

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

**Seções de Choque da Interação de Elétrons de Energias Intermediárias com
Moléculas Poliatômicas e Constituintes do DNA.**

Renato Takeshi Sugohara

SÃO CARLOS

2012

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

**Seções de Choque da Interação de Elétrons de Energias Intermediárias com
Moléculas Poliatômicas e Constituintes do DNA.**

Renato Takeshi Sugohara

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ione Iga

SÃO CARLOS

2012

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

S947sc

Sugohara, Renato Takeshi.

Seções de choque da interação de elétrons de energias intermediárias com moléculas poliatômicas e constituintes do DNA / Renato Takeshi Sugohara. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

135 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Espalhamento (Física). 2. Alcool. 3. Tetrahydrofurano. I. Título.

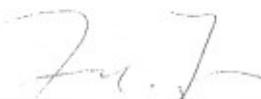
CDD: 539.758 (20^a)

RENATO TAKESHI SUGOHARA

Tese de doutorado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em ciências.

Aprovado em: 14 DE SETEMBRO DE 2012

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Ione Iga
Universidade Federal de São Carlos - DQ



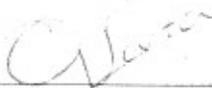
Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem
Universidade Federal de Santa Catarina - DF



Prof. Dr. Alejandro Lopez Castillo
Universidade Federal de São Carlos - DQ



Prof. Dr. Sylvio Dionysio de Souza
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Gabriel Luiz Cruz de Souza
Universidade Federal do Amazonas - ICET

Dedico este trabalho a todos que já se foram e que fizeram parte de minha vida

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, porque sem ele nada seria possível.

À Prof^a. Dr^a. Ione Iga pela compreensão, confiança e excelente orientação.

Ao meu pai e minha mãe por TUDO!

Ao meu irmão e família: Elizinha, Natan e Kauan.

Ao meu amigo Antônio Carlos Gatto pela importante e indispensável companhia durante todo esse tempo.

À minha amada Camila e família: Valtércio, Viviane, Jéssica e Cintia (sempre presente).

Aos Profs. Drs. Lee Mu-Tao, Gabriel L. C. de Souza, Luiz Eugênio Machado e Manoel Gustavo P. Homem pelo suporte teórico e pela amizade.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Itapetininga, especialmente aos Professores: Alberto, Alda, Alexandre, Ayumi, Ariane, Matheus, Jonny, Paulo, Cidinha e Vicente e ao Prof. Ragnar, diretor do instituto, pelo ambiente de trabalho amigável.

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

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

Ao Departamento de Química, ao Edilson da oficina mecânica e ao Aldemir da oficina de vidraria.

E a todos que de alguma forma participaram mesmo que indiretamente na realização deste trabalho.

Índice de Siglas

A

Analizador do tipo Campo Retardador - ACR	44, 45
Agulha Multicapilar - AM	21, 50
Agulha Tubo Simples - ATS	21, 36, 39, 41, 51, 53

B

Binary Encounter Bethe - BEB	18, 121, 122, 125
-------------------------------------	-------------------

E

Eletron Energy Loss Spectroscopy - EELS	44
EGAR	125
Efeito de Espalhamento Múltiplo - EMI	124, 125

G

Gás Liquefeito do Petróleo - GLP	67
---	----

L

Low Energy Electron Diffraction - LEED	43, 133
---	---------

M

Modelo dos Átomos Independentes - MAI	v, vii, 3, 15, 16, 17, 18, 72, 88, 89, 91, 93, 103, 124, 125, 126, 127
Modelo dos Átomos independentes com efeito de absorção - MAIabs	72, 73, 75, 77, 78, 80, 88, 89, 96, 97, 100, 104, 106, 108, 109, 112, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124
Método Variacional Iterativo de Schwinger - MVIS	v

O

Modelo dos Átomos Sobrepostos - OAM	124, 125
--	----------

R

Regra da Aditividade - RA	v, 18, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126
----------------------------------	--

S

Seção de Choque - SC	v, 1, 2, 3, 6, 8, 18, 23, 60, 126, 127
Screening-Corrected Adittivy Rule - SCAR	18, 125
Seção de Choque Diferencial - SCD	vii, 8, 9, 12, 14, 19, 20, 28, 65
Seção de Choque Diferencial Elástica - SCDE	v, vii, viii, 3, 4, 16, 18, 20, 21, 24, 25, 27, 41, 44, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 59, 60, 62, 63, 65, 66, 67, 68, 70, 71, 72, 73, 75, 76, 77, 78, 80, 81, 83, 84, 86, 87, 88, 89, 91, 92, 94, 96, 97, 101, 102, 103, 104, 106, 108, 109, 112, 113, 114, 124, 126, 127
Seção de Choque Integral Elástica - SCIE	v, viii, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126
Seção de choque de Ionização Total - SCIT	18, 121, 122, 123, 125
Seção de Choque Total - SCT	vii, 7, 8, 9, 18, 121, 122, 124, 125
Seção de Choque de Transferência de Momento - SCTM	v, viii, 9, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 125, 126
Método Multicanal de Schwinger - SMC	18, 100

T

Técnica do Fluxo Relativo - TFR	v, 22, 25, 27, 60
Tetrahydrofurano - THF	v, vi, 2, 3, 55, 56, 95, 96, 97, 101, 102, 112, 114, 121, 122, 124, 125, 126
Trimetilfosfato - TMP	v, vi, 2, 3, 103, 104, 126, 127
Tetrametilsilano - TMS	v, vi, 3, 56, 58, 88, 89, 91, 94, 114, 120, 126, 128

U

Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy - UPS	43
---	----

V

Válvula Agulha - VA	41, 49, 50, 51
Válvula B - VB	41
Válvula C - VC	41, 49, 50, 51
Válvula Lateral - VL	41, 49, 50
Válvula de Entrada 1 - VS1	41, 49, 50
Válvula de Entrada 2 - VS2	41, 49

X

X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS	44
---	----

Resumo

Neste trabalho, realizamos os estudos experimentais da interação de elétrons na faixa de energia incidente de 100 a 1000 eV, com moléculas poliatômicas, sendo elas: o etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), metanol (CH_3OH), etanol (C_2H_5OH), dióxido de enxofre (SO_2), tetrametilsilano - TMS ($C_4H_{12}Si$), tetrahidrofurano – THF (C_4H_8O), trimetilfosfato – TMP ($C_3H_9O_4P$) e acetato de etila ($C_4H_8O_2$). Valores de seções de choque diferenciais elásticas foram determinados em arranjo experimental de feixes cruzados. As intensidades de espalhamento elástico foram medidas em função do ângulo de espalhamento após seleção dos elétrons em um analisador do tipo campo retardador. As intensidades relativas foram normalizadas para escala absoluta através da Técnica do Fluxo Relativo (TFR), usando Ar e N_2 como compostos padrões. Apenas para o TMP a normalização foi feita a resultados teóricos calculados com o modelo dos átomos independentes (MAI). Investigou-se também, a metodologia de determinação do fluxo gasoso, essencial na obtenção de valores absolutos das seções de choques (SCs). Desta forma, são apresentados valores experimentais, para a faixa de energia mencionada e intervalo angular de 5° a 130° , de Seções de Choque Diferencial Elástica (SCDE). Também obtivemos valores de Seção de Choque Integral Elástica (SCIE) e Seção de Choque de Transferência de Momento (SCTM) na mesma faixa de energia. Parte dos resultados deste estudo foi divulgada em artigos científicos publicados na literatura especializada, e são inéditos nos casos do TMP e acetato de etila.

Os dados teóricos utilizados para comparação são de estudos de colaboração teórico-experimental que utiliza a teoria baseada nos métodos Variacional Iterativo de Schwinger (MVIS) e Aproximante de Padé com o programa computacional EpolyScatD. Além disso, utilizou-se também, o MAI e a Regra da Aditividade (RA) para geração de dados teóricos de SC. A comparação teórico-experimental apresentou boa concordância e consequentemente confiança nos dados obtidos, além disso, permitiu também, mostrar a importância da inclusão do efeito de absorção nos cálculos teóricos de SCDE para energias intermediárias e ângulos maiores que 20° .

Abstract

Elastic Differential Cross Sections (EDCS) were measured for the interaction of electrons in the incident energy range of 100-1000 eV, with several polyatomic molecules, namely: ethane (C_2H_6), propane (C_3H_8), methanol (CH_3OH), ethanol (C_2H_5OH), sulfur dioxide (SO_2), tetramethylsilane - TMS ($C_4H_{12}Si$), tetrahydrofuran - THF (C_4H_8O), trimethylphosphate - TMP ($C_3H_9O_4P$) and ethyl acetate ($C_4H_8O_2$). Crossed beam geometry is used and the intensities of elastically scattered electrons selected by a retarding field analyzer are measured as function of the scattering angles. The covered angular range is from 5° to 130° and the relative flow technique is used to normalize experimental scattered intensities to absolute scale. The secondary standards are Ar and N_2 . Only for TMP the normalization to absolute scale relied on theoretical values calculated with the Independent Atom Model (IAM). The EDCS curve was manually extrapolated to generate data in the forward and backward directions that were not covered experimentally. The full curve of EDCS from 0° to 180° was then integrated to give the Integral Elastic Cross Sections (IECS) and Momentum Transfer Cross Section (MTCS) in the 100 – 1000 eV interval. Part of results of this study has already appeared in scientific articles in the specialized literature. The results are new for TMP and ethyl acetate.

The present experimental values of EDCS, IECS and MTCS are reported in comparison with available data. There was no experimental data in the literature to be compared with our measurements, in the 200 – 1000 eV except for THF. The theoretical data used for comparison are based on the Schwinger Variational Iterative Method (SVIM) and the Padé Approximant with the computer code EpolyscatD. In addition, the IAM and the Additivity Rule (AR) were also used to generate theoretical EDCS values. In general, a good agreement was seen between theoretical and experimental values. This study points out the importance of inclusion of the absorption effects in the optical potential, especially for intermediate energy electrons and scattering angles above 20° .

Sumário

Capítulo 1	1
Introdução.....	1
Capítulo 2	5
Processo de Colisão e a Seção de Choque Diferencial	5
2.1 Tipos de espalhamentos.....	5
2.2 Seções de Choque	6
2.2.1 Seção de Choque Total (SCT).....	7
2.2.2 Seção de Choque Diferencial (SCD).....	8
Capítulo 3	11
Metodologias	11
3.1 Métodos Teóricos.....	11
3.1.1 Espalhamento por campo de potencial central	11
3.1.2 Modelo dos Átomos Independentes (MAI).....	15
3.1.3 Outros métodos disponíveis	18
3.2 Métodos Experimentais	18
3.2.1 Arranjo Gasoso Estático	18
3.2.2 Geometria de Feixes Cruzados.....	20
3.2.3 A Intensidade de Elétrons Detectados e o Volume de Espalhamento.....	22
3.2.4 Normalização da curva relativa através da Técnica do Fluxo Relativo	25
3.2.5 Fluxos Gasosos	28
3.2.6 Processo de Adsorção e Dessorção e o Fluxo Gasoso.....	33
Capítulo 4	36
Aparato Experimental	36
4.1 Espectrômetro e Câmara de Espalhamento	36
4.2 Sistema de Bombas de Vácuo	38
4.3 Canhão de Elétrons	39
4.4 Linha de Gás	41
4.5 Coletor de Faraday	43
4.6 Detetor de Elétrons	43
Capítulo 5	48

Procedimento Experimental	48
5.1 Alinhamento do Canhão, Agulha e Analisador.....	48
5.2 Medida Relativa do Espalhamento de Elétrons	49
5.3 Normalização da Curva Relativa a Partir do Valor Absoluto da SCDE.....	50
5.3.1 Medida do Fluxo Gasoso	50
5.4 Análise e Estimativa dos Erros Experimentais.....	51
Capítulo 6	53
6.1 Dados de fluxos gasosos.....	53
6.2 Dados de SCDE	60
6.2.1 Grupo 1. Hidrocarbonetos e Álcoois	61
6.2.2 Grupo 2. Dióxido de Enxofre e Tetrametilsilano	82
6.2.3 Grupo 3. Biomoléculas	95
6.3 Dados de SCTM e SCIE.....	114
6.3.1 Etano	115
6.3.2 Propano	116
6.3.3 Dióxido de enxofre	117
6.3.4 Metanol	118
6.3.5 Etanol	119
6.3.6 Tetrametilsilano	120
6.3.7 Tetrahidrofurano.....	121
6.3.8 Acetato de Etila	123
Capítulo 7	126
Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	126
Capítulo 8	129
Referências.....	129

Capítulo 1

Introdução

As primeiras medidas de seções de choque (SC) da interação de elétrons com átomos e moléculas datam da década de vinte do século passado^[1]. Entretanto, nos últimos anos nota-se um renascimento na área. Isso se deve a relevância desse tipo de processo para muitas aplicações de alta tecnologia e também para o entendimento da natureza, por exemplo, plasmas frios na indústria microeletrônica^{[2] [3]}, mecanismos envolvidos em reações químicas^{[4] [5]}, astroquímica e astrobiologia^{[6] [7] [8]}, combustão associada a plasmas de baixa temperatura^[9], entre outros.

Particularmente cita-se o estudo da interação de elétrons com biomoléculas que tem recebido uma atenção especial na última década. Esse interesse foi deflagrado no ano 2000 quando foi publicado um artigo^[10] onde se mostrou que elétrons ao serem capturados por DNA podem induzir quebras simples e duplas da hélice. Também, um número crescente de publicações sobre o assunto tem enfatizado o estudo da interação de radiação com tecido biológico^{[11] [12] [13] [14]}. Em geral, os fenômenos correlacionados com a interação de radiação com matéria são absolutamente complexos no que diz respeito aos produtos químicos formados no material irradiado, seja biológico ou não. A partir destas interações surgem efeitos posteriores que são consequências da exposição à radiação. Pesquisas atuais^{[15] [16] [17] [18]} associaram os elétrons secundários, formados a partir da interação da radiação com o material biológico, como sendo um dos principais agentes causadores de danos celulares, promovendo lesões citotóxicas, mutagênicas e cancerígenas, ao transferir energia à matéria através de uma variedade de processos. Na realidade, eles iniciam uma cadeia de eventos em que se formam radicais neutros ou iônicos na escala de femtosegundos. Em seguida, essas espécies, que são bem reativas, atacam as moléculas próximas, formando novas espécies ou induzem quebras duplas da hélice do DNA e conseqüentemente a morte das células.

Além disso, destacamos também, os estudos de combustão associados a plasmas de baixas temperaturas^[9]. As SCs das colisões e^- -molécula podem ser relevantes para a modelagem do mecanismo de ignição em motores de combustão interna movidos a biocombustíveis, visando maior eficiência nestes dispositivos e redução de danos ao meio ambiente. Recentemente foram realizados estudos sobre a interação de elétrons com as moléculas de metanol e etanol^{[19] [20] [21] [22]}. Entretanto,

até o presente momento, não há nenhuma investigação teórica ou experimental sobre a interação de elétrons com moléculas constituintes do biodiesel.

Em suma, quando se busca um balanço quantitativo de mecanismos ativados por elétrons ao nível nanoscópico, torna-se evidente a necessidade de se obter informações sobre a probabilidade de ocorrência de diversos canais da interação elétron-molécula, ou seja, necessita-se conhecer os respectivos valores de SC.

Entretanto a dificuldade que é bem geral e que também está presente em ambos os casos citados, isto é, tanto das células, quanto do biodiesel, é que eles são formados por macromoléculas. O primeiro desafio de se reproduzir no laboratório o processo de interação entre elétrons e moléculas complexas é que muitas delas têm volatilidade muito baixa e no aquecimento há riscos de degradação ou mudanças nas suas estruturas. No estágio atual de desenvolvimento só tem sido possível obter as SCs da colisão de elétrons com as partes menores constituintes de macromoléculas. Essas SCs têm sido usadas como parâmetros de entrada em modelagem dos processos induzidos por elétrons nos compostos de interesse via simulações Monte Carlo ^[23]. Na realidade isso já representa um avanço, por exemplo, eram e ainda são bastante utilizadas em estudos de efeitos da radiação em tecido biológico apenas as SCs da água de forma generalizada para representar todas as moléculas presentes nesses meios que são de natureza bem mais complexa. Um estudo recente ^[24] mostrou, entretanto que o número de quebras da hélice considerando o meio como apenas aquoso é significativamente maior do que quando se considera a presença de açúcares. Portanto, para a nanodosimetria é significativo que se determine as SCs das partes constituintes do DNA, ou seja, seu esqueleto e suas bases nitrogenadas.

O interesse nas transformações induzidas por elétrons motivou-nos a desenvolver as investigações realizadas nesta tese. Neste sentido, estudamos as colisões elásticas de elétrons com nove moléculas poliatômicas de interesses diversificados. Entre elas citamos as moléculas de tetrahydrofurano (THF) e trimetilfosfato (TMP) que são bastante semelhantes aos grupamentos açúcar (pentose) e fosfato que constituem o esqueleto do DNA. Ambas se apresentam na fase líquida à temperatura ambiente, mas se condensam com certa facilidade e se adsorvem em superfícies. Em um estudo anterior do grupo ^[25], foi mostrado que se a adsorção superficial não for levada em consideração pode-se incorrer em erros nas medidas de fluxo. Os fluxos precisam ser determinados de maneira precisa, pois a partir deles se obtém densidades numéricas de moléculas presentes nas colisões e, portanto afetam diretamente os valores extraídos de SCs. No trabalho desenvolvido foi detalhada a forma de medir fluxos gasosos de vapores incluindo a absorção em superfícies.

Também entre as moléculas que foram estudadas citamos o etano e propano muito usados como combustíveis de origem predominantemente fósseis e o metanol e etanol que são em parte

usados como biocombustíveis. Também estudamos um éster, o acetato de etila. Esse é um primeiro passo em direção ao estudo de ésteres mais complexos que entram na composição do biodiesel.

Nesta tese, fornecemos valores absolutos de seções de choque diferencial elástica (SCDE) normalizados pela técnica de fluxos relativos aos gases padrões Ar e N₂, no intervalo de energias de 100 a 1000 eV e ângulos de espalhamento (θ) de 5° a 130° para oito espécies moleculares a saber, etano, propano, metanol, etanol, dióxido de enxofre, THF, TMS e acetato de etila e normalizados a valores calculados pelo modelo dos átomos independentes (MAI) para a molécula TMP.

A faixa de energia coberta neste estudo, 100 a 1000 eV, apresenta muita carência de valores de SC. Entretanto, sua investigação é relevante, pois em primeiro lugar há necessidade desses valores para simulações. Em segundo lugar, nas energias e cobertura angular que utilizamos foi possível acessar uma faixa ampla de transferências de momento s . Por exemplo, para 100-1000 eV, tem-se s_{\max} respectivamente de 5,4 u.a. a 17,1 u.a., enquanto que para energias baixas, p. ex. 10 eV, o s_{\max} é igual a 1,7 u.a. Já nas energias altas, p. ex. de 10.000 eV, na prática acessa-se s_{\max} correspondente a θ pequeno pois as intensidades de espalhamento são baixas. Assim, $s_{\max} = 4,7$ u.a. para $\theta = 20^\circ$ a 10.000 eV. Espalhamentos envolvendo grandes s refletem a atração nuclear enquanto que baixos s a repulsão da nuvem eletrônica. Em princípio a influência desses efeitos é distribuída. Além disso, a faixa de s maiores é necessária para uma técnica inovadora^[26] em que a estrutura da molécula é extraída das figuras de difração dos próprios fotoelétrons. Esta técnica é conhecida como Autoimagem. Em terceiro lugar, sabe-se que na faixa de energias de 100 a 1000 eV, todos os canais inelásticos estão abertos ao menos para os elementos químicos até o 2º período da tabela periódica. A abertura dos canais inelásticos tem influência sobre o espalhamento elástico. Uma forma de descrever tal influência é através do efeito da absorção. Na prática ocorre uma redução do espalhamento elástico que se teria sem a ação desse efeito. Na abordagem teórica ele é incluído no potencial ótico modelo através da adição de um termo complexo. Os testes de modelos teóricos de potencial de absorção foi um dos nossos objetivos.

Para facilidades de apresentação, as moléculas foram organizadas em grupos. No primeiro grupo (G1) são apresentadas as SCDE para as moléculas de etano, propano, metanol e etanol. Nestes casos existem para a comparação valores de SCDE obtidos em cálculos sofisticados onde o potencial de interação elétron-molécula é baseado em funções de onda moleculares. O segundo grupo (G2) agrega moléculas contendo átomos mais pesados tais como o enxofre e o silício, em SO₂ e TMS respectivamente. O terceiro grupo (G3) é constituído por partes de biomoléculas, como o THF e o TMP e também o acetato de etila que como foi mencionado é da mesma família (ésteres) a que pertencem os componentes principais do biodiesel. No cálculo teórico das moléculas do G3 e também o TMS, utilizou-se o MAI. Apenas para o TMP as SCDE experimentais são apenas relativas e tornadas absolutas após normalização ao MAI.

O objetivo desta tese foi, portanto o fornecimento de SCDE para moléculas poliatômicas de interesse aplicado e partes constituintes de biomoléculas. Do ponto de vista fundamental o objetivo das medidas de SCDE realizadas é de fornecer valores para o teste de teorias presentes e futuras. Como se sabe, os cálculos de SCs não são triviais e há paralelamente aos estudos experimentais o contínuo desenvolvimento de métodos computacionais mais eficientes e que necessitam dos valores experimentais para serem testados. Até o momento nossos dados revelaram através das comparações teoria-experiência a importância dos efeitos da absorção.

Capítulo 2

Processo de Colisão e a Seção de Choque Diferencial

Na interação de elétrons com alvos atômicos e/ou moleculares têm-se processos que podem ser divididos em basicamente duas categorias: O espalhamento elástico e o espalhamento inelástico. Estes tipos de espalhamentos serão discutidos a seguir.

2.1 Tipos de espalhamentos

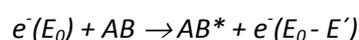
➤ Espalhamento Elástico

Neste tipo de espalhamento, o elétron com energia inicial E_0 interage com o alvo e não há mudanças nos estados quânticos das partículas sendo o elétron simplesmente espalhado em qualquer direção, conservando-se a energia cinética. Por exemplo, no esquema abaixo têm-se a reação entre um elétron (e^-) e uma molécula AB .

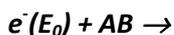


➤ Espalhamento Inelástico

Neste tipo de espalhamento, as estruturas internas das partículas alvo sofrem mudanças nos estados quânticos e o elétron com energia inicial E_0 perde parte da energia durante o processo de colisão. A perda de energia pelo elétron espalhado é E' , tal que a energia total é conservada.



Além disso, dentro do espalhamento inelástico, há também o espalhamento reacional. Neste tipo de espalhamento, as partículas alvo, após a colisão, formam produtos com identidades químicas diferentes da inicial. Estas reações estão esquematizadas a seguir:



Nas reações acima AB^* e AB^+ representam moléculas nos estados excitado e ionizado respectivamente. A , B , A^* , B^+ e B^- representam respectivamente fragmentos nos estados fundamental, excitado, catiônico e aniônico estáveis.

2.2 Seções de Choque

As Seções de Choque (SCs) são parâmetros de interesse quando são estudados os processos de colisões. A SC de um dado processo de espalhamento (em um determinado canal de espalhamento) de uma colisão é definida como sendo a razão entre o número de eventos dessa natureza, ocorrendo por unidade de tempo e por unidade de espalhadores e fluxo de partículas incidentes em relação ao alvo ^[27]. Para ilustrar esta definição, consideraremos em primeiro lugar a Seção de Choque Total.

2.2.1 Seção de Choque Total (SCT)

Considere um feixe de partículas A incidentes em que um número N_A dessas partículas por unidade de tempo, atingem um alvo contendo um número N_m de centros espalhadores. Denotamos μ_A a densidade numérica de partículas A por unidade de volume e v_A a velocidade média das partículas incidentes em relação ao alvo. O fluxo de partículas incidentes Φ_A , isto é, o número de partículas A por unidade de tempo atravessando uma área S perpendicular a direção de propagação do feixe, é dado como:

$$\Phi_A = \mu_A v_A = \frac{N_A}{S} \quad (1)$$

Em seguida, consideramos que o alvo seja suficientemente delgado, isto é, considera-se que as partículas ficam confinadas em uma região de comprimento l muito pequeno e perpendicular a direção do feixe incidente. Desta forma teremos:

$$N_m = S \cdot l \cdot \mu_m = S \hat{\mu}_m, \quad (2)$$

onde μ_m é o número de partículas M por unidade de volume (densidade volumétrica de partículas M) e $\hat{\mu}_m$ é a densidade superficial de partículas M , correspondente ao produto de μ_m com o comprimento l .

Por fim, o número total de partículas espalhadas por unidade de tempo decorrente de colisões das partículas A com partículas M do alvo, é diretamente proporcional ao fluxo de partículas incidentes Φ_A e ao número de partículas presentes no alvo.

$$N_{tot} = \sigma_{tot} \Phi_A N_m, \quad (3)$$

onde a constante de proporcionalidade σ_{tot} é chamada de Seção de Choque Total.

Desta forma, conforme a definição, temos:

$$\sigma_{tot} = \frac{N_{tot}}{\Phi_A N_m} \quad (4)$$

Observamos que a SCT apresenta dimensão de área por centro espalhador, pois de fato classicamente, a SC nos dá informação da área efetiva de espalhamento, ou seja, a área do feixe incidente que realmente sofrerá influência das partículas alvo.

Podemos também definir a probabilidade total de uma partícula incidente interagir com o alvo, através da relação do número total de partículas espalhadas (N_{tot}) com o número total de partículas incidentes.

$$P_{tot} = \frac{N_{tot}}{N_A} \quad (5)$$

Usando as equações (1) e (2), temos:

$$P_{tot} = \hat{\mu}_B \sigma_{tot} \quad (6)$$

É importante notar que em contraste com P_{tot} que depende de vários parâmetros experimentais, tais como: N_A , μ_B , l e $\hat{\mu}_B$, a quantidade σ_{tot} depende apenas da energia da colisão e refere-se a uma propriedade microscópica do sistema quântico ($A + B$). Ela nos dá a medida da probabilidade das partículas A e B interagirem em uma dada energia. Desta forma, podemos considerar σ_{tot} como sendo uma espécie de “área efetiva” por partícula alvo que interage com o feixe incidente.

2.2.2 Seção de Choque Diferencial (SCD)

Podemos definir também a SCD que nos dá a informação do número dl_d de partículas A defletidas por unidade de tempo, após uma interação com o alvo gasoso contendo N_m centros

espalhadores, em um elemento de ângulo sólido $d\Omega$, na orientação (θ, Φ) em relação a direção inicial do feixe incidente. Em particular, no caso em que um feixe de elétrons bem colimado cujo fluxo inicial é igual a I_0 e incide em um alvo gasoso contendo N_m moléculas ou átomos (Figura 1). Desta forma temos que:

$$dI_d = N_m \phi_A \left(\frac{d\sigma(E_0, \theta, \Phi)}{d\Omega} \right)_n d\Omega, \quad (7)$$

onde o índice n está associado ao processo ocorrido, ou seja para $n = 0$ tem-se o processo elástico e para qualquer $n \neq 0$ estão representadas as colisões inelásticas. O termo $\left(\frac{d\sigma(E_0, \theta, \Phi)}{d\Omega} \right)_n$ da equação (7) representa a Seção de Choque Diferencial (SCD) dependente da energia E_0 e ângulo de espalhamento. Nota-se que a SCD tem dimensões de área por elemento de ângulo sólido e pode ser interpretado como a probabilidade dos elétrons serem defletidos e um determinado ângulo (θ, Φ) dentro do ângulo de aceitação $d\Omega$ do detector.

A integração dos valores de SCD sobre todo o intervalo angular gera a Seção de Choque Integral (SCI) que representa a probabilidade do elétron ser espalhado em qualquer ângulo.

$$\sigma_n(E_0) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(\frac{d\sigma(E_0, \Omega)}{d\Omega} \right)_n \sin \theta d\theta d\phi \quad (8)$$

Define-se ainda a Seção de Choque de Transferência de Momento (SCTM).

$$\sigma_n^M(E_0) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(\frac{d\sigma(E_0, \Omega)}{d\Omega} \right)_n (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta d\phi \quad (9)$$

E também, a Seção de Choque Total (SCT) que representa a probabilidade de todas as ocorrências da interação elétron-alvo e portanto é dada pela soma de todas as seções de choque incluindo todos os processos, elásticos e inelásticos.

$$\sigma_{tot}(E_0) = \sum \sigma_n(E_0) \quad (10)$$

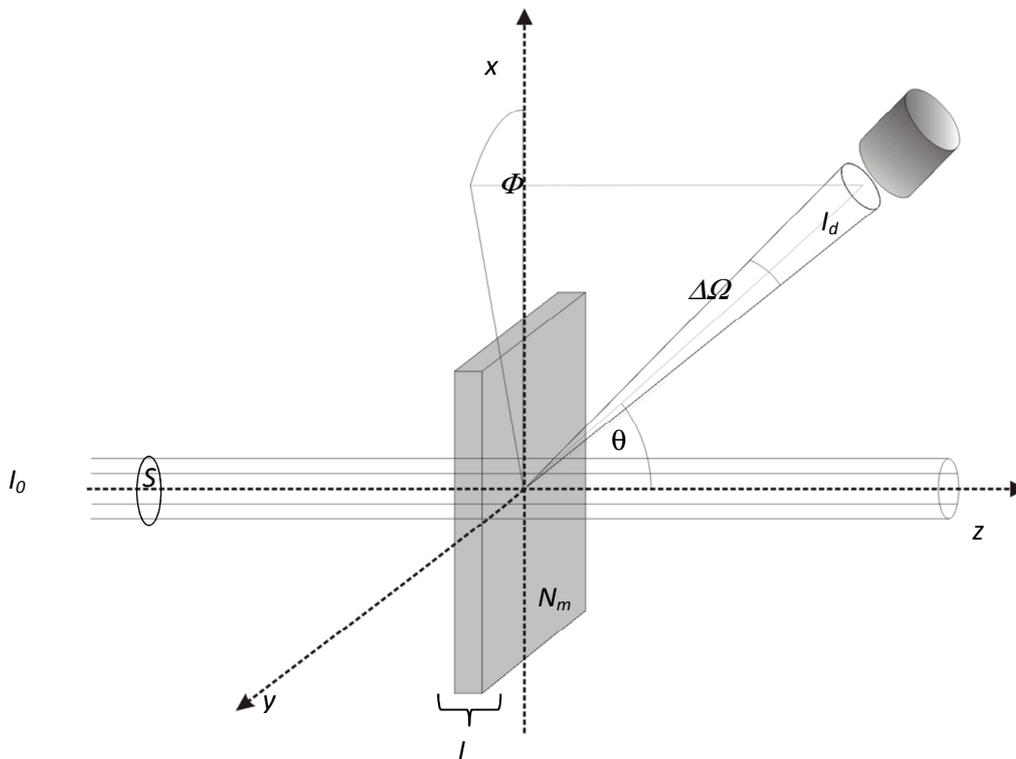


Figura 1 – Feixe de elétrons incidindo em um alvo contendo N_m centros espalhadores (átomos ou moléculas).

Capítulo 3

Metodologias

A seguir descrevemos algumas metodologias teóricas e experimentais utilizadas nos estudos da interação de e^- - átomo (molécula).

3.1 Métodos Teóricos

3.1.1 Espalhamento por campo de potencial central

O caso mais simples do ponto de vista teórico é o do espalhamento de elétron por potencial $V(r)$ de curto alcance, esfericamente simétrico e centrado na origem, em que \vec{r} é a coordenada espacial medida em relação à origem das coordenadas. Bons resultados dependem de se ter um potencial de interação que represente bem o processo. De forma geral, a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] F(\vec{r}) = EF(\vec{r}), \quad (11)$$

onde $F(\vec{r})$, é a função de onda dependente de \vec{r} e autofunção correspondente ao autovalor E do operador Hamiltoniano, sendo $E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$. Denotando por \vec{k}_i e \vec{k}_f os momentos inicial e final respectivamente do elétron e como $k = |\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$, podemos reescrever a equação (11), em unidades atômicas, como:

$$[\nabla_r^2 + k^2 - U(r)]F(\vec{r}) = 0, \quad (12)$$

onde $U(r) = 2V(r)$ é o potencial reduzido.

A equação (12) admite-se as soluções homogênea e não homogênea. A solução homogênea refere-se a região em que $V(\vec{r}) = 0$, ou seja, assim como o elétron incidente, terá o comportamento semelhante a uma onda sem qualquer tipo de perturbação. Neste caso a solução homogênea é:

$$\phi_{\vec{k}_i(\vec{r})}^0 = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \exp^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \quad (13)$$

A solução para a parte não homogênea, $V(\vec{r})$ não nulo, é encontrada a partir do estudo das condições de contorno do sistema. Para um campo de simetria esférica:

$$\phi(\vec{r}) = C \frac{\exp^{ikr}}{r} f(\theta, k), \quad (14)$$

onde $f(\theta, k)$, é a amplitude de espalhamento correspondente ao espalhamento na direção definida pelo ângulo polar θ , C é uma constante de normalização independente de r e o espalhamento é isotrópico em ϕ .

A solução assintótica da equação (12), pode então ser obtida usando as equações (13) e (14).

$$F(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \rightarrow A(\exp^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \frac{1}{r} \exp^{ikr} f(\theta, k)), \quad (15)$$

onde A é uma constante independente de r . A seção de choque diferencial (SCD) é então dada como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, k)|^2 \quad (16)$$

A amplitude da onda espalhada $f(\theta, k)$ pode ser obtida pelo método de ondas parciais^[27]. Este método foi desenvolvido em 1927. Basicamente, o método consiste em supor que $F(\vec{r})$, a solução da equação(12), pode ser representada como:

$$F(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} G_l(r) \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\theta, \phi), \quad (17)$$

em que $Y_l^m(\theta, \phi)$ são as funções harmônicas esféricas e $G_l(r)$ a parte radial.

Substituindo (17) na equação (12), podemos reduzir o problema à resolução da seguinte equação diferencial, uma vez que $U(r)$ tem simetria esférica:

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] G_l(r) = 0 \quad (18)$$

A resolução desta equação nos leva à seguinte definição para $f(\theta, k)$:

$$f(\theta, k) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1)P_l(\cos\theta) \quad (19)$$

Nesta equação, P_l é o polinômio de Legendre referente a onda parcial l e os únicos parâmetros desconhecidos são os δ_l (deslocamentos de fases) do elétron espalhado, e que, no entanto, podem ser determinados diretamente resolvendo-se numericamente a equação (18).

Este método é bastante utilizado para calcular o espalhamento de elétrons por átomos. Um programa para a realização deste cálculo para potencial estático foi escrito por Peixoto^[28]. Atualmente o programa que utilizamos^[29] inclui os efeitos de troca, polarização e absorção, além do potencial estático, ou seja, considera-se que o potencial de interação é dado pela soma de outros potenciais:

$$V_{ot} = V_{est} + V_{tro} + V_{cp} + iV_{abs}, \quad (20)$$

onde V_{est} descreve o termo estático, V_{tro} representa o efeito da troca, V_{cp} a polarização e V_{abs} inclui os efeitos de absorção.

O termo estático descreve fenomenologicamente as interações eletrostáticas médias entre os elétrons do alvo e o elétron do contínuo (repulsivas), bem como a atração entre o elétron do contínuo e o núcleo do alvo.

O termo de troca é devido a indistinguibilidade dos elétrons (elétron do contínuo e elétrons do alvo).

O termo de polarização está relacionado com a polarização da nuvem eletrônica do alvo devido a interação com o elétron incidente. Tem-se que a pequenos ângulos de espalhamento essas interações de longo alcance dominam o processo de espalhamento no caso de alvos atômicos e moléculas apolares.

O termo de absorção ocorre devido a excitação do alvo que permite que elétrons sejam removidos do canal elástico e transferidos para outros canais, ou seja, para energias acima do limiar de excitação o fluxo de partículas espalhadas é distribuído sobre todos os canais abertos, resultando conseqüentemente, na redução do fluxo de partículas correspondente ao canal elástico. Este efeito, portanto, é significativo na região de energias intermediárias quando estão abertos os canais inelásticos. Em geral as SCD calculadas, sem a consideração deste efeito, superestimam os dados experimentais, particularmente na região de ângulos intermediários e superiores.

De acordo com o potencial ótico modelo (20) a problemática de muitos corpos da interação elétron-átomo é reduzida ao espalhamento de uma partícula em um único canal. Portanto, a função de onda de espalhamento é aquela que satisfaz a equação:

$$[\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2 - U_{ot}]F(\vec{r}) = 0, \quad (21)$$

onde $U_{ot} = 2V_{ot}$ é o potencial ótico reduzido.

3.1.2 Modelo dos Átomos Independentes (MAI)

Mesmo considerando o modelo do potencial ótico para representar a interação elétron - molécula a resolução do problema é muito mais complexa do que o caso atômico descrito na seção anterior. Embora o fenômeno possa também ser descrito por equação semelhante a equação (21), o potencial de interação elétron-molécula não apresenta simetria esférica e isto dificulta muito a resolução.

É possível obter uma simplificação bastante significativa quando se usa o modelo dos átomos independentes^[30] (MAI). Este modelo considera que a molécula é constituída por um conjunto de átomos neutros e os átomos são fixados de tal modo que a estrutura e a geometria da molécula são mantidas. Entretanto, a interação entre os átomos constituintes da molécula é desprezada. Desta forma, o potencial molecular de espalhamento é escrito aproximadamente como uma soma de potenciais atômicos esféricos, reduzido ao centro de massa do sistema, isto é:

$$V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N V_i(\vec{r} - \vec{r}_i), \quad (22)$$

onde V_i é o potencial de interação do i -ésimo átomo com o elétron incidente, \vec{r}_i é o vetor posição do i -ésimo núcleo, \vec{r} é a posição do elétron incidente em relação ao centro de massa e N é o número de átomos que compõem a molécula.

Em um ponto distante do centro de espalhamento, a função de onda espalhada elasticamente pelo i -ésimo átomo é dado por:

$$f_s = \frac{f_i(\theta, k) e^{ik\vec{n}_o \cdot \vec{r}_i} e^{ik|\vec{r} - \vec{r}_i|}}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}, \quad (23)$$

onde \vec{n}_o é o vetor unitário na direção do elétron incidente.

O módulo $|\vec{r}|$, representa a distância entre o detetor e o centro de espalhamento, que geralmente varia entre 15 - 30 cm; $|\vec{r}_i|$ é a distância do átomo i ao centro de massa do sistema e, portanto, da ordem de 10^{-8} cm. Por essas razões, podemos fazer as seguintes aproximações:

$|\vec{r} - \vec{r}_i| \cong r$ no denominador e $|\vec{r} - \vec{r}_i| \cong r - \vec{n}_s \cdot \vec{r}_i$ na parte exponencial da equação (23), onde \vec{n}_s é o vetor unitário na direção do elétron espalhado. Uma vez efetuadas estas aproximações, a equação (23) pode ser reescrita como:

$$f_s = \frac{f_i(\theta, k) e^{ik\vec{n}_o \cdot \vec{r}_i} e^{ik(r - \vec{n}_s \cdot \vec{r}_i)}}{r}, \quad (24)$$

Sendo assim, para a colisão de elétrons com moléculas, a amplitude de espalhamento elástico segundo o MAI é dada por:

$$f_{tot} = \frac{e^{ikr}}{r} \sum_{j=1}^n f_j(\theta, k) e^{ik(\vec{n}_o - \vec{n}_s) \cdot \vec{r}_j} \quad (25)$$

Pela definição de \vec{n}_o e \vec{n}_s , sabemos que:

$$k\vec{n}_o = \vec{k}_i \text{ e } k\vec{n}_s = \vec{k}_e \quad (26)$$

E portanto:

$$k(\vec{n}_o - \vec{n}_s) = \vec{k}_o - \vec{k}_e = \vec{s}, \quad (27)$$

onde $\vec{k}_o - \vec{k}_e$ é proporcional à troca de momento da partícula incidente, e pode ser denominado como vetor transferência de momento \vec{s} .

