de ajuste fino.

O óleo usado na bomba difusora é o Santovac 5, fabricado pela Monsanto. Ele é formado por uma mistura cujo composto principal tem 5 anéis polifenil-éter, com massa molar média de 447 g/mol, pressão de vapor a 25°C de 1×10^{-9} Torr, ponto de ebulição a 10^{-2} Torr de 288 °C e viscosidade a 25°C de 2500 centistokes. Nota-se a sua baixa pressão de vapor mesmo à temperaturas relativamente altas. Além de possuir pressão de vapor bastante baixa, esse óleo possui excelente resistência à oxidação na presença de ar atmosférico à pressão menor que 100 mTorr, apresentando estabilidade química razoável na presença de gases, em geral, presentes na câmara de espalhamento. Vapores de óleo da bomba difusora, presentes como contaminantes, são altamente indesejáveis, pois se depositam nas superfícies e podem polimerizar, formando camadas isolantes. Elétrons que venham a atingir essas camadas ficam ali depositados e são responsáveis por campos eletrostáticos espúrios que desviam o feixe de elétrons e, após certo tempo, provocam descargas, tornando a operação instável. O Santovac 5 é recomendado por formar polímeros condutores⁵⁵ e, portanto, os efeitos indesejáveis citados são, aparentemente, menores com o seu uso.

Entretanto, na falta de água de refrigeração o aquecimento excessivo causa a degradação do óleo da bomba difusora, além de danificar outras partes do equipamento. Para se evitar este problema, instalou-se um sistema próprio de circulação de água no laboratório independente do fornecimento externo. Contra as possíveis quedas de energia elétrica, o laboratório dispõe de gerador de energia próprio.

Durante a realização das medidas, ao se introduzir o gás na câmara de espalhamento, a pressão residual dentro da câmara de alto vácuo manteve-se na faixa de $10^{-7} - 10^{-5}$ Torr. A Figura 5.4 fornece a visão externa do aparelho com as fontes de tensão e corrente.

5.3 - O Canhão de elétrons (CAE)

O canhão de elétrons utilizado nas medidas é representado esquematicamente na Figura 5.5. Este canhão foi usinado na oficina do Departamento de Química da UFSCar, basicamente com o emprego de um torno mecânico. Os materiais utilizados na construção foram latão, que é uma liga de Cu/Zn e, portanto é não magnético, e molibdênio (fendas).

O latão é mais fácil de ser usinado devido ao seu grau de dureza médio. O cobre é mais mole e é mais difícil de ser trabalhado e, além disso, é facilmente sujeito a deformações a choques mecânicos, por exemplo, resultantes de quedas. O cobre, entretanto, é um dos materiais recomendados para a confecção de partes de canhões devido às suas excelentes propriedades de condutividade térmica e elétrica e, principalmente, porque mesmo a sua forma oxidada é condutora. Por outro lado, o latão pode prejudicar a obtenção de um vácuo mais limpo, principalmente quando submetido ao aquecimento, pois o zinco tem pressão de vapor considerável. Em nosso trabalho não notamos a deterioração do ambiente de vácuo mesmo ao se ligar o filamento emissor no canhão. Nessas condições o canhão fica bastante aquecido.



FIGURA 5.4 – (1) caixa de mu-metal, (2) rack com fontes de tensão e corrente.

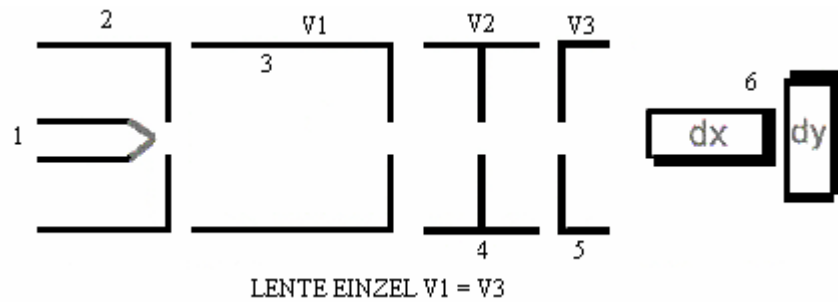


FIGURA 5.5 – Representação esquemática do canhão de elétrons. (1) filamento de tungstênio, (2) grade, (3) anodo, (4) foco, (5) anodo, (dx) deflexão na direção x, (dy) deflexão na direção y.

Para fazer a isolação elétrica entre os elementos do canhão usou-se teflon, material que apresenta ao mesmo tempo, boas propriedades de isolante elétrico e baixa pressão de vapor, o que, como já evidenciado, não prejudica o vácuo necessário para as medidas.

O canhão de elétrons possui uma lente do tipo Einzel e dois pares de placas defletoras eletrostáticas, que são responsáveis pela orientação do feixe de elétrons no plano XY. As placas foram construídas em torno mecânico, dividindo-se um cilindro de latão em quatro partes iguais. Em cada par de placas opostas são aplicadas tensões simétricas. Na figura 5.6 é fornecido o circuito eletrônico para operação do canhão.

Os elétrons são produzidos por emissão termoiônica em filamento de tungstênio (cátodo), ou seja, através da passagem de uma corrente contínua, aproximadamente da ordem de 2,0 A, no filamento, este é aquecido a temperaturas superiores a 2500 K e uma nuvem de elétrons é liberada. Através das lentes e das fendas colimadoras, os elétrons produzidos são focalizados e o posicionamento do feixe de elétrons é feito através dos pares de placas defletoras eletrostáticas.

As emissões termoiônicas ocorrem toda vez que um metal é aquecido a temperaturas suficientemente altas. Neste caso, especificamente, temos a passagem da corrente elétrica, estabilizada e contínua, através do

filamento de tungstênio. A expressão abaixo mostra a distribuição da energia dos elétrons gerados termoionicamemente⁵⁶:

$$dN(E) = \alpha \exp(-(\xi + E)/kT)dE \quad (5.1)$$

onde:

$dN(E)$ número de elétrons emitidos em E e $E + dE$;

ξ função trabalho do metal;

E energia dos elétrons;

k constante de Boltzmann;

α é uma constante de proporcionalidade;

T temperatura Kelvin.

Para feixes de elétrons poucos intensos ($<1\mu\text{A}$) a largura a meia altura, associada a essa distribuição em energia, é diretamente proporcional a temperatura⁵⁶:

$$\Delta E = cT \quad (5.2)$$

onde $c = 2,19 \times 10^{-4}$ eV/K e T é a temperatura (K) do filamento. Considerando-se $T \approx 2500$ K, $\Delta E \approx 0,5$ eV. Nas nossas medidas de SCT não utilizamos canhão com pré-seleção de energia, portanto essa é a distribuição energética natural esperada. Como se verá na seção 6 a monoenergicidade não é uma questão crítica, e, portanto, não houve a preocupação de melhorá-la.

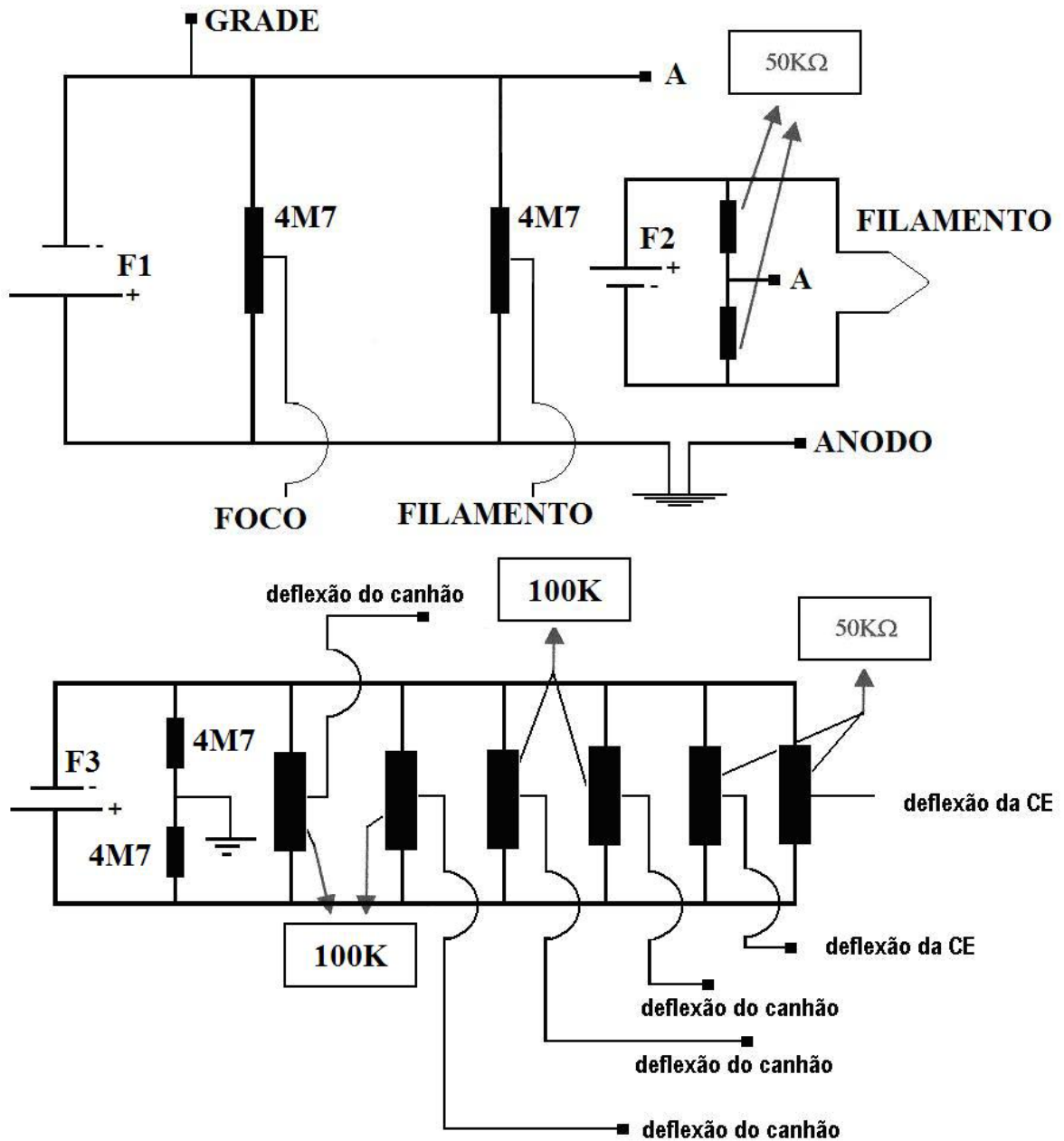


FIGURA 5.6 – Circuito eletrônico do canhão de elétrons: (F1) fonte de tensão modelo AHP 2000 M, marca Kepco, (F2) fonte de corrente ATE 6-5, marca Kepco^{*}, (F3) fonte de tensão modelo TC 500-0001, marca TECTROL.

^{*} esta fonte está ligada à rede elétrica através de um transformador de isolamento.

No canhão utilizado, a região da fonte de elétrons é do tipo tríodo, ou seja, ela é constituída pela grade (“Wehnelt”), que é um cilindro dotado de uma fenda, pelo filamento (cátodo), que se localiza internamente à grade, cuidadosamente centrada com a respectiva fenda, e pelo ânodo.

A aplicação de uma tensão negativa em relação ao filamento sobre a grade, leva ao acúmulo da nuvem eletrônica junto à fenda da grade. A fenda da grade possui diâmetro de 1 mm e expõe apenas o topo do filamento. Uma tensão positiva aplicada ao ânodo favorece a extração dos elétrons dessa nuvem eletrônica. Uma lente do tipo "einzeln" age sobre os elétrons extraídos formando o feixe eletrônico. O ânodo é o primeiro elemento da lente einzel. Como se sabe, esse tipo de lente caracteriza-se por apresentar o primeiro e o terceiro elemento com o mesmo potencial, não modificando a energia do feixe de elétrons, mas apenas atuando no sentido de promover a focalização. No canhão utilizado, a lente é formada por 3 fendas circulares com diâmetros de 1mm. O primeiro e o último elemento operam aterrados, enquanto o elemento central atua com potencial negativo em relação a ambas. A energia dos elétrons é, portanto, definida pelo potencial aplicado ao filamento que é o valor mais negativo no canhão em relação ao potencial terra.

5.4 – Câmara de espalhamento (CE)

Na Figura 5.7 é mostrado o SEE formado pelo CAE, CE, AE e pelo CF, respectivamente montados sobre o suporte de alumínio e fixados ao flange de alumínio. É na CE que acontece a interação entre o feixe de elétrons, proveniente do canhão, e o gás cuja SCT pretende-se determinar.

A CE, de geometria cilíndrica, foi construída totalmente em aço inoxidável 304. O diâmetro do cilindro é de 20 mm e há fendas de 1 mm em cada uma das bases do cilindro. Por intermédio desses orifícios faz-se a entrada e a saída do feixe de elétrons na CE. A distância entre as fendas é de 60 mm e este é o valor assumido para o comprimento l na Equação 3.9.

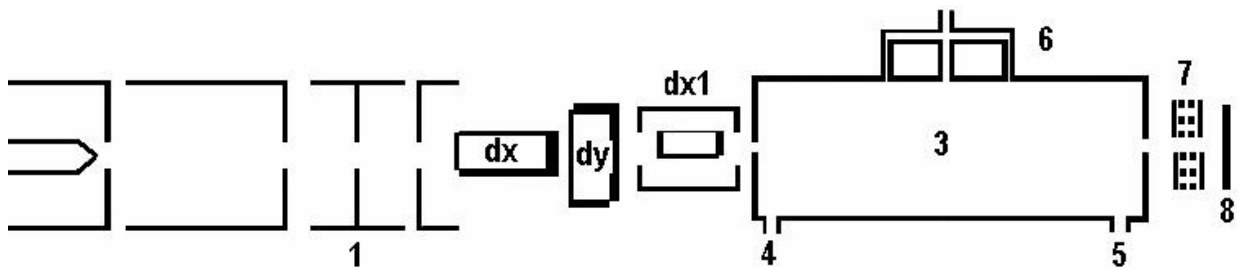


FIGURA 5.7 – Representação esquemática do SEE. (1) canhão de elétrons, (2) par de deflexões, (3) câmara de espalhamento, (4) entrada do Baratron, (5) saída de gás, (dx) deflexão na direção x, (dy) deflexão na direção y, (7) AE, (8) coletor de Faraday.

A entrada do gás na câmara de espalhamento é feita por três pontos distintos distribuídos ao longo da área lateral do cilindro, para que o gás seja uniformemente admitido no interior da CE. O fluxo do gás é controlado pela válvula agulha o que permite a injeção de pequenas quantidades do gás para dentro da CE. Utilizam-se também mangueiras especiais, resistentes a grandes diferenças de pressão, para se fazer todas as conexões.

No interior da CAV os tubos (marca Tygon) que servem, tanto para levar o gás, quanto o de leitura de pressões da CE são encapados com papel alumínio e posteriormente aterrados, para se evitar campos elétricos espúrios. A entrada de gás na câmara por multi-furos visa a garantia que a pressão na câmara de espalhamento se estabilize rapidamente e seja uniforme em todos os pontos da câmara⁵¹. Ou seja, estabelecido um equilíbrio dinâmico ditado pela velocidade de entrada de gás na câmara de espalhamento e o seu escape pelas fendas de entrada e saída.

Durante a injeção do gás, a pressão no interior da câmara de espalhamento quando se injeta gás é lida com um medidor de pressões absolutas do tipo membrana capacitiva, modelo Baratron, fabricado pela MKS Instruments mod. 220 BA-00001D2B. A faixa de leituras do medidor Baratron é de 10^{-4} a 1 Torr, porém para as medidas utilizou-se pressões no intervalo de 10,0

a 30,0 mTorr. O medidor Baratron é acoplado ao multímetro Hewlett Packard 34401A que fornece leituras digitais de tensões em voltagem DC com 7 dígitos. Em um período de contínuo funcionamento por 24 horas, a uma temperatura ambiente de $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, a precisão do multímetro é $\pm 0,0030 + 0,0030\%$ para o fundo de escala de 100,0000 mV e $0,0020 + 0,0006\%$ para o fundo de escala de 1000,000 V. As duas parcelas citadas referem-se respectivamente à precisão da leitura e do fundo de escala.

5.5 – Coletor de Faraday (CF)

A intensidade do feixe eletrônico transmitido é monitorada por um coletor de Faraday, mostrado esquematicamente na Figura 5.8. Este é nada mais do que um disco de aço ligado a um eletrômetro de alta sensibilidade. O eletrômetro é o modelo 486 fabricado pela Keithley Instruments, Inc. e mede correntes na faixa de 2 nA, com resolução de 10 fA, até 2 mA, com resolução de 10 nA. O disco de aço encontra-se concentricamente localizado entre um outro disco ligado ao potencial terra. O disco externo tem, portanto, a função de bloquear a captação pelo coletor de Faraday de elétrons que venham de direções que estejam fora do cone de aceitação definida pela fenda frontal. O cilindro externo que é construído em latão serve também como suporte para aprisionar o coletor de Faraday à câmara de espalhamento. As isolações elétricas entre o coletor de Faraday, o cilindro externo e a câmara de espalhamento são possíveis com o uso de partes construídas de teflon.

