

ANA CECÍLIA DE AZEVEDO E SOUZA

"ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA DE VÁCUO DE ALGUNS HIDRO-
CARBONETOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE IMPACTO DE ELÉTRONS"

TESE DE DOUTORADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

RIO DE JANEIRO, JULHO DE 1985

AGRADECIMENTOS

Agradeço profundamente as seguintes pessoas que não pouparam esforços para me auxiliarem na execução desta tese:

- Ao Gerson, orientador e amigo, que com seu entusiasmo e liderança na chefia do Laboratório de Impacto de Elétrons, ampliou e aprofundou meus conhecimentos de tantas maneiras que não posso expressar.

- Ao Fred e ao Lucas pela ajuda indispensável em algumas etapas do meu trabalho experimental.

- Ao Carlos Eduardo, pelas discussões teóricas que envolveram este trabalho.

- Ao Gamal, Milton e Faria pelos programas de computação relacionados ao tratamento de dados dos espectros obtidos.

- Aos demais companheiros de trabalho do L.I.E., pela ajuda e apoio durante as diversas fases deste trabalho e pelo ambiente alegre e cordial no qual convivemos por tantos anos.

- Ao Instituto de Química da UFRJ, em especial ao pessoal da Oficina Mecânica pelo trabalho de alta qualidade executado por seus funcionários.

- Ao CNPq, FUJB, FINEP e CBPF pelo apoio financeiro prestado.

- A Angela, secretária do L.I.E. por sua boa vontade e ajuda nas horas indispensáveis.

Dedico esta tese ao Gerson, com quem aprendi a ser cientista e aos meus filhos Bernardo, Débora e Bárbara pelos sacrifícios exigidos ao longo de todos estes anos de trabalho.

Cecília

RESUMO

Esta tese apresenta a descrição e operação do Espectrômetro de Impacto de Elétrons construído no Laboratório de Impacto de Elétrons do IQ-UFRJ.

Este espectrômetro possui como principais características:

energia de elétrons = 0,5 → 3,0 KeV

faixa angular = - 60° → + 60°

perda de energia = 0 → 500 eV

resolução em energia = 0,5 → 2,5 eV

analisador de velocidades de elétrons = eletrostático, tipo Mollenstedt.

A aquisição de dados foi feita através do uso de um micro-computador Motorola e mais recentemente com o emprego de um UNITRON (Apple II).

Foram obtidos espectros de perda de energia de elétrons para a molécula de nitrogênio e de alguns hidrocarbonetos (C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2). Estes dados foram convertidos em seção de choque diferencial dupla e posteriormente em força do oscilador generalizado.

ABSTRACT

This work presents a detailed description of the construction and operation of the Electron Impact Espectrometer of the Electron Impact Laboratory at the Chemistry Institute of Federal University of Rio de Janeiro.

The spectrometer has the following characteristics:

incident energy = 0,5 → 3,0 KeV

angular range = - 60° → + 60°

energy loss = 0 → 500 eV

energy resolution = 0,5 → 2,5 eV

electron velocity analyzer = electrostatic (Mollenstedt type).

The data acquisition system is based on a microcomputer Motorola; recently an APPLE II system has been incorporated to the spectrometer.

Electron energy loss spectra for the nitrogen molecule as well as for some hydrocarbons (C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2) have been obtained.

The data were converted into double differential cross sections and generalized oscillator strenghts.

SUMÁRIO

| | | |
|--|------|------|
| Dedicatória | pág. | II |
| Agradecimentos | pág. | III |
| Resumo | pág. | IV |
| Abstract | pág. | V |
| Sumário | pág. | VI |
| Figuras | pág. | VIII |
| Tabelas | pág. | XI |
| Introdução | pág. | 1 |
| Capítulo 1 - Construção e Operação do Espectrômetro de Impacto de Elétrons | | |
| 1.1 - Introdução | pág. | 4 |
| 1.2 - Fonte de Elétrons | pág. | 9 |
| 1.3 - Sistema de Admissão de Amostras | pág. | 15 |
| 1.4 - Câmara de Espalhamento e Sistema de Vácuo | pág. | 19 |
| 1.5 - Mecanismo de Posicionamento Angular e Bobinas de Helmholtz | pág. | 31 |
| 1.6 - Analisador de Velocidades de Elétrons | pág. | 38 |
| 1.7 - Sistema de Detecção e Aquisição de Dados | pág. | 45 |
| 1.8 - Sistema de Proteção | pág. | 53 |
| Capítulo 2 - Teoria de Espalhamento | | |
| 2.1 - Considerações Gerais sobre Teoria de Espalhamento | pág. | 56 |
| 2.2 - Aproximação de Born - Aplicação a Moléculas Poliatômicas | pág. | 61 |
| 2.3 - A Força do Oscilador Generalizado | pág. | 68 |

| | | |
|---|------|-----|
| 2.4 - Análise Comparativa de Modelos Teóricos Aplicados ao Espalhamento de Elétrons por Moléculas | pág. | 71 |
| Capítulo 3 - Análise e Discussão dos Dados Experimentais Obtidos | | |
| 3.1 - Nitrogênio (N_2) | pág. | 73 |
| 3.2 - Etano (C_2H_6) | pág. | 84 |
| 3.3 - Etileno (C_2H_4) | pág. | 96 |
| 3.4 - Acetileno (C_2H_2) | pág. | 108 |
| 3.5 - Análise do Erro Experimental e Conclusões | pág. | 120 |
| Apêndice A | pág. | 126 |
| Apêndice B | pág. | 129 |
| Apêndice C | pág. | 131 |
| Referências | pág. | 137 |
| Curriculum Vitae | pág. | 145 |

FIGURAS

| | Pág. |
|--|------|
| 1.1 - Espectrômetro de Impacto de Elêtrons (fotografia) | 7 |
| 1.2 - Esquema do espectrômetro | 8 |
| 1.3 - Esquema do canhão de elêtrons | 10 |
| 1.4 - Canhão de elêtrons | 11 |
| 1.5 - Circuito de polarização do canhão de elêtrons | 13 |
| 1.6 - Gráfico da variação da emissão do filamento com o tempo | 17 |
| 1.7 - Vista do interior da câmara de vácuo e de seus componentes | 18 |
| 1.8 - Medidas de espalhamento múltiplo | 21 |
| 1.9 - Sistema de admissão de amostras líquidas | 22 |
| 1.10 - Câmara de espalhamento | 23 |
| 1.11 - Variação da pressão com o tempo | 25 |
| 1.12 - Diagrama esquemático das bombas de vácuo | 28 |
| 1.13 - Espectro de massas do ambiente da câmara | 29 |
| 1.14 - Espectro de massas da amostra de nitrogênio | 30 |
| 1.15 - Goniômetro utilizado na leitura angular | 32 |
| 1.16 - Mecanismo de posicionamento angular | 33 |
| 1.17 - Determinação experimental do ângulo zero e simetria angular | 34 |
| 1.18 - Analisador Möllenstedt (esquema) | 39 |
| 1.19 - Fotografia do analisador Möllenstedt | 40 |
| 1.20 - Sistema de fendas do analisador Möllenstedt | 41 |
| 1.21 - Princípio de funcionamento do analisador Möllenstedt. | 43 |

| | Pág. |
|--|------|
| 1.22 - Circuito de polarização do detetor de elétrons | 47 |
| 1.23 - Circuito do pré-amplificador | 48 |
| 1.24 - Microcomputador utilizado na aquisição de dados | 50 |
| 1.25 - Calibração do multicanal com a mistura de hélio e nitrogênio | 51 |
| 1.26 - Circuito descritivo do sistema de proteção | 54 |
| 1.27 - Sensor de fluxo e suporte do sistema de proteção | 55 |
| 3.1 - Espectros de perda de energia de elétrons de N_2 , a 1 KeV e ângulos $1,2^\circ$, $2,2^\circ$ e $3,2^\circ$ | 77 |
| 3.2 - Força do oscilador generalizado para a transição a 9,2 eV (banda de Lyman-Birge-Hopfield) | 78 |
| 3.3 - Seção de choque diferencial de N_2 a $3,2^\circ$, $5,2^\circ$ e $7,2^\circ$, 1 KeV | 79 |
| 3.4 - Força do oscilador generalizado para N_2 a $3,2^\circ$, $5,2^\circ$ e $7,2^\circ$ a 1 KeV | 80 |
| 3.5 - Espectro de perda de energia de elétrons de N_2 a 4° , 1 KeV, com resolução de 0,6 eV | 81 |
| 3.6 - Excitação de elétrons de camadas internas da molécula de TMS, 1 KeV, 5° | 82 |
| 3.7 - Representação espacial da molécula de etano | 85 |
| 3.8 - SCDE da molécula de C_2H_6 a 1 KeV. Normalização feita a 5° | 88 |
| 3.9 - SCDD x ΔE , C_2H_6 , 1 KeV, $\theta = 1^\circ 45'$ | 89 |
| 3.10 - SCDD x ΔE , C_2H_6 , 1 KeV, $\theta = 3^\circ 45'$ | 90 |
| 3.11 - SCDD x ΔE , C_2H_6 , 1 KeV, $\theta = 5^\circ 15'$ | 91 |
| 3.12 - FOG x ΔE , C_2H_6 , 1 KeV, $\theta = 1^\circ 45'$ | 92 |
| 3.13 - FOG x ΔE , C_2H_6 , 1 KeV, $\theta = 3^\circ 45'$ | 93 |

| | |
|---|-----|
| 3.14 - FOG x ΔE , C_2H_6 , 1 KeV, $\theta = 5^{\circ}15'$ | 94 |
| 3.15 - FOG x K^2 , C_2H_6 , 1 KeV, $\Delta E = 9,4$ eV | 95 |
| 3.16 - Representação espacial da molécula de etileno | 97 |
| 3.17 - SCDE da molécula de C_2H_4 a 1 KeV. Normalização feita a 5° | 99 |
| 3.18 - SCDD x ΔE , C_2H_4 , 1 KeV, $\theta = 2^{\circ}$ | 100 |
| 3.19 - SCDD x ΔE , C_2H_4 , 1 KeV, $\theta = 4^{\circ}$ | 101 |
| 3.20 - SCDD x ΔE , C_2H_4 , 1 KeV, $\theta = 8^{\circ}$ | 102 |
| 3.21 - FOG x ΔE , C_2H_4 , 1 KeV, $\theta = 2^{\circ}$ | 103 |
| 3.22 - FOG x ΔE , C_2H_4 , 1 KeV, $\theta = 4^{\circ}$ | 104 |
| 3.23 - FOG x ΔE , C_2H_4 , 1 KeV, $\theta = 8^{\circ}$ | 105 |
| 3.24 - FOG x K^2 , C_2H_4 , 1 KeV, $\Delta E = 8$ eV | 106 |
| 3.25 - Representação espacial da molécula de acetileno | 109 |
| 3.26 - SCDE da molécula de C_2H_2 a 1 KeV, normalização feita a 4° | 112 |
| 3.27 - SCDD x ΔE , C_2H_2 , 1 KeV, $\theta = 2^{\circ}$ | 113 |
| 3.28 - SCDD x ΔE , C_2H_2 , 1 KeV, $\theta = 4^{\circ}$ | 114 |
| 3.29 - SCDD x ΔE , C_2H_2 , 1 KeV, $\theta = 5^{\circ}$ | 115 |
| 3.30 - FOG x ΔE , C_2H_2 , 1 KeV, $\theta = 2^{\circ}$ | 116 |
| 3.31 - FOG x ΔE , C_2H_2 , 1 KeV, $\theta = 4^{\circ}$ | 117 |
| 3.32 - FOG x ΔE , C_2H_2 , 1 KeV, $\theta = 5^{\circ}$ | 118 |
| 3.33 - FOG x K^2 , C_2H_2 , 1 KeV, $\Delta E = 7,3$ eV | 119 |
| A.1 - Fluxograma de controle do microcomputador Motorola 6802 | 127 |

TABELAS

| | Pág. |
|--|------|
| 1.1 - Variação da emissão do filamento com o tempo | 16 |
| 1.2 - Medidas de espalhamento múltiplo | 20 |
| 1.3 - Variação da pressão com o tempo | 26 |
| 1.4 - Determinação experimental do ângulo zero e simetria angular | 35 |
| 3.1 - Potenciais de excitação da molécula de N_2 ($X^1\Sigma_g^+$) | 83 |
| C.1 - Etano - Grupo D_{3d} | 134 |
| C.2 - Etileno - Grupo D_{2h} | 135 |
| C.3 - Acetileno e Nitrogênio - Grupo $D_{\infty h}$ | 136 |

INTRODUÇÃO

Esta tese resultou de um trabalho executado ao longo de mais de cinco anos e que incluiu várias etapas. Começamos com o desenho detalhado de peças e escolha dos materiais a serem empregados no espectrômetro aqui descrito. Acompanhamos os trabalhos das oficinas mecânica, de vidro e eletrônica. Passamos pelos testes iniciais dos vários componentes do espectrômetro, compreendendo dentre outros: testes de vácuo, estabilidade, repetibilidade e resolução do aparelho, até atingirmos o alto grau de qualidade dos espectros aqui apresentados e discutidos.

Este trabalho foi dividido em três capítulos; o primeiro compreende uma descrição detalhada da construção do espectrômetro, dados técnicos e testes realizados a fim de comprovar a qualidade do seu desempenho.

O segundo capítulo introduz um estudo teórico onde a aproximação de Born é desenvolvida de forma adequada a ser utilizada na análise dos dados relacionados com as moléculas poliatômicas estudadas.

O terceiro capítulo apresenta um estudo experimental detalhado das moléculas de nitrogênio, etano, etileno e acetileno, incluindo também uma breve descrição dos conceitos fundamentais de química orgânica. Os dados obtidos são apresentados e discutidos da maneira mais consistente possível e comparados com a

literatura.

A espectroscopia de perda de energia de elétrons (EPEE) é uma técnica poderosa e que tem sido amplamente utilizada no estudo da estrutura da matéria e na obtenção de excitações eletrônicas e vibracionais de átomos e moléculas (1, 2, 3, 4).

Neste trabalho aplica-se o espalhamento de elétrons ao estudo das seguintes moléculas orgânicas: etano, C_2H_6 , etileno, C_2H_4 e acetileno, C_2H_2 . Quando comparada às técnicas convencionais de espectroscopia óptica, esta técnica apresenta algumas vantagens importantes incluindo-se a possibilidade de excitação de níveis eletrônicos numa larga faixa de energia. Como o espalhamento de elétrons inclui todas as possíveis transições por multipolos esta pode ser usada na identificação de transições permitidas e proibidas. O espalhamento elástico fornece informações a respeito do tamanho e da estrutura molecular no estado fundamental.

Além disso podemos medir a intensidade para cada processo de excitação ou canal, como função do ângulo de espalhamento obtendo-se então a seção de choque diferencial para cada processo.

Em termos experimentais, a classificação do tipo de espectrômetro pode ser feita pela faixa de energia característica do feixe de elétrons incidente. Esta classificação compreende aproximadamente: baixa energia até 500 eV, energia intermediária de 500 eV a 15.000 eV e alta energia acima de 15.000 eV.

A maioria dos espectrômetros de perda de energia de elétrons descritos na literatura (5, 6, 7, 8) utiliza baixa energia. Apenas um número reduzido de espectrômetros (9, 11) trabalha a alta energia, embora esta seja uma condição necessária se pretendermos utilizar a Primeira Aproximação de Born (PAB) (10,11,12,13,14) na interpretação dos dados experimentais ou ainda se desejamos estudar a excitação de elétrons de camadas internas.

O espectrômetro descrito a seguir foi construído de modo a tornar possível a obtenção de espectros de perda de energia de elétrons (EPEE) e da seção de choque diferencial (SCD) para colisões de elétrons de energia intermediária (0,5 - 3,0 KeV) com átomos e moléculas em fase gasosa.

CAPÍTULO 1

CONSTRUÇÃO E OPERAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE IMPACTO DE ELÉTRONS

1.1 INTRODUÇÃO

A construção deste espectrômetro teve como objetivos:

- 1) A obtenção de espectros de perda de energia de átomos e moléculas em fase gasosa, a diferentes ângulos de espalhamento, nas seguintes condições:

Energia incidente: 0,5 a 3,0 KeV

Energia de excitação: 0 a 500 eV

Ângulo de espalhamento: 0 a 60°

- 2) Determinação da seção de choque diferencial e da seção de choque diferencial dupla para processos elásticos e inelásticos.

Um espectro de perda de energia de elétrons consiste na representação gráfica do número de elétrons espalhados, para um dado ângulo, em função da energia transferida, ou "perdida", pelo feixe primário de elétrons para a amostra como decorrência do processo de colisão.

Se agora considerarmos uma experiência em que elétrons responsáveis por um certo processo (n) sejam detectados em função do ângulo sólido de espalhamento, $\Omega(\theta\phi)$, da energia de impacto,

(E_0) e da perda de energia (E), poderemos definir (15) a seção de choque diferencial dupla:

$$\frac{\partial^2 \sigma_n(E_0, E_n, \Omega)}{\partial \Omega dE_n} .$$

Considerando-se apenas um processo final n , teremos a seção de choque diferencial para este processo:

$$\frac{d\sigma_n(E_0, \Omega)}{d\Omega} .$$

É importante salientar que, particularmente para colisões entre elétrons e moléculas, mede-se em geral a seção de choque diferencial para um conjunto de processos indistinguíveis experimentalmente. Além disso, uma vez que as moléculas apresentam orientações aleatórias, o resultado destas medidas consiste ainda de um valor médio em relação às diferentes orientações da molécula.

Para obtenção dos resultados pretendidos optamos pelo emprego da técnica de feixes cruzados, (16, 17, 18) isto é: um feixe de elétrons, com energia pré-determinada, colide a 90° com um feixe molecular produzido pela expansão do gás através de uma agulha.

O ponto de intercessão dos dois feixes define o centro de colisão; o volume de colisão, por sua vez, é função das dimensões dos feixes.

A vantagem fundamental deste método consiste na definição precisa do centro de colisão; na sua utilização assume-se em ge

ral que:

- as partículas do feixe de elétrons deslocam-se em linhas retas e paralelas na região de colisão, o mesmo acontecendo com o feixe de gás. Para efeitos práticos pode-se considerar que os elétrons sofrem espalhamento em alvos fixos devido a diferença de velocidade entre os elétrons (1 KeV , $v = 2 \times 10^7 \text{ m/s}$) e as moléculas de gás que são aproximadamente 10^4 vezes mais lentas. O número de colisões é então função da densidade do gás;

- os feixes interceptam-se a 90° ;

- o espalhamento múltiplo é desprezível. A pressão de saída da agulha é de aproximadamente 10^{-1} - 10^{-2} torr o que faz com que, nestas condições, menos de 1% dos elétrons do feixe primário seja espalhado, tornando negligenciável a possibilidade dos elétrons colidirem mais de uma vez dentro do volume de colisão.

Uma desvantagem importante deste método, entretanto, consiste no fato de não se poder definir experimentalmente o número de espalhadores no volume de colisão o que torna necessária a normalização dos resultados, visando a obtenção de valores absolutos para as seções de choque. Descrevemos a seguir cada um dos componentes do espectrômetro, que pode ser visto na figura 1.1; a figura 1.2 mostra uma representação esquemática do aparelho.



Figura 1.1 - Espectrômetro de Impacto de Elêtrons (IQ-UFRJ).

ESQUEMA GERAL DO ESPECTROMETRO

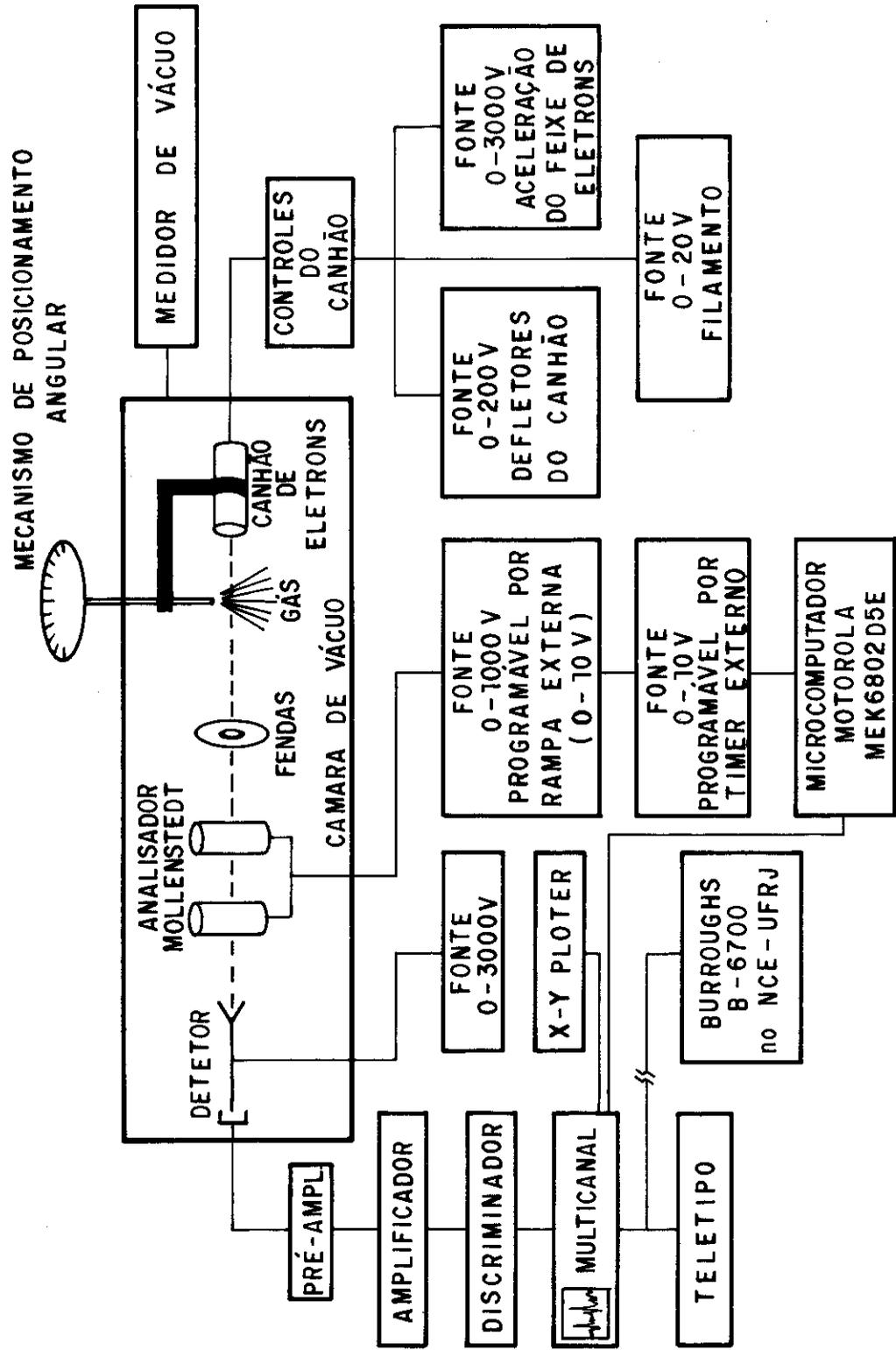


FIGURA 1.2

1.2 FONTE DE ELÉTRONS

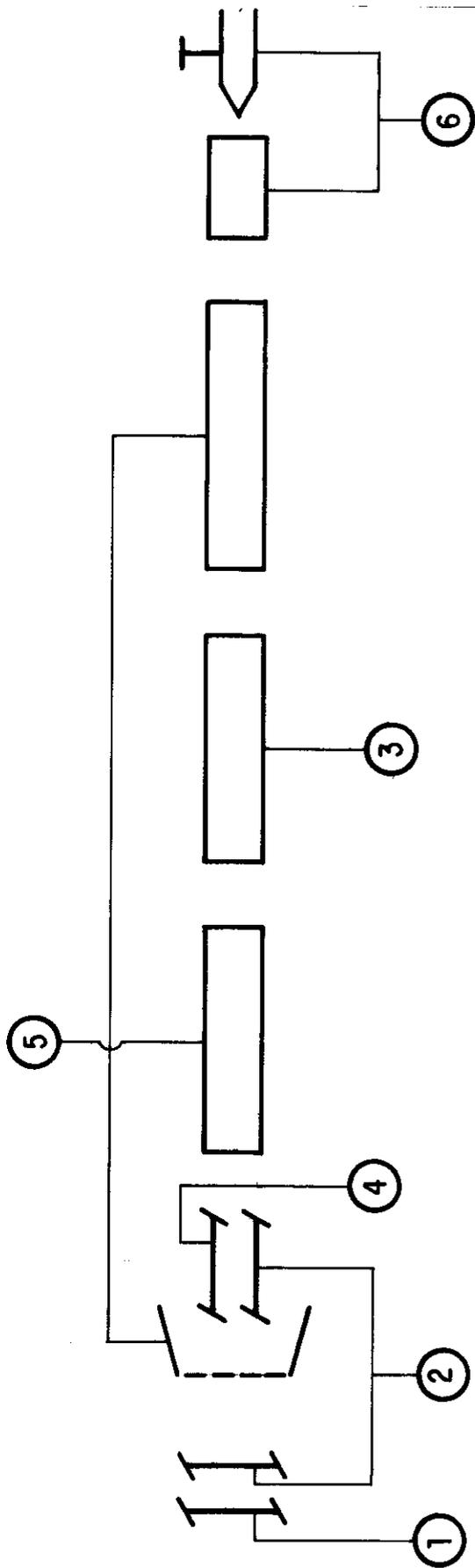
A fonte de elétrons é um canhão comercial (SE-3k/5U) (19), dotado de uma lente Einzel e que foi modificado a fim de que pudéssemos utilizar um filamento de tungstênio de fácil substituição e para permitir seu uso numa faixa de energia de 0,5-3 KeV. A possibilidade de remoção do filamento é de vital importância pois para procedermos ao alinhamento mecânico do espectrômetro (determinação do ângulo zero) fazemos passar um laser de baixa potência (Spectra Physics, Modelo 120, He-Ne, P = 1 mW) através das fendas de entrada do analisador de velocidades de elétrons e das fendas do canhão.

Os elétrons são produzidos termionicamente pelo filamento de tungstênio mantido a um potencial negativo e em seguida acelerados através do conjunto de fendas, resultando num feixe de excelentes características de foco e intensidade.

O filamento de tungstênio é resistente à contaminação por hidrocarbonetos não sendo ainda afetado pela quebra de vácuo. Isto representa uma vantagem em relação a filamentos de aquecimento indireto (tipo óxido).

O canhão pode ser visto na figura 1.3 esquematicamente e na figura 1.4 através de uma fotografia.

O canhão é blindado contra campos eletrostáticos através de um cilindro de alumínio aterrado; esta blindagem contribui também para que elétrons espúrios não atinjam o detetor.



- 1 - Deflexão horizontal
- 2 - Deflexão comum
- 3 - Foco
- 4 - Deflexão vertical
- 5 - Astigmatismo
- 6 - Intensidade

ESQUEMA DO CANHÃO DE ELETRONS

FIGURA 1.3

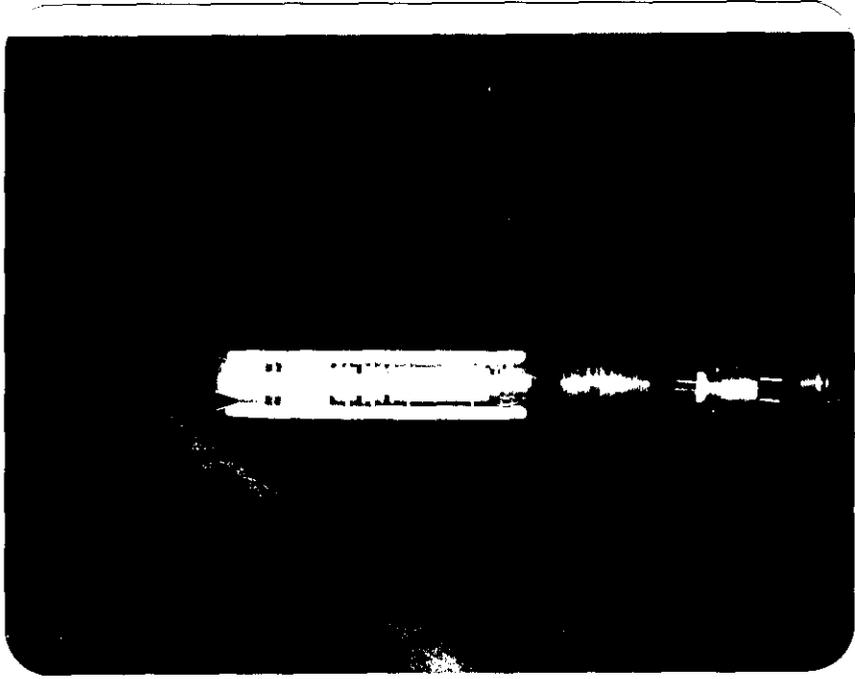


Figura 1.4 - Canhão de elétrons.

Deflexão horizontal = 45,0 V

Deflexão comum = 48,0 V

Foco = 675,0 V

Deflexão vertical = 45,0 V

Astigmatismo = 59,0 V

Intensidade = 956,0 V

Filamento = 956,0 V e 954,0 V

Para operação do canhão de elétrons utilizamos os seguintes equipamentos:

- Fonte de Alta Tensão, C.C., modelo HV1544 Power Design para aceleração e focalização dos elétrons. Estabilidade melhor que 0,005%.
- Fonte de Tensão C.C. para as placas defletoras e controle de astigmatismo do feixe. Modelo HP 6299A. Estabilidade melhor que 0,1%.
- Fonte de Corrente estabilizada, modelo HP 6248A. Estabilidade melhor que 0,1%, utilizada para a alimentação do filamento.

Para estudo do comportamento da emissão do filamento foi instalado um coletor de elétrons tipo gaiola de Faraday. Este coletor consiste simplesmente numa caixa coletora construída de material condutor, neste caso de latão, e de geometria apropriada onde a corrente detetada é então medida com o auxílio de um pico amperímetro digital Keithley (Modelo 480).

A relação entre o comprimento e o diâmetro do coletor é igual a **10**, suficiente, portanto, para garantir uma eficiência superior a 99,5%, na detecção da corrente do feixe (20).

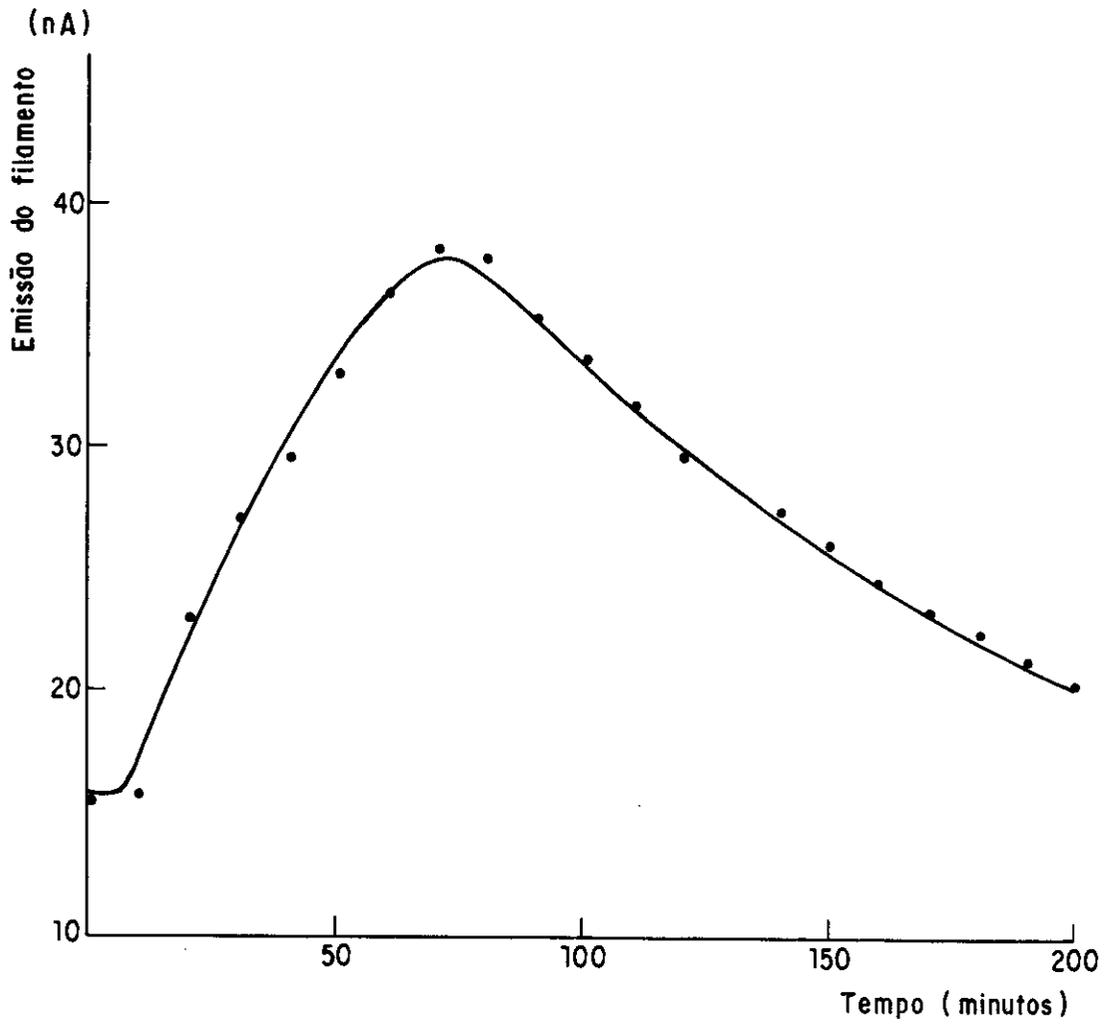
Foram feitas medidas da variação da emissão do filamento com o tempo (tabela 1.1 e figura 1.6).

Observa-se que o filamento necessita um certo tempo para aquecimento e estabilização a partir do qual a variação na emissão é relativamente pequena.

1.3 SISTEMA DE ADMISSÃO DE AMOSTRAS

O sistema de admissão de amostras pode ser visto na figura 1.7. É constituído basicamente de 2 válvulas de ajuste micrométrico (VACOA - Modelo MV-25-AT-FB e BALZERS BPV 44500), uma das quais é utilizada para conduzir a amostra do exterior da câmara, através de um tubo de "tygon", até a agulha por onde o gás se expande para colidir a 90° com o feixe de elétrons. A agulha, acoplada ao eixo central do mecanismo de posicionamento angular, tem comprimento de 3 mm e diâmetro interno de 0,2 mm. A altura da agulha é posicionada de modo que fique a uma distância de aproximadamente 1 mm do feixe de elétrons. A posição da agulha pode ser alterada, externamente, tanto na vertical como na horizontal, possibilitando um posicionamento conveniente do centro de colisão.

A segunda válvula permite a introdução da amostra na câmara a uma distância de aproximadamente 20 cm do centro de colisão, o que é utilizado para a simulação da pressão de gás delocalizado mantida durante as experiências (medida de background).



EMISSÃO DO FILAMENTO vs TEMPO

FIGURA 1.6

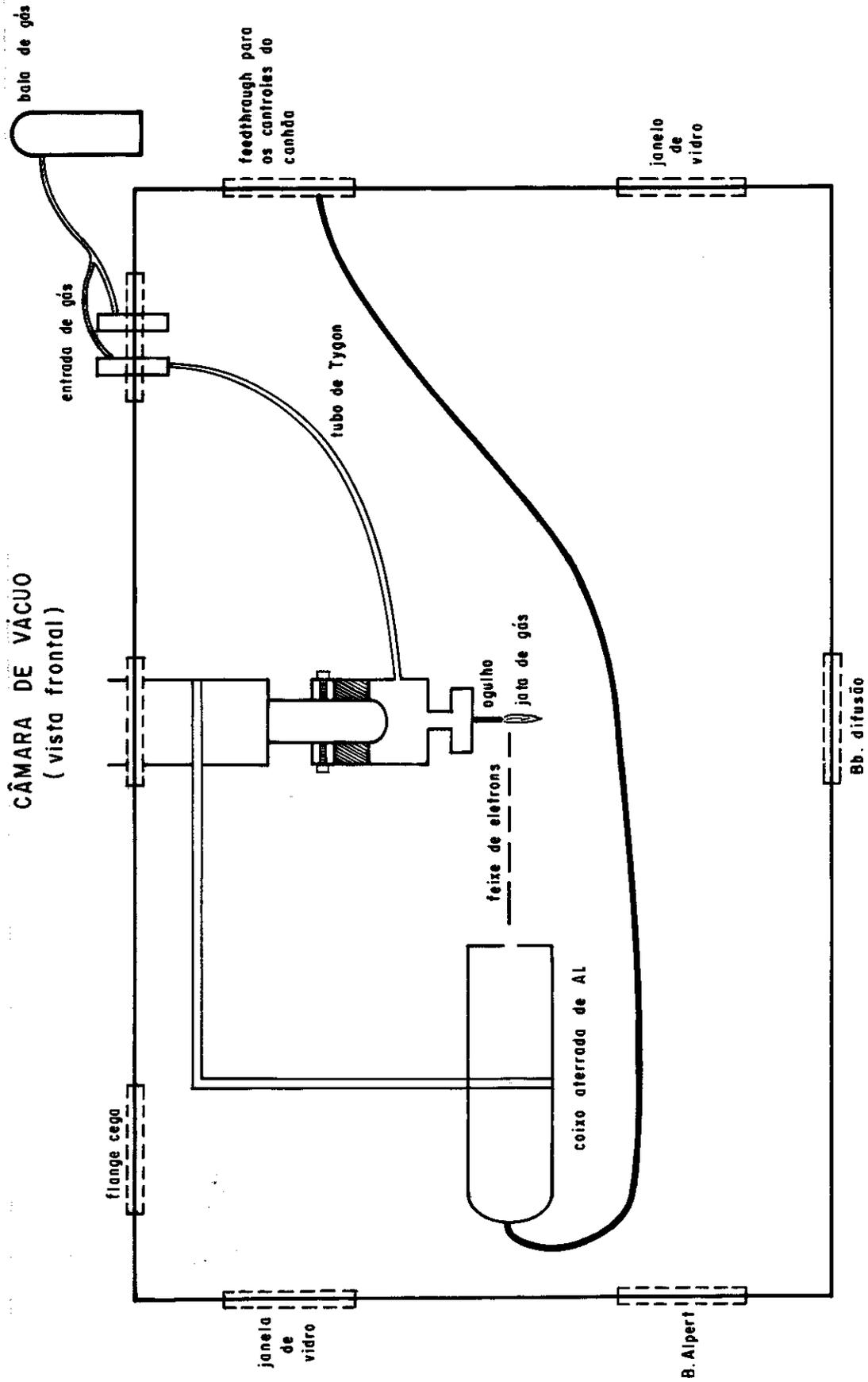


FIGURA 1.7

Durante a experiência a pressão é da ordem de 5×10^{-5} torr sendo a pressão residual da ordem de 10^{-6} - 10^{-7} torr. Este valor típico de pressão foi escolhido tendo-se em base os valores da tabela 1.2. Colocando-se em gráfico os resultados desta tabela (figura 1.8) podemos observar que para pressões da ordem de 6×10^{-5} torr em diante já começamos a ter problemas de espalhamento múltiplo. Aumentando-se a pressão, i.e., a densidade de gás, aumenta também a probabilidade de que um elétron colida duas ou mais vezes com moléculas do gás, causando a não linearidade do gráfico a partir deste valor.

