

HELOISA MARIA BOECHAT ROBERTY

EXCITAÇÃO DE ELÉTRONS DE VALÊNCIA E DE CAMADA INTERNA  
DE GASES DE INTERESSE ASTROFÍSICO,  
ATRAVÉS DA TÉCNICA DE IMPACTO DE ELÉTRONS

TESE DE DOUTORADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

RIO DE JANEIRO, 1990

Dedico esta tese ao Nilson e  
aos meus filhos Bruno e Nara.

## Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do grupo de pesquisa do Laboratório de Impacto de Elétrons do I.Q. da UFRJ, onde sempre prevaleceu um clima gostoso de otimismo, amizade, dinamismo e coesão entre seus integrantes, que contruibuiu imensamente para a realização deste trabalho. Quero enfatizar meus agradecimentos a:

Prof. Gerardo Gerson Bezerra de Souza, pela verdadeira orientação caracterizada pelo incentivo à criação científica e à modernização; pela presença constante nas dificuldades somada à amizade e à compreensão.

Frederico C. Pontes pela constante ajuda nas soluções de problemas, pelas saudáveis críticas, pela profunda confiança depositada neste trabalho que tanto o impulsionou e principalmente pela sua grandeza interior.

Carlos A. Lucas, pelo importante apoio na operação do espectrômetro, na aquisição de dados e pelo seu entusiasmo contagiante.

Carlinhos Bielschowsky, pelas críticas construtivas, pelas constantes discussões teóricas e pelo grande carinho.

A. Cecília A. e Souza, pela imensa força transmitida pela sua postura pragmática diante da vida.

Aldo S. Cardoso, pela grande amizade.

César Gil pelo desenvolvimento de programas computacionais, que tanto auxiliaram neste trabalho.

Ângela, Rosana, Ademário e Joselito pelo grande carinho e amizade.

Agradeço também:

Aos técnicos mecânicos Edgar, Sidney, Domingos pelos excelentes trabalhos executados.

A todos os professores do Departamento de Astronomia, pela força e compreensão em especial à Lília, Encarnação, Jorge, José Augusto.

Aos professores e funcionários do Departamento de Físico-Química.

À Maria Arlinda Costa pelo auxílio na infraestrutura familiar

As Instituições FINEP e CNPq pelo apoio financeiro.

## Resumo

Este trabalho versa sobre o desenvolvimento e a aplicação da técnica de impacto de elétrons, particularmente a espectroscopia de perda de energia de elétrons, ao estudo da excitação de elétrons de camada de valência e camada interna de átomos e moléculas de interesse astrofísico, como Argônio,  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$ .

Desenvolveu-se o projeto e a construção de um novo analisador de velocidades de elétrons do tipo Filtro de Wien, que utiliza de campos elétrico e magnético perpendiculares entre si para dispersar elétrons de diferentes energias, empregando lentes eletrostáticas de imersão antes e depois da região de análise. Ficou caracterizado que este dispositivo é capaz de obtenção de espectros de excelente qualidade, numa extensa faixa de energias de impacto (0,2 a 1,0 keV). Devido ao significativo aumento da relação sinal-ruído, este analisador demonstrou um ótimo desempenho na aquisição de espectros de camadas internas. Para serem efetuados os testes com o novo analisador foi construído um espectrômetro de impacto de elétrons.

O exame espectroscópico dos gases em estudo geraram novas informações como a determinação do mínimo na curva da Força do Oscilador Generalizada FOG em função do quadrado da transferência de momento  $K^2$  para a transição  $3p^6 \rightarrow 3p^5(4s, 4s')$  do átomo de Argônio e para a transição de Rydberg  $\tilde{A}(^1A_2'') \leftarrow X(^1A_1)$  da molécula  $\text{NH}_3$ . Foram estudadas transições de camada interna do Argônio,  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ . Determinou-se a curva de Força do Oscilador Generalizada em função de  $K^2$ , para a transição de camada interna  $\text{Cl}s (2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u)$  da molécula  $\text{CO}_2$  e a comparação com resultados teóricos mostrou uma ótima concordância.

## VI

### Abstract

This thesis describes the development and application of the electron impact technique for the study of the excitation of valence and inner-shell electrons in atoms and molecules of astrophysical interest.

A new electron velocity analyzer based on the Wien Filter principle, has been developed. In this analyzer an electrical and magnetic field perpendicular to each other, disperse electrons of different energies. Immersion electrostatic lenses are employed, in order to decelerate and accelerate the electrons respectively before and after energy dispersion. This analyzer has demonstrated an excellent capability to determine the energy loss spectra in an extended impact energy range (0.2 eV to 1.5 eV). The high inherent signal/noise ratio has led to the acquisition of well-defined and reliable inner-shell spectra. A new electron impact spectrometer has been built in order to test the electron analyzer.

The behaviour of the Generalized Oscillator Strength (GOS) as a function of the momentum transfer,  $K^2$ , has been determined for the following transitions:  $3p^6 \rightarrow 3p^5(4s, 4s')$  in Argon;  $\tilde{A}(^1A_2) \leftarrow \tilde{X}(^1A_1)$  transition in  $NH_3$  and  $(C1s) 2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$  in  $CO_2$ . The extrapolated optical oscillator strengths agree with previously determined results. A minimum in the GOS curves for the  $3p^6 \rightarrow 3p^5(4s, 4s')$  and  $\tilde{A}(^1A_2) \leftarrow \tilde{X}(^1A_1)$  transitions have been observed. Previously unreported electronic transitions have been observed in the  $CO_2$  and  $NH_3$  molecules.

## VII

### Sumário

	pág.
Agradecimentos.....	III
Resumo.....	V
Abstract.....	VI
Sumário.....	VII
Figuras.....	X
Tabelas.....	XII
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1 - Teoria .....	5
1.1 - Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria.....	5
1.1.1 - Força do Oscilador Óptico.....	10
1.2 - Teoria do Espalhamento de Elétrons.....	13
1.2.1 - Primeira Aproximação de Born.....	17
1.2.1.1 - Força do Oscilador Generalizada.....	19
CAPÍTULO 2 - Método Experimental.....	23
2.1 - A Técnica de Impacto de Elétrons.....	26
2.2 - Descrição do Espectrômetro de Impacto de Elétrons II.....	28
2.2.1 - A Câmara de Espalhamento.....	28
2.2.2 - O Sistema de Vácuo.....	30
2.2.3 - O Canhão de Elétrons.....	31
2.2.4 - O Sistema de Posicionamento Angular e de Injeção de gás.....	34
2.2.5 - Bobinas de Helmholtz.....	35

## VIII

2.2.6 - O Analisador de Velocidades Filtro de Wien.....	37
2.2.6.1 - Revisão da Literatura.....	37
2.2.6.2 - Teoria.....	38
2.2.6.3 - Projeto e Construção.....	44
2.2.6.4 - Caracterização e Funcionamento.....	53
2.2.7 - O Analisador de Velocidades Möllenstedt.....	67
2.2.8 - Espectrômetro de Impacto de Elétrons I.....	69
2.2.9 - Sistemas de Detecção.....	69
2.2.10 - Sistema de Aquisição de Dados.....	72
2.3 - Procedimento Experimental.....	73
2.3.1 - Obtenção dos Espectros de Perda de Energia.....	73
2.3.2 - Determinação do Ângulo Zero.....	76
2.3.3 - Calibração de Energia.....	77
2.3.4 - Espalhamento Múltiplo.....	78
2.4 - Tratamento de Dados.....	79
2.4.1 - Determinação das Áreas dos Picos.....	79
2.4.2 - Correção do Background.....	80
2.4.3 - Correção de Kollath.....	81
2.4.4 - Normalização.....	81
2.4.5 - Erro Experimental.....	84
CAPÍTULO 3 - Estudo do Átomo Argônio.....	89
Introdução.....	89
3.1 - Transição $3p^6 \rightarrow 3p^5(4s, 4s')$ .....	90
3.1.1 - Revisão Bibliográfica.....	90
3.1.2 - Obtenção dos Dados.....	91
3.1.3 - Resultados .....	92
3.1.4 - Discussão e Conclusões.....	96



3.2 - Transição $2p^6 \rightarrow 2p^5(4s)$ .....	99
CAPÍTULO 4 - Estudo da Molécula de $CO_2$ .....	106
4.1 - Revisão Bibliográfica.....	107
4.2 - Espectroscopia: Considerações gerais.....	110
4.3 - Obtenção dos dados experimentais.....	116
4.4 - Obtenção teórica da FOG para a transição $(C1s)2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$	116
4.5 - Resultados e Discussão.....	118
CAPÍTULO 5 - Estudo da Molécula de $NH_3$ .....	138
Introdução.....	138
5.1 - Espectroscopia: Considerações gerais.....	140
5.2 - Obtenção dos Dados.....	143
5.3 - Resultados e Discussão.....	144
APÊNDICE I - Lentes Eletrostáticas.....	159
APÊNDICE II - Generalized Oscillator Strenght for the $3p^6 \rightarrow 3p^5(4s, 4s')$ transition in argon.....	169
CONCLUSÕES.....	170
REFERÊNCIAS.....	172