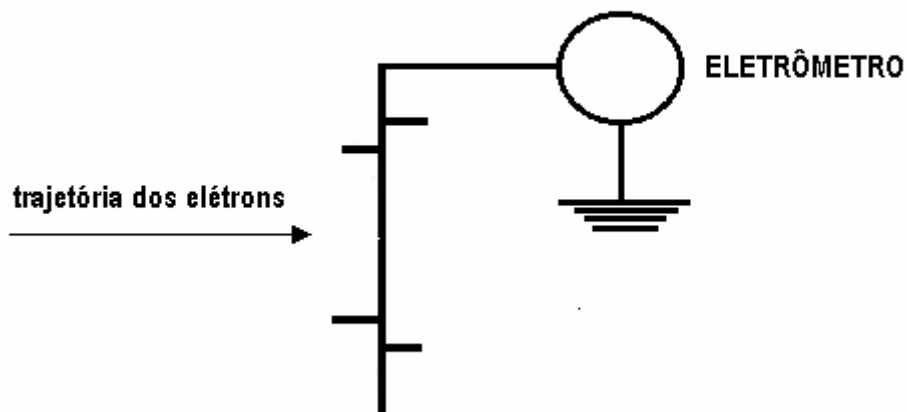


FIGURA 5.8 – Representação esquemática do coletor de elétrons.

A geometria do coletor foi projetada de forma a otimizar ao máximo a captura dos elétrons. Durante todo o trabalho, correntes da ordem de nanoamperes puderam ser obtidas com boas condições de foco e estabilidade nos intervalos de energia estudados. Nas faixas de leituras utilizadas a precisão do medidor Keithley é variável. De $0,3\% + 500 \text{ fA}$ com fundo de escala de 2 nA , $0,2\% + 3 \text{ pA}$ para 200 nA e $0,15\% + 200 \text{ pA}$ para $2 \text{ } \mu\text{A}$.

5.6 – Analisador de energias (AE)

O projeto de AE de elétrons utilizado nas medidas de SCT foi o do tipo campo retardador eletrostático baseado na geometria de placas paralelas e está representado esquematicamente na Figura 5.9.

Este foi projetado e construído no próprio Laboratório de Espalhamento de Elétrons utilizando-se basicamente ferramentas simples como régua, compasso, lápis e tesoura. Para se fazer as soldas necessárias, utilizou-se uma “ponteadeira” de fabricação da Metal Vander, muito utilizada por profissionais do segmento odontológico. Raras foram as ocasiões em que se necessitou de ferramentas da oficina mecânica do Departamento de Química,

como, por exemplo, furadeiras para se construir fendas em discos de maior espessura.

Os materiais utilizados na construção foram folhas finas de molibdênio de 0,05 mm, fabricadas pela TAAB e discos de mesmo material de 0,25 mm de espessura e 50 mm de diâmetro, de fabricação da Goodfellow. O Material utilizado na confecção das grades (GR) foi uma fina malha de ouro, também da Goodfellow. Tanto molibdênio quanto ouro são materiais não magnéticos e resistentes à oxidação, características essenciais para se evitar campos elétricos localizados em uma região de análise de energia.

Para conseguir os isolamentos entre as partes aterradas e aquelas com potencial negativo aplicado, utilizou-se pequenos cilindros de teflon que também tinham a função de espaçadores.

Nesse projeto, utilizaram-se duas GR paralelas entre si, nas quais é aplicado o mesmo potencial elétrico. As GR eletrizadas negativamente ficam localizadas de forma perpendicular ao trajeto do feixe de elétrons transmitido através da CE e a ser submetido à análise, entre a CE e o CF em um arranjo colinear no interior da CAV. O protótipo utilizado foi denominado de analisador de grades múltiplas GRM1 (Figura 5.9) e tem duas grades retardadoras: GR1 e GR2. Ambas, foram confeccionadas em ouro e apresentam as seguintes características: 0,25 mm de fenda nominal, 82 fios por polegada, diâmetro dos fios de 0,06 mm e área aberta de 65%.

Este analisador possui na entrada um par de fendas de 1,0 e 0,5mm de diâmetro separadas entre si e de GR1 por distâncias de 10 mm, totalizando 20 mm. Esse conjunto tem a função de limitar o grau de divergência angular do feixe de elétrons em análise.

Algumas alterações mecânicas do projeto original da literatura foram construídas e implementadas. Essas modificações consistiram em instalações de blindagem para atenuar campos elétricos espúrios no “coração” do GRM1. Essa região é a do campo retardador que deve ter as características

muito próximas do ideal porque os elétrons que conseguirem se aproximar da barreira tem energias muito próximas de zero e, portanto, são muito sensíveis à ação de campos elétricos e magnéticos.

A penetração de potenciais externos é evitada cobrindo-se os espaços vazios intermediários aos elementos planos de entrada (PE), GR1, GR2 e plano de saída (PS) com tiras metálicas de molibdênio com potenciais próximos a cada um deles.

O campo retardador é estabelecido pela diferença de potencial entre a placa metálica plana que constitui o PE e a grade retardadora GR1.

Um orifício centralizado localizado em PE, de diâmetro 1,0 mm, permite a passagem do feixe de elétrons na região de análise, ou seja, no campo retardador. Os elétrons que não são barrados pela grade são re-acelerados em direção ao CF, desta vez por um campo elétrico estabelecido entre a grade retardadora GR2 e outra placa metálica plana que constitui o PS. O feixe de elétrons que ultrapassou a barreira passa por um orifício centralizado em PS de diâmetro igual a 2,0 mm.

Todo o arranjo, constituído de fendas, suportes para as tiras metálicas que constituem as blindagens, grades de ouro, CF e protetor deste último, são de geometria circular. Estão ordenados de maneira específica, de acordo com a Figura 5.9 e ficam encaixados em três pinos de alumínio presos à CE. Tais pinos estão localizados a 120° um do outro e conferem concentricidade aos componentes do GRM1.

Outro ponto importante, relevante ao funcionamento, é o efeito da carga espacial que se estabelece pela repulsão eletrostática (força de Coulomb) natural entre elétrons. Os estudos realizados nessa fase mostraram que para contornar o efeito de carga espacial é adequado o trabalho a correntes baixas. Portanto, o canhão de elétrons é ajustado para oferecer correntes menores (de centenas para dezenas de nA), pois a operação do analisador adquire mais estabilidade.

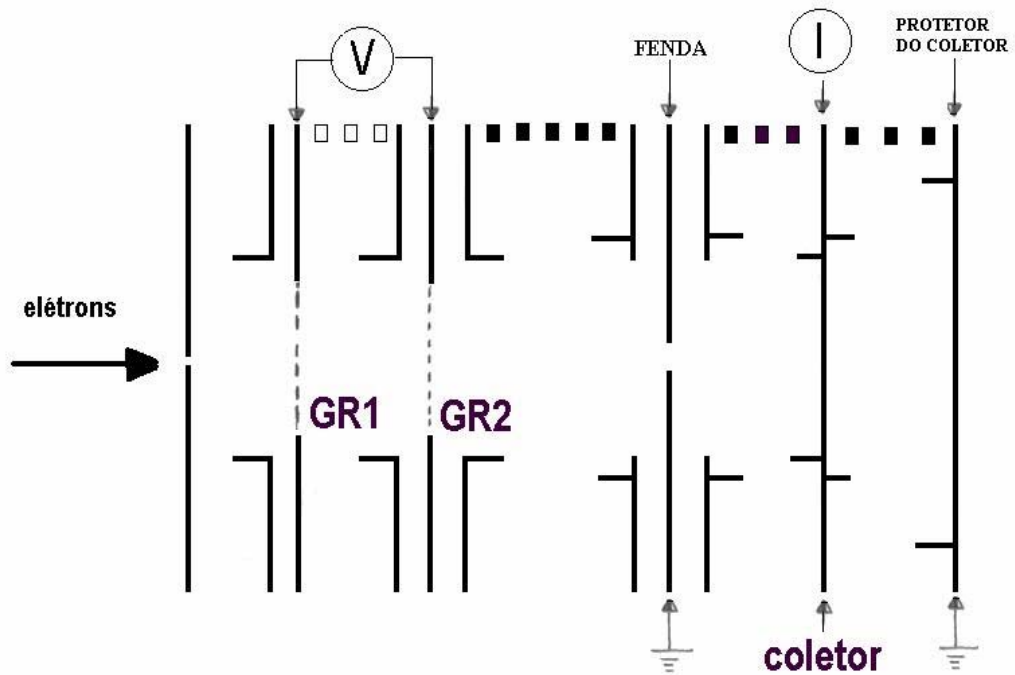


FIGURA 5.9 – Representação esquemática do AE.

O SEE para a aquisição de medidas de SCT pode ser visto com todos os seus componentes e na foto representada pela Figura 5.10.

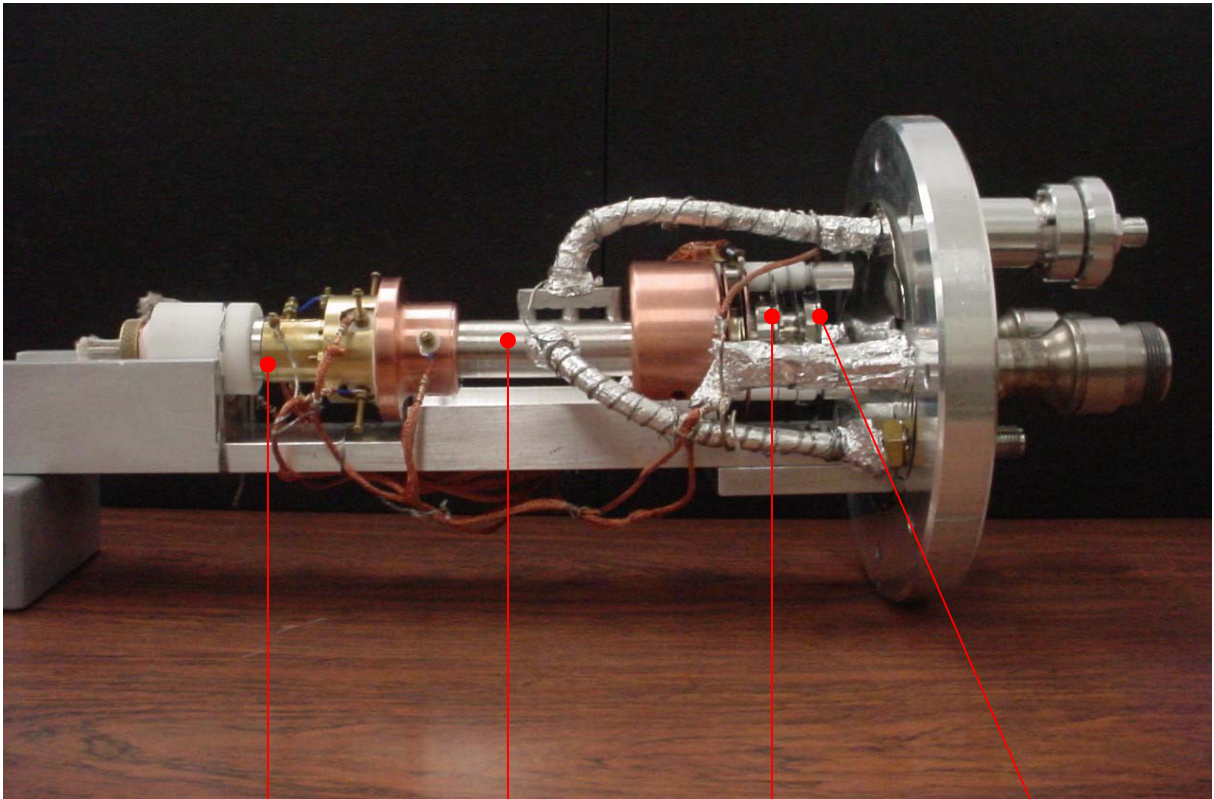


FIGURA 5.10 – (1) canhão α , (2) ímãs de torção, (3) analisador de energia, (4) coletor de Faraday.

Capítulo 6

Resultados Obtidos e Discussões

Nas Figuras 6.1 a 6.8, são mostradas respectivamente as derivadas das curvas de transmitância de elétrons através da barreira do analisador para elétrons com as energias de impacto no valor nominal escolhidos, ou seja, dI/dV em função de V . Junto e acima são também mostradas as curvas de corrente em função da variação de potencial aplicados nas grades do analisador .

Os valores negativos da derivada indicam apenas que a corrente medida no coletor de Faraday é menor à medida que o potencial aplicado a GR1 e GR2 aumenta. Isso é fácil de entender, pois elétrons de energias menores que o potencial da barreira são cortados mostrando o funcionamento do GRM1.

Uma função gaussiana foi ajustada aos pontos experimentais e no gráfico são fornecidos o mínimo da gaussiana, “center” (E_c), e a largura total a meia altura FWHM (ΔE).

As curvas de E_c referem-se ao potencial das grades no valor suficiente para barrar os elétrons.

Na tabela 6.1 são fornecidos os valores dos parâmetros E_c (eV) e ΔE (eV) obtidos da forma descrita para outras energia também.

Em primeiro lugar, nota-se que os valores de E_c são sistematicamente menores que os valores de E_0 . Em uma situação ideal se esperaria que $E_c = E_0$. Uma explicação para esta discrepância é que o eixo do analisador GRM1 não é paralelo à direção do feixe de elétrons a ser analisado. Como o analisador GRM1, assim como todos os analisadores do tipo campo retardador analisam na realidade a componente de momento linear paralela ao campo retardador, então $E_c = E_0 \cos 2\theta$ onde θ é o grau de não paralelismo.

Os valores de $\Delta E/E_c$ definem a resolução do analisador. Como se pode ver os valores tabelados $\Delta E/E_c \times 100$ estão em geral de acordo com o valor esperado $\leq 1\%$.

Os valores de ΔE (eV) mostraram-se praticamente constantes em torno de 1,51 a 1,94 eV. Isto porque a perda gradual de resolução foi compensada pelo menor valor de energia e vice-versa.

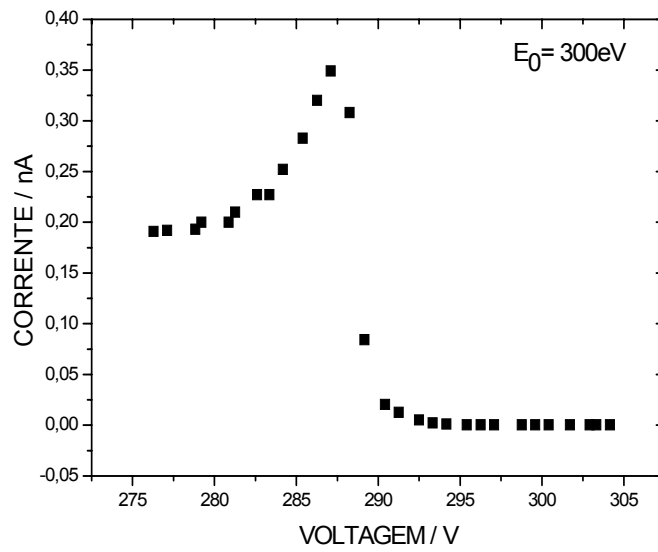
A conclusão dos estudos realizados é que o analisador GRM1 é adequado às nossas aplicações. Sua resolução é compatível com o esperado ($\leq 1\%$). A resolução degrada em direção às energias menores, porém isso pode ser melhorado visto que $\Delta E/E$ é limitado basicamente pela geometria da construção.

Entretanto, mesmo com melhorias os valores de ΔE que foram obtidos em toda a faixa de energia mostram que será possível separar os elétrons espalhados elasticamente dos inelásticos, ou seja, fixando a tensão de GR1 e GR2 em valores cerca de 5 V menores que E_c apenas os elétrons elásticos serão detectados pelo coletor de Faraday.

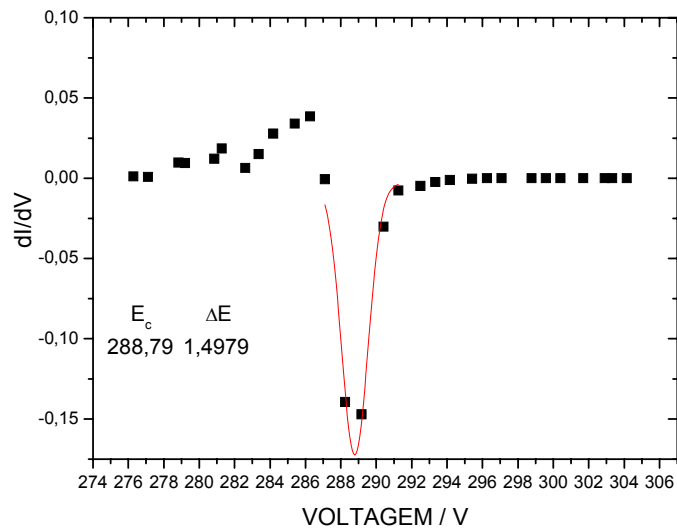
Em suma, os estudos de caracterização e operacionalidade do protótipo GRM1 foram realizados com sucesso.