Foi também construído e acoplado ao espectrômetro um sistema de admissão de amostras líquidas que pode ser visto na figura 1.9.

Este sistema consiste basicamente de uma ampola onde colocamos o líquido que servirá como amostra e um suporte de vidro que contém gelo seco ou nitrogênio líquido que tem como função congelar a amostra impedindo que esta se vaporize. Quando desejamos trabalhar retiramos o suporte e a amostra por diferença de pressão e temperatura vaporiza-se e entra na câmara em forma gasosa.

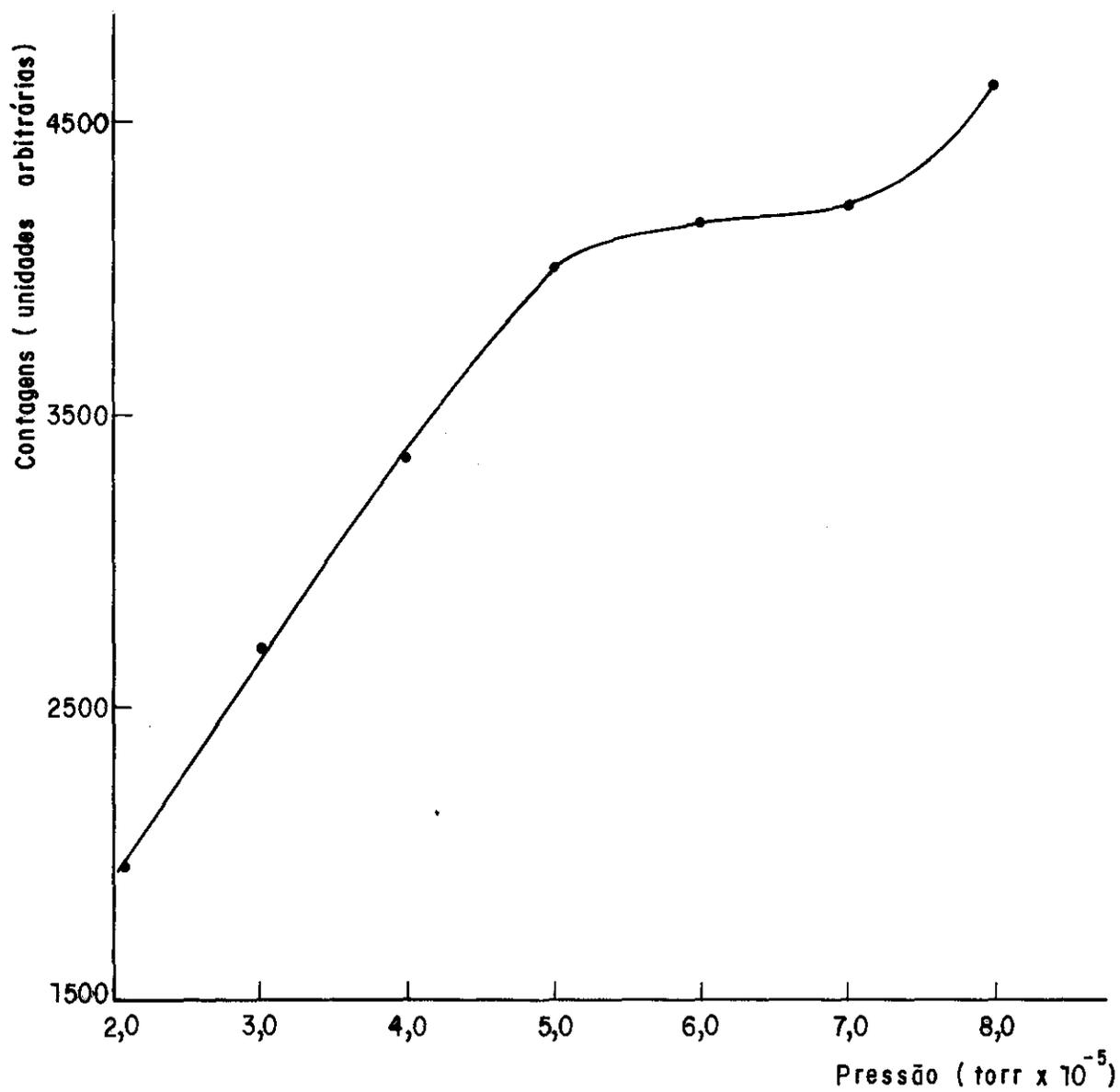
1.4 CÂMARA DE ESPALHAMENTO E SISTEMA DE VÁCUO

A câmara de espalhamento pode ser vista na figura 1.10. Foi idealizada de modo a poder conter, em pressões da ordem de 10^{-5} a 10^{-6} torr, o canhão de elétrons girando a $\pm 60^\circ$ em relação ao eixo no qual está presa a agulha de saída do gás. Possui di-

TABELA 1.2

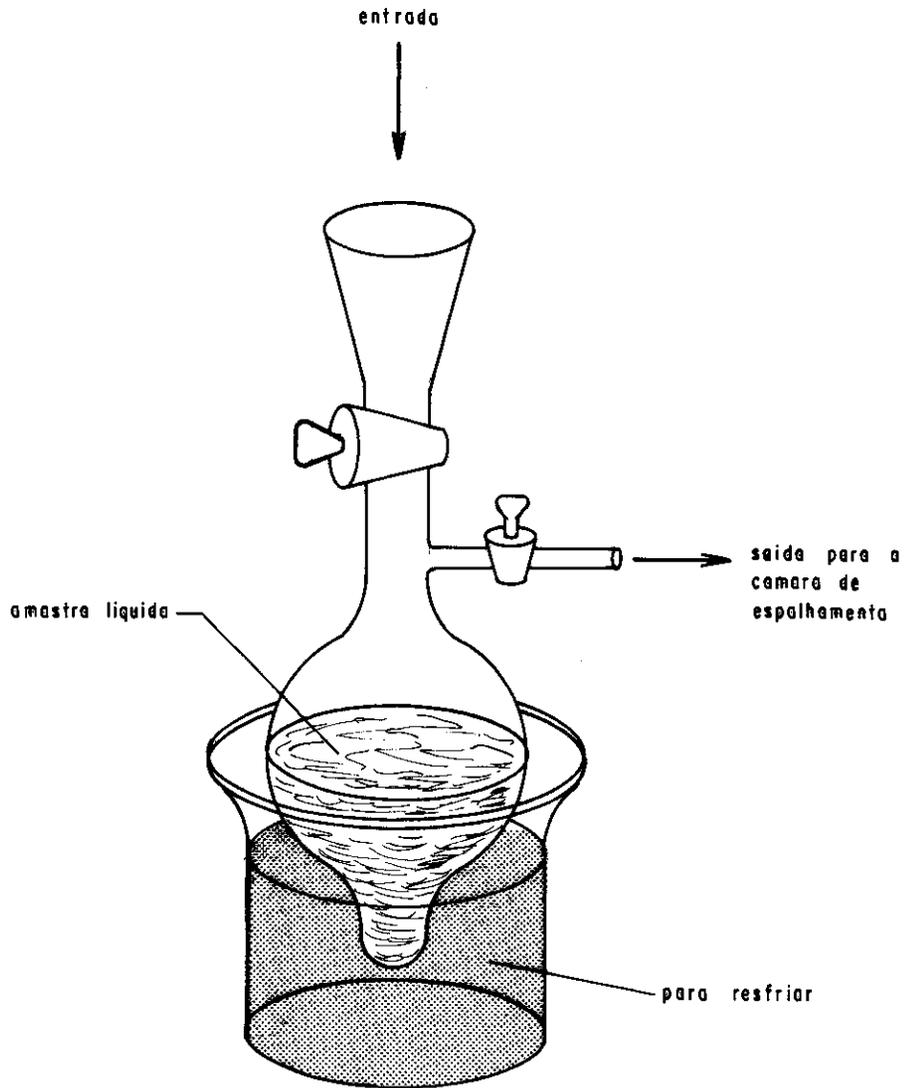
MEDIDAS DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO

| Pressão (torr) | Contagens no pico elástico |
|----------------------|----------------------------|
| $2,1 \times 10^{-5}$ | 1958 |
| $3,0 \times 10^{-5}$ | 2669 |
| $4,0 \times 10^{-5}$ | 3347 |
| $5,0 \times 10^{-5}$ | 4019 |
| $6,0 \times 10^{-5}$ | 4150 |
| $7,0 \times 10^{-5}$ | 4213 |
| $8,0 \times 10^{-5}$ | 4678 |



MEDIDAS DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO

FIGURA 1.8



SISTEMA DE ADMISSÃO DE AMOSTRAS LÍQUIDAS

FIGURA 1.9

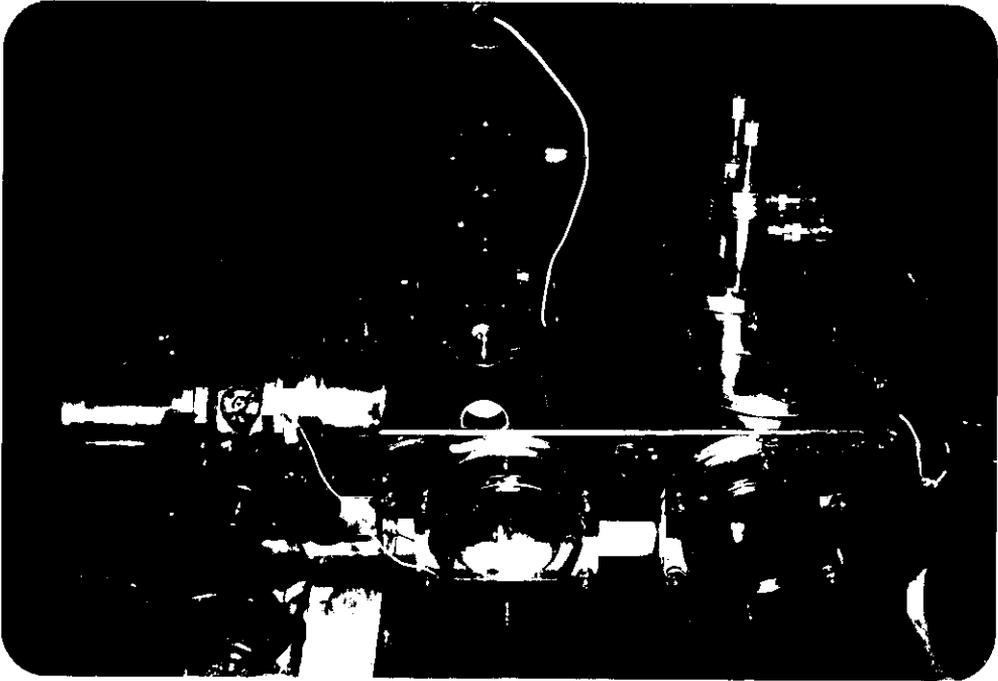


Figura 1.10 - Câmara de espalhamento.

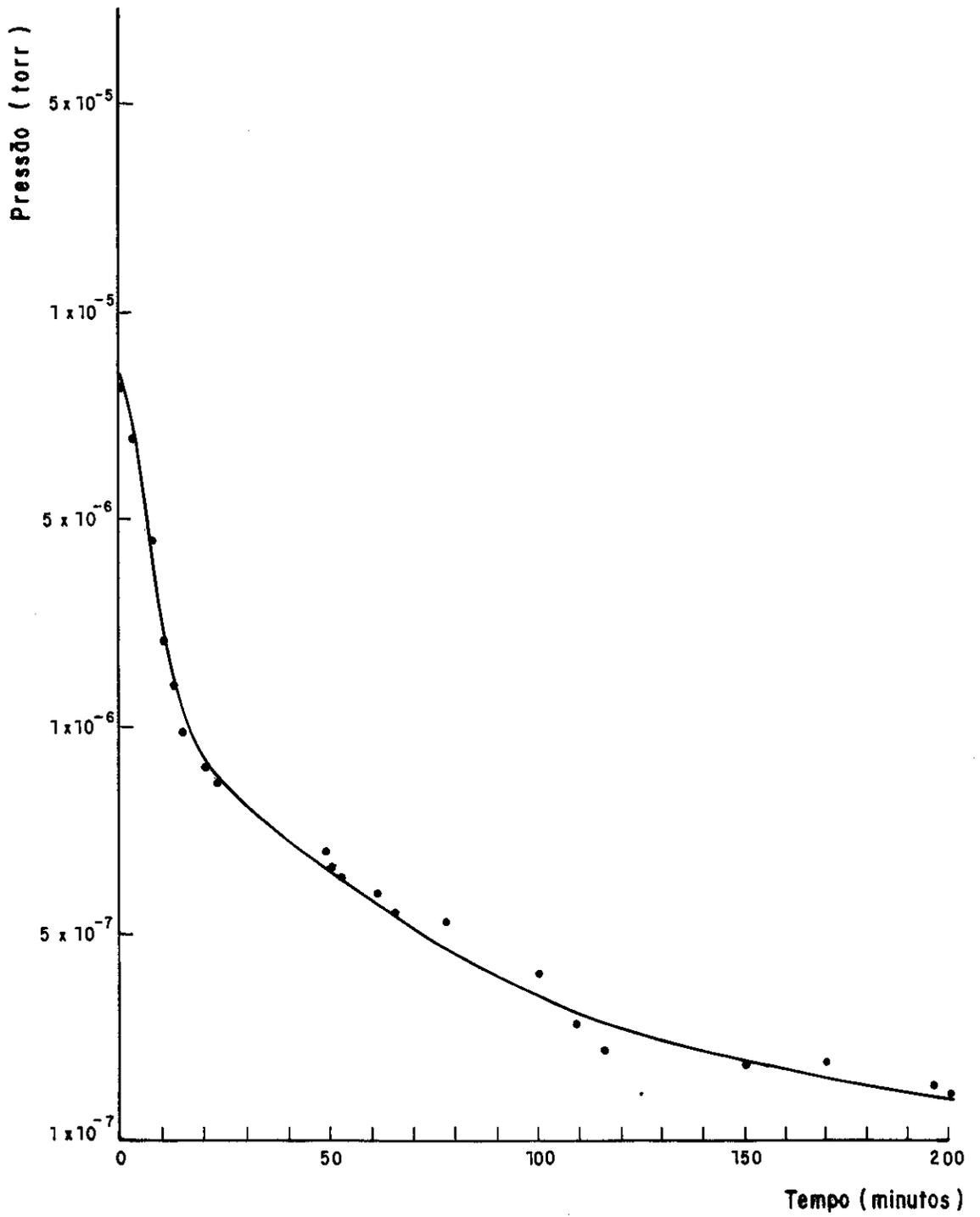
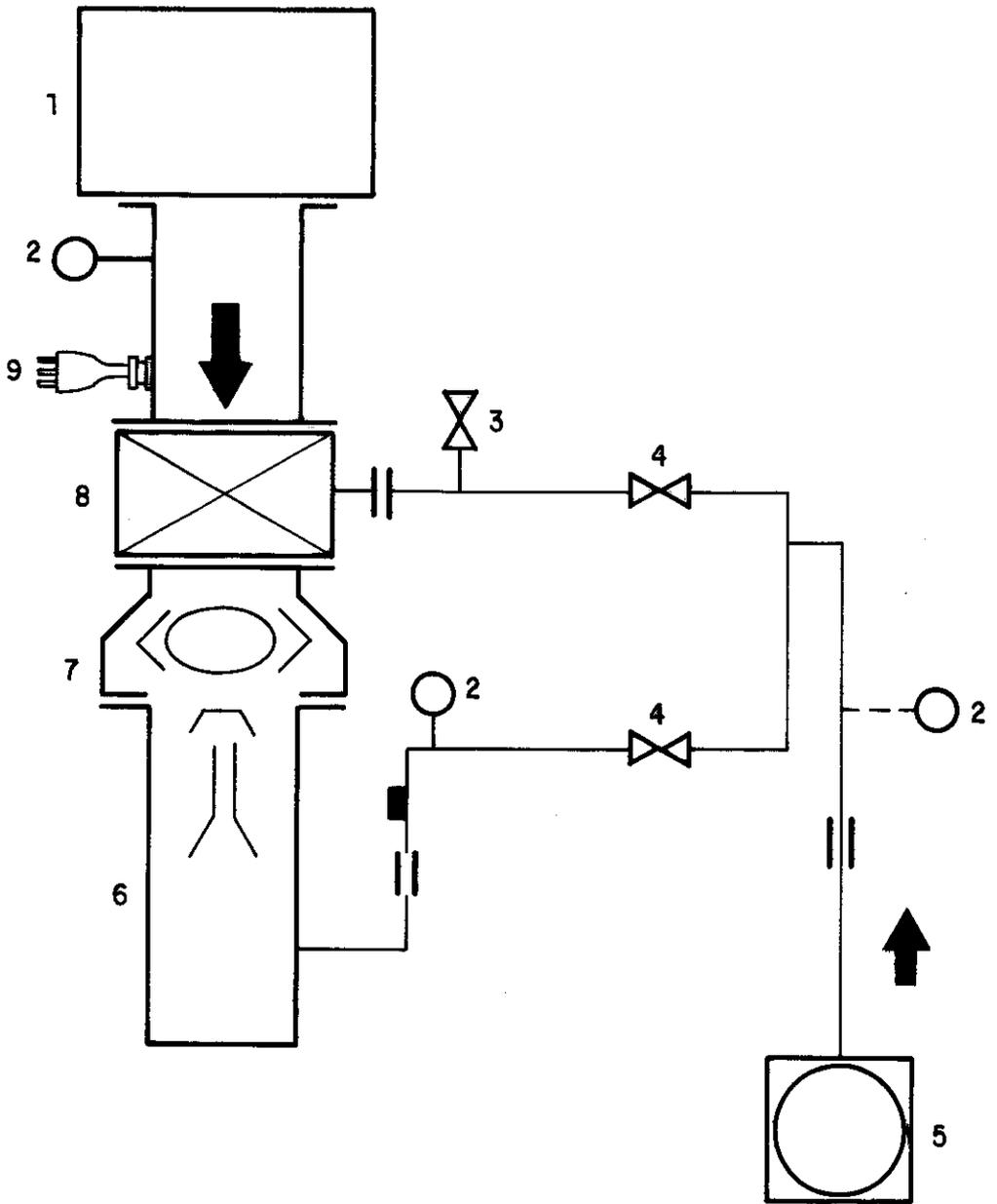


FIGURA 1-11

TABELA 1.3

VARIAÇÃO DA PRESSÃO COM O TEMPO

| t (minutos) | Pressão (torr) |
|-------------|----------------------|
| 0 | $3,0 \times 10^{-5}$ |
| 3 | $1,8 \times 10^{-5}$ |
| 7 | $9,5 \times 10^{-6}$ |
| 10 | $7,0 \times 10^{-6}$ |
| 12 | $6,0 \times 10^{-6}$ |
| 15 | $4,8 \times 10^{-6}$ |
| 20 | $4,0 \times 10^{-6}$ |
| 23 | $3,6 \times 10^{-6}$ |
| 48 | $2,0 \times 10^{-6}$ |
| 50 | $1,6 \times 10^{-6}$ |
| 53 | $1,4 \times 10^{-6}$ |
| 62 | $1,1 \times 10^{-6}$ |
| 65 | $0,5 \times 10^{-6}$ |
| 77 | $0,3 \times 10^{-6}$ |
| 100 | $9,0 \times 10^{-7}$ |
| 108 | $7,6 \times 10^{-7}$ |
| 116 | $7,2 \times 10^{-7}$ |
| 149 | $6,8 \times 10^{-7}$ |
| 171 | $6,8 \times 10^{-7}$ |
| 196 | $6,3 \times 10^{-7}$ |
| 200 | $6,1 \times 10^{-7}$ |



1- Câmara de vácuo

2- Termopares

3- Válvula de ventilação

4- Válvulas

5- Bomba mecânica

6- Bomba difusora

7- Depósito para nitrogênio líquido

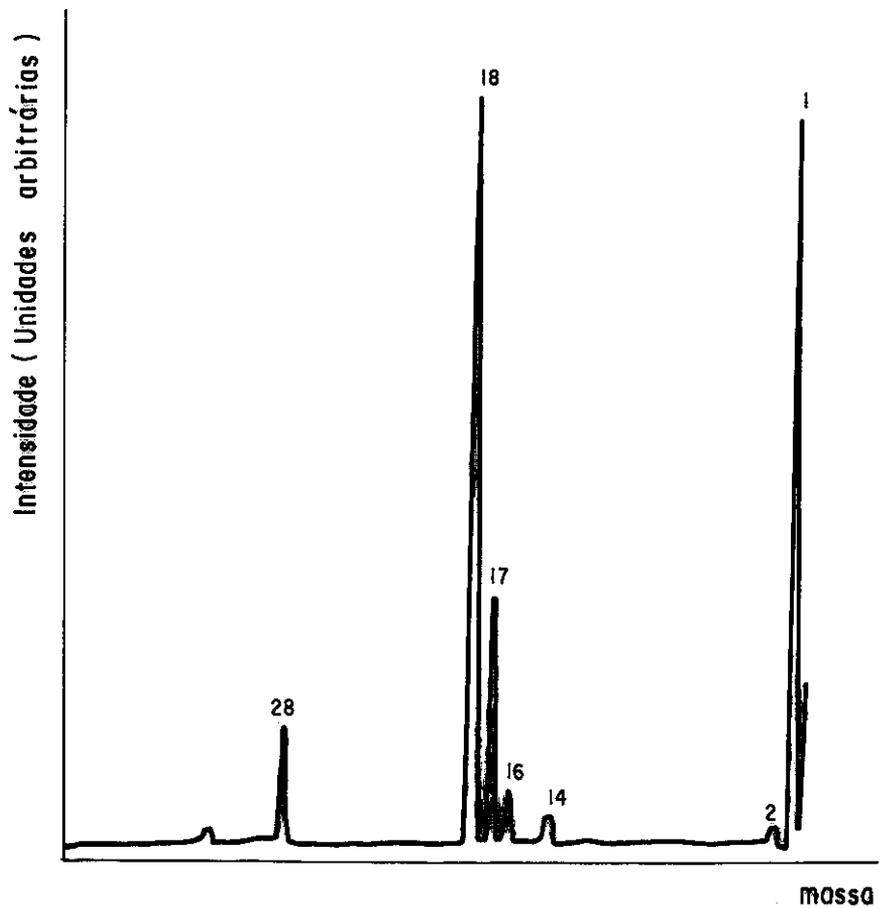
8- Válvula de alto vácuo

9- Válvula de ionização

DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DAS BOMBAS DE VÁCUO

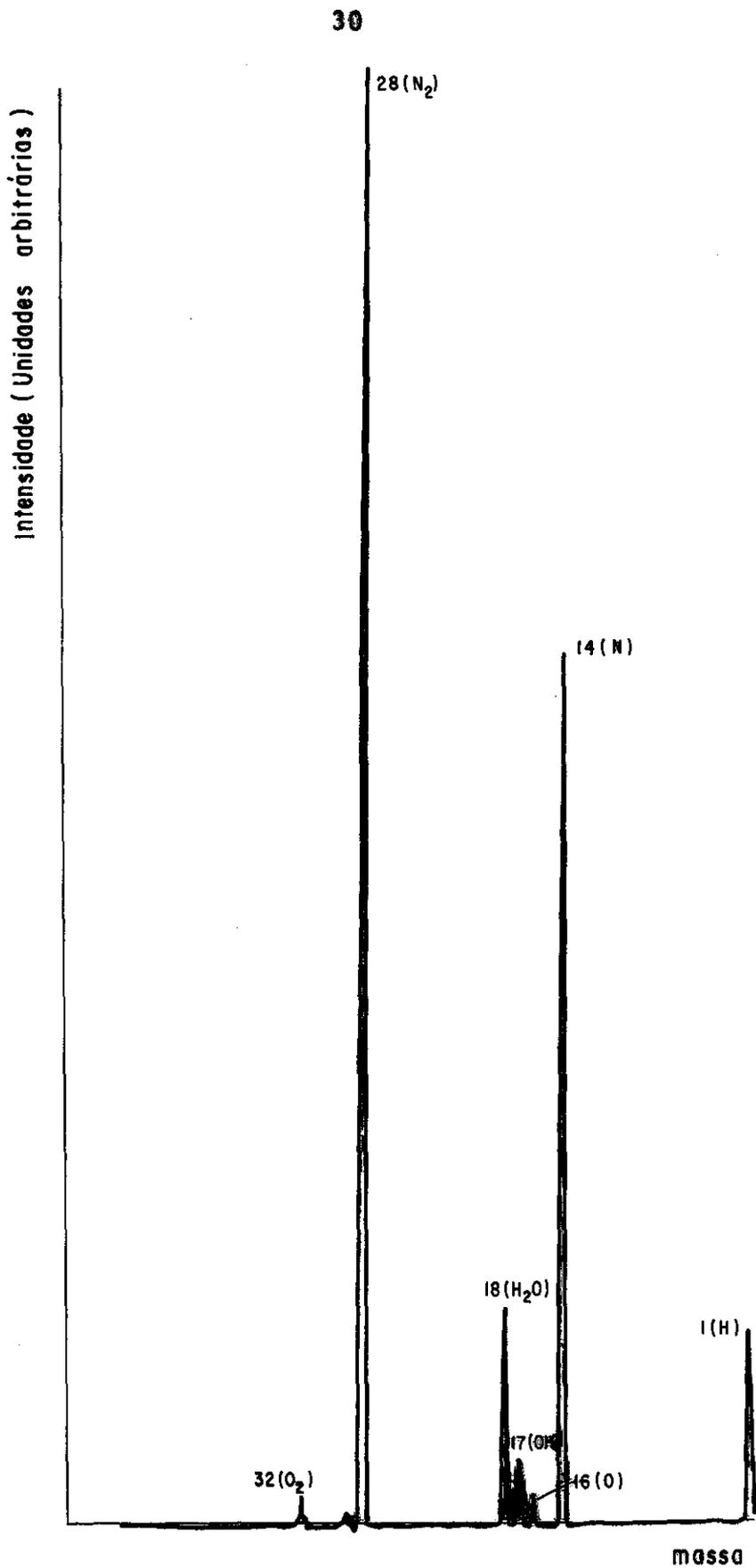
FIGURA 1.12

| Picos (m/) | Altura (cm) | Possibilidades | Abundancia Relativa |
|-------------|-------------|------------------|---------------------|
| 1 | 9,7 | H | 0,97 |
| 2 | 0,3 | H ₂ | 0,03 |
| 14 | 0,4 | N | 0,04 |
| 16 | 0,7 | O | 0,07 |
| 17 | 3,3 | OH | 0,33 |
| 18 | 10,0 | H ₂ O | 1,00 |
| 28 | 1,5 | N ₂ | 0,15 |
| 23 | 1,4 | O ₂ | 0,14 |



ESPECTRO DE MASSAS
 AMOSTRA = AMBIENTE DA CÂMARA

FIGURA 1.13



ESPECTRO DE MASSAS
AMOSTRA = NITROGENIO
FIGURA 1.14

1.5 MECANISMO DE POSICIONAMENTO ANGULAR E BOBINAS DE HELMHOLTZ

O mecanismo de posicionamento angular consiste de um eixo central no qual está acoplada a agulha de admissão de gás e o canhão de elétrons. Este mecanismo possui um disco externo graduado com precisão de 1' (vide figura 1.15). Através de um eixo (vide figura 1.16) podemos girar o canhão externamente numa faixa de -60° até $+60^{\circ}$ sem necessidade de quebrar o vácuo. Esta variação do ângulo do canhão tanto para ângulos positivos quanto para ângulos negativos, tem como objetivo checar a simetria dos dados obtidos e permitir uma determinação experimental do ângulo zero (ver figura 1.17 e tabela 1.4). Este eixo central pode girar, ser movido verticalmente e ser deslocado perpendicularmente à direção do eixo do detetor de elétrons.

Devemos observar que neste tipo de experiência há uma forte dependência angular da intensidade de espalhamento (1, 10, 11, 21, 22). Usando-se a PAB, a seção de choque diferencial elástica (SCDE) pode ser dada por:

$$|f^B(S)|^2 = \frac{4}{a_0^2 S^4} \{Z - F_x(S)\}^2.$$

Para isto tomamos algumas precauções:

- blindagem do canhão de elétrons contra campos elétricos espúrios;
- envolvimento do tubo de "tygon" que conduz a amostra desde a válvula de admissão até a agulha injetora de gás em papel de alumínio convenientemente aterrado.

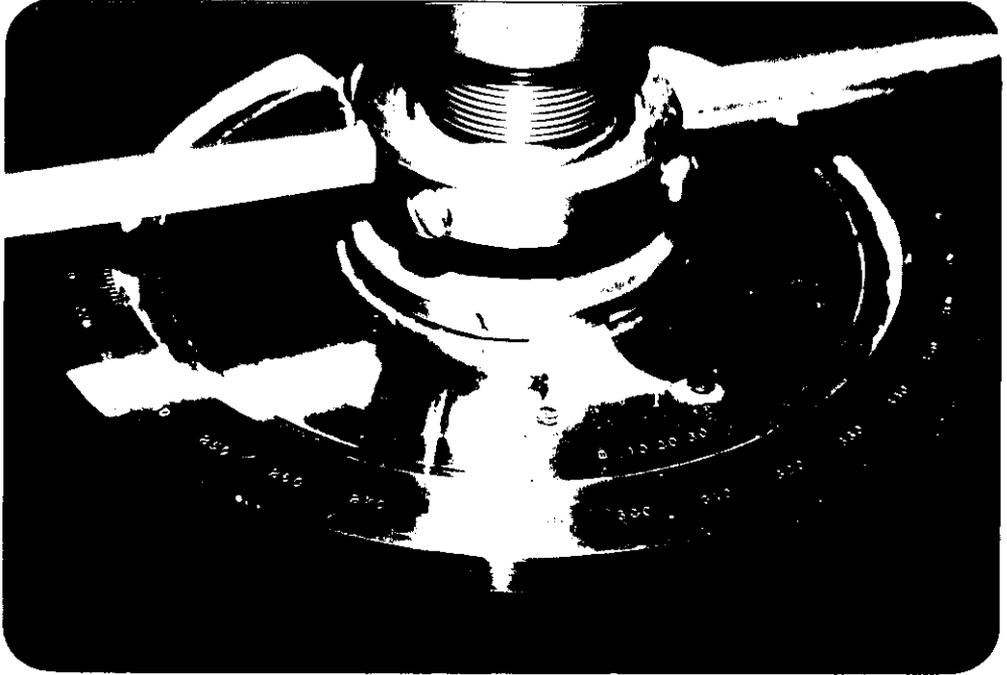


Figura 1.15 - Goniômetro utilizado na leitura angular.

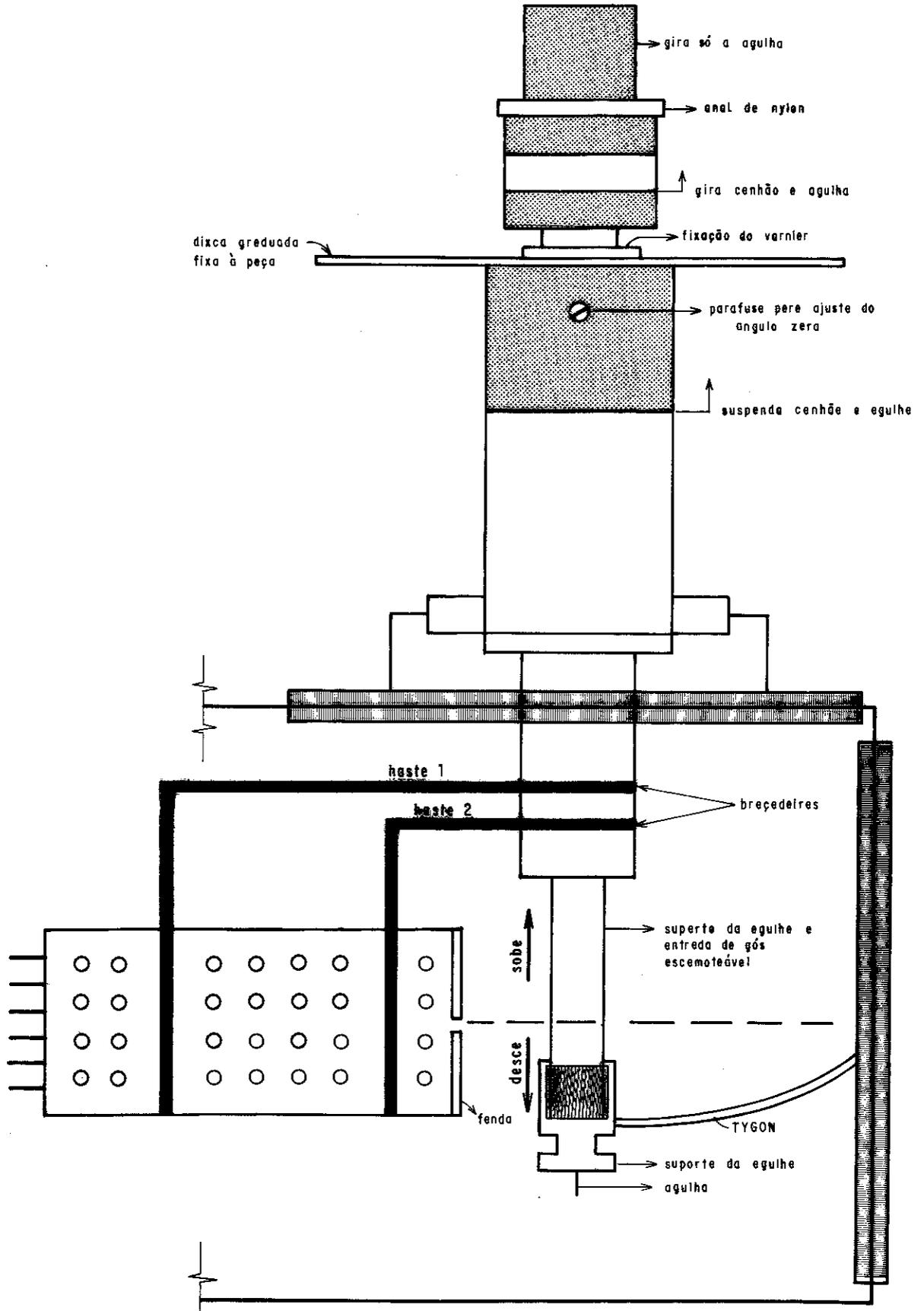
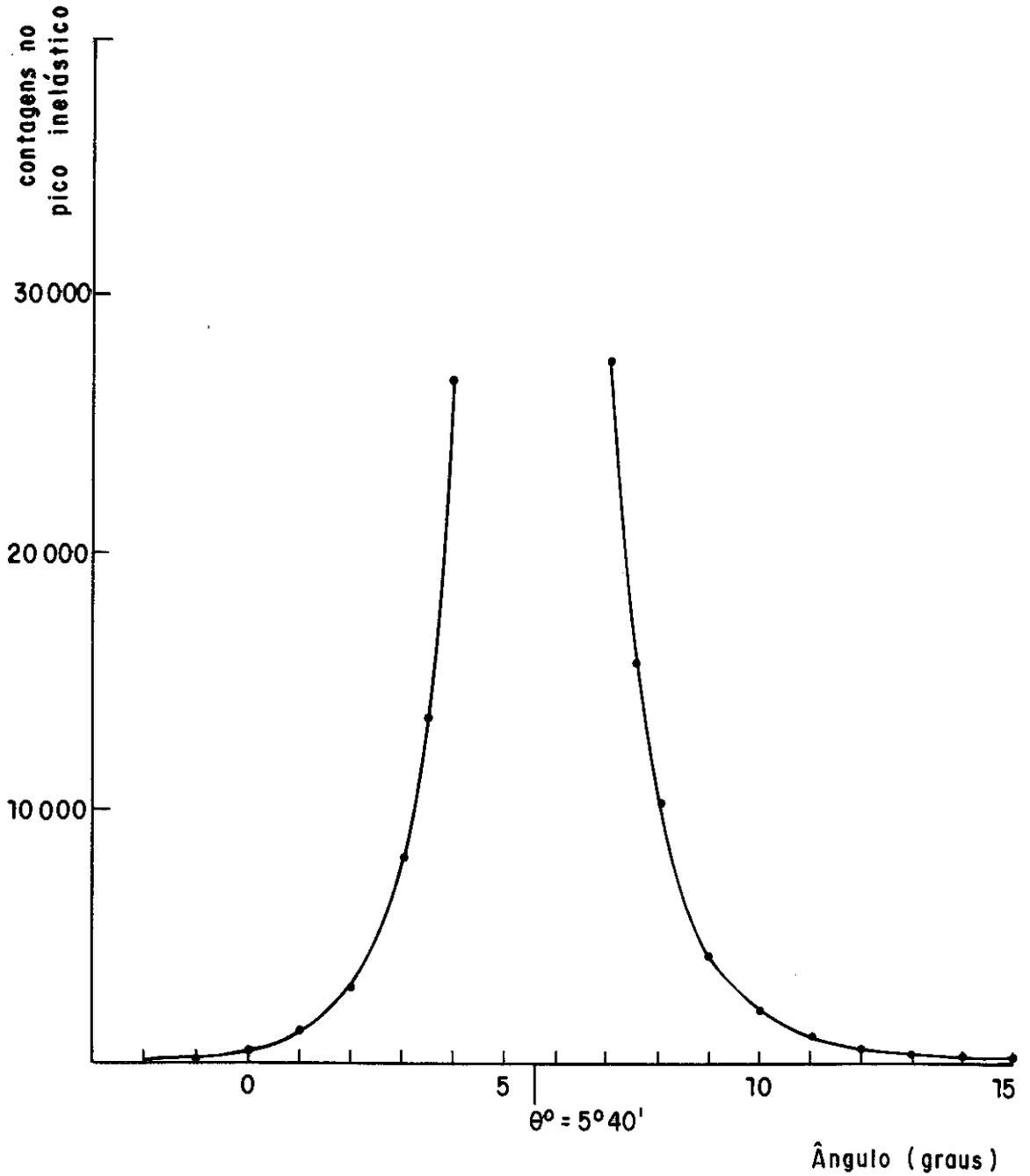


FIGURA 1.16 - MECANISMO DE POSICIONAMENTO ANGULAR



DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO ÂNGULO ZERO E
SIMETRIA ANGULAR

FIGURA 1.17

TABELA 1.4

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO ÂNGULO ZERO E SIMETRIA ANGULAR

| ÂNGULO (Graus) | CONTAGENS NO PICO INELÁSTICO |
|----------------|------------------------------|
| 15,0 | 197 |
| 14,0 | 289 |
| 13,0 | 345 |
| 12,0 | 506 |
| 11,0 | 1059 |
| 10,0 | 2021 |
| 9,0 | 4149 |
| 8,0 | 10175 |
| 7,5 | 15884 |
| 7,0 | 27763 |
| 4,0 | 26831 |
| 3,5 | 13709 |
| 3,0 | 8151 |
| 2,0 | 3171 |
| 1,0 | 1379 |
| 0,0 | 572 |
| 359,0 | 338 |
| 358,0 | 179 |

Todos os componentes aos quais são aplicados potenciais elétricos (canhão, analisador e detetor), são mantidos no interior de caixas cilíndricas por sua vez mantidas num potencial comum à câmara de espalhamento, mecanismo de posicionamento angular e agulha de injeção de gás (terra).