## Figuras

Figura 2.1 - Desenho esquemático do Espectrômetro II.....	29
Figura 2.2 - Esquema do canhão de elétrons.....	33
Figura 2.3 - O Analisador Filtro de Wien.....	38
Figura 2.4 - Região dispersiva.....	46
Figura 2.5 - Esquema do analisador Filtro de Wien.....	50
Figura 2.6 - Relação de $V_3$ , corrente no enrolamento I em função da da ddp entre as placas.....	63
Figura 2.7 - Trajetórias dos elétrons na lente eletrostática (980 eV).....	64
Figura 2.8 - Trajetórias dos elétrons na lente eletrostática (930 eV).....	65
Figura 2.9 - Espectros de perda de energia em obtidos com o Filtro de Wien em energias incidentes de 210 eV e 1000 eV.....	66
Figura 2.10- Analisador Möllenstedt.....	68
Figura 2.11- Detector de elétrons e seu circuito.....	70
Figura 2.12- Esquema geral do espectrômetro de impacto de elétrons..	71
Figura 2.13- Determinação do ângulo zero.....	86
Figura 2.14- Subtração do Fundo de Espectro.....	87
Figura 2.15- Deconvolução dos picos.....	88
Figura 3.1 - Comportamento angular dos espectros do Ar.....	101
Figura 3.2 - Seção de Choque Diferencial Elástica para o Ar.....	102
Figura 3.3 - FOG $\times K^2$ para Transição $3p^6 \rightarrow 3p^5(4s, 4s')$ do Ar.....	103
Figura 3.4 - Fog $\times K^2$ para Transição $3p^6 \rightarrow 3p^5(4s, 4s')$ do Ar.....	104
Figura 3.5 - Espectro de perda de energia da camada interna do Ar...	105
Figura 4.1 - Espectros de perda de energia na região da camada	

de valência externa do $\text{CO}_2$ .....	131
Figura 4.2 - Comportamento angular dos espectros de perda de energia na região da valência interna do $\text{CO}_2$ .....	132
Figura 4.3 - Seção de Choque Diferencial Elástica do $\text{CO}_2$ .....	133
Figura 4.4 - FOG $\times K^2$ para a transição de 9 eV do $\text{CO}_2$ .....	134
Figura 4.5 - Espectro da camada interna do C1s do $\text{CO}_2$ .....	135
Figura 4.6 - FOG $\times K^2$ para a transição $\text{C1s}(2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u)$ do $\text{CO}_2$ .....	136
Figura 4.7 - Espectro da camada interna do O1s do $\text{CO}_2$ .....	137
Figura 5.1 - Diagrama de correlação dos orbitais do Ne e $\text{NH}_3$ .....	142
Figura 5.2 - Espectro de perda de energia a $1,5^0$ do $\text{NH}_3$ .....	153
Figura 5.3 - Comportamento angular dos espectros do $\text{NH}_3$ .....	154
Figura 5.4 - Seção de Choque Diferencial Elástica do $\text{NH}_3$ .....	155
Figura 5.5 - FOG $\times K^2$ para transição $\tilde{\text{A}}({}^1\text{A}_2'') \leftarrow \tilde{\text{X}}({}^1\text{A}_1')$ do $\text{NH}_3$ .....	156
Figura 5.6 - Comportamento angular da camada interna do N1s do $\text{NH}_3$ ..	157
Figura 5.7 - Espectro expandido da camada interna do $\text{NH}_3$ .....	158

Tabelas

Tabela 2.1 - Conector do Filtro de Wien.....	51
Tabela 2.2 - Fontes de alimentação do Filtro de Wien.....	52
Tabela 2.3 - Relação entre a Tensão $V_3$ , corrente no enrolamento I em função da diferença de potencial entre as placas ddp...	57
Tabela 2.4 - Campo magnético no Filtro de Wien em função da corrente elétrica no enrolamento.....	58
Tabela 3.1- Seção de Choque Elástica em função do ângulo de espalhamento para o átomo de Argônio.....	94
Tabela 3.2 - Força do Oscilador Generalizado em função de $K^2$ para a transição $3p^6 \rightarrow 3p^5(4s, 4s')$ do Argônio.....	95
Tabela 4.1 - Potenciais de Ionização do $CO_2$ .....	113
Tabela 4.2 - Tabela das representações irredutíveis do $CO_2$ .....	114
Tabela 4.3 - Transições eletrônicas da molécula $CO_2$ .....	115
Tabela 4.4 - Áreas dos picos elásticos.....	122
Tabela 4.5 - Seção de Choque Elástica para $CO_2$ .....	123
Tabela 4.6 - FOG x $K^2$ para a transição de 9eV.....	124
Tabela 4.7 - Áreas da transição da $(C1s) 2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ do $CO_2$ .....	126
Tabela 4.8 - FOG relativa para transição da camada interna C1s.....	127
Tabela 4.9 - FOG em função de $K^2$ para transição $C1s(2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u)$ .....	128
Tabela 5.1 - Potenciais de Ionização da amônia.....	141
Tabela 5.2 - Transições identificadas na amônia.....	143
Tabela 5.3 - Seção de choque diferencial elástica para $NH_3$ .....	148
Tabela 5.4 - Força do Oscilador Generalizado (FOG) em função de $K^2$ para a transição $\tilde{A} ({}^1A_2'') \leftarrow \tilde{X} ({}^1A_1')$ .....	149
Tabela 5.5- FOG em função de $K^2$ para transição $\tilde{A} ({}^1A_2'') \leftarrow \tilde{X} ({}^1A_1')$ obtida por Lassetre.....	150

## INTRODUÇÃO

A estrutura dos níveis energéticos de um sistema atômico ou molecular tem sido investigada por diversas técnicas espectroscópicas tais como: fotoabsorção, fotoelétrons, fotoionização, impacto de elétrons, etc. Cada uma destas técnicas, com suas vantagens e limitações, contribui para o avanço do conhecimento deste importante tema que é a espectroscopia.

A espectroscopia por impacto de elétrons tem demonstrado ser uma técnica poderosa no exame da estrutura física da matéria pois possui uma série de vantagens que a coloca como uma técnica complementar às técnicas ópticas<sup>1</sup>. Primeiramente, a não existência uma regra de seleção geral para excitação por impacto de elétrons, torna possível a observação de transições tanto permitidas quanto proibidas pelas regras de seleção óptica. Outra vantagem de grande relevância, é que os espectros de perda de energia de elétrons cobrem uma extensa região do espectro eletromagnético, desde o infra-vermelho até o raio-X. Para estudar as diversas transições situadas nestas regiões pelas técnicas convencionais, seriam necessárias diferentes fontes de excitação e logo diferentes experimentos, que abrangessem uma faixa tão longa como esta. Outra alternativa, é o emprêgo da radiação de síncrotron que permite a sintonização da frequência da radiação eletromagnética em uma extensa faixa. Porém esta é uma máquina muito cara e sua utilização no presente momento requer a ida (ou envio da amostra) a laboratórios no exterior. Mesmo quando dispusermos do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (atualmente em construção), a técnica de impacto de elétrons ocupará um lugar de destaque para o estudo

de transições proibidas por dipolo elétrico.

Esta tese versa sobre o estudo espectroscópico de átomos e moléculas de interesse astrofísico, como Argônio,  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$ , através da espectroscopia de perda de energia de elétrons, utilizando energias de impacto de 1000 a 1400 eV. Foram analisadas as transições eletrônicas decorrentes de excitações de elétrons de camada de valência e camada interna, alocadas na região do ultra-violeta de vácuo e na região do raio-X mole, respectivamente.

O trabalho de tese foi desenvolvido no Laboratório de Impacto de Elétrons do Instituto de Química da UFRJ, empregando-se um espectrômetro já descrito anteriormente<sup>2</sup> e que utiliza um analisador eletrostático de velocidades de elétrons, tipo Möllenstedt. Como contribuição ao desenvolvimento da técnica, foi construído um novo analisador de velocidades de elétrons, do tipo Filtro de Wien, que utiliza campos elétrico e magnético cruzados. Seu excelente desempenho contribuiu para a ampliação do aparato experimental existente no laboratório, pois possibilitou explorar, com facilidade, excitações de elétrons de camadas internas.

Para que fossem efetuados os testes com o novo analisador, construiu-se um outro espectrômetro de impacto de elétrons específico para desenvolvimentos e testes de novas técnicas. O laboratório conta agora com dois espectrômetros, um para obtenção de dados, (denominado espectrômetro I), e outro para testes e desenvolvimentos, (espectrômetro II). Portanto, os espectros de perda de energia foram obtidos no espectrômetro I, sendo que para a região de camada de valência foi utilizado o analisador

Filtro de Wien.

A escolha de átomos e moléculas de interêsse astrofísico baseou-se nas seguintes considerações.

Sabe-se que o progresso da pesquisa em laboratório de processos de excitação, ionização atômica e molecular tem uma estreita relação com o avanço do conhecimento dos mesmos processos ocorrentes em atmosferas planetárias e em nuvens interestelares.

Observações espectroscópicas feitas por satélites artificiais, tem revelado muitas informações à respeito de linhas e bandas de emissão e absorção no ultra-violeta<sup>3</sup>. A análise das suas intensidades propicia o conhecimento tanto da abundância relativa das várias espécies atômicas e moleculares quanto da temperatura efetiva das regiões.

Por exemplo, nas nuvens moleculares que circundam as regiões de formação estelar, foram detectadas bandas de emissão e absorção devido as mais diversas espécies moleculares<sup>4</sup>, sendo que um dos mecanismos de excitação é a colisão com elétrons.

As atmosferas planetárias estão sob constante bombardeio de partículas carregadas provenientes do vento solar, ocasionando fenômenos como as auroras (também observadas em Júpiter<sup>5</sup>), decorrentes da excitação molecular por impacto de elétrons. Além disto, a interpretação dos espectros provenientes destas regiões, requer o conhecimento de parâmetros espectroscópicos como seção de choque, força do oscilador, energia de excitação, valores estes, obtidos de estudos teóricos e experimentais dos

Mesmo sob certas limitações como pressão, densidade e temperatura, um experimento de impacto de elétrons pode ser considerado, por exemplo, uma simulação de atmosferas planetárias onde é possível estudar as interações elétron-átomo, elétron-molécula. Dados como energia de excitação, seção de choque de excitação, força do oscilador para transições permitidas e proibidas, poderão contribuir efetivamente para a astrofísica.

A descrição deste trabalho inicia-se (Capítulo 1) pela exposição teórica da interação da radiação eletromagnética com a matéria, passando à teoria da colisão elétron - átomo ou elétron-molécula. No Capítulo 2 descreve-se em detalhe o já referido espectrômetro II e seus componentes, enfatizando a descrição do analisador Filtro de Wien, onde são apresentados seus fundamentos teóricos, o projeto e a sua caracterização. Os Capítulos subsequentes (3,4,5), dedicam-se ao estudo espectroscópico do átomo de Argônio e das moléculas  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$ , respectivamente.



## CAPÍTULO 1

### Teoria

#### Introdução

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos da teoria da colisão de elétrons com átomo ou molécula, visando dar os fundamentos teóricos da espectroscopia por impacto de elétrons. A espectroscopia por impacto de elétrons guarda uma estreita semelhança com a espectroscopia de fotoabsorção sob certas condições de espalhamento. Para que se torne clara a comparação das duas técnicas é abordado inicialmente o problema da interação da radiação eletromagnética com a matéria passando a seguir, à teoria do espalhamento de elétrons onde é discutida a primeira aproximação de Born.

#### 1.1 Interação da radiação eletromagnética com a matéria

A onda eletromagnética é uma manifestação da variação harmônica no espaço e no tempo dos campos elétrico e magnético. Estes campos oscilantes ao interagirem com um sistema de partículas carregadas, um átomo ou uma molécula, entregam energia eletromagnética ao sistema, forçando as partículas à oscilarem, devido a ação do campo elétrico.

Podemos, em boa aproximação, descrever a interação da radiação com a matéria através da teoria da perturbação dependente do tempo<sup>6</sup>.