Tabela 6.1: Resoluções em energia obtidas com o analisador GRM1.

E_0 (eV)	E_c (eV)	ΔE (eV)	$\Delta E/E_c \cdot 100\%$
300 \pm 1	288,79	1,51	0,52%
400 \pm 1	394,12	1,88	0,43%
500 \pm 1	494,76	1,42	0,32%
600 \pm 1	595,75	1,40	0,28%
700 \pm 1	695,25	1,31	0,27%
800 \pm 1	794,90	1,47	0,22%
900 \pm 1	895,99	1,05	0,23%
1000 \pm 1	992,51	1,94	0,19%

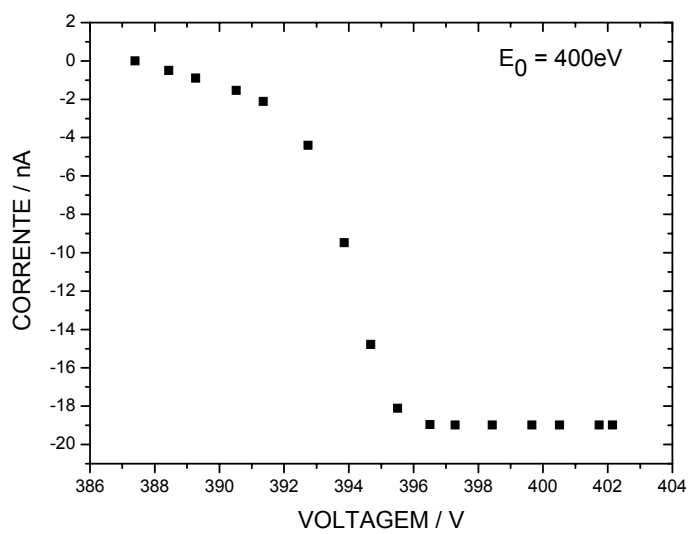


(a)

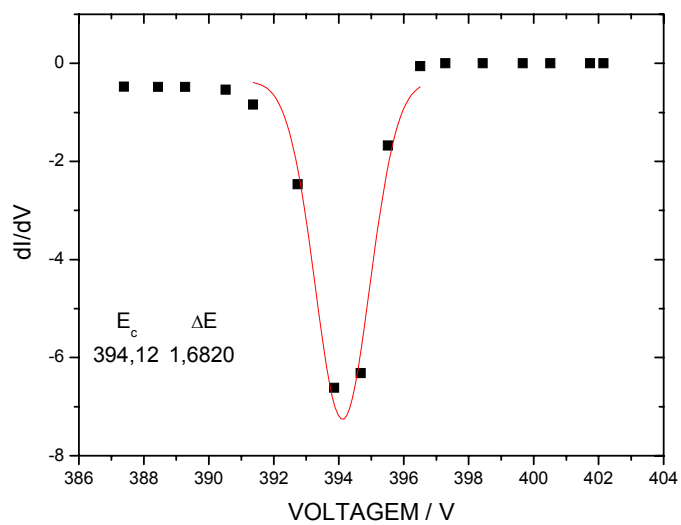


(b)

FIGURA 6.1 - (a): Corrente transmitida de elétrons (I) em função do potencial aplicado (V) na grade do GRM1. (b): dI/dV em função do potencial aplicado. Energia de impacto nominal de 300 eV.

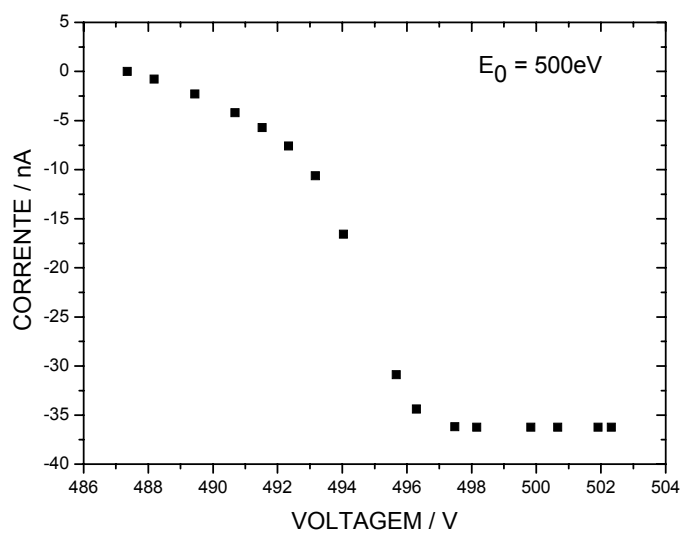


(a)

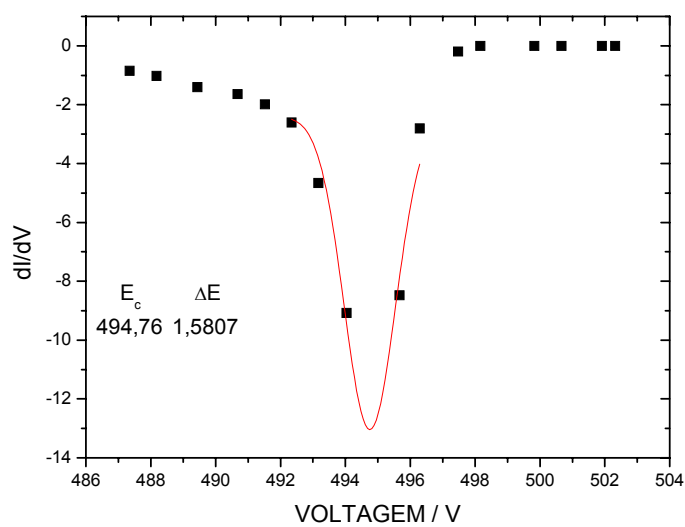


(b)

FIGURA 6.2 - Idem figura 6.1 com energia de 400 eV.

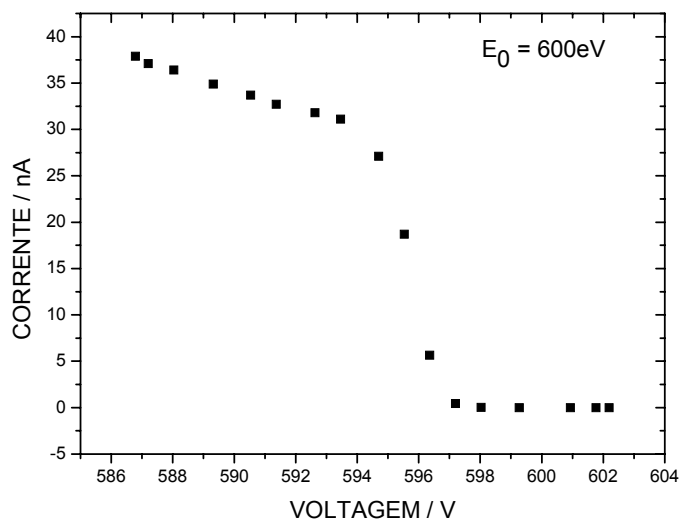


(a)

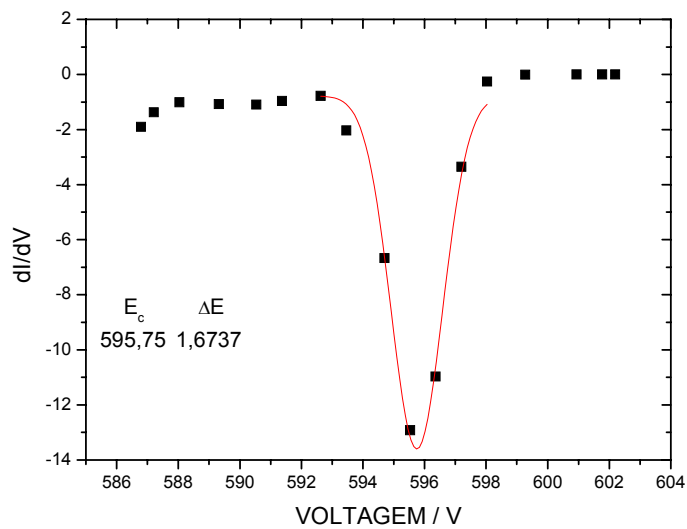


(b)

FIGURA 6.3 - Idem figura 6.1 com energia de 500 eV.

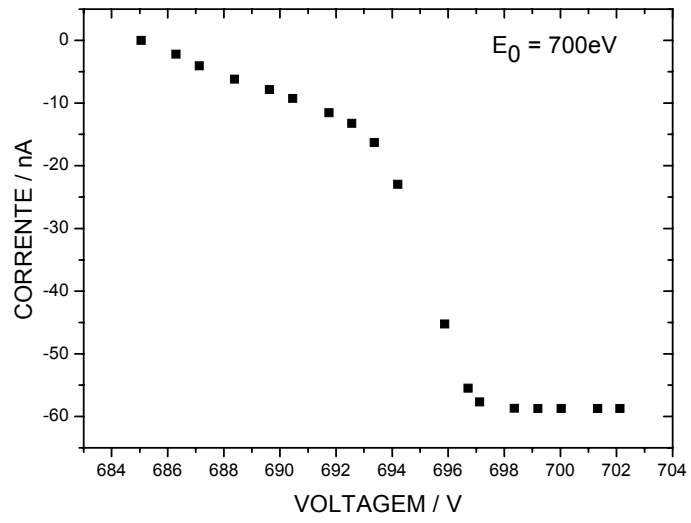


(a)

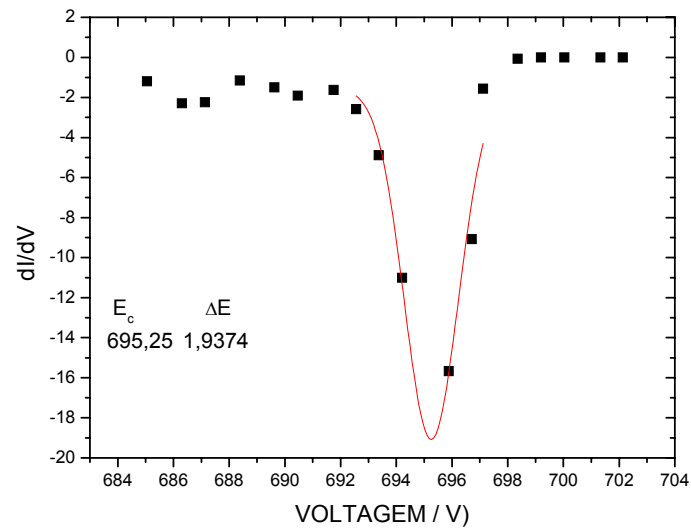


(b)

FIGURA 6.4 - Idem figura 6.1 com energia de 600 eV.

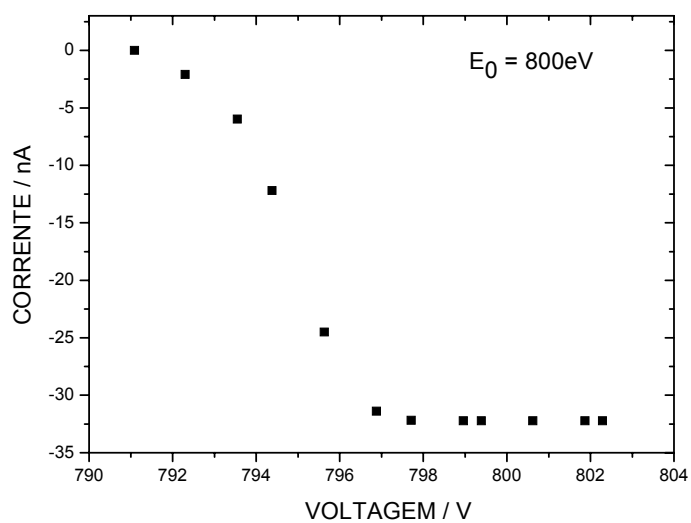


(a)

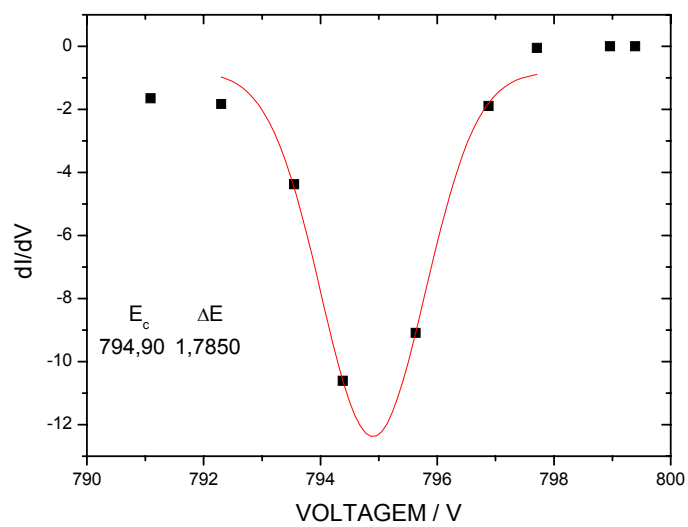


(b)

FIGURA 6.5 - Idem figura 6.1 com energia de 700 eV.

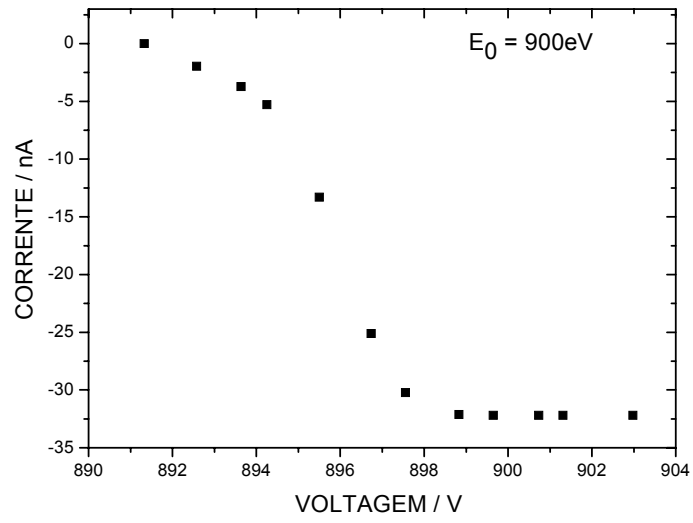


(a)

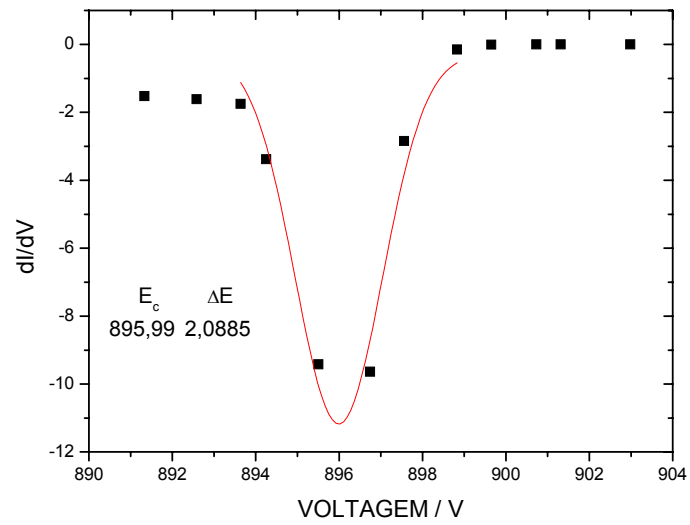


(b)

FIGURA 6.6 - Idem figura 6.1 com energia de 800 eV.

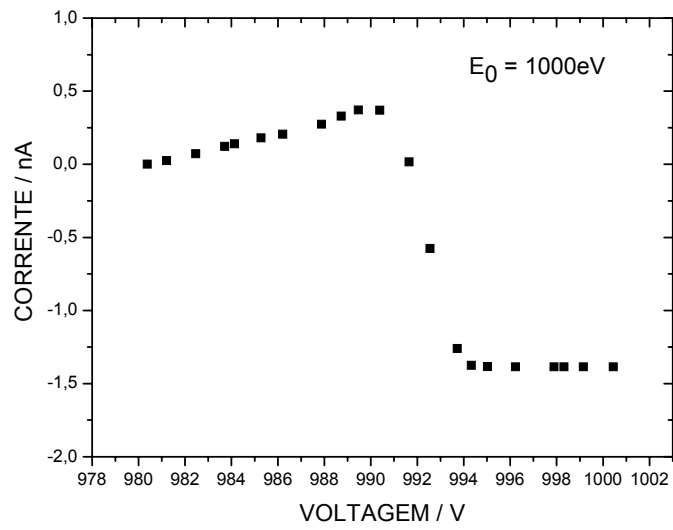


(a)

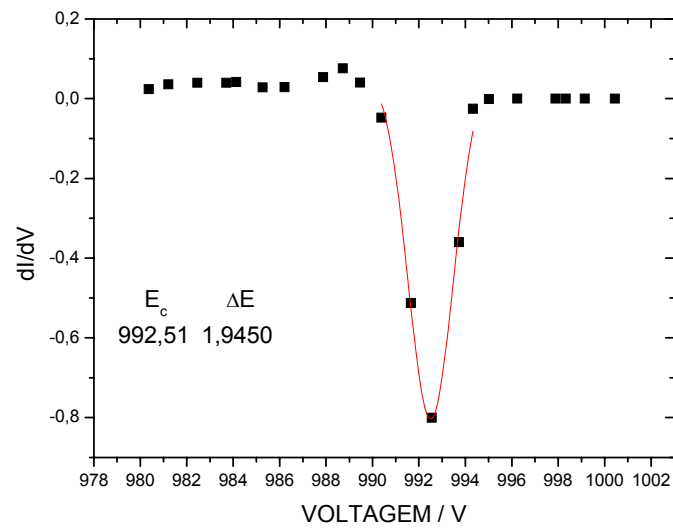


(b)

FIGURA 6.7 - Idem figura 6.1 com energia de 900 eV.