No que se refere a eliminação de campos magnéticos espúrios, a solução já não é tão simples. Observamos que o campo magnético terrestre no nosso laboratório é da ordem de 250 miligauss o que causaria, nas nossas condições, uma deflexão considerável no feixe de elétrons.

Foram construídos três pares de bobinas de Helmholtz (23 24,25) quadradas, ortogonais entre si e que diminuem o campo magnético residual na região de colisão para aproximadamente 2 miligauss e de 5 a 10 miligauss entre esta região e o analisador. Estes valores foram medidos utilizando um gaussímetro Hewlett Packard DC clip-on Milliammeter, modelo 428B.

As bobinas feitas com espaçamento 0,5443 conforme literatura (25), são dotadas das seguintes características:

$$\text{eixo x} \left\{ \begin{array}{l} \text{lado} = 180 \text{ cm} \\ \text{n}^\circ \text{ de espiras} = 18 \\ \text{corrente} = 0,27 \text{ A} \end{array} \right.$$

$$\text{eixo y} \left\{ \begin{array}{l} \text{lado} = 179 \text{ cm} \\ \text{n}^\circ \text{ de espiras} = 18 \\ \text{corrente} = 0,82 \text{ A} \end{array} \right.$$

$$\text{eixo } z \left\{ \begin{array}{l} \text{lado} = 174 \text{ cm} \\ \text{n}^\circ \text{ de espiras} = 18 \\ \text{corrente} = 0,74 \text{ A} \end{array} \right.$$

A alimentação das bobinas é feita através de uma fonte estabilizada de corrente contínua (Harrison 6274A - Hewlett Packard).

Como exemplo da necessidade da minimização do campo magnético, podemos observar que o valor máximo do campo magnético B (miligauss) admissível para que se tenha um desvio máximo $D(m)$ quando elétrons são acelerados por uma diferença de potencial de V (volts) e percorrem (24) uma distância $d(m)$ é dada por:

$$B = 67,4V^{1/2} \frac{D}{d^2} \quad (1)$$

Para elétrons de 1 KeV, percorrendo uma distância de 20 cm, são os seguintes os desvios observados para campos magnéticos de 250 miligauss e 5 miligauss:

$$B = 250 \text{ miligauss}; D = 4,7 \text{ mm}$$

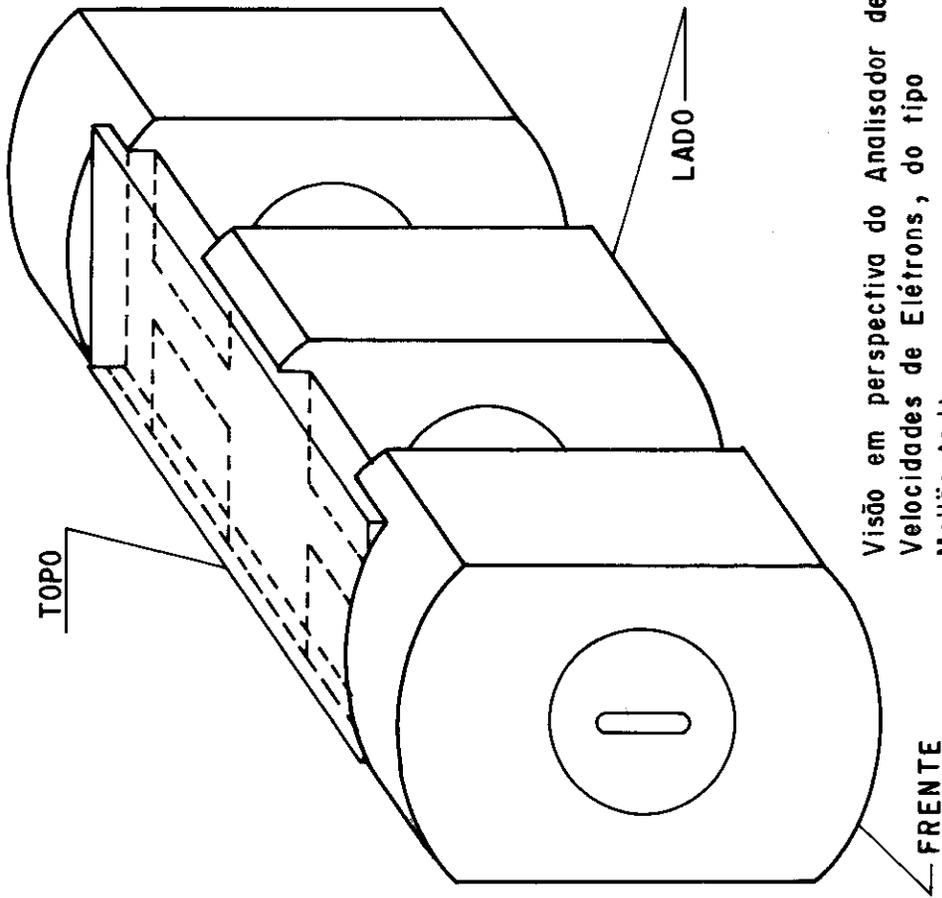
$$B = 5 \text{ miligauss}; D = 0,09 \text{ mm}$$

Por outro lado, há um compromisso entre a intensidade do campo magnético e a resolução angular desejada, que é dada pela relação (18):

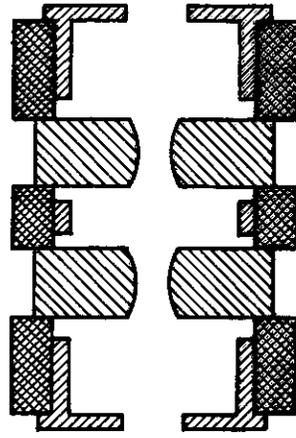
$$B = \frac{134,8 \sqrt{V} \text{ tg } \theta/2}{d}$$

Além destas considerações devemos incluir o fato de termos construído todas as peças de materiais não magnéticos tais como

= ANALISADOR DE VELOCIDADES DE ELÉTRONS: TIPO MÖLLENSTEDT =



Visão em perspectiva do Analisador de Velocidades de Elétrons, do tipo Möllenstedt.



-  Aço Inoxidável com alta tensão variável
-  Latão aterrado
-  Material isolante (Nylon)

Corre central do Analisador de Velocidades de Elétrons, tipo Möllenstedt. A escala é de 1:1

FIGURA 1.18

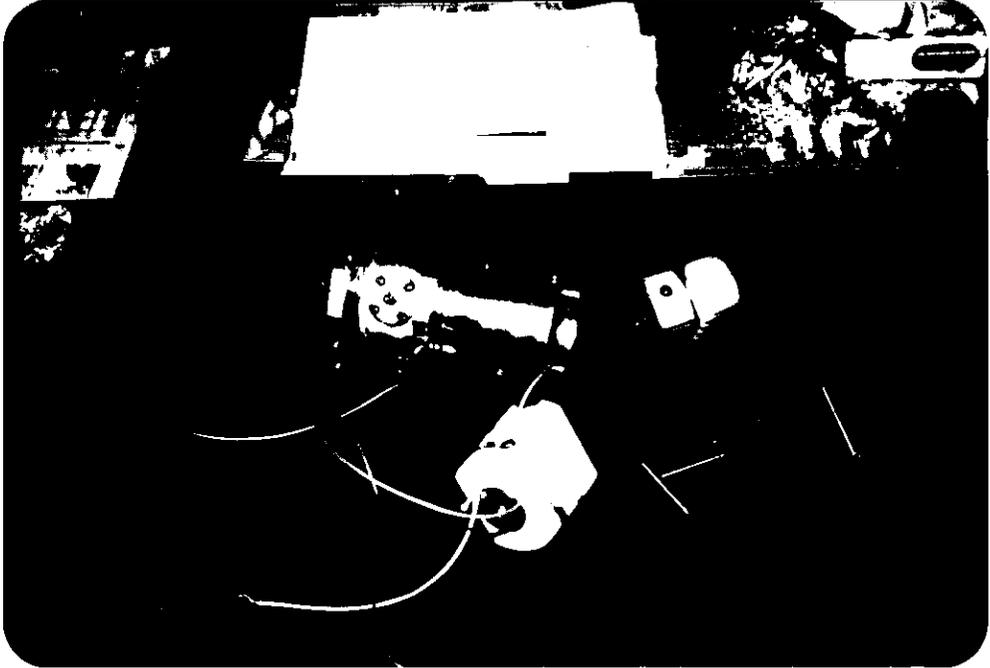
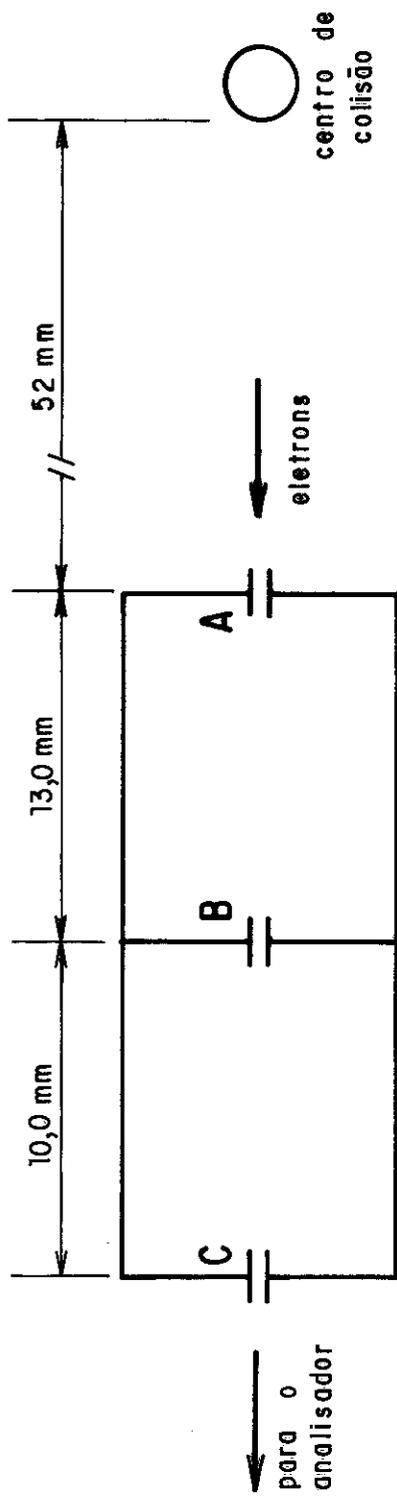


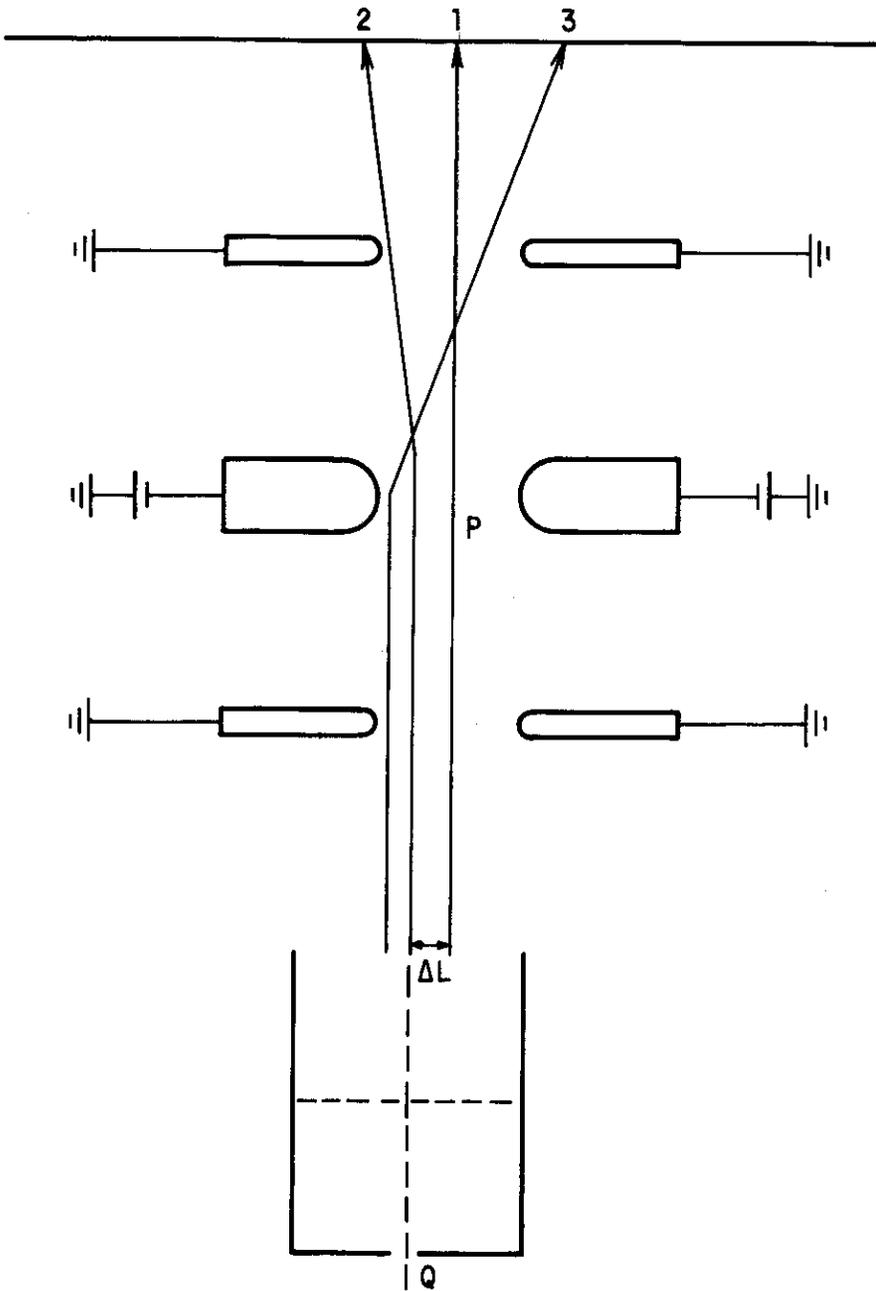
Figura 1.19 - Analisador de velocidades de elétrons tipo Möllenstedt.



$$\left. \begin{array}{l} A = 1780 \mu \\ B = 300 \mu \\ C = 200 \mu \end{array} \right\}$$

SISTEMA DE FENDAS DO ANALISADOR

FIGURA 1.20



PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO ANALISADOR MOLLENSTEDT

FIGURA 1.21

ra se trabalhar. Numa operação de rotina, após alinharmos cuidadosamente o conjunto canhão-analisador com o laser (como já foi descrito anteriormente) fazemos um ajuste mecânico do analisador com o auxílio de uma tela fosforescente. Este ajuste é feito deslocando-se o analisador em relação ao conjunto de fendas de um sistema mecânico que permite a alteração da posição do analisador através de micrômetros situados externamente ao vácuo. Com este arranjo, podemos ver as diversas cãusticas e escolher a mais adequada para trabalharmos, ou seja, melhor condição simultânea de resolução e intensidade. Esta posição do analisador é mantida fixa durante a obtenção dos dados experimentais.

Após a determinação da posição de cãustica, retiramos a tela fosforescente utilizada para tal finalidade e colocamos no seu lugar o detetor de elétrons (descrito a seguir no item 1.7) fazendo com que sua entrada, definida por uma fenda de 15μ coincida com a posição assumida na tela fosforescente pelo feixe de elétrons.

Com este cuidadoso ajuste conseguimos algumas vezes resoluções que são limitadas apenas pela distribuição de energia dos elétrons emitidos pelo filamento, ou seja, $\approx 0,5$ eV.

As vezes pode ser mais interessante trabalhar a resoluções piores em prol de intensidades maiores, como é o caso, por exemplo, quando desejamos estudar a excitação de elétrons de camadas internas, um processo associado a valores baixos de seção de choque.

1.7 SISTEMA DE DETEÇÃO E AQUISIÇÃO DE DADOS

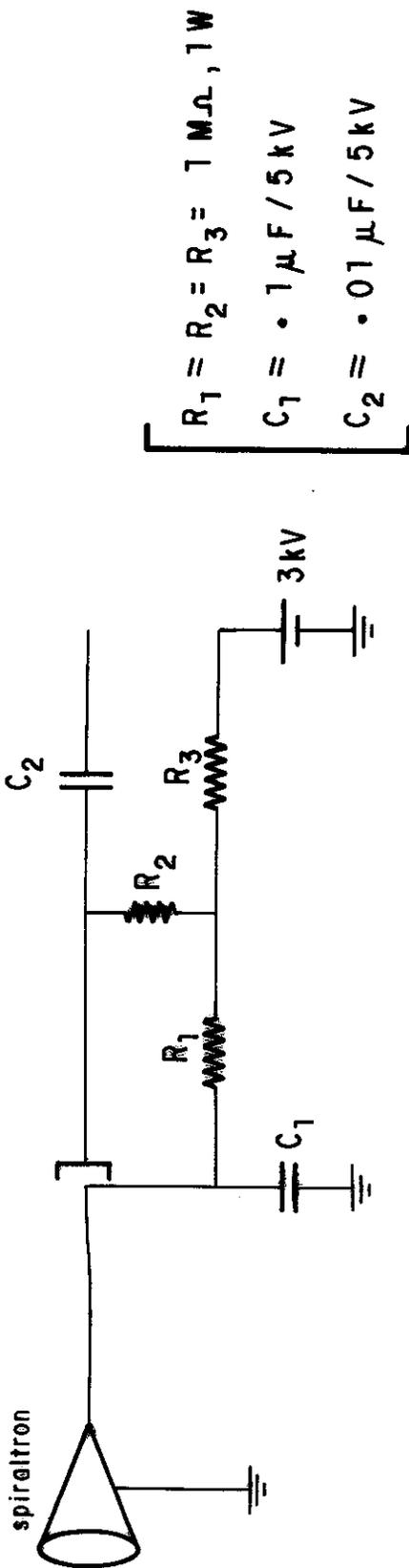
Podemos obter dados com este espectrômetro, trabalhando de três modos distintos:

- 1º - mantendo-se fixa a voltagem do analisador de modo que esta coincida com a energia de uma dada transição que se deseja estudar. Nestas condições, sô os elétrons desta determinada transição serão admitidos no detector. Variamos então o ângulo de incidência do canhão de elétrons e conseguimos deste modo obter a SCD para a transição;
- 2º - mantendo-se fixo o ângulo de incidência do feixe de elétrons fazemos uma varredura, em energia, da tensão do analisador e obtemos então um EPEE;
- 3º - determinação da seção de choque diferencial dupla que consiste em determinar o EPEE a vários ângulos (35).

Para obtermos um EPEE, utilizamos uma fonte de tensão programável ORTEC modelo 456H. A varredura da tensão do analisador pode ser acompanhada utilizando-se um voltímetro digital Hewlett Packard modelo 3460B.

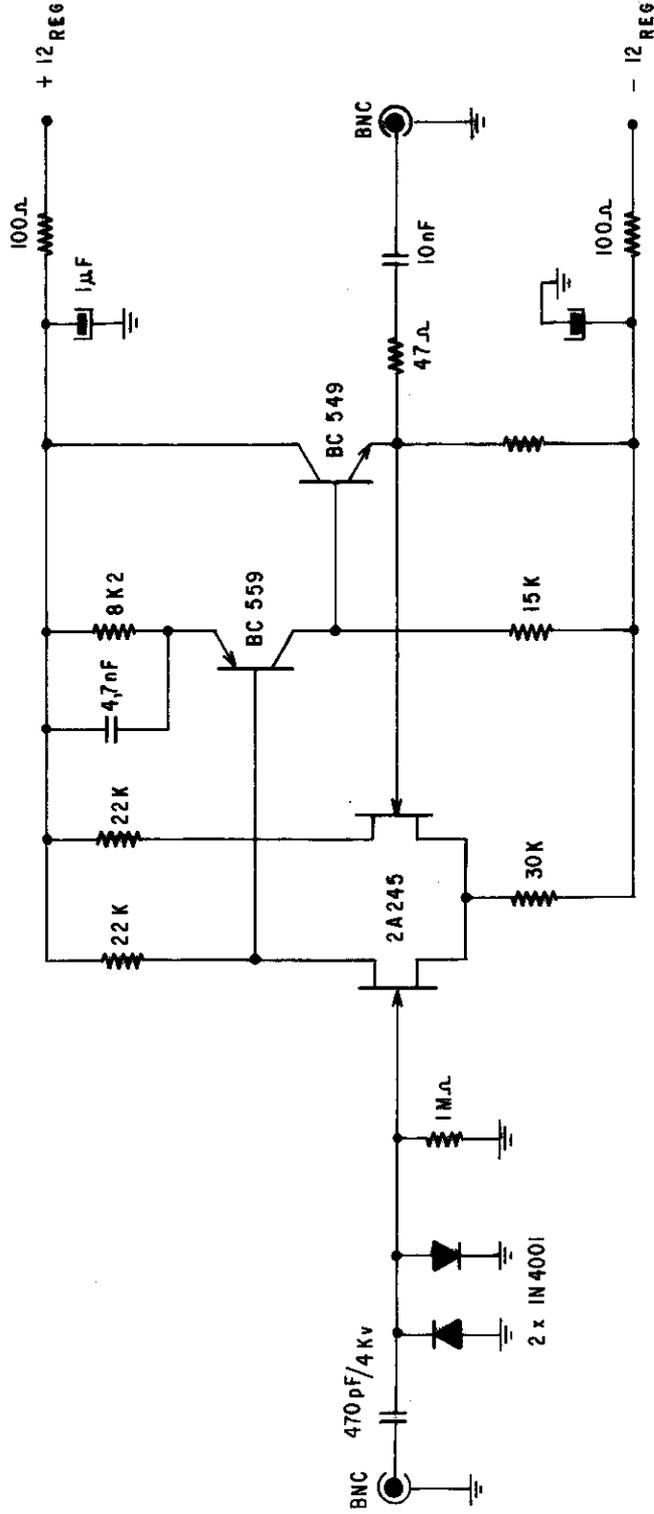
Para obtermos uma SCD fixamos a tensão da fonte de alimentação do analisador e armazenamos as contagens associadas ao processo em observação para diferentes ângulos de espalhamento.

Os elétrons selecionados em energia são detetados por um multiplicador de elétrons tipo Spiraltron modelo SEM 4219 - Ga-



CIRCUITO ELETRONICO DO DETETOR
(SPIRALTRON - GALILEO ELETRO OPTICS SEM 4219)

FIGURA 1.22



CARACTERÍSTICAS BÁSICAS :

- Zi ≈ 1 MΩ // 50 pF
- Zo ≈ 75 MΩ
- Bw ≈ 5 MHz (3 db)
- Ganho ≈ +1
- Protegido contra sobretensões e isolado para 4 kV
- Fonte própria alimentada a partir da rede

CIRCUITO DO PRÉ-AMPLIFICADOR

FIGURA 7.23

1705) ou transmitidos via TTY para o Núcleo de Computação Eletrônica da Universidade (NCE). Podemos ainda observar a taxa de contagem com o emprego de um ratemeter EG&G ORTEC modelo 441, ou ainda obter gráficos dos espectros com o uso de um ploter (ECB-RB101).

Para obtermos um EPEE utilizamos inicialmente um microcomputador Motorola MEK 6802 D5E (vide figura 1.24) para controlar a varredura da fonte e a base de tempo do analisador multicanal através de um gerador de rampa modelo 487 ORTEC. O multicanal opera no sistema MCS (Multiscaling Mode) (38). No Apêndice A temos a descrição detalhada do modo de operação utilizando-se este microcomputador.

A utilização do multicanal acoplado ao microcomputador possibilita acumular repetidamente os EPEE nos 1024 canais de memória. Sendo este procedimento de muita importância na obtenção de uma melhor relação sinal/ruído uma vez que esta aumenta com a raiz quadrada do número de varreduras. Além disto, sua utilização diminui o efeito de flutuações no feixe de gás, feixe de elétrons, etc., melhorando também sensivelmente a estatística final.

Recentemente foi acoplado ao espectrômetro um microcomputador Unitron (Apple II) cuja descrição (39) encontra-se no Apêndice B.

A escala em x (perda de energia ou canais) é calibrada através da obtenção de espectros de perda de energia do Hélio (figura 1.25). Este gás tem uma transição muito bem conhecida ($2'p - 2's$) a 21, 22 eV o que possibilita determinarmos com pre

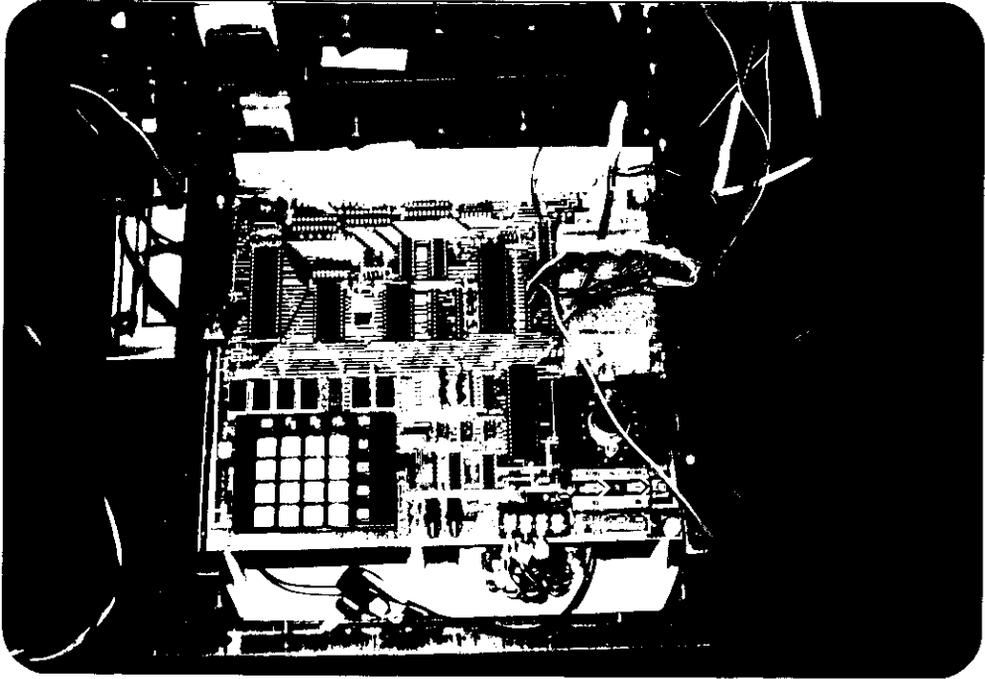


Figura 1.24 - Microcomputador utilizado na aquisição de dados.

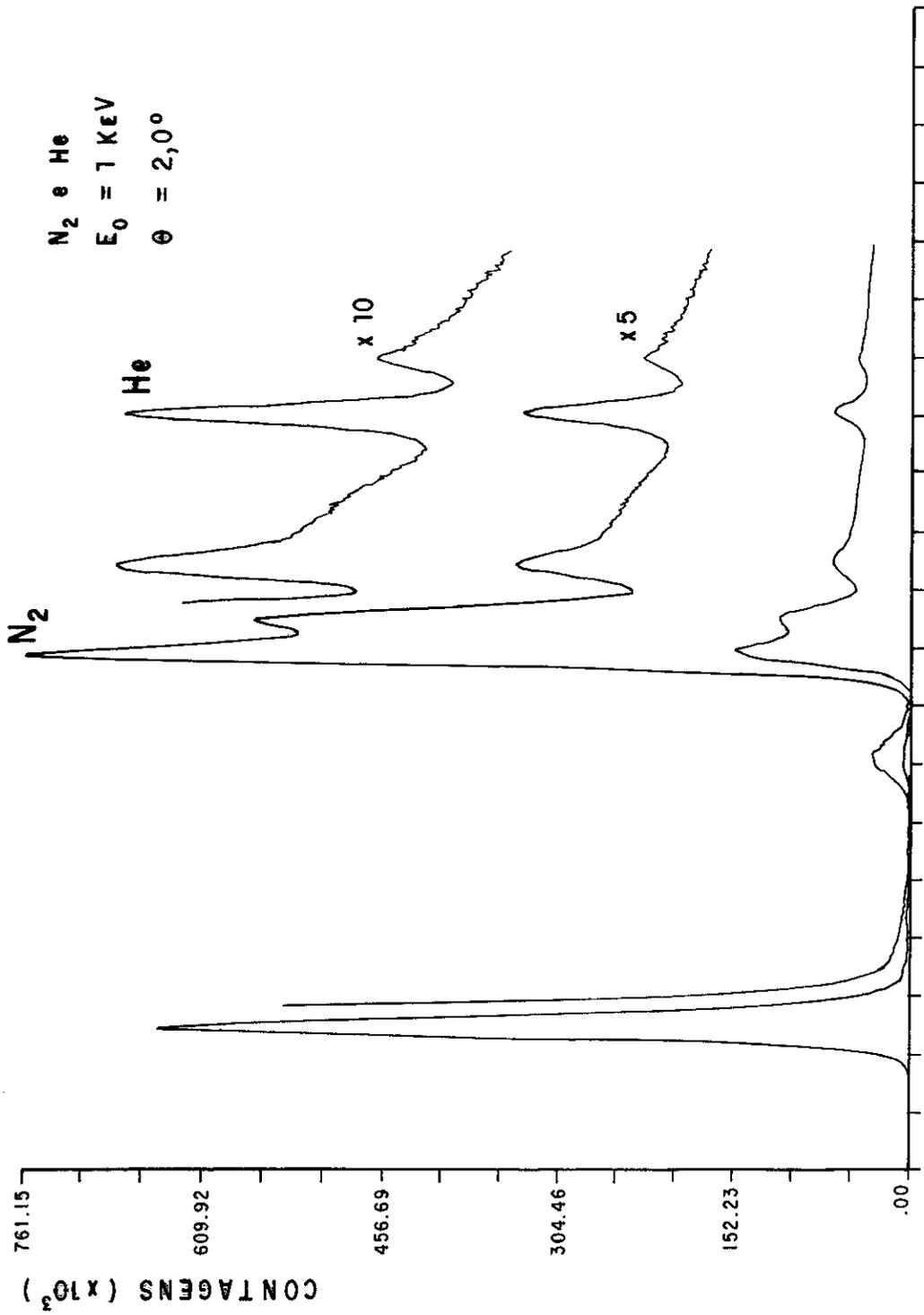


FIGURA 1-25 - ESPECTRO DE IMPACTO DE ELÉTRONS DA MISTURA DE N_2 e He

cisão a razão $\Delta E/\text{canal}$.

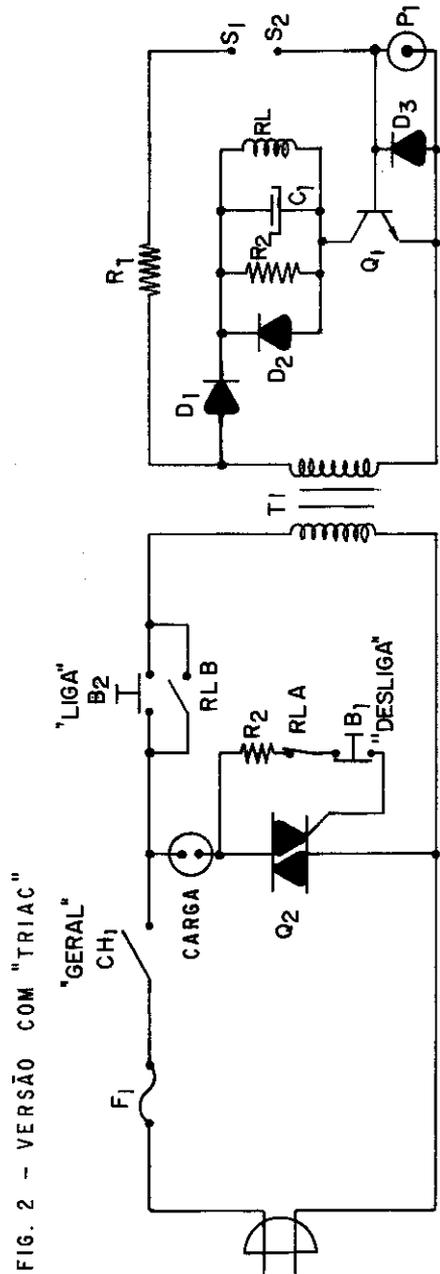
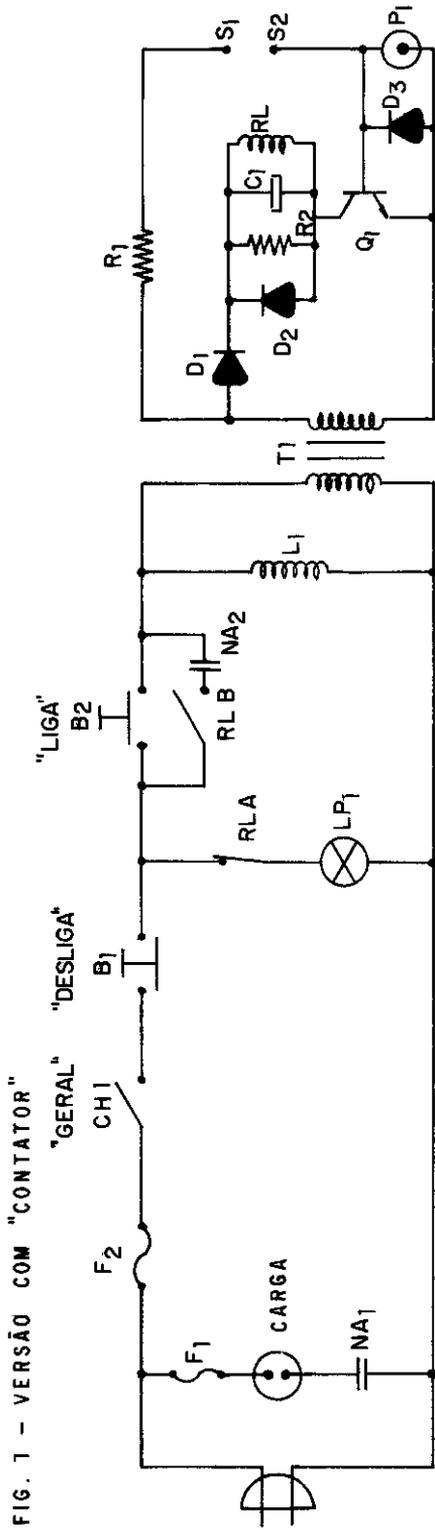
A calibração em energia também pode ser feita acumulando-se o pico elástico para um conjunto de energias conhecidas.

Antes de procedermos a aquisição de dados, deixamos sempre o espectrômetro e todas as suas fontes ligados por, pelo menos 3 a 4 horas, que é o tempo necessário para sua completa estabilização. Após já termos feito o alinhamento mecânico com auxílio do laser, já descrito anteriormente, e ajuste de ângulo e tensão do analisador (busca de cônica) verificamos o nível de discriminação dos pulsos provenientes do detetor. Selecionamos então o ângulo, a pressão de trabalho e a faixa de perda de energia desejados e acumulamos o EPEE várias vezes até atingirmos a estatística desejada. Finalmente registramos espectros do background que são obtidos trabalhando-se à mesma pressão com que foram obtidos os EPEE, só que desta vez o gás não é admitido pela agulha e sim pela segunda válvula de admissão de gases que se encontra a 20 cm do centro de colisão. Desta maneira podemos simular a pressão residual dos gases delocalizados que ocorre durante a obtenção dos espectros. O "background" não deve ser superior a 10% de intensidade resultante da colisão do feixe primário com o feixe de gás no centro de colisão. Foi com este procedimento que obtivemos os EPEE discutidos no capítulo 3.

1.8 SISTEMA DE PROTEÇÃO

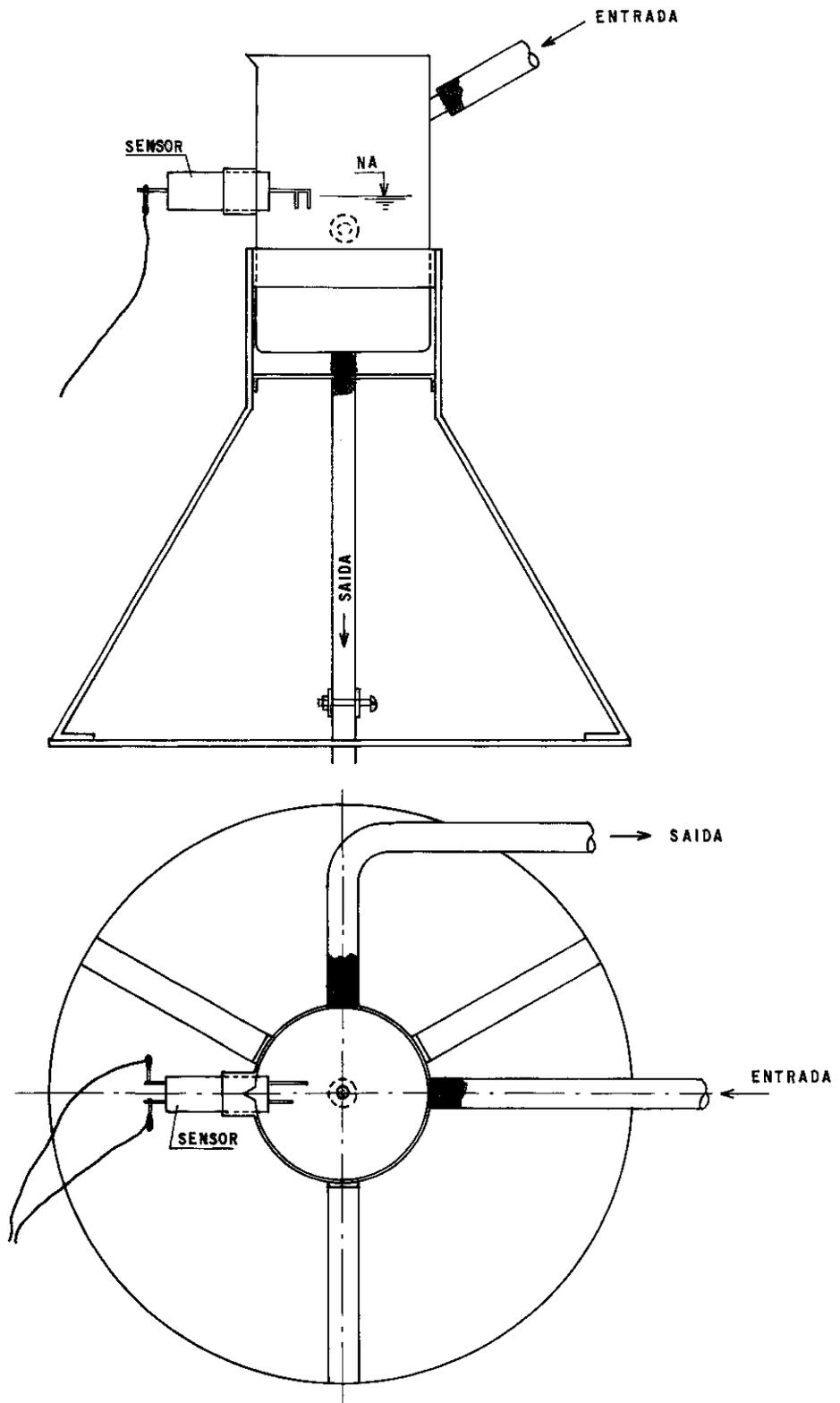
Tendo em vista as condições de trabalho no Instituto de Química da UFRJ, necessitamos construir um dispositivo automático para controle de falta d'água e luz no laboratório. Uma vez que nossas bombas de vácuo trabalham refrigeradas a água, é necessário que o sistema de proteção seja acionado no caso de sua falta, desligando automaticamente todas as bombas assim como fontes de tensão, corrente e todos os demais equipamentos eletrônicos associados.