Usando as equações (16) e (25) definimos a Seção de Choque Diferencial Elástica (SCDE) de elétrons espalhados por moléculas, na seguinte forma:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = f_{tot}^* f_{tot} = |f(\theta, k)|^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i^*(\theta, k) f_j(\theta, k) \frac{\text{sen}(sr_{ij})}{sr_{ij}}, \quad (28)$$

onde $f_i^*(\theta, k)$ é a amplitude do elétron espalhado pelo i -ésimo átomo. Sendo $f_i^*(\theta, k)$ uma grandeza complexa, podemos reescrever a equação (28) como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{i=0}^N |f_i(\theta, k)|^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(\theta, k) f_j(\theta, k) \cos(\eta_i - \eta_j) \frac{\text{sen}(sr_{ij})}{sr_{ij}}, \quad (29)$$

o primeiro e o segundo termo desta equação são denominados respectivamente de I_{at} (espalhamento atômico) e I_{mol} (termos de interferência) e, portanto teremos:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = I_{at} + I_{Mol} \quad (30)$$

onde N é o número de átomos que compõe a molécula, f é a amplitude de espalhamento atômica, k é o momento do elétron incidente, s é o módulo do vetor transferência de momento, r_{ij} são as distâncias interatômicas e η_i é dado por:

$$\eta_i = \text{arctg} \frac{\text{Im}|f_i(\theta, k)|}{\text{Re}|f_i(\theta, k)|} \quad (31)$$

Portanto, através da equação (29), nós vemos que a grande simplicidade do modelo reside no fato de não utilizarmos funções de onda moleculares, substituindo-as de forma apropriada, por funções de onda atômicas correspondentes aos átomos que compõem a molécula em estudo. Nota-se que as posições dos núcleos atômicos foram mantidas fixas, ou seja, os efeitos de vibração da molécula não foram considerados. Nesta tese o uso do MAI é testado para várias moléculas.

3.1.3 Outros métodos disponíveis

Além do MAI que é uma aproximação bastante simplificada, há vários métodos usados nos cálculos. Entre eles, cita-se o uso do potencial ótico modelo estático-troca-polarização-absorção, associado ao método variacional de Schwinger iterativo e aproximação de ondas distorcidas^{[31] [32]}. Um método mais recente com o potencial ótico é aquele que dá a solução numérica exata da equação de Lippmann Schwinger, usando a técnica de aproximante de Padé. O método multicanal de Schwinger (SMC) com pseudopotencial na aproximação estático-troca e estático-troca polarização com núcleos fixos é também bastante utilizado^{[33] [34]}. Entre as abordagens mais simplificadas tem-se o modelo geométrico^[35] que é útil para prever os valores da SCDE de hidrocarbonetos de crescente complexidade. Uma aproximação bastante simples^[36] é a regra da aditividade modificada através do método “screening-corrected” (SCAR) para o cálculo de Seção de Choque Total (SCT). Cálculos bastante complexos de SCDE e Seção de Choque Inelástica também existem utilizando o método da *matriz-R*^[37], para energias baixas. Afora os cálculos de colisões elásticas cita-se um método muito bem sucedido que é o mais utilizado para se obter a Seção de Choque de Ionização Total (SCIT), o *BEB* (Binary-Encounter- Bethe model) desenvolvido por Kim, Y. K. *et al*^[38]. Para se obter a SCT, muitos ainda usam a Regra da Aditividade^[39] (RA), onde a SC de interação elétron-molécula é dada pela soma simples das SC elétron-átomos daquela molécula.

3.2 Métodos Experimentais

A seguir descrevemos os arranjos experimentais que são mais usados para medidas de Seções de Choque. Esse assunto foi bastante discutido na tese de doutoramento de Homem, M. G. P.^[29].

3.2.1 Arranjo Gasoso Estático

O arranjo gasoso estático^[40] proporciona a obtenção direta dos valores absolutos de seções de choque. A característica principal deste tipo de arranjo é que o gás em estudo fica confinado em uma câmara e tem distribuição espacial uniforme, ou seja, tem a mesma densidade ρ em qualquer posição. Além disso, a pressão é suficientemente baixa e as colisões múltiplas não são significativas. Na Figura 2 observa-se um esquema típico.

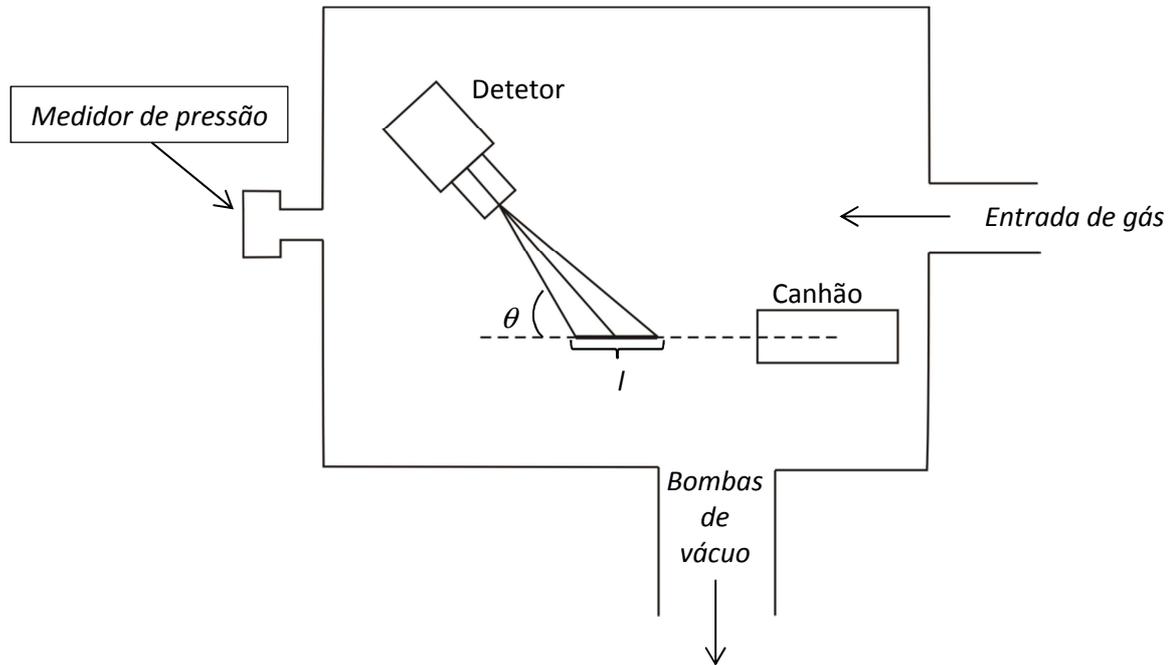


Figura 2 – Arranjo gasoso estático

A distribuição angular de elétrons espalhados é determinada pela amostragem de elétrons espalhados pelo detetor durante sua rotação em torno da região de intersecção do feixe eletrônico com o alvo gasoso. O cone de aceitação ao detetor é delimitado por fendas e restringe sua visualização à região demarcada por l que é conhecida como volume de espalhamento. Em condições específicas em que o feixe de elétrons pode ser aproximado por uma linha reta, a relação entre a intensidade de elétrons espalhados e a SCD é dada por^{[40] [41] [42]}:

$$I(E_0, \theta) = I_0 \rho SCD(E_0, \theta) \int_{\Delta V} l d\Omega , \quad (32)$$

onde $I(E_0, \theta)$ é a intensidade de elétrons espalhados para um determinado ângulo θ . I_0 é a intensidade do feixe de elétrons incidente, ρ é a densidade do alvo, $SCD(E_0, \theta)$ é a seção de choque diferencial e l é a dimensão linear do comprimento associado ao volume de colisão dentro do ângulo de aceitação do detetor. A análise dimensional mostra que a SCD tem unidades de área stereoradianos⁻¹.

Para feixes de elétrons com energias altas ou intermediárias ($E_0 > 100$) a integral da equação (32), definida como *volume efetivo*, pode ser aproximada para:

$$\int_{\Delta V} I d\Omega \propto \frac{1}{\sin \theta} , \quad (33)$$

sendo a constante de proporcionalidade dependente de parâmetros geométricos de cada espectrômetro. Assim, na equação (32) a SCDE é expressa em termos de grandezas experimentais. No entanto, existe limitação do método quanto à energia de impacto dos elétrons. Para energias baixas, tipicamente < 100 eV, há dificuldades com a determinação do volume de espalhamento efetivo, que é necessário para a obtenção da SCDE, conforme discutido por Kuyatt^[40] Bonham e Wellenstein^[43] e Brinkmann e Trajmar^[44]. Portanto, em razão das dificuldades experimentais, as medidas diretas de SCDE a partir de arranjo gasoso estático foram realizadas apenas para poucos gases, entre os quais, os gases nobres e poucas moléculas diatômicas tais como N₂ e O₂, mesmo assim para faixas restritas de energias de impacto, em geral superiores a 100 eV

Em virtude das dificuldades existentes para a realização dessas medidas diretas, é mais conveniente obter experimentalmente valores relativos de SCDE a partir de outro método. A seguir discutiremos outro método de se obter a SCDE.

3.2.2 Geometria de Feixes Cruzados

Neste tipo de geometria um feixe de elétrons praticamente monoenergético e bem colimado incide perpendicularmente sobre um feixe gasoso (Figura 3). Para evitar que haja colisões de um elétron com mais de uma molécula, a pressão do feixe gasoso e a corrente do feixe eletrônico deve se manter suficientemente baixa. O detector de elétrons espalhados, situado dentro da câmara de vácuo, localiza-se a uma distância macroscópica do centro de colisões e tem seu ângulo de aceitação delimitado por fendas formando um ângulo sólido $\Delta\Omega$. A metodologia utilizada nas medidas de SCDE deste trabalho é baseada na geometria de feixes cruzados.

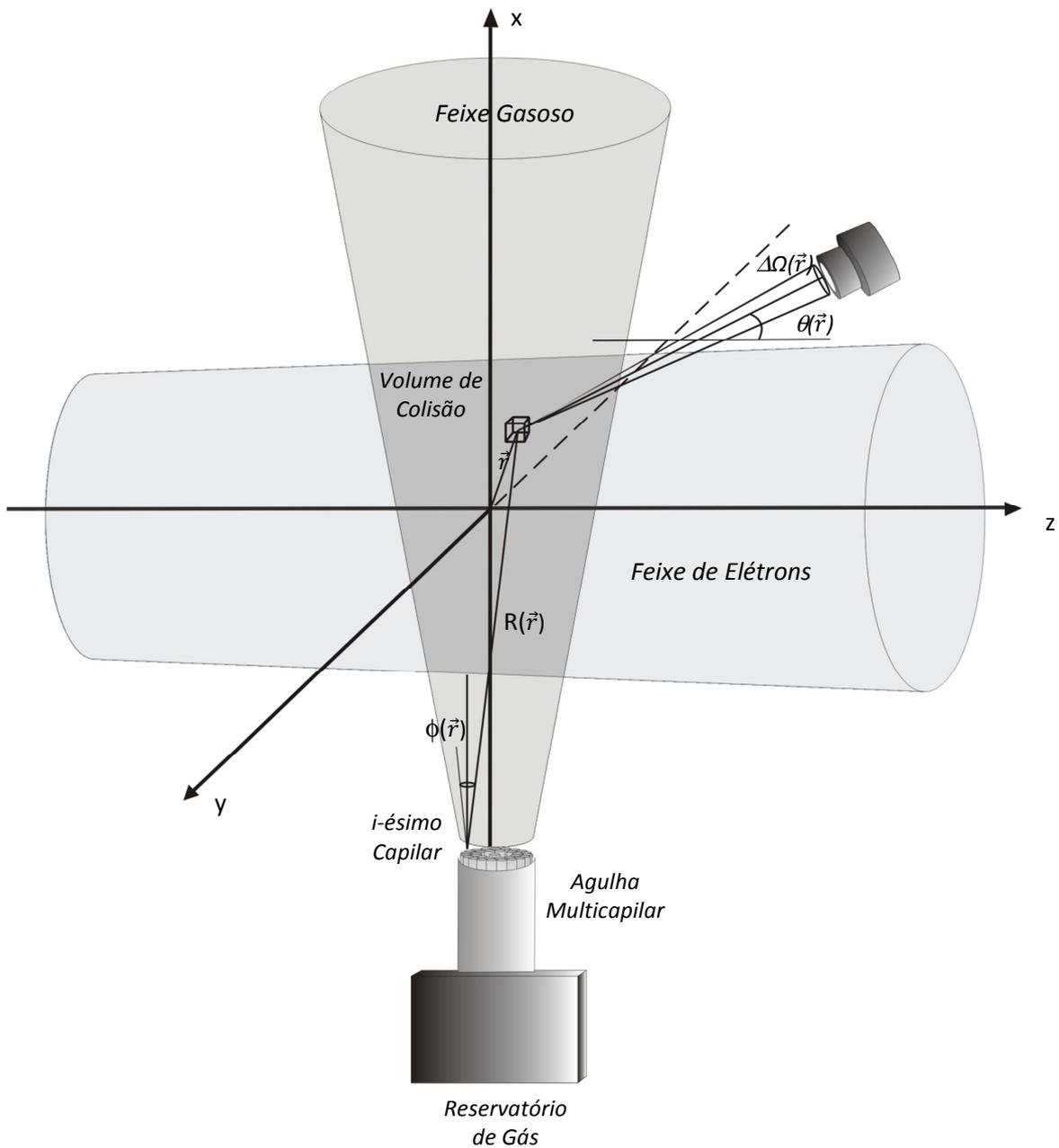


Figura 3 – Geometria de feixes cruzados.

Na figura anterior, nota-se a agulha multicapilar (AM) para a produção do feixe gasoso. O jato formado pela efusão na agulha - AM é assumido como uma soma incoerente de microjatos formados pelos capilares individuais, onde o ângulo polar $\phi(\vec{r})$ é medido em relação ao eixo do tubo e $R(\vec{r})$ é o vetor posição de um ponto qualquer dentro do volume de espalhamento. Este tipo de agulha é frequentemente utilizado nos experimentos de espalhamento de elétrons, mas em nosso caso, utilizamos uma agulha do tipo tubo simples (ATS) por razões que serão discutidas na seção 5.3.1.

Para determinação de SCDE absolutas, é necessário conhecer a função de distribuição espacial do feixe gasoso e do feixe eletrônico; a eficiência do analisador e do detector de elétrons

espalhados e fatores geométricos da região de intersecção dos feixes eletrônico e gasoso (volume de espalhamento).

Devido às dificuldades muitas vezes é usado a geometria de feixes cruzados, apenas para medir as intensidades de elétrons espalhados em função do ângulo de espalhamento, levando em conta apenas a tendência da curva, ou seja, obtém-se os valores relativos para posteriormente, normalizá-los a partir de algum outro método experimental. A técnica de normalização mais utilizada é a Técnica de Fluxo Relativo (TFR) ^[45]. A principal vantagem desse procedimento é que ele é em princípio válido para qualquer energia do elétron incidente.

3.2.3 A Intensidade de Elétrons Detectados e o Volume de Espalhamento

O centro de colisão ideal é pontual. Entretanto, na prática, ele é definido pela intersecção do feixe gasoso com o feixe de elétrons (Figura 3) e, portanto, tem dimensões finitas, formando um volume (volume de espalhamento). Qualquer centro espalhador dentro desse volume contribui para a intensidade espalhada e degrada a resolução angular da medida. A detecção realizada dentro do ângulo de aceitação pelo detetor de elétrons é, portanto uma somatória de diversas contribuições.

Portanto, a intensidade de elétrons espalhados pode ser obtida através de ^[46]:

$$I(E_0, \Omega) = \iiint_{\vec{r} \in \Omega(\vec{r})} \rho(\vec{r}) f(E, \vec{r}) F(E_R) \left[\frac{\partial^2 \sigma(E, \Omega)}{\partial E \partial \Omega} \right] d\Omega(\vec{r}) dE d\vec{r} \quad (34)$$

onde:

- $I(E_0, \Omega)$ representa a intensidade de partículas espalhadas (contagens por segundo) para energia de impacto nominal E_0 , no ângulo de aceitação Ω na direção dos ângulos polares θ e ϕ ;
- $\rho(\vec{r})$ expressa a função distribuição de densidade do alvo gasoso;
- $f(E, \vec{r})$ corresponde à função distribuição (espacial e em energia) do feixe de elétrons incidentes;

- $F(E_R)$ exprime a função eficiência de detecção de partículas com energia residual $E_R = E - E'$ (no processo elástico $E' = 0$);
- $\frac{\partial^2 \sigma(E, \Omega)}{\partial E \partial \Omega}$ a seção de choque duplamente diferencial (em relação à distribuição energética do feixe incidente E e distribuição espalhadas por unidade de ângulo de acceptance na direção $\theta e \phi$)

A integração em \vec{r} é efetuada sobre o volume de colisão, a integral em E sobre a distribuição em energia do feixe de elétrons incidentes e a integral em $\Omega(\vec{r})$ sobre o intervalo angular definido pelas fendas de entrada do detector de elétrons.

A equação acima pode ser simplificada considerando que o intervalo de integração seja muito estreito, devido à pequena dimensão do volume de interação do feixe de elétrons com o feixe gasoso. É possível, por exemplo, considerarmos a SC média sobre a distribuição de energia do feixe incidente e sobre a resolução angular do detetor, tal que:

$$I(E_0, \Omega) = SCDE(E_0, \Omega) \bar{V}_{eff}(E_0, \Omega), \quad (35)$$

onde:

$$\bar{V}_{eff}(E_0, \Omega) = \int_{\vec{r}} \int_E \int_{\Omega(\vec{r})} \rho(\vec{r}) f(E, \vec{r}) F[E, \Omega(\vec{r})] d\Omega(\vec{r}) dE d\vec{r}, \quad (36)$$

Contém todas as funções instrumentais e geométricas.

Algumas suposições adicionais podem ser consideradas, ou seja:

$$- f(E, \vec{r}) = f(E) \cdot f(\vec{r}), \quad (37)$$

onde $f(E)$ é a distribuição de Boltzmann característica da temperatura de aquecimento do filamento e $f(\vec{r})$ é assumida geralmente como uma função do tipo gaussiana^[44].

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

$$\bar{V}_{eff}(E_R, \theta) = C(E_R) \cdot V_{eff}(\theta), \quad (38)$$

onde:

$$V_{eff}(\theta) = \int_{\vec{r}} \int_{\Omega(\vec{r})} \rho(\vec{r}) \cdot f(\vec{r}) d\Omega(\vec{r}) d\vec{r} \quad (39)$$

$$C(E_R) = \int_E f(E) \cdot F(E_R) dE \quad (40)$$

A equação (39) refere-se ao volume de espalhamento efetivo que a princípio, pode ser determinado para cada ângulo e energia de impacto. Em determinadas condições de estabilidade tanto do canhão de elétrons como do detector de elétrons, o termo $C(E_R)$ pode ser considerado constante. Se o volume de espalhamento efetivo também é constante para todos os ângulos, os valores obtidos das intensidades espalhadas na equação (35), fornecem valores qualitativos da SCDE, podendo assim obter uma curva relativa SCDE (Figura 13), onde leva-se em conta apenas a tendência da curva conforme variação do ângulo de espalhamento.

3.2.4 Normalização da curva relativa através da Técnica do Fluxo Relativo

Após a realização da medida relativa da SCDE, utiliza-se a TFR para a obtenção da SCDE absoluta através da normalização dos valores relativos. A TFR foi proposta por Srivastava *et al.* [45] e detalhado em seus vários aspectos por Brinkmann *et al.* [44], Nickel *et al.* [47]. A principal característica desta técnica está na necessidade de que as condições experimentais de pressão, fluxo gasoso e feixe de elétrons incidentes, sejam bem controlados de forma que o volume de interação definido pela intersecção dos feixes eletrônico e gasoso seja inalterado para diferentes gases e com isso, os parâmetros experimentais dependentes das funções $\rho(\vec{r})$ e de $f(\vec{r})$ possam ser cancelados. Na literatura podemos encontrar extensa lista de trabalhos, por exemplo: Iga, I *et al.* [48], Cho, H. *et al.* [49] e Green, M. A. *et al.* [50] que fazem uso da TFR. Neste trabalho utilizou-se este método devido principalmente a facilidade de seu uso e a bons resultados obtidos.

Nesta técnica, medem-se as intensidades de elétrons espalhados para os dois gases diferentes, separadamente e em sequência utilizando o mesmo aparato experimental, um sendo o composto sob investigação e outro o gás padrão secundário, cuja seção de choque absoluta é bem conhecida e em geral obtida através de medidas diretas de alvo gasoso estático ou valores teóricos. Desta forma, a TFR é uma técnica que utiliza a comparação entre dois gases.

A razão entre as intensidades espalhadas por determinado gás e gás padrão é expressa por:

$$\frac{I_x}{I_{pdr}} = \frac{SCDE_x \cdot V_{effx}}{SCDE_{pdr} \cdot V_{effpdr}} = \frac{SCDE_x \iint \rho(\vec{r})_x f(\vec{r})_x d\vec{r}d\Omega}{SCDE_{pdr} \iint \rho(\vec{r})_{pdr} f(\vec{r})_{pdr} d\vec{r}d\Omega}, \quad (41)$$

onde os índices x e pdr denotam o composto sob investigação e o gás padrão respectivamente.

Nota-se que o termo $C(E_R)$ contendo características intrínsecas da temperatura do filamento do canhão de elétrons e do detector de partículas, foi considerado constante e portanto cancelado na relação.

Observando a equação (41), podemos notar que ela pode ser bastante simplificada se o perfil ou formato do feixe incidente $f(\vec{r})$ e a distribuição de densidade do alvo $\rho(\vec{r})$ forem os mesmos

para ambos os gases. A primeira suposição, ou seja, a função $f(\vec{r})$ é realizada desde que o canhão de elétrons tenha boa estabilidade, enquanto que a segunda exige condições específicas.

A distribuição de densidade gasoso do alvo $\rho(\vec{r})$ está relacionada com o perfil do feixe de gás e com número de partículas que atravessa a agulha por segundo, ou seja, o fluxo gasoso. O perfil do feixe de gás depende somente da razão de aspecto ($\gamma = D/L$) da agulha e do número de Knudsen $K_{n_L} = \lambda/L$ ou $K_{n_d} = \lambda/d$, onde L e d são respectivamente o comprimento e o diâmetro da agulha e λ é o livre percurso médio do gás dentro da agulha, onde λ é dado por:

$$\lambda = \frac{kT}{2^{1/2} \pi \delta^2 P}, \quad (42)$$

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

É sabido que o perfil do feixe de gás está diretamente relacionado com as colisões intermoleculares. Assim, no processo onde há apenas o fluxo molecular, ou seja, em regime de fluxo molecular, pode-se mostrar que o perfil do feixe é o mesmo para qualquer gás^[51].

Segundo Olander e Kruger^[52], o perfil do feixe pode ser considerado semelhante para diferentes gases se levado em conta duas condições: a primeira que o livre percurso médio λ do gás seja o mesmo para diferentes gases e segundo que o número de Knudsen esteja no intervalo

$$\gamma < Kn_L = \frac{\lambda}{L} < 10.$$

Há também investigações experimentais interessantes onde foram medidas curvas de perfil gasoso^[53] para vários gases. Em particular, um estudo mostrou que a largura total do perfil da distribuição dos gases é semelhante para diferentes gases (Ar, Ne, N₂ e Kr) em várias pressões e valores de λ no intervalo de 0,005 a 5 mm. Já os gases de menor peso atômico tais como o H₂ e o He só apresentam perfil semelhante aos demais na condição de regime de fluxo molecular (efusão). Isso vem de encontro com a proposta de nosso grupo onde sempre se utilizou gases mais pesados, ou Ar ou N₂ como padrões. Outra providência recomendada para o emprego da TRF em condições de

fluxos não moleculares é garantir que a pressão do gás em estudo e do gás padrão estejam em valores tais que seus λ s sejam iguais, isto é:

$$\frac{P_x}{P_{pdr}} = \left(\frac{\delta_{pdr}}{\delta_x} \right)^2, \quad (43)$$

onde δ_x e δ_{pdr} são respectivamente os diâmetros estimados das moléculas do gás estudado e do padrão escolhido. Entretanto, a inexatidão com que δ são conhecidos pode por em risco a escolha das pressões adequadas de P_x e P_{pdr} .

Na aplicação da TFR em geral é assumido que o termo $\rho(\vec{r})$ é cancelado na relação (41) e, portanto, a razão entre as intensidades espalhadas é dada com boa aproximação por:

$$\frac{(I)_x}{(I)_{pdr}} = \frac{(SCDE)_x}{(SCDE)_{pdr}} \frac{\eta_x}{\eta_{pdr}} \left(\frac{M_x}{M_{pdr}} \right)^{1/2}, \quad (44)$$

onde η é o fluxo gasoso e M as massas moleculares.

Finalmente a grandeza desejada da SCDE pode ser expressa por:

$$(SCDE)_x = \frac{(I)_x}{(I)_{pdr}} \frac{\eta_{pdr}}{\eta_x} \left(\frac{M_{pdr}}{M_x} \right)^{1/2} (SCDE)_{pdr}, \quad (45)$$

em que as intensidades espalhadas e fluxos gasosos, são grandezas que podem ser medidas experimentalmente.

3.2.5 Fluxos Gasosos

Para a maioria dos gases, tais como os gases nobres, a determinação do fluxo gasoso é simples e pode ser determinada através da variação da pressão no interior de um reservatório de gás com o tempo. Em princípio pode-se determinar o fluxo através do método de incremento de pressão ou através do decaimento da pressão. No primeiro caso, o gás é admitido dentro de um volume fechado através de uma válvula agulha e a pressão em função do tempo é registrado. Como o volume é constante e a variação da temperatura é desprezível, a variação da pressão é proporcional ao fluxo gasoso. Este método é bastante utilizado ^{[19] [54] [55]}. No entanto, quando se trata de substâncias líquidas altamente condensáveis, muitas vezes é preciso considerar os processos de adsorção e dessorção dos vapores das substâncias nas superfícies da antecâmara (Figura 8), tubos e agulhas até a passagem da câmara de vácuo. Esse fato foi discutido em trabalho publicado pelo grupo ^[25], em que a determinação do fluxo gasoso é feita através do decaimento da pressão pelo tempo. Discutiremos maiores detalhes ainda nesta seção.

3.2.5.1 Fluxo efusivo

Uma das medidas exigidas na obtenção da SCD absoluta é a determinação do fluxo gasoso conforme visto na equação (45). De maneira geral, o fluxo gasoso determina a velocidade com que um gás escapa de um reservatório para outro.

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

Supondo que uma partícula tenha velocidade $u_x > 0$, isto é desloca-se positivamente no eixo x em direção ao orifício, a velocidade de efusão pode ser obtida por ^[56]:

$$\text{Velocidade de efusão} = Z_w = \kappa \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x, \quad (46)$$

onde Z_w é o fluxo de colisão que é caracterizado pelo número de colisões por unidade de área sobre uma área fictícia no orifício num certo intervalo de tempo, κ a densidade das partículas no recipiente, v_x é a velocidade e $f(v_x)$ a distribuição de velocidades.

A distribuição de Maxwell unidimensional de velocidades é dada por:

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-mv_x^2/2kT}, \quad (47)$$

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

Substituindo a equação (47) na equação (46), obtemos a expressão que denota o fluxo de colisão e a velocidade de efusão do gás:

$$\text{Velocidade de efusão} = \kappa \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{P}{(2\pi m kT)^{1/2}} = \frac{PN_A}{(2\pi MRT)^{1/2}}, \quad (48)$$

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

Para definir como a pressão varia com o tempo no interior de uma câmara de efusão, pode-se dizer que a velocidade de efusão é proporcional à pressão do gás na câmara de modo que, à medida que o gás se efunde e a pressão cai, a velocidade de efusão também diminui. Sendo a pressão no recipiente baixa o suficiente a ponto de considerarmos que o tamanho da partícula seja desprezível quando comparado ao livre percurso médio, a teoria cinética dos gases é perfeitamente válida, então a velocidade de variação da pressão de um gás num recipiente a volume e temperatura

constante está relacionada com a taxa de variação do número de partículas no recipiente através da equação dos gases ideais:

$$P = \frac{1}{V} NkT, \quad (49)$$

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

Derivando a equação acima, obtemos a taxa de variação do número de partículas no recipiente:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{kT}{V} \frac{dN}{dt} \quad (50)$$

A taxa de variação do número de partículas é igual à frequência de colisões com a área do orifício, que é igual ao produto do fluxo de colisões pela área do orifício (A_0):

$$\frac{dN}{dt} = -Z_w A_0 = -\frac{PN_A A_0}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (51)$$

Levando a equação (51) na equação (50), obtemos a variação da pressão pelo tempo, dado como fluxo gasoso de primeira ordem:

$$\frac{dP}{dt} = -\left(\frac{RT}{2\pi M}\right)^{1/2} \frac{PA_0}{V} = -k_1 P, \quad (52)$$

onde:

$$k_1 = \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} \frac{A_0}{V} \quad (53)$$

3.2.5.2 Fluxo intermediário

À medida que a pressão dentro da câmara aumenta e portanto o livre percurso médio diminui, as colisões entre as partículas aumentam e modificam a taxa com que a pressão cai devido ao escape do gás. A velocidade com que o gás escapa da câmara dependerá agora das colisões das partículas entre si, portanto à equação (52), onde nota-se a vazão de primeira ordem governada pela efusão é somada o termo de segunda ordem responsável pelas colisões entre as partículas.

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

$$k_2 \propto \sigma(T/M)^{1/2}, \quad (54)$$

onde a velocidade média é dada por:

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}, \quad (55)$$

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

$$v = k_2 [P]^2 \quad (56)$$

A velocidade de segunda ordem está relacionada com densidade total de colisão (Z_A) que é o termo responsável pelas colisões dentro da câmara. Esta densidade será igual ao produto da

freqüência de colisão z pela densidade numérica de partículas contidas na câmara, como segue abaixo:

$$Z_A = zN_A, \quad (57)$$

onde N_A denota a densidade numérica de partículas e a frequência de colisão z é dada por:

$$z = \sigma 2^{1/2} \bar{c} \kappa_A, \quad (58)$$

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

Levando a equação (58) na equação (57), temos a densidade total de colisão dada pelo número de colisões em certa região, dividida pelo volume da região e pelo tempo:

$$Z_A = \sigma \left(\frac{16RT}{\pi M} \right)^{1/2} \kappa_A^2 \quad (59)$$

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

$$Z_A = \sigma \left(\frac{16}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{N_A P^2}{RT}, \quad (60)$$

Comparando a equação (54) com a equação (60), podemos concluir que a constante k_2 da equação (56) terá a seguinte forma:

$$k_2 = \sigma \left(\frac{16}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{N_A}{RT} \quad (61)$$

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

$$\frac{dP}{dt} = -k_1 P - k_2 P^2 \quad (62)$$

Nota-se que durante o experimento de espalhamento a pressão na antecâmara é constante e igual a P_0 , ou seja, tem-se um equilíbrio dinâmico onde o escape do gás é contrabalanceado pelo fluxo de entrada do gás.

3.2.6 Processo de Adsorção e Dessorção e o Fluxo Gasoso.

Durante as medidas experimentais, o gás fica confinado na antecâmara (vide capítulo 5) e flui através de uma agulha. Nos casos de gases facilmente condensáveis, a variação da pressão com o tempo na antecâmara dependerá também de processos de adsorção e dessorção do gás nas superfícies de tubos e agulha na sua passagem até a câmara de vácuo. Esta variação pode ser dada por:

$$\frac{dP}{dt} = -k_1 P - k_2 P^2 + f_{des} - g_{ads} , \quad (63)$$

onde k_1 e k_2 , como dito anteriormente, é respectivamente a constante de efusão e a constante devido a colisões entre as moléculas do gás, e f_{des} e g_{ads} correspondem respectivamente as contribuições da dessorção e adsorção do gás nas superfícies. Quando em baixas pressões, os processos de adsorção e dessorção podem ser bem descritos pelo modelo de *Langmuir*^[56] como:

$$g_{ads} = k_{ads} N (1 - \Theta) P , \quad (64)$$

e

$$f_{des} = k_{des}N\Theta \quad (65)$$

Nas equações acima, k_{ads} e k_{des} são constantes das taxas de adsorção e dessorção, respectivamente. N é o número total de sítios de adsorção disponíveis nas superfícies e Θ é a fração de sítios ocupados por moléculas de gás. É razoável assumir que essa fração seja proporcional a pressão do gás contido no reservatório ^[57] $\Theta = \alpha P$, em que α é uma constante de proporcionalidade. Então, a equação (63) pode ser reescrita como:

$$\frac{dP}{dt} = -CP - DP^2, \quad (66)$$

onde

$$C = k_1 - (k_{des}\alpha + k_{ads})N, \quad (67)$$

e

$$D = k_2 - k_{ads}\alpha N \quad (68)$$

A integração da equação (66) resulta em:

$$P(t) = \frac{P_0 \exp^{-Ct}}{1 + \left(\frac{D}{C}\right)P_0 - \left(\frac{D}{C}\right)P_0 \exp^{-Ct}} \quad (69)$$

Os valores de C e D são obtidos através de um ajuste dessa expressão com a curva pressão versus tempo, $P(t)$ obtida experimentalmente. Como foi mencionada anteriormente, durante o experimento de espalhamento a pressão na antecâmara é constante e igual a um valor de P_0 , determinado pelo equilíbrio entre os fluxos de entrada e saída. Entretanto, para todos os valores de pressão P_0 , os efeitos da adsorção e dessorção são em princípio contrabalanceados. No contrabalanceamento de f_{des} e g_{ads} teremos:

$$\eta = -\left(\frac{dP}{dt}\right)_{saída,t=0} = k_1P_0 + k_2P_0^2, \quad (70)$$

e finalmente as constantes k_1 e k_2 podem ser obtidas através do ajuste dessa expressão para conjuntos experimentais de η e P_0 .

Capítulo 4

Aparato Experimental

As medidas foram realizadas em aparato experimental já existente ^[29]. Para fins de contextualização das medidas realizadas, os detalhes do aparato experimental são apresentados a seguir.

4.1 Espectrômetro e Câmara de Espalhamento

O espectrômetro situa-se dentro de uma câmara de alto-vácuo e é composto basicamente por um canhão de elétrons acoplado a um mecanismo de posicionamento angular, um detector de elétrons dotado de um seletor de energia (analisador) do tipo campo retardador, um coletor de Faraday para monitoramento do feixe de elétrons gerado pelo canhão e por uma linha de gás para produção do feixe gasoso. Neste trabalho, o espectrômetro foi utilizado para realizar medidas de espalhamento com energias desde 100 eV a 1000 eV. O canhão de elétrons possui dimensões físicas que permitem a rotação no intervalo de aproximadamente de -40° a 135° . A geometria de espalhamento utilizada é a de feixes cruzados onde o feixe de elétrons incide perpendicularmente sobre o feixe gasoso. Para isso, a agulha, fonte de produção do feixe gasoso, situa-se perpendicularmente ao plano do espalhamento formado pelo canhão e analisador-detector. O diagrama esquemático do espectrômetro pode ser visualizado na Figura 4.

Para a produção do feixe gasoso utiliza-se uma agulha do tipo tubo simples (ATS). Ela tem-se mostrado uma boa opção nos casos em que são medidas substâncias que sofreriam aderência a grande superfície dos capilares da agulha do tipo multicapilar. O diâmetro da agulha- ATS utilizado é de 1 mm com 5 cm de comprimento. Acoplado à câmara de alto-vácuo, tem-se um sistema de admissão de gás (linha de gás) com um medidor de pressão de membrana capacitiva (mod. 622A11TED MKS-Baratron).

Um conjunto de três pares de bobinas é posicionado ao redor da câmara de espalhamento com intuito de minimizar os efeitos do campo magnético da terra (Figura 5). Dessa forma, um campo magnético é gerado em sentido oposto ao campo terrestre, resultando em um campo magnético

aparente residual da ordem de 10 mGauss, minimizando o efeito do campo sobre as trajetórias dos elétrons. Além disso, vale salientar que assim como todos os elementos do espectrômetro, todo o equipamento é construído em materiais não magnéticos como latão, alumínio, teflon, aço inox 304, molibdênio e ouro.

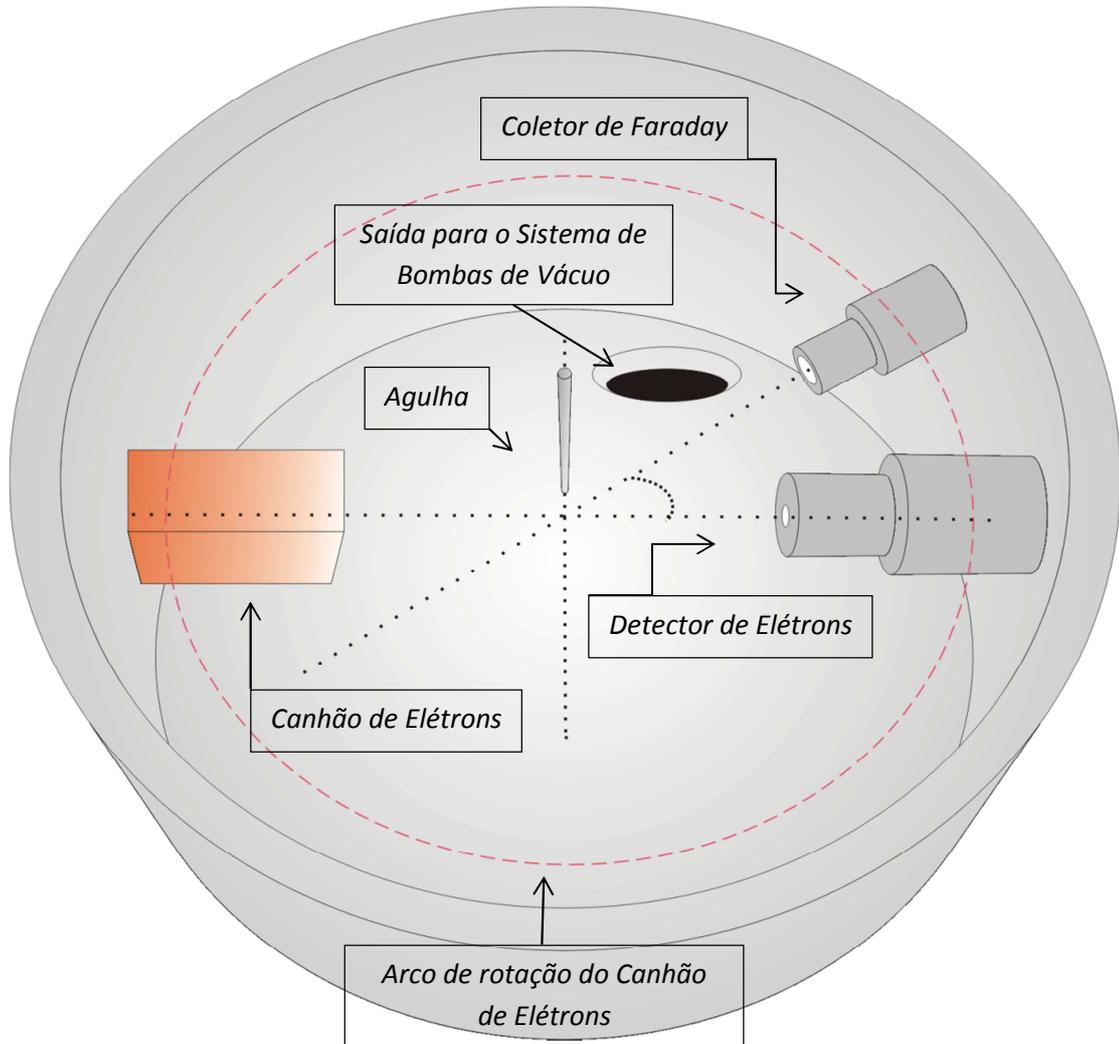


Figura 4 - Câmara de espalhamento.



Figura 5 – Bobinas de Helmholtz

4.2 Sistema de Bombas de Vácuo

O espectrômetro está localizado dentro de uma câmara de vácuo ^[28], cilíndrica, construída em alumínio com diâmetro interno de 585 mm e altura de 500 mm acoplada a um sistema convencional de alto-vácuo (Figura 4). O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica (mod. 30 two stage EDWARDS) responsável pelo pré-vácuo da ordem de 10^{-3} torr e por uma bomba difusora (mod. VHS6 VARIAN) responsável pela obtenção de pressões da ordem de 10^{-7} torr. O sistema possui uma armadilha criogênica (mod. P-100 POLYCOLD SYSTEM) localizada entre a bomba difusora e a câmara de alto-vácuo para evitar que os vapores de óleo subam até a câmara.