(a)



(b)

FIGURA 6.8 - Idem figura 6.1 com energia de 1000 eV.

6.1 - Procedimento experimental adotado

Em todas as medidas realizadas, a pressão lida no interior da câmara de alto vácuo manteve-se da ordem de 10^{-7} Torr e, internamente à câmara de espalhamento variou no intervalo de 10^{-3} - 10^{-2} Torr.

Ao se iniciar o experimento, após se ligar o filamento, aguardava-se cerca de meia hora para que a corrente ficasse estável e, então as medidas eram iniciadas.

A intensidade da corrente do feixe primário em todas as medidas esteve da ordem de nA a dezenas de nA. Depois da injeção de gás na câmara de espalhamento, aguardava-se cerca de 2 minutos e, após essa espera, a corrente lida no eletrômetro se estabilizará. Após este tempo, o par de placas defletoras na entrada da câmara de espalhamento era acionado buscando-se maximizar a corrente lida no coletor de Faraday. Neste momento eram registradas as medidas de corrente (I) e pressão absoluta na câmara de espalhamento (P). Registrado o par (I,P) injetava-se mais gás na câmara de espalhamento com o ajuste da válvula agulha e repetia-se o procedimento obtendo-se novo par de valores (I,P). Cerca de 8 a 10 pares de pontos (I,P) são registrados em uma medida.

O intervalo de tempo total de um conjunto de medidas é, de aproximadamente, 1h: 30 minutos.

Para cada incremento de pressão na câmara de espalhamento, adotou-se o procedimento de fazer o ajuste no par de placas defletoras para maximizar a leitura da corrente transmitida. Acredita-se que o ajuste é necessário porque o feixe de elétrons primário sofre a ação do gás que está sendo introduzido. Este comportamento é indesejável e espera-se no futuro eliminá-lo efetuando-se o bombeamento diferencial do canhão de elétrons.

Como já mencionado, utilizou-se neste trabalho o método linearizado de transmissão do feixe. Na sua forma logarítmica a equação pode ser re-escrita como:

$$\ln I = \ln I_0 - nL\sigma \quad (6.1)$$

onde $l = 6,0$ cm, é o comprimento da câmara de espalhamento e n expressa o número de moléculas por unidade de volume dentro da câmara de espalhamento.

Assumindo-se que o gás comporta-se como gás ideal então:

$$n = \frac{PN_A}{RT} \quad (6.2)$$

Substituindo-se a equação (6.2) na anterior, obtém-se:

$$\ln I = \ln I_0 - 19,5P\sigma \quad (6.3)$$

onde substitui-se o valor de $l = 60,0$ mm, $N_A = 6,02 \times 10^{23}$, $T = 298$ K e $R = 62,3$ mmHg L (mol⁻¹ K⁻¹). Nesta equação P é expresso em Torr e σ em (A)².

Assim, medindo-se simultaneamente a pressão no interior da câmara de espalhamento e a intensidade da corrente do feixe de elétrons transmitidos, pode-se construir gráficos de $\ln I$ em função da pressão obtendo-se retas cujas inclinações (m) são proporcionais à seção de choque total, ou seja:

$$m = -19,5\sigma \Leftrightarrow \sigma = -m / 19,5 \quad (6.4)$$

Para cada energia as medidas foram repetidas de 2 a 3 vezes.

6.2 - A SCT da molécula de N₂

Nas figuras 6.9 a 6.12 são mostrados gráficos $\ln I$ versus P obtidos para o gás nitrogênio para várias energias incidentes com o uso do analisador. Nota-se que a equação da reta ajusta-se de forma excelente aos pontos experimentais e isto é um indicativo da validade do que foi assumida neste experimento da equação (3.9).

A partir dos coeficientes angulares das retas ajustadas foram obtidas as SCT com o uso da equação (6.4).

Na figura 6.13 é mostrado uma comparação de SCT obtidas para essa molécula no intervalo de 300 a 1000eV com e sem o uso de analisador. Nota-se que os dois conjuntos concordam entre si dentro das incertezas experimentais. Isso significa que a contribuição de elétrons espalhados inelasticamente a baixos ângulos não é significativa nesse intervalo de energias. Na literatura se encontra que para valores de energias mais elevados esta contribuição se torna importante e aí o uso do analisador é relevante.

Na tabela 6.2 são mostrados os valores das SCT com o uso do analisador de energias assim determinadas, em comparação com outras medidas da literatura e um cálculo teórico⁵². Na Figura 6.14 é também mostrada essa comparação.

Há boa concordância entre os valores experimentais. Também a curva teórica reproduz quantitativamente as observações experimentais.

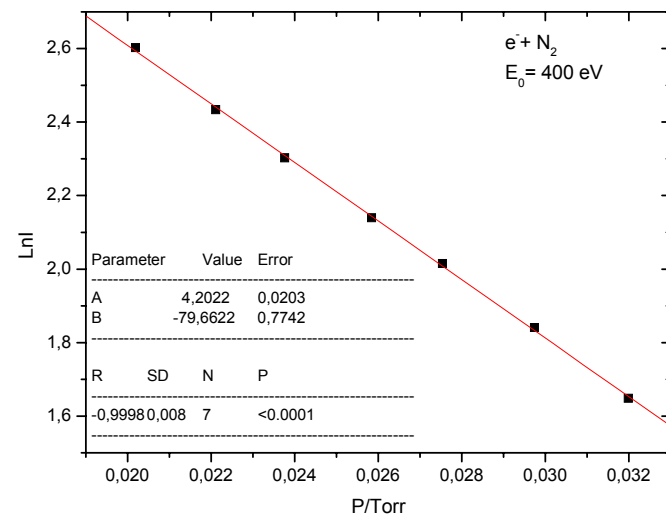
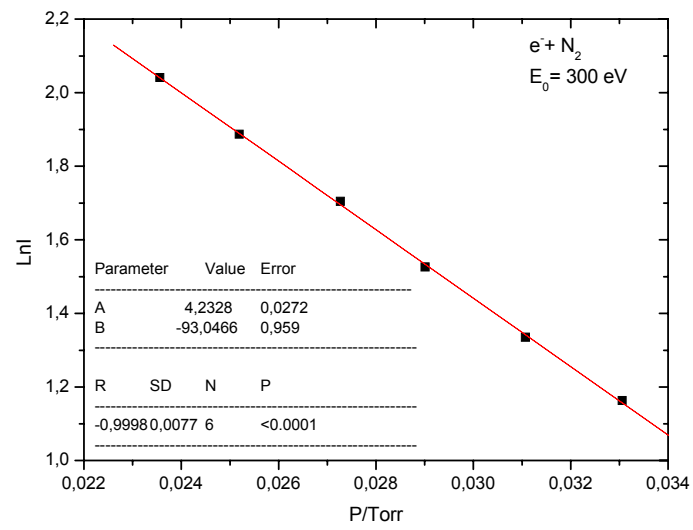


FIGURA 6.9 - Variação da corrente transmitida de elétrons em função da pressão na câmara de espalhamento para energia de 300 e 400 eV respectivamente sobre o gás nitrogênio.

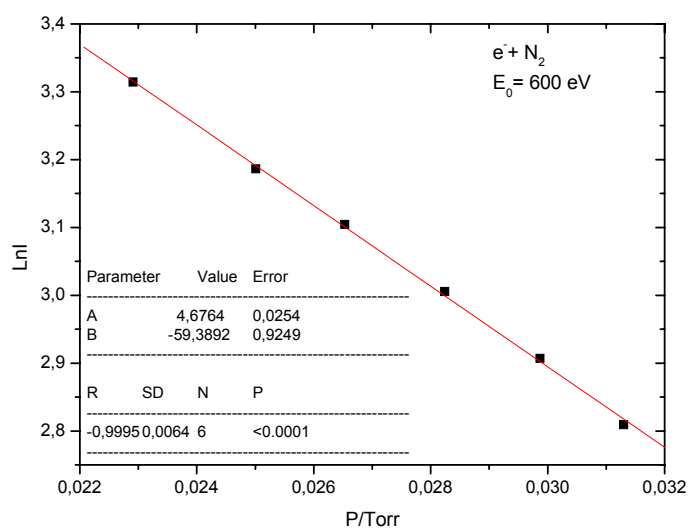
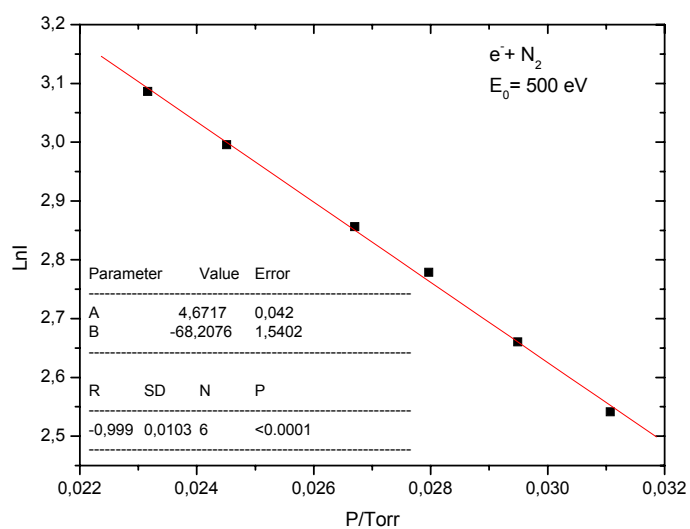


FIGURA 6.10 - Idem figura 6.9 para as energias de 500 e 600 eV

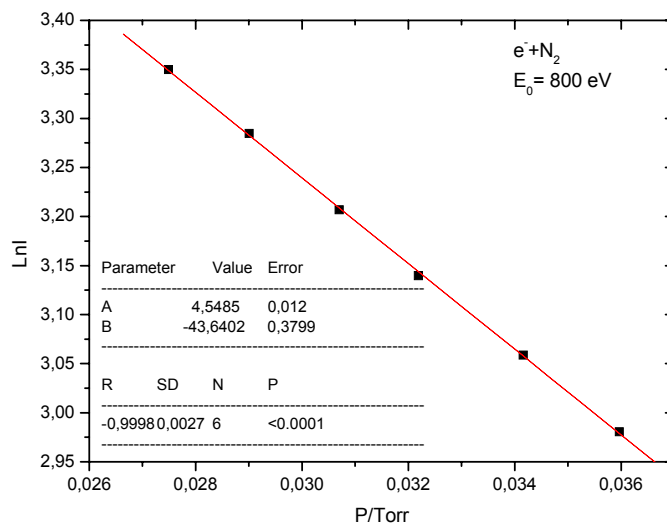
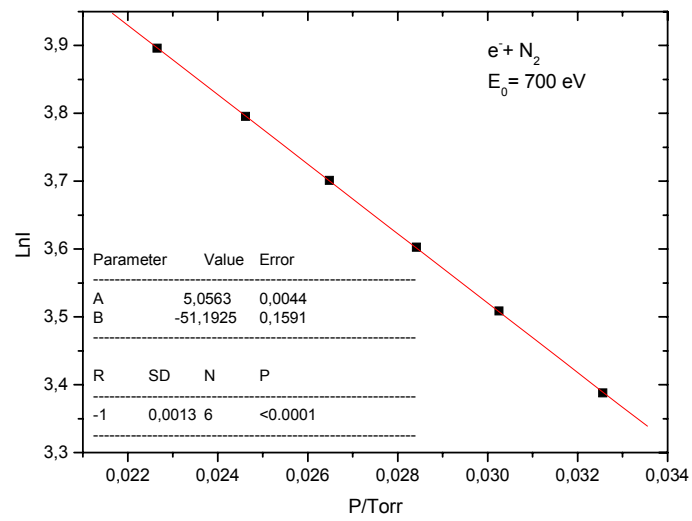


FIGURA 6.11 - Idem figura 6.9 para as energias de 700 e 800 eV

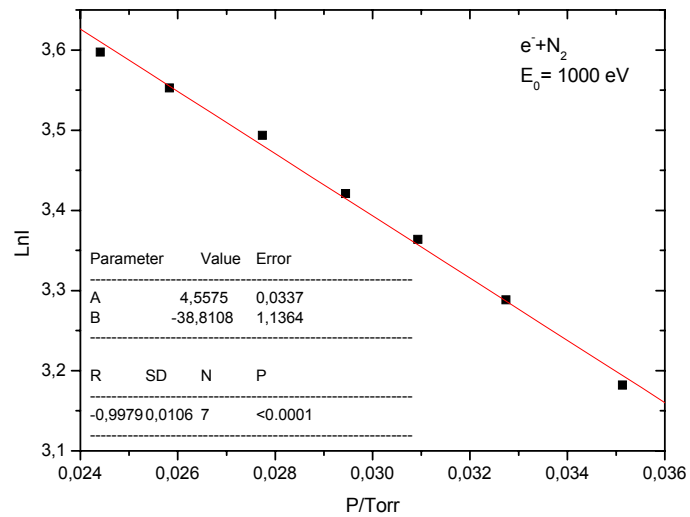
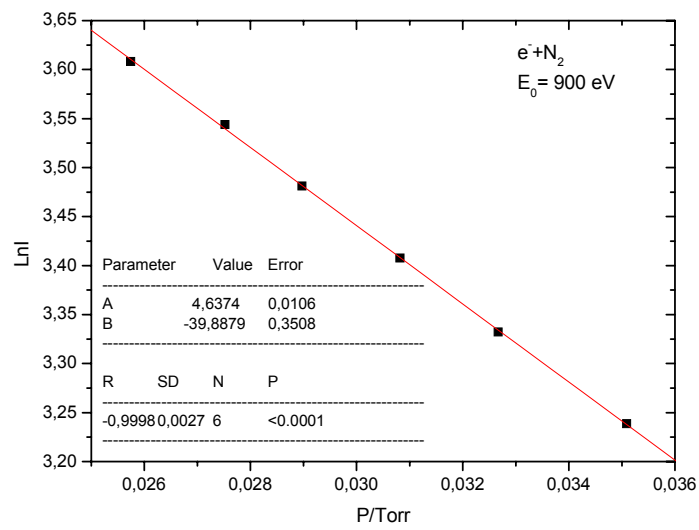


FIGURA 6.12 - Idem figura 6.9 para as energias de 900 e 1000 eV

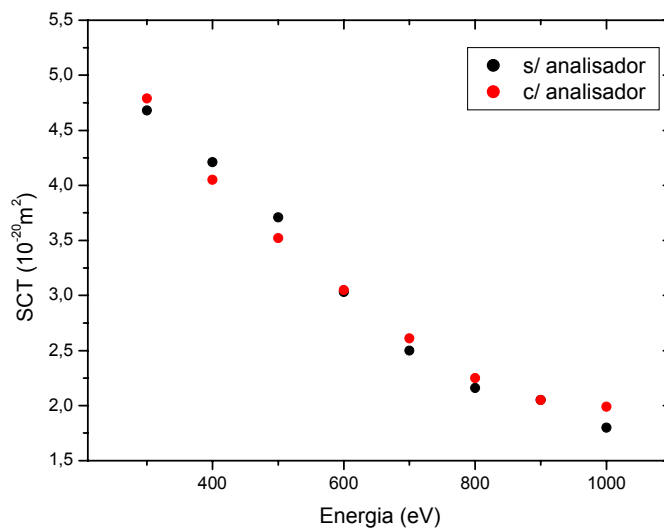


FIGURA 6.13 - Seção de choque total no intervalo de 300 a 1000 eV para a molécula de nitrogênio com e sem o uso do analisador de energia.

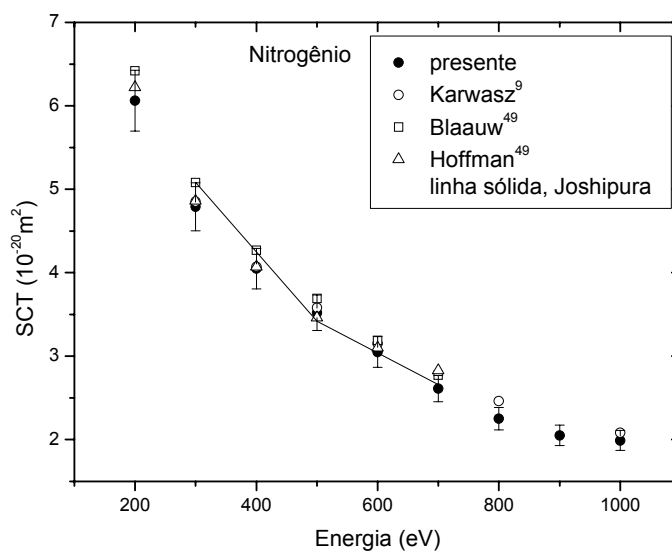


FIGURA 6.14 - Seção de choque total no intervalo de 300 a 1000 eV para a molécula de nitrogênio com o uso do analisador de energia.