Vamos considerar uma onda eletromagnética plano-polarizada com vetor de propagação  $\mathbf{K}$  e frequência  $\omega$ , cujo campo elétrico  $\mathbf{E}$  seja descrito pelo potencial vetor  $\mathbf{A}$ ,

$$\mathbf{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = - \frac{i\omega}{c} \mathbf{A}$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (1.1)$$

O efeito provocado pela incidência desta radiação sobre um sistema de partículas caracterizado pela função de onda  $\Psi$ , pode ser considerada como uma perturbação e a maneira com que a função de onda  $\Psi$  muda com o tempo é expressa pela equação de Schrödinger dependente do tempo

$$H \Psi(\mathbf{r}, t) = i \hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (1.2)$$

onde  $\mathbf{r}$  representa as coordenadas espaciais.

O operador hamiltoniano de um sistema de partícula movendo-se na presença do campo eletromagnético é dado por:

$$H = \sum_j \frac{(\mathbf{p}_j - e/c \mathbf{A})^2}{2m_j} + V(\mathbf{r}_j), \quad (1.3)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $m_j$  e  $\mathbf{p}_j$  são a massa e momento da  $j$ -ésima partícula e  $V(\mathbf{r}_j)$  é a energia potencial da interação entre as partículas, que independe do tempo. Como o campo de radiação é considerado um perturbação, o termo  $|\mathbf{A}|^2$  de  $[\mathbf{p}_j^2 - 2(e/c)\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_j + e^2/c^2|\mathbf{A}|^2]$  é desprezado. Assim temos

$$H = \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} + V(\mathbf{r}_j) - \sum_j \frac{e}{m_j c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_j \quad (1.4)$$

A hamiltoniana então é composta do termo independente do tempo

$$H_0 = \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} + V(\mathbf{r}_j) \quad (1.5)$$

e do termo  $H'$  que representa a perturbação dependente do tempo,

$$H' = - \sum_j \frac{e}{m_j c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_j \quad (1.6)$$

Este operador surge da interação do campo elétrico da onda com o momento de dipolo elétrico do sistema  $\sum e \mathbf{r}_j$ , pois como  $\mathbf{p}_j = i\omega m_j \mathbf{r}_j$ , podemos escrever

$$H' = - \frac{i\omega}{c} \mathbf{A} \sum_j e \mathbf{r}_j \quad (1.7)$$

Substituindo (1.1) em (1.7) temos

$$H' = - \frac{i\omega}{c} \mathbf{A}_0 \sum_j e \mathbf{r}_j e^{(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j - \omega t)} \quad (1.8)$$

Podemos interpretar que a onda eletromagnética induz oscilações no sistema, mudando o seu estado energético, o que permite uma transição de um estado inicial  $\underline{m}$  para um estado final  $\underline{n}$ .

Isto pode ser visto buscando uma solução para a equação (1.2) e uma maneira de obtê-la é através da expansão da função de onda do sistema  $\Psi$  em termos de auto-funções do sistema não perturbado  $\psi_n^0$ , colocando a dependência do tempo sobre os coeficientes:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n C_n(t) \psi_n^o(\mathbf{r}, t) \quad (1.9)$$

Interagindo (1.9), (1.4) e (1.2) e considerando  $\omega = \Delta\mathcal{E}_{mn} / \hbar$  e que  $\Delta\mathcal{E}_{mn}$  é a energia entregue ao sistema, pode-se mostrar que  $C_n(t)$  é dado por

$$C_n(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\Delta\mathcal{E}_{mn} t/\hbar} H'_{mn}(t) dt \quad (1.10)$$

$H'_{nm}(t)$  é a denominada integral de transição, definida como

$$H'_{nm}(t) = \langle \psi_n | H' | \psi_m \rangle \quad (1.11)$$

A probabilidade de se encontrar o sistema no estado  $|\psi_n\rangle$  devido a perturbação  $H'$  imposta ao estado inicial  $|\psi_m\rangle$  é dado por

$$P_{mn} = |C_n(t)|^2$$

ou

$$P_{mn} \propto |\langle \psi_n^* | H' | \psi_m \rangle|^2 = |H'_{mn}|^2 \quad (1.12)$$

Tendo em vista que  $|\mathbf{r}|$  é um comprimento da ordem das dimensões atômicas ou moleculares ( $< 1 \text{ \AA}$ ), logo muito menor que o comprimento de onda da radiação incidente ( $\approx 1000 \text{ \AA}$ ),  $kr = (2\pi r/\lambda) \ll 1$ , o termo exponencial em  $r$  de (1.7) pode ser expandido.

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \frac{1}{2!} (i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 + \dots \quad (1.13)$$

Tomando os termos até segunda ordem, o elemento de matriz fica

$$\begin{aligned}
H'_{mn} = & \frac{wA}{c} \langle \Psi_n | \sum_j e \mathbf{r}_j | \Psi_m \rangle + \frac{wA}{ic} \langle \Psi_n | \sum_j \frac{e}{2m c} \mathbf{r}_j \times \mathbf{p}_j | \Psi_m \rangle + \\
& \frac{w A}{ic^2} \langle \Psi_n | \sum_j e \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_j | \Psi_m \rangle + \dots
\end{aligned}
\tag{1.14}$$

Os três termos dessa expressão representam diversos tipos de transições: o primeiro é a transição por dipolo elétrico, o segundo transição por dipolo magnético e o último é a transição por quadrupolo elétrico.

Para uma radiação incidente com um comprimento de onda  $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ , podemos verificar que a probabilidade de transição por dipolo elétrico é da ordem de  $10^6 (\lambda/\pi r)^2$  vezes maior que a transição permitida por dipolo magnético e também da ordem de  $10^6$  vezes maior que a transição permitida quadrupolo elétrico. Sendo assim, a transição de dipolo elétrico, mais intensa, é dita permitida e as demais, são ditas opticamente proibidas, devido à baixa probabilidade de ocorrência. Em outras palavras, quando o elemento de matriz de dipolo elétrico é nulo,

$$\langle \Psi_n | \sum_j e \mathbf{r}_j | \Psi_m \rangle = 0
\tag{1.15}$$

a transição é dita proibida pelas regras de seleção ópticas<sup>6,7</sup>, as quais são estabelecidas a partir das funções de ondas dos estados envolvidos.

No entanto, as regras de seleção para excitação por impacto de elétrons são diferentes, favorecendo a investigação de transições proibidas, fato este que coloca a técnica de impacto de elétrons em lugar de destaque no estudo deste tema.

A probabilidade de um átomo ou molécula sofrer transições (expressão 1.12), é refletida no espectro de fotoabsorção (assim como no espectro de perda de energia de elétrons), através da intensidade relativa dos seus picos. A intensidade de um dado pico é proporcional a seção de choque, que por sua vez, é usualmente relacionada ao parâmetro essencial na espectroscopia, denominado força do oscilador óptico.

### 1.1.1 Força do Oscilador Óptico

O conceito da força do oscilador surgiu na teoria clássica da absorção de ondas eletromagnéticas pela matéria, para representar o número de elétrons  $f_s$  no átomo ou na molécula que passavam a oscilar em uma dada frequência característica (ou ressonante)  $\omega_s$ , devido à ação do campo elétrico de frequência  $\omega$ . A frequência característica está associada à força característica com que cada um dos  $N$  elétrons de um sistema está ligado ao mesmo. Como o número de frequências características é menor que o número  $N$  de elétrons, dois ou mais elétrons passam a oscilar na mesma frequência, logo podemos escrever que

$$\sum_s f_s = N.$$

Isto pode ser melhor compreendido, lembrando que na visão clássica a onda eletromagnética entrega energia a um dado elétron do sistema que tende a afastar-se da posição de equilíbrio. No entanto, o elétron sofre também a ação de uma força restauradora  $m\omega_s^2 r$  e de uma força de amortecimento do movimento  $m\gamma \dot{r}$ , fazendo com que o elétron passe a

descrever um movimento harmônico amortecido com uma constante de amortecimento  $\gamma$ .

A equação de movimento de um oscilador unidimensional, com uma constante de amortecimento  $\gamma$  e uma frequência angular ressonante  $\omega_s$ , é dada por

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + m\omega_s^2 x = e E_0 e^{i\omega t}$$

tendo como solução

$$x = \frac{e/m}{\omega_s^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_0 e^{i\omega t}$$

Assim, é induzido um momento de dipolo elétrico oscilante ( $e x$ ), onde cada grupo de  $f_s$  elétrons do sistema oscila em uma frequência  $\omega_s$ , tornando o átomo ou a molécula polarizado.

A polarizabilidade  $\alpha$  de um sistema, definida como a razão do momento de dipolo induzido ( $e x$ ) e a intensidade de campo elétrico aplicado  $E_0 e^{i\omega t}$ , é proporcional ao número  $N$  de elétrons do sistema, da seguinte forma<sup>8</sup>,

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum_s \left( \frac{f_s}{\omega_s^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right)$$

Desta expressão temos que quanto maior a força do oscilador  $f_s$  (o número de elétrons oscilantes), maior é a polarização imposta pela radiação ao átomo ou molécula, além disto a polarizabilidade será máxima quando o processo de interação for ressonante, isto é, a frequência da onda  $\omega$  for igual a frequência característica  $\omega_s$ .

Quanticamente, a polarizabilidade pode ser obtida considerando um valor médio do momento de dipolo induzido e que as frequências características correspondem à diferença dos autovalores dos  $N$  elétrons do sistema, ( $\Delta\mathcal{E}_{mn} = \mathcal{E}_n - \mathcal{E}_m = \hbar\omega_{nm}$ ), podendo ser demonstrado que

$$\alpha = \frac{4\pi e}{3h} \sum_n \frac{\omega_{nm} |\langle \psi_n | \sum_j e r_j | \psi_m \rangle|^2}{\omega_{nm}^2 - \omega^2}$$

Comparando as duas expressões de  $\alpha$ , podemos tirar que

$$f_s = f_{nm} = \frac{8\pi^2 m}{3h} \omega_{nm} |\langle \psi_n | \sum_j r_j | \psi_m \rangle|^2$$

é a força do oscilador óptico. Em unidades atômicas ( $\hbar = 1$  e  $a_0 = \hbar^2/me = 1$ ) fica,

$$f_{nm} = 2 \Delta\mathcal{E}_{on} |\langle \psi_n | \sum_j r_j | \psi_m \rangle|^2 \quad (1.16)$$

A força do oscilador óptico  $f_{nm}$  é diretamente proporcional à probabilidade de ocorrência de uma dada transição e à sua energia de excitação  $\Delta\mathcal{E}_{nm}$ . Assim, temos também que

$$\sum_n f_{mn} + \int \frac{\partial f}{\partial \nu} d\nu = N$$

onde o primeiro termo do lado esquerdo da expressão, é a soma dos valores de  $f_{mn}$  de todas as transições discretas e o segundo é a integral sobre as transições para os estados do contínuo (por exemplo os processos de ionização e autoionização) do sistema atômico ou molecular. Esta soma resulta no número de elétrons do sistema.