Este sistema tem também a função de proteger contra o aumento de pressão no interior da câmara de espalhamento, sendo acionado no caso da pressão ultrapassar o valor de 10^{-3} torr. O circuito descritivo do sistema de proteção pode ser visto na figura 1.26 e o sensor de fluxo e suporte associado na figura 1.27.



CIRCUITO DE PROTEÇÃO PARA O SISTEMA DE VÁCUO

FIGURA 1.26



SENSOR DE FLUXO E SUPORTE

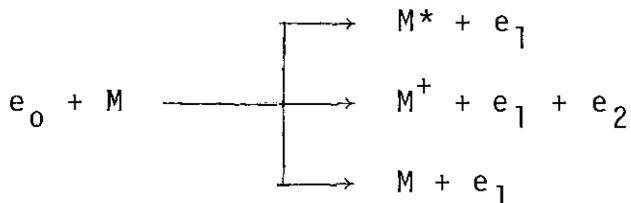
FIGURA 1.27

CAPÍTULO 2

TEORIA DE ESPALHAMENTO

2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE TEORIA DE ESPALHAMENTO

O processo de espalhamento que consideramos é da forma



onde

$$\left\{ \begin{array}{l} M = \text{molécula no estado fundamental} \\ M^* = \text{molécula no estado excitado} \\ M^+ = \text{íon molecular} \\ e_0 = \text{elêtron incidente} \\ e_1 = \text{elêtron espalhado} \\ e_2 = \text{elêtron ejetado} \end{array} \right.$$

Medimos a direção e a perda de energia dos elétrons espalhados. Destes dados podemos determinar a seção de choque que definimos como sendo "o número de eventos de uma dada espécie, por unidade de tempo, por alvo, dividido pelo fluxo de partículas incidentes relativas ao alvo" (40).

Definimos um canal de espalhamento como sendo qualquer modo possível de fragmentação ou excitação do sistema durante o processo de espalhamento. Antes do espalhamento este modo é composto do elétron incidente e a molécula no estado fundamental e é chamado de canal de entrada. No caso do espalhamento elástico o canal de entrada é igual ao canal de saída. Já no espalhamento inelástico estes canais são diferentes.

Dado que a massa do elétron é muito menor que a massa da molécula podemos considerar o centro de massa do sistema elétron-molécula coincidente com o C.M. da molécula.

Sendo h_m e h_e , respectivamente, os hamiltonianos da molécula isolada e do elétron livre e ϕ_m e ϕ_e suas auto-funções, teremos:

$$h_m \phi_{m\alpha} = \epsilon_{m\alpha} \phi_{m\alpha}$$

$$h_e \phi_{e\alpha} = \epsilon_{e\alpha} \phi_{e\alpha}$$

Definimos V_α como sendo o potencial de interação entre o elétron e a molécula, ou seja, a soma de todas as interações possíveis de elétrons e cada uma das partículas carregadas da molécula. Para um sistema elétron-molécula observamos que $V_\alpha \rightarrow 0$ mais rapidamente que $\frac{1}{r_\alpha}$ quando $r \rightarrow \infty$. O hamiltoniano do sistema é então:

$$H = H_\alpha + V_\alpha$$

$$H_{\alpha} = h_e + h_m$$

Para este tipo de colisão, definimos o canal de entrada como α e o canal de saída como β e as energias final e inicial respectivamente como:

$$E = \epsilon_{m\alpha} + \frac{\hbar^2 K_{\alpha}^2}{2m}$$

$$E = \epsilon_{m\beta} + \frac{\hbar^2 K_{\beta}^2}{2m}$$

Para procedermos ao cálculo da seção de choque e da matriz de transição T , podemos associar uma solução de H_{α} do tipo:

$$\tilde{\psi}_{\alpha} = \phi_{m\alpha} \cdot e^{(i\vec{K}_{\alpha} \cdot \vec{r}_{\alpha})}$$

e duas ondas estacionárias $\psi_{\alpha}^{(+)}$ e $\psi_{\alpha}^{(-)}$ com cada conjunto de condições iniciais α .

$\psi_{\alpha}^{(+)}$ é a solução estacionária de H com energia E e tendo solução assintótica da forma $|e^{i\vec{K}_{\alpha} \cdot \vec{r}_{\alpha}} + \text{onda refletida}|$ no canal de entrada e um comportamento puramente refletido em todos os outros canais (γ). Analogamente definimos $\psi_{\alpha}^{(-)}$ como sendo a solução estacionária de H , com energia E e comportamento assintótico do tipo $|e^{i\vec{K}_{\alpha} \cdot \vec{r}_{\alpha}} + \text{onda incidente}|$ no canal de entrada e um comportamento puramente indidente em todos os outros canais (γ).

Utilizando estas definições, temos:

$$H_{\alpha} \Phi_{\alpha} = E \Phi_{\alpha}$$

$$H \Psi_{\alpha}^{(\pm)} = E \Psi_{\alpha}^{(\pm)}$$

Estas soluções tem a forma assintótica

$$\Psi_{\alpha}^{(\pm)} \underset{r_{\alpha} \rightarrow \infty}{\sim} \phi_{\alpha} \left| e^{i \vec{K}_{\alpha} \cdot \vec{r}_{\alpha}} + f_{\alpha}^{(\pm)}(\Omega_{\alpha}) \frac{e^{\pm i \vec{K}_{\alpha} \cdot \vec{r}_{\alpha}}}{r_{\alpha}} \right| \quad (2.1)$$

$$\Psi_{\alpha}^{(\pm)} \underset{r_{\gamma} \rightarrow \infty}{\sim} \phi_{\gamma} f_{\gamma}^{(\pm)}(\Omega_{\gamma}) \frac{e^{\pm i \vec{K}_{\gamma} \cdot \vec{r}_{\gamma}}}{r_{\gamma}} \quad (\gamma \neq \alpha)$$

As formas assintóticas estão diretamente relacionadas a seção de choque pela relação (41,42,43):

$$\frac{d}{d\Omega} \sigma_{\alpha \rightarrow \gamma}(\Omega_{\gamma}) = \frac{K_{\gamma}}{K_{\alpha}} |f_{\gamma}^{+}(\Omega_{\gamma})|^2$$

Definindo-se a matriz de transição como:

$$T_{\alpha \rightarrow \gamma} \equiv \langle \gamma | T | \alpha \rangle = - \frac{2\pi \hbar^2}{m} f_{\gamma}^{(+)}(\Omega_{\gamma})$$

podemos obter a relação:

$$\langle b | T | a \rangle = \langle \Phi_b | V_{\beta} | \Psi_a^{(+)} \rangle$$

$$\langle b | T | a \rangle = \langle \Psi^{(-)} | V_{\alpha} | \Phi_a \rangle$$

A aproximação de Born assume $\Psi_a^{(+)} \approx \Phi_a$ e $\Psi_b^{(-)} \approx \Phi_b$, isto é, que os estados inicial e final do movimento relativo da molécula e do elétron são caracterizados adequadamente por ondas planas.

A equação de Lippmann-Schwinger para o sistema (40) será dada por:

$$\psi_{\alpha}^{+}(\vec{r}, \vec{R}) = \phi_{\alpha}(\vec{r}, \vec{R}) - \frac{1}{4\pi} \int \sum_{\beta} \frac{e^{ik_{\beta}|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_{m\beta}(\vec{R}) \phi_{m\beta}^{*}(\vec{R}') V_{\alpha}(\vec{r}, \vec{R}) \psi_{\alpha}^{+}(\vec{r}', \vec{R}') dR' dr' \quad (2.2)$$

Sendo r a coordenada associada ao elétron espalhado e R o conjunto de coordenadas das partículas componentes da molécula e o somatório em β inclui todos os estados finais da molécula, sejam estes estados associados a canais abertos ou fechados de espalhamento.

Esta equação integral pode ser resolvida fornecendo $\psi_{\alpha}^{(+)}$ como uma série em ϕ_{α} e integrais de ϕ_{α} e V . A aproximação de Born resulta do fato de tomarmos somente o primeiro termo da série. Ao fazermos isto, devemos esperar resultados consistentes quando o potencial de interação entre o elétron e a molécula for pequeno comparado com as outras grandezas do problema. Este é o caso quando a energia de impacto é grande se comparada com as energias de excitação da molécula para o estado final em estudo. Neste caso o elétron, numa visão clássica, passa rapidamente pelo alvo e portanto a interação é relativamente fraca.

Devemos esperar também ser este o caso para pequenos ângulos de espalhamento que correspondem a situações onde o parâmetro de impacto deve ser grande. Neste caso ainda pensando-se classicamente, o elétron passa longe do alvo e portanto o poten-

cial de interação deve ser, dependendo da energia de impacto, relativamente pouco intenso.

2.2 APROXIMAÇÃO DE BORN: APLICAÇÃO A MOLÉCULAS POLIATÔMICAS

Definimos as funções de onda moleculares nos estados inicial e final respectivamente como:

$$\Psi_0(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$$

$$\Psi_f(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$$

onde os índices 0 e f contêm todos os números quânticos necessários para descrever os estados.

\vec{r}_i = coordenadas dos elétrons

\vec{R}_j = coordenadas dos núcleos

Considerando-se os elétrons incidentes e espalhados, as funções de onda completas nos estados inicial e final são, dentro da Aproximação de Born em ordem zero, respectivamente:

$$\mu_0 = e^{i\vec{K}_0 \cdot \vec{r}} \Psi_0(\vec{R}_j, \vec{r}_i)$$

$$\mu_f = e^{i\vec{K}_f \cdot \vec{r}} \Psi_f(\vec{R}_j, \vec{r}_i)$$

A seção de choque diferencial na Aproximação de Born é dada por (44)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta_f, \phi_f) = \frac{K_f}{K_o} |f(\theta_f, \phi_f)|^2 \quad (2.3)$$

$$f(\theta_f, \phi_f) = - \frac{M}{2\pi\hbar^2} \langle f | T | i \rangle \quad (2.4)$$

que pode ser escrita como:

$$f(\theta_f, \phi_f) = - \frac{Me^2}{2\pi\hbar^2} \int V_{f_o} e^{i(\vec{K}_o - \vec{K}_f) \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (2.5)$$

onde:

$$V_{f_o} = \int \Psi_f^*(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \left[\sum_i \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}|} - \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \right] \times \\ \times \Psi_o(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \prod_i d\vec{r}_i \prod_j d\vec{R}_j \quad (2.6)$$

onde:

\vec{K}_o = momento inicial

\vec{K}_f = momento final

Z_j = carga do j-ésimo núcleo

Os somatórios em i referem-se a todos os elétrons moleculares e os em j aos núcleos atômicos das moléculas.

A integral em \vec{r} pode ser feita analiticamente (35).

Definindo:

$q = \vec{K}_0 - \vec{K}_f$ obtemos:

$$f(\theta_f, \phi_f) = \frac{-2me^2}{\hbar^2 q^2} \left[\sum_i \int \psi_f^* e^{(i\vec{q} \cdot \vec{r}_i)} \cdot \psi_0 \prod_m d\vec{r}_m \prod_n d\vec{R}_n \right. \\ \left. - \sum_j Z_j \int \psi_f^* e^{(i\vec{q} \cdot \vec{R}_j)} \cdot \psi_0 \prod_m d\vec{r}_m \prod_n d\vec{R}_n \right] \quad (2.7)$$

Usando-se a aproximação de Born-Oppenheimer poderemos separar a função de onda total em um produto de três funções fracamente acopladas correspondendo a três excitações independentes da molécula.

Obtemos então Ψ como produto das funções de onda rotacional, vibracional e eletrônica.

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = \phi_{el}(n|\vec{r}_i, Q_S) \phi_{vib}(v|Q_S) \phi_{rot}(JMK|\Omega) \quad (2.8)$$

sendo:

Q_S = conjunto das coordenadas normais de vibração

$\Omega = \theta, \phi, \chi \rightarrow$ ângulos de Euler que definem a orientação do conjunto de eixos fixados na molécula em relação ao conjunto de eixos fixados no espaço

\vec{r}_i = conjunto de coordenadas de posição dos elétrons moleculares em relação aos eixos moleculares fixos

J, M, K, v, n = são os números quânticos que definem os estados eletrônico-vibro-rotacionais.

Para uma transição eletrônica, $\phi_e^{(n)}$ e $\phi_e^{(n')}$ são ortogonais, se $n \neq n'$ e o segundo termo da equação (2.7) é igual a zero. Isto é uma consequência da aproximação de Born-Oppenheimer que considera o movimento dos núcleos independente das transições eletrônicas.

Introduzindo Ψ_0 e Ψ_f na forma da equação (2.8) na equação (2.7) obtemos:

$$f(\theta_f, \phi_f) = - \frac{2me^2}{\hbar^2 q^2} \int \phi_{\text{vib}}^* (v' | Q_S) \phi_{\text{vib}} (v | Q_S) \\ \times \phi_{\text{rot}}^* (J' M' K' | \Omega) \phi_{\text{rot}} (J M K | \Omega) M(Q_S, \Omega) \\ \prod_S dQ_S d\Omega \quad (2.9)$$

onde:

$$M(Q_S, \Omega) = \sum_i \int \phi_{e\ell}^* (n' | \vec{r}'_j, Q_S) e^{(i\vec{q} \cdot \vec{r}'_i)} \cdot \phi_{e\ell} (n | \vec{r}_j, Q_S) \\ \prod_j d\vec{r}'_j \quad (2.10)$$

onde o conjunto de números quânticos J, M, K, v, n , está relacionado ao estado inicial, J', M', K', v', n' , ao estado final.

$M(Q_S, \Omega)$ é função da orientação da molécula expressa através dos ângulos de Euler Ω .

Os níveis rotacionais têm espaçamento entre 0,01 e 0,03 eV. Nos níveis vibracionais este espaçamento varia entre 0,05 e 0,15 eV.

Como a resolução de nosso espectrômetro situa-se na faixa de 0,5 a 2,0 eV não podemos distinguir níveis vibracionais nem rotacionais. Estamos interessados em estudar apenas transições eletrônicas por isso precisamos fazer uma média sobre todos os níveis rotacionais e vibracionais.

Assumindo que as funções de onda rotacionais formam um conjunto completo, podemos fazer o somatório sobre todos os números quânticos rotacionais (J' , M' , K') do estado final f e calcular f^2 , ou seja:

$$\begin{aligned} \sum_{J'M'K'} \left| \int \phi_{\text{rot}}^* (J'M'K'|\Omega) G(\Omega) \phi_{\text{rot}} (JMK|\Omega) d\Omega \right|^2 = \\ = \int |\phi_{\text{rot}} (JMK|\Omega) G(\Omega)|^2 d\Omega \end{aligned} \quad (2.11)$$

Definindo $p(JMK)$ como o número de moléculas no estado $\phi_{\text{rot}}(JMK|\Omega)$. Somando e fazendo a média sobre todos os estados rotacionais, teremos:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \left(\theta_f, \phi_f \right)_{n\nu}^{n'\nu'} = \sum_{\substack{JMK \\ J'M'K'}} p(JMK) \frac{d\sigma}{d\Omega} \left(\theta_f, \phi_f \right)_{n\nu JMK}^{n'\nu' J'M'K'} \quad (2.12)$$

Fazendo-se o somatório sobre $J'M'K'$ e assumindo-se que as funções de onda rotacionais formam um conjunto completo, teremos:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \left\{ \theta_f, \phi_f \right\}_{n\nu}^{n'\nu'} = \frac{K_f}{K_0} \left\{ \frac{2me^2}{\hbar^2 q^2} \right\}^2 \left| \int \phi_{\text{vib}}^*(\nu', Q_S) \phi_{\text{vib}}(\nu, Q_S) \right. \\ \left. \times M(Q_S, \Omega) \int_S dQ_S \right|^2 \sum_{\text{JMK}} p(\text{JMK}) |\phi_{\text{rot}}(\text{JMK}|\Omega)|^2 d\Omega \quad (2.13)$$

Para que moléculas tipo pião esférico, pião simétrico e pião assimétrico, $p(\Omega)$ é independente do ângulo Ω e podemos então escrever:

$$p(\Omega) = \frac{1}{8} \Pi^2$$

Consideramos que ϕ_{el} e conseqüentemente $M(Q_S, \Omega)$ é uma função das coordenadas Q_S que varia lentamente quando comparada a $\phi_{\text{vib}}(\nu, Q_S)$. Assumimos ainda que durante o processo de excitação os núcleos estão parados, pois a excitação é muito mais rápida que a vibração, $\phi_{\text{el}}^* \phi_{\text{el}}$ tem um máximo para $Q_S = 0$. Esta consideração nos permite retirar M da integral e nos deixa com o fator

$$\left| \int \phi_{\text{vib}}^*(\nu', Q_S) \phi_{\text{vib}}(\nu, Q_S) \int_S dQ_S \right|^2$$

esta é a integral de recobrimento de Franck-Condon. Como não temos resolução suficiente para resolver níveis vibracionais, e utilizando a relação de completeza, obtemos

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \left\{ \theta_f, \phi_f \right\}_n^{n'} = \frac{1}{8\Pi} \frac{K_f}{K_0} \left\{ \frac{2me^2}{\hbar^2 q^2} \right\}^2 \times$$

$$\int \left| \int \phi_{e\ell}^*(n', \vec{r}'_j) e^{i\vec{q}' \cdot \vec{r}'_j} \cdot \phi_{e\ell}(n, \vec{r}_j) \prod_j d\vec{r}_j \right|^2 d\Omega \quad (2.14)$$

Podemos ainda representar a equação acima como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \left(\theta_f, \phi_f \right)_n^{n'} = \frac{1}{8\pi} \frac{K_f}{K_0} \sigma_R F_n^{n'}(q) \quad (2.15)$$

onde $\sigma_R = \left[\frac{2me^2}{(\hbar^2 q^2)} \right]^2$ é a seção de choque de Rutherford, que tem uma dependência do tipo $1/q^4$ do momento. $F(q)$ é o fator de forma molecular que depende somente de q e das funções de onda do estado inicial e final. O produto $\phi_{e\ell}^*(n') \phi_{e\ell}(n)$ é chamado de densidade de transição. É a superposição das funções de onda dos estados n e n' . O fator de forma $F(q, n, n')$ é o quadrado da transformada de Fourier da densidade de transição.

Para valores pequenos de q podemos fazer a expansão:

$$e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \approx 1 + i\vec{q} \cdot \vec{r} + \frac{1}{2} |\vec{q} \cdot \vec{r}|^2 + \dots \quad (2.16)$$

Substituindo a expansão acima em (2.14) obteremos uma soma de integrais sendo o integrando de cada uma o produto da densidade de transição com cada um dos termos da expansão acima. A integral contendo o primeiro termo da expansão (2.16) é nula devido a ortogonalidade da função de onda eletrônica dos estados n e n' . A integral contendo o segundo termo está ligada a transições por dipolo elétrico e as integrais contendo termos de ordem superior em $(\vec{q} \cdot \vec{r})$ com os diversos multipolos de ordem mais alta.

Observamos que a seção de choque $\bar{\sigma}$ é uma média de todas as orientações possíveis da molécula com a integral sobre os ângulos de Euler ($\int d\Omega$).

2.3 A FORÇA DO OSCILADOR GENERALIZADO

Considere-se uma colisão inelástica entre um elétron e um \bar{a} tomo ou molécula, na qual ocorra uma excitação, sendo ω a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado.

$$\text{Sejam } \begin{cases} K_0 = \text{momento do elétron incidente} \\ K_1 = \text{momento do elétron espalhado} \\ \theta = \text{ângulo de espalhamento entre } K_0 \text{ e } K_1 \end{cases}$$

$$(q)^2 = K_0^2 + K_1^2 - 2 K_0 K_1 \cos \theta$$

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$ = seção de choque por ângulo sólido para excitação de um átomo ou molécula quando o elétron incidente é defletido de ângulo θ

Definimos então a força do oscilador generalizado f , em unidades atômicas (11,45,46), como:

$$f = \frac{\omega}{2} \left[\frac{K_0}{K_1} \right] q^2 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} (q) \right) \quad (2.17)$$

Aplicando-se a aproximação de Born, a seção de choque para excitações eletrônicas podemos provar (46) as seguintes afirmações:

- a) a força do oscilador generalizado tende para a força do oscilador ótico (f_0) à medida que $q \rightarrow 0$. Podemos observar a partir da equação (2.14) e (2.16) que $f_0 = 2\omega |X_{12}|^2$ onde X_{12} é o elemento de matriz de um componente do momento de dipolo elétrico;
- b) a soma das forças dos osciladores generalizados para todas as transições eletrônicas do estado fundamental para o estado excitado é igual ao número de elétrons no alvo (35,47);
- c) a força do oscilador generalizado para uma dada transição é função de uma variável somente que envolve o elétron incidente ou o elétron espalhado, isto é, a quantidade q , como demonstra a equação (2.17).

Vejamos agora em que condições o limite $q \rightarrow 0$ é alcançado para $\theta \rightarrow 0$.

Chamando a energia de impacto de E_1 e a energia do elétron espalhado de E_2 , teremos:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} (E_1 + E_2)$$

$$\omega = E_1 - E_2$$

então

$$q^2 = K_0^2 + K_1^2 - 2 K_0 K_1 \cos \theta$$

$$q^2 = 4\bar{E} - 4(\bar{E}^2 - \frac{1}{4} \omega^2)^{1/2} \cos \theta$$

Expandindo-se o radical numa série de potências em $(\omega/2\bar{E})^2$ e desprezando-se os termos maiores ou iguais que da ordem de $(\omega/2\bar{E})^4$ chegamos a:

$$q^2 = 8\bar{E} \{ (1 - 2(\omega/4\bar{E})^2) \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2} + (\omega/4\bar{E})^2 \}$$

Quando $\omega/\bar{E} \leq 0,1$, o segundo termo entre parênteses pode ser desprezado sendo o erro introduzido menor que 0,1%. Obtemos então:

$$q^2 = 8\bar{E} \left\{ \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2} + (\omega/4\bar{E})^2 \right\}$$

Para $\theta = 0$ a expressão acima reduz-se a $\omega^2/2\bar{E}$ que tende a zero à medida que $\bar{E} \rightarrow \infty$. Desta forma a transferência de momento q para $\theta = 0$ será tanto menor quanto maior for a energia de impacto e menor a energia de excitação.

Devemos esperar então uma semelhança muito grande nos espectros de fotoabsorção e de impacto de elétrons onde as condições acima são atendidas.

Nos casos onde não se consegue atingir o limite ótico ($q \rightarrow 0$) seja por força da energia de impacto não ser suficientemente alta, ou por não se conseguir obter dados experimentais a ângulos muito pequenos, pode-se determinar a força do oscilador óptico, para uma determinada transição, a partir da força do oscilador generalizado, extrapolando-se os valores desta para $q \rightarrow 0$. Podemos observar também que as transições proibidas crescem na medida que o ângulo de espalhamento aumenta.

2.4 ANÁLISE COMPARATIVA DE MODELOS TEÓRICOS APLICADOS AO ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS

Os modelos teóricos existentes (48,49) para a previsão da seção de choque diferencial (SCD) e seção de choque total (SCT) para excitações eletrônicas de moléculas na região de média e baixa energia, tem sofrido um considerável progresso nos últimos dez anos, devido a utilização de métodos computacionais modernos.

Todavia, quando estudamos o espalhamento de elétrons por moléculas, surgem várias dificuldades na maneira de representar o problema.

A representação da interação entre os elétrons, a não esfericidade do campo de forças moleculares, as forças eletrônicas e nucleares consistem em fontes de dificuldades que requerem elaborações matemáticas mais refinadas na avaliação numérica da matriz de espalhamento T .

Dentre os modelos teóricos mais simples, podemos mencionar:

- Modelo do Parâmetro de Impacto (MPI) que é uma aproximação semi-clássica;
- Aproximação de Born e suas variantes (Born-Ochkur, troca de primeira ordem, etc.);
- Aproximação de Glauber (eikonal).

Estas aproximações caracterizam-se pela facilidade de emprego, embora todas forneçam resultados imprecisos para as SCD e SCT.

Gostaríamos, finalmente, de mencionar a existência de modelos teóricos baseados numa descrição mais elaborada do processo de colisão, mas que tem sido entretanto, utilizadas preferencialmente, em energias mais baixas:

- Aproximação da onda distorcida;
- Método de acoplamento forte (close-coupling).

Estas aproximações já são capazes de fornecer valores razoavelmente precisos para SCD e SCT; a sua aplicação ao estudo de excitações eletrônicas em moléculas, entretanto, reveste-se de razoável complexidade.

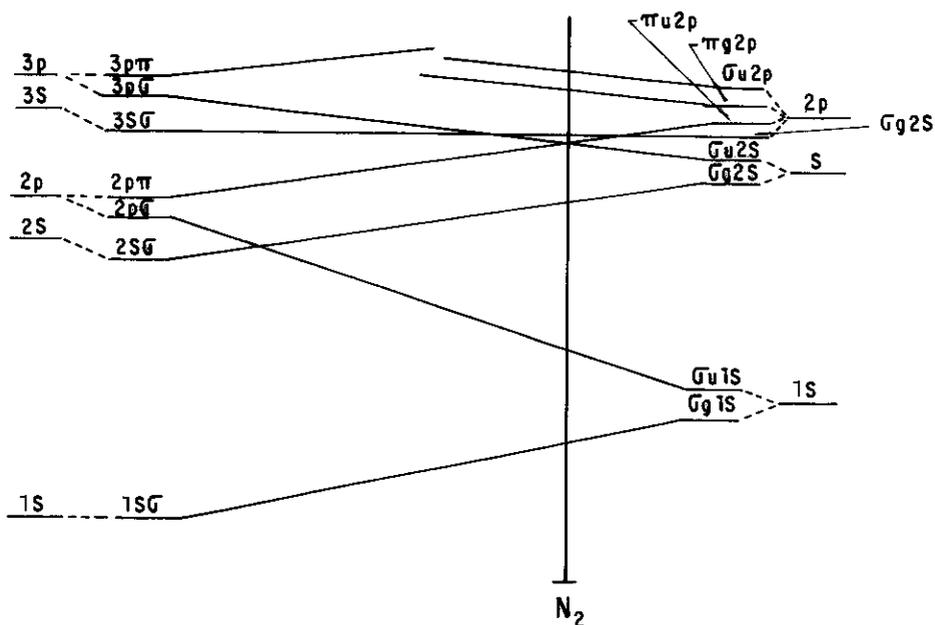
CAPÍTULO 3

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS

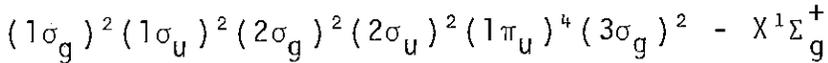
3.1 NITROGÊNIO

A molécula de nitrogênio (N_2), pela sua importância como componente principal da atmosfera terrestre, tem sido alvo de inúmeros estudos espectroscópicos (50,51,52,53). Este fato, aliado a facilidade de obtenção deste composto e à sua inércia química, levaram-nos a utilizá-lo como primeira amostra a ser estudada por nosso espectrômetro. A idéia básica consistiu na obtenção de espectros de perda de energia em diferentes ângulos, a partir dos quais determinou-se a força do oscilador generalizado para os processos inelásticos ocorrendo na faixa de 9 a 50 eV.

O diagrama de correlação para o N_2 aceito atualmente é:



O estado fundamental do N_2 pode ser descrito como:



Utilizando o procedimento experimental já descrito anteriormente, obtivemos espectros de perda de energia de elétrons da molécula de nitrogênio a 1 KeV na faixa angular compreendida entre $1,2^\circ$ e $10,2^\circ$ para uma perda de energia de 90 eV. A resolução em energia foi da ordem de 1,5 eV.

Os espectros de perda de energia para os ângulos $1,2^\circ$, $2,2^\circ$, $3,2^\circ$ podem ser vistos na Figura 3.1. Além do pico elástico, pelo menos quatro outros picos podem ser claramente observados.

Comparando-se o comportamento dos picos elásticos e inelásticos, podemos observar que para ângulos pequenos os processos inelásticos são dominantes, porém, à medida que aumentamos o ângulo, os processos elásticos passam a ter a maior contribuição para a seção de choque total.

Os picos que aparecem na Figura 3.1 caracterizam transições bem definidas que são analisadas na Tabela 3.1.

A transição associada ao pico I é conhecida como banda de Lyman-Birge-Hopfield; o pico II é chamado de banda Birge-Hopfield.

Acima de 15 eV as bandas observadas são associadas a estados Rydberg. A banda centrada em 16 eV (pico III) corresponde basicamente a duas séries de Rydberg superpostas ambas tendendo ao estado fundamental do íon N_2^+ ($X^2\Sigma_g^+$).

A banda centrada em 23 eV consiste de uma série de Rydberg tendendo ao estado $C^2 \Sigma_u^+$ do íon N_2^+ .

Observando-se o comportamento angular das transições, podemos notar que a banda de Lyman-Birge-Hopfield apresenta-se mais intensa à medida que aumentamos o ângulo de espalhamento, o que caracteriza uma transição do tipo g-g que viola as regras de seleção para uma transição permitida por dipolo elétrico (54). Esta transição é permitida apenas por quadrupolo elétrico. Observamos então ser esta uma das vantagens da espectroscopia por impacto de elétrons em relação à espectroscopia ótica, ou seja, a excitação de transições opticamente proibidas. Este tipo de comportamento tem sido amplamente utilizado na classificação de transições eletrônicas.

A força do oscilador generalizada para esta transição foi medida (55) e pode ser vista na Figura 3.2. Conforme esperado, a força do oscilador para esta transição tende a zero ao aproximarmos-nos do limite ótico ($q^2 = 0$).

Os espectros obtidos foram convertidos em valores absolutos de seção de choque (Figura 3.3) a partir da normalização de nossos resultados em relação aos dados absolutos publicados por Jansen (56) para a seção de choque diferencial elástica para nitrogênio a 1 KeV. Na Figura 3.3 podemos observar a faixa de processos inelásticos compreendidos entre 9 e 50 eV.

Utilizando a Primeira Aproximação de Born obtivemos as FOG que são mostradas na Figura 3.4.

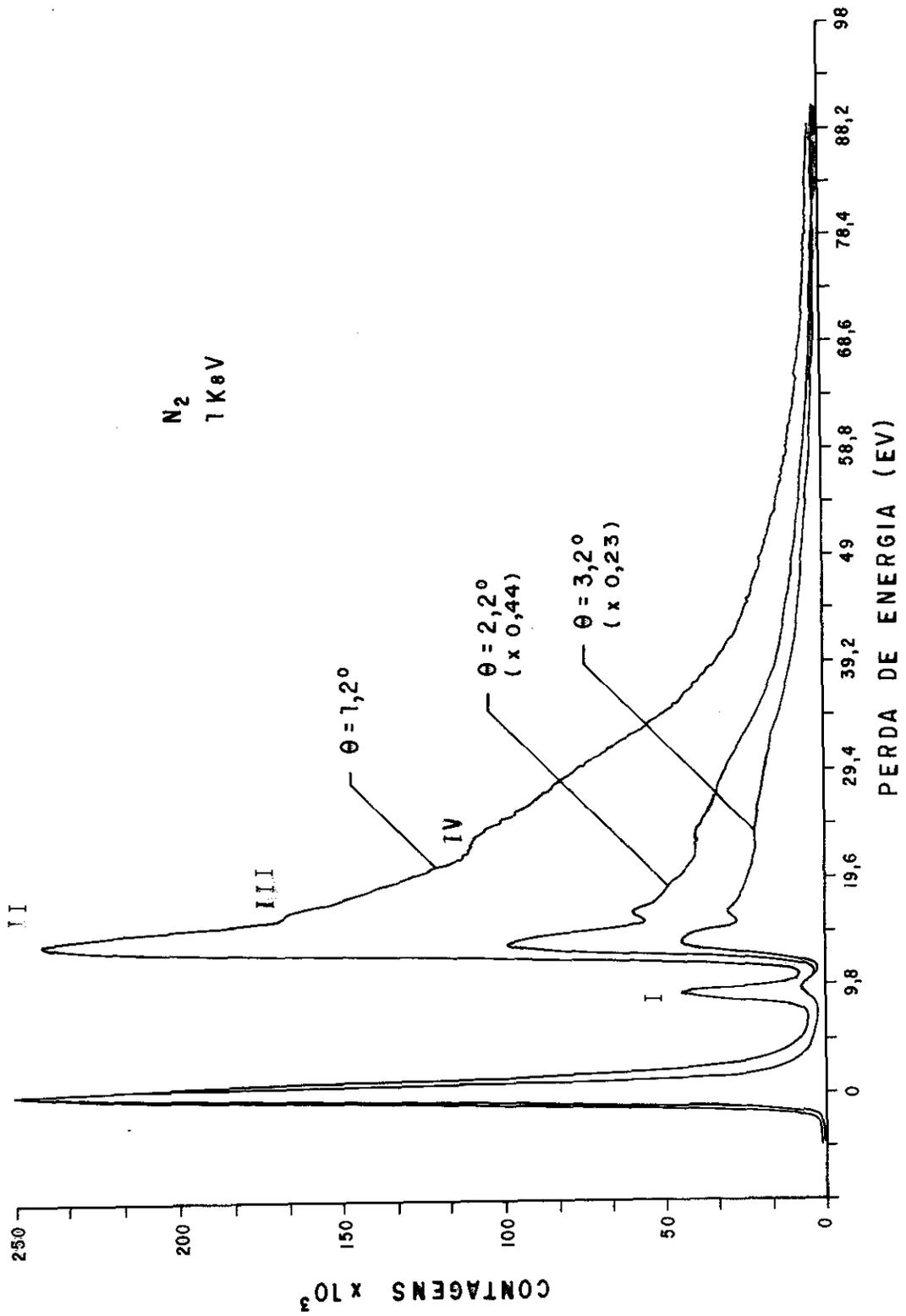
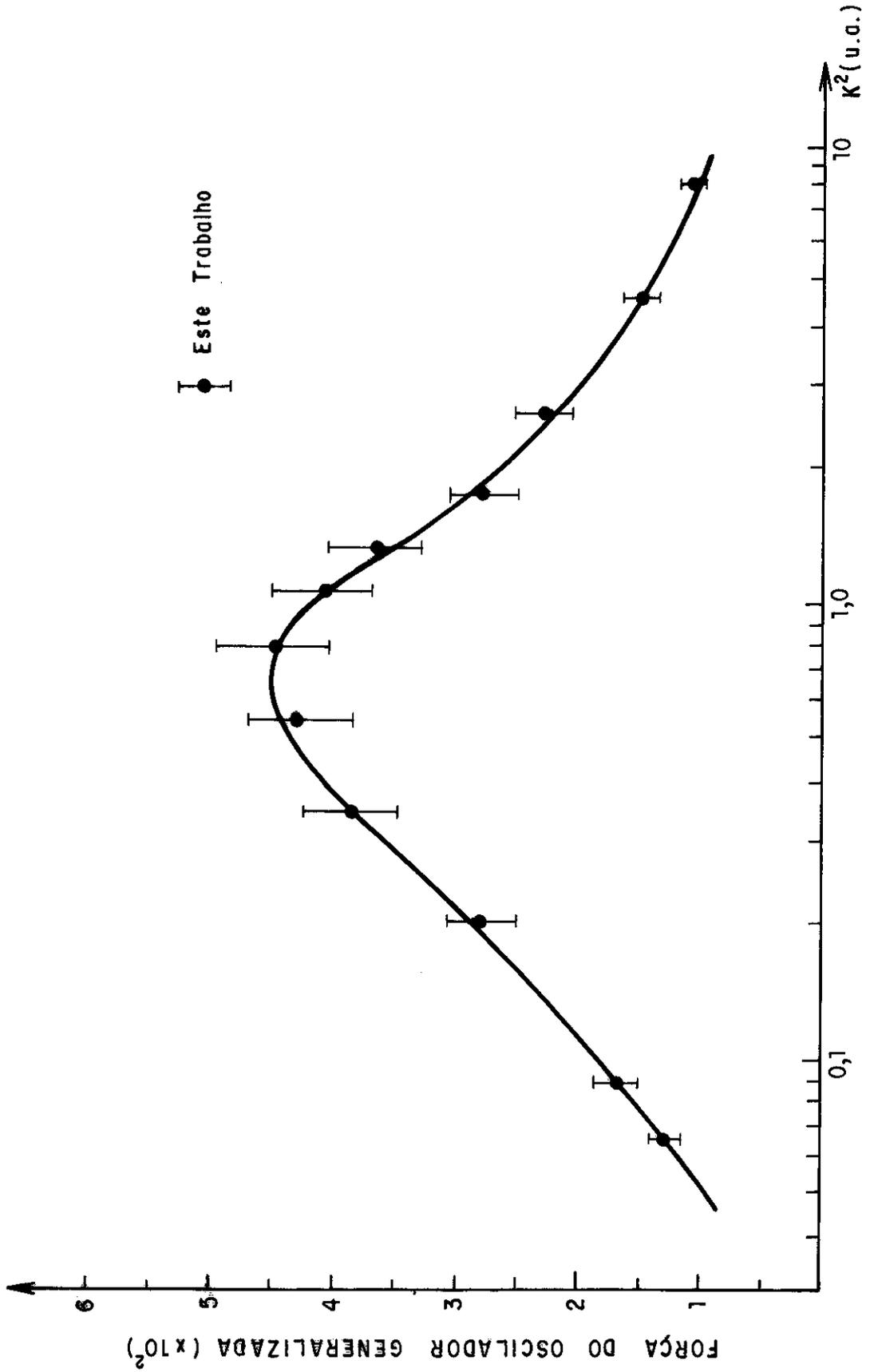