TABELA 6.2 - SCT em (\AA)² para elétrons transmitidos em gás nitrogênio.

ENERGIA (eV)	ATUAL S/ANAL. (\AA^2)	ATUAL C/ ANAL. (\AA^2)	KARWASZ ⁹ (\AA^2)	BLAAUW ⁷ (\AA^2)	HOFFMAN ⁷ (\AA^2)	JOSHIPURA ⁷ . (\AA^2)
300	4,68	4,79	4,85	5,08	4,86	5,08
400	4,21	4,05	4,07	4,27	4,07	-
500	3,71	3,52	3,58	3,69	3,46	3,42
600	3,03	3,05	3,15	3,19	3,10	-
700	2,50	2,61	-	2,77	2,83	2,66
800	2,16	2,25	2,46	-	-	-
900	2,05	2,05	-	-	-	-
1000	1,80	1,99	2,08	-	-	-

Em primeiro lugar, nota-se na tabela 6.2 a boa concordância das presentes determinações com valores da literatura que demonstram que o aparelho desenvolvido está desempenhando conforme o esperado e, portanto ele pode ser utilizado para medidas de SCT para outros alvos.

6.3 - A SCT das moléculas de hidrocarbonetos.

Nas Figuras a seguir são mostrados alguns dos gráficos de $\ln I$ versus P obtidos para moléculas de hidrocarbonetos. Para cada conjunto de medidas a uma determinada energia há no mínimo uma e no máximo três gráficos desse tipo.

Para cada energia, calculou-se o valor médio de SCT obtido nos vários conjuntos de medidas.

Nas Tabelas 6.3, 6.4, 6.5 e 6.6 são mostrados os valores de SCT determinados e assim comparados com dados da literatura e com uma determinação teórica utilizando a regra da aditividade.

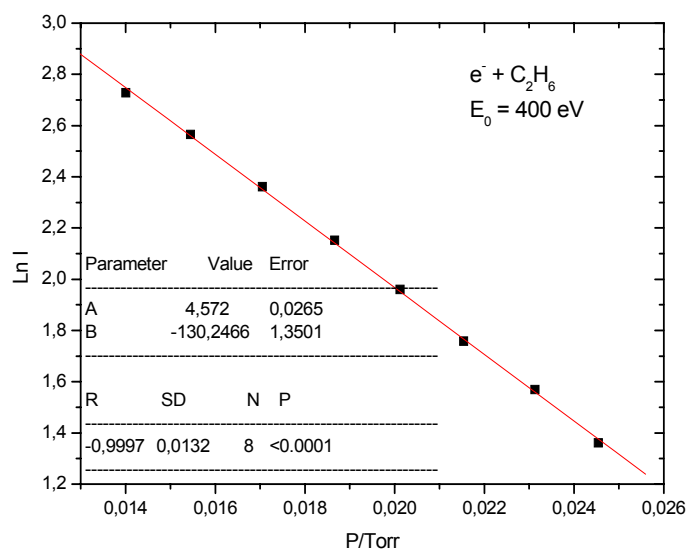
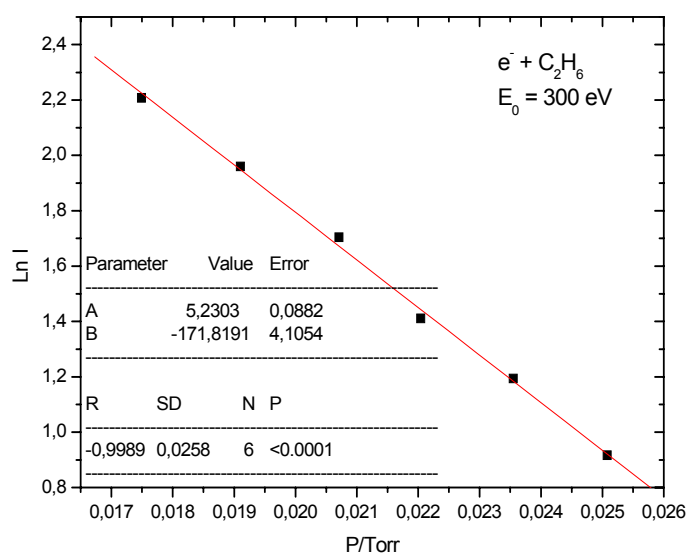


FIGURA 6.15 – Corrente transmitida de elétrons versus pressão na câmara de espalhamento para as energias de impacto de 300 e 400 eV sobre o gás etano.

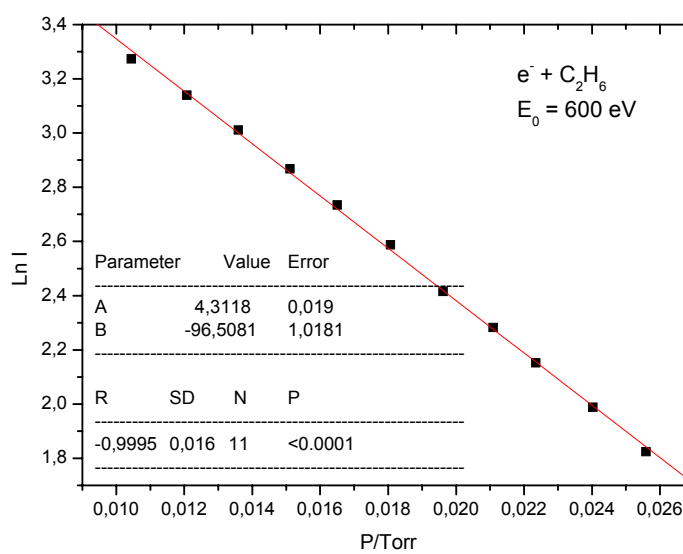
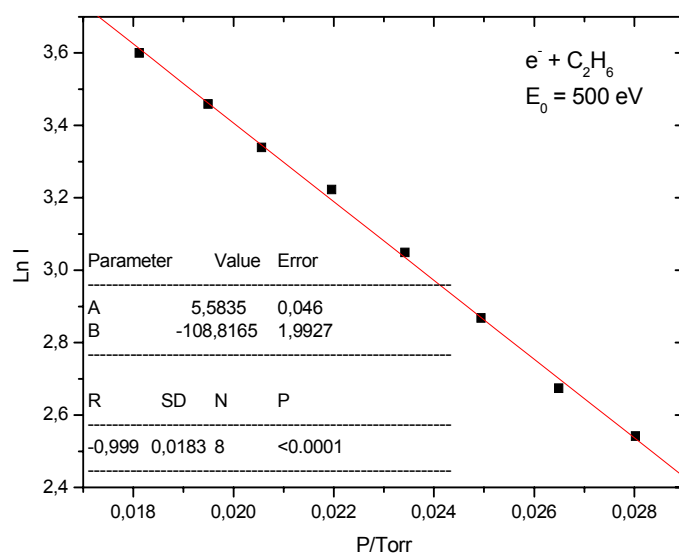


FIGURA 6.16 – Idem figura 6.15 para as energias de 500 e 600 eV

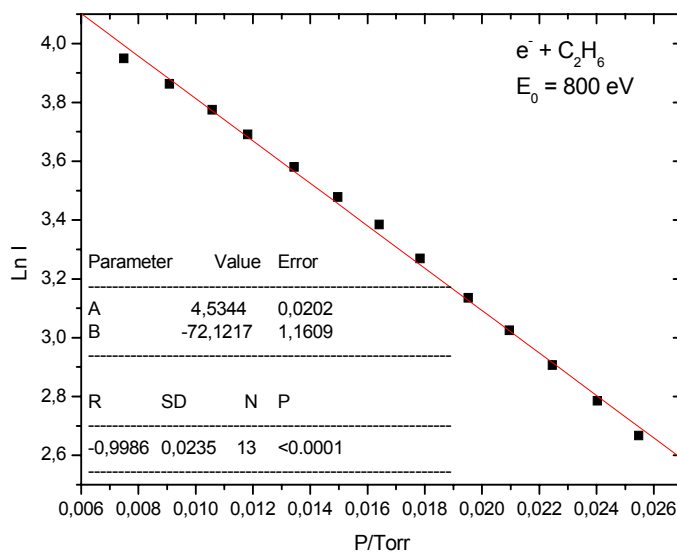
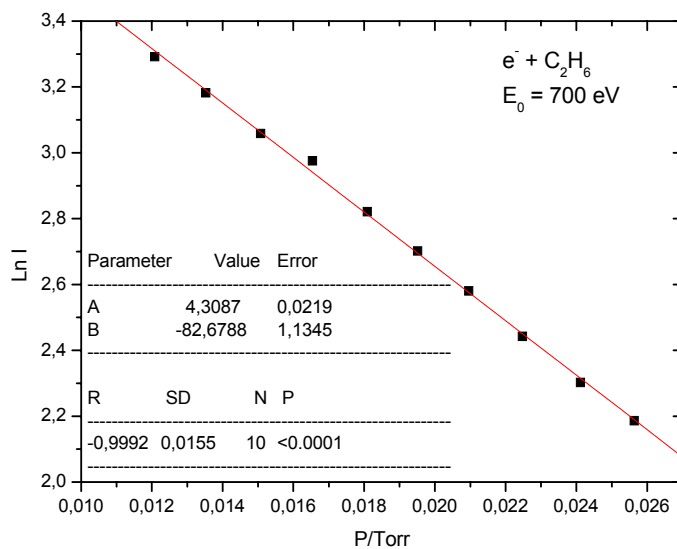


FIGURA 6.17 – Idem figura 6.15 para as energias de 700 e 800 eV

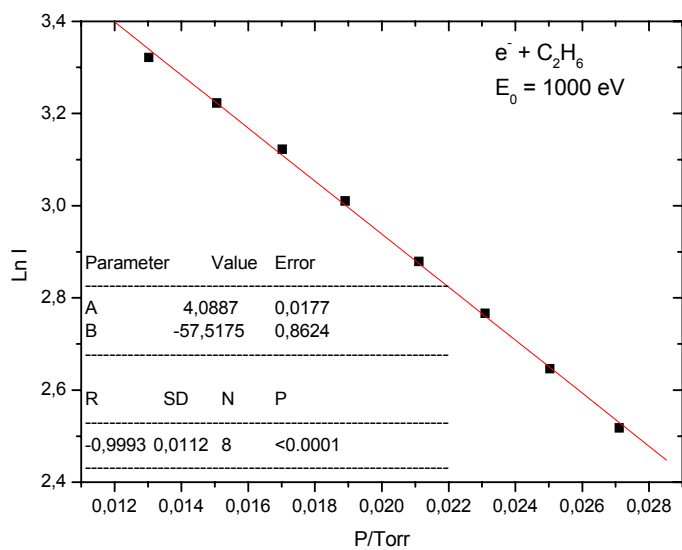
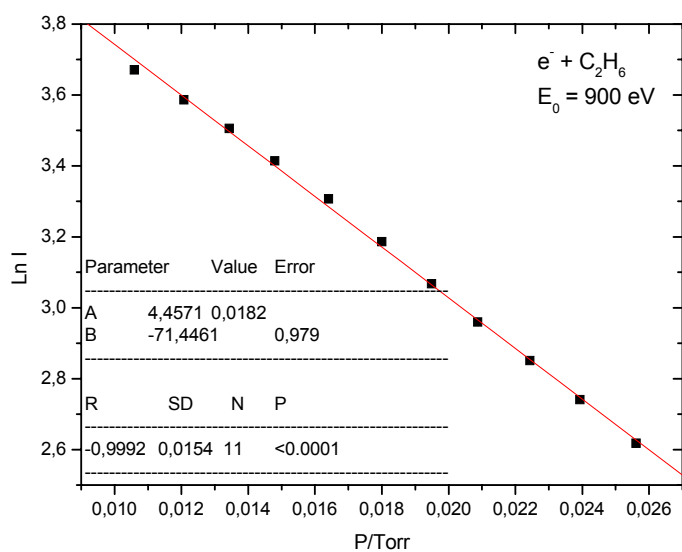


FIGURA 6.18 – Idem figura 6.15 para as energias de 900 e 1000 eV

TABELA 6.3 - SCT em (\AA)² para elétrons transmitidos em gás etano.

ENERGIA (eV)	ATUAL (\AA^2)	POWERS ⁶³ (\AA^2)	TAWARA ³⁰ (\AA^2)	NISHIMURA ⁵ (\AA^2)	FLOEDER ¹³ (\AA^2)	JIANG ⁵² ADITIV. (\AA^2)
200		8,83	11,40	10,9	9,69	12,33
300	8,80	7,51	8,69	8,08	7,46	9,01
400	6,67	6,42	7,30	6,31	6,17	7,11
500	5,58	5,31	-	5,44		5,82
600	4,55	4,60	-			4,92
700	4,23	4,11	-			4,25
800	3,70	3,63	-			3,72
900	3,66	3,40	-			3,41
1000	2,95	3,06				3,19

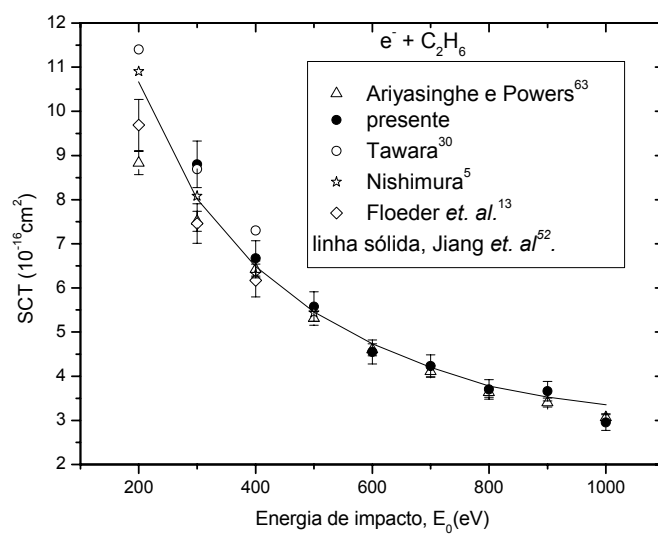


FIGURA 6.19 - Comparação entre os valores teóricos e experimentais de SCT para a molécula de C_2H_6 .

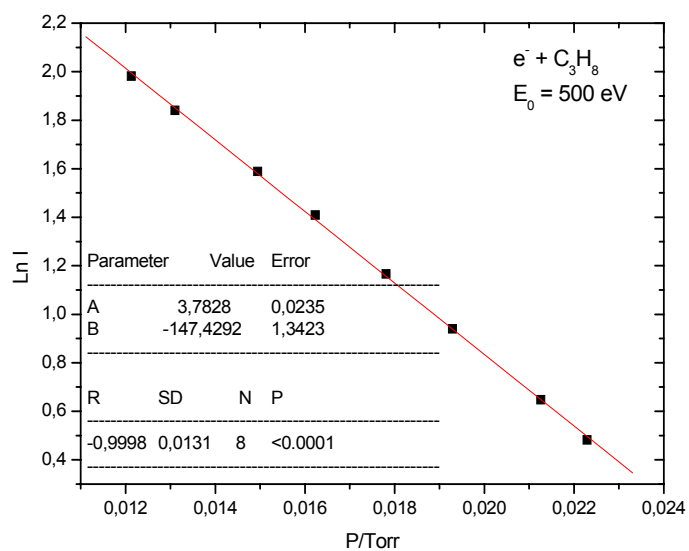
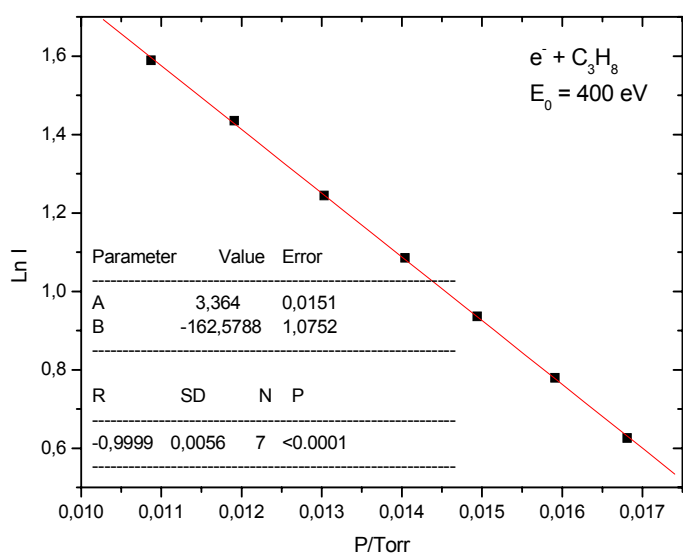


FIGURA 6.20 – Corrente transmitida de elétrons versus pressão na câmara de espalhamento para as energias de impacto de 400 e 500 eV sobre o gás propano.