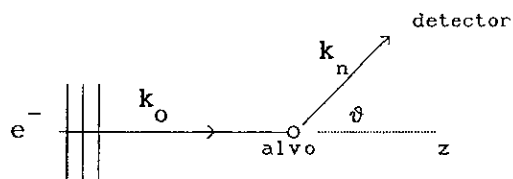
## 1.2

## Teoria do espalhamento de elétrons

A teoria do espalhamento de elétrons por átomos ou moléculas tem sido tratada por diversos autores.<sup>9-12</sup> Abordaremos alguns aspectos básicos deste problema.

Estamos interessados em descrever teoricamente o problema de um feixe de elétrons incidindo sobre um feixe de gás atômico ou molecular. Para tal, vamos considerar que o feixe incidente é monocromático (trata-se de uma aproximação), e que os elétrons do feixe incidente não interagem entre si, assim como os alvos do feixe de gás também não interagem entre si. No capítulo experimental, discutiremos os cuidados tomados para que os resultados experimentais satisfaçam à tais exigências.

Podemos então representar o problema experimental pelo problema de um elétron propagando ao longo do eixo  $z$ , usualmente representado por uma onda plana com momento  $k_0$ , que ao interagir inelasticamente com um alvo será espalhado, na forma de onda esférica com um dado momento  $k_n$ .



A função de onda que descreve o elétron incidente é da forma

$$\psi_{\text{inc}} = e^{-i|k_0|z} \quad (1.17)$$

A densidade de corrente de probabilidade incidente em unidades atômicas é dada por

$$j_{\text{inc}}(r) = \text{Re} \left( \psi_{\text{inc}}^* \frac{\nabla}{i} \psi_{\text{inc}} \right) = |k_0| \hat{z} \quad (1.18)$$

onde  $\hat{z}$  é o unitário na direção de incidência.

O objetivo consiste em resolver o problema da interação de um elétron com um sistema genérico, contendo  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, onde consideram-se apenas as interações Coulombianas. A hamiltoniana que define o problema é dada por<sup>11</sup>

$$H(R_1 \dots R_M, r_1 \dots r_{N+1}) = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N+1} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^M \frac{\nabla_i^2}{2M_i} - \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^{N+1} \frac{Z_i}{r_{ji}} + \sum_{i>j=1}^{N+1} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i>l=1}^M \frac{Z_i Z_l}{R_{il}} \quad (1.19)$$

onde

$r_j$  representa a coordenada espacial do  $j$ -ésimo elétron;

$R_i$  é a coordenada do  $i$ -ésimo núcleo

$Z$  é a carga nuclear

O primeiro e o segundo termo do lado direito desta expressão correspondem as energia cinéticas dos  $N+1$  elétrons ( $N$  elétrons do alvo mais um incidente) e dos  $M$  núcleos, respectivamente. As interações Coulombianas entre os elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, estão representadas nos terceiro, quarto e quinto termos, respectivamente.

Pode-se mostrar que a equação de Schrödinger

$$H \Psi = \mathcal{E} \Psi$$

admite a seguinte solução assintótica

$$\begin{aligned} \Psi(r_1, \dots, r_{N+1}, R_1, \dots, R_M) \xrightarrow[r_{N+1} \rightarrow \infty]{} e^{ik_0 \cdot r_{N+1}} \psi_0(r_1, \dots, r_N, R_1, \dots, R_M) + \\ \sum_n \left[ \frac{e^{ik_n r_{N+1}}}{r_{N+1}} f_{0n}(\vartheta, \phi) \psi_n(r_1, \dots, r_N, R_1, \dots, R_M) \right] \end{aligned} \quad (1.20)$$

A forma assintótica da função de onda total  $\Psi$ , representa uma onda plana não espalhada, sendo  $\psi_0$  o estado fundamental do alvo (primeiro termo) e a função de onda espalhada

$$\phi_{\text{esp}} = \sum_n \left[ \frac{e^{ik_n r_{N+1}}}{r_{N+1}} f_{0n}(\vartheta, \phi) \psi_n(r_1, \dots, r_N, R_1, \dots, R_M) \right]$$

Este termo descreve a onda espalhada esfericamente, constituída da soma de todos os possíveis estados discretos finais  $\psi_n$  que o alvo pode ser encontrado após a colisão, modulada angularmente pela amplitude de espalhamento  $f(\vartheta, \phi)$ , fator este, que depende intrinsecamente da natureza do espalhador.

A densidade de corrente espalhada é calculada usando a função de onda espalhada, dada pela expressão (1.20), que fornece

$$\mathbf{j}_{\text{esp}}(\mathbf{r}) = \text{Re} \left( \psi_{\text{esp}}^* \frac{\nabla}{i} \psi_{\text{esp}} \right)$$

$$\mathbf{j}_{\text{esp}}(\mathbf{r}) \, dA = |\mathbf{k}_n| \hat{\mathbf{r}} \left| \frac{f(\vartheta, \phi)}{r^2} \right|^2 dA \quad (1.21)$$

onde  $dA = r^2 d\Omega$ , é o elemento de área do detetor.

Por definição, a seção de choque diferencial é razão entre a densidade de corrente espalhada (1.21) e a densidade de corrente incidente (1.18). Logo temos

$$\frac{d\sigma_{\text{On}}(\vartheta, \phi)}{d\Omega} = \frac{|\mathbf{k}_n|}{|\mathbf{k}_0|} |f_{\text{On}}(\vartheta, \phi)|^2 \quad (1.22)$$

A seção de choque diferencial  $d\sigma/d\Omega$  é diretamente proporcional ao quadrado da amplitude de espalhamento e a razão dos momentos inicial e final. A amplitude de espalhamento é dada por<sup>9</sup>

$$f_{\text{On}}(\vartheta, \phi) = - \frac{1}{4\pi} \int e^{-i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}_{N+1}} \psi_n^*(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_M) V(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{N+1}, \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_M) \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{N+1}, \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_M) \, d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N+1} \dots d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_M$$

onde  $V$  é o potencial de interação entre o elétron incidente e o alvo.

## 1.2.1

## Primeira Aproximação de Born

Devido a impossibilidade teórica de se calcular a amplitude de espalhamento de uma forma exata, são empregados métodos de aproximação. O método que tem dado bons resultados para altas energias de impacto é a Primeira Aproximação de Born. Este método considera que, da mesma maneira que o campo eletromagnético atua como uma perturbação no sistema de partículas, o potencial espalhador do alvo (com seus  $N$  elétrons e  $M$  núcleos), é considerado como uma perturbação no estado do elétron livre, levando em conta que a escala de tempo durante o qual ocorre a perturbação é pequena comparada com a escala de tempo para o movimento eletrônico.

A amplitude de espalhamento na aproximação de Born é dada por

$$f_{on}(\vartheta, \phi) = - \frac{1}{2\pi} \int e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{N+1}} \langle \psi_n | V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) | \psi_o \rangle d\mathbf{r}_{N+1} \quad (1.23)$$

onde  $\mathbf{K} = \mathbf{k}_o - \mathbf{k}_n$  é o momento transferido ao sistema. O potencial de interação  $V$  entre o elétron incidente e o alvo, é dado por

$$V = \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{R}_i|} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{r}_j|}$$

Introduzindo (1.23) em (1.22) e introduzindo a integração proposta por Bethe<sup>13</sup>,

$$\int \frac{1}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{r}_j|} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} d\mathbf{r}_{N+1} = \frac{4\pi}{|\mathbf{K}|^2} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j}$$

temos

$$\frac{d\sigma_{0n}(\vartheta, \phi)}{d\Omega} = \frac{|\mathbf{k}_n|}{|\mathbf{k}_0|} \frac{4}{|\mathbf{K}|^4} \left\{ \sum_{j=1}^N \left| \langle \psi_n(R_1 \dots R_M, r_1 \dots r_N) | e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} | \psi_0(R_1 \dots R_M, r_1 \dots r_N) \rangle \right|^2 + \right. \\ \left. \left| \sum_{i=1}^M \langle \psi_n(R_1 \dots R_M, r_1 \dots r_N) | e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i} | \psi_0(R_1 \dots R_M, r_1 \dots r_N) \rangle \right|^2 \right\} \quad (1.24)$$

onde  $|\psi_n\rangle$  e  $|\psi_0\rangle$  são as funções de onda dos estados final e inicial e a exponencial  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  é o operador de Born.

No contexto da aproximação de Born-Oppenheimer para processos inelásticos ( $n \neq 0$ ), o segundo termo de 1.24, referente ao somatório nos núcleos é nulo. Podemos então escrever a expressão 1.24 da seção de choque diferencial inelástica como

$$\frac{d\sigma_{0n}(\vartheta, \phi)}{d\Omega} = \frac{|\mathbf{k}_n|}{|\mathbf{k}_0|} \frac{4}{|\mathbf{K}|^4} |\varepsilon_{0n}(\mathbf{K})|^2$$

onde  $\varepsilon_{0n}$  é o elemento de matriz dado por,

$$\varepsilon_{0n}(\mathbf{K}) = \sum_{j=1}^N \langle \psi_n(R_1 \dots R_M, r_1 \dots r_N) | e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} | \psi_0(R_1 \dots R_M, r_1 \dots r_N) \rangle \quad (1.25)$$

## 1.2.1.1

## Força do Oscilador Generalizada

A seção de choque é uma propriedade fundamental do átomo ou da molécula e como tal, é relacionada as funções de onda atômica ou molecular para os dois estados envolvidos na transição, mas é intrinsecamente dependente de quantidades puramente cinemáticas, como a energia de impacto do feixe de elétrons. No entanto é de extrema utilidade o uso de um parâmetro que dependa unicamente das propriedades do alvo. Com esta finalidade foi introduzida pela espectroscopia óptica, a quantidade adimensional, já mencionada anteriormente, diretamente proporcional a seção de choque, denominada Força do Oscilador.