FIGURA 3.1



FORÇA DO OSCILADOR GENERALIZADA PARA A TRANSIÇÃO DE LYMAN - BIRGE - HOPFIELD

FIGURA 3.2

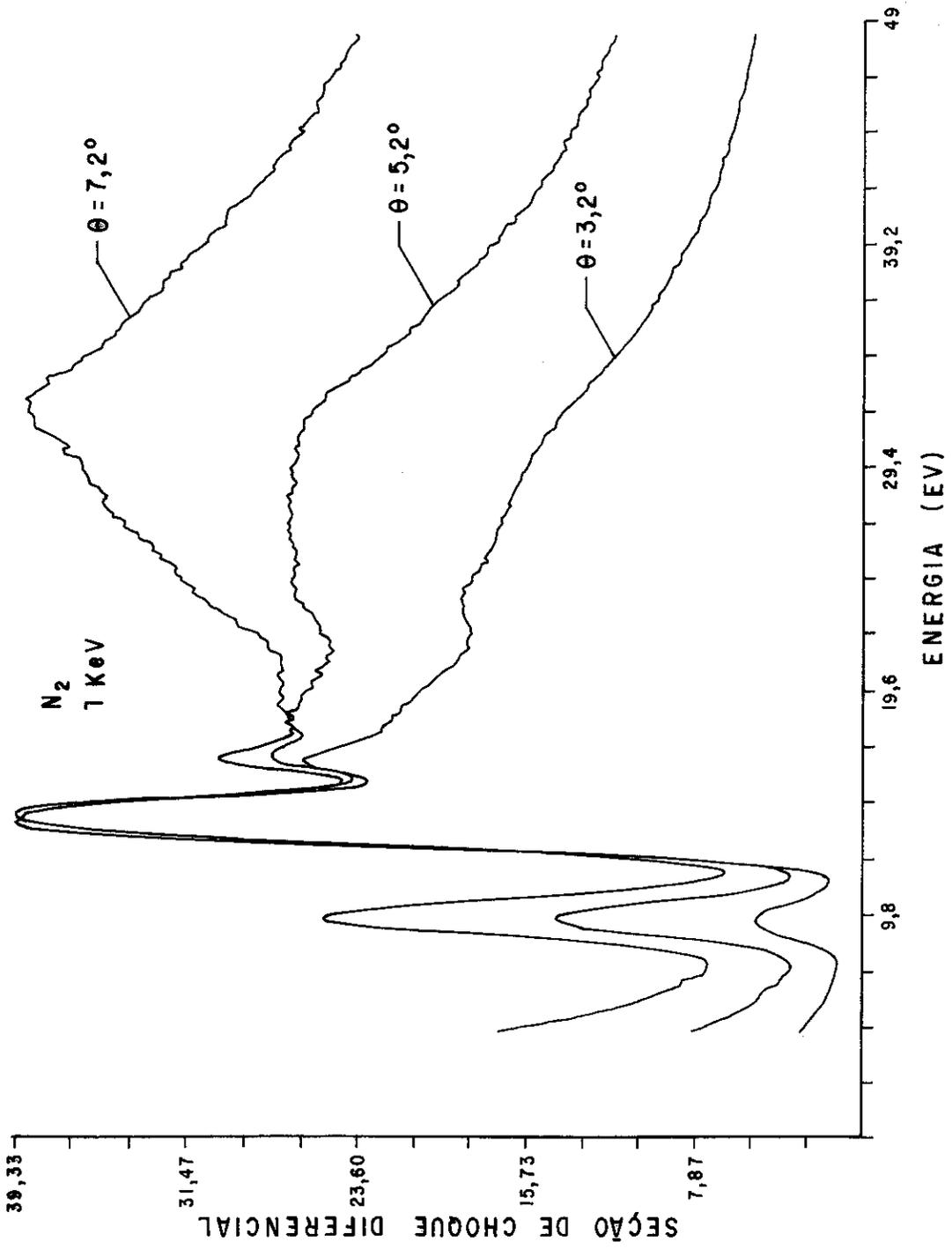


FIGURA 3.3

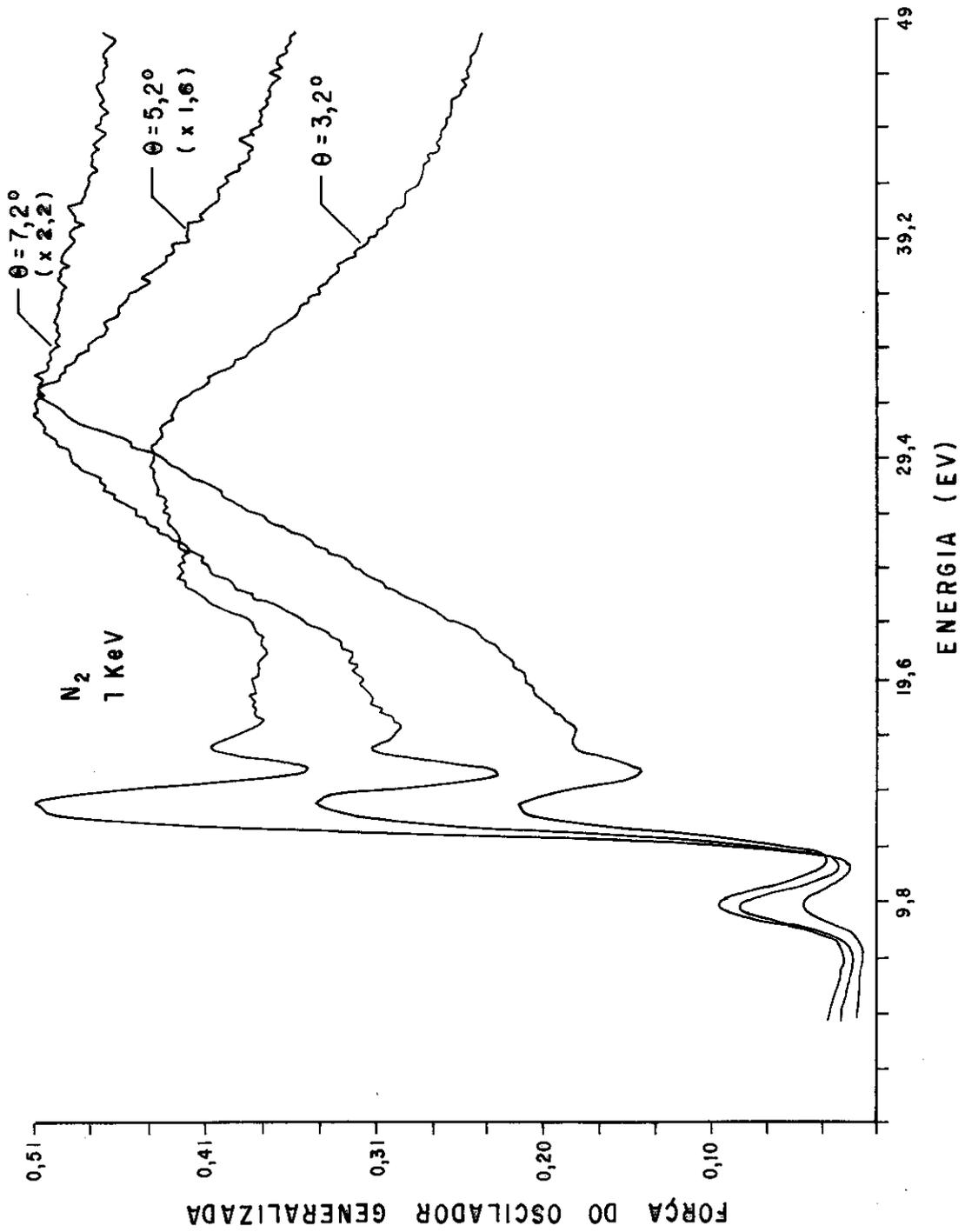
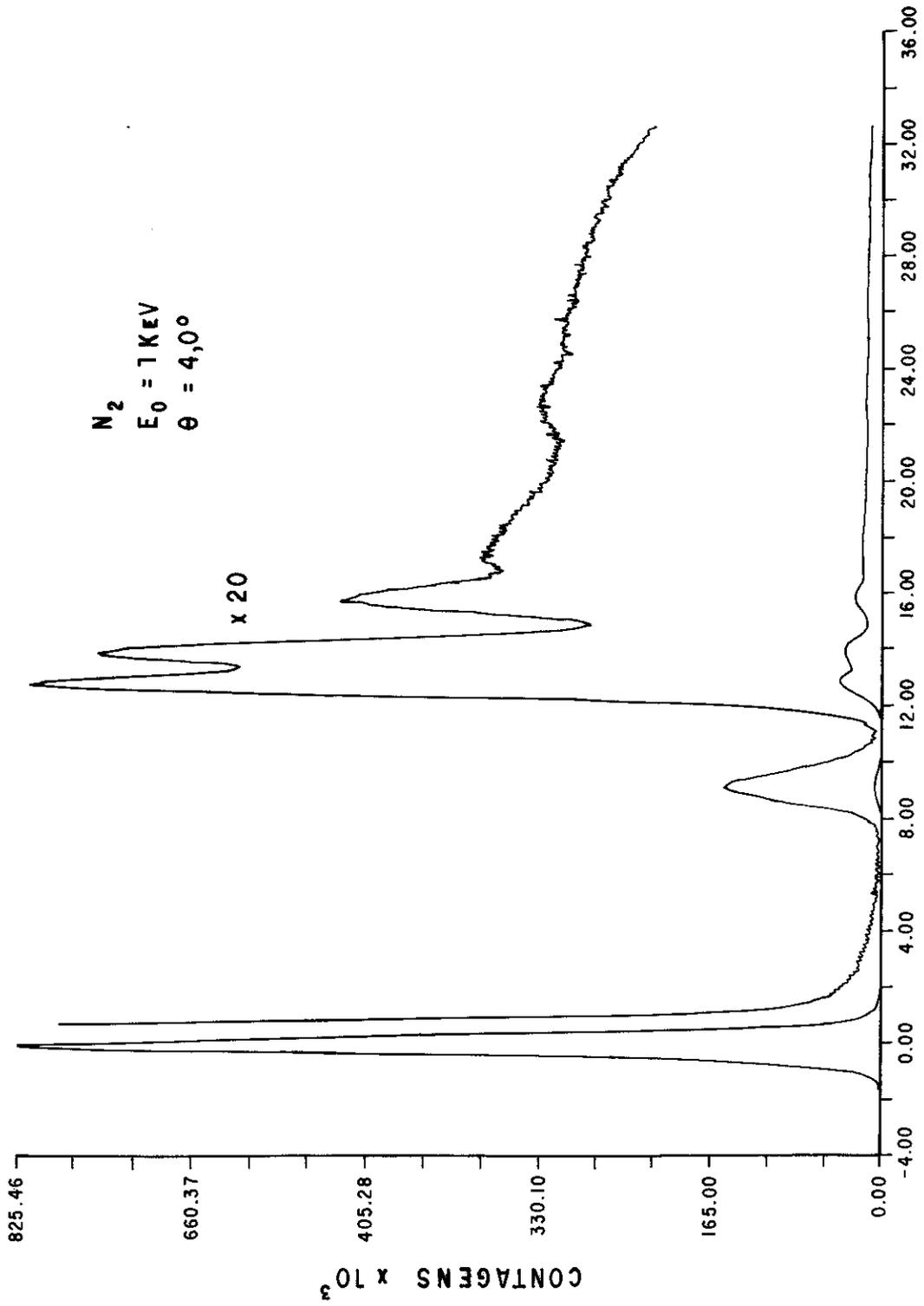
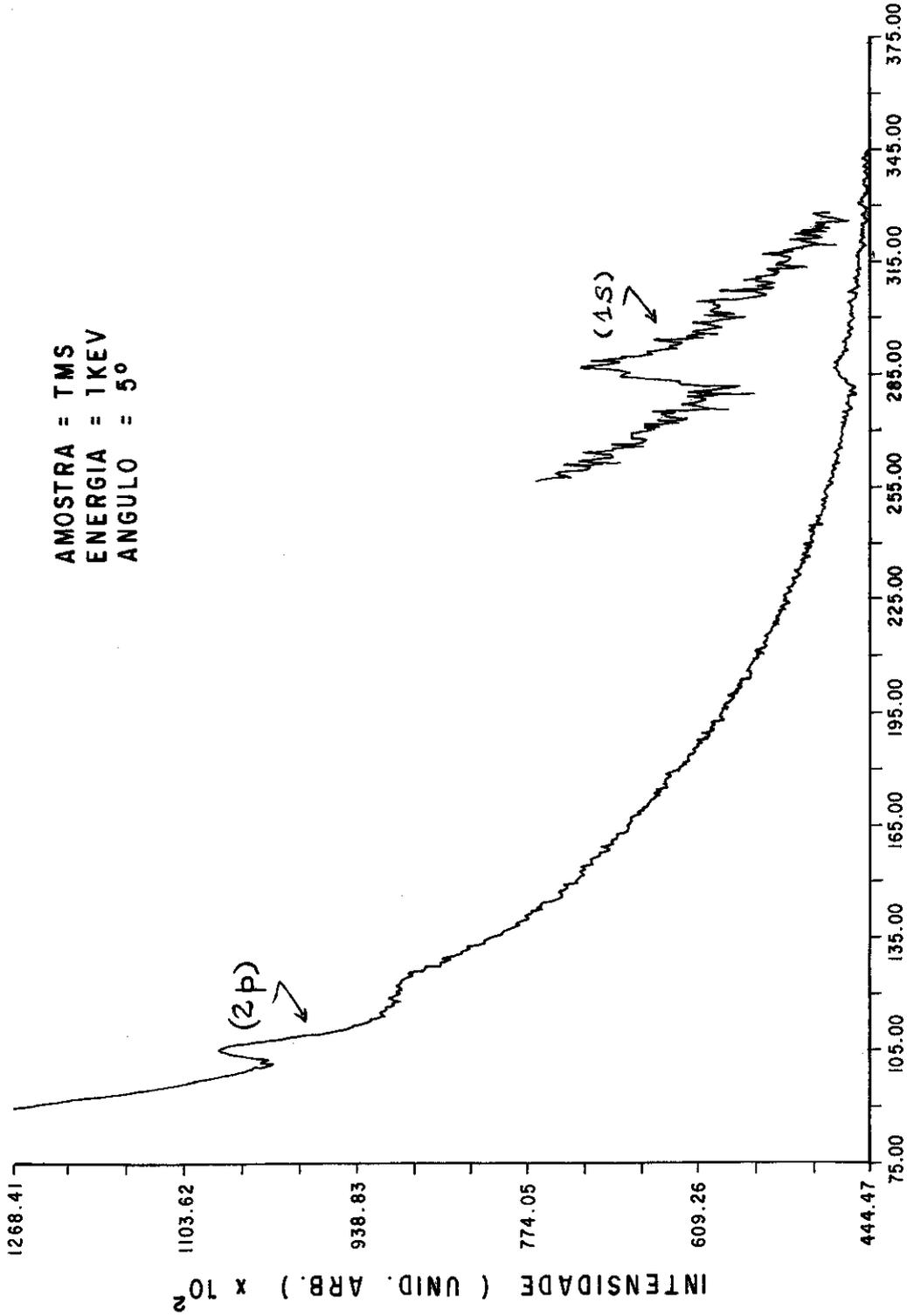


FIGURA 3.4





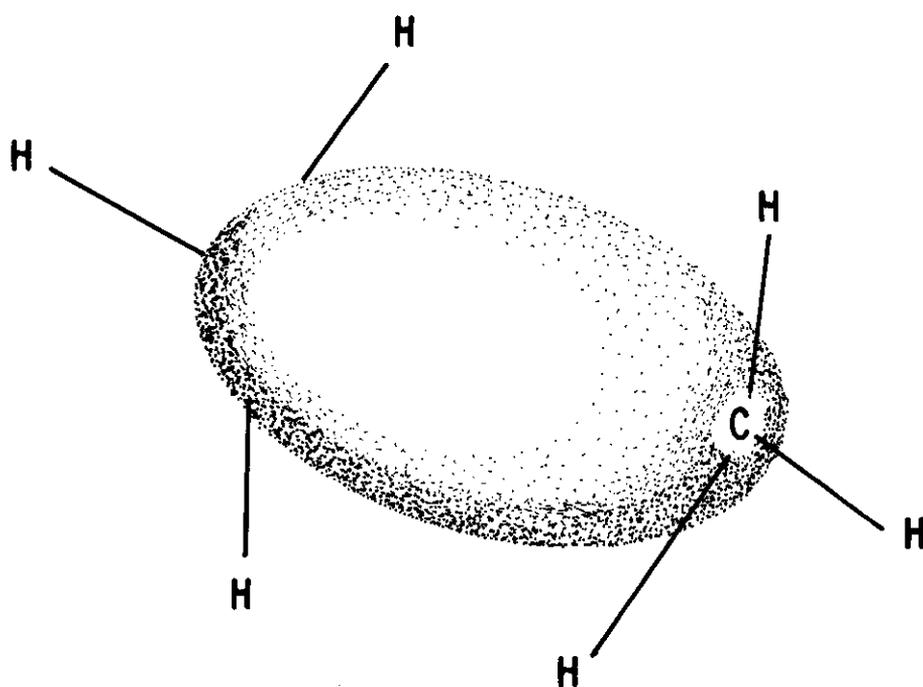
PERDA DE ENERGIA (EV)
FIGURA 3.6

TABELA 3.1

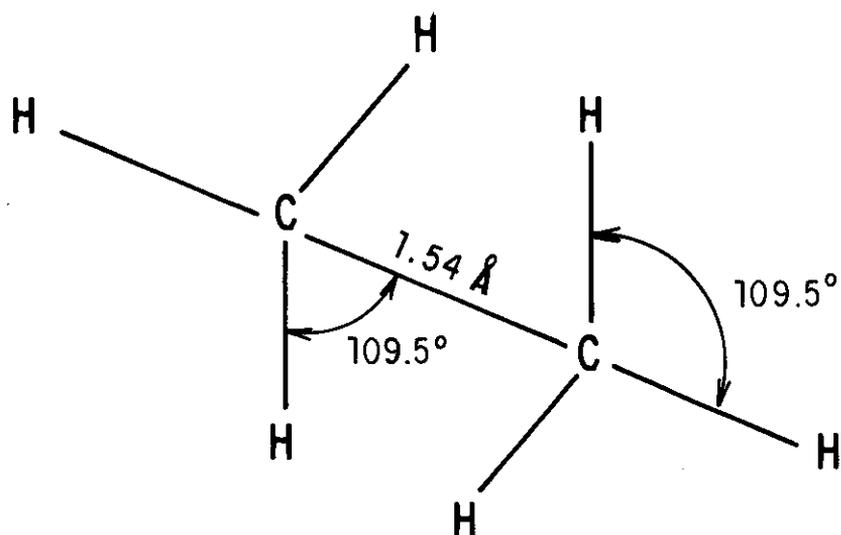
POTENCIAIS DE EXCITAÇÃO DA MOLÉCULA DE N₂

(X¹ Σ_g⁺)

| TRANSIÇÃO | LUCAS (55) | ESTE TRABALHO |
|--|------------|------------------|
| I) a ¹ Π _g ← X ¹ Σ _g ⁺ | 9,2 eV | 9,2 eV |
| II) b ¹ Π _u ← X ¹ Σ _g ⁺ | 12,9 eV | 13,2 eV |
| III) X ² Σ _g ⁺ ← X ¹ Σ _g ⁺ | 16,0 eV | 16,6 eV |
| IV) C ² Σ _u ⁺ ← X ¹ Σ _g ⁺ | 23,0 eV | 23,6 eV |



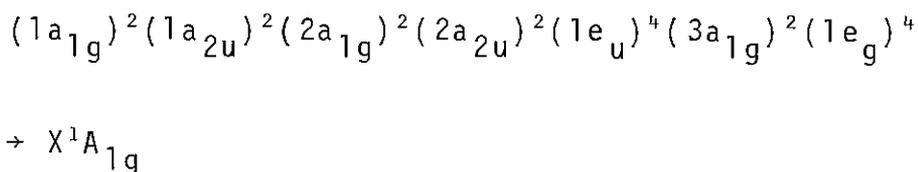
Molécula do Etano: ligação simples Carbono - Carbono



Molécula do Etano: forma e dimensões

REPRESENTAÇÃO ESPACIAL DA MOLÉCULA DE ETANO

FIGURA 3.7



O potencial de ionização é 11,56 eV (65). Como a molécula de etano é o único alcano a exibir uma estrutura vibracional bem definida no seu espectro de absorção, ele tem sido alvo de grande interesse para estudos teóricos e espectroscópicos.

Estudos recentes comprovaram que a estrutura vibracional observada em espectros de etano a alta resolução na verdade são estados Rydberg.

Cálculos de FOG são neste caso de grande interesse na identificação dos estados Rydberg em alcanos mas mesmo assim o espectro é ainda muito complexo e relativamente poucas transições podem ser identificadas com segurança.

Espectros de foto-absorção de etano, de alta resolução (observação de bandas vibracionais), foram obtidos por Pearson (66), Price (67) e Raymonda (68), e mais recentemente por Hudson (69). Utilizando a radiação de sincroton Koch (70) estudou o espectro de absorção de etano.

Através do impacto de elétrons foram obtidos dados a baixas energias, isto é, ($E \leq 300$ eV) por Lassetre (21,47,71), Bowman (72), Johnson (65).

A excitação de elétrons de camadas internas foi estudada por Hitchcock e Brion a 2,5 KeV (73).

Medidas absolutas da SCDE foram feitas por Matsunaga (74) a baixa energia, e por Fink (75) na faixa de 100 a 1000 eV. Estes últimos dados foram utilizados na normalização dos espectros obtidos nesta tese. Na Figura 3.8 mostramos os valores obtidos para a SCDE para o etano por Fink e os nossos resultados normalizados a 5^0 .

Nas Figuras 3.9, 3.10, 3.11, podemos ver os gráficos das SCDD (seção de choque diferencial dupla) contra perda de energia a $1^045'$, $3^045'$ e $5^015'$, respectivamente, da molécula de etano, obtida a 1 KeV.

Utilizando-se a equação (2.17) estes valores foram convertidos em FOG e são mostrados nas Figuras 3.12, 3.13 e 3.14. Este comportamento será adotado para as demais moléculas a serem analisadas.

A resolução de energia empregada no estudo dos hidrocarbonetos ($LMA = 2$ eV) limita a observação de algumas das transições eletrônicas já caracterizadas para o etano (65). Não entanto, deve-se ressaltar ser esta a primeira vez em que se determinam valores absolutos das FOG para o conjunto de transições estendendo-se na faixa de 5 a 70 eV.

A Figura 3.15 mostra a FOG contra k^2 para a transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$ (9,4 eV). O resultado ilustra o comportamento típico de uma transição permitida por dipolo elétrico. A FOG (força do oscilador óptico) foi obtida por extrapolação sendo igual a 0,3 (89).