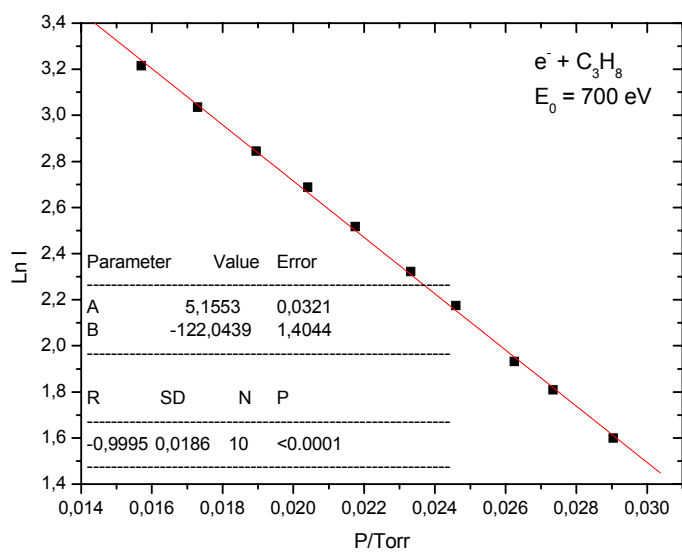
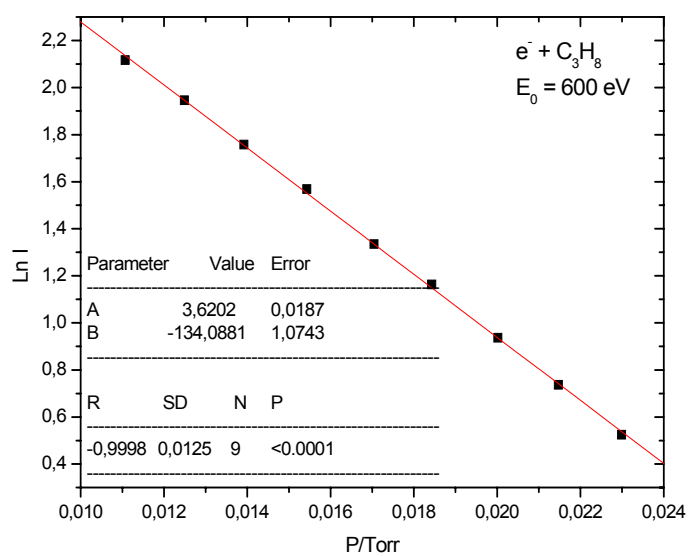


FIGURA 6.21 – Idem figura 6.20 para as energias de 600 e 700 eV

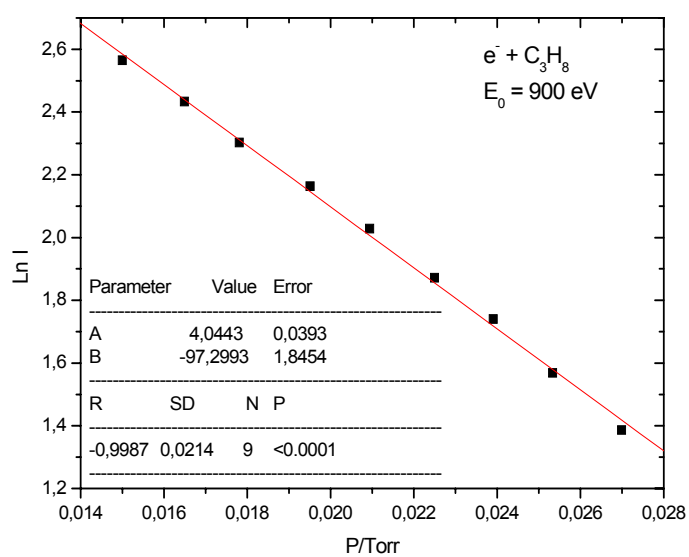
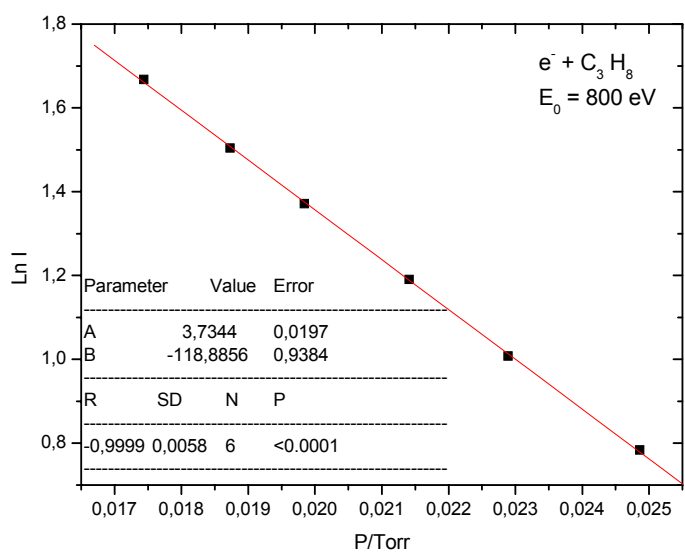


FIGURA 6.22 – Idem figura 6.20 para as energias de 700 e 800 eV

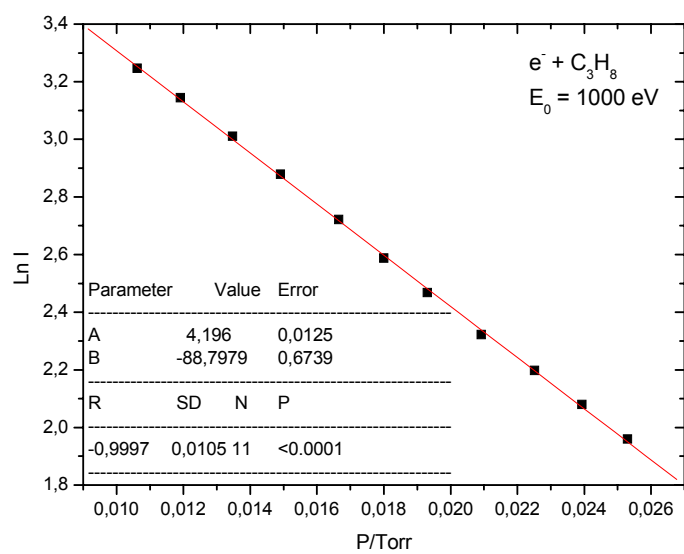


FIGURA 6.23 – Idem figura 6.20 para a energia de 1000 eV

TABELA 6.4 - SCT em (\AA)² para elétrons transmitidos em gás propano.

ENERGIA (eV)	ATUAL (\AA^2)	FLOEDER ¹³ (\AA^2)	SZMYTKOWSKI ⁶⁴ (\AA^2)	TANAKA ⁶⁵ (\AA^2)	NISHIMURA ⁵ (\AA^2)	JIANG ⁵² ADITIV. (\AA^2)
200	-	14,8	16,7	14,8	15,3	17,73
300	-	12,1	12,6	11,9	11,7	12,99
400	8,32	9,78	-	10,1	8,7	10,27
500	7,54	-	-	8,3	7,6	8,42
600	6,85	-	-	6,9		7,13
700	6,28	-	-	-	-	6,16
800	5,85	-	-	-	-	5,39
900	5,09	-	-	-	-	4,94
1000	4,55	-	-	-	-	4,61

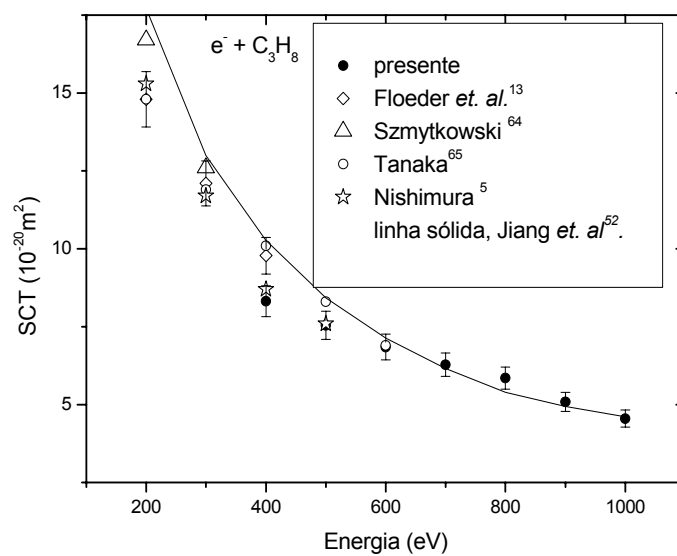


FIGURA 6.24 - Comparação entre os valores teóricos e experimentais de SCT para a molécula de C_3H_8 .

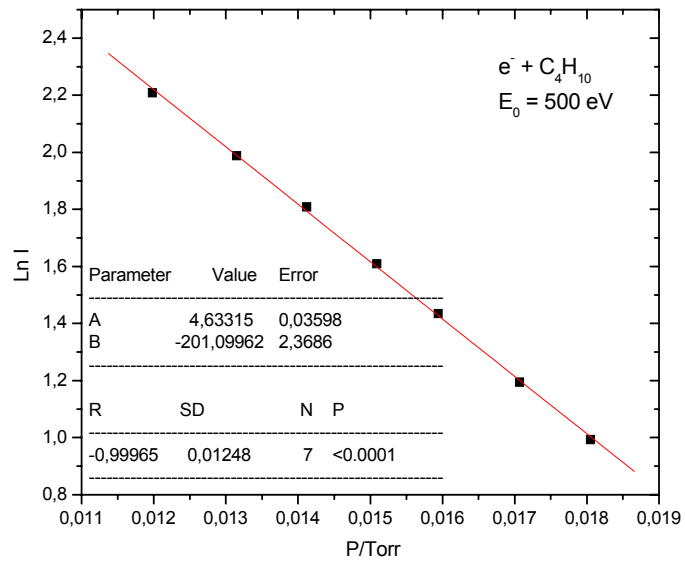
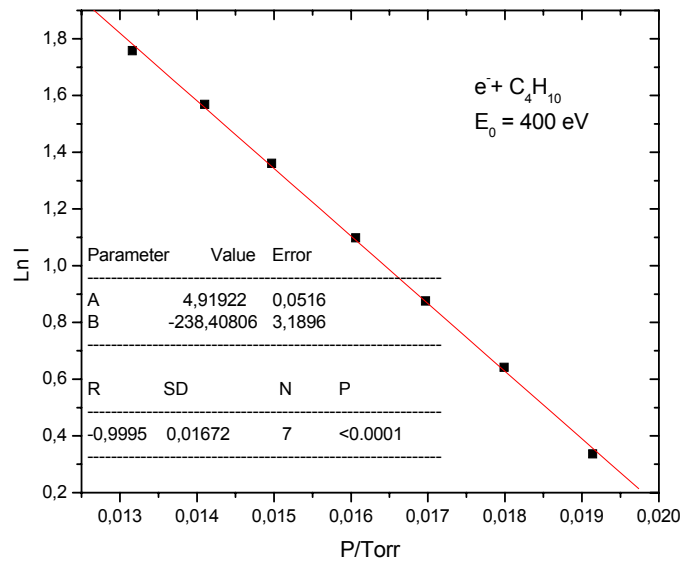


FIGURA 6.25 – Corrente transmitida de elétrons versus pressão na câmara de espalhamento para as energias de impacto de 400 e 500 eV sobre o gás butano.

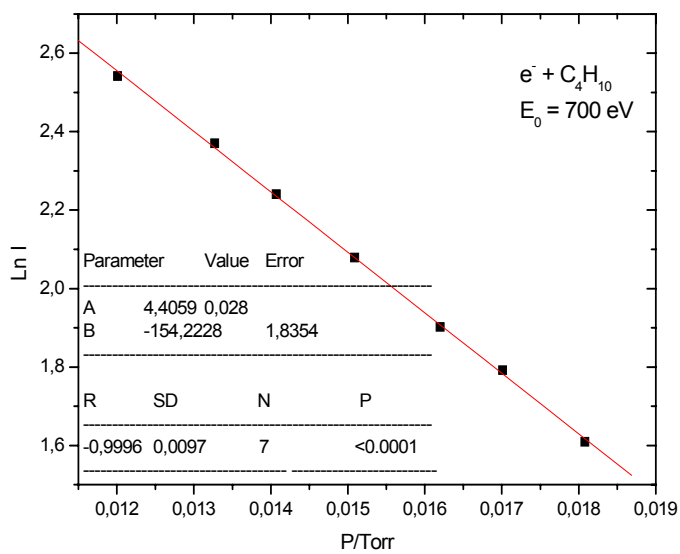
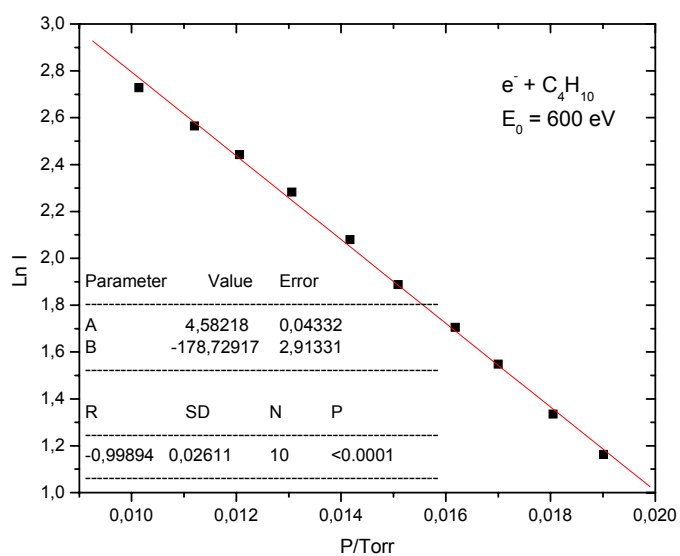


FIGURA 6.26 – Idem figura 6.20 para as energias de 600 e 700 eV

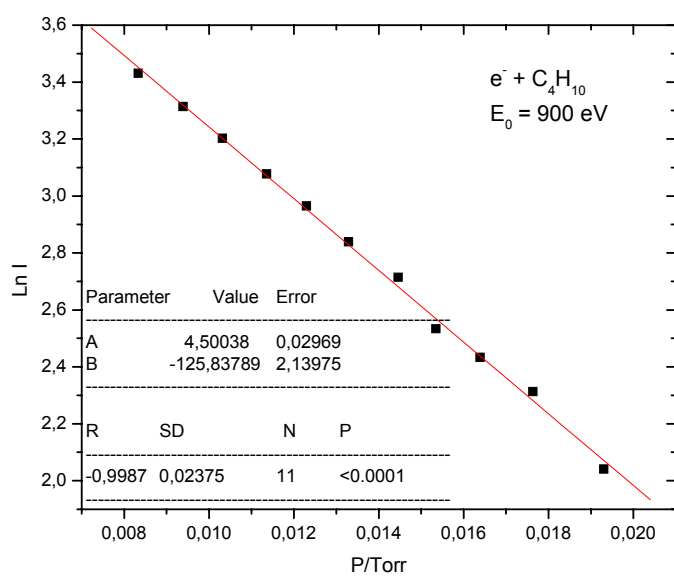
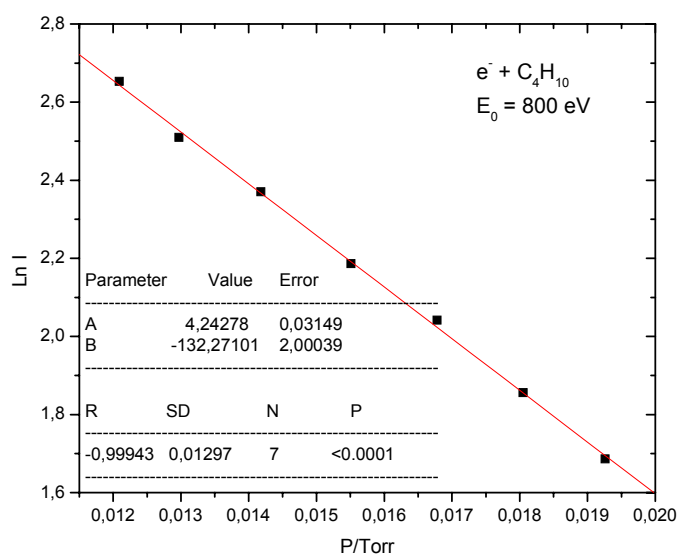


FIGURA 6.27 – Idem figura 6.20 para as energias de 800 e 900 eV

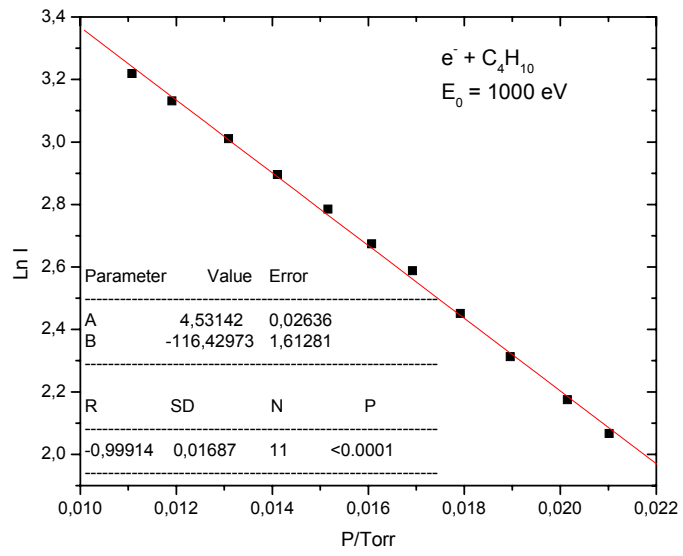


FIGURA 6.28 – Idem figura 6.20 para a energia de 1000 eV

TABELA 6.5 - SCT em (\AA)² para elétrons transmitidos em gás butano.