O conceito de Força do Oscilador Generalizada para espalhamento de elétrons foi introduzido por Bethe<sup>13</sup> e posteriormente discutido com mais detalhe por Inokuti<sup>14</sup>. Na aproximação de Born esta quantidade é dada por

$$f_{on}^G(K) = \frac{\Delta\mathcal{E}_{on}}{2} \left( \frac{|\mathbf{k}_0|}{|\mathbf{k}_n|} \right) |K|^2 \left( \frac{d\sigma_{on}}{d\Omega} \right) \quad (1.26)$$

onde  $\Delta\mathcal{E}_{on}$  é a energia de excitação, sendo o quadrado do momento transferido  $|K|^2$  é relacionado ao ângulo de espalhamento  $\vartheta$  da seguinte forma

$$|K|^2 = |\mathbf{k}_0|^2 + |\mathbf{k}_n|^2 - 2|\mathbf{k}_0||\mathbf{k}_n| \cos\vartheta \quad (1.27)$$

Portanto, em um espectro de perda de energia (intensidade dos elétrons espalhados em função da perda de energia  $\Delta\mathcal{E}$ ) em um dado ângulo de espalhamento, a força do oscilador generalizada é proporcional à área sob o pico ( $d\sigma_{on}/d\Omega$ ) de energia de excitação  $\Delta\mathcal{E}_{on}$ .

Introduzindo a expressão (1.24) em (1.25), obtemos a força do oscilador generalizada na primeira aproximação de Born

$$f_{on}^G = \frac{2\Delta\mathcal{E}_{on}}{|\mathbf{K}|^2} |\varepsilon_{on}(K)|^2 \quad (1.28)$$

Podemos notar que para pequenos valores de transferência de momento, (isto é, quando  $\Delta\mathcal{E}_{on}$  for muito menor que a energia de impacto  $\mathcal{E}_0$ ),  $K \rightarrow 0$  e o operador de Born  $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j}$  do elemento de matriz (1.25) pode ser expandido em séries de potência, fornecendo:

$$\varepsilon_{on}(K) = K \sum_j \langle \psi_n | \mathbf{r}_j | \psi_0 \rangle + K^2 \sum_j \langle \psi_n | \mathbf{r}_j^2 | \psi_0 \rangle + \dots \quad (1.29)$$

onde o primeiro termo representa a transição por dipolo elétrico e o segundo a transição por quadrupolo elétrico.

Uma importante consequência pode ser obtida, comparando as expressões (1.27), (1.28), (1.29) e (1.16). Vemos que no limite quando  $K \rightarrow 0$  a Força do Oscilador Generalizada é igual a força do oscilador óptico (1.16), isto é,

$$\lim_{K \rightarrow 0} f_{on}^G = f_{on}^o \quad (1.30)$$

ou

$$\lim_{K \rightarrow 0} \frac{2\Delta\mathcal{E}_{on}}{|\mathbf{K}|^2} |\varepsilon_{on}(K)|^2 = 2 \Delta\mathcal{E}_{on} |\langle \psi_n | \sum_j \mathbf{r}_j | \psi_0 \rangle|^2$$

Isto significa que para pequenos ângulos de espalhamento ou em altas energias de impacto os espectros obtidos por impacto de elétrons são



extremamente semelhantes aos obtidos por fotoabsorção, isto é, são favorecidas as excitações de transições permitidas por dipolo elétrico. Deste fato permite-se concluir que quando a transferência de momento for pequena durante a colisão, os elétrons comportam-se como fótons nos processos de excitação, sendo algumas vezes referidos como pseudo-fótons<sup>3</sup>.

Por outro lado, para grandes ângulos de espalhamentos (que classicamente correspondem a pequenos parâmetros de impacto), a observação de transições ópticamente proibidas é altamente favorecida, podendo revelar níveis de energia dificilmente detectáveis por técnicas ópticas usuais.

Da análise do comportamento da Força do Oscilador Generalizada em função da transferência de momento ao quadrado  $K^2$  pode-se obter informações importantes.

i) Verificação se uma transição é permitida ou proibida

Um critério bastante utilizado para verificar se uma transição, observada em um espectro de perda de energia, é permitida ou proibida por dipolo elétrico, é analisar o comportamento da curva da força do oscilador generalizado em função  $K^2$ . Se a curva tende a zero para  $K^2$  nulo é porque a transição é proibida e se a curva tende a um certo valor finito, isto é, a força do oscilador óptico, é porque a transição é permitida.

ii) Caracterização dos estados

A determinação teórica ou experimental de uma curva de FOG numa extensa

faixa de  $K^2$  pode favorecer ao aparecimento de máximos e mínimos. Isto porque, a força do oscilador generalizada é proporcional ao elemento de matriz de transição  $\varepsilon_{on}(K)$  (1.28), que depende das funções de onda dos estados participantes na transição.

Se o sinal  $\varepsilon_{on}$  muda com  $K$ , a força do oscilador precisa ir a zero ou próximo de zero e isto é refletido na curva da  $FOG \times K^2$  pelo aparecimento de mínimos<sup>15</sup>. A posição de um mínimo está então relacionada com o ponto de interseção das funções de onda radiais.

Portanto, a comprovação experimental da presença ou ausência de mínimos em curvas pode ser usada na caracterização de estados excitados assim como pode auxiliar na descrição teórica destes.

## CAPÍTULO 2

### Método Experimental

#### Introdução

Conforme foi mencionado anteriormente, a tese foi desenvolvida no Laboratório de Impacto de Elétrons do Instituto de Química, cujo espectrômetro desenvolvido no próprio laboratório<sup>17</sup>, já emprega um analisador eletrostático de velocidades de elétrons, do tipo Möllenstedt.

A proposta de construção de um novo analisador de velocidades do tipo Filtro de Wien foi fundamentada primeiramente no preceito filosófico que o conhecimento adquirido ao desenvolver seus próprios instrumentos, solidifica-se pelo cumprimento das sucessivas etapas de projeto, construção e funcionamento de um dispositivo experimental. Somada a isto, a meta de construir um novo analisador que apresentasse excelentes condições de transmissão e de resolução foi orientada pelos seguintes interesses e suas justificativas:

1) A contribuição para o aperfeiçoamento genérico das técnicas baseadas na análise da energia de elétrons como: a espectroscopia de perda de energia de elétrons, a espectroscopia de fotoelétrons e a espectroscopia Auger.

Uma análise cuidadosa da literatura mostra que a grande maioria dos grupos, trabalhando com as referidas técnicas, utiliza analisadores do tipo  $127^{\circ}$  e  $180^{\circ}$ , cujas características já foram exaustivamente descritas<sup>12</sup>. A

mesma análise mostra que estes grupos dedicam seus esforços fundamentalmente para a incorporação de novas técnicas de detecção e na sofisticação da eletrônica de tratamento de sinais. Acreditamos entretanto, que existe um grande potencial de trabalho experimental no campo do desenvolvimento de analisadores com melhores performances.

2) O estudo da variação angular da intensidade de processos de excitação de elétrons de camadas internas.

Embora os espectros de excitação destes elétrons sejam numerosos na literatura, a análise de sua dependência angular é extremamente incipiente, apesar de sua importância intrínseca, tanto para a observação de processos proibidos por regras de seleção dipolares quanto para o estudo dos processos de colisão que lhes dão origem. No Laboratório de Impacto de Elétrons já haviam sido feitas medidas preliminares da variação angular para a excitação de elétrons  $1s$  da molécula de nitrogênio, mas os resultados foram fortemente prejudicados pela baixa relação sinal-ruído (o que evidenciava uma limitação do analisador empregado, do tipo Möllenstedt).

3) A realização de experiências de coincidência elétron-íon e elétron-elétron.

Sabe-se que a medida de espectros de massa obtidos em coincidência com a detecção de elétrons de uma dada energia, equivale à obtenção de espectros gerados por ionização fotônica, assim como, a medida de espectros de coincidência elétron-elétron ( $e, 2e$ ), equivale à obtenção de espectros de fotoelétrons. Como os elétrons podem ser facilmente sintonizados em energia, passa-se a dispor de uma capacitação experimental equivalente em muitos casos, ao trabalho efetuado com a radiação de síncrotron. No

entanto, a dificuldade experimental básica nestes casos, consiste na necessidade de utilizar-se um analisador de grande poder de transmissão.

#### 4) A obtenção de espectros de alta resolução

A resolução em energia em experiências de impacto de elétrons, é limitada pela largura à meia altura da distribuição em energia dos elétrons gerados pela emissão termiônica do canhão de elétrons. Portanto a obtenção de espectros de alta resolução requer a utilização de um monocromador, que selecione uma estreita faixa desta distribuição em energia dos elétrons primários, antes de colidirem com a amostra. Segundo a literatura, o Filtro de Wien foi o dispositivo que apresentou a melhor resolução quando utilizado na monocromatização de elétrons.

Finalmente, para que fossem efetuados os testes com o novo analisador e propiciar a continuidade do desenvolvimento de novas técnicas experimentais e de novos instrumentos, foi proposta a construção de um outro espectrômetro semelhante ao já existente no laboratório.

O espectrômetro de desenvolvimentos e testes passou a ser denominado de Espectrômetro II e o espectrômetro para obtenção de dados, denominado de Espectrômetro I.

Os espectros de perda de energia dos gases estudados neste trabalho, foram obtidos no espectrômetro I, sendo que para região de camada de valência, empregou-se o analisador Möllenstedt e para a região de camada interna foi utilizado o Filtro de Wien.

Este capítulo é iniciado com a apresentação resumida da técnica de impacto de elétrons passando-se sucessivamente à descrição: do espectrômetro de impacto de elétrons desenvolvido neste trabalho; do novo analisador Filtro de Wien; do analisador Möllentedt e finalmente descreve-se o procedimento experimental empregado na aquisição e tratamento de dados.

Trabalhos anteriores<sup>17,18</sup>, contam com uma extensa revisão bibliográfica de espectrômetros existentes, não sendo necessário fazê-la aqui. Para o Filtro de Wien, no entanto é feita uma revisão da literatura existente sobre este analisador e sua aplicação.

## 2.1

### A Técnica de Impacto de Elétrons

A técnica de espectroscopia por impacto de elétrons baseia-se na colisão de um feixe de elétrons com um feixe atômico ou molecular. Esta interação provoca excitações eletrônicas, vibracionais, rotacionais, além de promover ionizações, tanto diretas quanto provenientes de processos de relaxação com a ejeção de elétrons Auger e de autoionização.<sup>1</sup> A energia necessária para induzir estes processos e a natureza da interação, são refletidas na distribuição de energia dos elétrons espalhados em diferentes ângulos.