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

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

4.3 Canhão de Elétrons

O canhão utilizado neste trabalho pode ser visto esquematicamente na Figura 6. Esse modelo apresenta boas condições de operação, tais como foco e estabilidade, no intervalo entre 100 e 1000 eV, e já foi utilizado em diversos trabalhos anteriores^{[58] [22] [59]}. Na Figura 7, tem-se a foto do canhão de elétrons. A fonte de elétrons constitui-se basicamente de um cilindro de “Wehnelt” (*G*) e de um anodo responsável por extrair os elétrons de um filamento de tungstênio (catodo). O cilindro de Wehnelt, também chamado de grade, possui uma fenda onde apenas a ponta do filamento fica exposta. Devido a uma resistência intercalada entre o filamento e o cilindro, o filamento fica em um potencial mais positivo em relação ao cilindro. Este, portanto tem a função de repelir os elétrons produzidos pelo filamento de forma a acumular a nuvem eletrônica no centro da fenda. Os elétrons são gerados termoionicamente pelo filamento passando por este uma corrente em torno de 2-2,8 A. Sendo o anodo deixado no potencial da terra, ou seja, mais positivo que o filamento, os elétrons são extraído devido à diferença de potencial e acelerados a uma energia cinética equivalente a essa diferença. Uma lente eletrostática do tipo unipotencial (Einzel) formada pelos elementos *L1*, *L2* e *L3* (vide **Figura 6**) é responsável pela focalização do feixe eletrônico sobre o feixe gasoso. Na extremidade do canhão possui dois pares de deflexões perpendiculares entre si (*Q*) que permitem a deflexão do feixe nas coordenadas *x-y* sendo usadas para o posicionamento do feixe sobre a região de espalhamento. O canhão é montado sobre uma mesa rotatória cujo eixo de rotação coincide com a agulha - ATS. Com esse arranjo é possível girar o canhão em torno do centro de colisão dentro do intervalo angular de -40° a 135° . A intensidade do feixe é monitorada por um coletor de Faraday acoplado em um dos flanges laterais da câmara de espalhamento.

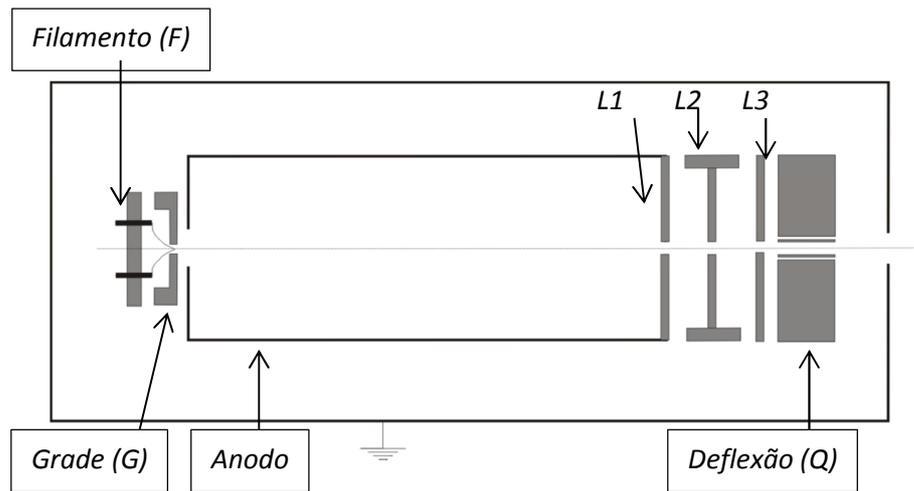


Figura 6 – Canhão de elétrons

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

$$\Delta E = 2.54 kT , \quad (71)$$

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

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

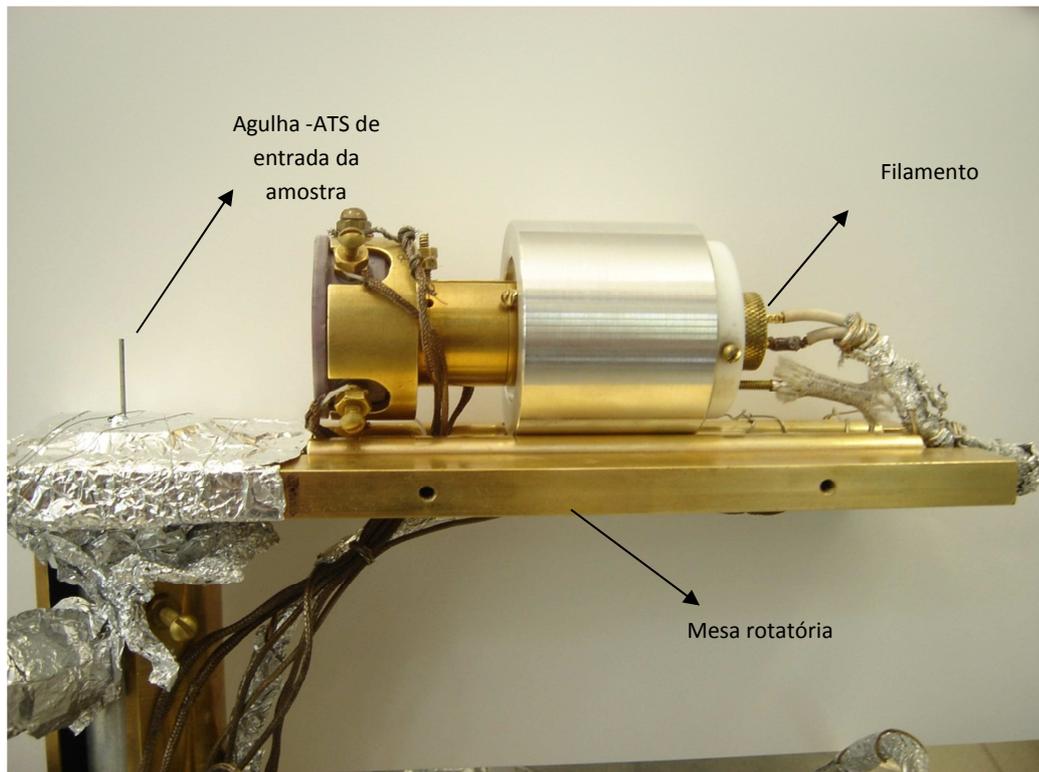


Figura 7 - Visão parcial do espectrômetro de elétrons de energias intermediárias em que se vê o canhão de elétrons e o tubo para introdução de amostras.

4.4 Linha de Gás

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

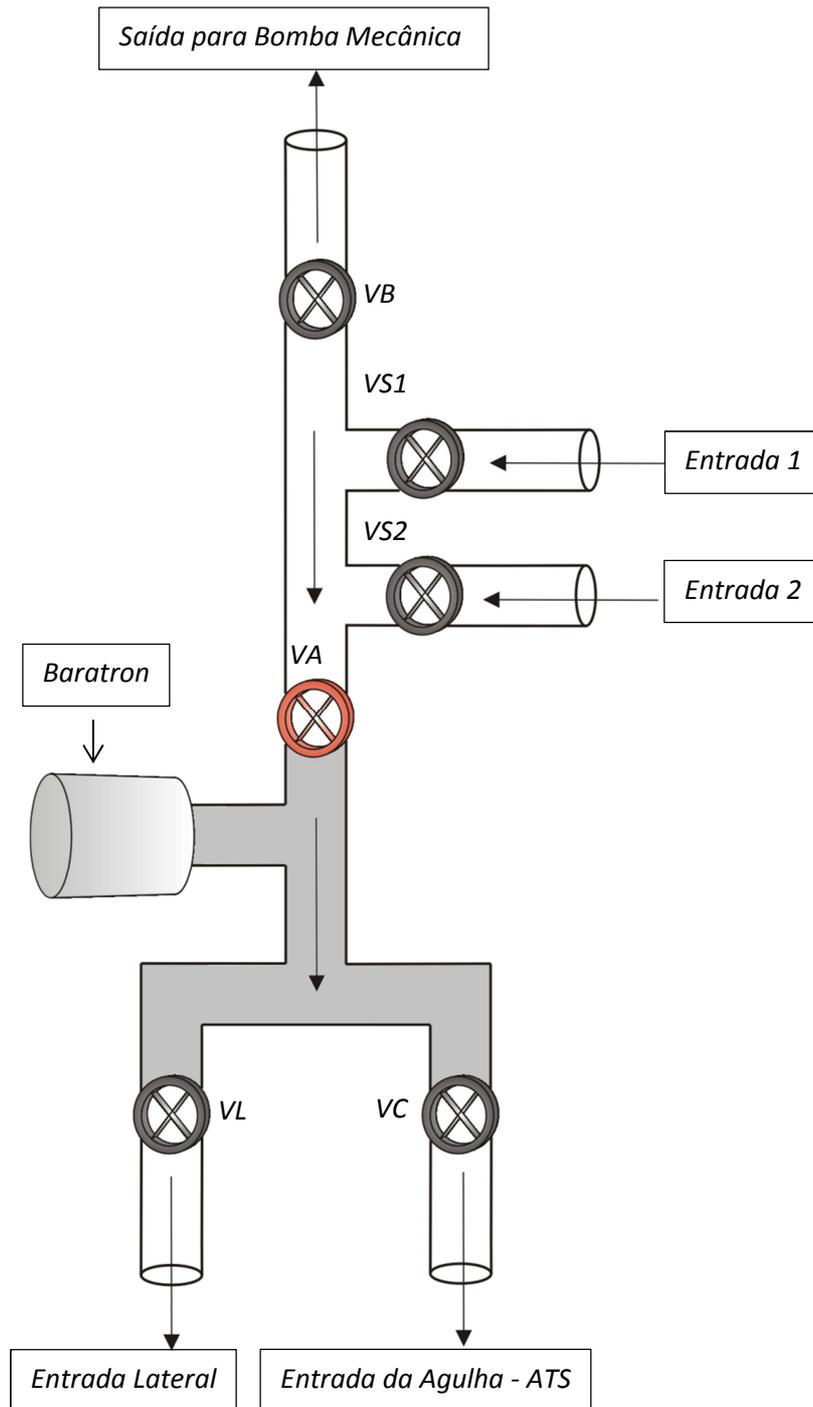


Figura 8 - Arranjo esquemático da linha de gás.

4.5 Coletor de Faraday

A intensidade do feixe eletrônico transmitido é monitorada por um coletor de Faraday, mostrado esquematicamente na Figura 9. O coletor é composto por um elemento interno fabricado em cobre e possui a entrada com abertura de 5mm. Este elemento é envolvido por um cilindro, também fabricado em cobre, e deixado no potencial da terra. O elemento interno é ligado a um eletrômetro de alta sensibilidade (mod. 486 KEITHLEY INSTRUMENTS) que mede correntes na faixa de 2 nA, com resolução de 10 fA, até 2 mA, com resolução de 10 nA.

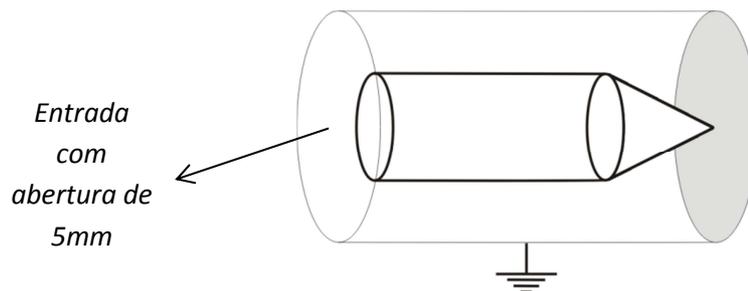


Figura 9 – Representação esquemática do coletor de elétrons.

A geometria do coletor foi projetada de forma a maximizar a captura dos elétrons. O formato cônico ao final do elemento interno impede a saída dos elétrons que passaram pela abertura. Durante todo o trabalho, correntes da ordem de nanoampères puderam ser obtidas com boas condições de foco e estabilidade nos intervalos de energia estudados.

4.6 Detetor de Elétrons

O sistema de análise e detecção de elétrons é composto pelo analisador e pelo detetor de partícula carregada. Os analisadores surgiram com a finalidade de possibilitar a medida da energia cinética de partículas. Em vista da importância deste tipo de medida, durante anos, muitos trabalhos têm sido feitos na construção de analisadores de energia para medir com precisão a energia cinética de elétrons. Os primeiros usos foram feitos em espectroscopia nuclear no estudo de decaimento beta. Mais tarde, o emprego foi estendido a várias técnicas espectroscópicas tais como: difração de elétrons de baixas energias (Low Energy Electron Diffraction - LEED), espectro de fotoelétron na região do ultravioleta (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy - UPS), espectro de fotoelétron na

região de raio-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS), espectroscopia de elétrons Auger e espectroscopia por perda de energia de elétrons (Eletron Energy Loss Spectroscopy - EELS)^[60].

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

A resolução angular do sistema é definida pelo cone de acceptance do analisador. Este cone é definido pelo conjunto de fendas ($F1$, $F2$, $F3$ e $F4$) dispostas na entrada do sistema de detecção. Desta forma, somente o volume de colisão efetivamente dentro deste cone pode contribuir para intensidade de elétrons espalhados.

O analisador utilizado neste trabalho é um analisador de campo estático do tipo campo retardador (ACR). Na literatura podemos encontrar muitos trabalhos onde o uso do ACR é sistematicamente discutido e avaliado^{[61] [62] [63] [64] [65]}. A escolha pelo ACR se deve a sua simplicidade de construção e aos bons resultados obtidos até o momento com esse tipo de analisador.

O princípio de funcionamento deste analisador é o de uma barreira de potencial que só permite a passagem de elétrons com energia superior a altura de uma barreira, funcionando como um filtro. Esse filtro consiste em uma grade ou uma fenda, na qual se aplica um potencial retardador V , no trajeto dos elétrons até o detector. Portanto, somente elétrons com energia $E = eV_0$ onde $V_0 \geq V$ serão detectados. Na Figura 10 podemos observar o esquema do analisador.

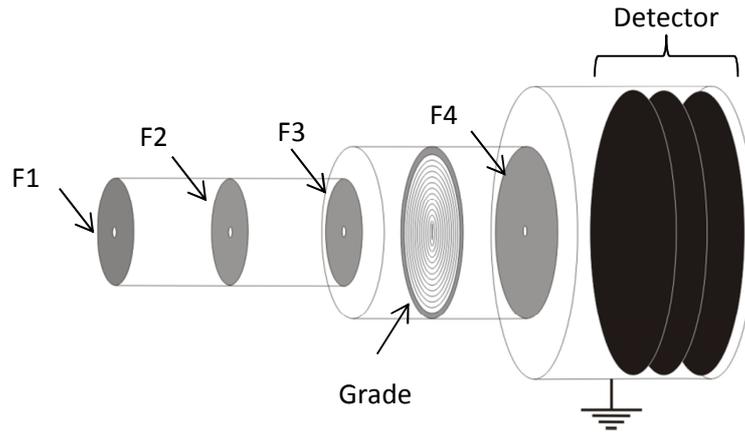


Figura 10 – Figura esquemática do analisador - detector

Ao variar o potencial na grade apenas os elétrons com energia igual ou acima da barreira de potencial serão detectados. A Figura 11 mostra uma curva corte característica que apresenta o número de elétrons detectados em função do potencial na grade do analisador. A distribuição em energia dos elétrons detectados pode ser obtida pela derivada primeira da intensidade integrada em função do potencial retardador (Figura 12).

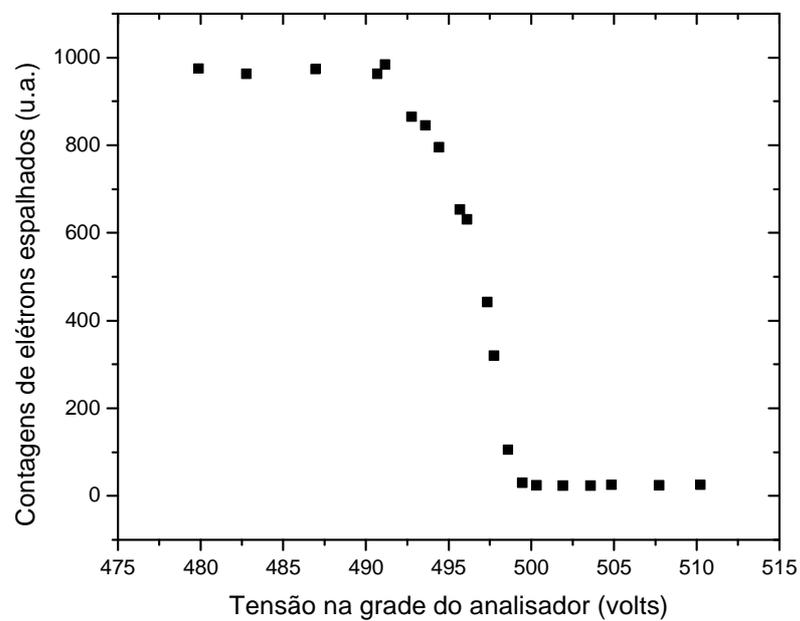


Figura 11 – Curva de corte do ACR para elétrons com energia de impacto de 500 eV.

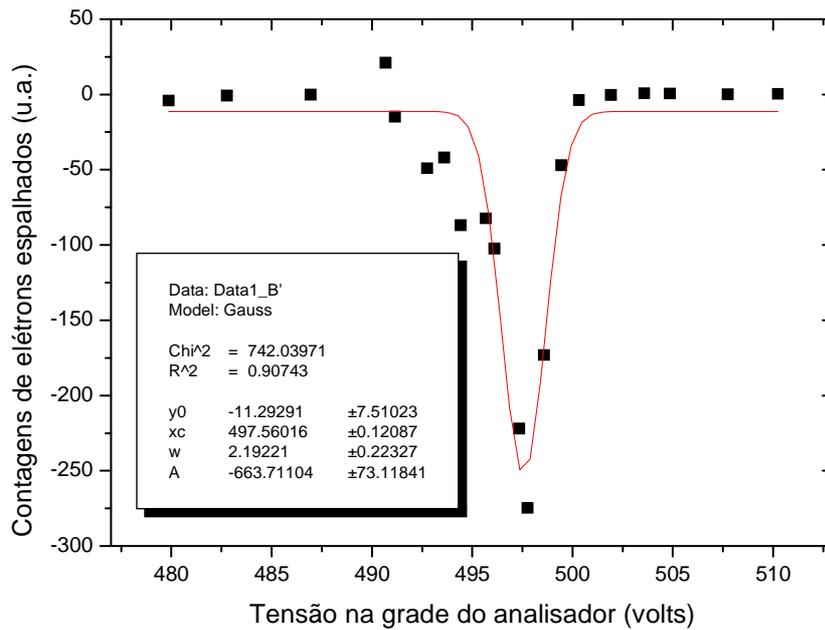


Figura 12 – Distribuição em energia do analisador.

A distribuição em energia do analisador é cerca de 2,2 eV, que comparado à distribuição em energia do feixe de elétrons é cerca de 4 vezes maior. Experimentalmente^{[66] [67] [68] [69]}, foi verificado que a tal resolução pode ser degradada devido ao surgimento de uma diferença de potencial entre os fios da grade e o centro dos furos. Essa deterioração da resolução pode ser minimizada com a modificação geométrica da grade, empregando malhas mais finas ou até grades múltiplas ligadas ao mesmo potencial.

Teoricamente, define-se como resolução relativa ($\Delta E/E$) a razão entre a largura total à meia altura da distribuição de energia dos elétrons que emergem do analisador, e o valor de energia no ponto máximo da distribuição que pode ser dada por^[62]:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{r_0^2}{16d^2} \approx 10^{-3}, \quad (72)$$

onde $d = 5$ mm é a separação entre a grade retardadora e a fenda de entrada ($F3$) e $r_0 = 0,5$ mm é o raio da fenda.

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

Capítulo 5

Procedimento Experimental

A seguir será descrito em detalhes o procedimento experimental para a realização das medidas de SCDE.

5.1 Alinhamento do Canhão, Agulha e Analisador

Um dos principais fatores que influencia diretamente nas medidas experimentais é a questão do alinhamento dos elementos: canhão de elétrons, agulha e analisador. Uma vez garantido esse alinhamento, o volume de espalhamento – região de intersecção entre o feixe de elétrons e o feixe gasoso - permanece suficientemente invariável com a rotação do canhão. O alinhamento do feixe de elétrons com a agulha e o analisador depende basicamente de dois fatores: da construção do equipamento e do direcionamento correto do feixe de elétrons. No primeiro caso, o canhão deve estar posicionado em alinhamento com a agulha e esta deve estar no eixo de rotação do canhão. Além disso, quando o canhão é posicionado em 0° , a linha reta que parte do canhão deve passar pela agulha e pela fenda do analisador (Figura 4). O segundo fator, depende da otimização de valores das fontes que alimentam a deflexão Q da saída do canhão (Figura 6) e das fontes que alimentam as bobinas de Helmholtz (Figura 5).

Os resultados obtidos ao longo dos anos mostraram que a construção do equipamento de medida permite um bom alinhamento destes elementos. Contudo, devido a variações das fontes, posição da ponta do filamento exposta na fenda da grade, campos elétricos espúrios, entre outros fatores, deve-se checar o alinhamento em cada medida.

Tendo essas condições satisfeitas, vários testes experimentais mostraram que o bom alinhamento do sistema, permite obter uma curva relativa do espalhamento de elétrons com boa concordância com a literatura. Isto pode ser verificado a seguir, comparando uma curva experimental de argônio com energia de impacto de 200 eV, com dados experimentais de Dubois^[70]. Os dados de Dubois apresenta um erro total de 12% e dentro deste erro observamos uma excelente concordância de nossos dados experimentais

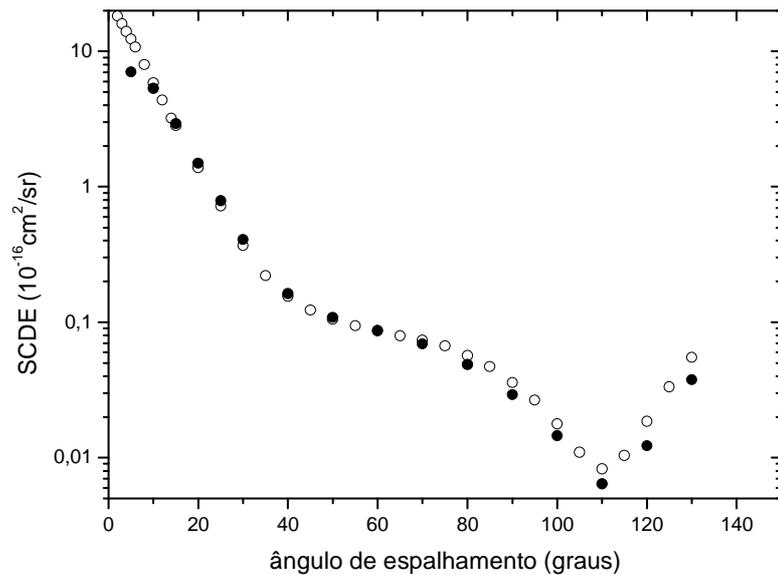


Figura 13 – Curva com dados experimentais da SCDE do argônio normalizados aos dados da literatura com energia de impacto de 200eV: Dubois^[70] – círculo vazio (○); medida experimental – círculo cheio (●).

5.2 Medida Relativa do Espalhamento de Elétrons

Descreveremos a seguir o procedimento experimental na realização da medida relativa e para isso vide Figura 8. Tanto em VS1 quanto em VS2 pode-se conectar o gás a ser estudado. Com o gás de estudo conectado, abrem-se as válvulas VA e VC e espera-se a estabilização do fluxo gasoso, que em geral leva um tempo de 3 a 5 minutos para gases e 40 minutos para vapores de líquidos. A pressão no interior da câmara de alto-vácuo é monitorada pela válvula de ionização, enquanto que o valor da pressão no reservatório de gás (antecâmara) é monitorado pelo MKS-Baratron (nas medidas relativas são geralmente bem mais altas – de 3 a 4 torr - que nas medidas absolutas – menor que 0,5 torr). Após a estabilização da pressão no reservatório de gás, medem-se as intensidades dos elétrons detectados. Através do contador de elétrons, são feitas as contagens dos elétrons espalhados para cada ângulo de espalhamento obtendo a curva relativa da distribuição angular dos elétrons espalhados, tanto pelo feixe gasoso (VC aberto), quanto pelo gás difuso (VL aberto). A subtração dos dois valores de intensidade, respectivamente (VC aberto) e (VL aberto), dá a distribuição angular de elétrons espalhados já descontados o espalhamento por gases deslocalizados pelas superfícies, fendas, etc. (background). Para cada gás estudado procura-se fazer ao menos 3 conjuntos de medidas. Observando-se boa reprodutibilidade entre eles (desvios $\leq 3\%$) é feita a média entre os

conjuntos e o resultado é tomado como a distribuição angular de elétrons espalhados àquela energia (Figura 13).

5.3 Normalização da Curva Relativa a Partir do Valor Absoluto da SCDE

Após a realização da medida relativa da distribuição angular $I(E_0, \theta)$, esta é normalizada através de valores absolutos, ou seja, valores da SCDE. Conforme a Equação (45) deve-se obter a intensidade espalhada para ambos os gases, o de estudo e do gás padrão, assim como, os valores respectivos de fluxo gasoso para então obter valores absolutos de SCDE.

Para a obtenção dos valores absolutos adota-se o seguinte procedimento (vide Figura 8). Mantém-se o canhão direcionado em 25° , ou seja, diretamente ao coletor de faraday. Introduce-se o gás a ser estudado em VS1, por exemplo, e faz-se a medida do espalhamento de elétrons com VC aberto. Essa medida é feita para várias pressões na antecâmara, controladas por VA e monitoradas pelo baratron, desde aproximadamente 0,1 torr até 0,5 torr. Para cada medida de espalhamento faz-se também a medida respectiva de background, ou seja, com VL aberta e VC fechada. No total são feitas 5 medidas dentro deste intervalo de pressão. Faz-se o mesmo com o gás padrão, porém, antes de ser feita a medida realiza-se a limpeza da linha de gás, através da bomba mecânica, para que seja garantida somente a presença do gás em questão.

Como mencionado anteriormente, necessitamos agora obter os dados dos fluxos gasosos para cada gás e pressão medidos anteriormente.

5.3.1 Medida do Fluxo Gasoso

Como dito anteriormente, para a formação do feixe gasoso é comum utilizar uma agulha - AM que fornece feixes gasosos com boas propriedades de colimação, e assim permitindo que o volume de colisão fique mais bem definido e com menor dimensão. Porém, ao trabalharmos com vapores tivemos alguns problemas. Ao inserir os vapores na câmara de alto-vácuo, através dos capilares, levava um tempo longo para a pressão se estabilizar no valor da pressão de trabalho. Na troca da substância para o gás padrão, para realizar a medida para a calibração à escala absoluta, há também um tempo de espera, pois é preciso garantir que o composto tenha sido totalmente bombeado. Durante a exposição prolongada aos vapores o sistema pode alterar as condições de

medida, comprometendo-as, uma vez que o método é comparativo. Além disso, a grande área superficial dos multicapilares pode resultar em condensação e aderência do vapor condensado dificultando assim, o bombeamento. Perante este problema utilizou-se uma agulha - ATS com fator de forma $\gamma = 0,02$ para contornar os problemas mencionados.

O fluxo é determinado indiretamente relacionando-o à queda de pressão (P) no reservatório de gás, registrada pelo MKS-Baratron, ao se fechar a VA (Figura 8) enquanto se mantém VC aberta. No início do processo da medida, quando o gás é admitido na antecâmara, ao se abrir VA há um aumento gradativo na pressão. Após um intervalo de tempo (tempo de estabilização, t_0) é atingido o regime de fluxo estacionário, onde $dP/dt = 0$, pois o fluxo de entrada se iguala ao fluxo de saída. Nessa condição de pressão estável P_0 , fecha-se VA e faz-se a coleta de medidas da queda da pressão versus tempo através da interface GPIB-USB-HS da National Instruments, para vários valores de P_0 , desde 0,1 torr até aproximadamente 3 torr.

O ajuste do conjunto P versus t permite obter os valores de C e D de acordo com a equação (69). O fluxo gasoso no instante que é feita a medida de $I(E_0, \theta)$ é estimado como sendo igual a $\eta = CP_0 + DP_0^2$. Com diversos valores de P_0 , C , D e conseqüentemente os de fluxos gasosos, faz-se um gráfico de fluxo gasoso η em função de P_0 (Figura 15) e através do ajuste da curva é possível obter o fluxo gasoso para qualquer valor de pressão dentro do intervalo estabelecido.

Com os dados em mãos, de acordo com a equação (44), faz-se um gráfico de intensidade espalhada I em função do fluxo η (Figura 18), para o gás de estudo e para o gás padrão, onde o coeficiente angular é proporcional a SCDE, e através do valor bem conhecido da SCDE do gás padrão é possível determinar o valor absoluto da SCDE.

5.4 Análise e Estimativa dos Erros Experimentais

O erro total estimado para as medidas absolutas da SCDE foi obtido através dos procedimentos padrões de propagação de erros^[71]. Tem-se que o erro porcentual total pode ser estimado considerando-se que:

$$\Delta^2 = \Delta_p^2 + \Delta_n^2 + \Delta_r^2 \quad (73)$$

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

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

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

A partir disso o erro total associado à medida relativa foi estimado em cerca de 4%. Temos que a incerteza associada à determinação do fluxo gasoso foi estimada em 4%, e, portanto o erro devido ao processo de normalização, obtido considerando-se a propagação de erros foi estimado em 8%. Os valores absolutos da SCDE do gás padrão (Ar e N₂) utilizado neste trabalho são de Jansen *et al* ^[42] que apresenta uma incerteza total de 6,5% nas medidas com intervalo de energia de 200 – 1000 eV e de Dubois e Rudd ^[70] com incerteza total de 19% e 12% para 50 eV e 100 eV respectivamente. Portanto, o erro total associado a nossa medida absoluta é de aproximadamente 11% nas medidas de 200 - 1000eV e 21% para 50 eV e 15% para 100 eV.

Capítulo 6

Apresentação e discussão dos resultados

Iniciaremos este capítulo com a apresentação de estudos de fluxos gasosos para as substâncias estudadas neste trabalho.

6.1 Dados de fluxos gasosos

Como vimos no capítulo 2 a obtenção experimental de SCDE, pressupõe o conhecimento da densidade numérica de espalhadores na região de colisão, que por sua vez está relacionado com o fluxo de gás pela agulha ATS. Nosso grupo realizou recentemente uma investigação bastante detalhada dos parâmetros cinéticos que estão envolvidos no fluxo gasoso dos vapores de substâncias, em que se levaram em conta os mecanismos de adsorção e dessorção nas superfícies da câmara (Seção 3.2.6). Como já mencionado na seção 5.3.1, o fluxo gasoso relativo pode ser determinado através de curvas de decaimento de P versus t . Na Figura 14 é possível ver exemplos de curvas típicas de decaimento dos isômeros: Etanol e dimetil éter (DME).

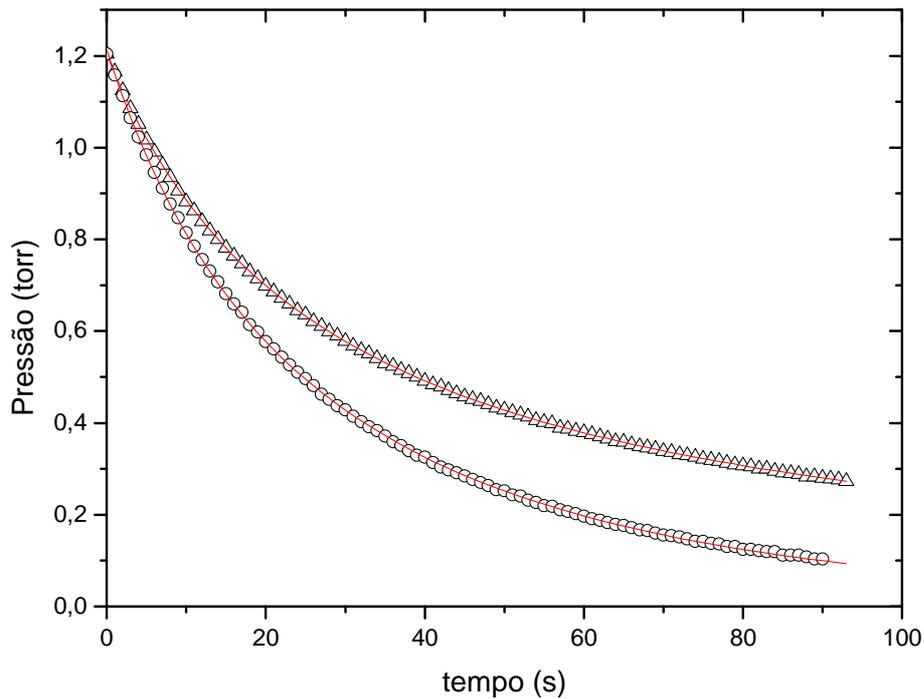


Figura 14 – Decaimento pressão em função do tempo para os isômeros: etanol – triângulos (Δ) e DME – círculos (\circ); ajuste das curvas através da equação (69) – linha (—)

Por serem isômeros, esses compostos apresentam a mesma fórmula molecular, ou seja, tem o mesmo peso molecular (46 u.a.), apenas as fórmulas estruturais são distintas. Se o decaimento fosse decorrente apenas da efusão, então ambos deveriam apresentar curvas idênticas. Entretanto, é bastante evidente o decaimento para o etanol é bem mais lento que para o DME. Este fato poderia em princípio estar relacionado com a formação de oligômeros da molécula de etanol, uma vez que no decaimento poderia ser justificada se a massa maior. Inclusive do ponto de vista de propriedades químicas, o etanol pode formar ligações de hidrogênio intermoleculares devido a presença de grupamentos OH que apresentam ligação covalente polar. Já o DME, por ser um éter, não forma ligações de hidrogênio. Mas, em princípio descartamos essa possibilidade, visto que a constante de equilíbrio de dimerização do etanol é bastante baixa ($K_{dim} = 0,0231 \text{ atm}^{-1}$ a 373 K) [72]. Outra possibilidade é a competição de outros mecanismos além da efusão, tais como: fluxo intermediário e processos de adsorção e dessorção. Inclusive se houver formação de ligações de hidrogênio elas estabilizarão melhor a adsorção nas superfícies. Diante disso, ajustamos a curva de P versus t , através da equação (69) obtendo as constantes C e D , nas quais estão implícitas as constantes k_{ads} e k_{des} de adsorção e dessorção respectivamente.

A partir dos valores de C e D, é possível determinar o valor do fluxo η para um determinado valor de pressão P_0 usando a equação (70), pois como já mencionado anteriormente, na pressão de equilíbrio P_0 os efeitos da adsorção e dessorção são em princípio contrabalanceados.

Para determinarmos os valores de k_1 e k_2 , são realizadas várias medidas de decaimento de pressão para vários valores de pressão P_0 e encontram-se valores respectivos de fluxos gasosos. Para cada molécula é feito um conjunto de aproximadamente vinte medidas. Na figura a seguir é apresentada a curva típica com valores de fluxo em função da pressão P_0 para as moléculas de: Etanol - C_2H_5OH , Metanol - CH_3OH , Dióxido de Enxofre - SO_2 e Tetrahydrofurano (THF) - C_4H_8O .

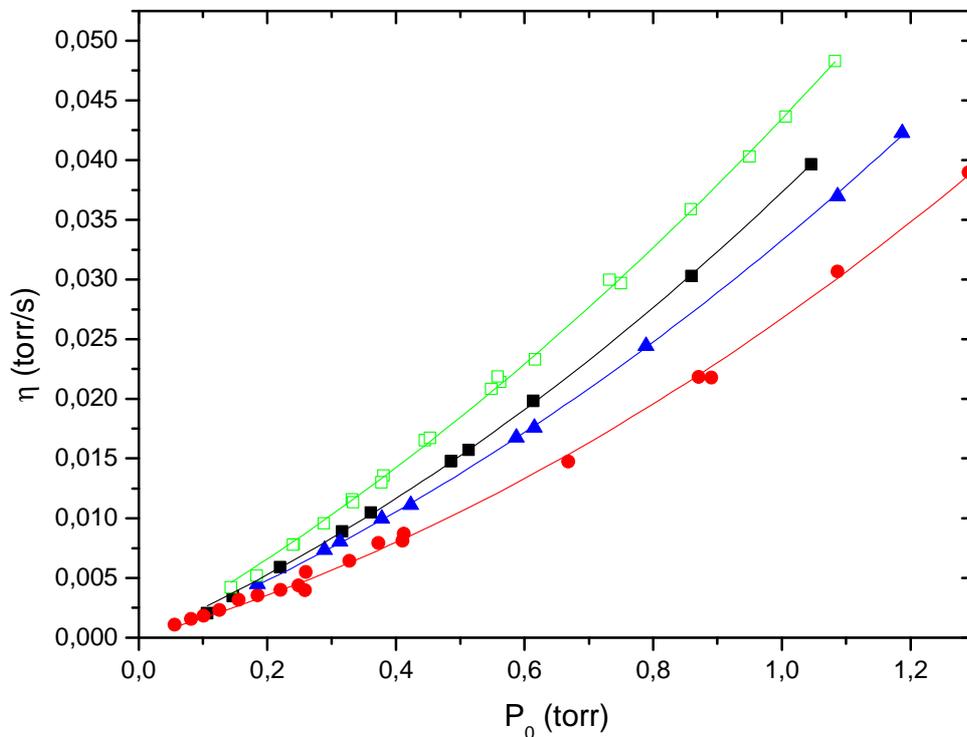


Figura 15 – Fluxo em função da pressão de equilíbrio. Dados para: Etanol – quadrado cheio (■); Metanol – quadrado vazio (□); Dióxido de Enxofre – triângulo (▲) e Tetrahydrofurano – círculos (●). Ajustes – linha (—).

Usando a equação (70) para cada molécula encontramos os valores respectivos de k_1 e k_2 . Na tabela a seguir apresentamos os dados de k_1 , k_2 , os diâmetros de esfera rígida δ estimados e a massa molar das substâncias estudadas neste trabalho juntamente com outras já estudadas e publicada pelo grupo^[25].

Moléculas	Peso molecular (g/mol)	δ (Å)	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (torr ⁻¹ s ⁻¹)
Hélio	4,0	2,18	0,0858	0,0095
Neônio	20,2	2,38	0,0375	0,0057
Nitrogênio	28,0	3,14	0,0326	0,0113
Etano	30,1	3,70	0,0347	0,0131
Metanol	32	3,76	0,0309	0,0124
Argônio	39,9	2,94	0,0290	0,0062
Propano	44,1	4,06	0,0267	0,0166
Dimetil Éter	46	3,94	0,0270	0,0135
Etanol	46	4,05	0,0255	0,0124
Dióxido de Enxofre	64	3,55	0,0229	0,01014
THF	72,1	4,41	0,0161	0,0104
TMS	88,2	5,10*	0,0183	0,01985
Acetato de Etila	88	4,82	0,0171	0,01528
Xenônio	131,3	3,43	0,0160	0,0065

* Valores obtidos através de modelo de Van der Waals usando constantes críticas^{[73] [74]}

Tabela 1 – Valores experimentais de k_1 e k_2 obtidas através do ajuste da equação (70).

Com os valores de k_1 e k_2 e usando as equações (53) e (61), podemos testar a dependência linear de k_1 com o inverso da raiz quadrada da massa e $k_2.M^{1/2}$ com o diâmetro da esfera rígida ao quadrado. Esses gráficos são apresentados a seguir.