ENERGIA (eV)	ATUAL (\AA^2)	FLOEDER ¹³ (\AA^2)	JIANG ³² ADITIV. (\AA^2)
200	-	20,13	23,13
300	-	15,42	16,98
400	12,22	12,62	13,44
500	10,45	-	11,03
600	9,34	-	9,34
700	7,94	-	8,07
800	6,89	-	7,06
900	6,37	-	6,46
1000	5,78	-	6,03

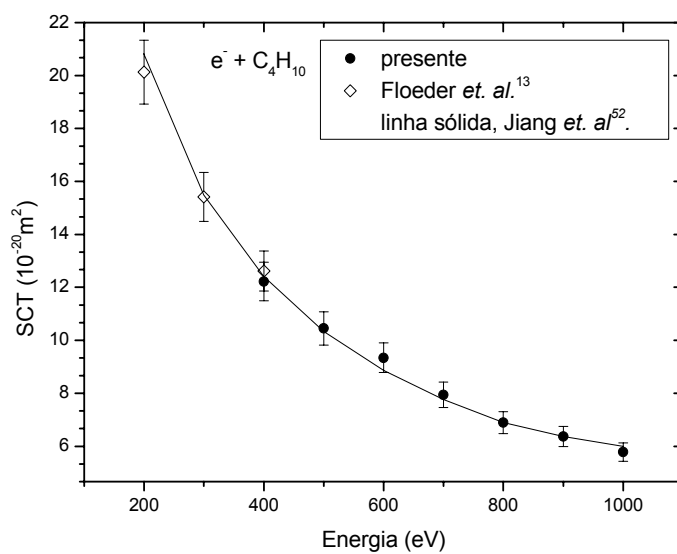


FIGURA 6.29 - Comparação entre os valores teóricos e experimentais de SCT para a molécula de C_4H_{10} .

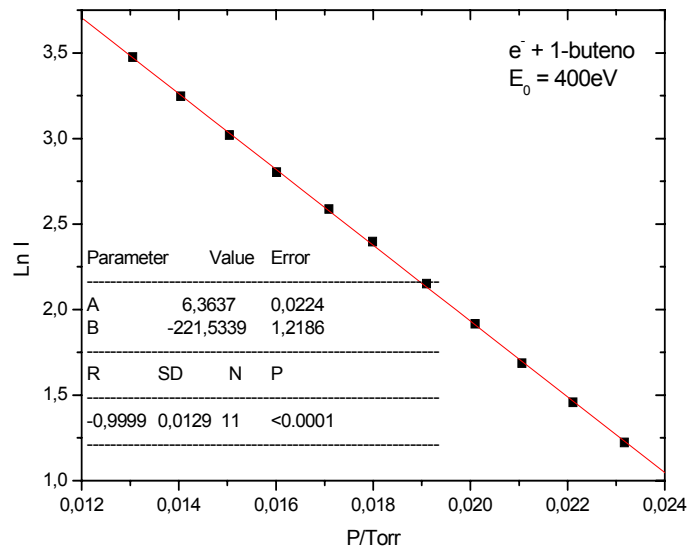
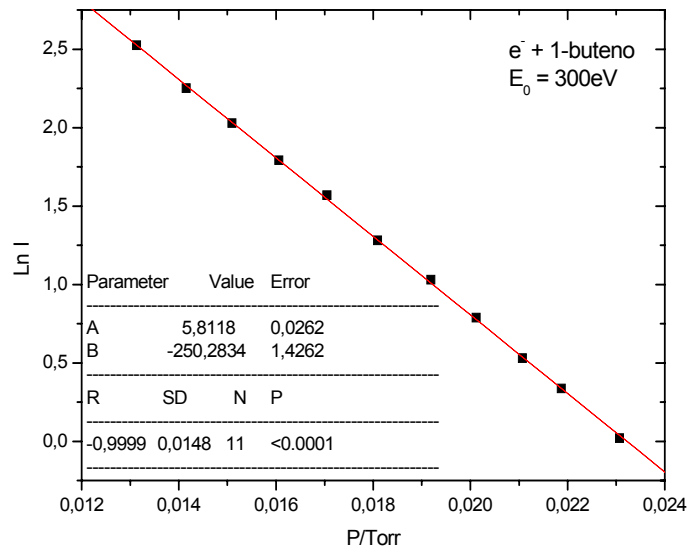


FIGURA 6.30 – Corrente transmitida de elétrons versus pressão na câmara de espalhamento para as energias de impacto de 300 e 400 eV sobre o gás 1-buteno.

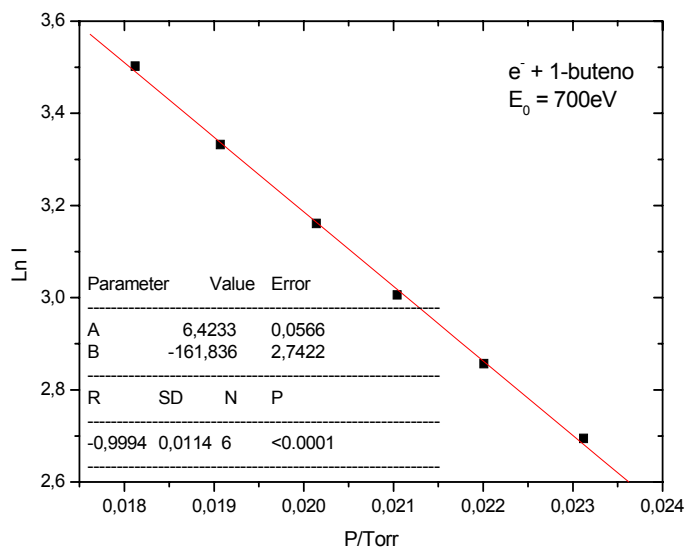
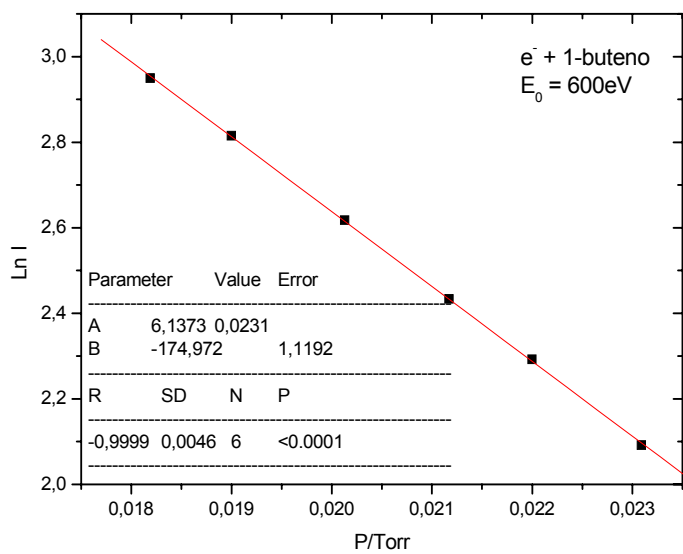


FIGURA 6.31 – Idem figura 6.20 para as energias de 600 e 700 eV

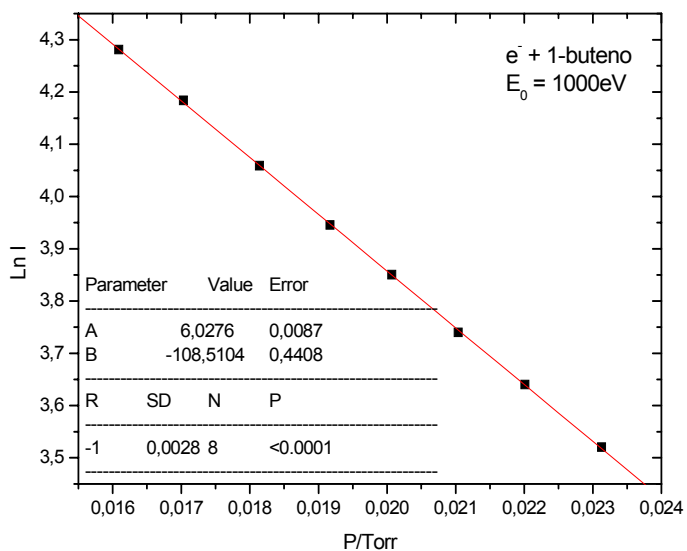
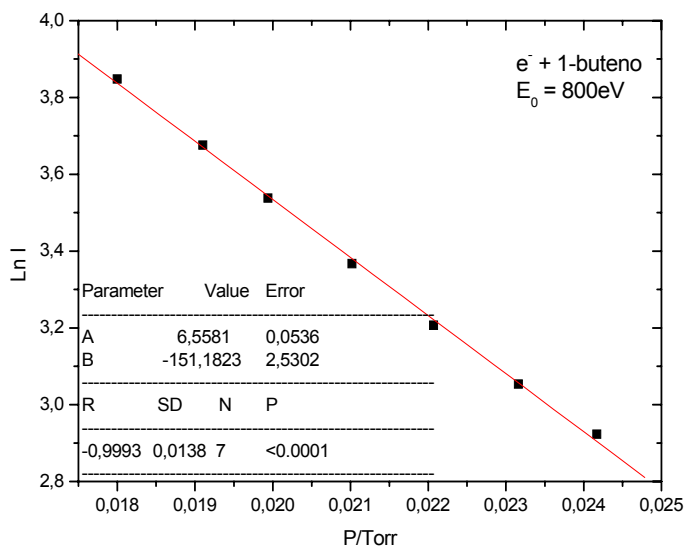


FIGURA 6.32 – Idem figura 6.20 para as energias de 800 e 1000 eV

TABELA 6.6 - SCT em (\AA)² para elétrons transmitidos em gás 1-buteno

ENERGIA (eV)	ATUAL (\AA^2)	FLOEDER ¹³ (\AA^2)	JIANG ⁵² ADITIV. (\AA^2)
200	-	19,9	21,59
300	13,8	16,1	15,93
400	11,8	12,0	12,66
500	-		10,41
600	9,19		8,84
700	8,23		7,65
800	6,99		6,70
900	-		6,11
1000	5,31		5,69

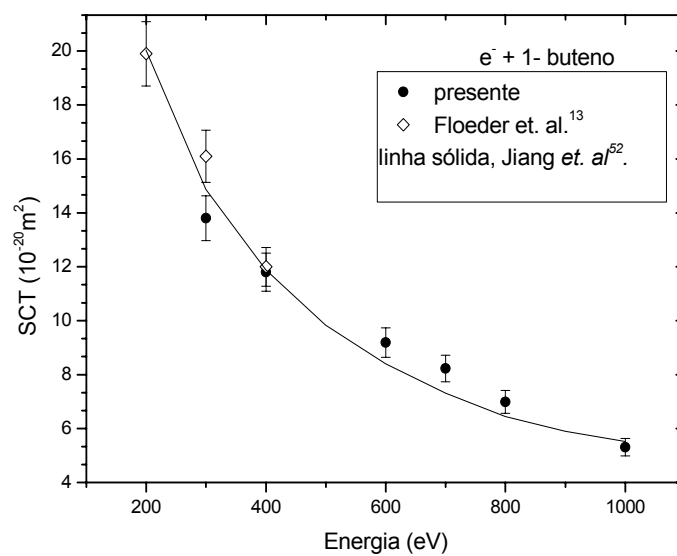


FIGURA 6.33 - Comparação entre os valores teóricos e experimentais de SCT para a molécula de 1- buteno.

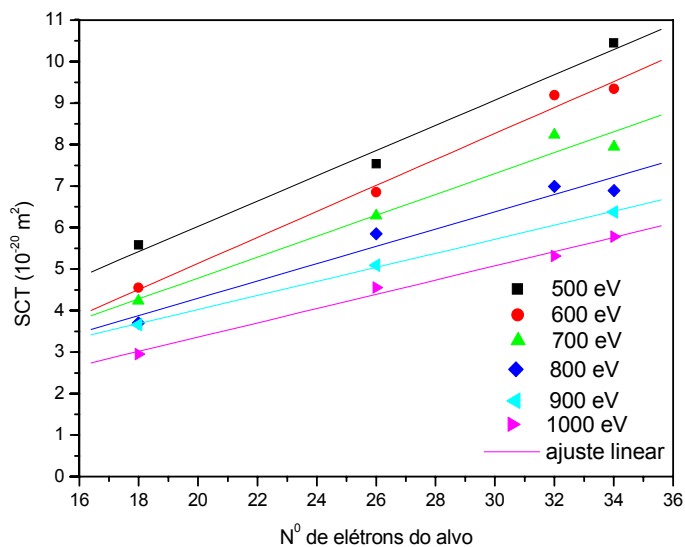


FIGURA 6.34 – SCT em função do número de elétrons.

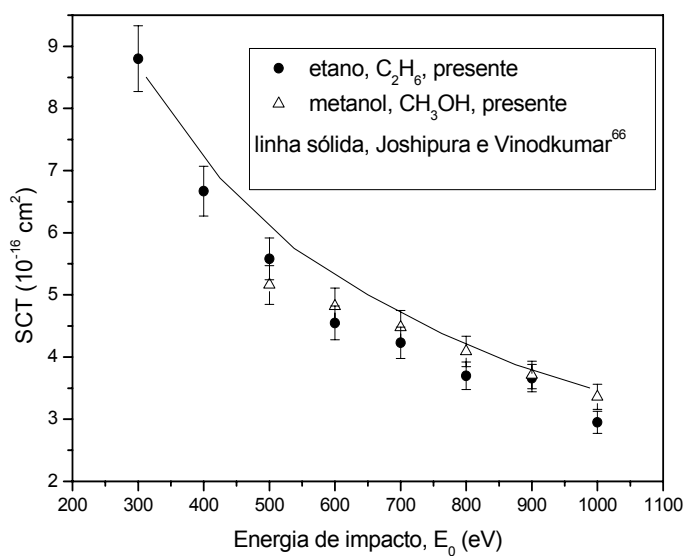


FIGURA 6.35 – Comparação entre os valores experimentais de SCT do CH_3OH em comparação com a SCT do C_2H_6 .

Nas figuras 6.19, 6.24, 6.29, 6.33 foram mostradas as SCT obtidas por vias experimentais e cálculos teóricos obtidos pela regra da aditividade. De modo geral é possível notar que o cálculo teórico fornece concordância com os dados experimentais, ao nível quantitativo na faixa de energia abordada. Para as moléculas de etano e propano que, apresentam o maior número de medidas experimentais apesar de que de modo geral, elas são bastante concordantes entre si, há casos em que elas ficam ligeiramente fora, mesmo considerando-se as barras de erro.

Na figura 6.34 essas SCT medidas para os hidrocarbonetos são apresentadas de uma outra perspectiva, ou seja, mantendo-se a energia investigada fixa fez-se o gráfico da SCT em função do número de elétrons na molécula. É interessante observar que para todas as energias investigadas as SCT mostraram uma relação linear com o número de elétrons. Esse comportamento indica que todos os elétrons contribuem para o espalhamento elétrons-molécula na faixa de energia investigada.

Finalmente, na figura 6.35 é mostrado a SCT que medimos para o metanol em comparação com a SCT do etano e um cálculo teórico que usa a regra da aditividade⁶³.

Nota-se que o CH_3OH é isoeletrônico ao C_2H_6 , pois ambos apresentam 18 elétrons. É interessante notar que as SCT de ambas as moléculas são iguais dentro das incertezas experimentais em toda faixa de energias de elétrons investigadas. Este comportamento comprova a tendência verificada na figura 6.34.

Para a substância de metanol não há ao nosso conhecimento nenhuma outra medida experimental. Por outro lado, nota-se que o cálculo teórico pela regra da aditividade também apresenta boa concordância com os dados experimentais.

6.3 - Erros

Para cada energia calculou-se o valor médio de coeficientes angulares da reta $\ln I$ versus P obtidos nos vários conjuntos de medidas. Determinou-se também o desvio padrão da medida respectiva usando-se a seguinte expressão:

$$\% \text{erro} = \frac{100}{\langle \sigma \rangle} \left(\frac{\sum_{i=1}^N (B_i - \langle B \rangle)^2}{N-1} \right)^{1/2} \quad (7.1)$$

onde B é o valor do coeficiente angular, B_i é a média dos valores dentro de um mesmo conjunto de medidas para uma dada energia e N é o número de medidas feitas para a tal energia. O desvio é de cerca de 2%.