Elétrons incidentes com energia  $\mathcal{E}_0$ , transferem uma dada energia  $\Delta\mathcal{E}$  para o alvo e espalham-se com uma energia  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - \Delta\mathcal{E}$ , onde  $\Delta\mathcal{E} \geq 0$ . Os elétrons espalhados, trazendo informações sobre a estrutura da molécula ou do átomo são selecionados em energia por um analisador de velocidades de elétrons e então detectados por um multiplicador de elétrons. Este último

gera um pulso que passa por uma pré-amplificação, uma amplificação, é discriminado e subsequentemente é registrado em função de alguns parâmetros como a energia de impacto  $\mathcal{E}_0$ , a perda de energia  $\Delta\mathcal{E}$  e o ângulo de espalhamento  $\vartheta$ .

O espectrômetro de impacto de elétrons geralmente é operado fixando-se a energia de impacto e o ângulo de espalhamento  $\vartheta$ , a intensidade do sinal espalhado é então medida como função da energia perdida pelo elétron ( $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}$ ) durante a colisão. A varredura da energia selecionada pelo analisador  $\mathcal{E}_0$ , produz um espectro de perda de energia que caracteriza a estrutura quântica do alvo.

O pico referente à perda de energia nula, corresponde ao espalhamento elástico e os outros informam sobre os diversos processos inelásticos (excitação, ionização etc.). A intensidade do espalhamento em cada ângulo de espalhamento, caracterizado pela altura ou pela área de cada pico, está relacionada à probabilidade de ocorrência dos processos, isto é, a seção de choque de cada evento.

## 2.2 Descrição do Espectrômetro de Impacto de Elétrons II

### 2.2.1 A câmara de espalhamento

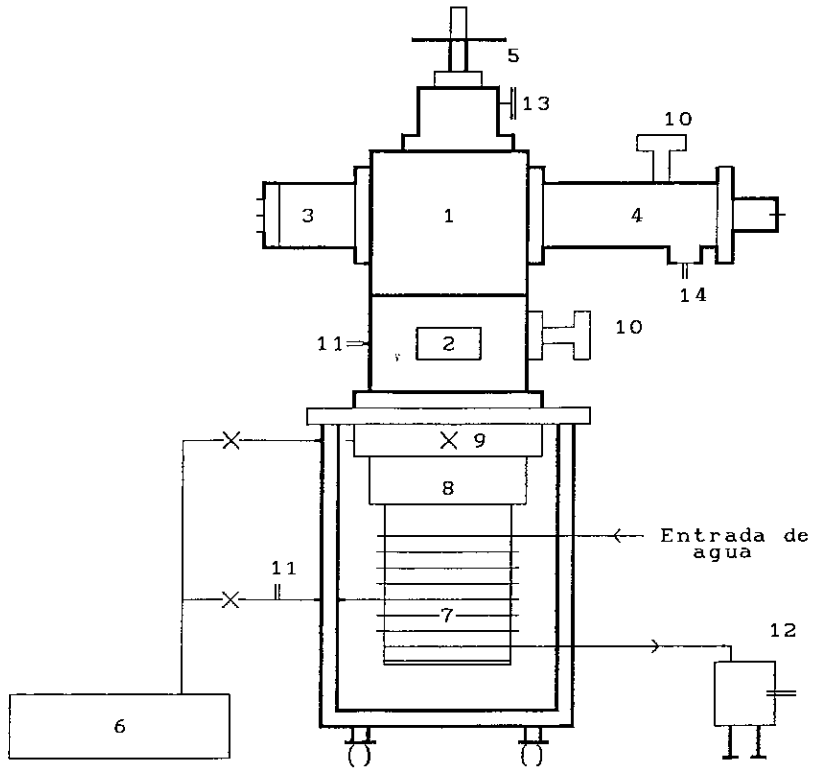
A câmara de espalhamento, de geometria cilíndrica, é composta de dois módulos superpostos, construídos ambos de alumínio e projetados de forma a evitar o uso de soldas, que são causas em potencial de vazamentos. Na Figura 2.1 é mostrado um desenho esquemático da câmara de espalhamento e seu sistema de vácuo.

A finalidade deste tipo de montagem, objetiva aumentar o espaço disponível do espectrômetro, sem aumentar o custo. A parte inferior possui diâmetro interno de 80mm e altura de 180 mm, dispõe de 4 janelas laterais, onde são acoplados sensores de vácuo. O módulo superior possui diâmetro interno 129,8 mm e altura de 185,0 mm. Este conta com quatro janelas laterais, onde foram acoplados o canhão de elétrons e o analisador de velocidades de elétrons, em janelas diametralmente opostas, enquanto que nas restantes foram colocadas flanges de vidro que são utilizadas como visores.

Todos os materiais usados na construção do sistema são não-magnéticos e não magnetizáveis, tais como: alumínio, latão e cobre. Em todo o sistema foram utilizados anéis de vedação de borracha.

A câmara repousa em um suporte móvel, que por sua vez, sustenta a bomba difusora e as bobinas de Helmholtz.





- |                            |                                     |
|----------------------------|-------------------------------------|
| 1 - Câmara de espalhamento | 8 - Armadilha de Nitrogênio líquido |
| 2 - Módulo inferior        | 9 - Válvula gaveta                  |
| 3 - Canhão de elétrons     | 10 - Válvula de ionização           |
| 4 - Analisador e detector  | 11 - Termopar                       |
| 5 - Posicionador angular   | 12 - Sistema de proteção            |
| 6 - Bomba mecânica         | 13 - Válvula de Admissão de gás     |
| 7 - Bomba de difusão       | 14 - Alimentador do Filtro de Wien  |

Figura 2.1 - Esquema da Câmara de Espalhamento e seu Sistema de Vácuo

## 2.2.2

## Sistema de vácuo

O sistema de vácuo é composto de uma bomba mecânica Leybold modelo D16A de velocidade de bombeio de  $23,5 \text{ m}^3/\text{s}$ , acoplada à câmara e à bomba de difusão ( Varian modelo NRC3352 VH6), com capacidade de bombear 2400 litros por segundo. O óleo utilizado foi o denominado Santovac 5 (Varian) de pressão de vapor melhor que  $10^{-9}$  torr. A bomba de difusão possui uma armadilha de nitrogênio líquido (trap) que evita a passagem de óleo da bomba para a câmara. A refrigeração da difusora é feita com água.

Como precaução para uma eventual falta de água, utiliza-se um sistema elétrico de proteção, descrito anteriormente<sup>20</sup>, que desliga todo o sistema quando diminui o fluxo de água. O laboratório possui ainda uma reserva de água, que é acionada imediatamente após à acusação da diminuição do fluxo de água. Sendo assim o sistema pode ficar em operação de forma praticamente ininterrupta.

Para medida da pressão são usados dois termopares ( Varian Modelo 0531) capazes de medir pressões até  $10^{-3}$  torr e duas válvulas de ionização do tipo Bayard-Alpert, (Varian, modelo 0563-k2466-304 ), aptas a medir pressões de  $10^{-3}$  a  $10^{-11}$  torr. Os termopares estão posicionados um na conexão bomba mecânica-bomba difusora e na câmara. As válvulas de ionização estão colocadas uma na câmara e outra no cilindro-suporte do analisador Filtro de Wien. Como o detector de elétrons fica posicionado logo atrás do analisador e este necessita de baixa pressão para o seu perfeito funcionamento, precisa-se de um controle regular da pressão nesta

região, quando o gás está sendo admitido na região de colisão. A leitura da pressão, tanto dos termopares quanto da válvula Bayard-Alpert, é feita por um medidor Varian modelo 845.

Este sistema atinge pressões da ordem de  $10^{-6}$  torr em aproximadamente 1 hora, após o início da operação. Quando o sistema permanece fechado e operando ininterruptamente durante alguns dias, a pressão atinge a ordem de  $10^{-7}$  torr.

### 2.2.3

#### O canhão de elétrons

O canhão de elétrons é esquematicamente mostrado na Figura 2.2. Utilizamos um canhão comercial do tipo SE-34/5U cuja base do filamento foi modificada para facilitar a substituição de filamentos construídos no próprio laboratório. O canhão basicamente é composto de um filamento, duas lentes eletrostáticas, uma para acelerar e outra para focalizar os elétrons e dois pares de defletoras para posicionamento do feixe na região de colisão.

Os elétrons são gerados termionicamente, isto é, uma nuvem eletrônica é produzida em torno de um filamento de tungstênio de espessura de 0,1 mm, quando este é aquecido a altas temperatura pela passagem de corrente contínua em torno de 2 ampères. Os elétrons extraídos do filamento pela ação de uma lente eletrostática de imersão, são acelerados e pré-focalizados na entrada de uma segunda lente denominada "einzeln" ou unipotencial, cuja função é focalizar o feixe de elétrons na região de colisão, sem mudar sua energia. O diâmetro estimado do feixe de elétrons

medido na região de espalhamento é de aproximadamente 0,5 mm.

O filamento é formado a partir de um fio de tungstênio dobrado na forma de V com o vértice pontiagudo e é soldado (solda ponto) nos pinos de uma base de cerâmica, que por sua vez, é encaixada no primeiro eletrodo cilíndrico, (grade de controle), da lente de aceleração. Esta lente, formada por dois elementos, é que determina a energia do feixe de elétrons. No filamento (catodo) aplica-se uma tensão próxima à tensão da grade de controle, por exemplo, -1000 V e o segundo elemento da lente (anodo), fica em 0 V (terra), logo, os elétrons adquirem uma energia de 1000 eV e toda a câmara pode ficar aterrada. Com este canhão podemos dispor de feixes de elétrons num intervalo de energia de 100 a 3000 eV.

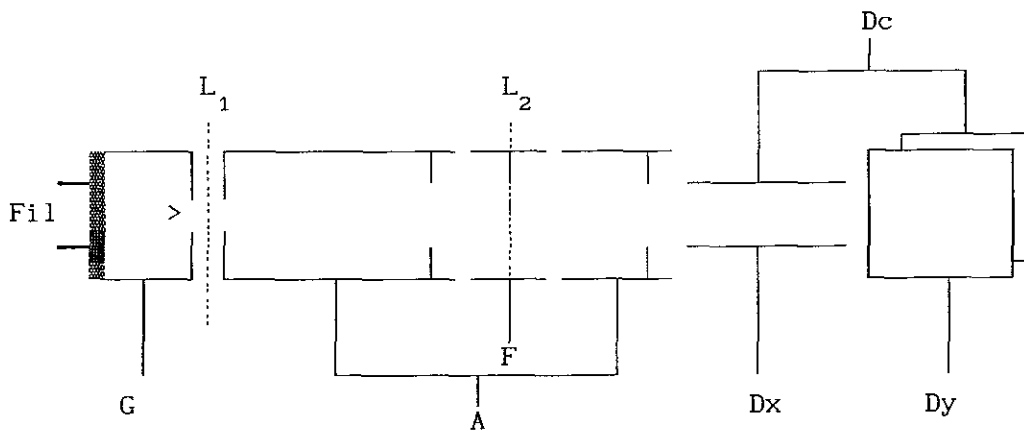
A corrente emitida por este canhão é uma função da corrente de aquecimento do filamento e da energia do feixe. Para uma corrente no filamento de 2,0 A e uma energia de 1000 eV obtemos um feixe de aproximadamente 10,0  $\mu$ A.