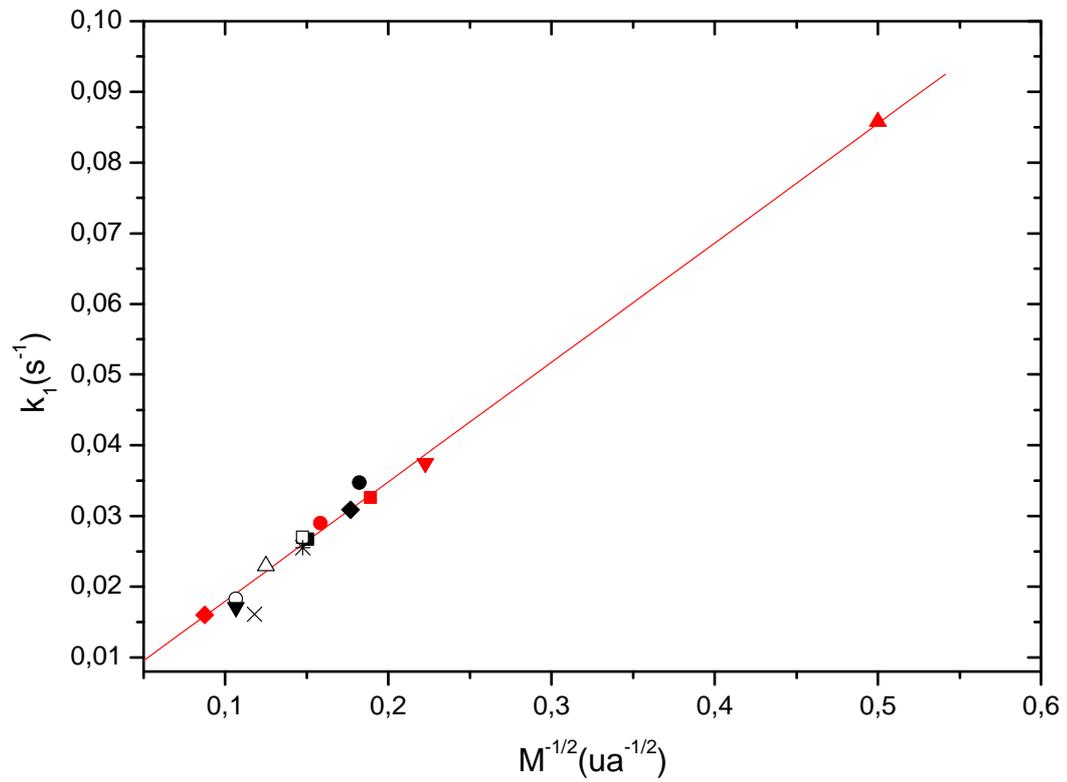


Figura 16 – k_1 em função do inverso da raiz quadrada da massa molar. Dados em vermelho são dos gases nobres e do N_2 : Hélio- triângulo (\blacktriangle); Neônio- triângulo invertido (\blacktriangledown); Nitrogênio – quadrado (\blacksquare); Argônio- círculo cheio (\bullet); Xenônio – losango (\blacklozenge). Dados em preto: Etano – círculo (\bullet); Metanol – losango (\blacklozenge); Propano – quadrado (\blacksquare); Dimetil Éter – quadrado vazio (\square); Etanol – asterisco ($*$); Dióxido de Enxofre – triângulo vazio (\triangle); Tetrahydrofurano- cruz (\times); Tetrametilsilano – círculo vazio (\circ) e acetato de etila – triângulo invertido (\blacktriangledown).

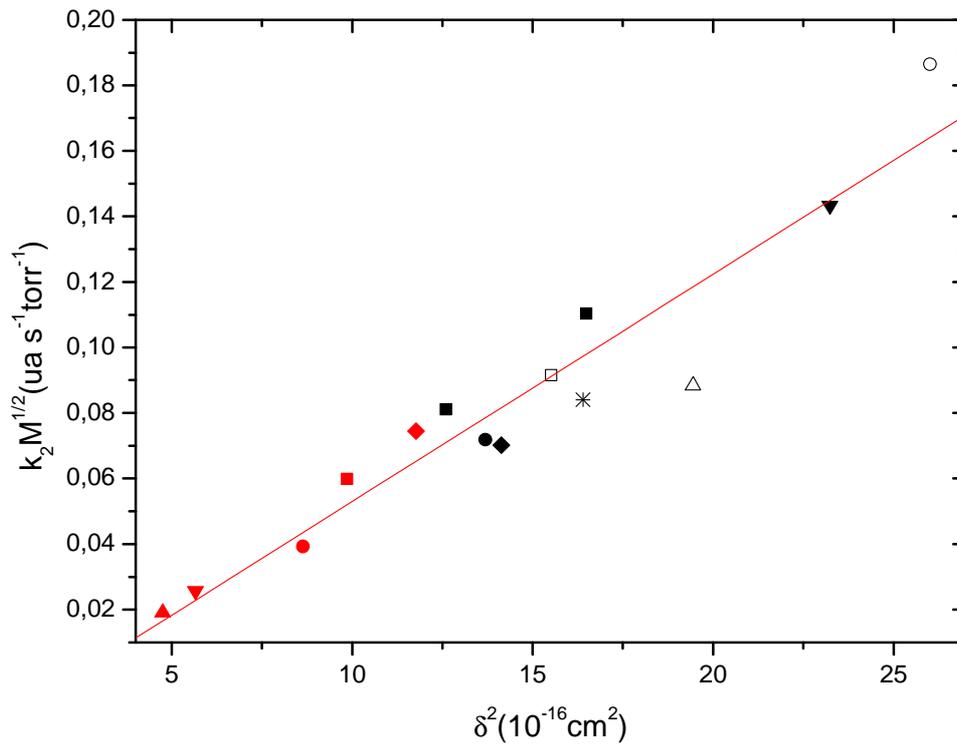


Figura 17- Dependência linear de $k_2.M^{1/2}$ em função do diâmetro ao quadrado da esfera rígida. A legenda é a mesma da figura anterior

Notamos através da Figura 16 que as constantes de efusão k_1 das substâncias puderam ser obtidas adequadamente e estão de acordo com a equação (53). Em vermelho temos dados para os gases nobres e em preto os dados para as demais substâncias e notamos que em todas as substâncias, k_1 segue uma linearidade com o inverso da raiz quadrada da massa. No caso da Figura 17, notamos também uma dependência linear da constante de velocidade de segunda ordem multiplicado pela raiz quadrada da massa ($k_2.M^{1/2}$) com o diâmetro ao quadrado de esfera rígida δ estimado para cada substância. Dentro das incertezas com que são conhecidos os δ , os resultados estão razoáveis, no entanto, ficam nítidos os desvios de algumas substâncias, tais como: o TMS e o SO_2 . Estes desvios podem estar relacionados ao diâmetro da esfera rígida, uma vez que este tipo de determinação está sujeito a mais erros.

Diante destas análises apresentadas, podemos confiar nos valores de fluxos gasosos encontrados para cada molécula deste trabalho. Tendo os valores de fluxos gasosos para cada pressão de equilíbrio P_0 e utilizando a equação (44), fizemos um gráfico de intensidade espalhada (I) em função do produto da raiz quadrada da massa pelo fluxo gasoso ($M^{1/2} \cdot \eta$), para o gás de estudo e

para o gás padrão, onde os coeficientes angulares das retas ajustadas (CAD) são proporcionais às respectivas SCDE. A constante de proporcionalidade é relacionada a parâmetros do aparelho e é o mesmo para ambos. Portanto, a partir das razões dos CADs e conhecendo-se a SCDE do gás padrão é possível determinar a SCDE do gás de estudo. Na Figura 18, observamos retas típicas para o caso do acetato de etila e o argônio a 200 eV.

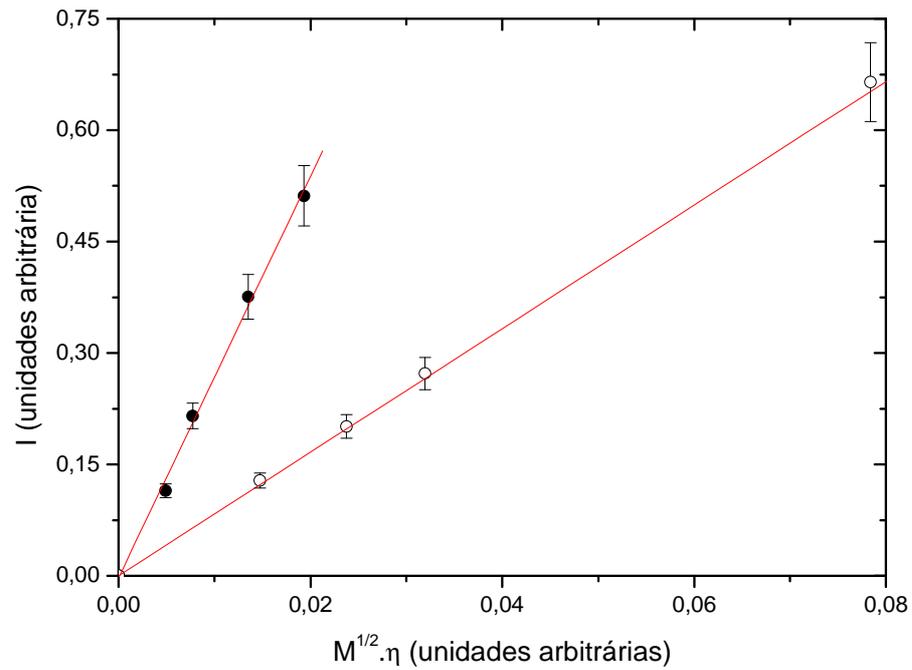


Figura 18 – intensidade de elétrons espalhados em função da raiz quadrada da massa multiplicada pelo fluxo gasoso. Intensidade de elétrons espalhados para o acetato de etila – círculo cheio (●); para o argônio – círculo vazio (○); ajuste – linha (—).

6.2 Dados de SCDE

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos de SC da interação de elétrons com diversas moléculas. Para todas as espécies estudadas, as curvas de intensidades de espalhamento relativas em função de ângulo de espalhamento foram normalizadas através da TFR. Os gases padrão utilizados nas medidas foram o Ar e o N₂. Para o Ar, foram usados valores medidos por Jansen^[42] e para o N₂ os valores publicados por Dubois e Rudd^[70]. Para as medidas de 200 – 1000 eV o erro associado ao padrão é de 11 % e para medidas de 50 eV e 100 eV o erro é de 21% e 15% respectivamente. A medida absoluta foi feita no ângulo de 25° que coincide com a posição do coletor de Faraday, permitindo assim, o monitoramento da corrente durante a medida. Desta forma, os dados relativos foram normalizados neste ângulo.

As moléculas estudadas são apresentadas em três grupos distintos de acordo com as motivações dos estudos realizados. O primeiro grupo é formado pelos hidrocarbonetos, etano (C₂H₆) e propano (C₃H₈), e álcoois, metanol (CH₃O) e etanol (C₂H₅O). O segundo grupo é formado por moléculas que apresentam átomos mais pesados: dióxido de enxofre (SO₂) e o tetrametilsilano (C₄H₁₂Si). O terceiro e último grupo é o de biomoléculas: Tetrahidrofurano (C₄H₈O), trimetilfosfato (C₃H₉O₄P) e o acetato de etila (C₄H₈O₂).

6.2.1 Grupo 1. Hidrocarbonetos e Álcoois

Este primeiro grupo de moléculas constituído por etano, propano, metanol e etanol, fizeram parte de um estudo de colaboração teórico-experimental. Neste trabalho foi feita a parte experimental. As moléculas citadas contém apenas átomos leves (H, C e O) e as ligações químicas são do tipo covalente simples. Cálculos teóricos foram efetuados com o método de aproximante de Padé com programa computacional EpolyScatD inicialmente desenvolvido por Lucchese *et al* ^[75] ^[76] e recentemente modificado por Souza ^[77].

Etano

O Etano é um hidrocarboneto produzido a partir do gás natural. É o segundo hidrocarboneto mais simples que existe. Por sua simplicidade é adequado para ser abordado teoricamente e é portanto composto modelo para a família de hidrocarbonetos.

Na temperatura ambiente apresenta-se na forma de gás, inodoro e altamente inflamável. O etano não é um gás tóxico, no entanto, a alta exposição ao gás pode causar a asfixia por substituição do oxigênio. Mais dados são apresentados na tabela a seguir.

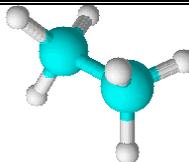
Fórmula estrutural	
Fórmula molecular	C ₂ H ₆
Nº total de átomos	8
Nº total de elétrons	18
Diâmetro estudado de Van der Waals	3,70 Å
Ponto de Ebulição	-88,5° C
Massa Molar	30,07 g/mol
Pressão de vapor a 21,1° C	25,8x10 ³ torr
Momento de dipolo elétrico	0
Polarizabilidade	4,47x10 ⁻²⁴ cm ³

Tabela 2 – Dados do Etano^{[78] [79]}

Foram feitas medidas de SCDE para energias do elétron incidente de 100 a 1000 eV e ângulos de espalhamento de 10° a 130°. O conjunto completo de dados é mostrado na Tabela 3. A seguir são apresentadas as curvas de SCDE da interação de elétrons de energias: 100, 200, 300 e 500eV com a molécula de etano. São apresentados dados experimentais comparados com dados calculados^[80] com e sem efeito de absorção e com dados experimentais de Tanaka, H. *et al*^[81] e Maji, S. *et al*^[82].

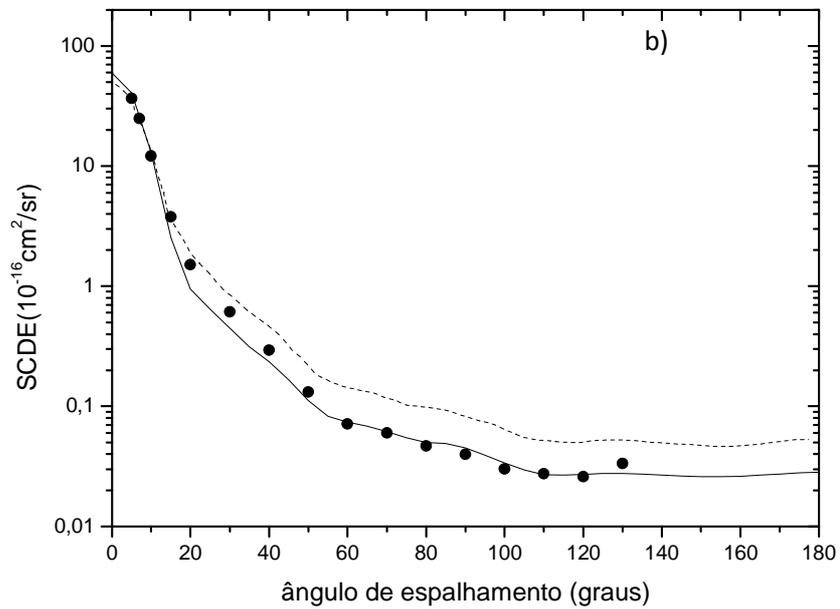
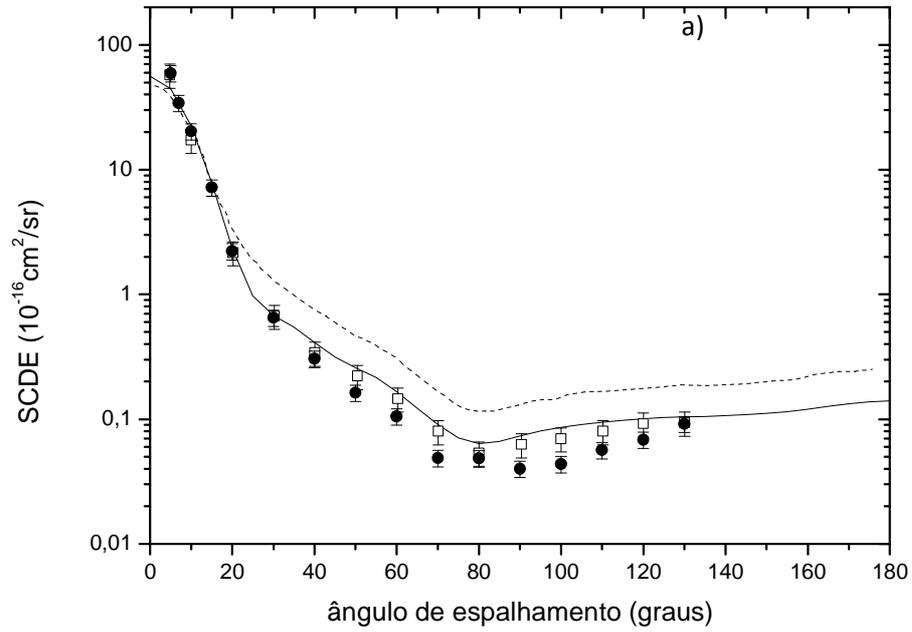


Figura 19 - SCDE do Etano, 100 eV em a) e 200 eV em b). Dados experimentais – círculos preenchidos (●); cálculo com efeito de absorção – linha cheia (—) e cálculo sem efeito de absorção- linha tracejada (---) ambos de ^[80]; Dados experimentais de Tanaka, H. *et al* ^[81] – quadrado (□).

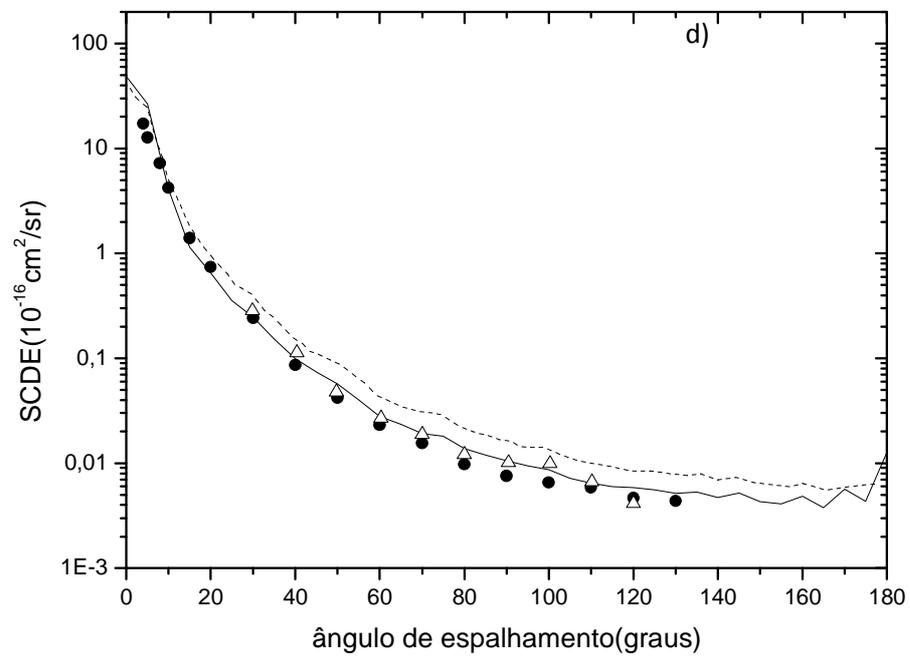
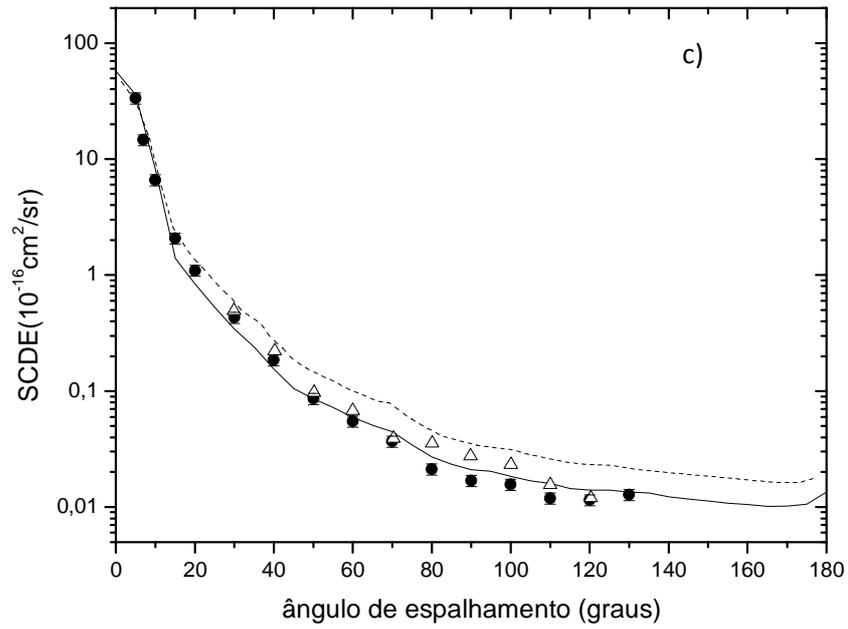


Figura 20 – Idem Figura 19, porém para 300 eV em c) e 500 eV em d). Dados experimentais de Maji, S. *et al*^[82] – triângulo (Δ)

Observando as curvas apresentadas para o etano, notamos uma maior aproximação dos resultados calculados com os dados experimentais, quando se levam em consideração os efeitos de absorção. Nas figuras apresentadas a curva teórica sólida inclui o efeito da absorção, enquanto a curva tracejada não tem esse efeito em consideração. Especificamente nesta faixa de energia temos uma maior contribuição de canais inelásticos, o que diminui a SCD, principalmente em 100 eV – a) e 200 eV – b). Sendo assim, notamos a discrepância entre as curvas com e sem absorção que chega próximo de 50%. Na Figura 19 – a) comparamos nossos dados com dados experimentais de Tanaka, H. *et al*^[81] levando em consideração incertezas de 22% em seus dados e 15% em nossos dados e notamos uma boa concordância entre os dados, principalmente em ângulos menores. Nossos dados para energia de 300 eV e 500 eV, foram comparados também com dados experimentais de Maji, S. *et al*^[82] e observou-se uma concordância excelente entre eles.

De forma geral, podemos dizer que os dados experimentais concordam quantitativamente e qualitativamente com resultados obtidos através de cálculo incluindo-se os efeitos de absorção e com demais dados experimentais encontrados na literatura.

θ°	$E_0(\text{eV})$					
	100	200	300	400	500	1000
10	4,64(1)*	1,22(1)	6,61(0)	5,13(0)	4,21(0)	1,59(0)
15	1,39(1)	3,77(0)	2,08(0)	1,63(0)	1,39(0)	6,87(-1)
20	6,10(0)	1,51(0)	1,09(0)	8,56(-1)	7,40(-1)	3,43(-2)
30	1,54(0)	6,10(-1)	4,31(-1)	3,08(-1)	2,43(-1)	8,88(-2)
40	9,11(-1)	2,94(-1)	1,85(-1)	1,13(-1)	8,62(-2)	2,93(-2)
50	5,71(-1)	1,31(-1)	8,59(-2)	4,75(-2)	4,20(-2)	1,44(-2)
60	3,57(-1)	7,14(-2)	5,48(-2)	3,23(-2)	2,31(-2)	7,43(-3)
70	1,50(-1)	6,00(-2)	3,69(-2)	1,77(-2)	1,55(-2)	5,30(-3)
80	1,11(-1)	4,68(-2)	2,12(-2)	1,34(-2)	9,79(-3)	2,98(-3)
90	1,23(-1)	3,97(-2)	1,69(-2)	9,85(-3)	7,56(-3)	1,83(-3)
100	1,50(-1)	3,02(-2)	1,57(-2)	7,41(-3)	6,55(-3)	1,59(-3)
110	1,69(-1)	2,74(-2)	1,19(-2)	6,45(-3)	5,89(-3)	1,22(-3)
120	1,91(-1)	2,59(-2)	1,15(-2)	5,63(-3)	4,65(-3)	9,74(-4)
130	2,11(-1)	3,33(-2)	1,28(-2)	5,93(-3)	4,35(-3)	8,06(-4)

* 4,64(1) como $4,64 \times 10^1$, valor da SCDE dado em $10^{-16} \text{cm}^2/\text{sr}$.

Tabela 3 – Dados de SCDE para o etano

Resumo de conjuntos de SCDE experimentais para o etano

Ano	Autores	Energia (eV)	Ângulos (graus)
2012	Presente trabalho	100 - 1000	10 - 130
1988	Tanaka, H. et al ^[81]	2 - 100	15 -130
1992	Mapstone, B. and Newell, W. R. ^[83]	3 - 15	30 -140
1985	Curry, P. J. et al ^[84]	7,5 - 20	32 - 142
1998	Maji, S. et al ^[82]	300- 1100	30 - 120

Tabela 4 - Resumo de conjuntos de SCDE experimentais para o etano

Propano

O propano, assim como o etano, é um hidrocarboneto produzido a partir do gás natural. O chamado GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) é constituído de 50% de propano e 50% de butano. Na temperatura ambiente e condições normais de pressão, o propano é um gás altamente inflamável e inodoro. Mais informações são apresentadas a seguir.

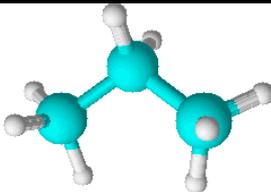
Fórmula estrutural	
Fórmula molecular	C ₃ H ₈
Nº total de átomos	11
Nº total de elétrons	26
Diâmetro estimado de Van der Waals	4,06 Å
Ponto de Ebulição	-42° C
Massa Molar	44,1 g/mol
Pressão de vapor a 20° C	6,24x10 ³ torr
Momento de dipolo elétrico	0,084 D
Polarizabilidade	6,29x10 ⁻²⁴ cm ³

Tabela 5 – Dados do Propano ^[78]^[79]

Valores de SCDE para interação e⁻ - C₃H₈ foram determinados na mesma faixa de energias incidentes e ângulos de espalhamento do etano e são mostrados na Tabela 6. A seguir são apresentadas as curvas de SCDE da interação de elétrons com energias de impacto de: 100, 200, 300 e 500 eV. São apresentados dados experimentais comparados com dados calculados de Souza, G. L. C. *et al* ^[85] com efeito de absorção e sem efeito de absorção. Dados de Boesten, L. *et al* ^[86] são também apresentados na comparação.

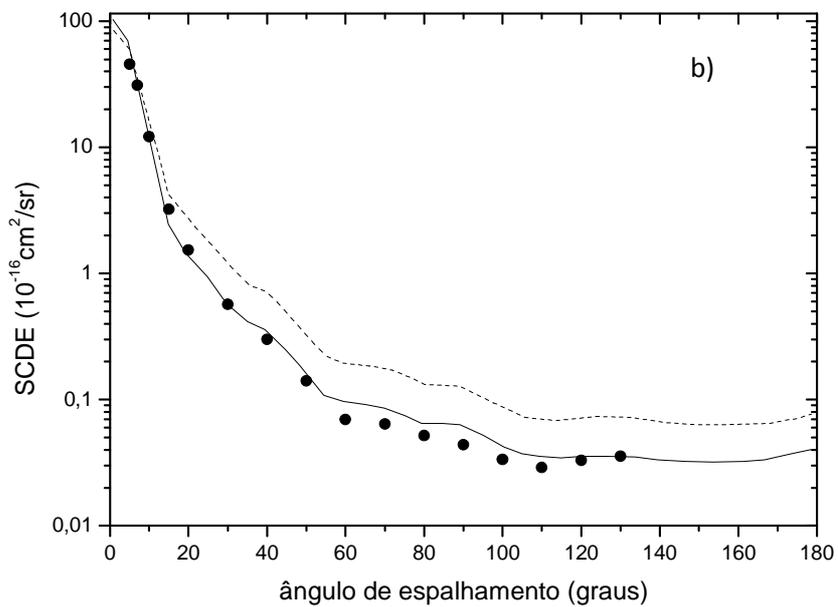
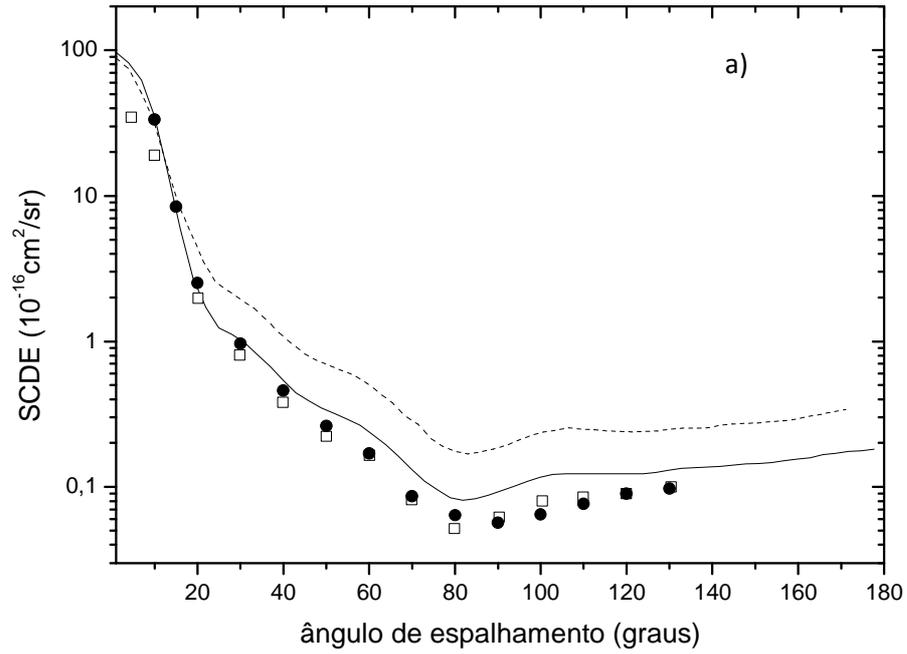


Figura 21 - SCDE do Propano, 100 eV em a) e 200 eV em b). Dados experimentais – círculos preenchidos; cálculo com efeito de absorção – linha cheia (—); cálculo sem efeito de absorção - linha tracejada (---) ambos de ^[85]; dados experimentais de Boesten, L. *et al* ^[86] – quadrado (□)

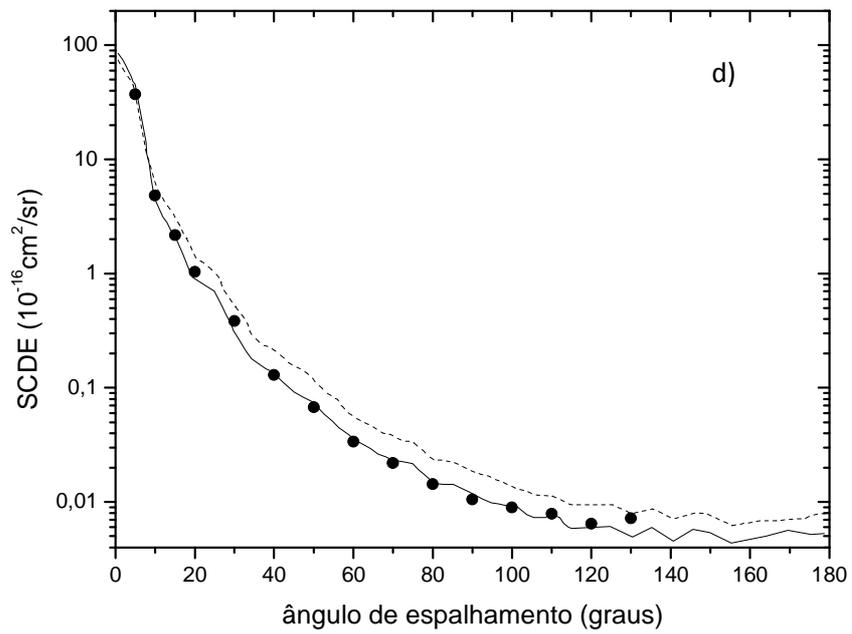
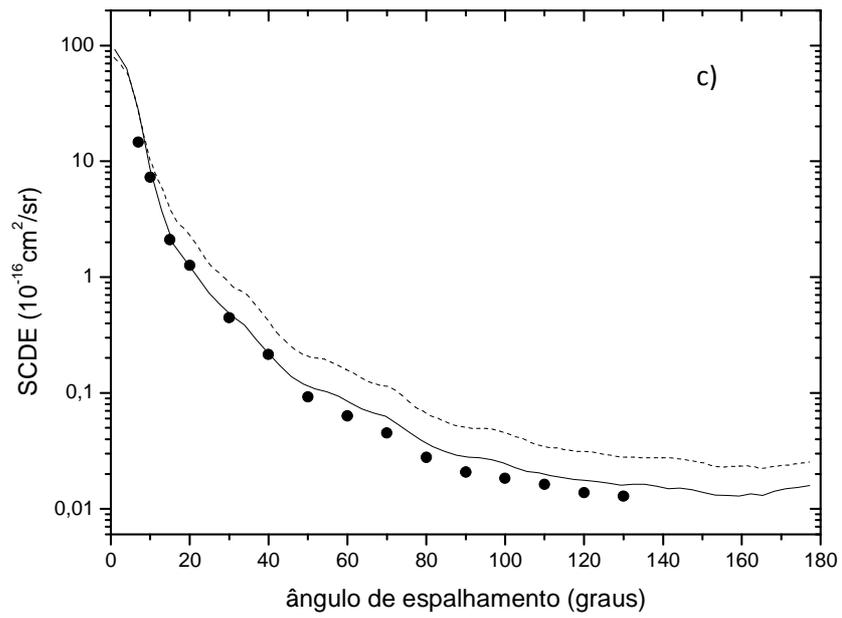


Figura 22 – Idem Figura 21, porém para 300 eV em c) e 500 eV em d)

Também para o propano, de forma geral, notamos uma concordância excelente dos resultados experimentais com os dados teóricos, tanto qualitativamente quanto quantitativamente, quando são levados em conta os efeitos de absorção nos cálculos. Notamos também que os dados calculados sem o efeito de absorção superestimam os dados experimentais em ângulos maiores, principalmente em 100 eV e 200 eV, onde as contribuições do canal inelástico são maiores. Assim como para o etano, a discrepância entre as curvas com e sem absorção chega em 50% nestas energias. Em 100 eV notamos também uma concordância excelente de nossos dados com dados de Boesten, L. *et al*^[86].

As curvas teóricas são análogas àquelas mostradas para a molécula de etano, ou seja, os cálculos foram feitos com método e nível equivalente de aproximação. Também aqui foi evidenciada a capacidade do método teórico usado de fornecer valores em muito boa concordância com os valores experimentais de SCDE.

θ°	$E_0(\text{eV})$					
	100	200	300	400	500	1000
10	3,27(1)*	1,21(1)	7,24(0)	5,47(0)	4,82(0)	3,26(0)
15	8,32(0)	3,22(0)	2,09(0)	2,14(0)	2,16(0)	1,38(0)
20	2,51(0)	1,53(0)	1,26(0)	1,11(0)	1,03(0)	7,13(-1)
30	9,62(-1)	5,67(-1)	4,47(-1)	4,79(-1)	3,82(-1)	1,67(-1)
40	4,55(-1)	3,01(-1)	2,15(-1)	1,54(-1)	1,29(-1)	5,72(-2)
50	2,67(-1)	1,40(-1)	9,26(-2)	8,71(-2)	6,75(-2)	3,06(-2)
60	1,71(-1)	6,95(-2)	6,33(-2)	5,11(-2)	3,37(-2)	1,55(-2)
70	8,61(-2)	6,42(-2)	4,50(-2)	2,71(-2)	2,18(-2)	9,63(-3)
80	6,44(-2)	5,17(-2)	2,78(-2)	2,10(-2)	1,42(-2)	6,33(-3)
90	5,74(-2)	4,39(-2)	2,06(-2)	1,48(-2)	1,05(-2)	5,37(-3)
100	6,48(-2)	3,35(-2)	1,82(-2)	1,17(-2)	8,95(-2)	4,11(-3)
110	7,68(-2)	2,88(-2)	1,61(-2)	1,05(-2)	7,89(-2)	2,42(-3)
120	9,12(-2)	3,29(-2)	1,37(-2)	8,43(-2)	6,44(-2)	2,03(-3)
130	9,77(-2)	3,56(-2)	1,28(-2)	7,34(-2)	7,15(-2)	1,81(-3)

* 3,27(1) como $3,27 \times 10^1$, valor da SCDE dado em $10^{-16} \text{cm}^2/\text{sr}$.

Tabela 6 – Dados de SCDE para o propano

Resumo de conjuntos de SCDE experimentais para o propano

Ano	Autores	Energia (eV)	Ângulos (graus)
2012	Presente trabalho	100 - 1000	10 - 130
1992	Boesten, L. <i>et al</i> ^[86]	2 - 100	10 - 130

Tabela 7 - Resumo de conjuntos de SCDE experimentais para o propano

Metanol

O Metanol é o álcool mais simples que existe. Na nomenclatura usual é conhecido como álcool metílico. Na temperatura ambiente apresenta-se na forma líquida e incolor de odor pungente, volátil, inflamável e tóxico. Ele é bastante utilizado como combustível. Mais alguns dados são apresentados na tabela a seguir.

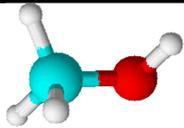
Fórmula estrutural	
Fórmula molecular	CH ₃ OH
Nº total de átomos	6
Nº total de elétrons	18
Diâmetro de Van der Waals	3,76 Å
Ponto de Ebulição	64,8° C
Massa Molar	32,04 g/mol
Pressão de vapor a 25° C	127,5 torr
Momento de dipolo elétrico	1,70 D
Polarizabilidade	3,29x10 ⁻²⁴ cm ³

Tabela 8 – Dados do Metanol ^[73]

Dados completos de SCDE nas energias de 100, 200, 300, 400, 500 e 1000 eV de 5 a 130° são mostrados na Tabela 9. A seguir apresentamos as curvas de SCDE da interação de elétrons com energia de 100, 200, 400 e 500 eV. Os dados experimentais são comparados com dados experimentais de Khakoo, M. A. *et al* ^[19], teóricos de Lee M-T *et al* ^[21] e com dados obtidos através de cálculos utilizando o MAI incluindo efeitos de absorção (MAIabs).

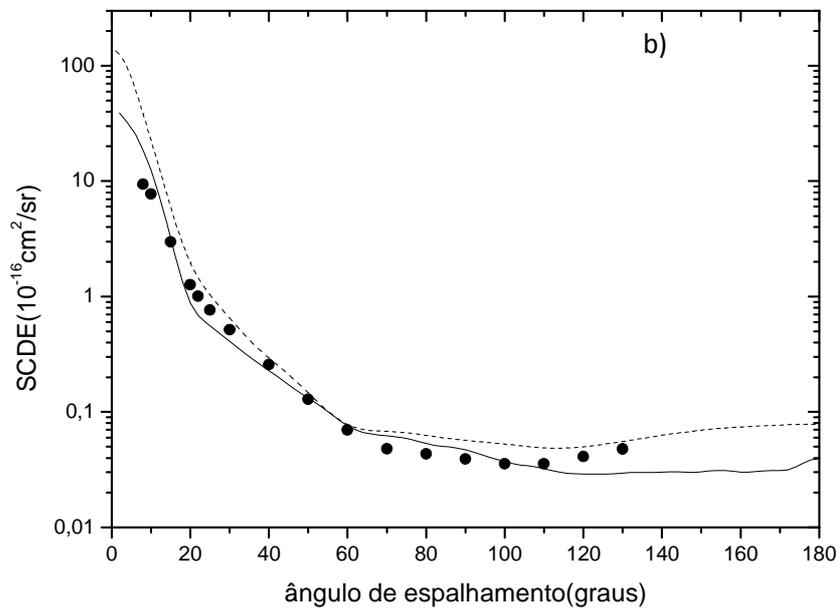
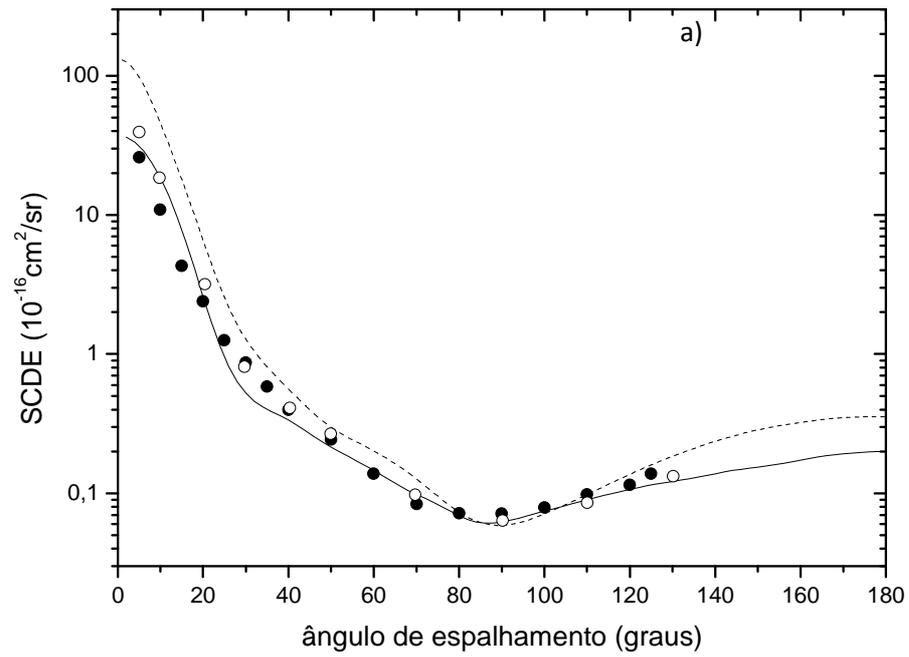


Figura 23 – SCDE do metanol, 100 eV em a) e 200 eV em b). Dados experimentais – círculo preenchido (●); dados experimentais de Khakoo, M. A. *et al*^[19] – círculo vazio (○); dados teóricos^[21] – linha cheia (—); cálculo utilizando o MAIabs – linha tracejada(---).