Uma fonte de erro é a incerteza no comprimento da região de interação. Considerando que o comprimento da câmara é de 60 mm e que as fendas de entrada e saída (1 mm) são finitas, o gás forma uma região de pressão fora da câmara de colisão. Assim sendo, a dimensão da câmara passa a ser maior que 60 mm. Estima-se uma incerteza de 3% para esse fator.

A pressão na câmara de espalhamento foi lida ligando-se a saída do medidor BARATRON a um multímetro digital e o erro estimado é de 3%

A incerteza na medida da corrente, incluindo as instabilidades durante a medida é estimada também em 3%. Essas incertezas são somadas para se obter um desvio médio quadrático total de aproximadamente 6%.

Capítulo 7

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Um aparelho foi desenvolvido para medidas de SCT de interação elétrons-alvos gasosos na faixa de energias intermediárias. Também, foi projetado e construído um analisador de energia do tipo campo retardador. O uso de ambos foi testado com sucesso para moléculas de N_2 .

O aparelho utiliza o método linearizado de transmissão de feixe e foi aplicado para determinações de SCT de molécula de hidrocarbonetos na faixa de energias intermediárias (300 - 1000eV). Os valores da SCT foram medidos pela primeira vez na faixa de 700 a 1000eV para o propano, 500 a 800 eV para o butano e 600 a 1000 eV para o etano.

As medidas de seção de choque total, tanto para a molécula de N_2 quanto para os hidrocarbonetos, serviram como teste da validade da regra de aditividade para cálculos de SCT. Essa aproximação ignora a anisotropia do potencial de interação elétron-molécula. A SCT é calculada para cada átomo separadamente e a soma das contribuições de cada centro atômico fornece a SCT molecular. A excelente concordância com as determinações experimentais tanto para N_2 quanto para hidrocarboneto mostra que a regra de aditividade fornece bons valores de SCT na faixa de energias intermediárias.

O comportamento da aproximação teórica mencionada será objeto de estudos futuros.

Em estudos futuros planeja-se também ampliar a faixa de energias incidentes trabalhando com menores energias, em torno de 100eV. A faixa de menores energias, sem dúvida, é mais difícil de ser abordada teoricamente, visto que as aproximações simples, como a regra de aditividade, não devem ser adequadas.

A região de energias muito baixas (0 - 10eV) é também muito interessante porque as medidas de SCT são gradualmente afetadas por ressonâncias advindas de processos de capturas eletrônicas. Esses estudos estão planejados para desenvolvimentos nos próximos meses. Nestes casos, será indispensável o uso de um canhão que já está em fase terminal de testes.

Capítulo 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- JOACHAIN, C.J. *Quantum Collision Theory*. 3^a ed. Amsterdam, North-Holland Physics Publishing, 1983.
- 2- CSANAK, G.; CARTWRIGHT, D.C.; SRIVASTAVA, S.K. & TRAJMAR, S. "Elastic Scattering of Electrons by Molecules". *Electron-Molecule Interactions and Their Applications*, **1**(1):2-142, 1984.
- 3- CHRISTOPHOROU, L.G.; OLTHOFF, J.K. & RAO, M.V.V.S. "Electron interactions with CHF₃". *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**(1): 1-15, 1996.
- 4- MERZ, R. & LINDER, F. "Low-energy electron scattering from hydrocarbons and their perfluorinated derivatives: Elastic differential cross section for e-C₂H₆ scattering". *J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **31**: 4663-4678, 1998.
- 5- NISHIMURA, H. & TAWARA, H. "Total electron-sections for simple hydrocarbon molecules". *J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **27**: 2063-2074, 1994.
- 6- MOTT, N.F. & MASSEY, H.S.M. *The Theory of Atomic Collisions*. 3^a ed. Oxford, Oxford University Press, 1971.
- 7- BEDERSON, B. & KIEFFER, L.J. "Total electron - atom collision cross sections at low energies - a critical review". *Reviews of Modern Physics*, **43**(4): 601-640, 1971.
- 8- HAYASHI, M. "Swarm Studies and Inelastic Electron-molecule Collisions", Editores: L.C.Pitchford, B.V.McKoy, A.Chutjian and S.Trajmar, New York, Springer, 1997.
- 9- KARWASZ, G.P; BRUSA, R.S. & ZECCA, A. "One century of experiments on electron-atom and molecule scattering: A critical review of integral cross-sections – Hydrocarbons and halides". *La Rivista del Nuovo Cimento*, **24**(4): 1-101, 2001.

- 10-CHRISTOPHOROU, L.G. & OLTHOFF, J.K. "Electron interactions with plasma processing gases: present status and future needs". *Applied Surface Science*, **192**: 309-326, 2002.
- 11-SZMYTKOWSKI, C.; KARWASZ, G. & MACIAG, K. "Absolute total electron-scattering cross sections of N₂O and OCS in the low-energy region". *Chem. Phys. Lett.*, **107**(4,5): 481-484, 1984.
- 12- SZMYTKOWSKI, C.; MACIAG, K.; KARWASZ, G. & FILIPOVIĆ, D. "Total absolute cross section measurements for electron scattering on NH₃, OCS and N₂O". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**: 525-530, 1989.
- 13- FLOEDET, K.; FROMME, D.; RAITH, W.; SCHWAB, A. & SINAPIUS, G. "Total cross section measurements for positron and electron scattering on hydrocarbons between 5 and 400 eV". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **18**: 3347-3359, 1985.
- 14- SZMYTKOWSKI, C. & MACIAG, K. "Absolute total electron-scattering cross section of SO₂". *Chem. Phys. Lett.*, **124**(5): 463-466, 1986.
- 15- SUEOKA, O.; MORI, S. & KATAYAMA, Y. "Total cross sections for positron and collisions with NH₃ and H₂O molecules". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **20**: 3237-3246, 1987.
- 16- SZMYTKOWSKI, C. "Absolute total cross section for electron-water vapour scattering". *Chem. Phys. Lett.*, **136**(3,4): 363-367, 1987.
- 17- SZMYTKOWSKI, C. "Total absolute cross section measurements for electron scattering on CS₂ molecules". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **20**: 6613-6616, 1987.
- 18- SUEOKA, O. "Total cross section measurements for positron and electron scattering on benzene molecules". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21**: L631-L635, 1988.
- 19- SUBRAMANIAN, K.P. & KUMAR, V. "Total electron scattering cross sections for molecular hydrogen at low electron energies". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**: 2387-2392, 1989.
- 20- GARCIA, G. & MANERO, F. "Total cross sections for electron scattering by CO₂ molecules in the energy range 400-5000 eV". *Phys. Rev. A*, **53**(1): 250-254, 1996.

- 21- ZECCA, A.; KARWASZ, G.; OSS, S.; GRISENTI, R. & BRUSA, R.S. "Total absolute cross sections for scattering on H₂O at intermediate energies". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **20**: L133-136, 1987.
- 22- GARCIA, G.; ARQUEROS, F. & CAMPOS, J. "Total cross sections for electron scattering Ne, Ar and Kr in the energy range 700-6000 eV". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **19**: 3777-3785, 1986.
- 23- SUBRAMANIAN, K. P. & KUMAR, V. "Total electron scattering cross sections for molecular oxygen at low electron energies". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23**: 745-750, 1990.
- 24- NICKEL, J.C.; KANIK, I.; TRAJMAR, S. & IMRE, K. "Total cross section measurements for Kr, O₂ and CO". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**: 2189-2196, 1992.
- 25- AKTEKIN, N. & SAGLAM, Z. "Absolute total cross section for electron scattering on water in the energy range 25-300 eV". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **23**: 1529-1536, 1990.
- 26- BRUNGER, M.J.; BUCKMAN, S.J. & NEWMAN, D.S. "Low energy electron scattering from H₂". *Aust.J.Phys.* **43**: 665-682, 1990.
- 27- NICKEL, J.C.; KANIK, I.; TRAJMAR, S. & IMRE, K. "Total cross section measurements on H₂ and N₂ from 4 to 300 eV". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**: 2427-2431, 1992.
- 28- ALLE, D.T.; BRENNANT, M.J. & BUCKMAN, S.J. "Low-energy total electron scattering section and electron affinity for NO". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**: L277-L282, 1996.
- 29- SZMYTKOWSKI, C. & MACIAG, K. "Total cross section for electron impact on nitrogen monoxide". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**: 4273-4279, 1991.
- 30- TAWARA, H. & NISHIMURA, H. "Some aspects of total scattering cross sections of electrons for simple hydrocarbon molecules". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**: L363-L366, 1991.
- 31- KWAN, C.K.; KAUPPILA, W.E.; LUKASZEW, R.A.; PARIKH, S.P.; STEIN, T.S.; WAN, Y.J. & DABABNEH, M.S. "Total cross-section measurements for positrons and electrons scattering by sodium and potassium atoms". *Phys. Rev. A.* **44**(3): 1620-1634, 1991.

- 32- KANIK, I. & NICKEL, J.C. "Total cross section measurements for electron scattering on CH₄ from 4 to 300 eV". *Chem. Phys. Lett.* **193**(4): 281-286, 1992.
- 33- SZMYTKOWSKI, C.; MACIAG, K. & KRZYSZTOFOWICZ, A.M. "NO₂ total absolute electron-scattering cross sections". *Chem. Phys. Lett.* **190**(1,2): 141-144, 1992.
- 34- SZMYTKOWSKI, C.; KRZYSZTOFOWICZ, A. M.; JANICKI, P. & ROSENTHAL, L. "Electron scattering from CF₄ and CCl₄. Total cross section measurements". *Chem. Phys. Lett.* **199**(1,2): 191-197, 1992.
- 35- PARIKH, S.P.; KAUPPILA, W.E.; KWAN, C.K.; LUKASZEW, R.A.; PRZYBYLA, D.; STEIN, T.S. & ZHOU, S. "Toward measurements of total cross sections for positrons and electrons by potassium and rubidium atoms". *Phys. Rev. A.* **47**(2): 1535-1538, 1993.
- 36- KRZYSZTOFOWICZ, A.M. & SZMYTKOWSKI, C. "Electron scattering from methyl bromide. Absolute total cross section measurements". *Chem. Phys. Lett.*, **219**: 86-90, 1994.
- 37- GARCIA, G.; ARAGÓN, C. & CAMPOS, J. "Total cross section for electron scattering from CO in the energy range 380-5200 eV". *Phys. Rev. A.* **42**(7): 4400-4406, 1990.
- 38- SZMYTKOWSKI, C.; MACIAG, K. & KOENIG, P. "D₂O absolute total electron-scattering cross sections". *Chem. Phys. Lett.*, **179**(1,2): 114-118, 1991.
- 39- ZECCA, A.; KARWASZ, G.P. & BRUSA, R. S. "Total-cross-section measurements for electron scattering by NH₃, SiH₄ and H₂S in the intermediate-energy range". *Phys. Rev. A*, **45**(5): 2777-2782, 1992.
- 40- ZECCA, A.; KARWASZ, G. & BRUSA, R.S. "SF₆ absolute total electron scattering cross section in the 75-4000 eV energy range". *Chem. Phys. Lett.* **199**(5): 423-425, 1992.
- 41- XING, S.L.; SHI, Q.C.; CHEN, X.J.; XU, K.Z.; YANG, B.X.; WU, S.L. & FENG, R.F. "Absolute total-cross-section measurements for intermediate-energy electron scattering on C₂H₂ and CO". *Phys. Rev. A.* **51**(1): 414-417, 1995.

- 42- KARWASZ, G.P. "Intermediate-energy total cross section for electron scattering on GeH₄". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*, **28**: 1301-1309, 1995.
- 43- GARCIA, G. & MANERO, F. "Total cross sections for electron scattering by NH₃ molecules in the energy range 300-5000 eV". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*, **29**: 4017-4026, 1996.
- 44- NISHIMURA, H. & SAKAE, T. "A useful method for the determination of total electron scattering cross section". *J. J. App. Phys.*, **29**(7): 1372-1376, 1990.
- 45- MARCH, N.H. & MUCCI, J.F. *Chemical Physics of Free Molecules*. Oxford, Plenum Press, 1993.
- 46- IGA, I.; RAWAT, P.; SANCHES, I.P.; LEE, M-T. & HOMEM, M.G.P. "An experimental study on elastic electron-trifluoromethane (CHF₃) scattering in the low and intermediate energy ranges". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **38**: 2319-2326, 2005.
- 47- IGA, I.; SANCHES, I.P.; SRIVASTAVA, S. K. & MANGAN, M. "Electron impact ionization of CHF₃". *International Journal of Mass Spectrometry*, **208**: 159-167, 2001.
- 48- IGA, I.; SANCHES, I.P.; RAWAT, P.; HOMEM, M.G.P. & LEE, M-T. "Experimental study on electron-hexafluoroethane (C₂F₆) collisions in the low and intermediate-energy ranges". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 2005.
- 49- TRAJMAR, S.; REGISTER, D.F. & CHUTJIAN, A. "Electron scattering by molecules II. Experimental methods and data". *Phys. Rep.* **97**(5): 221-263, 1983.
- 50- SHIMAMURA, I. & TAKAYANAGI, K. *Electron – Molecule Collisions*. New York, Plenum Press, 1984.
- 51- SANABIA, J.E.; COOPER, G.D.; TOSSELL, J.A. & MOORE, J.H. "Total electron-scattering cross sections for CHF₃, C₂F₆, C₃F₈ and c-C₄F₈". *J. Chem. Phys.*, **108**(2): 389-391, 1997.
- 52- JIANG, Y.; SUN, J. & WAN, L. "Total cross section for electron scattering by polyatomic molecules at 10 - 1000 eV: H₂S, SiH₄, CH₄, CF₄, CCl₄, SF₆, C₂H₄, CCl₃F₃ and CCl₂F₂". *Phys. Rev. A*. **52**(1): 398-403, 1995.

- 53-LINDAU, I.; HELMER, J.C.; & UEBBING, J. "A new retarding field electron spectrometer with differential output". *The Review of Scientific Instruments* **44**(3): 265-274, 1973
- 54-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.* **13**: 1011-1016, 1980.
- 55-ENLOE, C.L.; & SHELL, J.R. "Optimizing the energy resolution of planar retarding potential analyzers". *Rev. Sci. Instrum.* **63**(2): 1788-1791, 1992.
- 56-GRANNEMAN, E.H.A.; & VAN DER WIEL, M.J. "Transport, dispersion and detection of electrons, ions and neutrals". *Handbook on Synchrotron*, Vol1, North-Holland Publishing Company, p.367-463, 1983.
- 57-MOORE, J.H., DAVIS, C.C. & COPLAN, M.A. *Building Scientific Apparatus - A Practical Guide to Design and Construction*. 2^a ed. Nova Torque, Addison-Wesley, 1989.
- 58- SIMPSON, J.A.; "Design of retarding field energy analyzers". *The Review of Scientific Instruments* **32**(12): 1283-1293, 1961.
- 59-ENLOE, C.L.; "High-resolution retarding potential analyzer". *Rev. Sci. Instrum.* **65**(2): 507-508, 1994.
- 60-DONOSO, G.; MARTIN, P. & PUERTA, J.; "Experimental verification of the grid effects in a velocity analyzer with variable geometry". *Rev. Sci. Instrum.* **57**(8): 1507-1511, 1986.
- 61-DONOSO, G.; MARTIN, P. & PUERTA, J.; "Grid effects on velocity analyzers of variable geometry". *Rev. Sci. Instrum.* **57**(8): 1501-1505, 1986.
- 62-TAYLOR, N.J. "Resolution and sensitivity considerations of an auger electron spectrometer based on display LEED optics". *The Review of Scientific Instruments* **40**(6): 792-804, 1969.
- 63- ARIYASINGHE, W.M. & POWERS, D. "Total electron scattering cross sections of CH₄, C₂H₂, C₂H₄, and C₂H₆ in the energy range 200 – 1400eV". *Physical Review A* **66**(5): 52716-1 - 52716-6, 2002.

- 64-SZMYTKOWSKI, C. & KWITNEWSKI, S. “Total cross sections for electron scattering with some C₃ hydrocarbons”. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35**: 3781 – 3790, 2002.
- 65-TANAKA, H.; TACHIBANA, Y.; KITAJIMA, M.; SUEOKA, O.; TAKAKI, H.; HAMADA, A. & KIMURA, M.; “Total cross sections of electron and positron collisions with C₃F₈ and C₃H₈ molecules and differential elastic and vibrational excitation cross sections by electron impact on these molecules”. *Physical Review A*. **59**(3):2006 – 2015, 1999.
- 66- JOSHIPURA, K.N. & VINODKUMAR, M. “Various total cross-sections for electron impact on C₂H₂, C₂H₄ and CH₃X (X = CH₃, OH, F, NH₂)”. *Eur. Phys. J. D.* **5**: 229-235, 1999.