Os elétrons emitidos por esta fonte, saem com uma distribuição maxwelliana de energia, cuja largura a meia altura  $\Delta E$  depende diretamente da temperatura do filamento, uma vez que,  $\Delta E = 2,5 kT$ , onde k é a constante de Boltzmann e T a temperatura em graus Kelvin<sup>21</sup>. Na melhor condição de trabalho temos um  $\Delta E = 0,5$  eV, que é o limite de resolução em energia imposta pelo canhão de elétrons ao sistema.

Um perfeito funcionamento do canhão de elétrons exige um bom alinhamento dos seus elementos, bem como um posicionamento adequado do filamento na fenda da grade de controle. O vértice do filamento deve ficar a uma distância de aproximadamente 0,5 mm deste elemento<sup>22</sup>, assim como deve estar centrado nesta abertura. Além disto, o canhão deve estar devidamente limpo. Periodicamente, o canhão de elétrons é submetido à limpeza através

do jateamento com pó de vidro e um subsequente banho de ultra-som, que permite a sua reutilização por diversas vezes. Isto porque, com o tempo de uso vai havendo deposição de óleo da bomba, bem como, vai ocorrendo uma deposição das substâncias evaporadas pelo filamento, que produzem efeitos como o deslocamento do feixe da região de colisão, a deformação e a instabilidade do feixe de elétrons.

O canhão de elétrons é colocado em um suporte cilíndrico perfurado cuja finalidade reside na necessidade de blindá-lo contra campos elétricos espúrios, além de possibilitar a fixação do canhão ao braço solidário ao eixo do sistema de posicionamento angular.



L - Lente de aceleração  
 L - Lente de focalização  
 G - Grade ou intensidade  
 Dx - Defletora horizontal  
 Dy - Defletora vertical  
 Dc - Defletoras comum

A - Anodo  
 F - Elemento de Foco  
 Fil Filamento

Figura 2.2 - Esquema do canhão de elétrons

#### 2.2.4 Sistema de posicionamento angular do canhão de elétrons e injeção de amostras

O sistema de posicionamento angular utilizado já foi descrito anteriormente<sup>23</sup>. Seu desenho esquemático pode ser visto na Figura 2.12. Resumidamente, ele consta de um eixo central que pode deslizar dentro de outro eixo concêntrico, onde o canhão de elétrons é fixado. Na extremidade inferior do eixo central está presa a agulha hipodérmica utilizada na injeção de gases. Temos assim dois movimentos independentes, isto é, o deslocamento vertical da agulha e a rotação do canhão. A dimensão interna da câmara limita a o giro do canhão de  $\pm 8,0$  graus em relação ao centro de colisão. A leitura angular da posição do canhão é feita através de um goniômetro com precisão de 1' de arco.

A injeção de gás no interior da câmara, é feita pela expansão do gás provocada pela diferença de pressão entre a bala de gás e a câmara de vácuo, cuja comunicação é feita através de uma agulha hipodérmica, de diâmetro interno de 0,2 mm e comprimento de 10 mm. O comprimento da agulha foi determinado visando obter uma melhor diretividade do fluxo de gás, estabelecida pela razão do comprimento e diâmetro interno<sup>18</sup>. A agulha está soldada a uma base de latão a qual está acoplado a um tubo de tygon, onde na outra extremidade encontra-se uma válvula micrométrica VACOA, modelo MV 25-AT-FT, que controla a entrada de gás no sistema.

## 2.2.5 -

## As bobinas de Helmholtz

O campo magnético terrestre medido no laboratório é da ordem de 250 mGauss, sendo suficiente para deslocar significativamente o feixe de elétrons na faixa de energia que trabalhamos, isto é, de 100 a 3000 eV. Para minimizar-se a intensidade do campo magnético na região de espalhamento utilizam-se bobinas de Helmholtz. Estas consistem de três pares de espiras quadradas perpendiculares entre si, que geram três componentes de campo magnético x, y e z em sentido contrário as do campo magnético terrestre, atenuando este último à valores admissíveis.

O projeto destas bobinas foi baseado na condição estabelecida por Firester<sup>24</sup> para obtenção de um volume de campo magnético mínimo no centro das bobinas. A condição impõe que o espaçamento  $S$  entre as espiras quadradas deve ser igual a 0,5445 do lado  $l$  do quadrado. Sendo assim, construiu-se inicialmente três pares de bobinas quadradas.

Posteriormente foi desenvolvido um estudo sobre a melhor geometria das bobinas que aumentasse o volume de campo minimizado.<sup>25</sup> As bobinas foram modificadas da geometria quadrada para octaédrica. Toda a região interna às bobinas foi mapeada, demonstrando que quanto mais circular forem, mais eficiente o seu emprêgo na atenuação de campos magnéticos.

As dimensões das bobinas são as seguintes:

Par X	$N_1 = 15$	$l_1 = 56,5$ cm	$S_1 = 79$ cm	$I_1 = 0,74$ A	(verde)
Par Y	$N_2 = 17$	$l_2 = 52,0$ cm	$S_2 = 76$ cm	$I_2 = 0,62$ A	(vermelha)
Par Z	$N_3 = 7$	$l_3 = 54,0$ cm	$S_3 = 73$ cm	$I_3 = 0,40$ A	(branca)

Onde  $N$  é o número de espiras em cada par e  $I$  são as respectivas correntes determinadas quando a minimização do campo magnético terrestre atinge valores em torno de 5 mGauss. As cores indicadas são usadas como uma informação adicional para a identificação dos respectivos pares de bobina, desde que estas são as cores dos fios utilizados no enrolamento de cada par da bobina.



## 2.2.6 O analisador Filtro de Wien

### 2.2.6.1 Revisão da Literatura

A utilização de campos elétrico  $E$  e magnético  $B$  cruzados para selecionar velocidades de partículas carregadas teve início com Wien<sup>26</sup> em 1902. Desde então, este princípio vem sendo utilizado tanto na análise de velocidades quanto na seleção de massas de partículas carregadas. Herzog<sup>27</sup> (1934), utilizando as equações fundamentais para descrição das órbitas de partículas carregadas sob ação de forças elétrica e magnética opostas, demonstrou que esta combinação de campos resulta num dispositivo eletro-óptico com as mesmas propriedades de uma lente óptica. Como separador de massas, podemos citar trabalhos importantes onde o Filtro de Wien foi empregado com sucesso: por exemplo, na separação de isótopos em reações nucleares<sup>28</sup> e no estudo de plasmas espaciais<sup>29,30</sup> quando este dispositivo foi utilizado em um espectrômetro colocado à bordo de um satélite artificial. Como analisador de velocidades de elétrons, o Filtro de Wien vem sendo empregado em diversos experimentos tais como na microscopia eletrônica<sup>31,32</sup>, em experiências de coincidência ( $e, 2e$ )<sup>33</sup> e na investigação da estrutura eletrônica em sólidos<sup>34</sup>. Devemos ainda destacar o trabalho de Boersch e colaboradores<sup>35,36</sup>, que utilizaram o filtro de Wien tanto como analisador quanto como monocromador de elétrons em um espectrômetro de alta resolução. A resolução em energia atingida foi de 17 meV para uma energia de impacto de 25 keV.

## 2.2.6.2

## Teoria

O Filtro de Wien faz uso de um campo eletrostático  $E$  e um campo magnético  $B$  homogêneos e perpendiculares entre si. A região de campos cruzados fica situada entre duas lentes eletrostáticas de imersão, uma que desacelera e outra que acelera os elétrons respectivamente antes e depois da região de análise. Este arranjo possibilita que a análise seja feita em baixas energias eletrônicas, aumentando o poder de dispersão do sistema. Como foi mencionado anteriormente, Herzog<sup>27</sup> mostrou que a configuração destes campos produz uma lente eletro-óptica e para compreendermos seu funcionamento teremos que estabelecer a equação de movimento dos elétrons dentro desta região de campos cruzados, cujas soluções possibilitam por sua vez a determinação da relação de dispersão do analisador.

Descreveremos o Filtro de Wien, considerando-o como constituído de três regiões: uma desaceleradora I, uma dispersiva II e uma aceleradora III, como está mostrado na Figura 2.3.

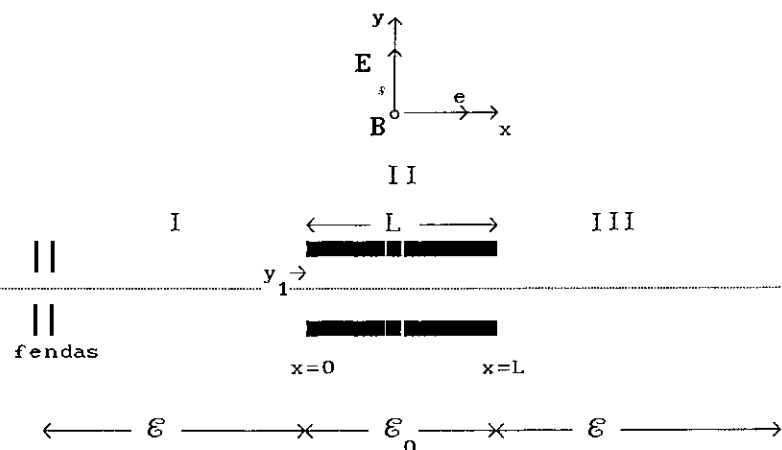


Fig. 2.3 - O Filtro de Wien

Elétrons possuindo energia  $\mathcal{E}$ , antes de entrarem na primeira região, passam por duas fendas que definem o ângulo  $\alpha$  de abertura do feixe. Ao passarem pela primeira região sofrem uma desaceleração e entram na região de análise com uma energia de passagem  $\mathcal{E}_0$  e em ângulo  $\alpha'$ . A relação entre  $\alpha$  e  $\alpha'$ , é dada pela lei de Helmholtz-Lagrange<sup>38</sup>,

$$\alpha M (\mathcal{E})^{1/2} = \alpha' (\mathcal{E}_0)^{1/2} \quad (2.1)$$

onde  $M$  é o aumento da lente e  $\mathcal{E}$  e  $\mathcal{E}_0$  são as energias antes e depois da lente. Finalmente, ao saírem da região dispersiva os elétrons são novamente acelerados e detectados.