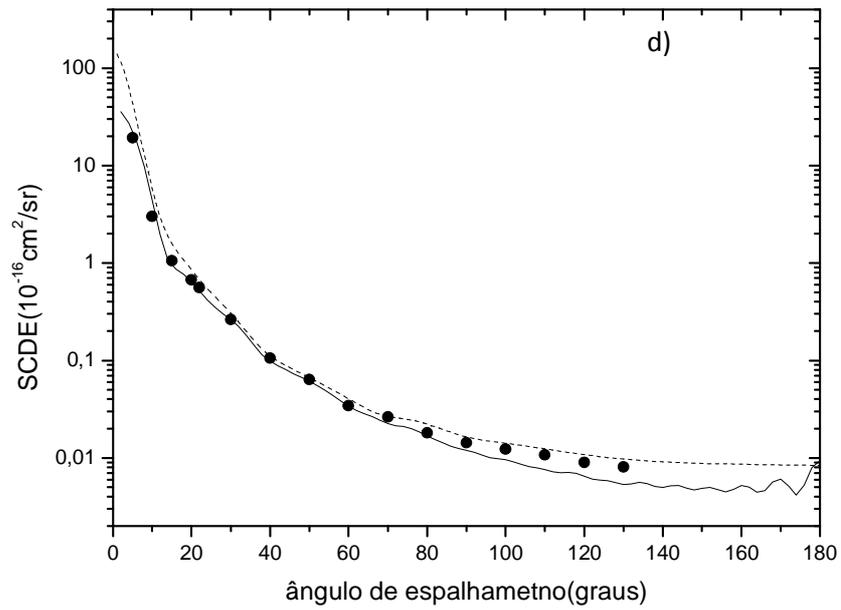
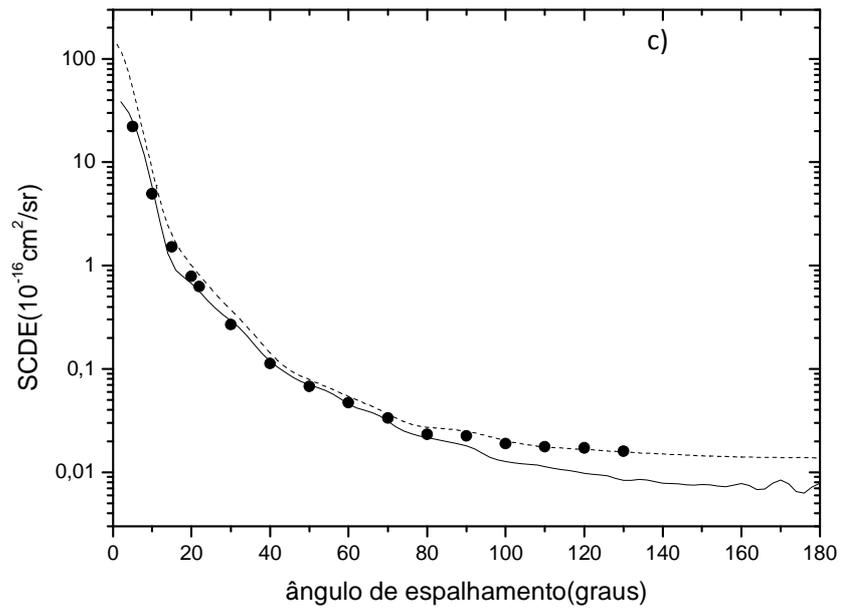


Figura 24 – Idem Figura 23, porém para 400 eV em c) e 500 eV em d)

Notamos excelente concordância entre os dados experimentais e dados teóricos de Lee M-T *et al* ^[21]. Também, apesar do MALabs ser uma aproximação bem mais simples, notamos que em energias mais altas, este método é capaz de fornecer dados razoáveis, com exceção em ângulos menores, onde a teoria sempre superestima os valores experimentais. Notamos também uma concordância muito boa com dados experimentais de Khakoo, M. A. *et al* ^[19] a 100 eV.

θ°	$E_0(\text{eV})$					
	100	200	300	400	500	1000
5	2,59(1)*				1,93(1)	5,07(0)
10	1,09(1)	7,75(0)	5,56(0)	4,96(0)	3,00(0)	1,71(0)
15	4,29(0)	2,98(0)	2,01(0)	1,52(0)	1,05(0)	8,48(-1)
20	2,39(0)	1,27(0)	9,83(-1)	7,88(-1)	6,74(-1)	4,33(-1)
22		1,01(0)	8,20(-1)	6,27(-1)	5,58(-1)	3,56(-1)
25	1,26(-1)	7,66(-1)	6,37(-1)			2,06(-1)
30	8,69(-1)	5,18(-1)	4,38(-1)	2,68(-1)	2,64(-1)	1,07(-1)
40	3,98(-1)	2,57(-1)	2,05(-1)	1,13(-1)	1,06(-1)	4,67(-2)
50	2,42(-1)	1,29(-1)	9,24(-2)	6,77(-2)	6,39(-2)	2,11(-2)
60	1,38(-1)	6,97(-2)	6,63(-2)	4,72(-2)	3,43(-2)	1,09(-2)
70	8,35(-2)	4,81(-2)	4,79(-2)	3,35(-2)	2,63(-2)	7,40(-3)
80	7,19(-2)	4,33(-2)	3,55(-2)	2,34(-2)	1,81(-2)	4,50(-3)
90	7,12(-2)	3,92(-2)	2,96(-2)	2,26(-2)	1,42(-2)	3,61(-3)
100	7,89(-2)	3,55(-2)	2,66(-2)	1,89(-2)	1,23(-2)	3,02(-3)
110	9,83(-2)	3,56(-2)	2,71(-2)	1,76(-2)	1,08(-2)	2,57(-3)
120	1,15(-1)	4,11(-2)	2,43(-2)	1,72(-2)	8,99(-2)	2,22(-3)
130		4,78(-2)	2,50(-2)	1,60(-2)	8,08(-2)	2,03(-3)

* 2,59(1) como $2,59 \times 10^1$, valor da SCDE dado em $10^{-16} \text{cm}^2/\text{sr}$.

Tabela 9 –Dados de SCDE para o metanol

Resumo de conjuntos de SCDE experimentais para o metanol			
Ano	Autores	Energia (eV)	Ângulos (graus)
2012	Presente trabalho	100 - 1000	5 - 130
2008	Khakoo, M. A. <i>et al</i> ^[19]	1 - 100	5 - 130

Tabela 10 - Resumo de conjuntos de SCDE experimentais para o metanol

Etanol

O Etanol é o segundo álcool mais simples existente. Ele é altamente empregado em indústrias de bebidas, perfumarias e como combustíveis. É muito volátil e possui um odor agradável. Na temperatura ambiente apresenta-se na forma líquida e incolor, sendo altamente inflamável. Demais informações são apresentadas na tabela a seguir.

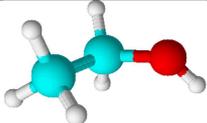
Fórmula estrutural	
Fórmula molecular	C ₂ H ₅ OH
Nº total de átomos	9
Nº total de elétrons	24
Diâmetro de Van der Waals	4,05 Å
Ponto de ebulição	78,60° C
Massa Molar	46,07 g/Mol
Pressão de vapor a 25° C	59,25 torr
Momento de dipolo elétrico	1,69 D
Polarizabilidade	5,11x10 ⁻²⁴ cm ³

Tabela 11 – Dados do Etanol ^[73]

Como no caso do metanol, as SCDE foram obtidas em ampla faixa de energias incidentes e ângulo de espalhamento e são mostrados na Tabela 12. A seguir apresentamos as curvas com os dados de SCDE da interação de elétrons com energias de 100, 200, 400 e 500 eV. Os dados foram comparados com dados teóricos de Lee M-T *et al* ^[21] e com dados obtidos através do MAIabs. Dados experimentais de Khakoo, M. A. *et al* ^[19] também são apresentados na comparação.

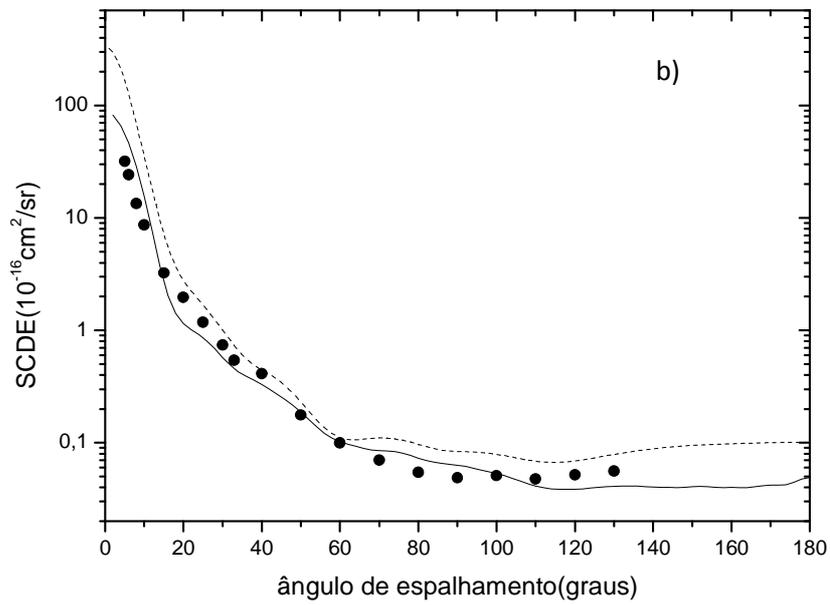
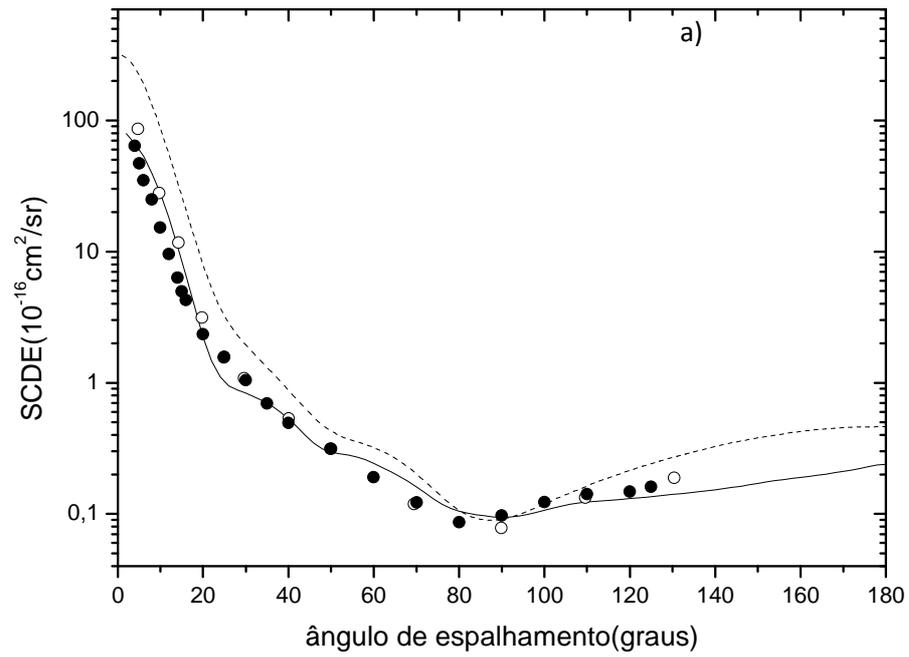


Figura 25 - SCDE do Etanol, 100 eV em a) e 200 eV em b). Dados experimentais – círculo preenchido (●); dados experimentais de Khakoo, M. A. *et al* ^[19] – círculo vazio (○); dados teóricos ^[21] – linha cheia (—); cálculo utilizando o MALabs – linha tracejada (---).

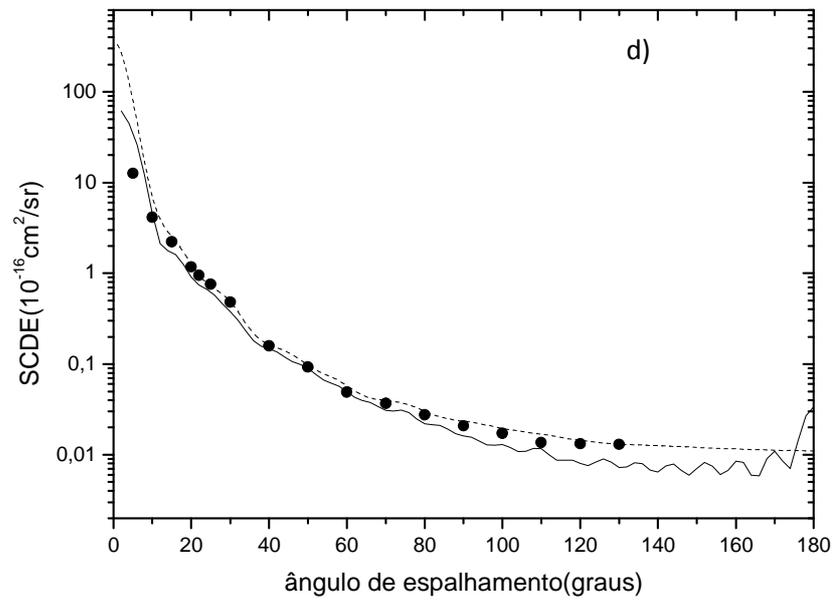
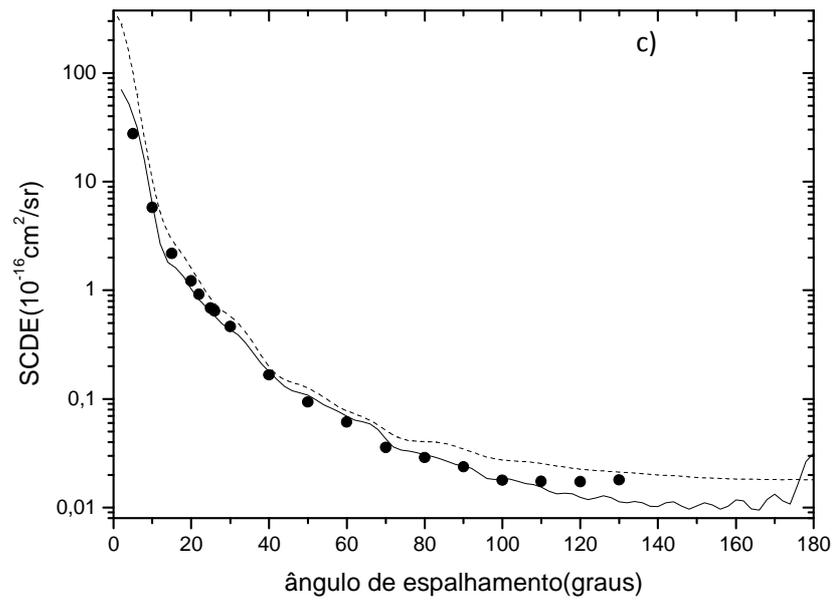


Figura 26 – Idem a Figura 25, porém para 400 eV em c) e 500 eV em d)

Analogamente ao metanol aqui também é constatada uma concordância excelente dos dados experimentais com os dados teóricos de Lee, M-T *et al* ^[21]. Esta concordância é tanto qualitativa quanto quantitativa em todas as energias apresentadas. Já em comparação com o MAIabs, mesmo incluindo os efeitos de absorção, a concordância somente se torna quantitativa à medida que a energia de impacto aumenta, porém os valores em ângulos menores sempre superestimam os valores experimentais em todas as energias. Além disso, notamos uma concordância excelente de nossos dados com dados de Khakoo, M. A. ^[19] a 100 eV.

A importante contribuição dos efeitos de absorção na interação de elétrons com as moléculas deste grupo, sendo elas, o etano, propano, metanol e etanol, foi evidenciada nesse trabalho de cooperação teórico-experimental e esses resultados podem ser vistos com mais detalhes nas referências ^{[80] [85] [21]}.

θ°	$E_0(\text{eV})$					
	100	200	300	400	500	1000
5	4,67(1)*	2,38(1)	1,64(1)	2,76(1)	1,26(1)	1,68(1)
10	2,20(1)	1,27(1)	7,24(0)	5,77(0)	4,15(0)	3,33(0)
15	7,60(0)	3,85(0)	2,70(0)	2,19(0)	2,23(0)	1,35(0)
20	2,76(0)	1,66(0)	1,64(0)	1,22(0)	1,18(0)	7,81(-1)
25	1,55(0)	1,14(0)	9,30(-1)	6,88(-1)	7,60(-1)	3,29(-1)
30	9,87(-1)	7,49(-1)	5,91(-1)	4,63(-1)	4,82(-1)	1,84(-1)
40	5,45(-1)	3,54(-1)	2,91(-1)	1,66(-1)	1,59(-1)	7,36(-2)
50	3,09(-1)	1,65(-1)	1,21(-1)	9,38(-2)	9,31(-2)	3,41(-2)
60	2,14(-1)	8,15(-2)	8,95(-2)	6,13(-2)	4,89(-2)	1,88(-2)
70	1,24(-1)	7,01(-2)	6,91(-2)	3,58(-2)	3,68(-2)	1,28(-2)
80	8,25(-2)	5,44(-2)	4,36(-2)	2,88(-2)	2,75(-2)	7,29(-2)
90	7,24(-2)	4,87(-2)	3,69(-2)	2,37(-2)	2,08(-2)	5,72(-2)
100	1,14(-1)	5,09(-2)	3,56(-2)	1,79(-2)	1,73(-2)	4,48(-2)
110	1,37(-1)	4,76(-2)	3,14(-2)	1,75(-2)	1,37(-2)	3,81(-2)
120	1,65(-1)	5,20(-2)	3,20(-2)	1,73(-2)	1,32(-2)	3,30(-2)
130	1,83(-1)	5,59(-2)	3,18(-2)	1,79(-2)	1,30(-2)	2,88(-2)

* 4,67(1) como $4,67 \times 10^{-1}$, valor da SCDE dado em $10^{-16} \text{cm}^2/\text{sr}$.

Tabela 12 – Dados de SCDE para o etanol

Resumo de conjuntos de SCDE experimentais para o etanol

Ano	Autores	Energia (eV)	Ângulos (graus)
2012	Presente trabalho	100 - 1000	5 - 130
2008	Khakoo, M. A. <i>et al</i> ^[19]	1 - 100	5 - 130

Tabela 13 - Resumo de conjuntos de SCDE experimentais para o etanol

6.2.2 Grupo 2. Dióxido de Enxofre e Tetrametilsilano

Estes compostos envolvem átomos mais pesados (S e Si) pertencentes ao terceiro período da tabela periódica. O interesse nestes estudos também foi a realização de investigação integrada teórico - experimental.

Dióxido de Enxofre

O SO₂ na temperatura ambiente e condições normais de pressão apresenta-se na forma de gás, incolor e de odor forte. Sua inalação pode provocar irritação e aumento da produção de muco, desconforto na respiração e o agravamento de problemas respiratórios e cardiovasculares. Sua emissão na atmosfera está relacionada ao uso de combustíveis fósseis, contendo enxofre, sendo o principal responsável pela chuva ácida. Demais dados são vistos na tabela a seguir.

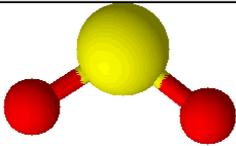
Fórmula estrutural	
Fórmula molecular	SO ₂
Nº total de átomos	32
Nº total de elétrons	3
Diâmetro estimado de Van der Waals	3,55 Å
Ponto de Ebulição	-10° C
Massa Molar	64,06 g/mol
Pressão de vapor a 20° C	2,49x10 ³ torr
Momento de dipolo elétrico	1,63 D
Polarizabilidade	3,72x10 ⁻²⁴ cm ³

Tabela 14 – Dados do SO₂^[79]

A faixa de energias do elétron incidente e de ângulos de espalhamento medidos é a mesma dos casos anteriores e as SCDE são mostradas na Tabela 15. A seguir apresentamos as curvas de SCDE da interação de elétron com energias de: 100, 200, 300 e 500 eV. São apresentados dados experimentais comparados com dados calculados por Machado, L. E. *et al*^[87] com e sem efeito de absorção.

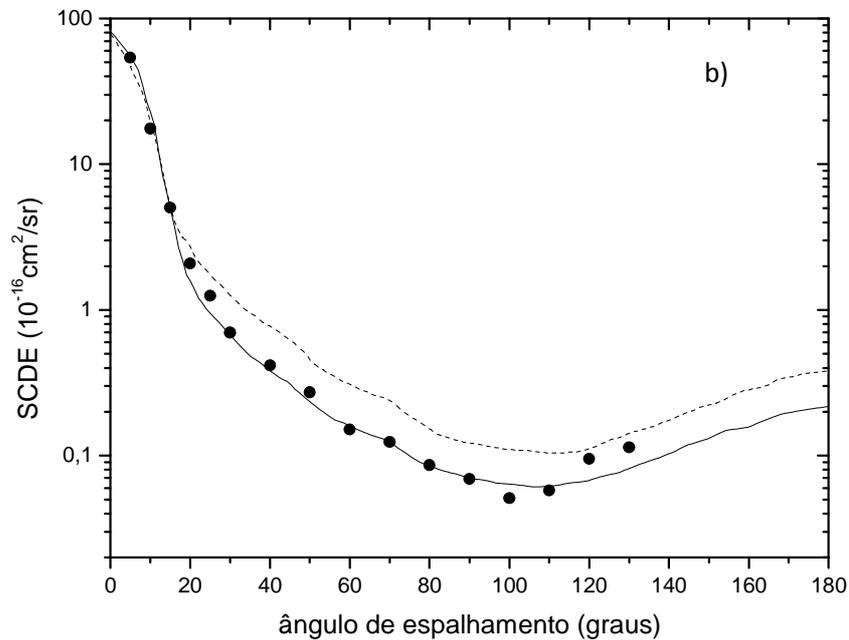
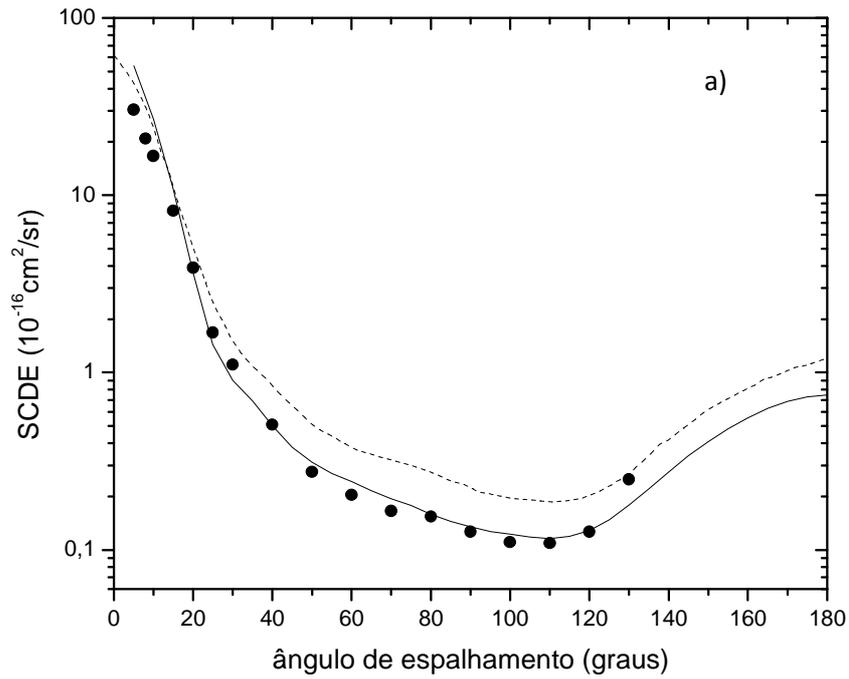


Figura 27 – SCDE do SO_2 , 100 eV em a) e 200 eV em b). Dados experimentais – círculos preenchidos; cálculo utilizando o método MVIS de Machado, L. E. *et al* ^[87] com efeito de absorção– linha cheia (—) ; cálculo de Machado, L. E. *et al* ^[87] sem efeito de absorção- linha tracejada (---)

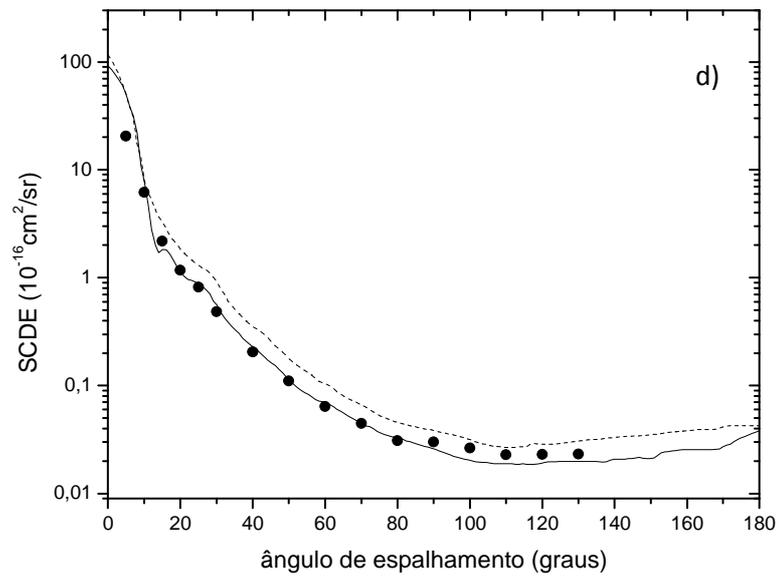
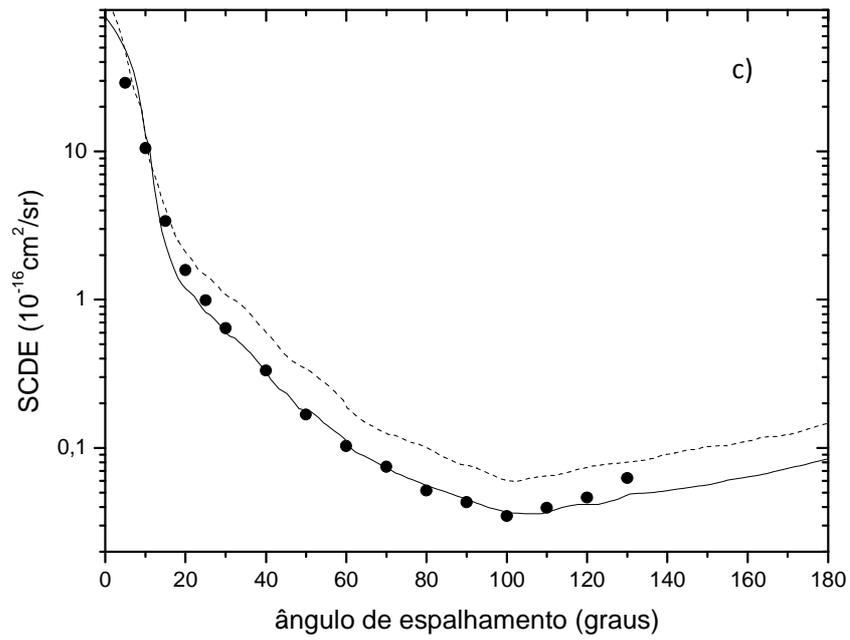


Figura 28 – Idem a Figura 27, porém para energias de 300 eV – c) e 500 eV – d)

Através das curvas apresentadas, observamos que nas energias de 100 e 200 eV a diferença entre as curvas teóricas com e sem efeito de absorção é maior, onde a curva sem o efeito de absorção possuem valores superestimados. Desta forma, notamos que a contribuição dos canais inelásticos é maior nesta faixa. Notamos também, uma concordância qualitativa e quantitativa muito boa dos dados teóricos com efeito de absorção com nossos dados experimentais, principalmente em energias de 300 eV e 500 eV.

Com esses dados apresentados até aqui, podemos notar que os efeitos de absorção são muito importantes nesta faixa de energia de 100 – 500 eV e devem ser incluídos nos cálculos teóricos.

θ°	$E_0(\text{eV})$					
	100	200	300	400	500	1000
5	3,04(1)*	5,40(1)	2,90(1)	2,25(1)	2,05(1)	8,48(1)
8	2,09(1)					
10	1,66(1)	1,75(1)	1,05(1)	7,16(0)	6,16(0)	5,64(0)
15	8,17(0)	5,03(0)	3,39(0)	2,36(0)	2,18(0)	1,28(0)
20	3,90(0)	2,08(0)	1,59(0)	1,34(0)	1,17(0)	7,67(-1)
25	1,68(0)	1,25(0)	9,90(-1)	9,00(-1)	8,20(-1)	4,24(-1)
30	1,11(0)	6,97(-1)	6,42(-1)	6,52(-1)	4,85(-1)	1,93(-1)
40	5,08(-1)	4,15(-1)	3,32(-1)	2,52(-1)	2,06(-1)	8,43(-2)
50	2,75(-1)	2,71(-1)	1,68(-1)	1,45(-1)	1,10(-1)	4,46(-2)
60	2,04(-1)	1,51(-1)	1,03(-1)	8,08(-2)	6,42(-2)	2,70(-2)
70	1,65(-1)	1,24(-1)	7,45(-2)	5,71(-2)	4,46(-2)	1,70(-2)
80	1,54(-1)	8,60(-2)	5,16(-2)	4,37(-2)	3,09(-2)	1,23(-2)
90	1,26(-1)	6,92(-2)	4,29(-2)	3,27(-2)	2,99(-2)	1,10(-2)
100	1,10(-1)	5,10(-2)	3,47(-2)	3,15(-2)	2,64(-2)	9,99(-3)
110	1,09(-1)	5,75(-2)	3,94(-2)	2,77(-2)	2,29(-2)	8,10(-3)
120	1,27(-1)	9,50(-2)	4,63(-2)	2,70(-2)	2,30(-2)	8,99(-3)
130	2,50(-1)	1,14(-1)	6,25(-2)	3,13(-2)	2,32(-2)	8,80(-3)

* 3,04(1) como $3,04 \times 10^1$, valor da SCDE dado em $10^{-16} \text{cm}^2/\text{sr}$

Tabela 15 – Dados de SCDE para SO_2

Resumo de conjuntos de SCDE experimentais para o SO₂

Ano	Autores	Energia (eV)	Ângulos (graus)
2012	Presente trabalho	100 - 1000	5 - 130
1994	Gulley, R. J. and Buckman, S. J. ^[88]	1 - 30	15 - 130
1989	Trajmar, S. and Shyn, T. W. ^[89]	5 - 50	12 - 156
1982	Orient, O. <i>et al</i> ^[90]	12 - 200	15 - 150

Tabela 16 - Resumo de conjuntos de SCDE experimentais para o SO₂

Tetrametilsilano

O TMS na temperatura ambiente e sob condições normais de pressão é um líquido incolor e muito volátil e inflamável. O TMS é comumente empregado na produção de filmes finos através da técnica de deposição de vapor por via química assistida por plasma. Demais dados são apresentados na tabela a seguir.

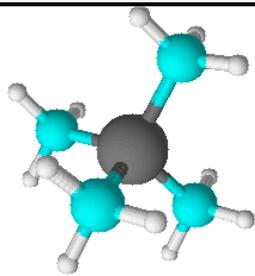
Fórmula estrutural	
Fórmula molecular	$C_4H_{12}Si$
Nº total de átomos	17
Nº total de elétrons	50
Diâmetro estimado de Van der Waals	5,10 Å
Ponto de Ebulição	26,8° C
Massa Molar	88,23 g/mol
Pressão de vapor a 20° C	$6,03 \times 10^2$ torr
Momento de dipolo elétrico	0
Polarizabilidade	$11,61 \times 10^{-24}$ cm ³

Tabela 17 – Dados do TMS ^[91]

A Tabela 18 traz a SCDE para interação e⁻ - TMS na mesma faixa de energia e ângulos de espalhamento dos casos anteriores. A seguir são apresentadas as curvas de SCDE da interação de elétrons com energias de impacto de: 100, 200, 300 e 500 eV. São apresentados os dados experimentais em comparação com dados obtidos através de cálculo utilizando o MAIabs e MAI sem efeitos de absorção.

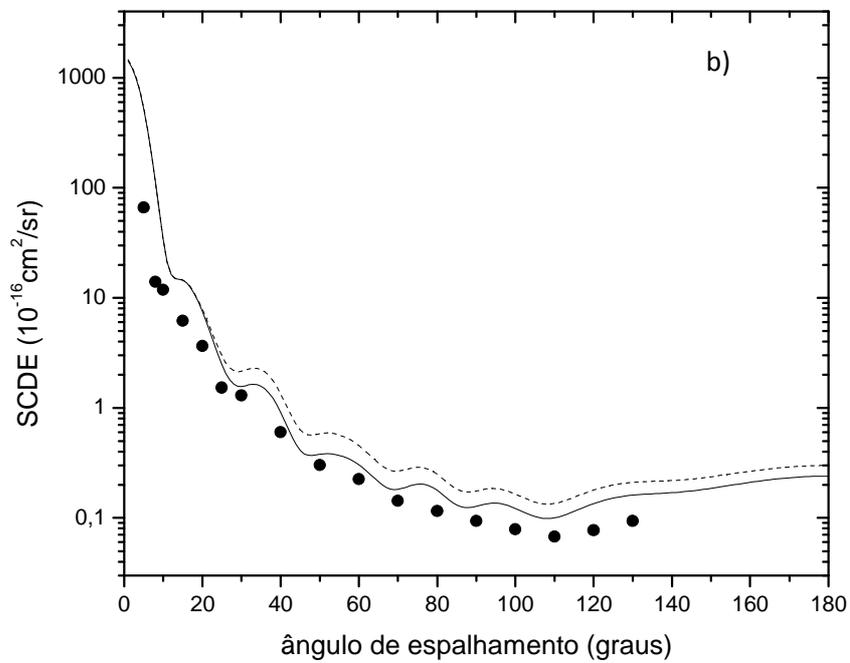
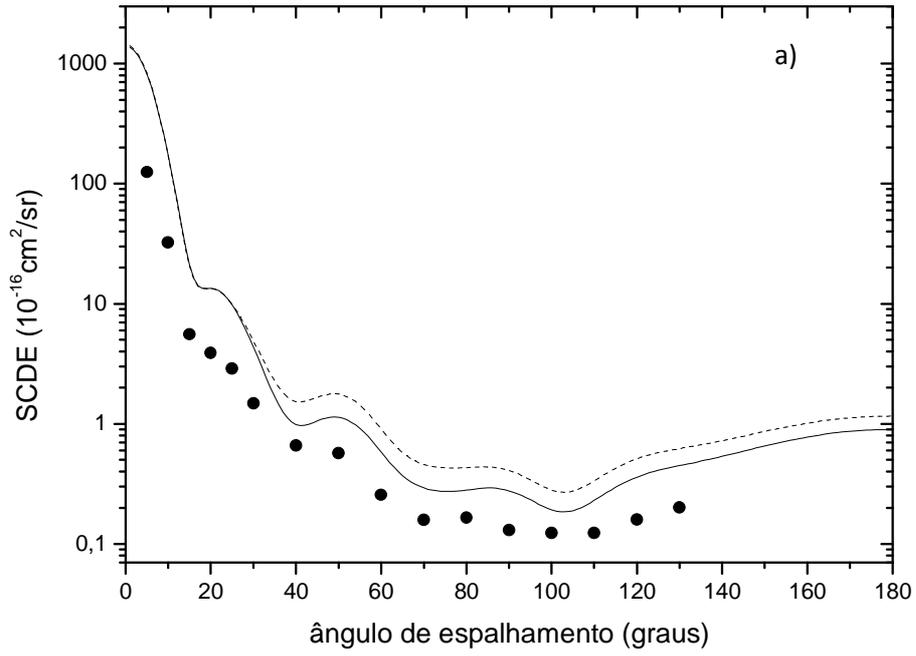


Figura 29 - SCDE do TMS, 100 eV em a) e 200 eV em b). Dados experimentais – círculos preenchidos (●); cálculo utilizando o MAIabs – linha cheia (—), cálculo utilizando o MAI sem efeito de absorção – linha tracejada (---).

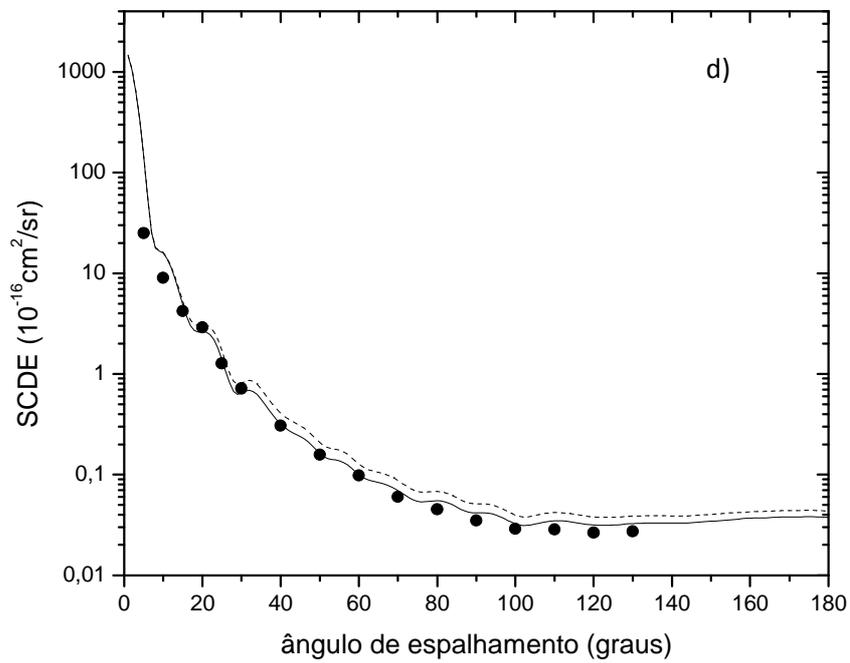
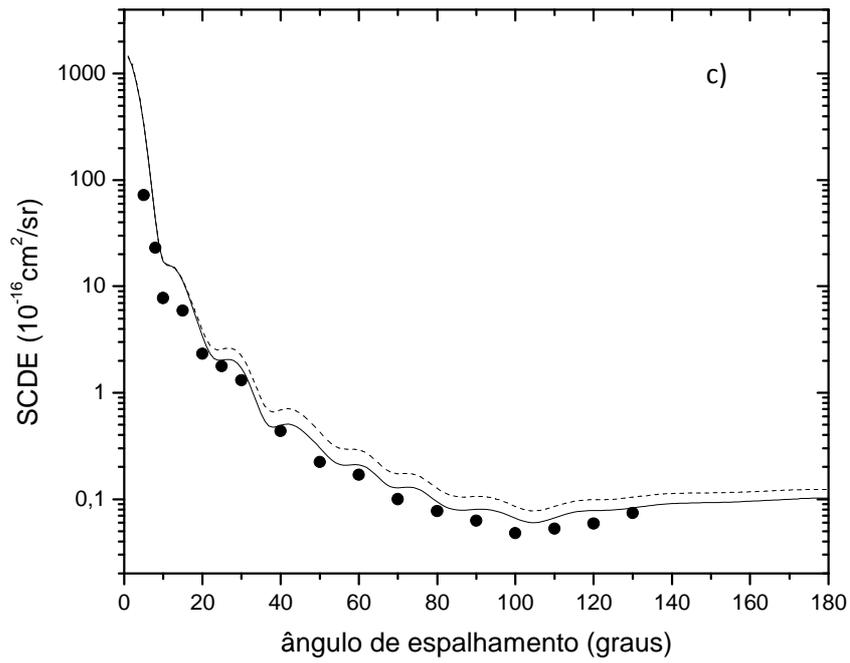


Figura 30 – Idem a Figura 29, porém para energias de impacto de 300 eV – c) e 400 eV – d).