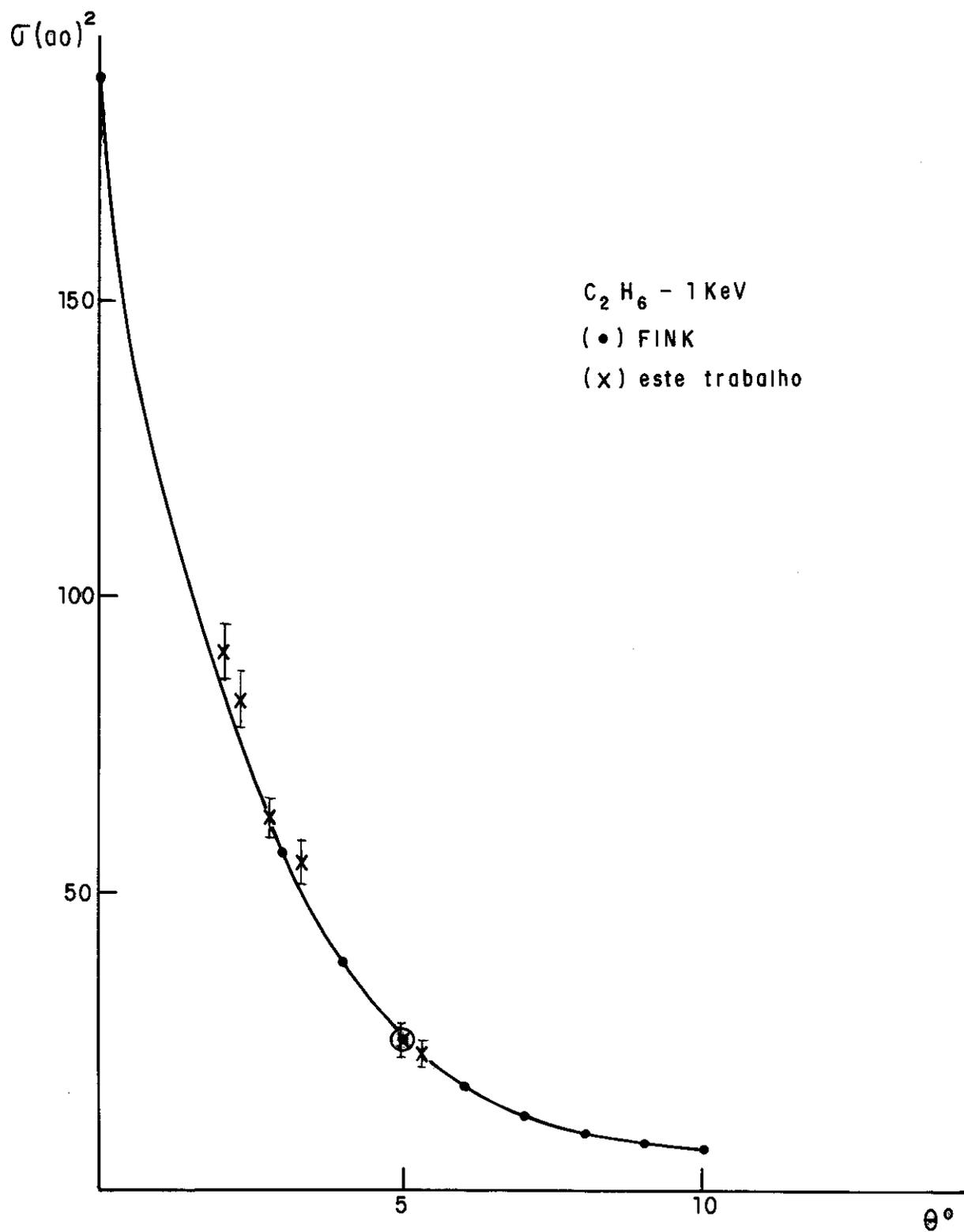


FIGURA 3.8

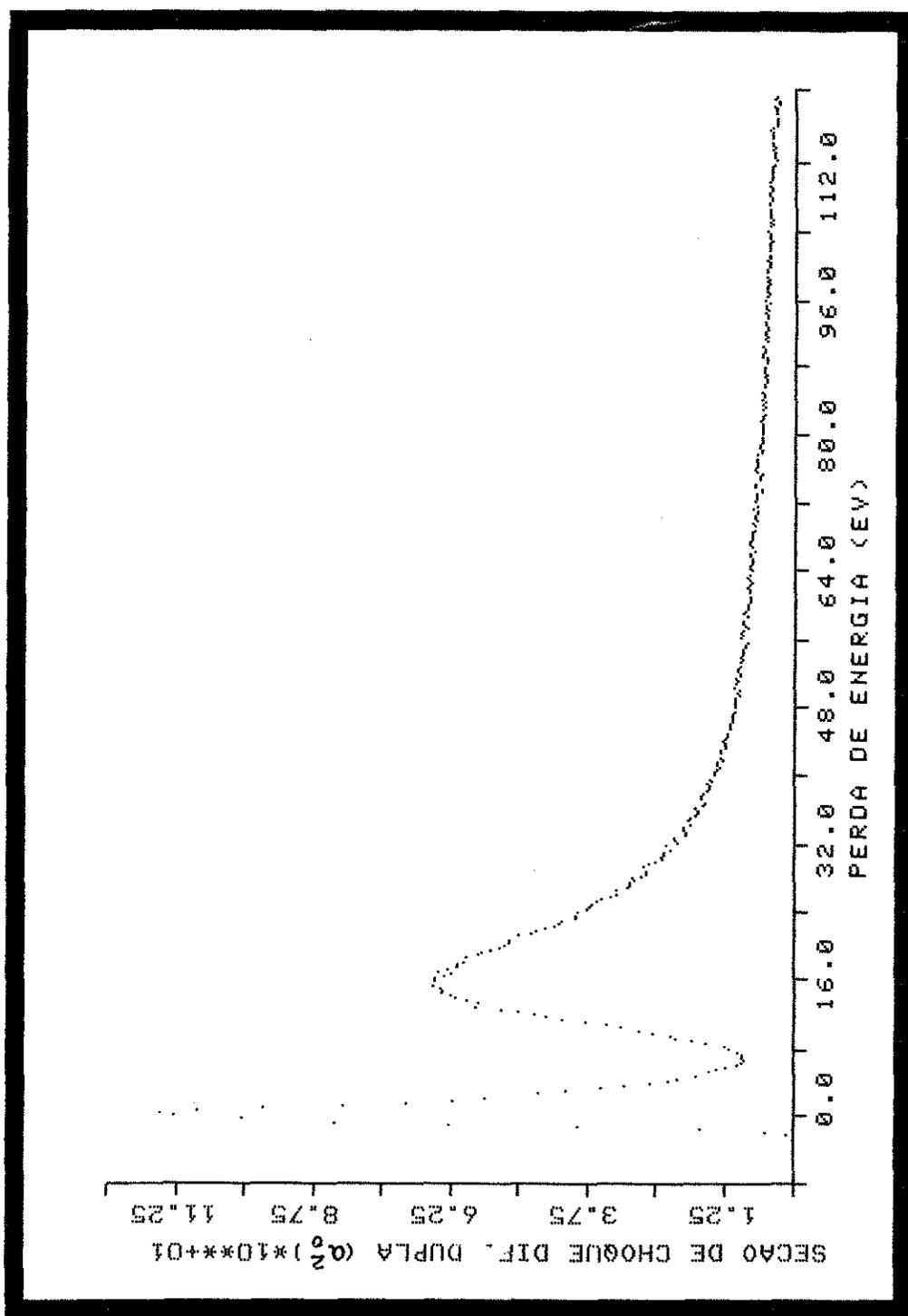


FIGURA 3.9

LABORATORIO DE IMPACTO DE ELETRONS

AMOSTRA : ETANO
ENERGIA : 1 KEV
ANGULO : 3 GRAUS E 45 MINUTOS

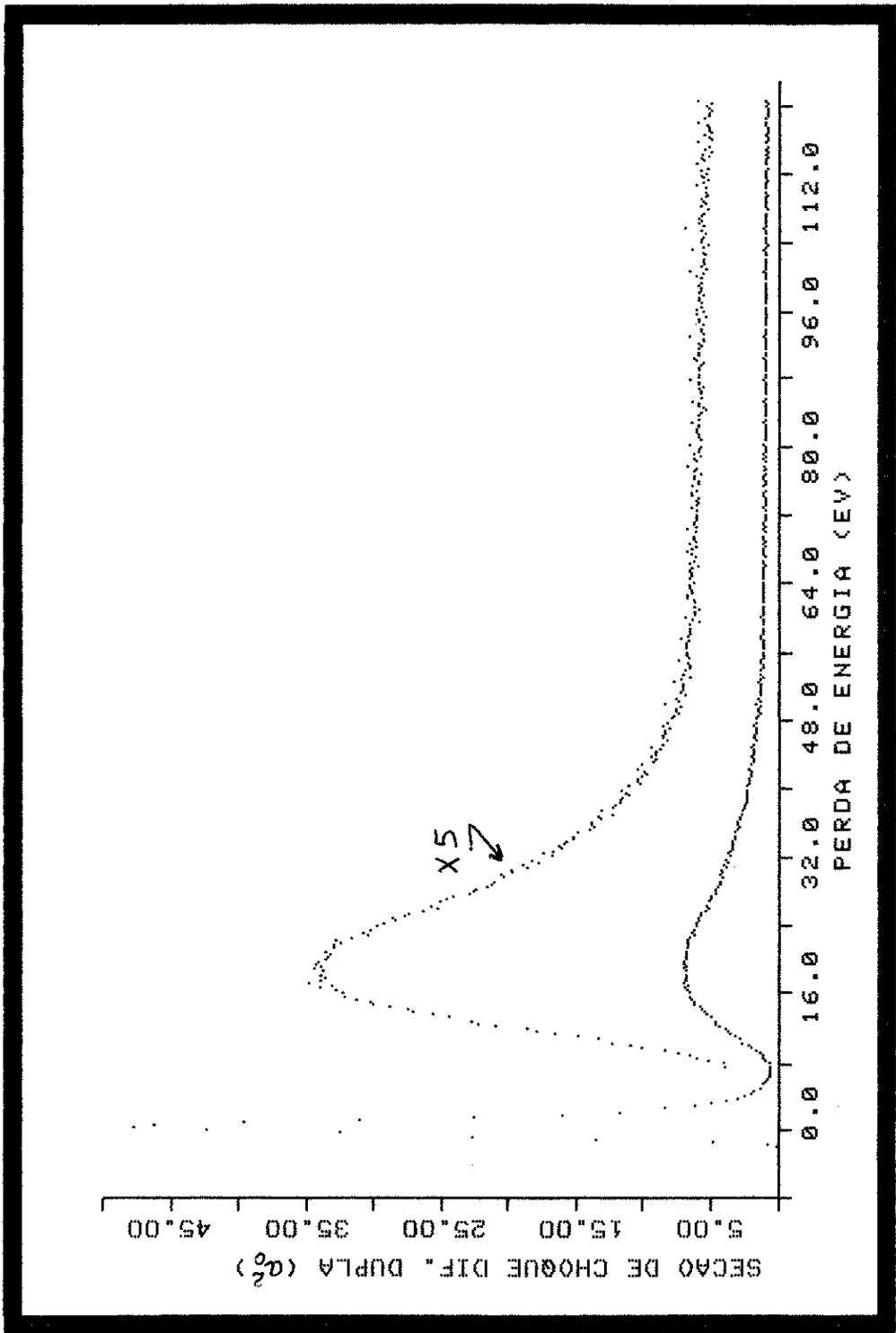


FIGURA 3.10

LABORATORIO DE IMPACTO DE ELETRONS

AMOSTRA : ETANO
ENERGIA : 1 KEV
ANGULO : 5 GRAUS E 15 MINUTOS

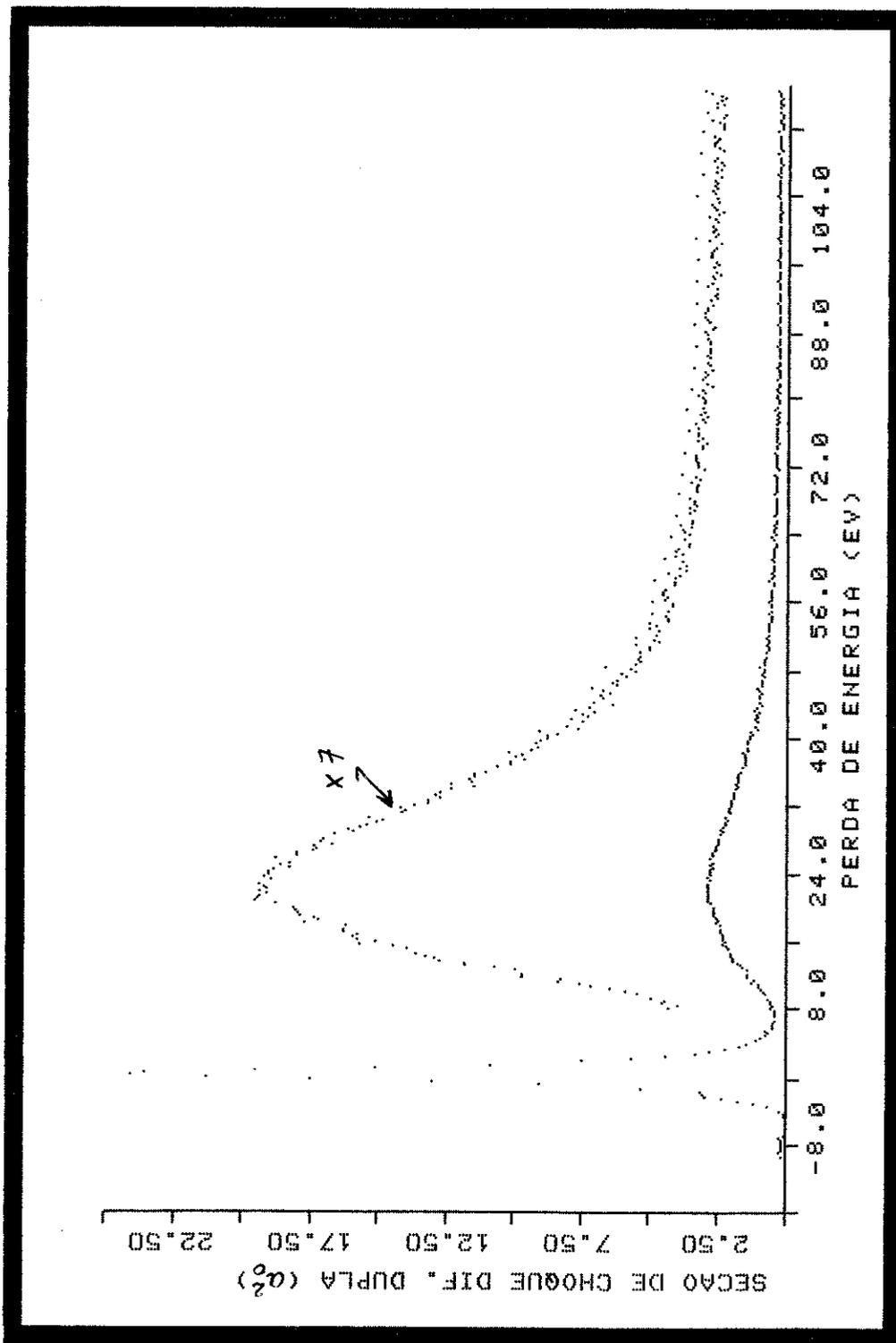


FIGURA 3.11

AMOSTRA : ETANO
ENERGIA : 1 KEV
ANGULO : 1 GRAU E 45 MINUTOS

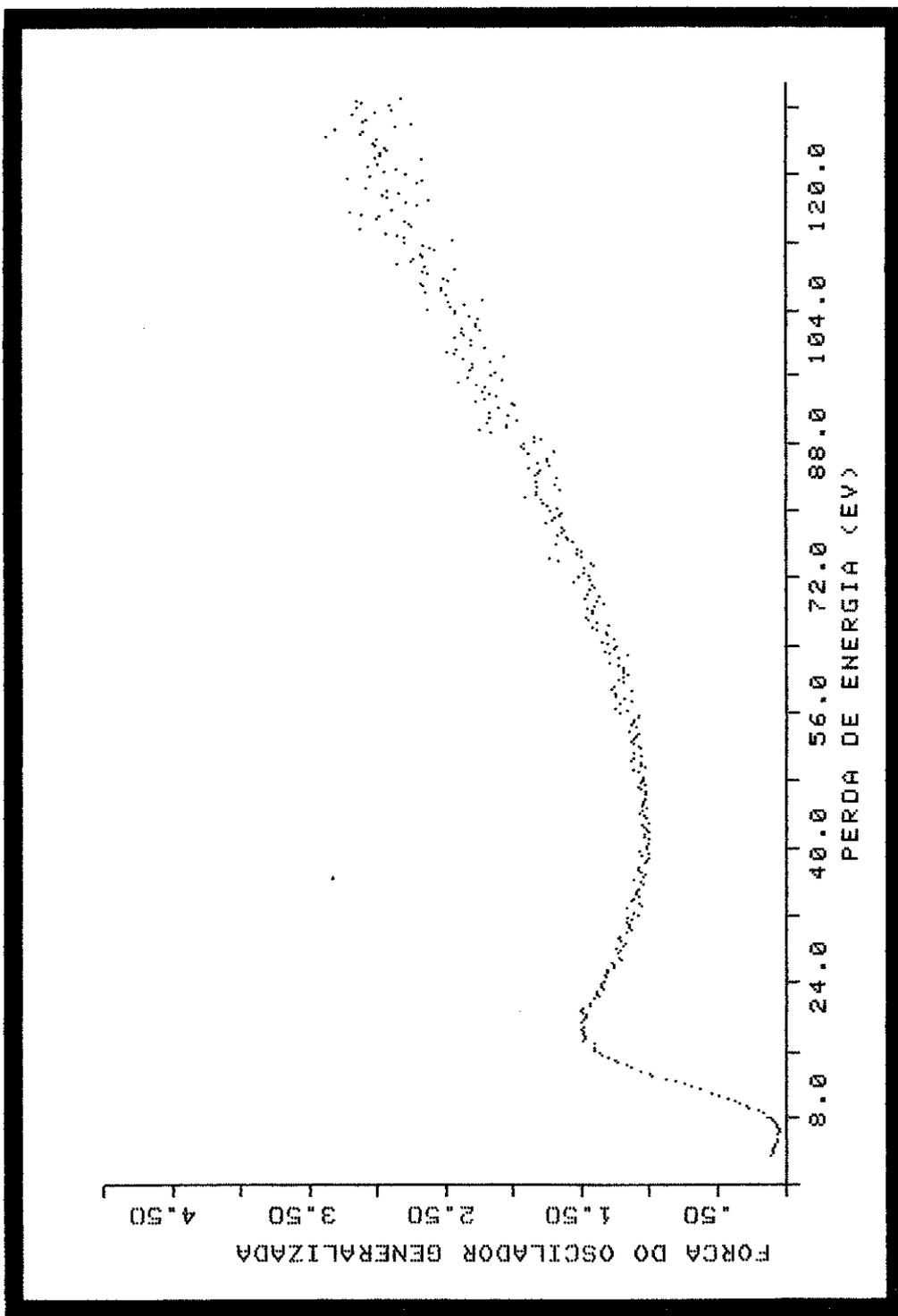


FIGURA 3.12

LABORATORIO DE IMPACTO DE ELETRONS

AMOSTRA : ETANO
ENERGIA : 1 KEV
ANGULO : 3 GRAUS E 45 MINUTOS

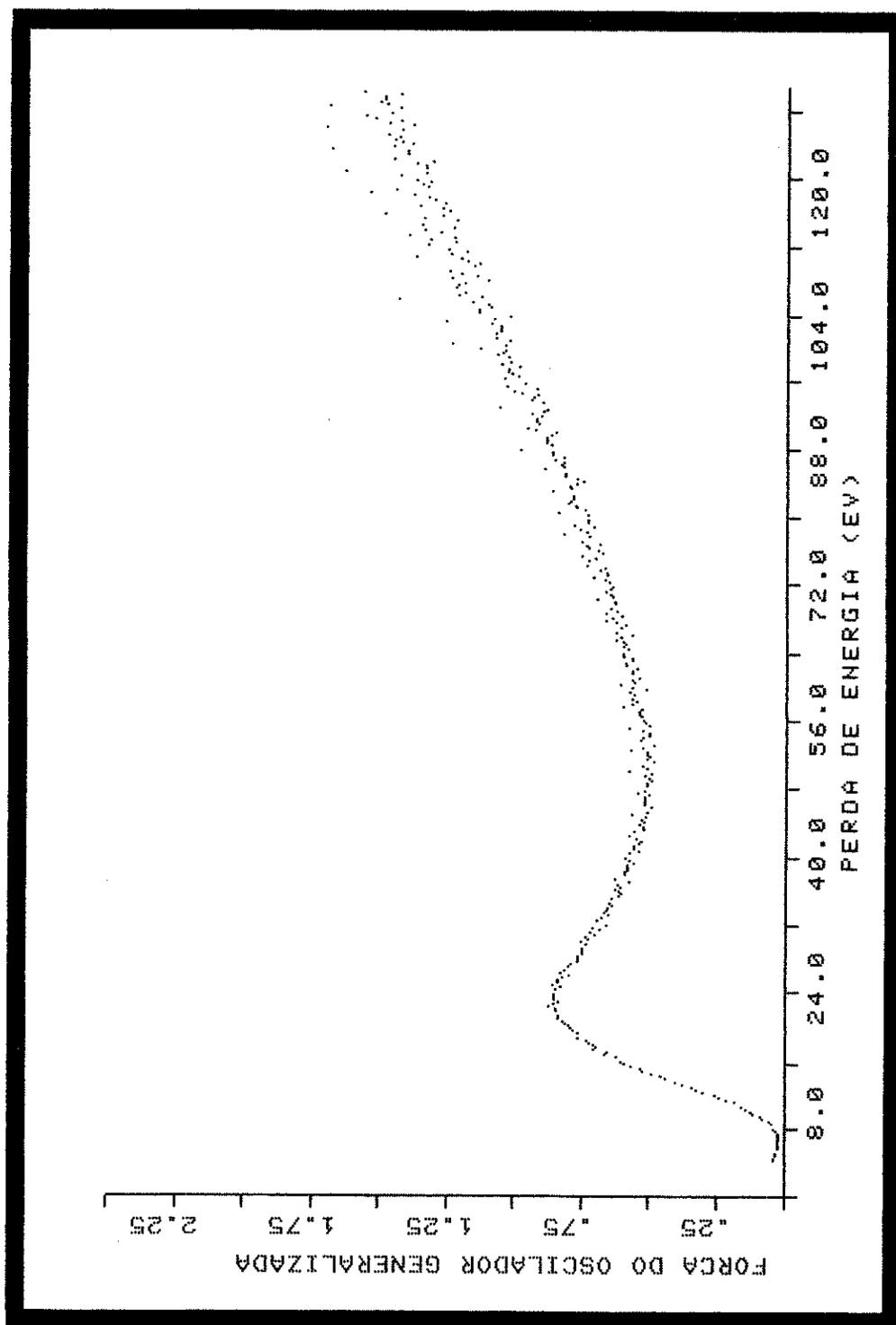


FIGURA 3.13

LABORATORIO DE IMPACTO DE ELETRONS

AMOSTRA : ETANO
ENERGIA : 1 KEV
ANGULO : 5 GRAUS E 15 MINUTOS

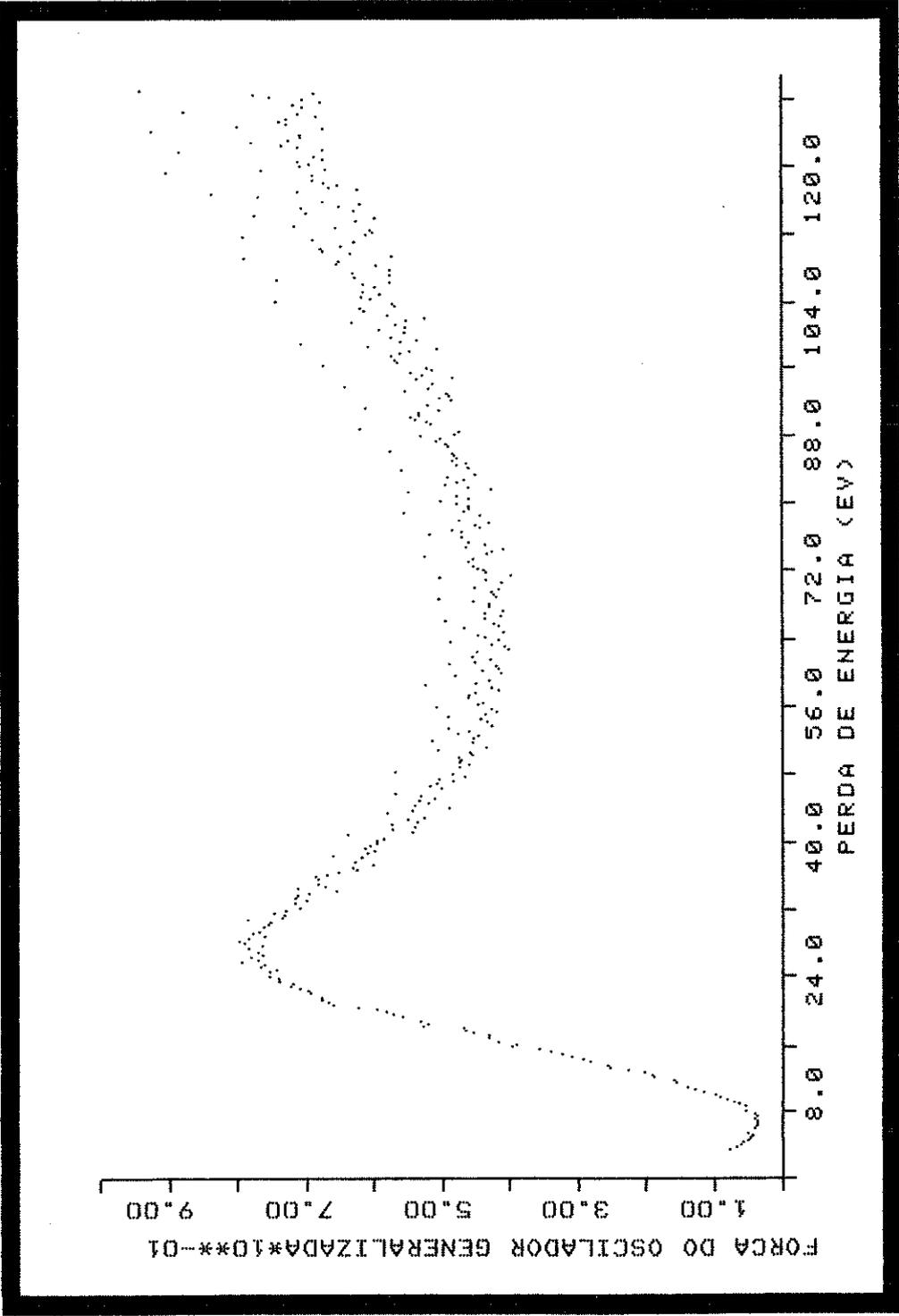
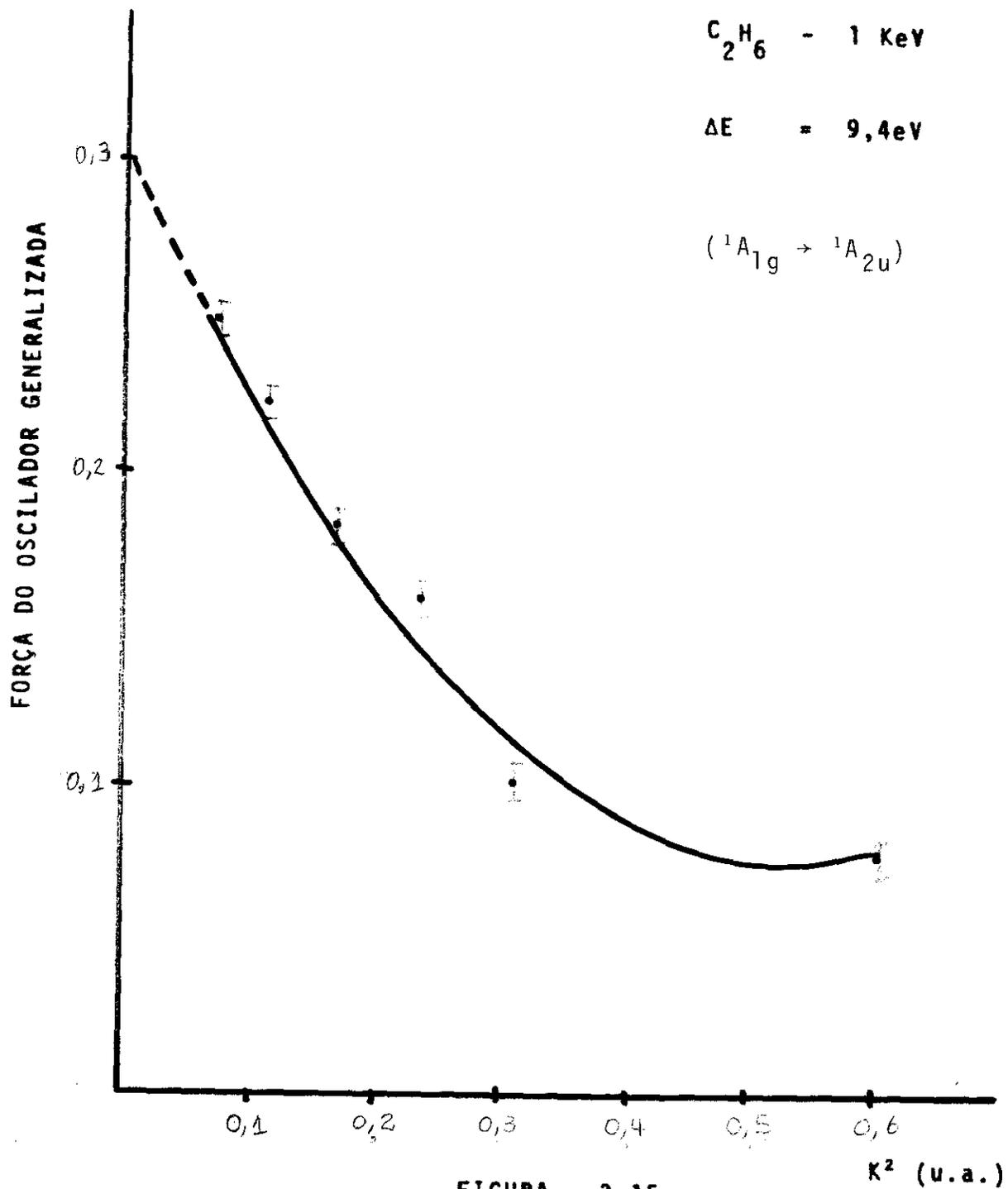


FIGURA 3.14



Devido ao caráter extremamente difuso das bandas do etano, assume-se que provavelmente a maioria dos estados eletrônicos superiores são instáveis.

3.3 ETILENO (C_2H_4)

O etileno ou eteno é o membro mais simples da família dos alcenos (C_nH_{2n}). Na Figura 3.16 podemos ver a configuração espacial do etileno.

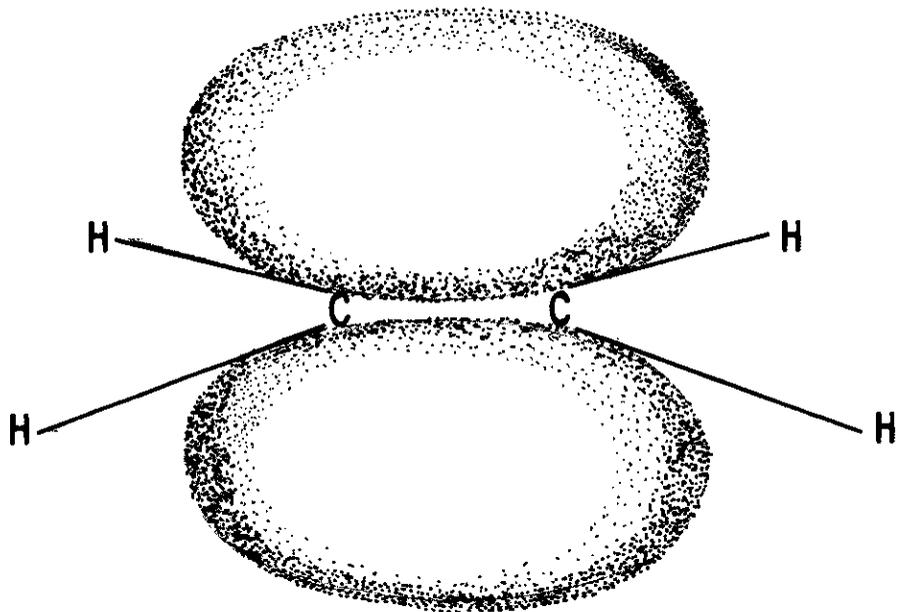
A ligação dupla carbono-carbono constitui a principal característica da estrutura dos alcenos. As ligações C-C resultam da sobreposição de dois orbitais sp^2 (ligação σ) e da sobreposição de dois orbitais p. (ligação Π). Devido a menor sobreposição, a ligação C-C, Π é mais fraca do que a ligação C-C, σ . Esta sobreposição pode se produzir apenas quando todos os seis átomos se encontram no mesmo plano. O etileno é portanto uma molécula planar.

A molécula pertence ao grupo de ponto D_{2h} e no estado fundamental os orbitais moleculares são, por ordem de energia, dados por:

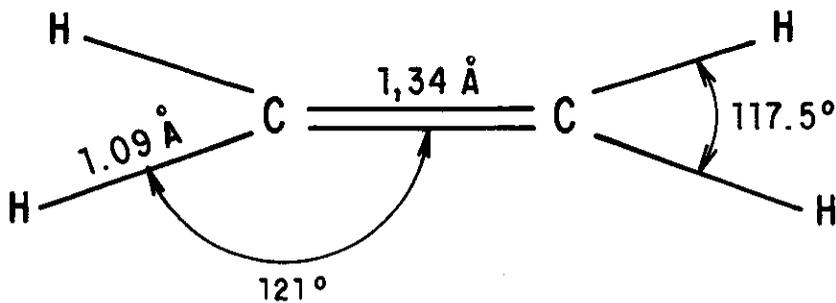
$$(1a_g)^2(1b_{1u})^2(2a_g)^2(2b_{1u})^2(1b_{2u})^2(3a_g)^2(1b_{3g})^2(1b_{3u})^2 \\ \rightarrow X^1 A_{1g}$$

O potencial de ionização é 10,8 eV (65).

Esta molécula é classificada como um hidrocarboneto insaturado por conter ligações duplas.



Molécula de Etileno : ligação dupla Carbono - Carbono



Molécula de Etileno : forma e dimensões

REPRESENTAÇÃO ESPACIAL DA MOLÉCULA DE ETILENO

FIGURA 3.16

O etileno é obtido do petróleo por decomposição por aquecimento. Tem inúmeras aplicações na indústria química (fabrico de detergentes), na medicina (como anestésico) e na agricultura.

O etileno foi detetado como um dos componentes das nuvens interestelares da estrela IRC + 10216 (76):

O etileno utilizado neste trabalho tem pureza de 99,98% e foi fornecido pela White Martins.

Medidas de foto-absorção foram feitas para o etileno por Price (64). Como cálculos teóricos podemos citar os trabalhos de Miller (77) e Dunning (78).

Na área de impacto de elétrons há uma série de trabalhos feitos a baixas energias ($E < 300$ eV) dentre os quais se pode destacar os trabalhos de Johnson (65) e Walker (79).

Com alta resolução temos os trabalhos de Hitchcock (73) a 2,5 KeV e Wilden (80) a 100 eV.

As medidas absolutas de Fink (75) a 1 KeV foram utilizadas na normalização dos espectros que foi feita a 5° . A SCDE pode ser vista na Figura 3.17.

As Figuras 3.18, 3.19 e 3.20 mostram gráficos da SCDD para C_2H_4 a 2° , 4° e 8° a 1 KeV.

Nas Figuras 3.21, 3.22 e 3.23 temos os gráficos da FOG contra ΔE correspondentes.