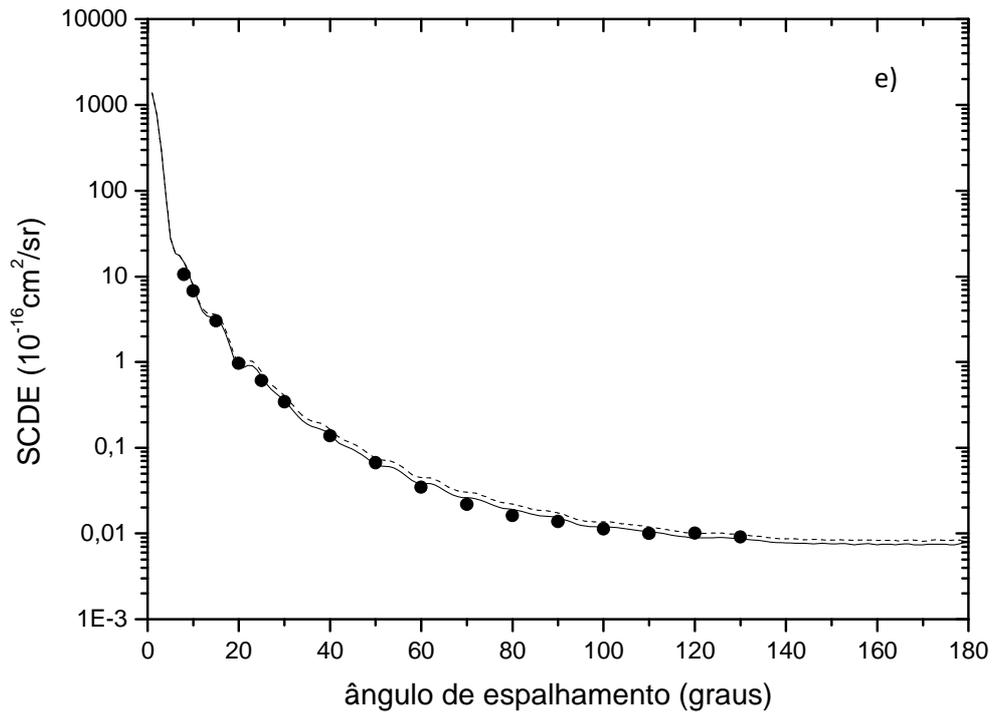


Figura 31 – Idem a Figura 29, porém para energia de impacto de 1000 eV – e)

Através das curvas apresentadas para o TMS, podemos notar uma concordância qualitativa excelente dos dados teóricos usando o MAI com os dados experimentais. A concordância se torna quantitativa a medida que a energia de impacto aumenta. Notamos também que em todas as energias apresentadas, os dados teóricos superestimam os dados experimentais em ângulos menores. Além disso, podemos observar que o efeito de absorção se torna mais importante entre 100 eV e 300 eV.

Série de oscilações também podem ser vistas nas curvas de SCDE calculadas pelo MAI em função do ângulo de espalhamento mostradas nas figuras anteriores de 100 a 1000 eV respectivamente. Aparentemente os dados experimentais acompanham essas oscilações. De acordo com o MAI a origem das oscilações é o efeito de difração de elétrons pelos vários centros atômicos. Para destacar ainda mais esse “espalhamento molecular” é conveniente usar a função intensidade molecular reduzida, $M(s)$ que é definida como:

$$M(s)^{teo} = \frac{SCDE^{MAI}}{I_{at}} - 1 = \frac{I_{mol}}{I_{at}},$$

onde foi usada a equação (30) para a substituição do $d\sigma/d\Omega$.

A função $M(s)^{exp}$ é calculada de forma semelhante trocando apenas a $SCDE^{MAI}$ por $SCDE^{exp}$. Na Figura 32 são mostradas as curvas de $M(s)^{teo}$ e $M(s)^{exp}$.

Nas energias de 300 a 1000 eV e no intervalo de $s = 2$ a 7 (u.a) os dados experimentais seguem a tendência de máximos e mínimos da curva teórica. Na realidade há escassez de pontos para ser mais conclusivo. Cada ponto corresponde a um ângulo de espalhamento no intervalo de 40 a 70°. Para se ter uma melhor definição das oscilações é necessário fazer medidas com intervalos menores (cerca de 2°). Em princípio essa comparação mostra que é possível obter as distâncias intermoleculares r_{ij} entre os diversos átomos que compõe a molécula usando-se elétrons de energia de 300 a 1000 eV e medindo-se a SCDE no intervalo angular mencionado.

Como já mencionamos, na técnica de autoimagem^[26] são obtidas figuras de difração tais como a que mostramos na Figura 32, mas os elétrons são provenientes da ionização molecular enquanto que aqui eles vieram do feixe eletrônico. A proposta da técnica da autoimagem é obter estruturas de moléculas transientes. Neste sentido é interessante ter as figuras de difração das moléculas estáveis em fase gasosa para comparação.

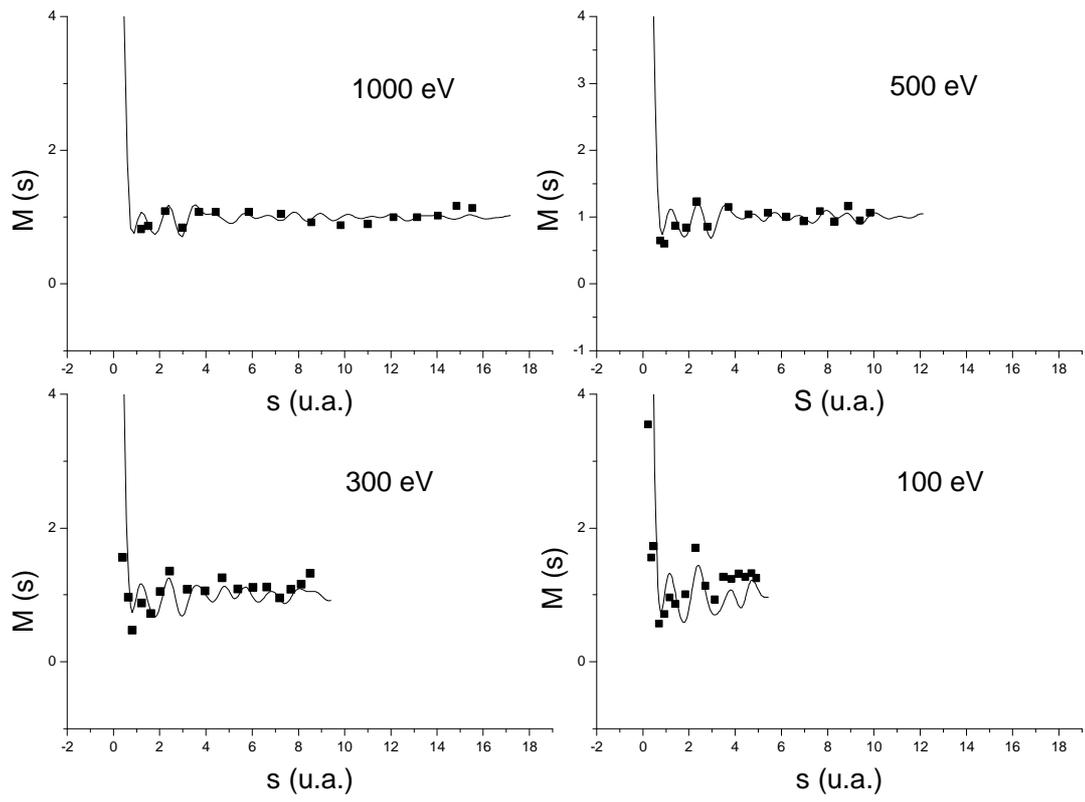


Figura 32 – Intensidade molecular reduzida em função do momento. Dados experimentais – quadrado (■); dados teóricos do MAI – linha (—).

θ°	$E_0(\text{eV})$					
	100	200	300	400	500	1000
5	1,25(2)*	6,63(1)	7,20(1)		2,51(1)	
8	3,83(2)	1,40(1)	2,30(1)	1,59(1)		1,05(1)
10	3,25(1)	1,18(1)	7,73(0)	9,80(0)	9,04(0)	6,78(0)
15	5,59(0)	6,16(0)	5,94(0)	5,58(0)	4,22(0)	3,01(0)
20	3,89(0)	3,65(0)	2,33(0)	2,51(0)	2,89(0)	9,64(-1)
25	2,89(0)	1,53(0)	1,77(0)	1,91(-1)	1,27(0)	6,10(-1)
30	1,48(0)	1,30(0)	1,31(0)	7,51(-1)	7,19(-1)	3,44(-1)
40	6,61(-1)	6,00(-1)	4,35(-1)	4,17(-1)	3,08(-1)	1,38(-1)
50	5,69(-1)	3,03(-1)	2,22(-1)	2,01(-1)	1,58(-1)	6,70(-2)
60	2,56(-1)	2,25(-1)	1,69(-1)	1,25(-2)	9,79(-2)	3,45(-2)
70	1,59(-1)	1,43(-1)	9,98(-2)	8,10(-2)	6,00(-2)	2,19(-2)
80	1,65(-1)	1,15(-1)	7,70(-2)	5,59(-2)	4,23(-2)	1,61(-2)
90	1,30(-1)	9,35(-2)	6,27(-2)	5,26(-2)	3,50(-2)	1,38(-2)
100	1,23(-1)	7,84(-2)	4,78(-2)	392(-2)	2,90(-2)	1,14(-2)
110	1,23(-1)	6,73(-2)	5,27(-2)	4,66(-2)	2,85(-2)	9,97(-3)
120	1,59(-1)	7,71(-2)	5,90(-2)	3,82(-2)	2,64(-2)	1,01(-2)
130	2,01(-1)	9,38(-2)	7,38(-2)	4,89(-2)	2,73(-2)	9,10(-3)

* 1,25(2) como $1,25 \times 10^2$, valor da SCDE dado em $10^{-16} \text{cm}^2/\text{sr}$

Tabela 18 – Dados de SCDE para o TMS

Resumo de conjuntos de SCDE experimentais para o TMS			
Ano	Autores	Energia (eV)	Ângulos (graus)
2012	Presente trabalho	100 - 1000	5 - 130

Tabela 19 - Resumo de conjuntos de SCDE experimentais para o TMS

6.2.3 Grupo 3. Biomoléculas

Tetrahidrofurano

O THF é um composto heterocíclico geralmente usado como solvente. Na temperatura ambiente apresenta-se na forma líquida, transparente e de odor semelhante ao éter etílico. Seu vapor pode ocasionar irritação aos olhos e garganta, podendo causar náuseas e vômitos. É inflamável e o contato com a pele pode causar irritação. Sua relevância neste trabalho se deve a semelhança com uma parte do DNA. O DNA é formado por uma sequência de nucleotídeos, que por sua vez é formado por três diferentes tipos de moléculas: O açúcar (pentose), o grupo fosfato e a base nitrogenada. O THF se assemelha ao grupo pentose do esqueleto do DNA (Figura 33). Demais informações são dadas abaixo.

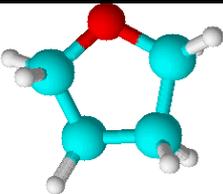
Fórmula estrutural	
Fórmula molecular	C ₄ H ₈ O
Nº total de átomos	13
Nº total de elétrons	40
Diâmetro estimado de Van der Waals	4,41 Å
Ponto de ebulição	65°C
Massa molar	72,11 g/Mol
Pressão de vapor a 25°C	165 torr
Momento de dipolo elétrico	1,75 D
Polarizabilidade	7,97x10 ⁻²⁴ cm ³

Tabela 20 – Dados do THF ^[73] ^[92]

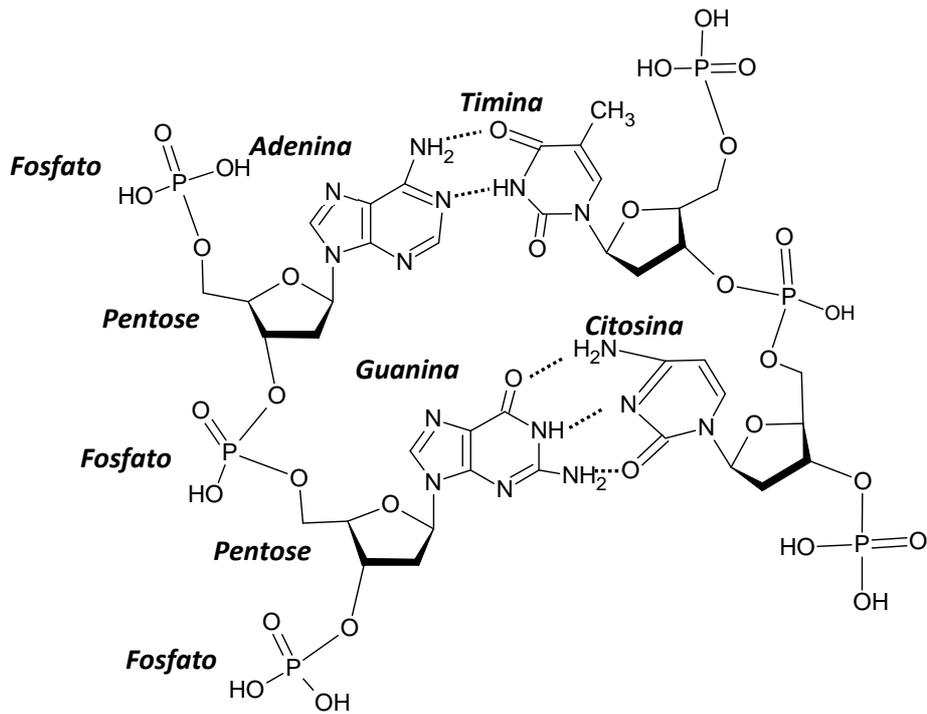


Figura 33 – Parte da molécula de DNA

A seguir são apresentadas as curvas de SCDE da interação de elétrons com a molécula de THF para energias de 50 a 1000 eV comparados com cálculos com o MAIabs. Para energias de 50 a 300 eV foram comparados também com dados experimentais de Milosavljević *et al.* ^[93]. A 50 eV são mostrados os valores calculados por Winstead e McKoy ^[94] e valores experimentais e Colyer *et al.* ^[95].

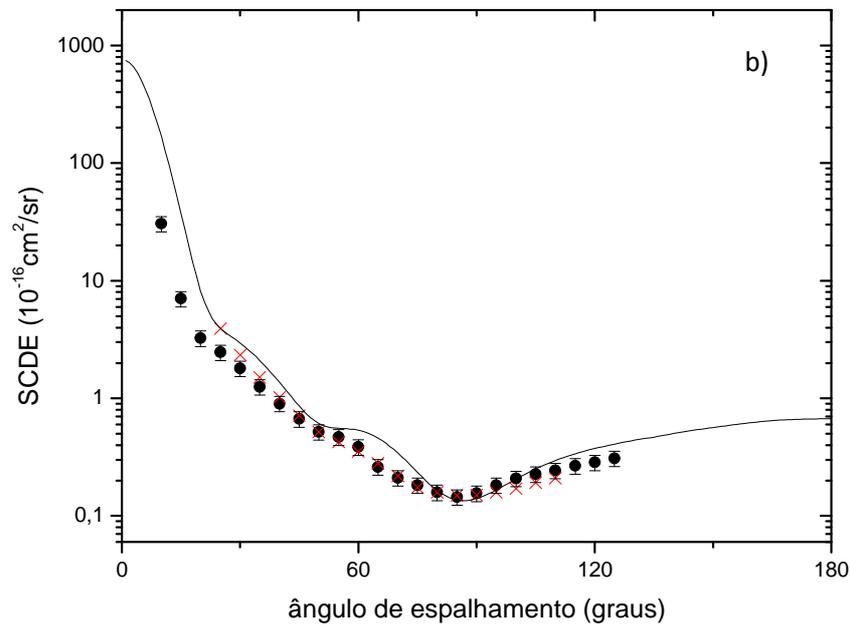
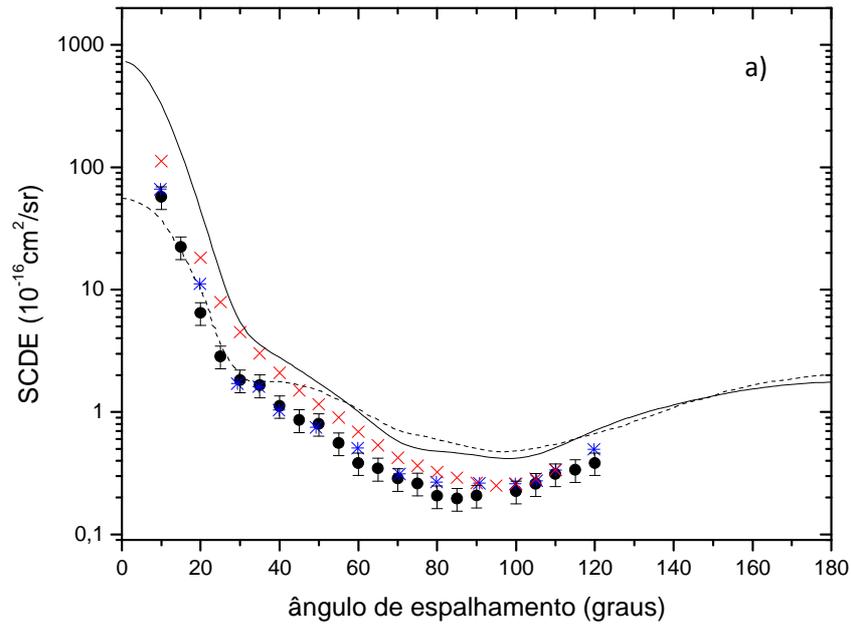


Figura 34 - SCDE do THF, 50 eV em a) e 100 eV em b). Dados experimentais – círculos preenchidos (●); cálculo utilizando o MAIabs – linha cheia (—); Cálculo de Winstead e McKoy^[94] – linha tracejada(---); Dados experimentais de Milosavljević *et al.*^[93] – cruz (×); Dados experimentais de Colyer *et al.*^[95] – asterisco (*).

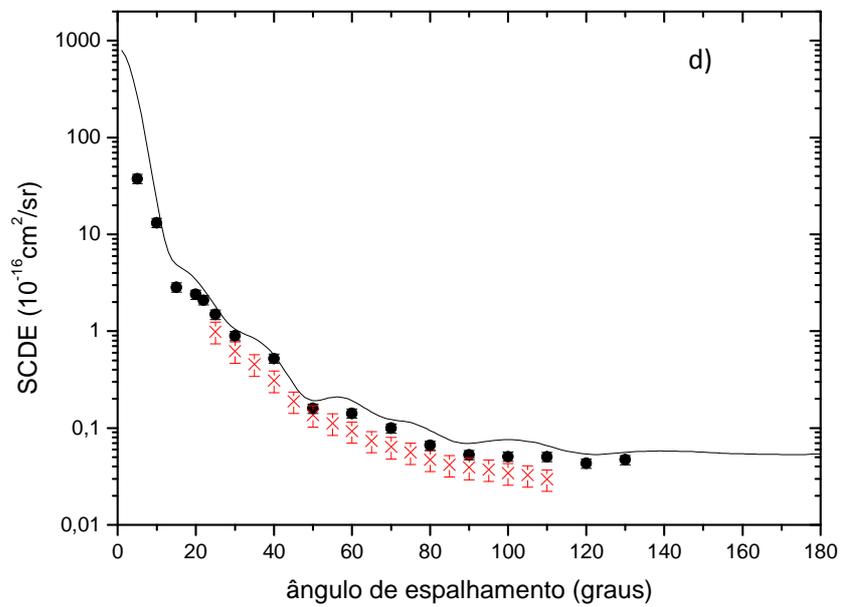
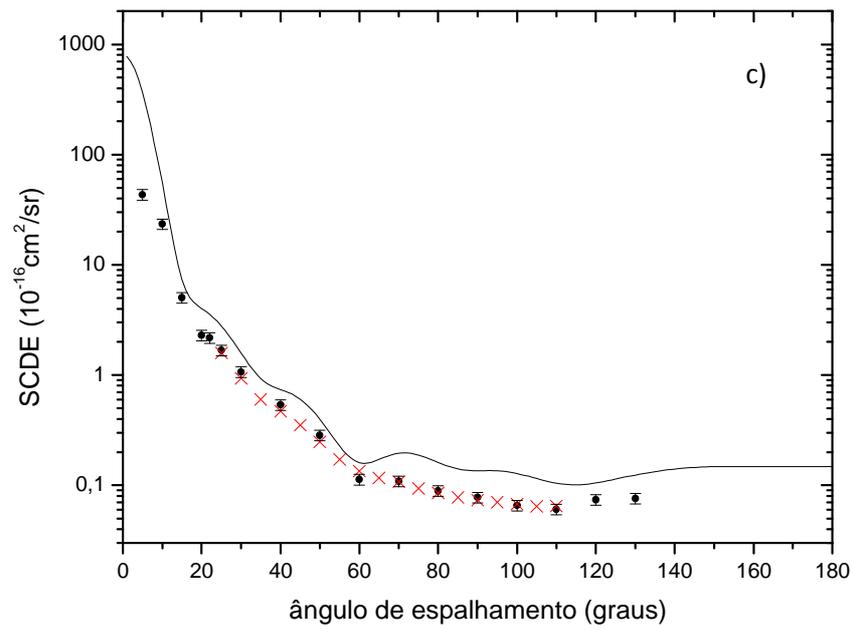


Figura 35 – O mesmo da Figura 34, porém com energia de 200 eV em c) e 300 em d).

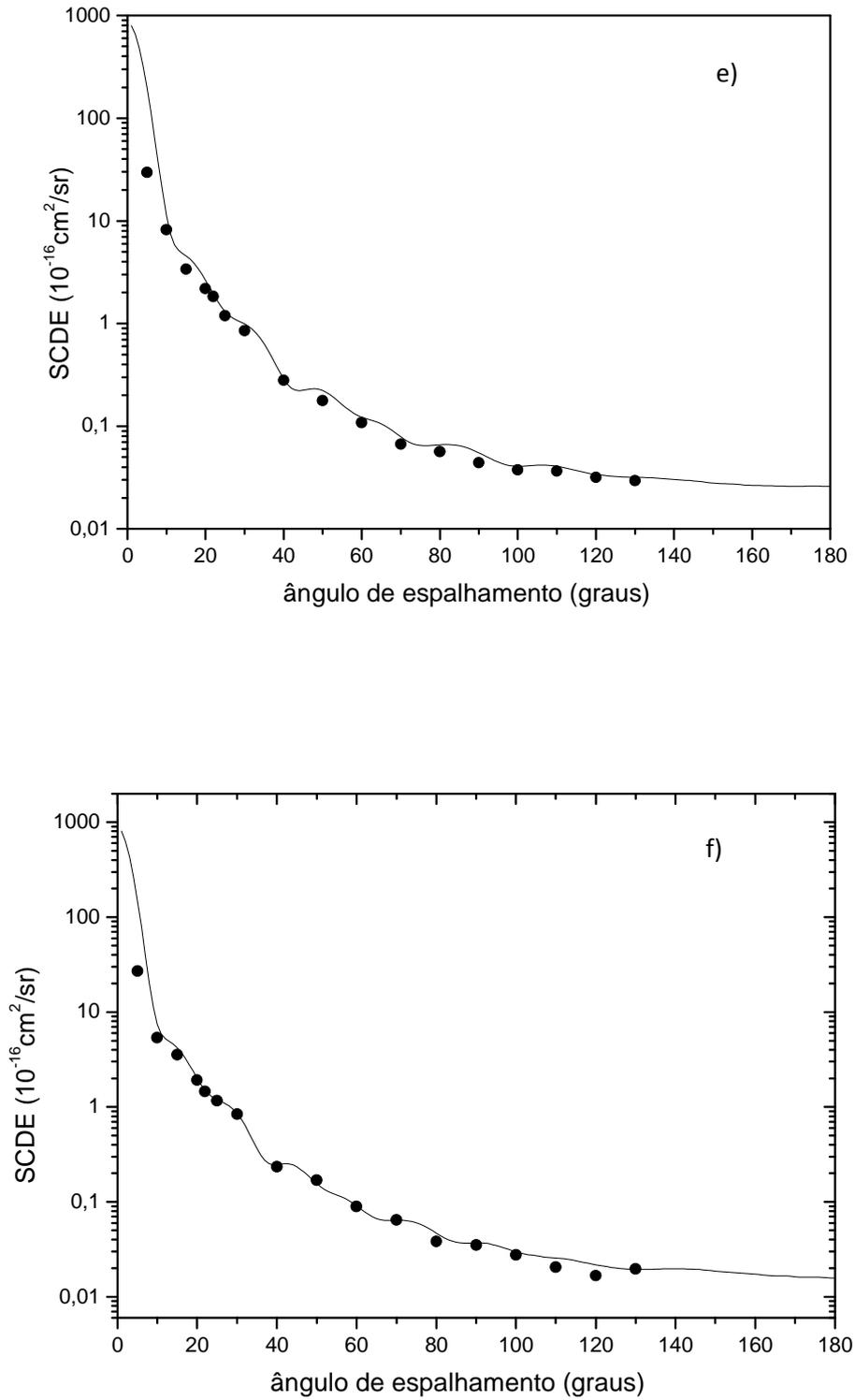


Figura 36 - O mesmo da Figura 34, porém com energia de 400 eV em e) e 500 eV em f)

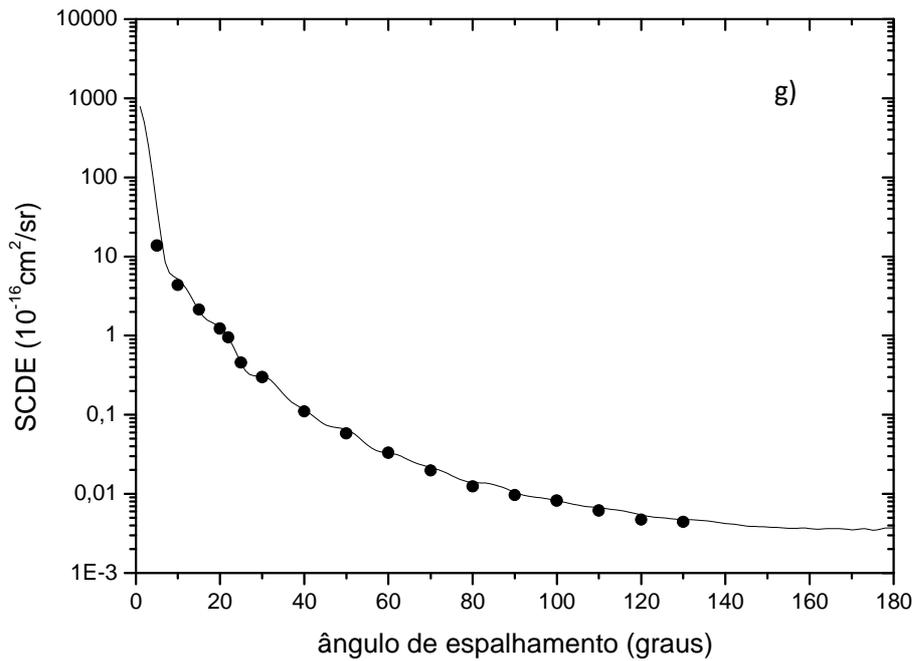


Figura 37 - O mesmo da Figura 34, porém com energia de 1000 eV.

Observa-se uma excelente concordância de nossos dados com dados experimentais de Colyer na energia de impacto de 50 eV. Neste mesmo gráfico, observamos certa divergência dos dados de Milosavljević. Quando comparado com dados teóricos do MAIabs, observamos uma concordância qualitativa dos dados. Ainda neste gráfico, observamos uma excelente concordância em ângulos menores (até 30°) e valores superestimados dos dados de Winstead e McKoy em ângulos maiores, devido ao fato do método SMC empregado não considerar o efeito de absorção. Na energia de impacto de 100 eV, notamos uma concordância excelente com os dados de Milosavljević tanto nesta energia quanto nas demais 200 eV – c) e 300 eV – d). Além disso, percebemos que a medida que a energia de impacto aumenta, a concordância dos dados experimentais com o MAIabs se torna quantitativa, como podemos notar nas energias de 300 eV até 1000 eV. A seguir é apresentada a tabela com os dados experimentais.

θ°	$E_0(\text{eV})$						
	50	100	200	300	400	500	1000
5			5,50(1)	3,74(1)	2,95(1)	2,71(1)	1,45(1)
10	5,72(1)*	3,05(1)	1,07(1)	1,31(1)	8,19(0)	5,37(0)	4,63(0)
15	2,23(1)	7,03(0)	5,41(0)	2,83(0)	3,39(0)	3,54(0)	2,25(0)
20	6,47(0)	3,25(0)	2,47(0)	2,40(0)	2,19(0)	1,91(0)	1,30(0)
25	2,85(0)	2,46(0)	1,81(0)	1,49(0)	1,20(0)	1,16(0)	4,82(-1)
30	1,82(0)	1,80(0)	1,15(0)	8,97(-1)	8,52(-1)	8,42(-1)	3,15(-1)
35	1,66(0)	1,25(0)					
40	1,12(0)	9,01(-1)	5,80(-1)	5,21(-1)	2,80(-1)	2,34(-1)	1,16(-1)
45	8,96(-1)	6,67(-1)					
50	8,00(-1)	5,18(-1)	3,05(-1)	1,59(-1)	1,78(-1)	1,69(-2)	6,14(-2)
55	5,57(-1)	4,69(-1)					
60	3,83(-1)	2,86(-1)	1,22(-1)	1,41(-1)	1,09(-1)	8,94(-2)	3,50(-2)
65	3,46(-1)	2,61(-1)					
70	2,85(-1)	2,11(-1)	1,17(-2)	9,95(-2)	6,71(-2)	6,45(-2)	2,08(-2)
75	2,61(-1)	1,82(-1)					
80	2,06(-1)	1,59(-1)	9,60(-2)	6,63(-2)	5,65(-2)	3,84(-2)	1,32(-2)
85	1,96(-1)	1,45(-1)					
90	2,08(-1)	1,56(-1)	8,37(-2)	5,30(-2)	4,40(-2)	3,51(-2)	1,02(-2)
95		1,82(-1)					
100	2,25(-1)	2,08(-1)	7,07(-2)	5,09(-2)	3,77(-2)	2,67(-2)	8,71(-2)
105	2,59(-1)	2,26(-1)					
110	3,11(-1)	2,42(-1)	6,51(-2)	5,03(-2)	3,65(-2)	2,06(-2)	6,53(-2)
115	3,36(-1)	2,66(-1)					
120	3,83(-1)	2,85(-1)	7,95(-2)	4,32(-2)	3,18(-2)	1,68(-2)	5,00(-2)
125		3,08(-1)					
130			8,20(-2)	4,71(-2)	2,96(-2)	1,96(-2)	4,67(-2)

* 5,72(1) como $5,72 \times 10^1$, valor da SCDE dado em $10^{-16} \text{cm}^2/\text{sr}$.

Tabela 21 - Dados absolutos da SCDE obtidos para o THF.

Resumo de conjuntos de SCDE experimentais para o THF

Ano	Autores	Energia (eV)	Ângulos (graus)
2012	Presente trabalho	50 - 1000	5 - 130
2007	Colyer, C. J. <i>et al</i> ^[95]	6,5 - 50	10 - 130
2005	Milosavljević, A. R. <i>et al</i> ^[93]	20 - 300	10 - 110

Tabela 22 – Resumo de conjuntos de SCDE experimentais para o THF

Trimetilfosfato

O TMP é um composto por vezes utilizado em aditivos para a gasolina, como solvente em tintas e é empregado também na produção de outros compostos entre outras aplicações. Na temperatura ambiente apresenta-se na forma líquida e incolor e com baixa volatilidade. Apesar de não volatilizar-se com facilidade, sua inalação pode irritar ou queimar seriamente o trato respiratório e na forma líquida pode irritar ou queimar a pele ou olhos. Sua importância neste trabalho está na semelhança com o grupo fosfato da molécula de DNA (Figura 33). O esqueleto do DNA é um polímero formado por grupamento açúcar unido a grupamentos fosfato através de ligações fosfodiéster. Demais dados são apresentados abaixo.

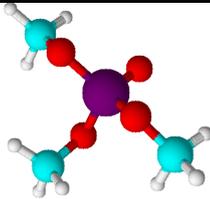
Fórmula Estrutural	
Fórmula Molecular	$C_3H_9O_4P$
Nº total de átomos	17
Nº total de elétrons	74
Diâmetro estimado de Van der Waals	5,10 Å
Ponto de ebulição	197°C
Massa molar	140,08 g/mol
Pressão de vapor a 73°C	10,0 torr
Momento de dipolo elétrico	3,50 D
Polarizabilidade	$11,07 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$

Tabela 23 – Dados do TMP ^[92] ^[96] ^[97]

A seguir apresentamos as curvas experimentais de SCDE da interação de elétrons com energias de impacto de 100 eV – 500 eV normalizados com os dados do MAI com e sem efeito de absorção. A simetria utilizada para a geometria da molécula de TMP utilizada nos cálculos do MAI foi obtida a partir da Teoria do Funcional de Densidade – (DFT – Density Functional Theory). No trabalho de Homem, M. G. P. *et al* ^[98] foram examinadas três geometrias para o TMP, C_1 , C_3 e C_s . Segundo os cálculos utilizando o DFT, foi identificado mínimo nas superfícies de energia potencial nas simetrias C_1 e C_3 , diferentemente para simetria C_s , conforme relatado por George, L. *et al* ^[99], nenhum mínimo foi identificado. Apesar das energias duas simetrias C_1 e C_3 serem muito próximas, a simetria C_3

apresentou energia cerca de 1kcal/mol menor que a simetria C_1 . Este fato nos sugeriu a utilização da simetria C_3 , na realização dos cálculos do MAI.

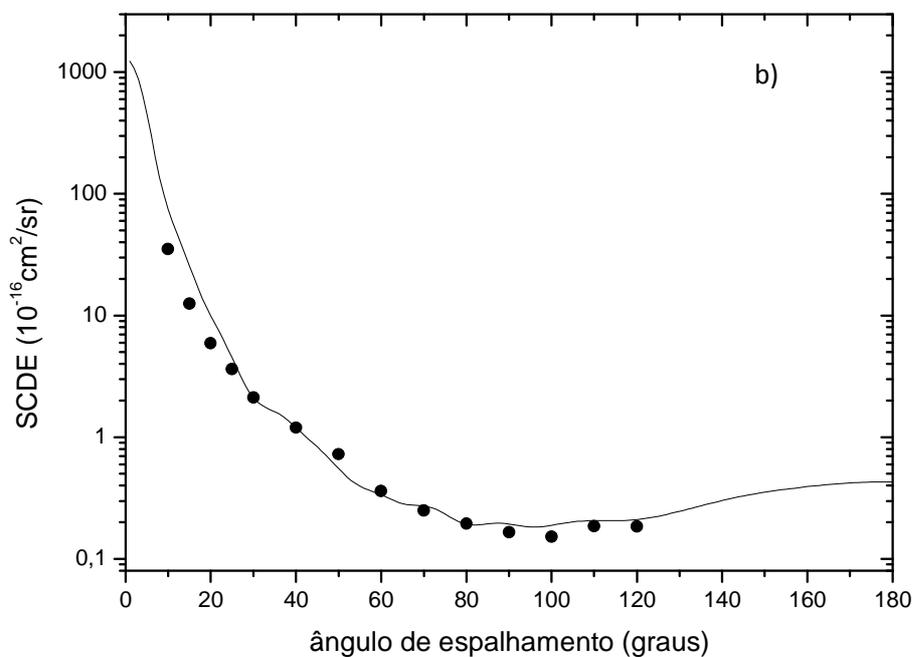
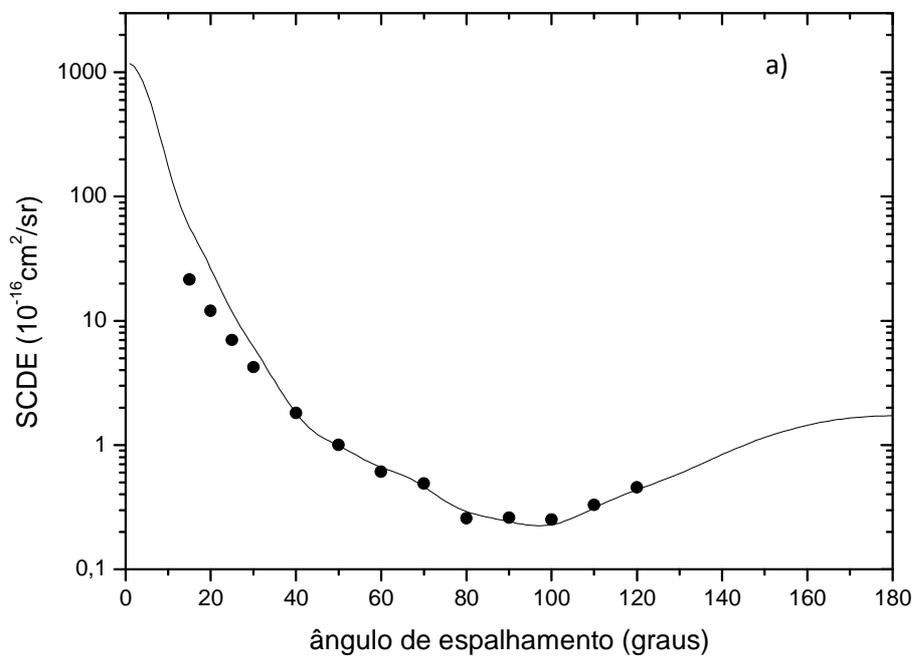


Figura 38 – SCDE para o TMP – 100 eV em a) e 200 eV em b). Dados experimentais – círculos cheios (●); cálculo com MAIabs – linha (—).

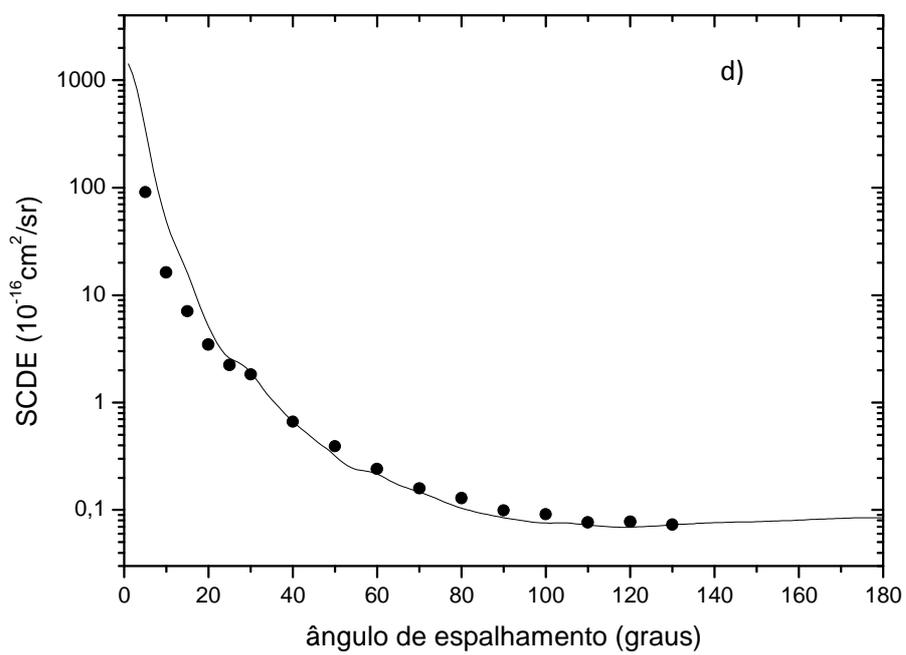
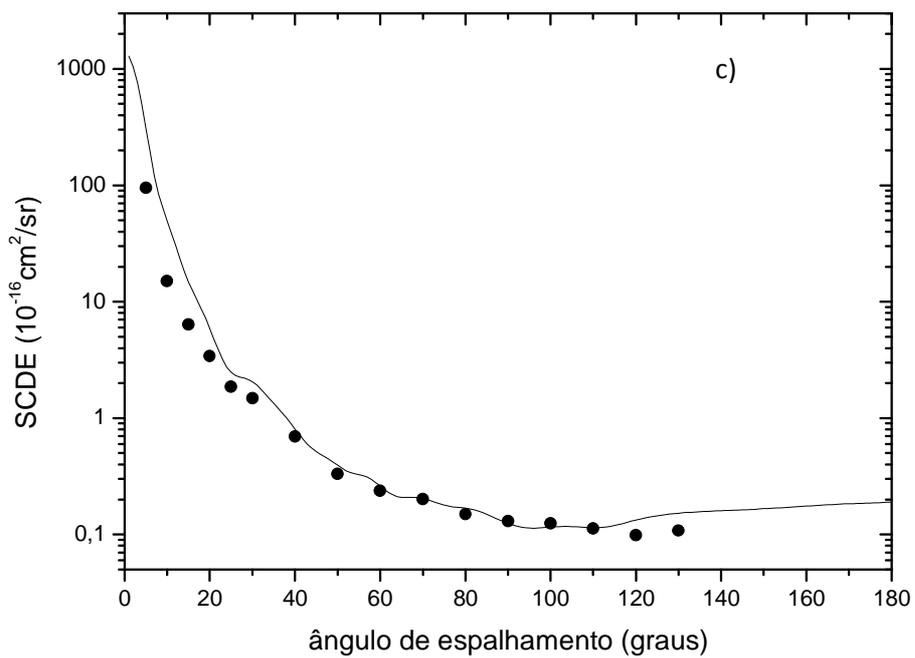


Figura 39 – Idem a Figura 38, porém com energia de impacto de 300 eV em c) e 400 eV em d)

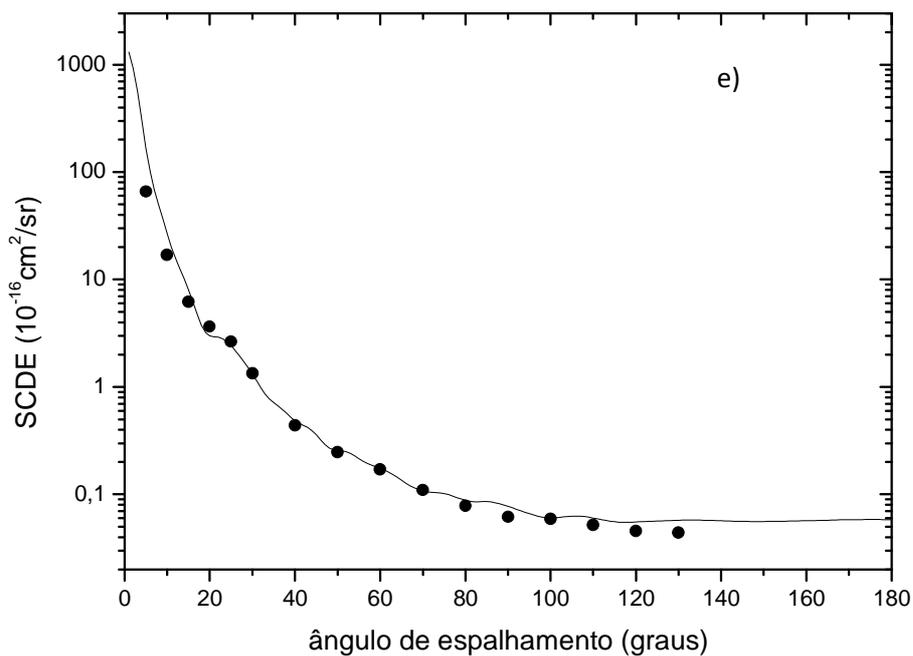


Figura 40 – Idem a Figura 38, porém com energia de impacto de 500 eV.

Essas medidas mostram que o MAIabs pode fornecer dados teóricos muito confiáveis nesta faixa de energia no que diz respeito à tendência da curva de SCDE em função do ângulo de espalhamento. Os valores experimentais foram normalizados ao MAIabs no ângulo de 40° . Notamos uma concordância muito boa no formato das curvas, principalmente em ângulos maiores. À medida que a energia de impacto aumenta, a concordância em ângulos menores também aumenta, como podemos notar em 500 eV.

Acetato de etila

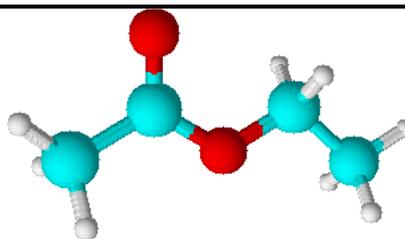
O acetato de etila é um éster de odor frutado e comumente utilizado na composição de essências. É empregado também como solvente e possui vapores altamente inflamáveis. Seus vapores, quando inalado, pode causar irritação nas membranas da mucosa e trato respiratório superior e em alta concentração tem efeito narcótico e pode causar danos ao fígado. Na temperatura ambiente encontra-se no estado líquido e incolor. O contato prolongado com a pele pode causar irritação e rachaduras devido ao ressecamento. A importância deste éster neste trabalho existe devido ao fato dele pertencer à classe de compostos orgânicos que constituem o biodiesel.

O biodiesel tem sido alvo de grande interesse por ser combustível auto sustentável, pois pode ser obtido a partir de óleos vegetais, óleos descartados após fritura e até reciclados de esgotos. Antes da descoberta de combustíveis fósseis baratos, a nossa sociedade dependia da biomassa vegetal para atender às demandas de energia. A descoberta do petróleo bruto, no século 19, criou uma fonte de combustível líquido barato que ajudou a industrializar o mundo e possibilitou melhores padrões de vida. Agora, as preocupações políticas e ambientais a respeito de combustíveis fósseis estimulam o interesse crescente nos biocombustíveis^[100]. A este respeito, sabe-se que a biomassa vegetal é a única fonte atual sustentável de carbono e os biocombustíveis, derivados da biomassa vegetal, é a única fonte atual sustentável de combustíveis líquidos. Os biocombustíveis geram emissões de gases de efeito estufa significativamente menor que os combustíveis fósseis.

As triglicérides são as componentes principais de óleos vegetais e gorduras animais. Eles também podem ser produzidos a partir de biomassa aquática, tais como algas. A forma mais comum de transformar os óleos vegetais em um combustível é a transesterificação de triglicérides em éster alquila ou biodiesel^[100].

A transesterificação é a reação de triglicérides (ou outros ésteres) com álcoois para produzir o biodiesel e glicerol, tipicamente na presença de catalisadores ácidos ou básicos Figura 41. Demais dados sobre o acetato de etila, são apresentados a seguir.

Fórmula Estrutural



Fórmula molecular

 $C_4H_8O_2$

Nº total de átomos

14

Nº total de elétrons

48

Diâmetro de Van der Waals

4,81 Å

Ponto de ebulição

77°C

Massa molar

88,11 g/mol

Pressão de vapor a 25°C

94,5 torr

Momento de Dipolo elétrico

1,78 D

Polarizabilidade

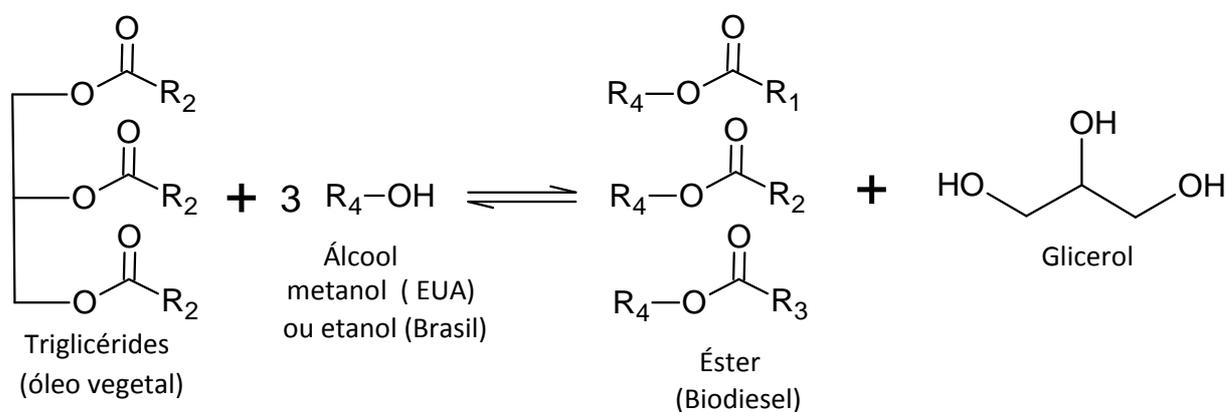
 $9,7 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ Tabela 24 – Dados do Acetato de Etila^{[73][78]}

Figura 41 – Transesterificação dos triglicérides e álcool para produzir o biodiesel

Em seguida são apresentados os dados experimentais absolutos de SCDE da interação de elétrons com a molécula de acetato de etila com energia de 200 – 1000 eV juntamente com dados calculados através do MAIabs.

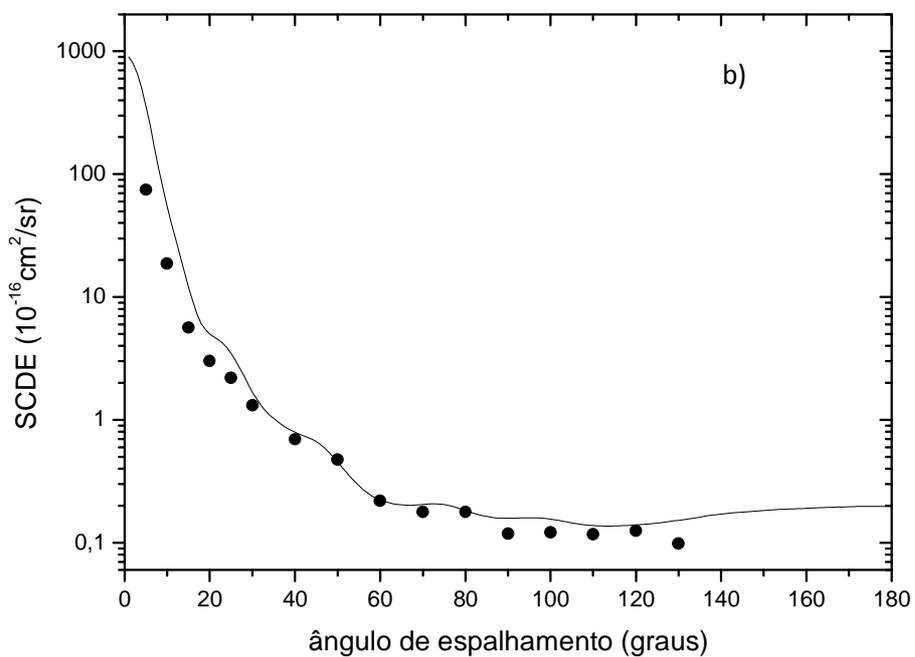
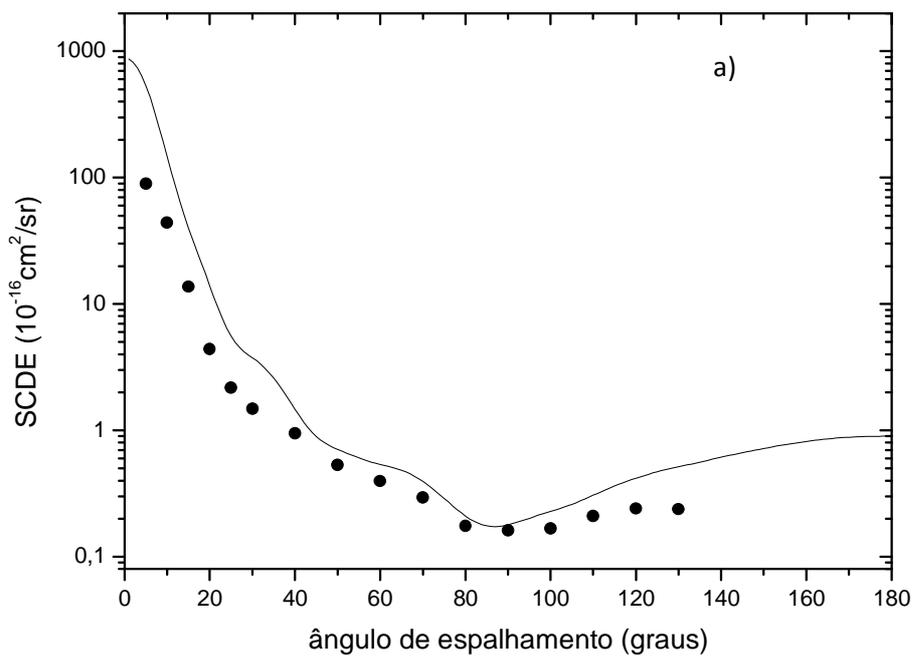


Figura 42 - SCDE para o Acetato de Etila – 100 eV em a) e 200 eV em b). Dados experimentais – círculos cheios (●); cálculo com MAIabs – linha (—)

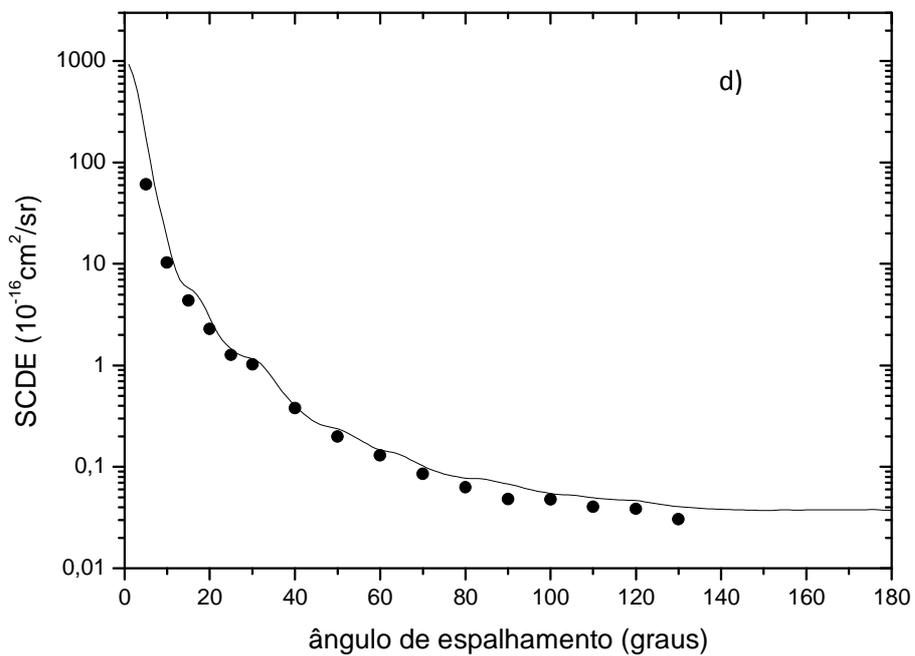
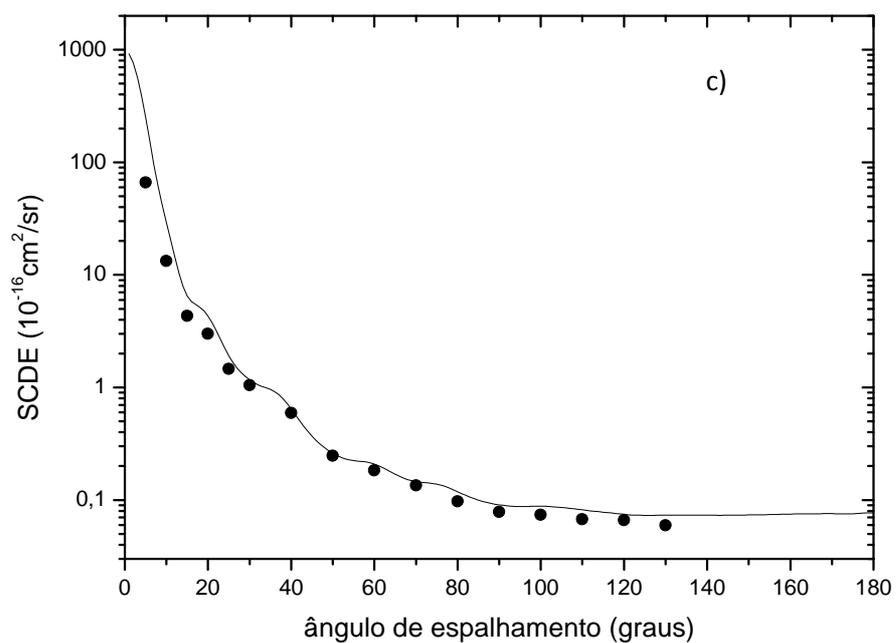


Figura 43 – Idem a Figura 42, porém para energia de impacto de 300 eV – c) e 400 eV d)

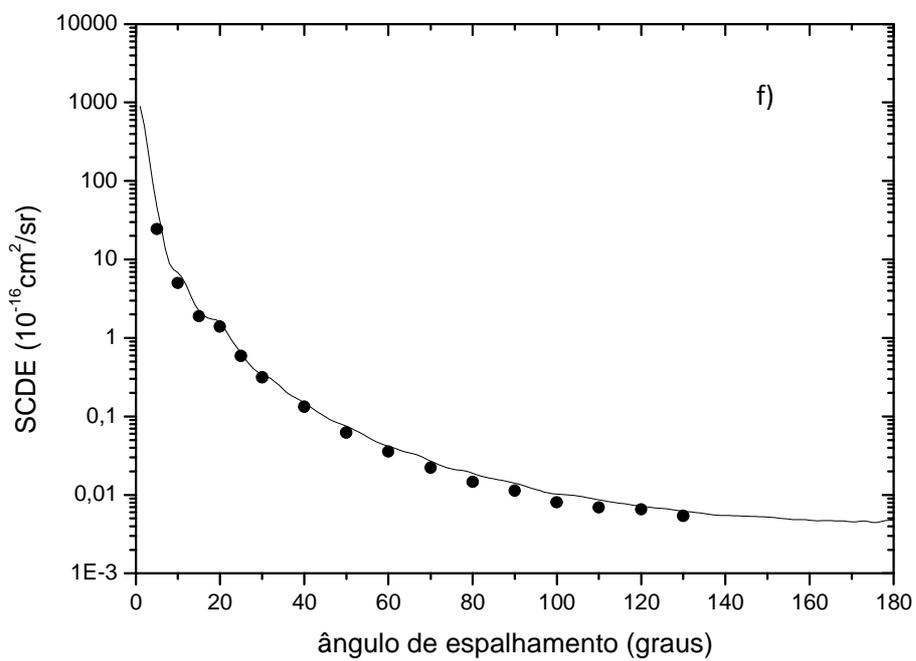
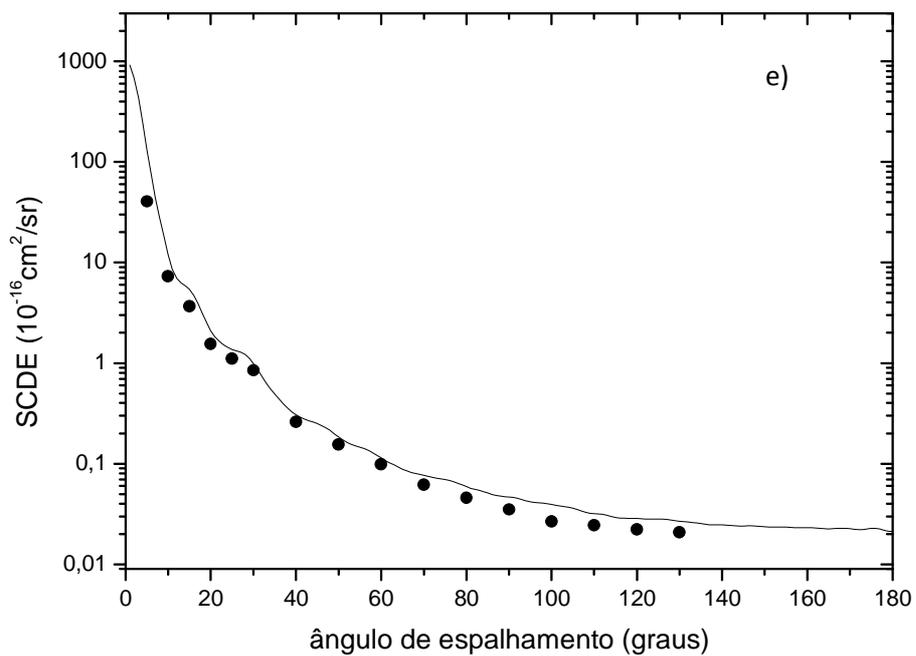


Figura 44 – idem a Figura 42, porém para energia de impacto de 500 eV – e) e 1000 eV – f).

Através destes gráficos, notamos que a teoria do MALabs descreve tanto qualitativa quanto quantitativamente os valores de SCDE experimentais. Apesar do MALabs ser uma aproximação bem simples, observamos que para essa molécula, até mesmo para energias de 100 eV e 200 eV onde essa teoria comportou-se bem apenas qualitativamente no THF, a curva teórica se aproxima bem da curva experimental. Essa concordância fica mais clara à medida que a energia de impacto aumenta, como podemos notar em 1000 eV.

A seguir apresentamos a tabela com os dados absolutos de SCDE para o acetato de etila.

θ°	E_0 (eV)					
	100	200	300	400	500	1000
5	8,96(1)*	7,47(1)	6,62(1)	6,06(1)	4,05(1)	2,44(1)
10	4,41(1)	1,87(1)	1,32(1)	1,03(1)	7,29(0)	5,03(0)
15	1,37(1)	5,63(0)	4,33(0)	4,36(0)	3,67(0)	1,89(0)
20	4,40(0)	3,02(0)	2,99(0)	2,29(0)	1,55(0)	1,39(0)
25	2,18(0)	2,20(0)	1,46(0)	1,27(0)	1,11(0)	5,90(-1)
30	1,48(0)	1,31(0)	1,05(0)	1,02(0)	8,50(-1)	3,16(-1)
40	9,46(-1)	6,95(-1)	5,93(-1)	3,79(-1)	2,60(-1)	1,32(-1)
50	5,32(-1)	4,76(-1)	2,48(-1)	1,99(-1)	1,56(-1)	6,24(-2)
60	3,97(-1)	2,20(-1)	1,83(-1)	1,30(-1)	9,84(-2)	3,55(-2)
70	2,94(-1)	1,79(-1)	1,35(-1)	8,50(-2)	6,19(-2)	2,21(-2)
80	1,76(-1)	1,78(-1)	9,71(-2)	6,29(-2)	4,58(-2)	1,46(-2)
90	1,61(-1)	1,19(-1)	7,83(-2)	4,83(-2)	3,50(-2)	1,14(-2)
100	1,68(-1)	1,21(-1)	7,41(-2)	4,79(-2)	2,66(-2)	8,06(-3)
110	2,09(-1)	1,17(-1)	6,73(-2)	4,04(-2)	2,46(-2)	6,90(-3)
120	2,41(-1)	1,25(-1)	6,59(-2)	3,87(-2)	2,23(-2)	6,54(-3)
130	2,38(-1)	9,84(-2)	5,94(-2)	3,05(-2)	2,08(-2)	5,42(-3)

* 8,96(1) como $8,96 \times 10^1$, valor da SCDE dado em $10^{-16} \text{cm}^2/\text{sr}$

Tabela 25 - Dados absolutos de SCDE obtidos para o Acetato de Etila.

Resumo de conjuntos de SCDE experimentais para o acetato de etila

Ano	Autores	Energia (eV)	Ângulos (graus)
2012	Presente trabalho	100 - 1000	5 - 130

Tabela 26 - Resumo de conjuntos de SCDE experimentais para o acetato de etila

6.3 Dados de SCTM e SCIE

Nesta seção apresentamos dados experimentais de SCTM e SCIE para as moléculas apresentadas anteriormente, sendo elas: metanol, etanol, tetrametilsilano, tetrahidrofurano e acetato de etila. As curvas de SCIE e SCTM para o etano e propano, podem ser vistas com mais detalhes nas referências ^[80] ^[85]. Informações mais detalhadas para o metanol e etanol podem ser vistas também na referência ^[21], para o TMS na referência ^[58] e para o THF na referência ^[101]. Os valores experimentais obtidos para a SCIE e a SCTM são mostrados nas figuras a seguir (a) e (b) respectivamente. Os valores foram encontrados através da extrapolação de medidas experimentais de SCDE obtidas para cobrir a faixa angular de 0 a 180° para os respectivos cálculos de integrais.

6.3.1 Etano

A seguir apresentamos as curvas de SCIE e SCTM experimentais comparadas com dados teóricos de Rawat, P. *et al*^[80] com e sem absorção

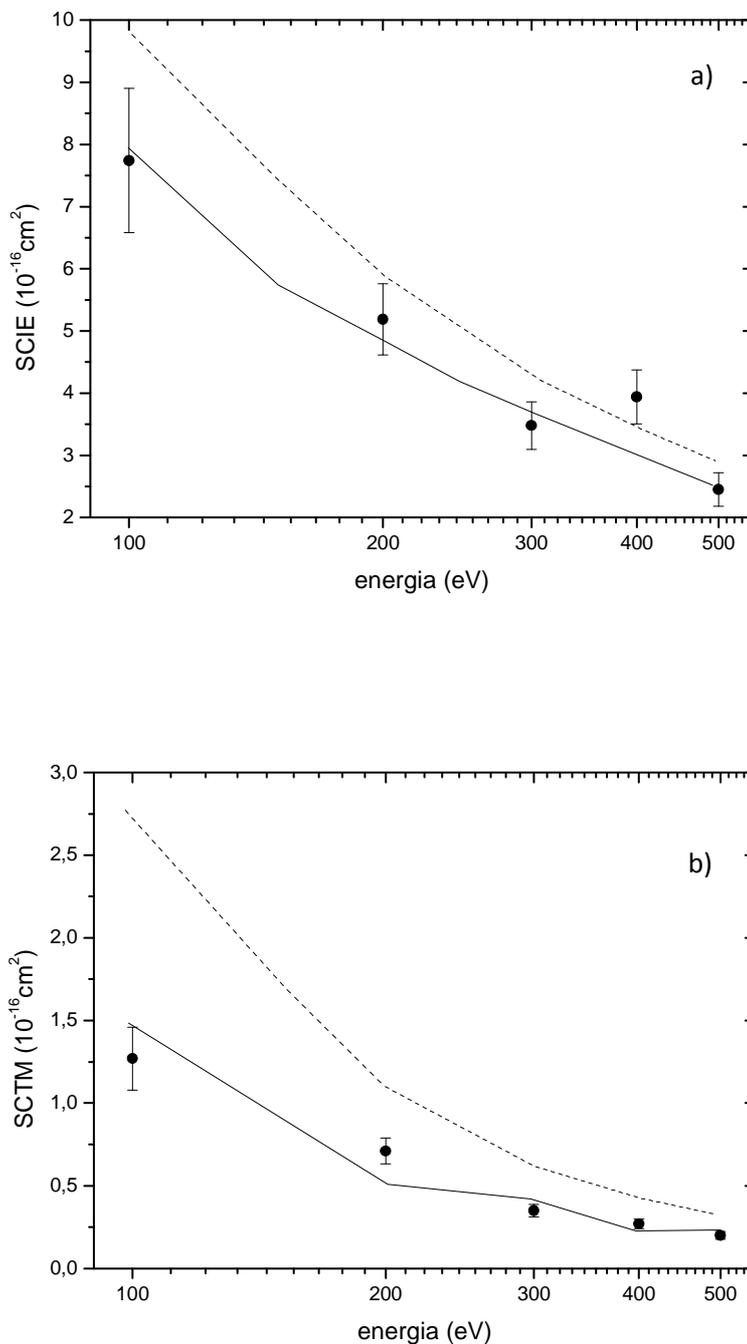


Figura 45 - Dados de SCIE e SCTM em a) e b) respectivamente da interação de elétrons com energias de 100 – 1000 eV com a molécula de etano. Dados experimentais – círculo cheio (●); dados teóricos com efeito de absorção – linha cheia (—); dados teóricos sem efeito de absorção – linha tracejada (---), ambos de Rawat, P. *et al*^[80].

6.3.2 Propano

A seguir, apresentamos dados de SCIE e SCTM da interação de elétrons com energias de 100 – 500 eV para a molécula de propano comparados com dados teóricos de Souza, G. L. C. *et al*^[85] com e sem efeito de absorção.

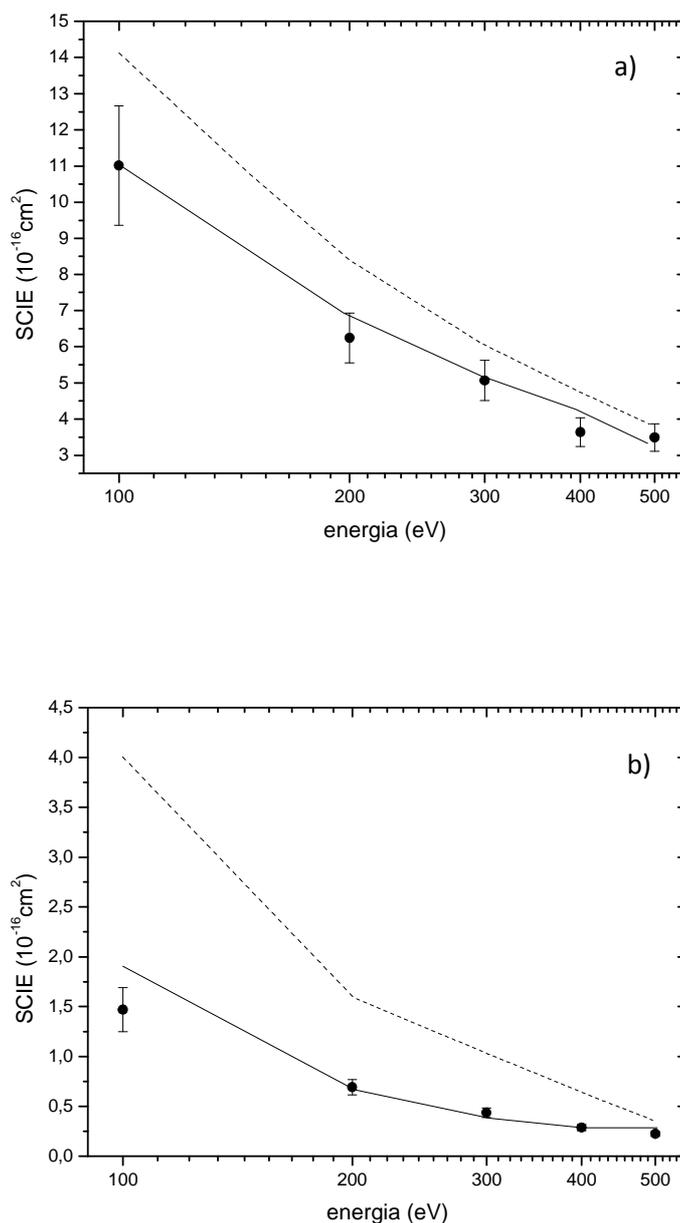


Figura 46 - Dados de SCIE e SCTM em a) e b) respectivamente da interação de elétrons com energias de 100 – 1000 eV com a molécula de propano. Dados experimentais – círculo cheio (●); dados teóricos com efeito de absorção – linha cheia (—); dados teóricos sem efeito de absorção – linha tracejada (---), ambos de Souza, G. L. C. *et al*^[85].

6.3.3 Dióxido de enxofre

Apresentamos a seguir dados de SCIE e SCTM da interação de elétrons de energias de 100 – 1000 eV para a molécula de dióxido de enxofre comparados com dados teóricos de Machado, L. E. *et al* ^[87].

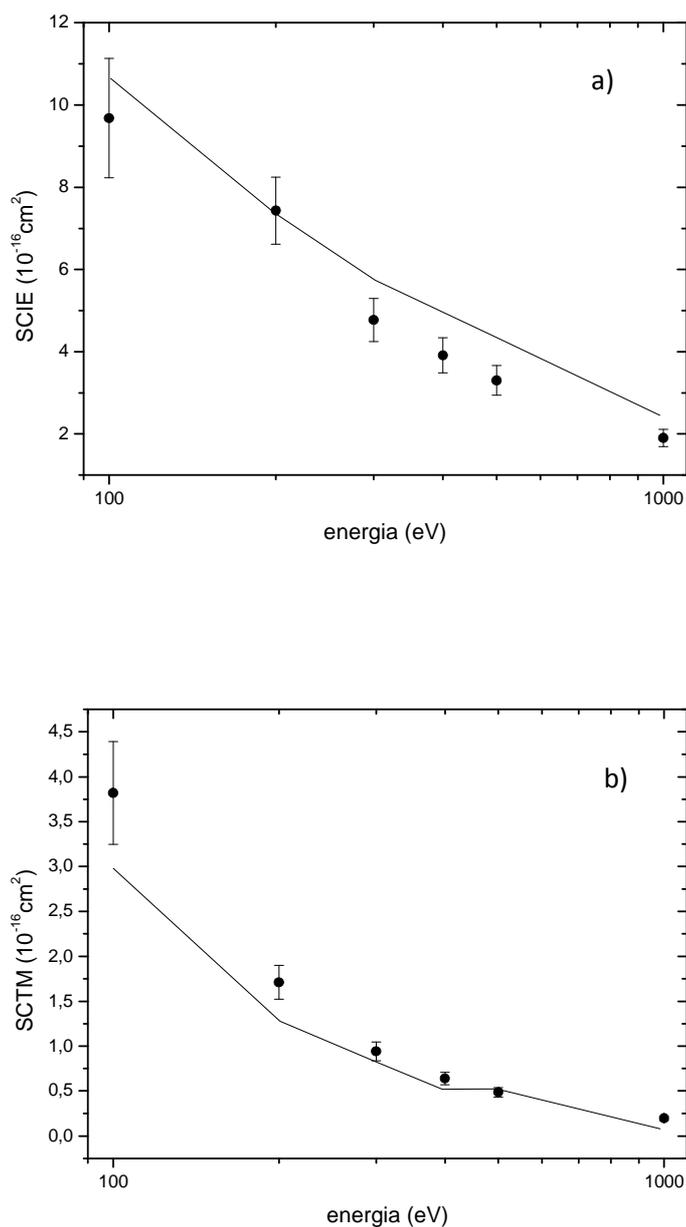


Figura 47 - Dados de SCIE e SCTM em a) e b) respectivamente da interação de elétrons com energias de 100 – 1000 eV com a molécula de dióxido de enxofre. Dados experimentais – círculo cheio (●); dados teóricos de Machado com absorção, L. E. *et al* ^[87] – linha cheia (—)

6.3.4 Metanol

A seguir apresentamos as curvas de SCIE e SCTM. Os dados experimentais são comparados com dados teóricos calculados por aproximadamente de padé^[21] e com dados teóricos obtidos através do MAIabs e da RA com efeito de absorção.

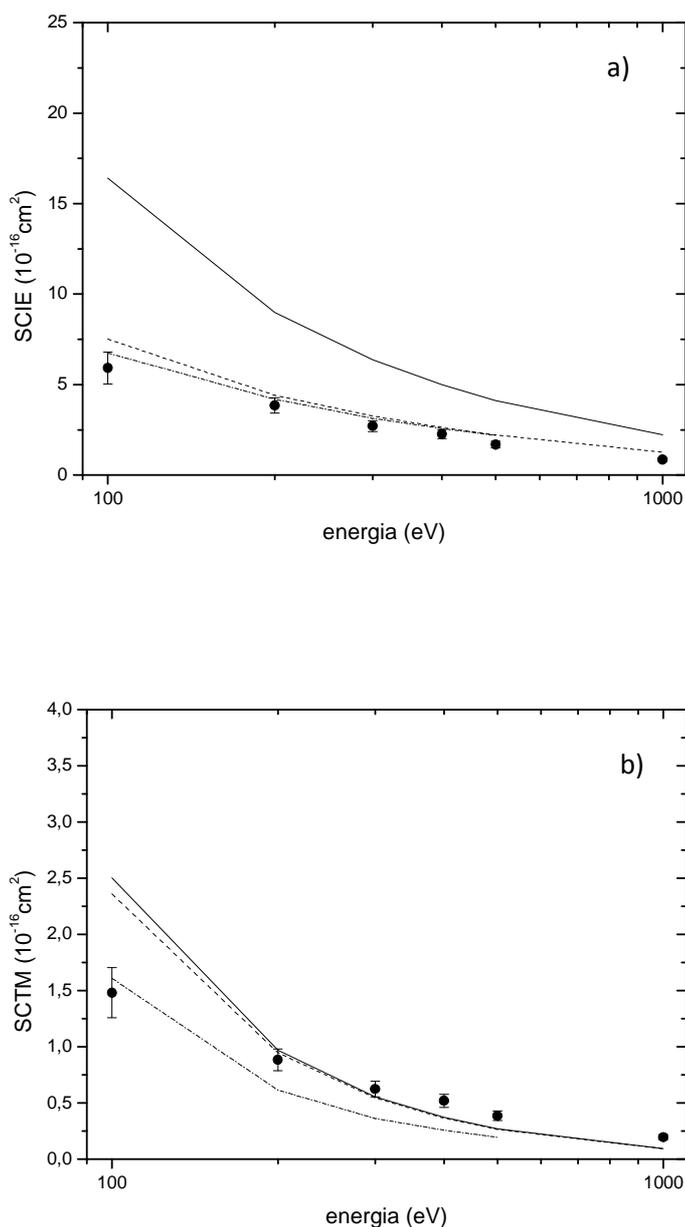


Figura 48 - Dados de SCIE e SCTM em a) e b) respectivamente da interação de elétrons com energias de 100 – 1000 eV com a molécula de metanol. Dados experimentais – círculo cheio (●); dados teóricos de Lee M-T *et al*^[21] – linha traço-ponto (---); dados teóricos utilizando o MAIabs – linha cheia(—); dados teóricos utilizando a RA - linha tracejada (- - -).

6.3.5 Etanol

Nas curvas a seguir, são apresentados dados experimentais de SCIE e SCTM comparados com dados teóricos são de Lee M-T *et al* ^[21], com dados obtidos através do MAIabs e da RA incluindo efeito de absorção.

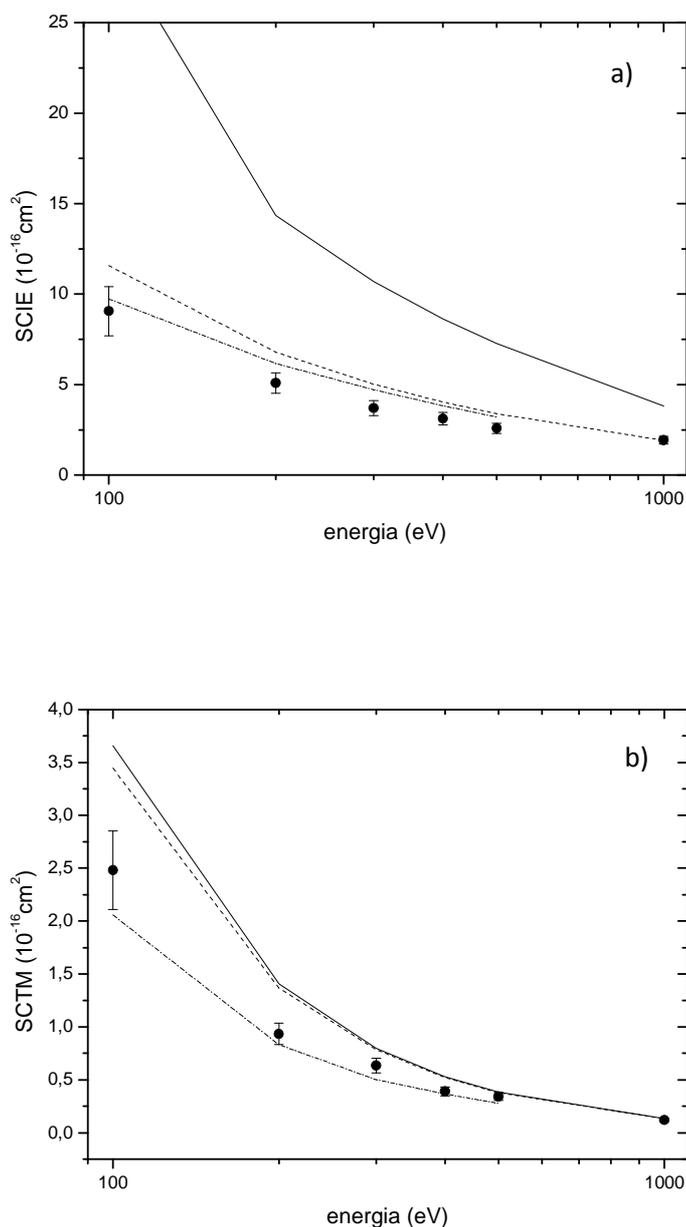


Figura 49 - Dados de SCIE e SCTM em a) e b) respectivamente da interação de elétrons com energias de 100 – 1000 eV com a molécula de etanol. Dados experimentais – círculo cheio (●); dados teóricos de Lee M-T *et al* ^[21] – linha traço-ponto (-.-.-); dados teóricos utilizando o MAIabs – linha cheia(—); dados teóricos utilizando a RA - linha tracejada (- - -).