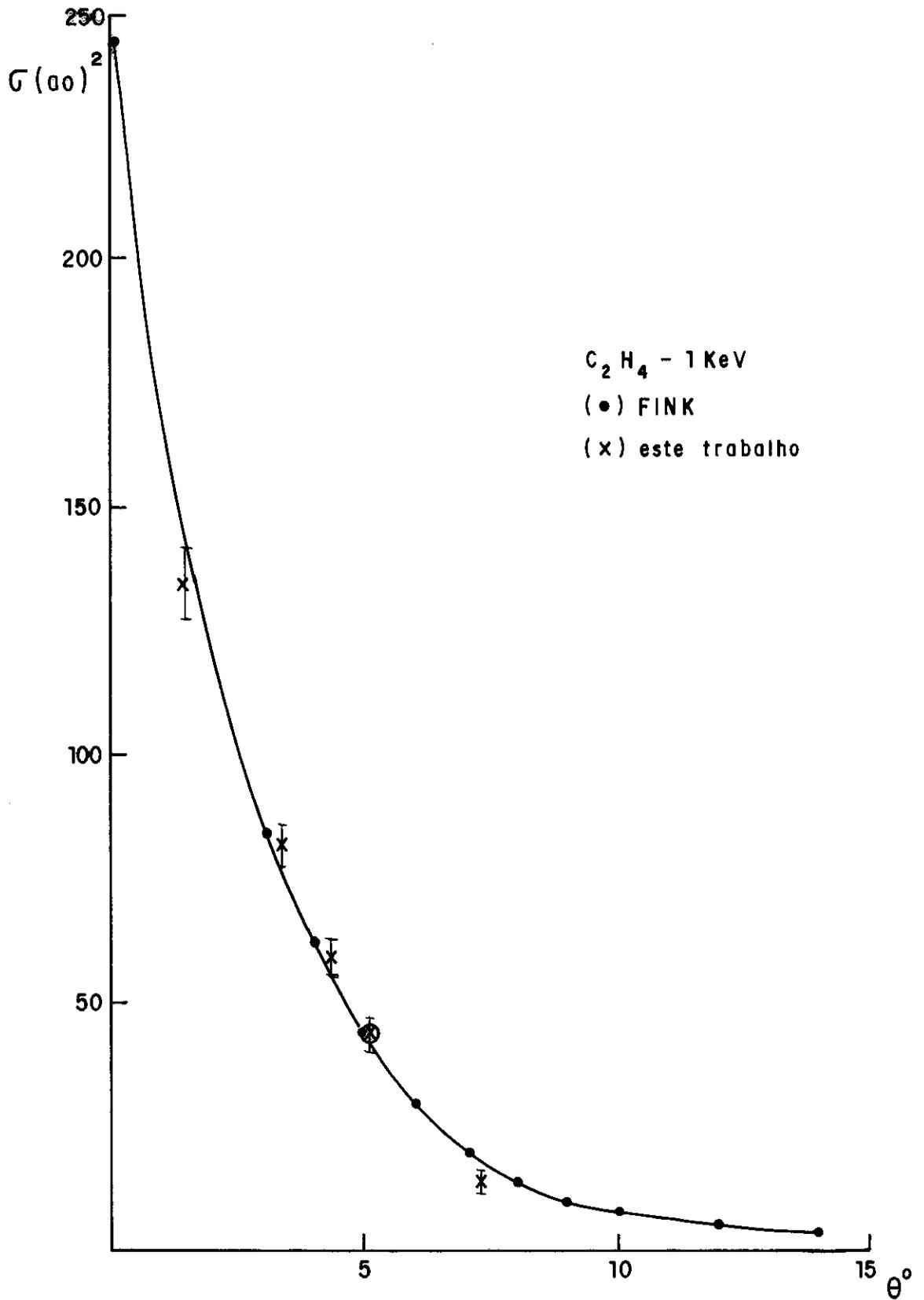


FIGURA 3.17

AMOSTRA : ETILENO
ENERGIA : 1 KEV
ANGULO : 2 GRAUS

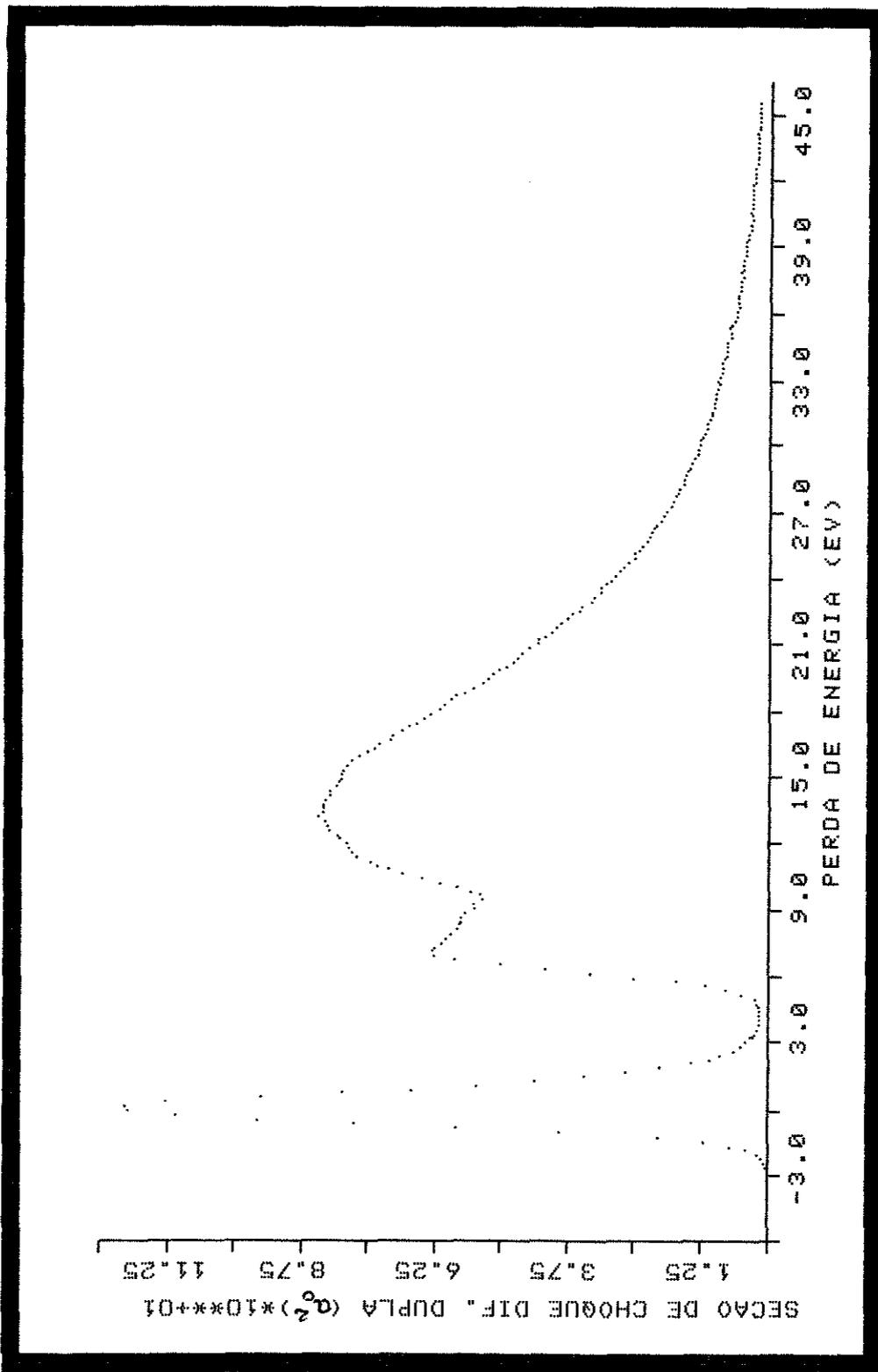


FIGURA 3.18

AMOSTRA : ETILENO
ENERGIA : 1 KEV
ANGULO : 4 GRAUS

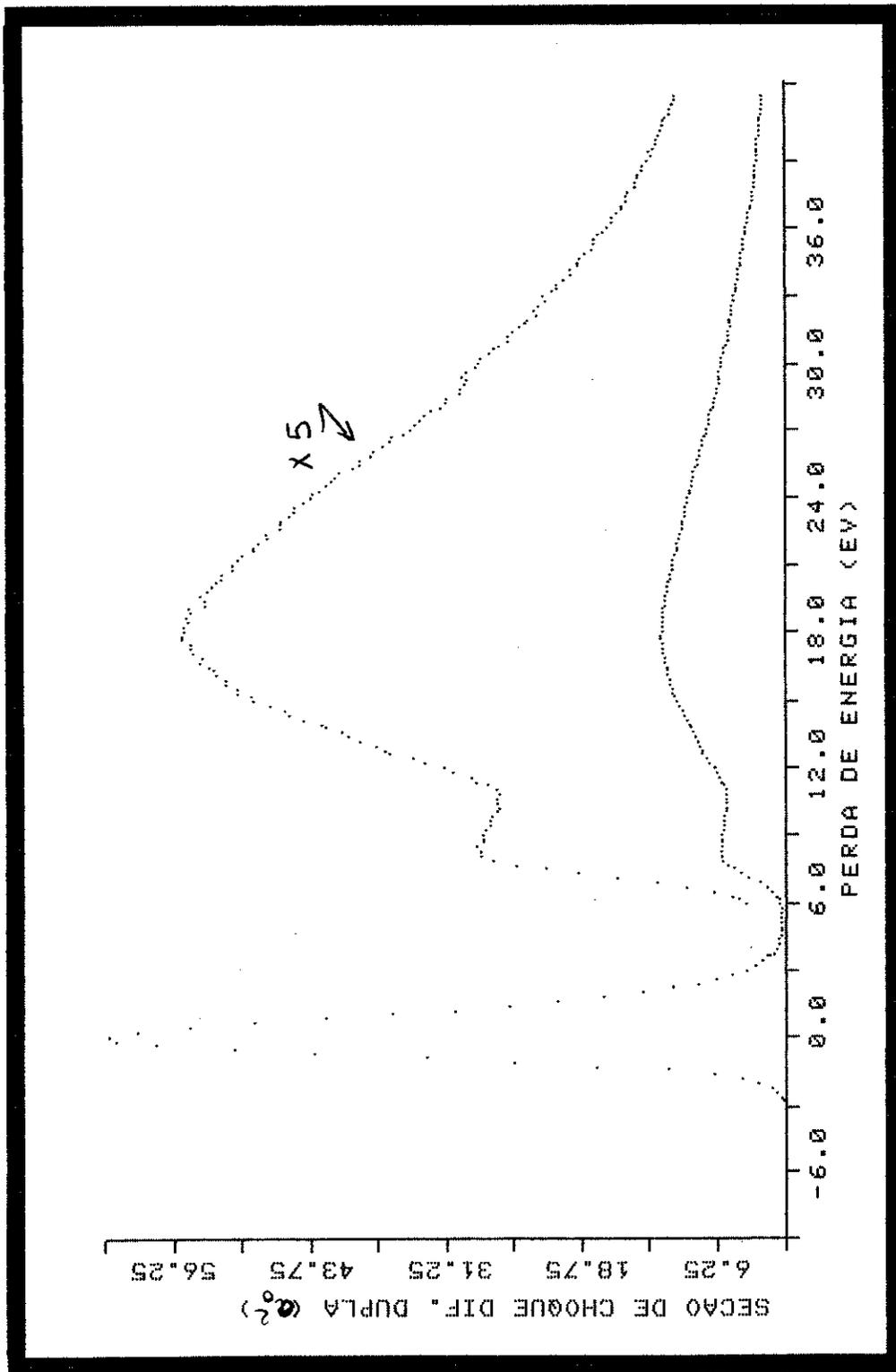


FIGURA 3.19

LABORATORIO DE IMPACTO DE ELETRONS

AMOSTRA : ETILENO
ENERGIA : 1 KEV
ANGULO : 8 GRAUS

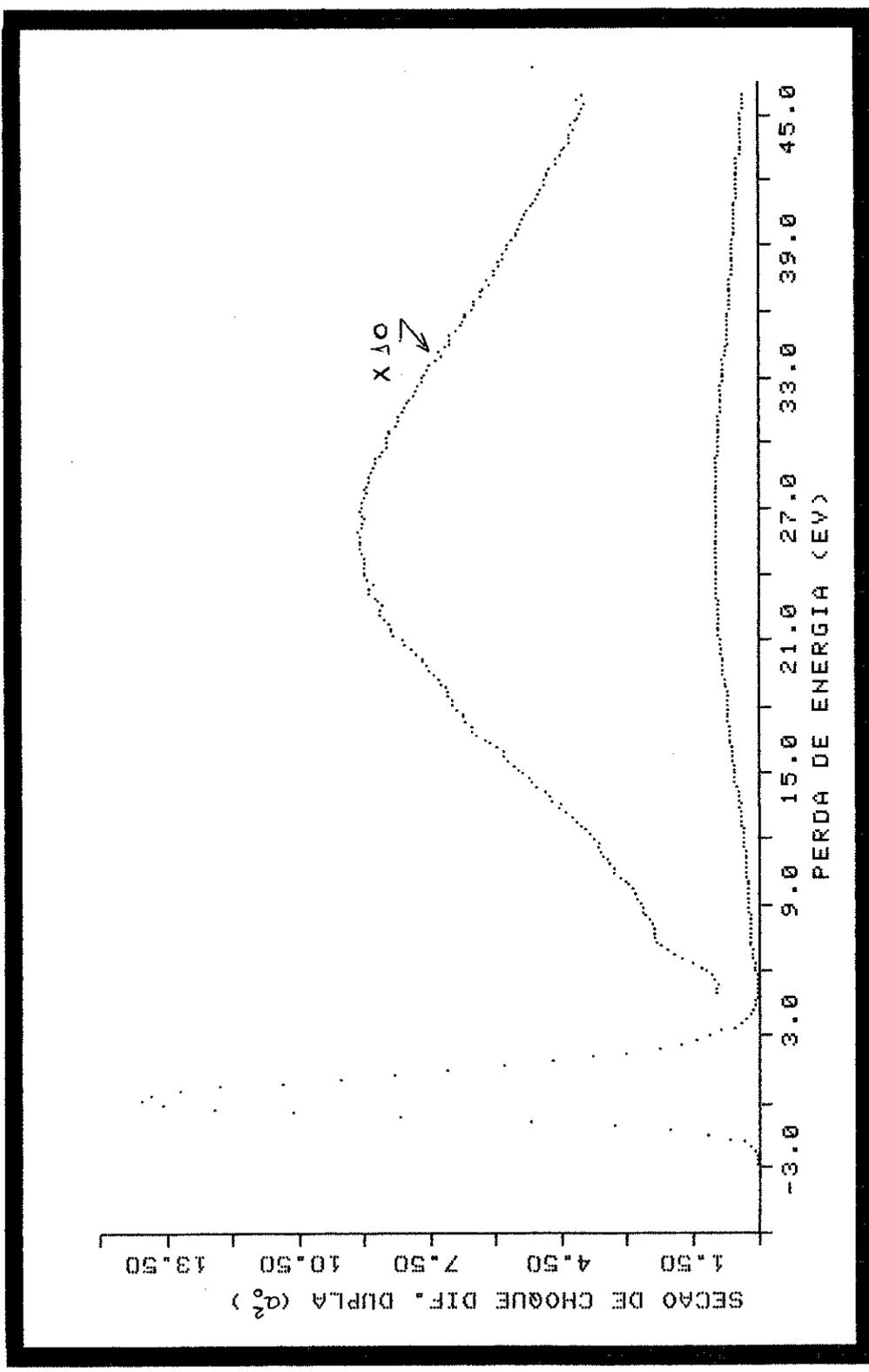


FIGURA 3.20

LABORATORIO DE IMPACTO DE ELETRONS

AMOSTRA : ETILENO
ENERGIA : 1 KEV
ANGULO : 2 GRAUS

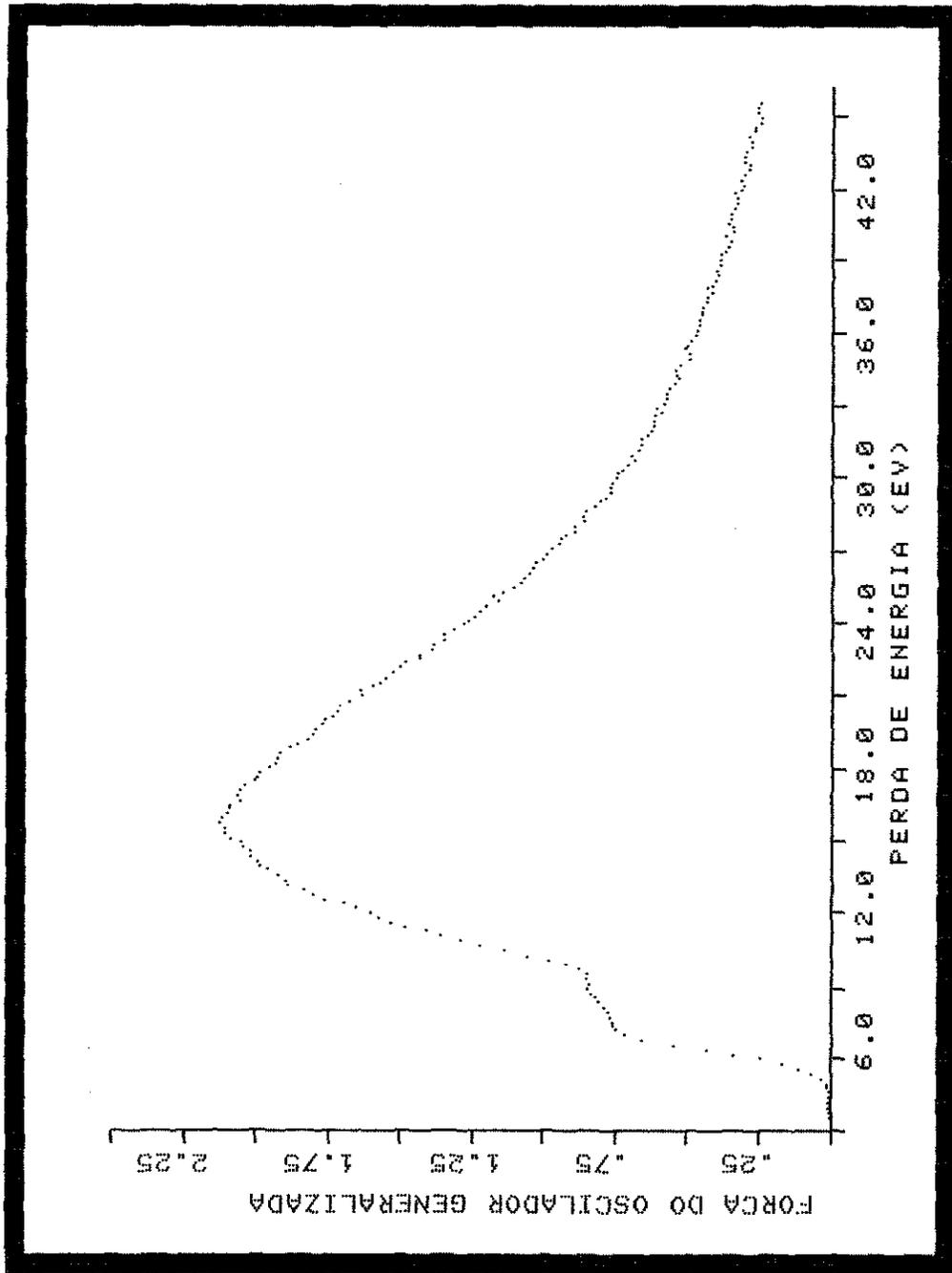


FIGURA 3.21

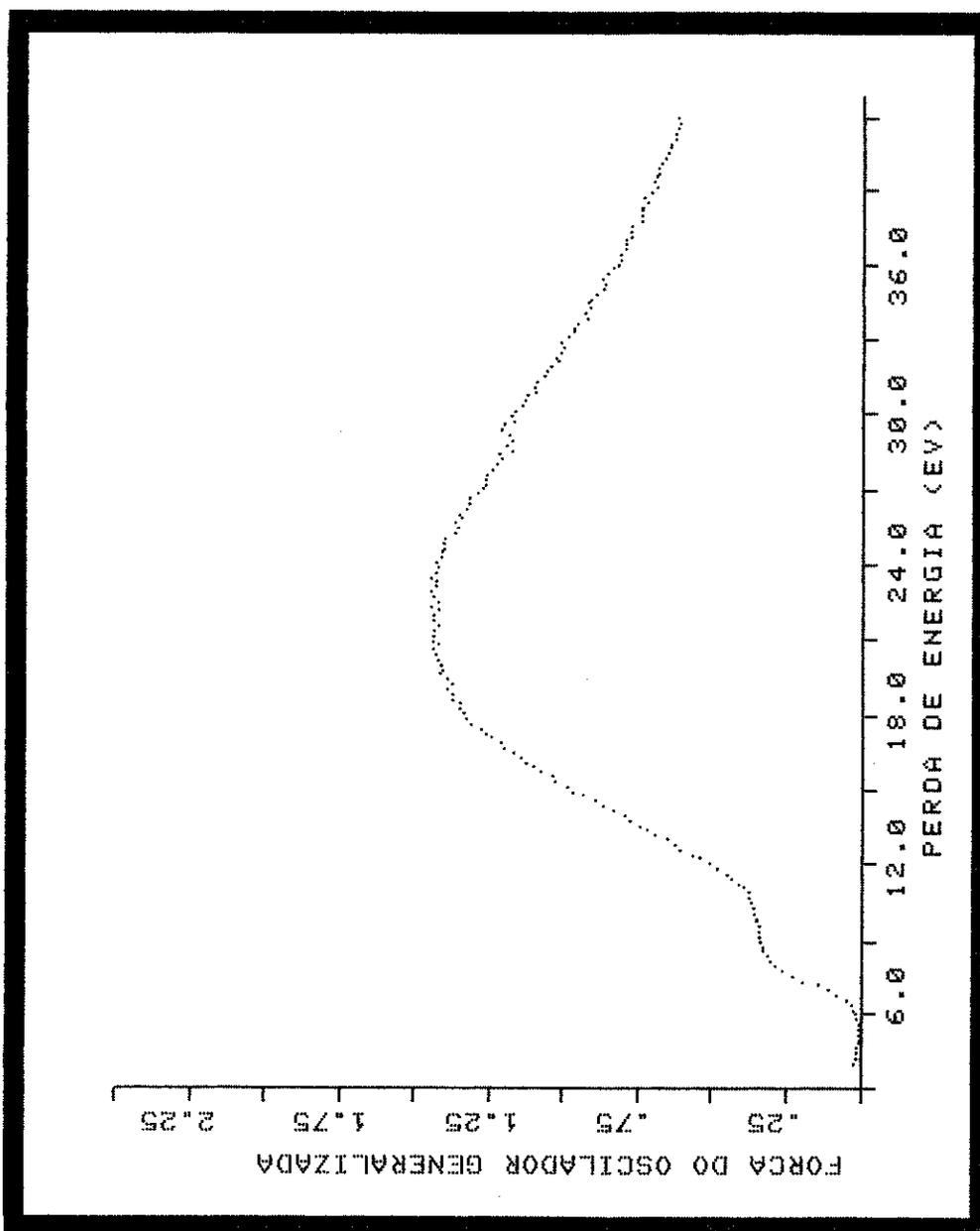


FIGURA 3.22

AMOSTRA : ETILENO
 ENERGIA : 1 KEV
 ANGULO : 4 GRAUS

LABORATORIO DE IMPACTO DE ELETRONS

AMOSTRA : ETILENO
ENERGIA : 1 KEV
ANGULO : 8 GRAUS

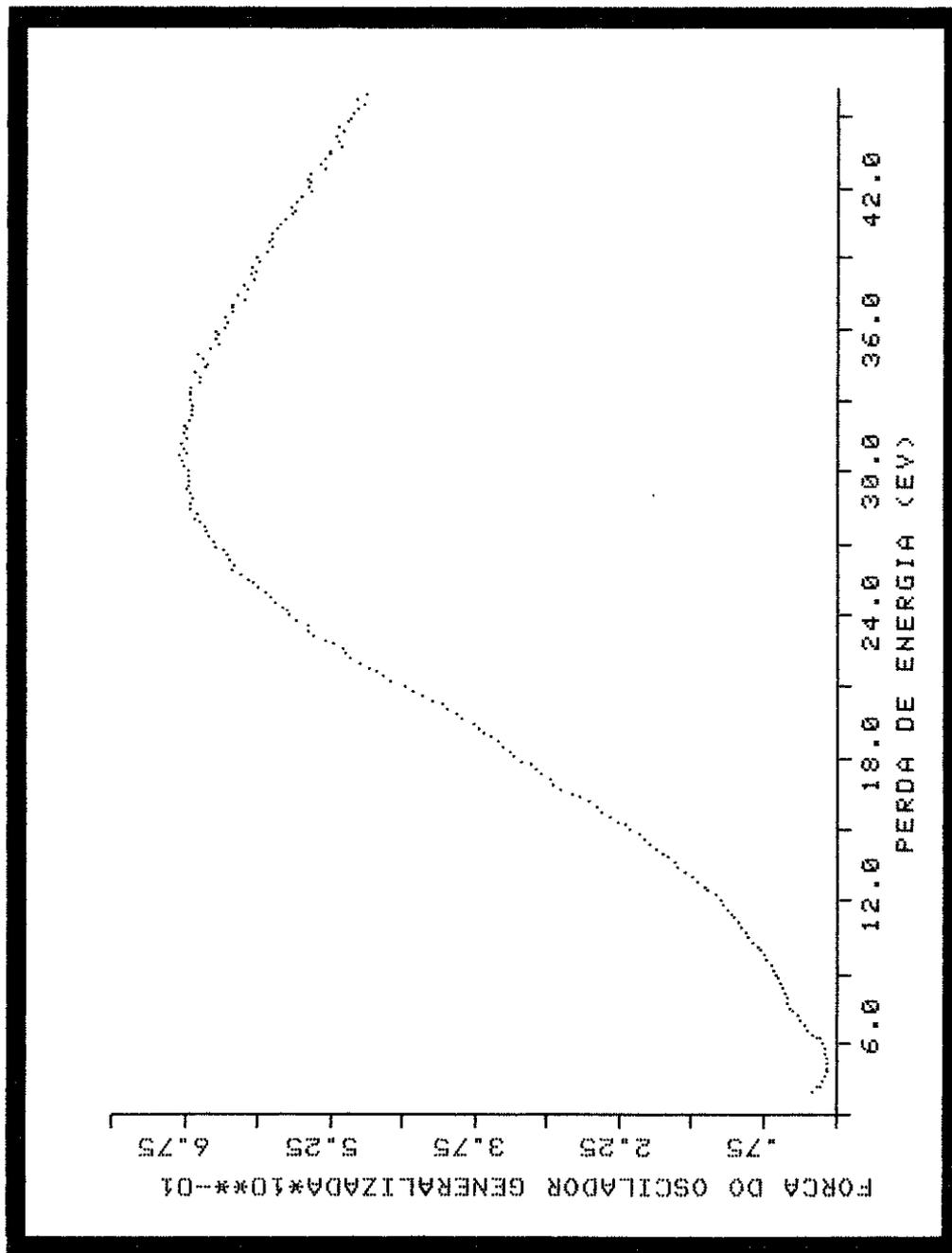
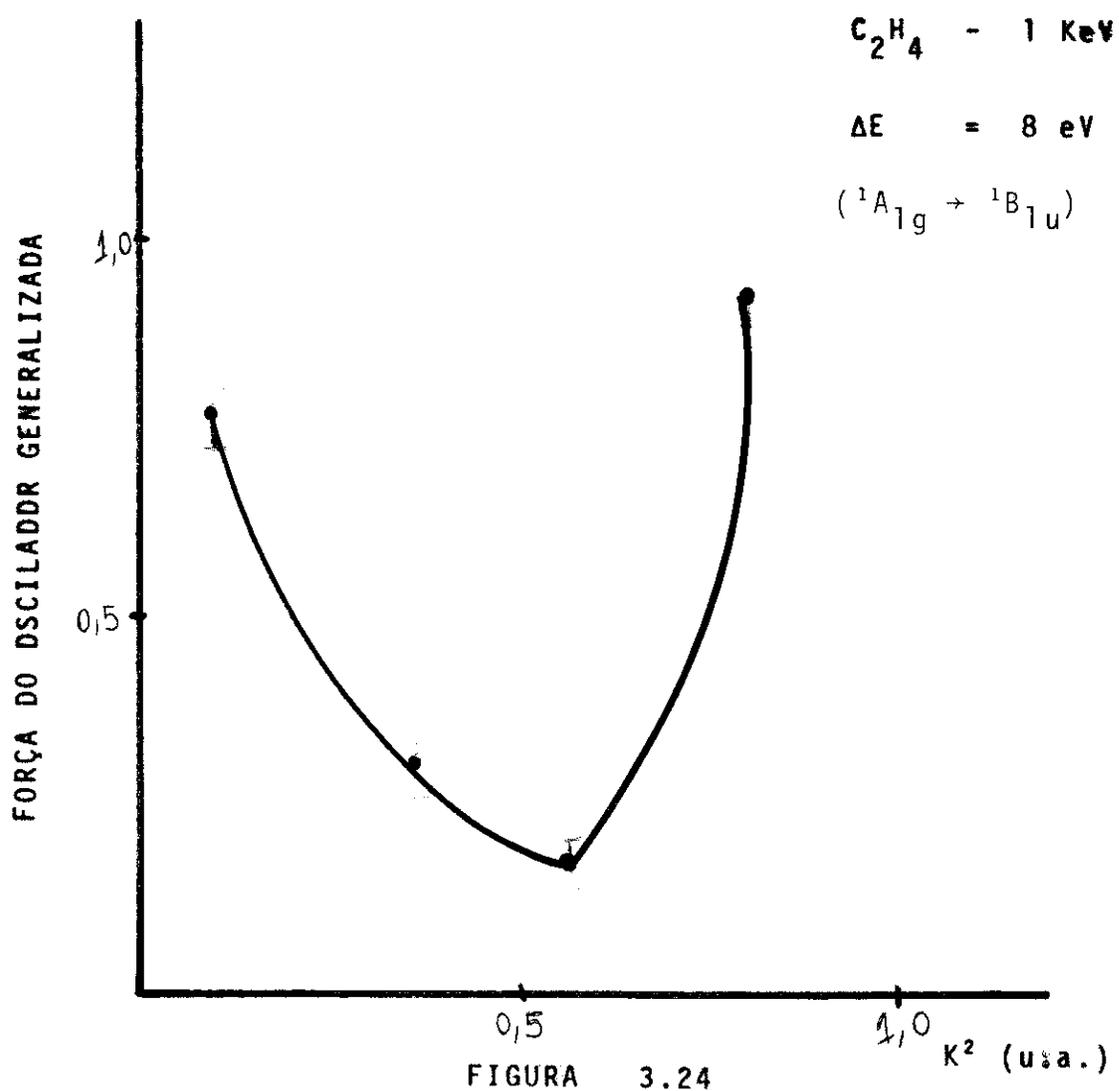


FIGURA 3.23

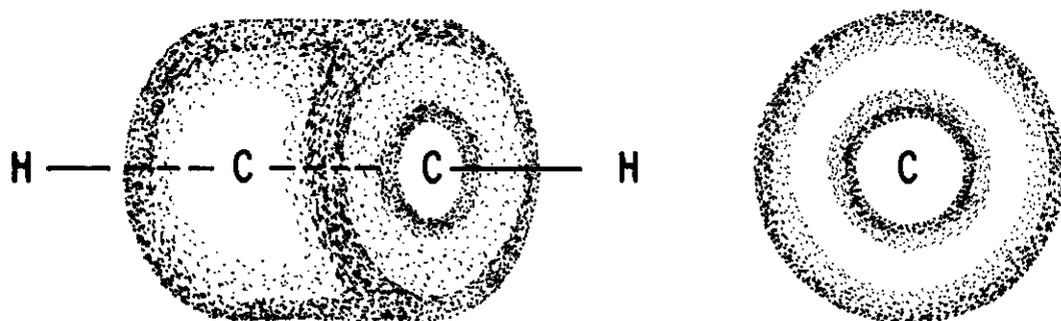


A Figura 3.24 mostra a FOG contra K^2 da molécula de C_2H_4 a 1 KeV para a perda de energia de 8 eV. Confirmamos os resultados obtidos a 400 eV, que demonstraram a existência de um mínimo acentuado na FOG para um conjunto de transições ocorrendo nas vizinhanças de 8 eV (81).

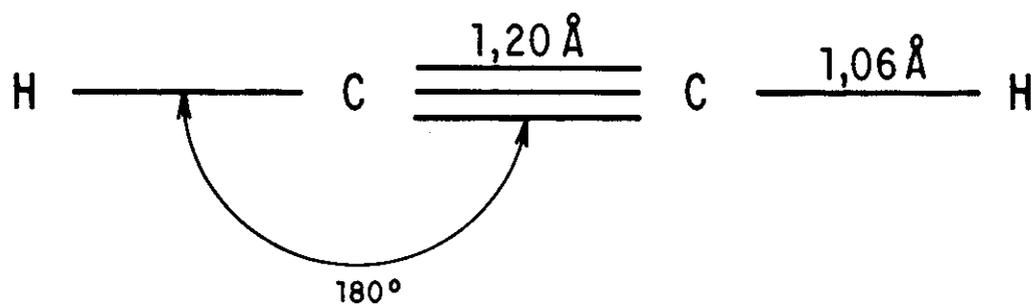
Este comportamento da FOG é bastante interessante, e pode ser observado em átomos e moléculas, estando associado aos nós dos orbitais envolvidos nas transições; constituem-se portanto, em valiosa informação a respeito das funções de onda do sistema em estudo (35).

A molécula de etileno apresenta um dos poucos casos conhecidos e analisados de moléculas poliátômicas que apresentam um mínimo bem definido (81). Este mínimo foi utilizado para caracterizar o caráter Rydberg ou de valência de estados excitados, baseado em resultados teóricos (77) que mostram que apenas os primeiros apresentam mínimos nas curvas de FOG contra K^2 .

Nossos resultados indicam a existência de um mínimo em $K^2 = 0,6$ u.a. e estendem as medidas anteriores para valores de K^2 iguais a 8,8 u.a..



Molécula do Acetileno : ligação tripla Carbono - Carbono



Molécula do Acetileno : forma e dimensões

REPRESENTAÇÃO ESPACIAL DA MOLÉCULA DE ACETILENO

FIGURA 3.25

A amostra utilizada neste trabalho foi fornecida pela White Martins e tem pureza de 99,6%.

Dentre os trabalhos mais significativos já feitos sobre esta molécula podemos citar os de fotoabsorção de Price (67) e os de Eberhardt (82) utilizando radiação de sincroton. Na área de impacto de elétrons podemos citar os trabalhos em alta resolução de Wilden (80) e os estudos de excitação de elétrons de camada interna de Hitchcock (83).

A normalização feita a 4° pode ser vista na fig. 3.26 (75).

Os trabalhos de Bowman (72) e de Lassetre (84) tratam de colisões inelásticas, porém a baixa energia.

Nas Figuras 3.27, 3.28 e 3.29 temos os gráficos referentes a SCDD x ΔE para o C_2H_2 a 2° , 4° e 5° . Nas Figuras 3.30, 3.31, 3.32 temos os gráficos das FOG x ΔE correspondentes.

Os espectros apresentam uma forte dependência angular; dois aspectos extremamente interessantes sobrepõem-se aos demais resultados: em primeiro lugar, a observação nítida de uma transição em aproximadamente 7,3 eV a partir de 5° , um gráfico da FOG contra K^2 mostra que esta transição apresenta um comportamento que pode ser associado a uma transição proibida por dipolo elétrico.

Em segundo lugar, a observação de picos intensos situados acima do primeiro potencial de ionização (11,41 eV) da molécula. Evidências experimentais a respeito destas transições foram obtidas a partir do emprego de radiação de sincroton (85,86) e, dentro do nosso conhecimento, nenhum trabalho de impacto de elétrons descrevendo estes processos existe na literatura. A interpretação adotada para estas transições consiste em considerá-las as-

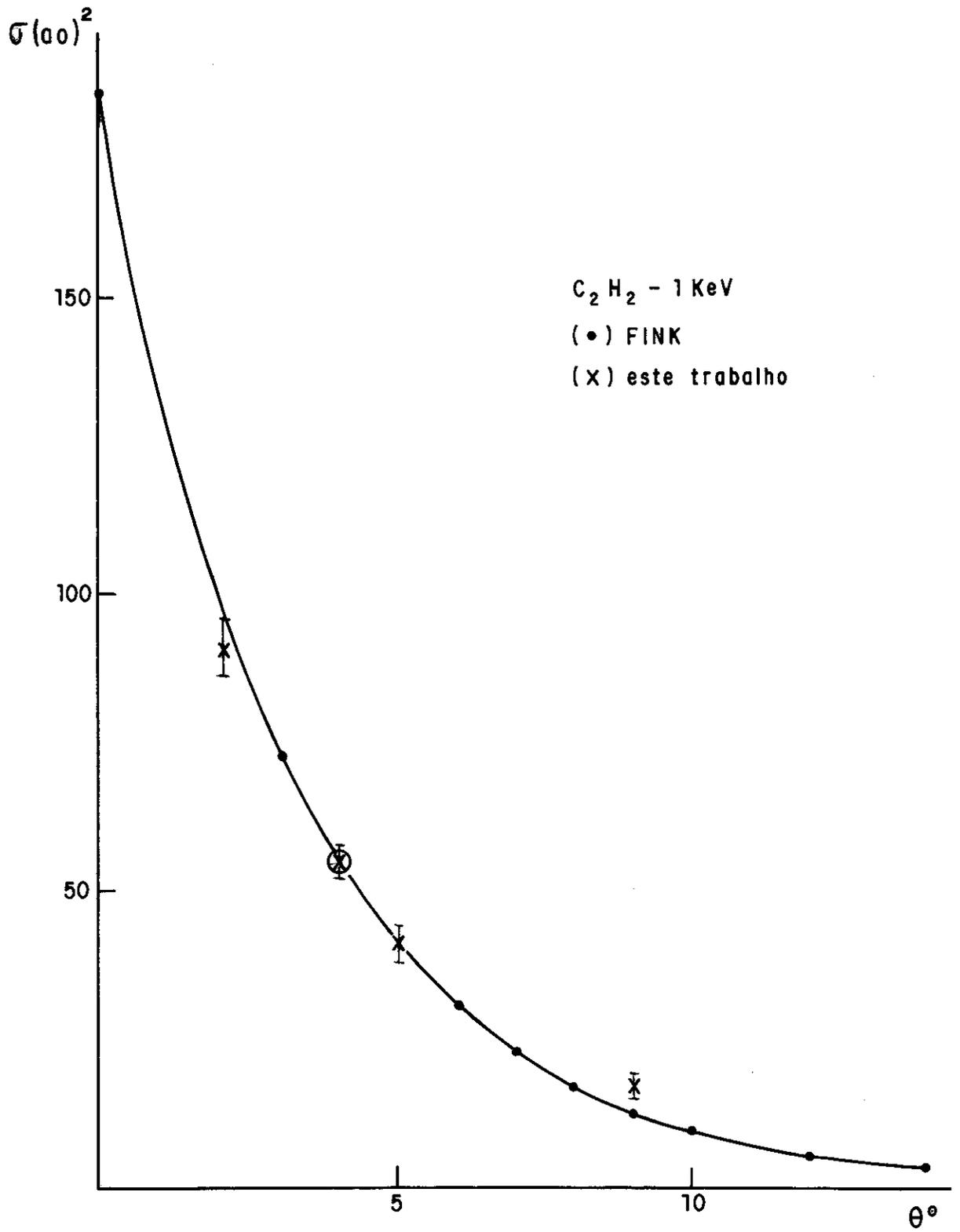


FIGURA 3.26

AMOSTRA : ACETILENO
ENERGIA : 1 KEV
ANGULO : 2 GRAUS

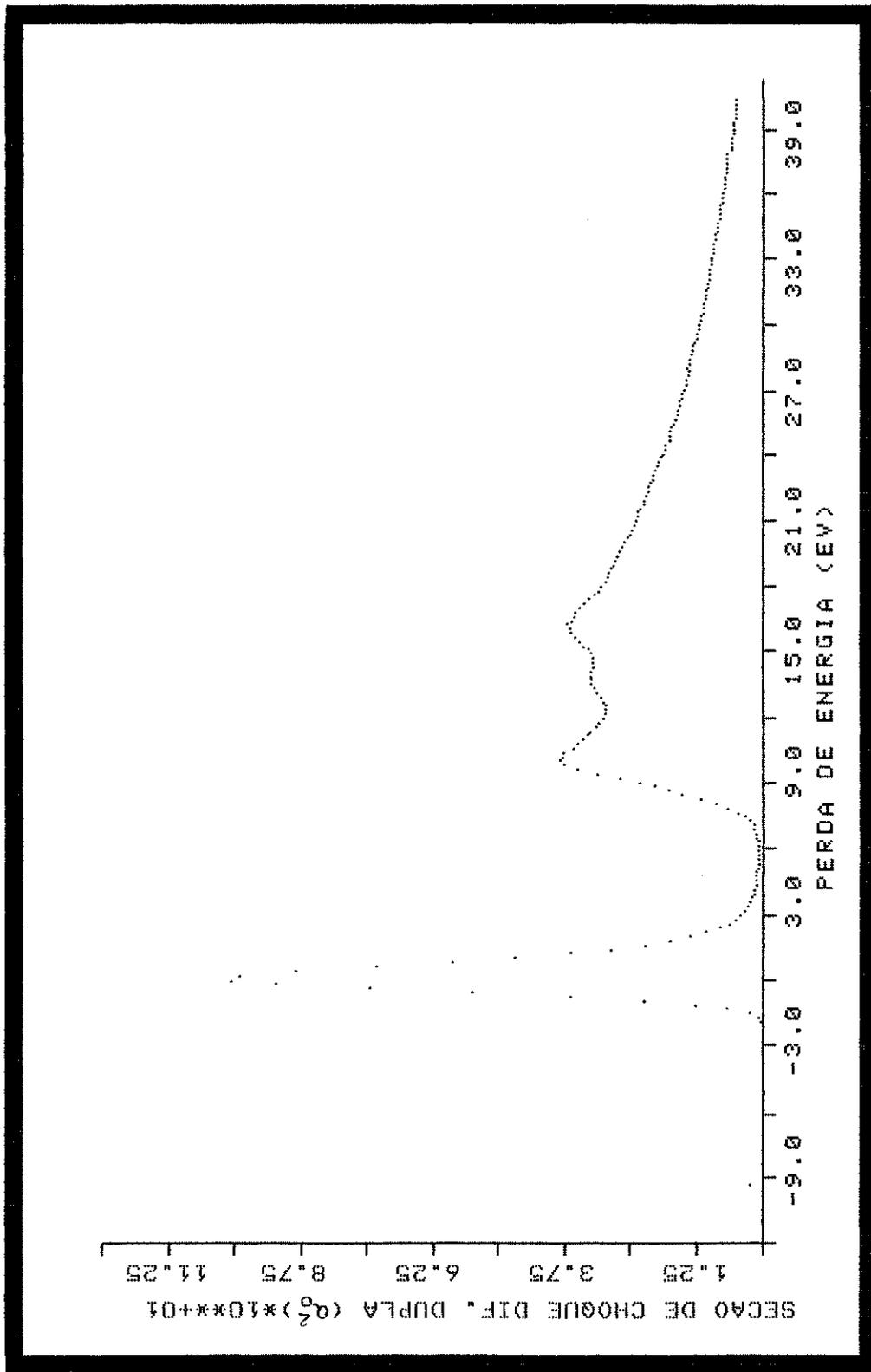


FIGURA 3.27

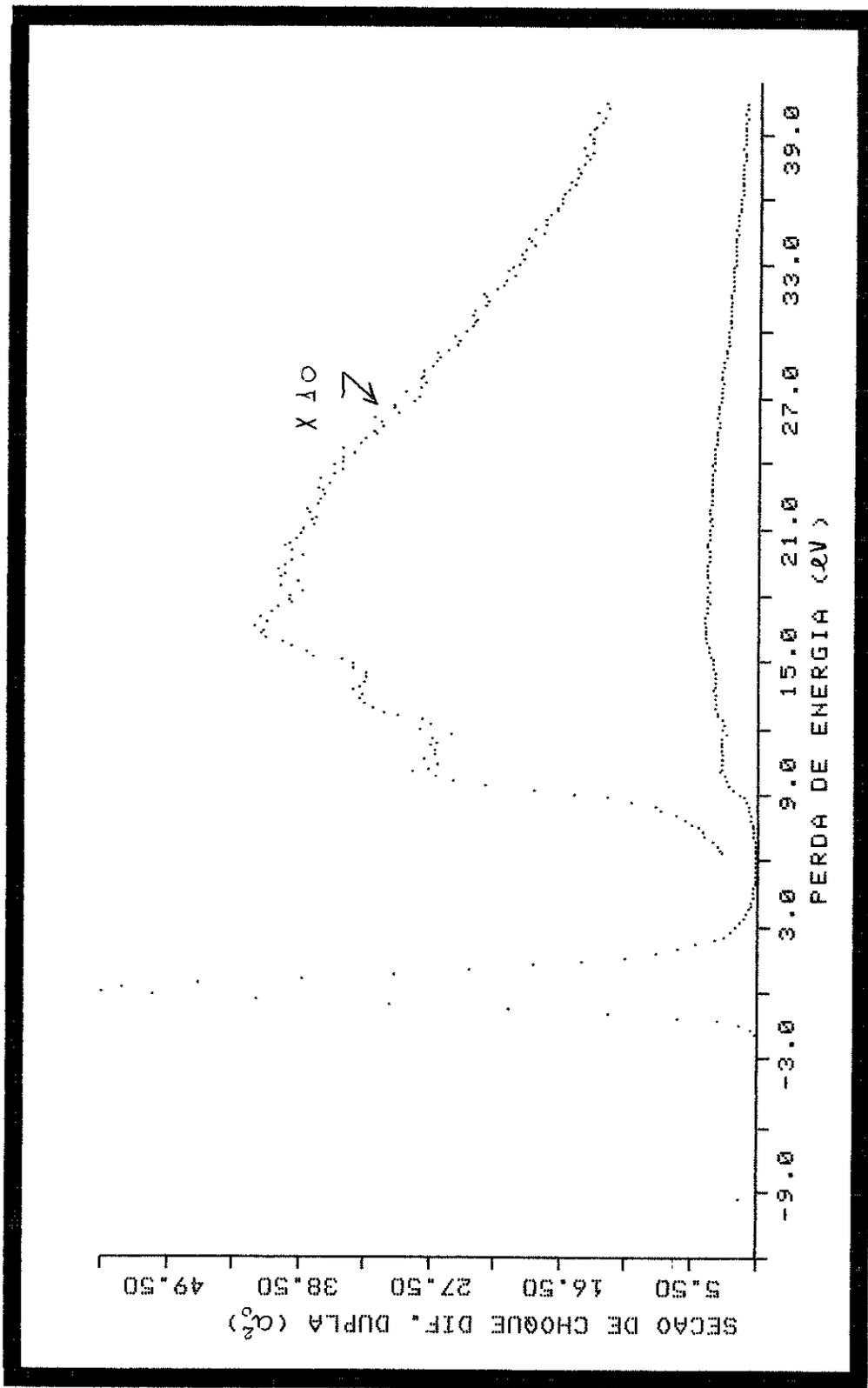
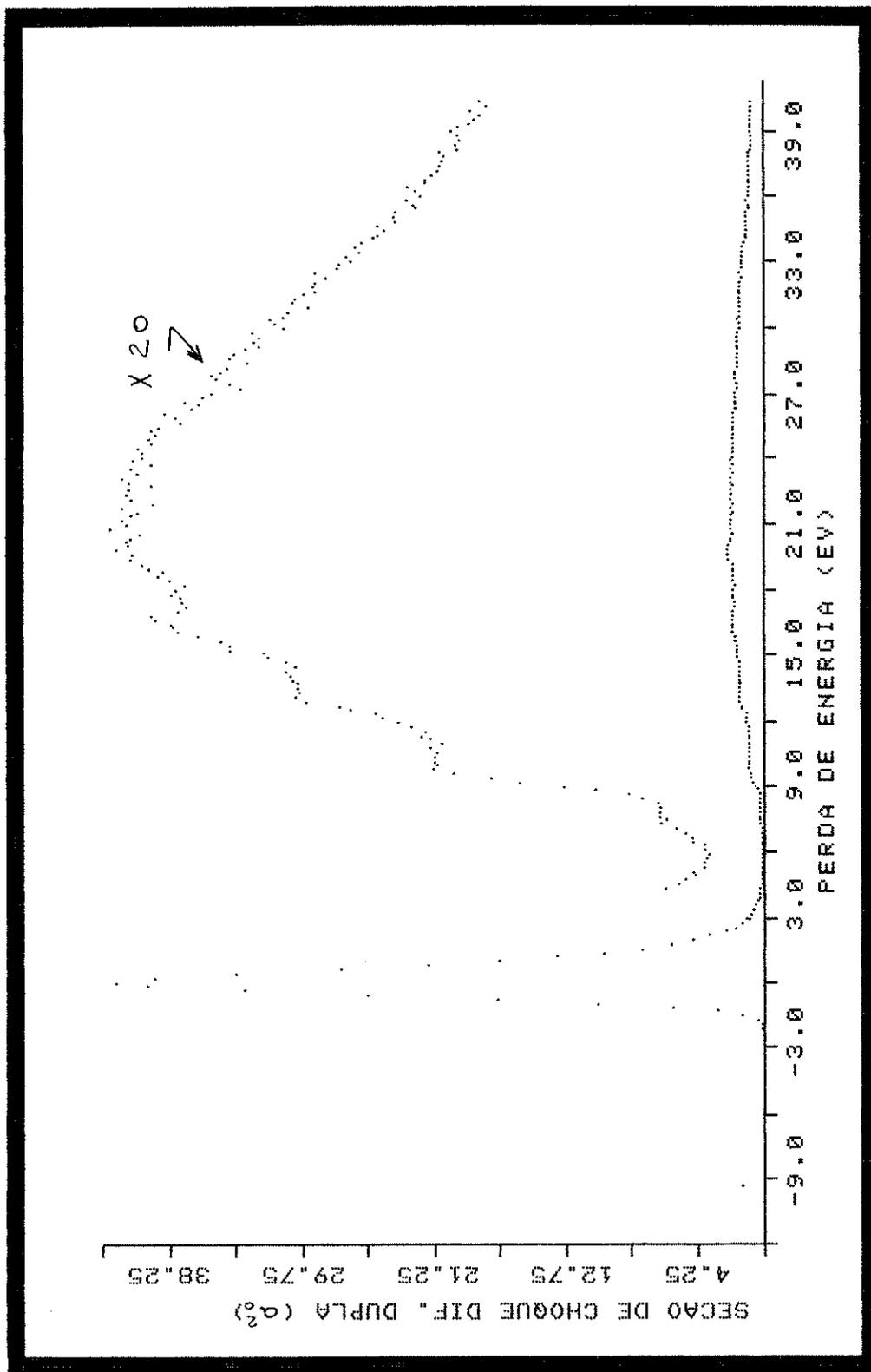