6.3.6 Tetrametilsilano

A seguir são apresentados dados experimentais de SCIE e SCTM comparados com dados teóricos obtidos através do MAIabs e da RA incluindo efeitos de absorção.

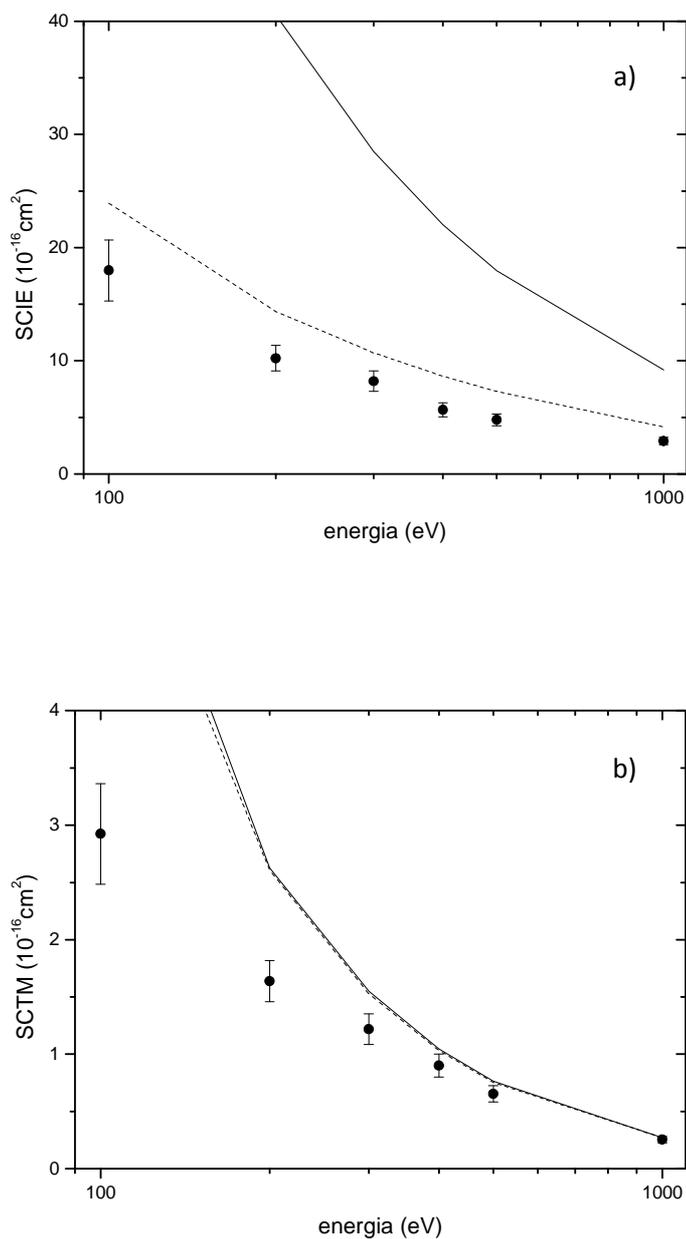


Figura 50 Dados de SCIE e SCTM em a) e b) respectivamente da interação de elétrons com energias de 100 – 1000 eV com a molécula de TMS. Dados experimentais – círculo cheio (●); dados teóricos utilizando o MAIabs – linha cheia(—); dados teóricos utilizando a RA - linha tracejada (---).

6.3.7 Tetrahydrofurano

Os dados de SCIE e SCTM do THF foram comparados com dados experimentais de Colyer *et al.* ^[95] e com dados teóricos obtidos através do MALabs e da RA. Os dados de SCT do THF foram obtidos através da soma dos dados de SCIE obtidos experimentalmente com dados teóricos de Seção de Choque de Ionização Total - SCIT obtidos através do modelo Binary-Encounter- Bethe model (BEB) desenvolvido por Kim ^[38] e comparados com dados experimentais de SCT de Mozejko *et al.* ^[102] .

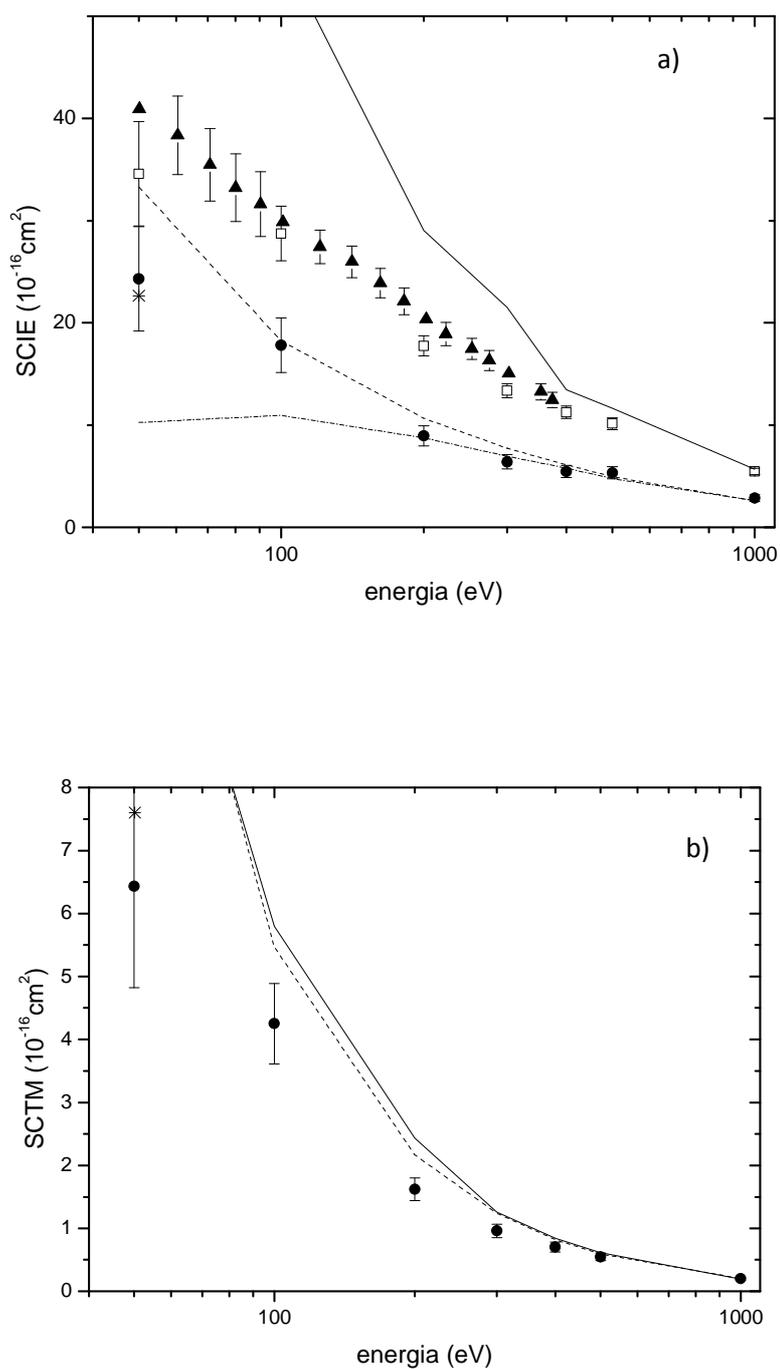


Figura 51 – Dados de SCIE e SCTM em a) e b) respectivamente da interação de elétrons com energias de 50 – 1000 eV com a molécula de THF. Dados experimentais obtidos – círculo cheio (●); dados experimentais de SCT de Mozejko *et al.* ^[102] – triângulo (▲); dados experimentais de Colyer *et al.* ^[95] – asterisco (*); cálculo de SCIT utilizando o BEB – linha traço-ponto(-.-); soma dos dados de SCIE com SCIT teórico – quadrado (□); cálculo utilizando o MAIabs – linha cheia (—); cálculos utilizando a RA – linha tracejada(--).

6.3.8 Acetato de Etila

Apresentamos a seguir dados inéditos de SCIE e SCTM da interação de elétrons com energias de 100 – 1000 eV para a molécula de acetato de etila, comparados com dados obtido através do MAIabs e da RA incluindo efeito de absorção. Dados de SCIT^[103] são também apresentados.

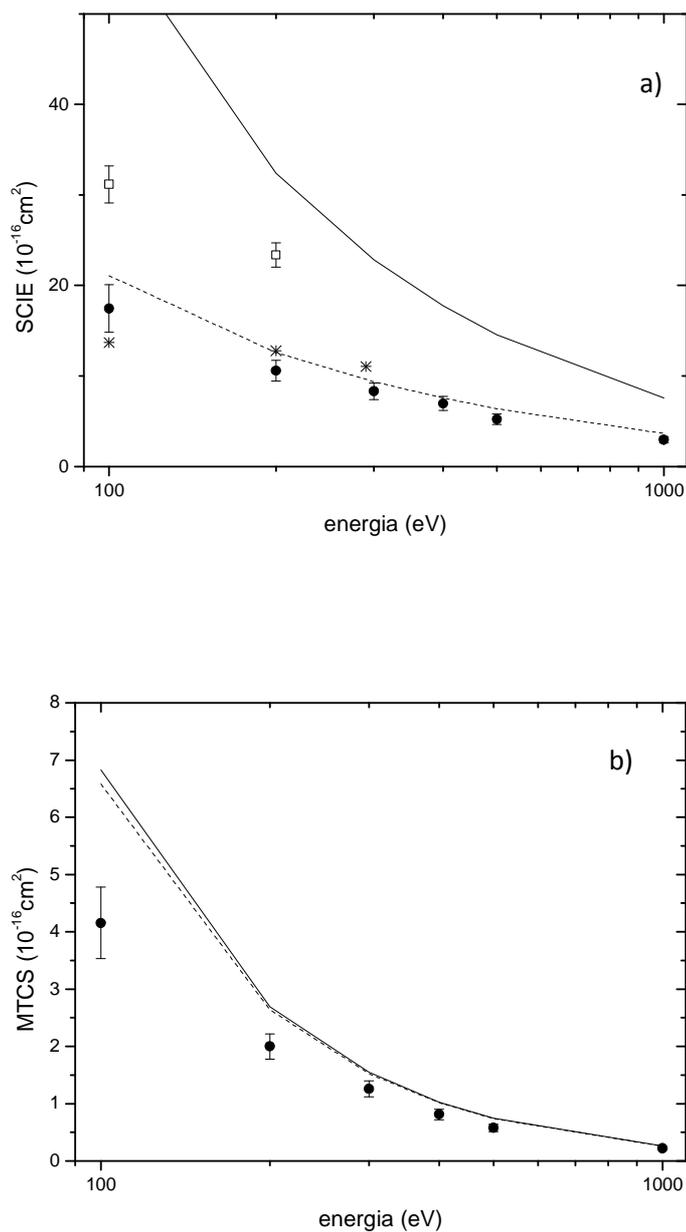


Figura 52 – Dados de SCIE e SCTM em a) e b) respectivamente da interação de elétrons com energia de impacto de 100 -1000 eV com a molécula de Acetato de Etila. Dados experimentais de SCIE – círculos cheios (●); curva teórica usando o MAIabs – linha cheia (—) e curva teórica usando a RA - linha tracejada (---); dados experimentais de SCIT de Hudson, J. E. *et al*^[103] – asterisco (*); soma de SCIE com SCIT – quadrado (□)

Notamos que a teoria utilizada pelo MAIabs apresenta valores superestimados de SCIE na faixa de energia estudada neste trabalho, para todas as moléculas, inclusive para a molécula de THF o cálculo MAIabs da SCIE é maior que a seção de choque total.

O MAI foi proposto em 1927 e pela sua simplicidade ele sempre foi muito usado principalmente para as moléculas poliatômicas que são difíceis de serem abordadas teoricamente. Para energias acima de 200 eV nossos dados de SCIE são bem reproduzidos pelo MAIabs para ângulos de espalhamento superiores a 20°. Entretanto a SCIE a partir do MAIabs são até maiores que a SCT. Isso é absurdo, uma vez que a SCT inclui a totalidade de interações elástica, excitação e ionização.

Efetivamente o teorema ótico estabelece que:

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k} \text{Im}f(\theta = 0) \quad (75)$$

Substituindo-se a amplitude f pela amplitude da onda espalhada pelo modelo dos átomos independentes, tem-se que:

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k} \text{Im} \sum_{i=1}^N f_i(\theta = 0) = \sum_{i=0}^N \sigma_{tot,i} \quad (76)$$

onde N é o total de núcleos.

O teorema ótico é exato, mas na sua aplicação ao MAI o resultado obtido é a RA que é aproximado. Por sua vez, a SCIE calculada pela equação (8) e equação (29), inclui além da soma de seções de choque atômicas acima, um termo extra de interferências moleculares que contribui para aumentar muito o valor total.

Iga, Lee e Bonham fizeram cálculos da interação $e^- - N_2$ comparando o MAI com o modelo dos átomos sobrepostos (OAM). Ambos o MAI e o OAM usam no lugar do potencial molecular, a soma dos potenciais atômicos. Entretanto no OAM é resolvida numericamente a equação total do espalhamento. Em suma, o OAM inclui os efeitos de espalhamento múltiplo (EMI) enquanto que o MAI os negligencia. Esse estudo mostrou que o EMI diminui a intensidade espalhada na região de pequenos ângulos de espalhamento. A consequência é que a inclusão de EMI sobre o MAI poderia

produzir valores mais razoáveis de SCIE. Esse ponto fica para ser testado futuramente mediante cálculos para as moléculas estudadas.

Em um trabalho recente realizado por Lee, M. T. ^[104] para a interação e^- - CO_2 foi feita a comparação do MAI e OAM com o cálculo molecular exato. Nesse estudo ficou evidenciado que o efeito de ligação química não é tão significativo quanto o EMI. Nota-se também, que a RA apesar de ser uma teoria mais simples que o MAI, pois não levam em consideração os efeitos de interferências de ondas espalhadas pelos átomos que compõem a molécula, apresenta uma concordância melhor com os resultados de SCIE obtidos experimentalmente em todas as moléculas. Na literatura há modelos de regra de aditividade melhorados que são o EGAR ^[105] e o SCAR ^[36]. Esses cálculos supostamente convergem para os resultados da RA na faixa de energia investigada.

Podemos observar também que cálculos teóricos baseados em funções de onda moleculares e com equação de Lippmann Schwinger resolvidos numericamente com o potencial ótico ao nível estático-troca, polarização e absorção, concordam muito bem com nossos dados experimentais de SCIE para todas as moléculas de etano, propano, metanol, etanol e dióxido de enxofre. Já os valores de SCTM concordam razoavelmente com os dados teóricos.

Na faixa de energia utilizada neste trabalho, as contribuições do canal inelástico do espalhamento de elétrons são representadas basicamente pela SCIT. Portanto, a soma da SCIE com SCIT pode nos fornecer a SCT. Neste sentido, nos dados do THF (Figura 51), podemos notar uma concordância boa na comparação da SCT obtida através da soma da SCIE experimental com SCIT calculado através do BEB, com dados experimentais de SCT de Mozejko *et al.* ^[102]. No caso do acetato de etila, os dados de SCT são apresentados na Figura 52 – a) e não há dados na literatura para comparação.

Capítulo 7

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Neste trabalho foram reportados dados experimentais de SCDE para a interação de elétrons de energias de 100 a 1000 eV com as moléculas de etano, propano, metanol e etanol (grupo - G1), dióxido de enxofre e TMS (grupo - G2) e espécies de interesse biológico, THF e TMP e de um éster, o acetato de etila (grupo - G3). Nota-se que os ésteres são os componentes do biodiesel. O intervalo angular de medidas foi de 5° a 130°. As curvas de SCDE foram extrapoladas para cobrir a faixa de 0° a 5° e de 130° a 180° e a partir delas foram obtidos valores de SCIE e SCTM para as moléculas citadas. O interesse aplicado dos compostos G1 é relacionado ao seu uso como combustíveis fósseis e verdes enquanto que em G3, o THF e o TMP, são compostos modelos dos grupamentos açúcar e fosfato que formam o esqueleto do DNA. Elétrons que são gerados na interação de radiação e partículas, com tecidos biológicos, causam danos devido sua ação sobre a macromolécula DNA. Em suma, as SC geradas preencheram a lacuna existente na literatura para essas moléculas. Esses resultados já foram divulgados, tanto para G1 quanto G2. Contudo, os resultados de TMP e acetato de etila são dados inéditos.

A comparação de dados presentes de SCDE com teorias existentes demonstrou a importância do efeito de absorção nas colisões com grandes transferências de momento. A diferença entre as curvas com e sem absorção chega a ser de 50%. Vale destacar que na comparação do G1 e do SO₂, utilizou-se dados teóricos com níveis de aproximação mais sofisticados. Há concordância teórico-experimental em praticamente toda faixa de energia e angular, mostrando o sucesso dos cálculos teóricos, quando se inclui o potencial de absorção no potencial ótico.

A aproximação simples do MAI foi também usada na comparação com os dados experimentais para praticamente todas as moléculas estudadas, com exceção do etano, propano e SO₂. Nestas comparações notamos que, apesar de sua simplicidade, o MAI fornece dados quantitativos confiáveis de SCDE, porém para energias mais altas, a partir de 300 eV, e ângulos intermediários, entre 20 e 100° e dados qualitativos em ampla faixa de energia e ângulo. Entretanto, quando se compara a SCIE e SCTM experimentais com o MAI, notamos que a teoria superestima bastante os dados experimentais. Supreendentemente, a teoria da RA, que é a mais simples de todas, concorda bem melhor com os dados experimentais de SCIE, mas não tão bem no que se refere

aos valores de SCTM. Assim, concluímos que quando se trata de moléculas as quais apresentam maior complexidade nos cálculos teóricos, muitas vezes impossibilitada por métodos sofisticados, é perfeitamente indicado o uso do MAI para prever dados qualitativos de SCDE e dados quantitativos, porém na faixa de energia e ângulo especificados e a RA para o caso de SCIE.

Outra informação importante do trabalho realizado se refere a metodologia da determinação do fluxo gasoso, essencial na determinação experimental da SC. Na seção 6.1, são apresentadas as medidas do fluxo gasoso. Nela, observamos que há vários processos a serem considerados, tais como: colisões intermoleculares no regime do fluxo intermediário e adsorção e dessorção superficiais. A determinação do fluxo foi tratada em curvas de decaimento de pressão. A taxa, pressão versus tempo, foi descrita por termos de primeira e segunda ordem somados aos termos de adsorção e dessorção - equação (63). Fazendo essa consideração, notamos que os valores obtidos para a constante k_1 de efusão estão diretamente relacionados com o inverso da raiz quadrada da massa - equação (53) - e a constante k_2 , relacionada às colisões intermoleculares, está diretamente relacionada com o quadrado do diâmetro de esfera rígida do composto em questão - equação (61). Sendo assim, concluímos que o fluxo pôde ser obtido corretamente. O método de incremento de pressão ^{[19] [54] [55]} em função do tempo na determinação do fluxo gasoso não leva em conta a adsorção superficial. Esta pode ser desprezível se o sistema puder ser mantido suficientemente aquecido.

Como sugestões para trabalhos futuros, fazemos as seguintes análises. Em primeiro lugar, na região em que as medidas foram feitas é notada na literatura praticamente a ausência de valores de SCDE. Uma extensão natural do trabalho seria estender as medidas para mais compostos de interesse. Para esta finalidade praticamente poder-se-ia usar o equipamento na forma atual. Apenas sugere-se alteração na linha de gás de forma a torna-la inteiramente metálica. Tal providência facilitaria o aquecimento da linha que seria útil no caso de medidas com substâncias pouco voláteis como é o caso do TMP.

Seria também interessante obter dados de SCDE a θ pequenos que é a região onde o MAI falha. As medidas poderiam ser feitas instalando-se fendas colimadoras na saída do canhão para reduzir a divergência angular do feixe. Os dados a baixo ângulos seriam interessantes pelas seguintes razões: a região de baixos θ corresponde classicamente a grandes parâmetros de impacto (b) enquanto que valores de b pequenos estão associados a θ grandes. Assim sendo, os últimos são mais afetados pelo espalhamento devido aos núcleos enquanto os primeiros são mais sensíveis às interações de longo alcance. Ou seja, é maior a influência de espalhamento devido ao dipolo elétrico e polarizabilidade da nuvem eletrônica. Também influi bastante o espalhamento devido à nuvem eletrônica. Neste caso, é interessante investigar a possível influência do efeito da ligação química ^[106]

e também o efeito da polarização reflete o rearranjo da nuvem eletrônica. Em suma, a ideia é sondar a influência de todos esses efeitos para o teste de teorias presentes e futuras.

Sugere-se também um uso maior de automação de forma a coletar os dados com intervalos angulares menores. Isso seria essencial para a análise de efeitos de ligação química a baixos θ e também para melhor definir os padrões de difração conforme foi mostrado para o TMS. Para a execução desta, seria necessário instalar um motor elétrico para efetuar a rotação do eixo. Esse dispositivo é facilmente adaptável e pode ser adquirido.

Capítulo 8

Referências

1. MOTT, N. F. AND MASSEY, H. S. W. The theory of atomic collisions. 3^a. ed. London: Oxford Science Publications, 1965.
2. LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. Principles of Plasma Discharge, John Wiley and Sons, 1994.
3. SAMUKAWA, S. et al. The 2012 Plasma Roadmap. **J. Phys. D Appl. Phys**, 45, 2012.
4. WESDEMIOTIS, C. et al. Fragmentation pathways of polymer ions. **Mass. Spec. Rev**, 30, 523, 2011.
5. ZHOU, Y. P.; DONG, J. AND VACHET, R. W. Electron transfer dissociation of modified peptides and proteins. **Current Pharmaceutical Biotechnology**, 12, 1558, 2011.
6. FAURE, A. AND TENNYSON, J. Electron-impact excitation of interstellar. **proceeding of dusty and molecular universe: a prelude to herschel and alma**, Paris, v. 577, 363, 2005.
7. VAN DER TAK, F. **Radiative transfer and molecular data for astrochemistry**, p. 449-460, 2011.
8. COSTES, M. A. N. C. Integral and differential cross sections of reactions relevant to astrochemistry. **Physical chemistry chemical**, 12, 9154, 2010.
9. KIM, Y. et al. Effect Plasma Chemistry on Activated Propane/Air Flames. **IEEE Transaction on Plasma Science**, 34, 2532, dez 2006.
10. BOUDAIFFA, B. et al. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. **Science**, 287, 1658, mar 2000.
11. SANCHE, L. Role of secondary low energy electrons in radiobiology and chemoradiation therapy of cancer. **Chem. Phys. Lett.**, 474, 1, 2009.
12. SANCHE, L. Biological Chemistry Beyond radical thinking. **Nature**, 461, 358, 2009.
13. BRUN, E. et al. Damage Induced to DNA by Low-Energy (0-30 eV) Electrons under Vacuum and Atmospheric Conditions. **J. Chem. Phys B**, 113, 10008, 2009.
14. DUMONT, A. et al. Protection by organic ions against DNA damage induced by low energy

- electrons. **J. Chem. Phys.**, 132, 045102, 2010.
15. SANCHE, L. Low energy electron-driven damage in biomolecules. **Eur. Phys. J. D**, 35, 367, 2005.
 16. HUELS, M. A. et al. Single, double, and multiple double strand breaks induced in DNA by 3-100 eV electrons. **J. Am. Chem. Soc.**, 125, 4467, 2003.
 17. LEONARD, S. S. et al. Resveratrol scavenges reactive oxygen species and effects radical-induced cellular responses. **Biochem. Bioph. Res. Co.**, 309, 1017, 2003.
 18. KUMAR, I. P. et al. Enhancement of radiation-induced apoptosis by Podophyllum hexandrum. **J. Pharm. Pharmacol**, 55, 1267, 2003.
 19. KHAKOO, M. A. et al. Low-energy electron scattering from methanol and ethanol. **Physical Review**, 77, 042705, 2008.
 20. SILVA, D. G. M. et al. Total electron scattering cross sections for methanol and ethanol at intermediate energies. **J. Phys. B.**, 43, 015201, 2010.
 21. LEE, M-T. et al. Electron scattering by methanol and ethanol: A joint. **J Chem Phys**, 136, 114311, 2012.
 22. SUGOHARA, R. T. et al. Cross sections for electron scattering by methanol in the intermediate-energy range. **PHYSICAL REVIEW A**, 83, 032708, mar 2011.
 23. NIKJOO, H. et al. Track-structure codes in radiation research. **Radiat. Meas.**, 41, 1052, 2006.
 24. BUG, M. U. et al. Simulation of ionisation clusters formed in nanometric volumes of the deoxyribose-substitute tetrahydrofuran. **INTERNATIONAL JOURNAL OF RADIATION BIOLOGY**, 137-142, 137, 2012.
 25. HOMEM, M. G. P. et al. Role of adsorption effects on absolute electron-molecule crosssection. **Rev. Sci. Instrum**, 82, 013109, 2011.
 26. XU, J. et al. Self-imaging of molecules from diffraction spectra by laser-induced rescattering electrons. **PHYS.REV. A**, 82, 2010.
 27. JOACHAIN, C. J. Description of collision processes: Basics Definitions. In: **Quantum Collision Theory**. New York: North-Holland Physics Publishing, p. 3-13, 1983.
 28. PEIXOTO, E. M. A. **Tese de livre docência**. Instituto de Química da USP, São Paulo, SP, Brasil, 1974.
 29. HOMEM, M. G. P. **Tese de doutoramento apresentada ao programa de pós graduação em física da UFSCar**, 2002.
 30. MASSEY, H. S. W. Electron Collisions with Molecules and Photo-ionization. In: **Electronic and Ionic Impact Phenomena**. Oxford: Clarendon Press, v. 2, 1969.

31. LEE, M.-T. et al. Rovibrationally resolved electronic excitation of H₂ by electron-impact. **J. Phys. B-At. Mol.Opt. Phys**, 26, L477, Ago 1993.
32. LEE, M.-T. et al. Improvement on the complex optical potential for electron collisions with atoms and molecules. **J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom**, 155, 14, Mar 2007.
33. LOPES, A. R. et al.. Cross-sections for rotational excitations of C₃H₄ isomers by electron impact. **Eur. Phys. J. D**, 37, 385, Mar 2006.
34. ARRETCHE, F. et al. Similarities and differences in e⁻ - molecule scattering: Applications of the Schwinger multichannel method. **Nuc. Instrum. Met. Phys. Res. Sec. B-Beam Inter. Mat. At**, 247, 13, Jun 2006.
35. FERREIRA, L. G. et al. A geometrical optics model for electron-molecule collisions. **J. Phys. B-At. Mol.Opt. Phys**, 39, 1045, Mar 2006.
36. BLANCO, F. AND GARCIA, G. Screening corrections for calculation of electron scattering from polyatomic molecules. **Phys. Lett. A**, 317, 458, Out 2003.
37. BOUCHIHA, D. et al. Low-energy electron collisions with tetrahydrofuran. **J. Phys. B-At. Mol.Opt. Phys**, 116, 1380, Jan 2002.
38. KIM, Y. K. et al. Electron-impact total ionization cross sections of silicon and germanium hydrides. **J. Chem. Phys**, 106, 1026, Jan 1999.
39. SHI, D. H. et al. Additivity rule for electron-molecule total cross section calculations at 50-5000 eV: A geometrical approach. **Chin. Phys. Letters**, 24, 2819, Out 2007.
40. KUYATT, C. Lecture Notes of National Bureau of Standards. In: **Methods of Experimental Physics**. New York: Academic Press, v. 7A, 1968.
41. CSANAK, G. et al. Elastic Scattering of Electrons by Molecules. In: **Electron-Molecule Interactions and their Applications**. New York: Academic Press, v. 1, 1984.
42. JANSEN, R. H. J. et al. Absolute differential cross section fo elastic scattering of electrons by helium, neon, argon and molecular nitrogen. **Journal of Physics B, Atomic and Molecular Physics**, 9, 185, Fev 1976.
43. BONHAM, R. A.; WELLENSTEIN, W. Effect of Finite Scattering Volume and Detector Geometry on Measured Electron-impact Spectra in Crossed-beam Experiments. **Journal of Applied Physics**, 44, 2631, Jun 1973.
44. BRINKMANN, R. T.; TRAJMAR, S. Effective path length corrections in beam-beam scattering experiments. **J. Phys. E: Sci. Instrum**, 14, 245, 1981.
45. SRIVASTAVA, S.K.; CHUTJIAN, A; TRAJMAR, S. Absolute Elastic Differential Electron-scattering Cross-sections in Intermediate Energy Region.1. H₂. **Chem. Phys**, 63, 2659, 1975.

46. NICKEL, J. C. et al. Principles and procedures for determining absolute differential electron-molecule (atom) scattering cross section. **J. Phys. E: Sci. Instrum**, 22, 730, 1989.
47. NICKEL, J. C. et al. Absolute Elastic Differential Electron-scattering Cross-sections for Carbon-monoxide and Molecular Nitrogen in the Intermediate Energy Region. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys**, 21, 1867, mai 1988.
48. IGA, I. et al. An experimental study on elastic electron-trifluoromethane (CHF₃) scattering in the low and intermediate energy ranges. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys**, 38, 2319, jul 2005.
49. CHO, H.; GULLEY, R. J. AND BUCKMAN, S. J. The total elastic cross section for electron scattering from SF₆. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys**, 33, L309-L315, abr 2000.
50. GREEN, M. A. et al. Resolution of a discrepancy between low-energy differential cross section measurements for elastic electron scattering from O-2. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys**, 30, 1813, abr 1997.
51. RUGAMAS, F. et al. Angular profiles of molecular beams from effusive tube sources: I. Experiment. **Meas. Sci. Technol.**, 11, 1750, 2000.
52. OLANDER, D. R. AND KRUGER, V. Molecular Beam Sources Fabricated from Multichannel Arrays.3. Exit Density Problem. **J. Appl. Phys**, 41, 2769, 1970.
53. BUCKMAN, S. J. et al. Spatial profiles of effusive molecular beams and their dependence on gas species. **Meas. Sci. Technol.**, 4, 1143, 1993.
54. KHAKOO, M. A. et al. Electron Scattering from H₂O: Elastic Scattering. **Phys. Rev. A.**, 78, 052710, 2008.
55. ALLAN, M. Absolute angle-differential elastic and vibrational excitation cross sections for electron collisions with tetrahydrofuran. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, 40, 3531, 2007.
56. ATKINS, P. W. Physical Chemistry. 5^a. ed. Tokyo: Oxford University Press, 1994.
57. REDHEAD, P. A. Modeling the pump-down of a reversibly adsorbed phase. I. Monolayer. **J. Vac. Sci. Technol**, 2791-2796, dez 1995.
58. SUGOHARA, R. T. et al. Cross sections for elastic electron scattering by tetramethylsilane in the intermediate-energy range. **Phys. Rev. A.**, 84, 062709, dez 2011.
59. IGA, I. et al. Experimental verification on the applicability of the independent-atom model (IAM) for elastic electron-molecule scattering in the intermediate-energy range. **Electron. Spectrosc. Relat. Phenom**, 55, 7, mar 2007.
60. LINDAU, I.; HELMER, J. C. AND UEBBING, J. New retarding field electron spectrometer with differential output. **The Review of Scientific Instruments.**, 44, 265, 1973.

61. GRANNEMAN, E. H. A. AND VAN DER WIEL, M. J. Transport, dispersion and detection of electrons, ions and neutrals. In: **Handbook on Synchrotron Radiation**. Amsterdam: North-Holland, 367, 1983.
62. HUCHITAL, D. A. AND RIGDEN, J. D. Resolution and sensitivity of spherical-grid retarding-potential analyzer. **J. Appl. Phys.**, 43, n. 5, 2291-2302, mai 1972.
63. CHANTRY, P. J. An Automated Retarding Potential Difference Technique Using a Multichannel Scaler. **Rev. Sci. Instrum**, 40, 884, 1969.
64. GOLDEN, D. E. AND ZECA, A. Energy Modulated High Energy Resolution Electron Spectrometer. **Rev. Sci. Instrum**, 42, 210, 1971.
65. STAIB, P. AND DINKLAGE, U. Recent Developments on an Improved Retarding-field Analyzer. **J. Phys. E: Sci. Instrum**, 10, 914, 1977.
66. ENLOE, C. L. High-resolution retarding potential analyzer. **Rev. Sci. Instrum.**, 65, 507-508, fev 1994.
67. DONOSO, G. AND MARTIN, P.. Grid effects on velocity analyzers of variable geometry. **Rev. Sci. Instrum**, 57, 1501-1505, ago 1986.
68. DONOSO, G.; MARTIN, P. AND PUERTA, J. Experimental verification of the grid effects in a velocity analyzer with variable geometry. **Rev. Sci. Instrum**, 57, 1507-1511, ago 1986.
69. TAYLOR, N. J. Resolution and sensitivity considerations of an Auger electron spectrometer based on display LEED optics. **Rev. Sci. Instrum.**, 40, 792-804, 1969.
70. DUBOIS, R. D. AND RUDD, M.E. Differential Cross-sections for Elastic-scattering of Electrons from Argon, Neon, Nitrogen and Carbon-monoxide. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys**, 9, 2657-2667, 1976.
71. BEVINGTON, P. R. Propagation of erros. In: **Data Reduction and Analysis for the Physical Sciences**. New York: McGraw-Hill Book Company, p. 56-60, 1969.
72. CURTISS, L. AND BLANDER, M. THERMODYNAMIC PROPERTIES OF GAS-PHASE HYDROGEN-BONDED COMPLEXES. **Chem. Rev.**, 88, 827, 1988.
73. LIDE, D. R. In: **Handbook of Chemistry and Physics**. London: CRC Press, 1992-1993. p. 15-42 a 15-49.
74. YOKOYAMA, C. TAKAGI, T. AND TAKAHASHI, S. Densities of tetramethylsilane tetraethylsilane, and tetraetoxysilane under high-pressures. **Int. J. Thermophys.**, 11, 477-486, 2000.
75. LUCCHESI, R. R. AND GIANTURCO, F. A. One-electron resonances in electron scattering from polyatomic molecules. **Int. Rev. Phys. Chem.**, 15, 429, 1996.

76. LUCCHESI, R. R. AND GIANTURCO, F. A. The elastic scattering of electrons from CO₂ molecules.2. Molecular features and spatial symmetries of some resonant states. **J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, 29, 17, 1996.
77. SOUZA, G. L. C. **Tese de doutoramento apresentada ao programa de pós graduação em química da UFSCar.**, 2010.
78. LIDE, D. R. In: **Handbook of Chemistry and Physics**. London: CRC Press, 1992-1993. p. 6-42 a 6-63.
79. [HTTP://GESTIS-EN.ITRUST.DE](http://gestis-en.itrust.de), Disponível em 17 de agosto de 2012.
80. RAWAT, P. et al. Cross sections for electron scattering by. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys**, 43, 2010.
81. TANAKA, H. et al. Differential elastic electron scattering cross sections for ethane in the energy range from 2 to. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, 21, 1255, 1988.
82. MAJI, S. et al. Elastic scattering of electrons by polyatomic molecules in the energy range 300-1300 eV: CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ and C₂H₆. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, 31, 4975 , 1998.
83. MAPSTONE, B.; NEWEL,L W. R. ELASTIC DIFFERENTIAL ELECTRON-SCATTERING FROM CH₄, C₂H₄ AND C₂H₆. **J Phys B Atom Mol Opt Phys**, 25, 491, 1992.
84. CURRY, P. J. NEWELL, W. R. AND SMITH, A. C. H. Elastic and inelastic-scattering of electron by methane and ethane. **J. Phys. B: At.**, 18, 2303, 1985.
85. SOUZA, G. L. C. et al. Cross sections for electron scattering by propane in the low- and intermediate-energy ranges. **Phys. Rev. A**, 82, 012709, 2010.
86. BOESTEN, L. et al. Elastic and vibrational excitation cross sections for electron collision with propane. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, 27, 1845, 1994.
87. MACHADO, L. E. et al. Absorption effects in electron–sulfur-dioxide collisions. **Phys. Rev. A.**, 84, 032709, 2011.
88. GULLEY, R. J. AND BUCKMAN, S. J. Elastic-scattering of low-energy electron from sulfur-dioxide. **J. Phys. B Atom. Mol. Opt. Phys.**, 27, 1833, 1994.
89. TRAJMAR, S. AND SHYN, T. W. Differential elastic electron-scattering cross-sections for SO₂. **J. Phys. B Atom. Mol. Opt. Phys.**, 22, 2911, 1989.
90. ORIENT, O. J.; IGA, I. AND SRIVASTAVA, S. K. Elastic scattering of electrons from SO₂. **J. Chem. Phys.**, 77, 3523, 1982.
91. [HTTP://WWW.CHEMSPIDER.COM](http://www.chemspider.com), disponível em 17 de agosto de 2012
92. BOSQUE, R. AND SALES, J. Polarizabilities of solvents from the chemical composition. **J. Chem.**

- Inf. Comput. Sci.**, 42, 1154, 2002.
93. MILOSAVLJEVIĆ, A. R. et al. Elastic scattering of electrons from tetrahydrofuran molecule. **Eur. Phys. J. D**, 35, 411, 2005.
94. WINSTEAD, C. AND MCKOY, V. Low-energy electron scattering by deoxyribose and related molecules. **J. Chem. Phys.**, 125, 074302, 2006.
95. COLYER, C. J. et al. Absolute elastic cross-sections for low-energy electron scattering from tetrahydrofuran. **New J. Phys.**, 9, 41, 2007.
96. [HTTP://WWW.CHEMICALBOOK.COM](http://www.chemicalbook.com), disponível em 17 de agosto de 2012
97. [HTTP://WWW.FIZ-CHEMIE.DE/INFOTHERM/HTML/MOLPAGES/00/68/MOL6898.HTML](http://www.fiz-chemie.de/infotherm/html/molpages/00/68/mol6898.html), disponível em 17 de agosto de 2012
98. HOMEM, M. G. P. et al. Experimental and theoretical investigation on photoabsorption and photoionization of trimethylphosphate in the vacuum-ultraviolet energy range. **Trabalho submetido**, 2012.
99. GEORGE, L. V. K. S. A. S. S. Ab initio study of trimethyl phosphate: Conformational analysis, dipole moments, vibrational frequencies, and barriers for conformer interconversion. **J. Phys. Chem.**, 101, 2459, 1997.
100. HUBER, G. W. et al. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. **Chem. Rev.**, 106, 4044, 2006.
101. HOMEM, M. G. P. et al. Cross sections for elastic electron collisions with tetrahydrofuran. **Phys. Rev. A**, 80, 032705, 2009.
102. MOZEJKO, P. et al. Absolute total cross-section measurements for electron collisions with tetrahydrofuran. **Phys. Rev. A**, 74, 012708, 2006.
103. HUDSON, J. E. et al. Absolute electron impact ionization cross-sections and polarizability. **Int. J. Mass. Spectrom.**, 248, 42-46, 2006.
104. LEE, M.-T. Comunicação privada. **resultados não publicados**, 2012.
105. JIANG, Y.; SUN, J. AND WAN, L. Simple model for the calculation of total cross sections for electron scattering from polyatomic molecules. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, 30, 5025, 1997.
106. BONHAM, R. AND FINK, M. High energy electron scattering. NY: Van Nostrand Reinhold Company, p. 169, 1974.