FIGURA 3.28

LABORATORIO DE IMPACTO DE ELETRONS
 AMOSTRA : ACETILENO
 ENERGIA : 1 KEV
 ANGULO : 4 GRAUS



AMOSTRA : ACETILENO
 ENERGIA : 1 KEV
 ANGULO : 5 GRAUS

LABORATORIO DE IMPACTO DE ELETRONS

FIGURA 3.29

AMOSTRA : ACETILENO
ENERGIA : 1 KEV
ANGULO : 2 GRAUS

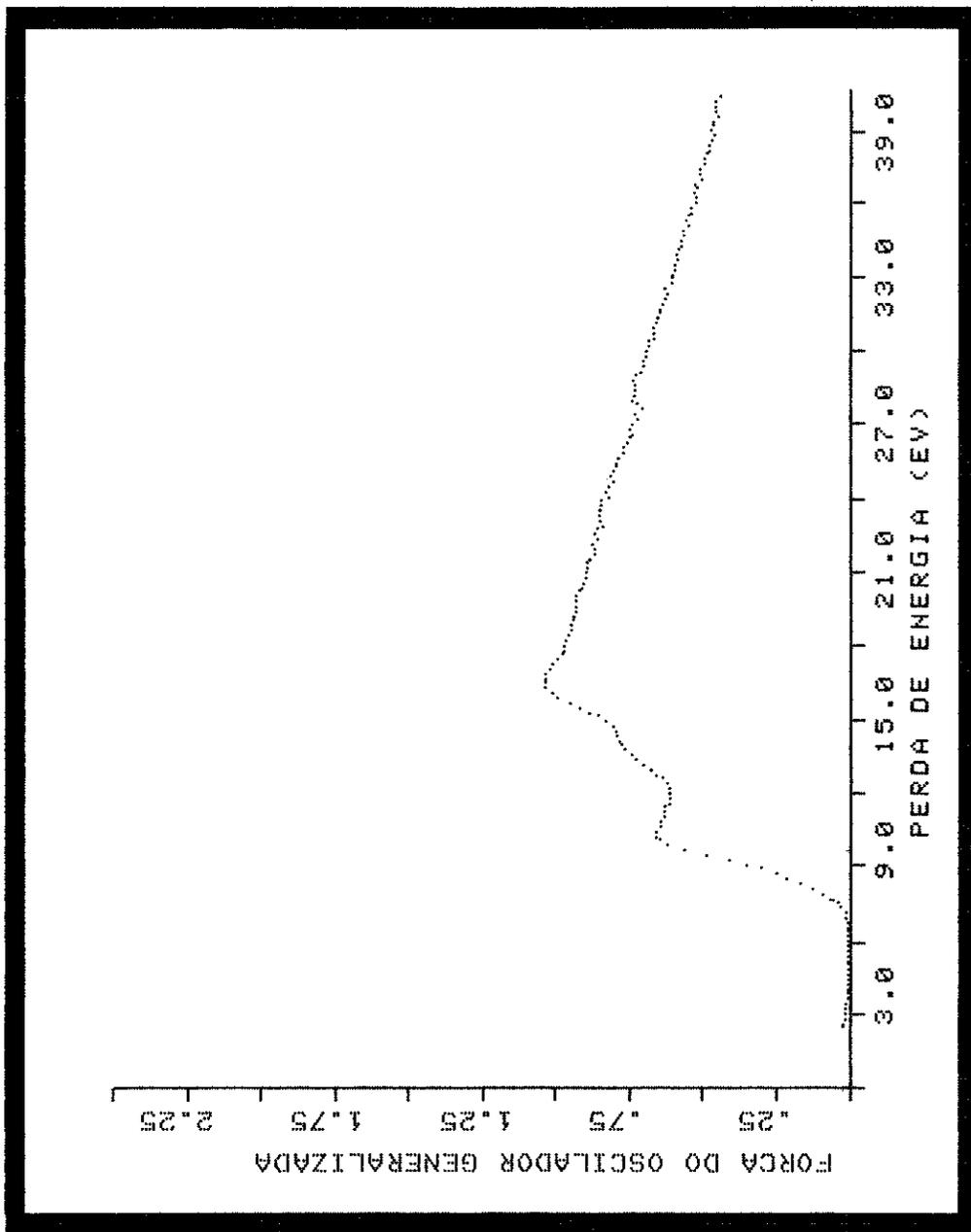


FIGURA 3.30

AMOSTRA : ACETILENO
ENERGIA : 1 KEV
ANGULO : 4 GRAUS

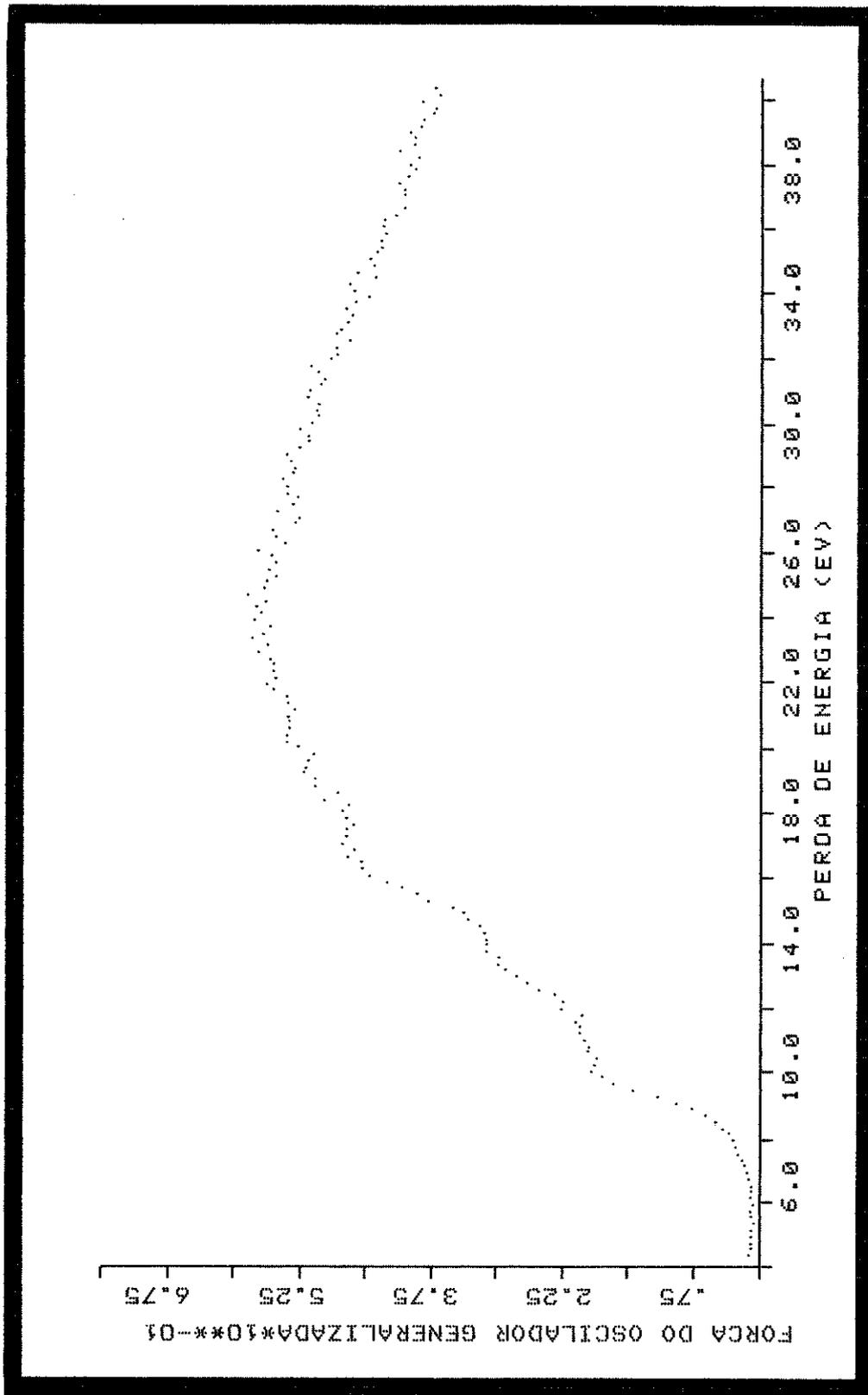


FIGURA 3.31

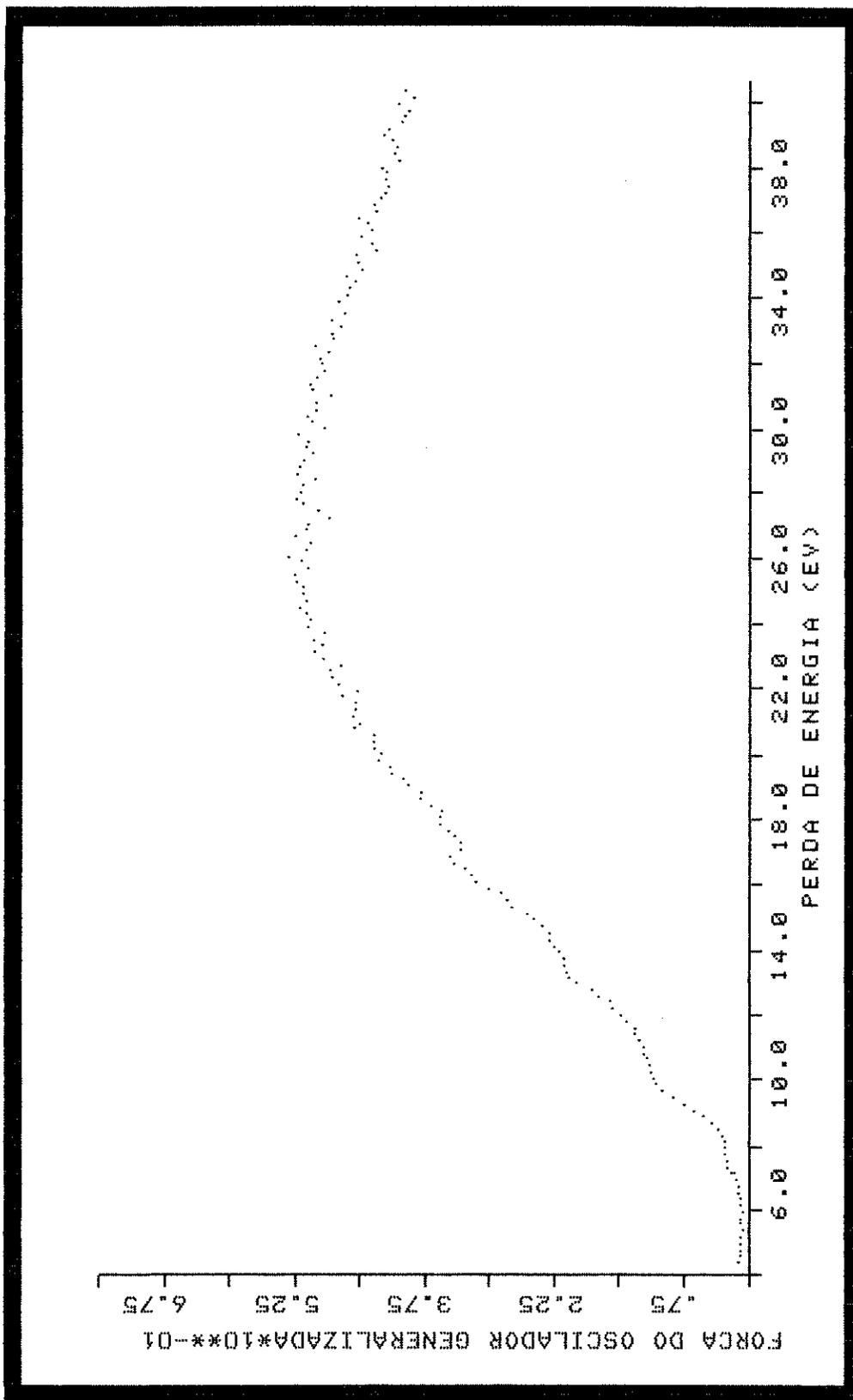


FIGURA 3.29

AMOSTRA : ACETILENO
 ENERGIA : 1 KEV
 ANGULO : 5 GRAUS

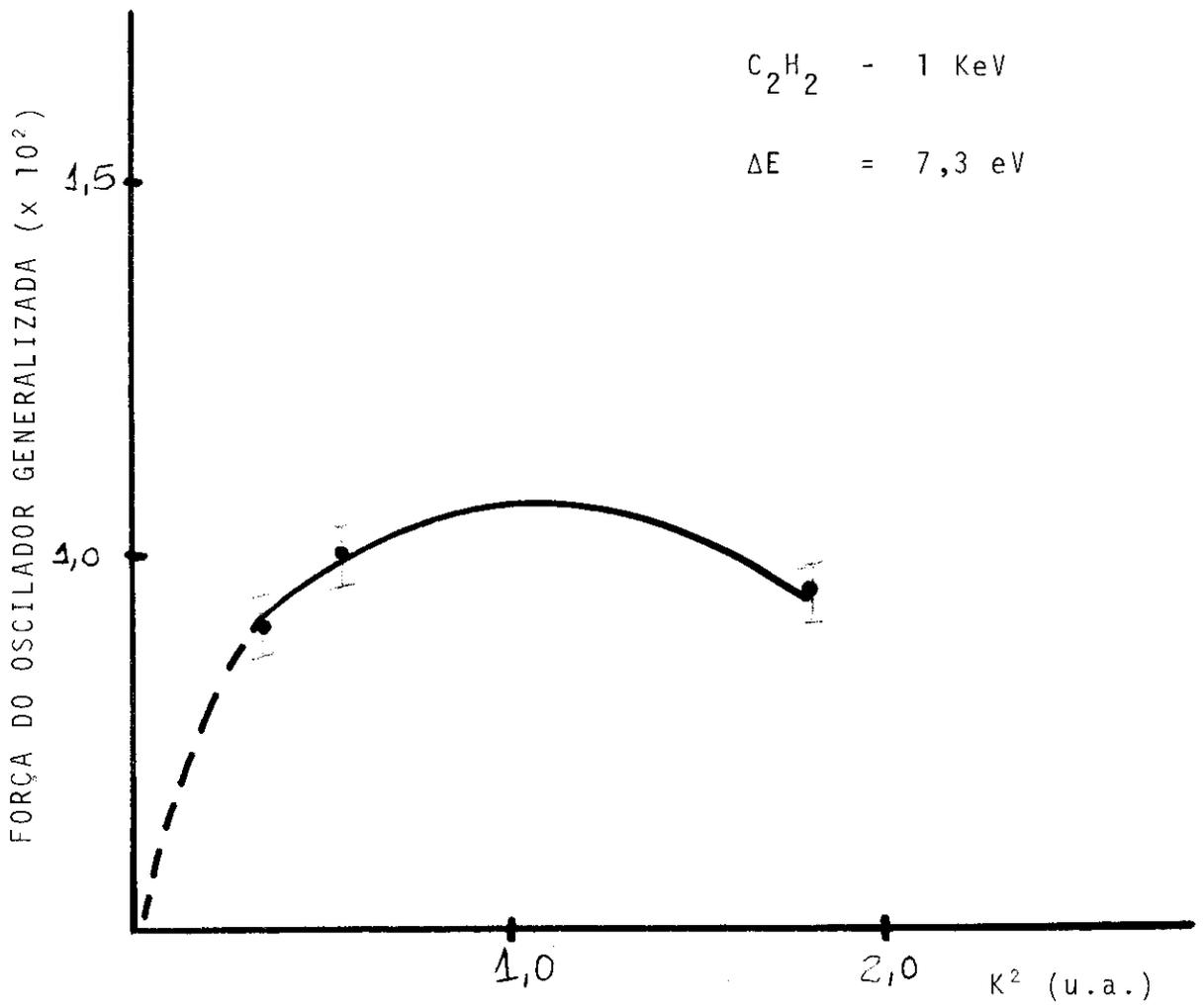


FIGURA 3.33

3.5 ANÁLISE DO ERRO EXPERIMENTAL E CONCLUSÕES

Em nosso trabalho as fontes de erro sistemático são várias, devido a complexidade da experiência. Vamos analisar os principais fatores causadores de erros:

- estabilidade do feixe de elétrons
- variação da pressão
- espalhamento múltiplo
- background
- incerteza angular
- variação do poder de resolução do analisador com a energia dos elétrons (correção de Kollath) (87).

A estabilidade do feixe de elétrons foi monitorada cuidadosamente com o emprego de um coletor tipo gaiola de Faraday. A corrente emitida pelo canhão de elétrons mostrou uma variação máxima da ordem de 0,7% ao longo de 2 horas (medida com o emprego de um amperímetro digital Keithley (modelo 480)).

A estabilidade da pressão foi medida utilizando-se na admissão dos gases, válvulas micrométricas, o que possibilitou um controle adequado da pressão na saída da agulha. A estabilidade provou ser da ordem de 3% quando medida com uma válvula de ionização do tipo Bayand-Alpert.

O espalhamento múltiplo, isto é, o fato de um elétron sofrer duas ou mais colisões dentro do volume de colisão é minimizado através do comportamento já descrito no Capítulo 1.

O background é causado pelo espalhamento dos elétrons incidentes por moléculas situadas fora do volume de colisão e por colisões com as superfícies metálicas do interior da câmara de espalhamento.

O primeiro caso é mais difícil de ser eliminado. Lançamos mão do artifício com o qual simulamos a pressão de trabalho, admitindo gás a mesma pressão, porém numa válvula situada distante do centro de colisão (procedimento este já descrito no item 1.3). Nas nossas condições, este tipo de background é aproximadamente 1,6% para ângulos menores que 3° e 0,5% para ângulos maiores.

O espalhamento nas superfícies metálicas é levado a níveis desprezíveis através do emprego de grafite coloidal e do sistema de dupla fenda.

A incerteza angular depende de dois fatores: intensidade do campo magnético na região de colisão e precisão na leitura do ângulo θ que por sua vez depende do mecanismo de posicionamento angular. No que se refere ao campo magnético, já foi analisado no item 1.5.

O mecanismo de posicionamento angular tem precisão de $1'$, porém o arranjo geométrico utilizado (fendas e volume de colisão) reduz esta precisão para $0,2^{\circ}$.

A variação da resolução do analisador de velocidades de elétrons com a energia dos elétrons foi analisada por Kollath (87). A correção a ser feita nas intensidades dos espectros é por esta razão denominada de correção de Kollath. Barlas (88),

mostrou que para analisadores do tipo Möllenstedt basta multiplicar cada intensidade pelo fator:

$$\frac{E}{E - \Delta E}$$

onde: E = energia do elétron incidente

ΔE = perda de energia.

No nosso caso esta correção não foi feita, levando a uma incerteza da ordem de 1% nas medidas da intensidade.

Os erros aleatórios foram minimizados repetindo-se as varreduras dos espectros um grande número de vezes de modo que tivéssemos sempre, no mínimo, 10^5 contagens no pico elástico que corresponde a uma incerteza de natureza estatística de cerca de 0,3%.

Podemos portanto calcular o erro total na medida da intensidade, como:

$$\epsilon_T = \sqrt{\sum e_i^2}$$

onde:

ϵ_T = erro total

e_i = erros parciais

No nosso caso, o erro total é de no máximo 10%.

Conclusões

Os resultados apresentados neste capítulo demonstram, em nosso entender, que alcançamos o objetivo a que nos havíamos propostos, isto é, o desenvolvimento de uma máquina capaz de permitir o estudo da excitação eletrônica de átomos e moléculas em fase gasosa na região do ultravioleta de vácuo.

Os estudos permitidos pelo espectrômetro neste trabalho, envolvem a determinação de energias de excitação (com resolução máxima de $\sim 0,5$ eV) para transições permitidas e proibidas por regras de seleção do tipo dipolo elétrico, bem como das respectivas seções de choque e forças do oscilador generalizado. O emprego de energias incidentes elevadas (500 - 3000 eV) permite, em princípio, a utilização de um modelo teórico simples (Primeira Aproximação de Born) para a interpretação dos resultados obtidos.

Os espectros e forças do oscilador apresentados confirmam a grande aplicabilidade da técnica de impacto de elétrons para o estudo espectroscópico de estados dipolares e quadrupolares situados abaixo e acima do primeiro potencial de ionização.

Deve-se ressaltar que os picos observados correspondem, em geral, a uma ou mais transições eletrônicas superpostas, acrescidas de seus envelopes vibracionais, usualmente descritos pelo princípio de Franck-Condon.

A existência de picos após o limite de ionização são explicados da seguinte forma. Estes picos não correspondem a ionizações. Eles são mais provavelmente oriundos de excitações sem ionização. Com base na teoria dos orbitais moleculares, os elé-

trons das camadas de valência de moléculas poliatômicas ocupam orbitais moleculares diferentes, aos pares, com spins opostos no estado fundamental. Se os orbitais no estado fundamental tem energias diferentes, então várias séries de excitações são esperadas, cada uma tendo uma ionização, num potencial diferente. Consequentemente, algumas destas excitações devem ocorrer acima do mais baixo potencial de ionização. Isto explica a presença de picos após o primeiro potencial de ionização.

Gostaria ainda, de chamar a atenção para o fato deste espectrômetro haver sido também utilizado no estudo de diversos outros compostos: argônio, butadieno, n-pentano, tetrametilsilano, e trimetil cloro silano, do que resultou, até a presente data, a preparação de uma tese de mestrado e da apresentação de diversos trabalhos em congressos nacionais e internacionais e algumas publicações.

Gostaria de finalizar indicando algumas sugestões para trabalho futuro com este espectrômetro:

- obtenção de EPEE, a vários ângulos com alta resolução, possibilitando a observação da estrutura vibracional de transições eletrônicas. Este trabalho já vem sendo desenvolvido no L.I.E. e deverá, em futuro próximo, fornecer os primeiros resultados.

- Acoplamento de um sistema que permita a detecção, em coincidência de íons ensejando a análise de estados iônicos formados durante o processo de colisão. Este trabalho também já foi executado no L.I.E. e os resultados obtidos com o uso de um ana-

lisador de tempo de voo para a molécula de bromo etano (C_2H_5Br) já estão sendo obtidos.

- Modificação no canhão de elétrons para permitir a aquisição de EPEE a energias mais altas (por exemplo, 10 KeV). O objetivo seria o estudo de excitação de elétrons de camadas internas de átomos de número atômico superior a 10.

- Introdução de um sistema que permita a obtenção de EPEE de amostras líquidas a altas temperaturas.

APÊNDICE A

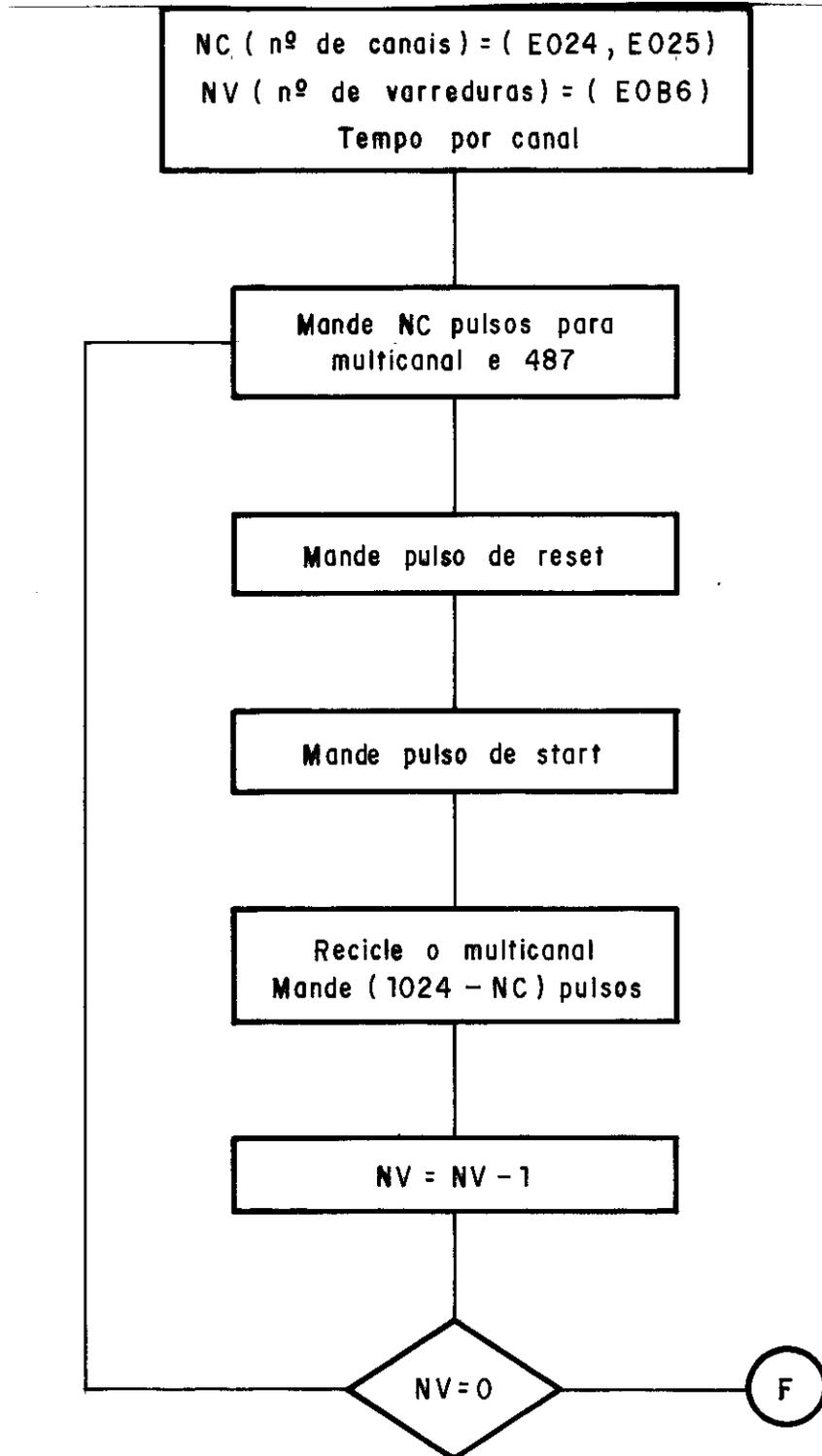
SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS BASEADO NO
MICROCOMPUTADOR MOTOROLA 6802

O procedimento genérico para a obtenção de um EPEE é o seguinte: elétrons espalhados e selecionados em ângulo e energia são enviados a um pré-amplificador, amplificador, discriminador e finalmente armazenados na memória de um analisador multicanal. Este último conta e armazena os pulsos correspondentes ao número de elétrons detetados em uma dada perda de energia num intervalo de tempo pré-definido. A seguir selecionamos outro valor de perda de energia, através da variação do potencial do analisador Möllenstedt, o que é feito através de um gerador de rampa modelo 487 ORTEC (SPECTRUM SCANNER) acumuladas as contagens e assim por diante.

Para obtermos uma boa relação sinal/ruído e melhorarmos a distribuição estatística temos que repetir a "varredura" de um dado espectro inúmeras vezes (100 ou mais). Esta operação pode ser realizada da utilização de um gerador de pulsos (modelo 4610 ORTEC-PROGRAM CONTROL), havendo entretanto a necessidade da presença de um operador para controlar o início de cada varredura. Com o emprego de um microcomputador podemos entretanto automatizar o sistema de varreduras substituindo o 4610 pelo micro.

O fluxograma de controle dos aparelhos pode ser visto na figura A.1.

O controle é feito através de cinco dos oito bits de uma interface paralela, PIA (Peripheral Interface Adapter). Os



FLUXOGRAMA DE CONTROLE DO SISTEMA
FIGURA A.1

bits utilizados são:

Bit 0 - start 487

Bit 1 - clock do multicanal

Bit 2 - reset 487

Bit 3 - clock 487

Bit 4 - inibidor do clock interno do
multicanal (sempre 0).

Os bits 1 e 3 são utilizados para fazer o avanço de canal. O bit 2 faz o 487 retornar a posição inicial e o bit 0 faz o 487 estar preparado para uma nova varredura. O bit 4 é utilizado para inibir o multicanal impedindo que ele avance automaticamente sendo então controlado pelo microcomputador. O bit 4 é ativo quando o bit 1 é passivo e vice-versa.

Com o uso do micro (Motorola MEK 6B02 D5E) podemos programar os seguintes parâmetros:

- número de canais do analisador multicanal (entre 1 e 1024);
- tempo de aquisição de contagens, por canal (entre 60 e 800 ms);
- número de varreduras, por espectro (entre 1 e 256).

APÊNDICE B

SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS BASEADO NO MICRO-
COMPUTADOR UNITRON (APPLE II)

O sistema construído destina-se a aquisição e tratamento de dados de um espectrômetro de impacto de elétrons bem como ao controle do mesmo. Para possibilitar a execução destas tarefas, adicionou-se ao computador uma interface projetada e construída no L.I.E. e desenvolveu-se uma série de programas de aquisição, visualização e tratamento de dados.

A interface contém um contador/temporizador programável, portas de entrada e saída e três elos de comunicação serial.

As portas de entrada e saída são usadas para controlar uma fonte de alta tensão, os elos de comunicação e ler a pressão da câmara de vácuo, através de um medidor de ionização digital.

O contador recebe pulsos diretamente de um conjunto detector-amplificador-discriminador estando limitado a uma taxa máxima de 2×10^6 pulsos/segundo e 2^{32} contagens.

O temporizador usa como base de tempo o sinal de relógio do computador, dividido por 1000 (≈ 1 ms) fornecendo tempos desde 1 até 2^{16} ms (≈ 1 minuto). Como base no temporizador, pode-se fixar os intervalos de tempo requeridos durante a aquisição de dados (t/canal, t/espera por varredura, etc.).

Quanto aos elos de comunicação, o primeiro é usado para transmitir dados de e para um analisador multicanal. O segundo é utilizado para ligar o microcomputador a um computador de grande porte (Burroughs B6700) do Núcleo de Computação Eletrônica da UFRJ simulando um terminal do tipo TTY. O terceiro está ligado a uma console DEC-LA36 que pode ser usada como impressora.

Os programas desenvolvidos foram separados em pacotes e tem como filosofia facilitar ao máximo sua utilização por diversos operadores.

APÊNDICE C

REGRAS DE SELEÇÃO PARA TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

Dentro da PAB, a probabilidade de uma determinada molécula evoluir de um estado eletrônico i para outro estado f como decorrência da colisão com um elétron, pode ser dada por:

$$|\langle \psi_i(\vec{\sigma}_i, \vec{s}_i) | e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} | \psi_f(\vec{\sigma}_f, \vec{s}_f) \rangle|^2$$

onde:

$\psi_i(\vec{\sigma}_i, \vec{s}_i)$ = é a função de onda da molécula no estado i , dependente de coordenadas de posição $\vec{\sigma}_i$ e de spin \vec{s}_i .

$\psi_f(\vec{\sigma}_f, \vec{s}_f)$ = função de onda da molécula no estado f

\vec{K} = vetor transferência de momento

Como $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$ não possui nenhuma dependência de spin, dependendo somente da posição \vec{r} , podemos separar no integrando a componente da função de onda, relacionada com o spin:

$$\langle \psi_i(\vec{\sigma}_i) | e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} | \psi_f(\vec{\sigma}_f) \rangle \langle \vec{s}_i | \vec{s}_f \rangle$$

Pela condição de ortogonalidade das funções de spin, torna-se necessário que

$$\Delta S = 0$$

o que significa que transições do tipo singlete \rightarrow triplete são proibidas na região de $\vec{K} \approx 0$. Porém, à medida que $\vec{K} \rightarrow \infty$, o que significa ângulos grandes e parâmetros de impacto muito pequenos começa haver uma interação muito grande entre o elétron incidente e o alvo possibilitando então que através de uma troca de posição entre os dois elétrons possam ser observadas transições envolvendo alterações de spin. Nas nossas condições de trabalho entretanto, podemos considerar válida a regra $\Delta S = 0$ pois trabalhamos na região de $\vec{K} \approx 0$.

Ainda baseados no fato de termos $\vec{K} \approx 0$, podemos assumir que $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \approx 1 + i\vec{K}\cdot\vec{r}$ e então:

$$\langle \psi_i(\vec{\sigma}_i) | e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} | \psi_f(\vec{\sigma}_f) \rangle \propto \langle \psi_i(\vec{\sigma}_i) | \vec{r} | \psi_f(\vec{\sigma}_f) \rangle$$

Esta integral é exatamente idêntica àquela que é responsável pelas transições eletrônicas induzidas por fótons (tipo dipolo elétrico). Neste caso podemos tirar partido da simetria da molécula e as regras de seleção podem ser obtidas diretamente das tabelas de representações irredutíveis (grupos de ponto). Se ψ_i corresponde a uma representação totalmente simétrica e ψ_f contém as representações de x , y ou z , a transição será permitida por dipolo elétrico. À medida que K aumenta poderemos ter então transições permitidas por quadrupolo elétrico, onde aparecerão termos do tipo xy , x^2 , x^2-y^2 , etc.. A seguir temos as tabelas das representações irredutíveis das moléculas estudadas:

Tabela C1 - etano - grupo D_{3d}

Tabela C2 - etileno - grupo D_{2h}

Tabela C3 - acetileno e nitrogênio - grupo $D_{\infty h}$

Como exemplos podemos observar que a transição a 9,2 eV no N_2 , sendo uma transição do tipo $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ trata-se de uma transição proibida por dipolo elétrico. Por outro lado, a transição a 12,9 eV, do tipo $b^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ é uma transição permitida por dipolo elétrico.

TABELA C.1

ETANO - GRUPO D_{3d}

| D_{3d} | E | $2C_3$ | $3C_2$ | i | $2S_6$ | $3\sigma_d$ | | |
|----------|---|--------|--------|----|--------|-------------|--------------|--------------------------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | x^2+y^2, z^2 |
| A_{2g} | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | R_z | |
| E_g | 2 | -1 | 0 | 2 | -1 | 0 | (R_x, R_y) | $(x^2-y^2, xy),$ $(xz; yz)$ |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | |
| A_{2u} | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | z | |
| E_u | 2 | -1 | 0 | -2 | 1 | 0 | (x, y) | |

TABELA C.2

ETILENO - GRUPO D_{2h}

| D_{2h} | E | $C_2(z)$ | $C_2(y)$ | $C_2(x)$ | i | $\sigma(xy)$ | $\sigma(xz)$ | $\sigma(yz)$ | | |
|----------|---|----------|----------|----------|----|--------------|--------------|--------------|-------|-----------------|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | x^2, y^2, z^2 |
| B_{1g} | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z | xy |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | R_y | xz |
| B_{3g} | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | R_x | yz |
| A_u | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | |
| B_{1u} | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | z | |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | y | |
| B_{3u} | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | x | |

REFERÊNCIAS

- 1) Bonham, R.A., Fink, M., "High Energy Electron Scattering", ACS Monograph 169 (1974).
- 2) Roy, D., Delâge, A., Carette, J.D., Can. J. Phys. 51, 1597 (1973).
- 3) Lassetre, L.N., Berman, A.S., Silverman, S.M., Krasnow, M.E., J. Chem. Phys. 40, 1232, (1964).
- 4) Wellenstein, H.F., J. Appl. Phys. 44, 3669, (1973).
- 5) Sevier D. Kenneth, "Low Energy Electron Spectrometry", Wiley Interscience, 1972.
- 6) Blaauw, H.J., Wagenaar, R.W., Barends, D.H., de Heer, F.J., J. Phys. B 13, 359 (1980).
- 7) Duc, B.M., Jardin, C., Gauthier, J.P., Michel, P., J. Phys. E., Sci. Instruments 12, 43 (1979).
- 8) Preston, J.A., Hender, M.A., MacDonkey, J.W., J. Phys., E., Sci. Instrum. 6, (1973).
- 9) de Heer, F.J., Carrière, J.C., J. Chem. Phys., 55, 3B29, (1971).
- 10) Massey, H.S.W., Burhop, E.H.S., Gilbody, H.B., "Electronic and Ionic Impact Phenomena", 2nd Ed. Vol. I e II. Oxford at The Clarendon Press, (1969).

- 11) Mott, N.F., Massey, H.S., "The Theory of Atomic Collisions", 3rd Ed. Oxford at the Clarendon Press, 1965.
- 12) Peixoto, E.M.A., Tese de Livre Docência - São Paulo, 1975.
- 13) Jansen, R.H.J., Tese de Doutorado, Holanda, 1975.
- 14) Velez, A.L., Tese de Mestrado, Colômbia, 1972.
- 15) Trajmar, S., Register D.F., "Electron Molecule Collisions" Chap. VII, Plenum Press.
- 16) Lewis, B.R., McCarthy, I.C., Teubner, P.J.O., Weigold, E., J. Phys B, 8, 212 (1975).
- 17) Nogueira, J.C., Peixoto, E.M.A., Phys. Rev. A13, 1352 (1976).
- 18) Souza, G.G.B., Tese de Doutorado, São Paulo, 1976.
- 19) Superior Electronics Corporation 208-212, Piaget Avenue, Clifton, N.Jersey, U.S.A.
- 20) Bederson, B., Fite, W.L., "Methods of Experimental Physics", vol. 7, Parte A, Academic Press, 1968.
- 21) Kerwin, L. Marmet, J., Carette, D., "Case Studies in Atomic Collision Physics I", Ed. E. D. McDaniel, M.R. McDowell, North-Holland Publishing Co., 1969, p. 527.

- 22) Bethe, H.A., "Intermediate Quantum Mechanics", W.A. Benjamin Inc., N. York, 1964.
- 23) Scott, G.G., Rev. Sei Instrum., 28, 270 (1957).
- 24) Lindau, I., Hagström, S.B.M., J. Phys. E., 4, 936 (1971).
- 25) Cacak, R.K., Craig, J.R., Rev. Sci. Instrum., 40, 11, 1468 (1969).
- 26) Möllenstedt, H.F., Schmoranzner, A., Bonham, R.A., Wong, T.C., Lee, J.S., Rev. Sci. Instrum. 46, 92 (1975).
- 27) Gauth, B., Comptes Rendus 239, 402 (1954).
- 28) Marthon, L., Leder, L.B., Mendlowitz, H., Adv. in Electronics & Electron Physics VII, 184 (1955).
- 29) Leder, L.B., Phys. Rev. 103, 1721 (1956).
- 30) Carillon, A., Gauthier, B., Comptes Rendus B263, 1242 (1966).
- 31) Metherell, A.J.F., Whelan, M.J., J. Appl. Phys., 37, 1737 (1966).
- 32) Aumüller, W., Optik 27, 577 (1968).
- 33) Metherell, A.J.F., Adv. in Optical & Electronic Microscopy 4, 203 (1971).
- 34) Souza, G.G.B. de, Mata, C.M.A.L.T., 35^a Reunião Anual da SBPC, Belém, 1983.

- 35) Inokuti, M., Rev. Mod. Phy., 43, 297 (1971).
- 36) Schagen, P., Pietri, G., "Channel Electron Multipliers".
- 37) Eschard, G., Manley, B.W., "Principles & Characteristics of Channel Electron Multipliers".
- 38) Souza, G.G.B. de, Pontes, F.C., XVI Reunião Anual da SBPC, São Paulo, 1984.
- 39) Souza, G.G.B. de, Pontes, F.C., Gamal, H., "Simple; Low Cost, Data Acquisition System for EELS", XIV ICPEAC, Stanford, USA, 1985.
- 40) Messiah, A., "Quantum Mechanics", Vol. I e II, North Holland Publishing Company, 1965.
- 41) Schiff, L.I., "Quantum Mechanics", McGraw-Hill, New York, 1968.
- 42) Post Jr., D.E., Tese de Doutorado, Universidade de Stanford, USA, 1974.
- 43) Schiff, L.I., Physical Review 103, 443 (1956).
- 44) Read, F.H., Whiterod, G.L., Proceedings of the Physical Society 82, 434 (1963).
Ibid 83, 619 (1964); ibid 85, 71 (1965).
- 45) Hartree, D.R., Proceedings of the Cambridge Phil. Soc. 24, 111 (1927).

- 46) Bethe, H.A., Ann. Physik 5, 325 (1930).
- 47) Lassetre, E.N., Francis, S.A., J. Chem. Phy. 40, nº 5, 1208 (1963).
- 48) Trajmar, S., Cartwright, D.C., Phy. Rev. A13, 216 (1976).
- 49) Moiseiwitsch, B.L., Smith, S.J., Rev. Mod. Phy. 40, 238 (1968).
- 50) Whitten, R.C., Pappoff, I.G., "The Physics of the Lower Ionosphere", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1965.
- 51) Englehardt, A.G., Phelps, A.V., Risk, C.G., Phys. Rev. 135, A1566 (1964).
- 52) Cartwright, D.C., Williams, W., Trajmar, S., Ann. Géophysique 28, 403 (1972).
- 53) Brinkmann, R.T., Trajmar, S., Ann. Géophysique 26, 201 (1970).
- 54) Herzberg, G., "Molecular Spectra and Molecular Structure I - Spectra of Diatomic Molecules", D. Van Nostrand Company Inc., New York, 1951.
- 55) Lucas, C.A., Tese de Mestrado, I.Q.-UFRJ, 1985.
- 56) Jansen, R.H.J., de Heer, F.J., Luyken, H.J., Van Wingerden, B., Blaauw, H.J., J. Phy. B., Atomic and Molecular Phys., 9, 185 (1976).

- 57) Lee, J.S., Wong, T.C., Bonham, R.A., J. Chem. Phys., 63,
no 4, 1643 (1975).
- 58) Dey, S., Dixon, A.J., McCarthy, I.E., Weigold, E.,
J. Elec. Spec. and Rel. Phenomena 9, 397 (1976).
- 59) Csanak, G., Cartwright, D.C., Srivastava, S.K., Trajmar,
S., "Electron - Molecule Interactions and their
Applications", Academic Press, 1983.
- 60) Palke, W.E., Lipscomb, W.N., J. Am. Chem. Soc., 88,
2384 (1966).
- 61) Clementi, E., Davis, D.R., J. Chem. Phys., 45, 2593 (1966).
- 62) Veillard, A., Chem. Phys. Lett. 3, 128 (1969).
- 63) Fink, M., Allen, L.C., J. Chem. Phys. 46, 2261 (1967).
- 64) Clementi, R., Popkie, H., J. Chem. Phys., 57, 4870 (1972).
- 65) Johnson, K.E., Kim, K., Johnston, D.B., Lipsky, S.,
J. Chem. Phys., 70, 2189 (1979).
- 66) Pearson, E.F., Innes, K.K., J. Mol. Spec., 30, 232 (1969).
- 67) Price, W.C., Phys. Rev. 47, 444 (1935).
- 68) Raymond, J.W., Simpson, W.T., J. Chem. Phys. 47, 430
(1967).
- 69) Hudson, R.D., Rev. Geophys. Space Phys., 9, 305 (1971).

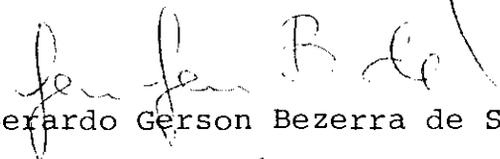
- 70) Koch, E.E., Skibowski, M., Chem. Phys. Lett. 9, 429 (1971).
- 71) Lassetre, E.N., Skeberle, A., Dillon, M.A., J. Chem. Phys., 49, 2382 (1968).
- 72) Bowman, C.R., Miller, W.D., J. Chem. Phys., 42, 681 (1965).
- 73) Hitchcock, A.P., Brion, C.E., J. Elec. Spec. and Rel. Phen. 10, 317 (1977).
- 74) Matsunaga, D., Kubo, M., Tanaka, H., XII ICPEAC - Gattinburg, U.S.A., Abstract of Contributed Papers, pg. 358.
- 75) Fink, M., Jost, K., Hermann, D., J. Chem. Phys., 63, 1985 (1975).
- 76) Betz, A.L., The Astrophysical Journal 244, L103 (1981).
- 77) Miller, K.J., J. Chem. Phys. 51, 5235 (1969).
- 78) Dunning, T.H., McKoy, V., J. Chem. Phys. 47, 1735 (1967).
- 79) Walker, I.C., Stamatovic, A., Wong, S.F., J. Chem. Phys., 69, 5532 (1978).
- 80) Wilden, D.G., Comer, J., J. Phys. B., 12, L371 (1979).
- ibid 10, L403 (1977).
- 81) Krauss, M., Mielczarek, S.R., J. Chem. Phys., 51, 5241 (1969).

- 82) Eberhardt, W., Haelbich, R.P., Iwan, M., Koch, E.E., Kunz, C., Chemical Phys. Lett. 40, 180 (1976).
- 83) Hitchcock, A.P., Brion, C.E., J. Elec. Spec. and Rel. Phen., 22, 283 (1981).
- 84) Lassettre, E.N., Skeberle, A., Dillon, M.A., J. Chem. Phys. 46, 36 (1967).
- 85) Parr, A.C., Ederer, D.L., West, J.B., Holland, D.M.P., Dehmer, J.L., J. Chem. Phys. 76, 4349 (1982).
- 86) Hayaishi, T., Iwata, S., Sasanuma, M., Ishiguro, E., Morioka, Y., Iida, Y., Nakamura, M., J. Phys. B, 15, 79 (1982).
- 87) Kollath, R., Ann. Phys. 27, 721 (1937).
- 88) Barlas, D., Tese de Doutorado, Universidade de Brandeis, 1977.
- 89) Singh, A.N., Prasad, R.S., Chem. Phys. 49, 267 (1980).

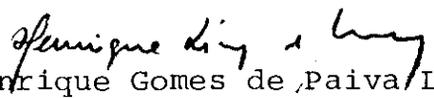
Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:


Fernando de Souza Barros
Presidente


Alceu Gonçalves de Pinho Filho


Gerardo Gerson Bezerra de Souza


Aldo Félix Craievich


Henrique Gomes de Paiva Lins de Barros


Myriam Malvina Segre de Giambiagi

Rio de Janeiro, 08 de julho de 1985