Para descrevermos a trajetória dos elétrons somente na região de campos cruzados, primeiramente definiremos um sistema de eixos retangulares, onde o feixe de elétrons está na direção  $x$ , o campo magnético  $B$  no eixo  $z$  e o campo elétrico  $E$  na direção  $y$ . Consequentemente, os elétrons estarão submetidos à duas forças, a elétrica e a magnética ambas no eixo  $y$ , porém em sentidos opostos. Além disto, serão feitas algumas aproximações iniciais:

- i) os campos só existem na região de análise, isto é, as regiões I e III são livre de campos;
- ii) o ângulo  $\alpha'$  é tão pequeno que no cálculo precisamos levar em conta somente os termos de primeira ordem.

Existirá uma condição em que as forças elétrica e magnética serão iguais e opostas, isto é,

$$e \mathbf{E} = e (\mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

logo

$$|\mathbf{v}_0| = \frac{|\mathbf{E}|}{|\mathbf{B}|} \quad (2.2)$$

onde  $\mathbf{v}_0$  é a velocidade dos elétrons que passarão pelo eixo óptico sem sofrerem desvio; elétrons com velocidades diferentes serão defletidos na direção  $y$ . Consideraremos que os elétrons a serem analisados possuirão uma velocidade escrita na forma:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 (1 + \beta) \quad (2.3)$$

Introduziremos a seguir, um parâmetro  $a$ , que representa o raio da trajetória de um elétron sob ação somente da força magnética,

$$a = \frac{m |\mathbf{v}_0|}{e B} \quad (2.4)$$

A equação de movimento é dada por

$$m\ddot{\mathbf{r}} + e\mathbf{E} + e(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) = 0 \quad (2.5)$$

que pode ser separada em suas componentes,

$$\ddot{x} = - \left( \frac{e}{m} \right) |B| \dot{y} \quad (2.6)$$

$$\ddot{y} = - \left( \frac{e}{m} \right) |E| + \left( \frac{e}{m} \right) |B| \dot{x} \quad (2.7)$$

$$\ddot{z} = 0 \quad (2.8)$$

Utilizando (2.2) e (2.4) e impondo as condições iniciais que  $y(t=0) = y_1$  e  $x(t=0) = v$ , as soluções de (2.6) e (2.7) são

$$x = -y_1 \operatorname{sen} \left( \frac{v_0 t}{a} \right) + a\alpha' \cos \left( \frac{v_0 t}{a} \right) + a\beta \operatorname{sen} \left( \frac{v_0 t}{a} \right) + v_0 t - a\alpha' \quad (2.9)$$

$$y = y_1 \cos \left( \frac{v_0 t}{a} \right) - a\beta \left\{ 1 - \cos \left( \frac{v_0 t}{a} \right) \right\} + a\alpha'_0 \operatorname{sen} \left( \frac{v_0 t}{a} \right) \quad (2.10)$$

Onde  $y_1$  é a distância do eixo óptico que os elétrons entram na região II, que depende das dimensões das fendas da entrada do analisador.

Com a finalidade de obtermos resultados numéricos, faremos as seguintes aproximações:

$$\alpha' \ll 1; \quad \beta \ll 1; \quad \text{e} \quad y_1 \ll L$$

isto é,  $y_1$  é muito menor que o comprimento  $L$  da região de campos cruzados. Sendo assim, (2.9) e (2.10) ficam,

$$x = v_0 t = L \quad (2.11)$$

$L$  é o tamanho das placas defletoras do Filtro de Wien.

$$y = y_1 \cos \left( \frac{L}{a} \right) + a\alpha' \operatorname{sen} \left( \frac{L}{a} \right) + a\beta \left\{ 1 - \cos \left( \frac{L}{a} \right) \right\} \quad (2.12)$$

y representa a posição em que os elétrons saem da região de análise na direção de dispersão, que por sua vez depende de três fatores, representados pelos três termos da expressão (2.12).

O primeiro deles indica a dependência do tamanho das fendas da entrada, o segundo nos dá informação a cerca da aberração provocada pelo ângulo  $\alpha'$ , isto é, quanto mais distante do eixo óptico os elétrons entrarem nesta configuração de campos, mais deformada será a imagem na saída desta; o terceiro termo, o mais importante, representa a dispersão dos elétrons segundo suas velocidades, ( $\beta=0$  a dispersão é nula e  $\beta \neq 0$  os elétrons saem fora do eixo).

A maior dispersão ocorrerá quando

$$\frac{L}{a} = n\pi \quad (2.13)$$

para  $n = 1, 3, 5$ . etc. Nestas condições ocorrerão aberrações cromáticas, isto é, elétrons de diferentes velocidades ocuparão diferentes posições ao longo do eixo y. Podemos escrever (2.12) como

$$y = -y_1 + 2a\beta \quad (2.14)$$

Sabendo que  $\beta = 1/2 (\Delta\mathcal{E}/\mathcal{E}_0)$  e utilizando (2.13) para  $n = 1$ , o termo da dispersão em função da energia fica

$$y = -y_1 + \frac{2L}{\pi} \left( \frac{1}{2} \frac{\Delta\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0} \right) \quad (2.15)$$

Onde  $\mathcal{E}_0$  é a energia em que os elétrons entram no eixo óptico,  $\Delta\mathcal{E}$  é a resolução absoluta. Se considerarmos  $y_1 \ll L$ , podemos escrever

$$y = \left(\frac{L}{\pi}\right) \frac{\Delta\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0} \quad (2.16)$$

que é a relação de dispersão do Filtro de Wien .

Em resumo, esta expressão define a posição no eixo  $y$  em que os elétrons de energia  $\mathcal{E} \pm \mathcal{E}_0$  irão ocupar, depois de serem desviados pela ação dos campos elétrico e magnético aplicados na região de comprimento  $L$ . Pode-se então concluir que:

a) A trajetória dos elétrons com energia  $\mathcal{E}_0$  será o próprio eixo óptico ( $y=0$ ). No entanto se colocarmos uma fenda na saída da região de campos estaremos selecionando elétrons de energia  $\mathcal{E}_0 \pm \Delta\mathcal{E}$ , onde a resolução  $\Delta\mathcal{E}$  vai ser uma função da dimensão da fenda na saída do Filtro.

b) Quanto menor a energia de passagem,  $\mathcal{E}_0$ , maior será a dispersão em relação ao eixo óptico.

## 2.2.6.3

## Projeto e construção

O analisador de velocidades de elétrons Filtro de Wien, foi projetado para selecionar elétrons espalhados devido à colisão de elétrons com amostras gasosas, para um intervalo de energias de impacto de 0,1 a 3,0 keV.

A escolha deste tipo de analisador, como foi dito anteriormente, foi motivada pelas seguintes vantagens: segundo a literatura este dispositivo foi o que apresentou maior resolução em energia<sup>35</sup>, não tendo sido utilizado na faixa de energia em que trabalhamos; seu eixo óptico por ser retilíneo permite um alinhamento muito mais simples que sistemas com eixos curvos, como os analisadores hemisféricos e 127<sup>0</sup>.

Os parâmetros fundamentais utilizados no projeto do analisador Filtro de Wien, foram definidos empregando sequencialmente as relações (2.16), (2.13), (2.2), estabelecidas na teoria.

Primeiramente, para definir o comprimento da região de campos cruzados foi feito um levantamento das possíveis dimensões da região dispersiva L, levando em consideração o compromisso existente entre este parâmetro, a resolução  $\Delta\mathcal{E}$  e a energia de passagem  $\mathcal{E}_0$ , estabelecido pela relação de dispersão (2.16). Além do mais, teve-se como base todo um trabalho preliminar efetuado através da construção de um protótipo do analisador, descrito anteriormente<sup>37</sup>.

Optou-se por empregar um comprimento L da região de análise de 2 cm e uma energia de passagem de 20 eV ( ou velocidade  $v_0 = 2,65 \times 10^8$  cm/s ), proporcionando então uma dispersão calculada de 318  $\mu\text{m}/\text{eV}$  . Em termos



práticos, para atingir-se uma resolução de 0,5 eV será necessária uma fenda de 159  $\mu\text{m}$ . Definido L, a magnitude do campo magnético foi estabelecida utilizando a condição (2.13),  $L = a \pi$ .

Finalmente conhecendo a velocidade  $v_0$  com que os elétrons passam pelo eixo óptico e o campo magnético B definiu-se intensidade do campo elétrico pela relação 2.2.

---



---

Sumário dos parâmetros utilizados no projeto do analisador

---



---

Energia de passagem	$\mathcal{E}_0 = 20 \text{ eV}$
Comprimento das placas	$L = 2 \text{ cm}$
Campo magnético	$B = 24 \text{ gauss}$
Campo elétrico	$E = 63,69 \text{ V/cm}$
Velocidade	$ v_0  = 2,65 \times 10^8 \text{ cm/s}$
Distância entre as placas	$d = 0,4 \text{ cm}$
Raio da órbita dos elétrons no campo magnético B	$a = 0,64 \text{ cm}$
Dispersão	$\Delta y = 318 \mu\text{m/ eV}$

---



---

### REGIÃO DISPERSIVA

O campo eletrostático é gerado por duas placas paralelas de latão de 2 cm de comprimento por 0,8 cm de largura, separadas de 0,4 cm (Fig.2.4). Para uma diferença de potencial (ddp) entre as placas de 26 V, produz-se um campo de 63,69 V/cm .

Estas placas foram submetidas a um polimento até que a superfície ficasse espelhada e subseqüentemente foram banhadas a ouro, garantindo a uniformidade do campo elétrico ao longo das mesmas e evitando a oxidação do latão em contato com o ar, ou gases corrosivos.

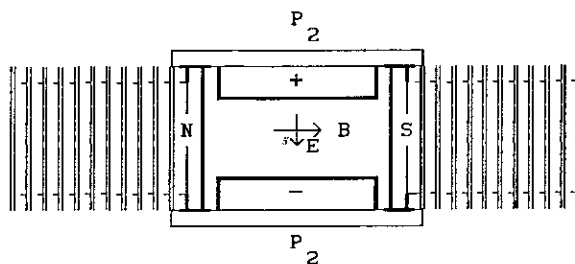


Figura 2.4 - Região dispersiva

O campo magnético é produzido por um enrolamento de aproximadamente 700 espiras em geometria toroidal com um espaçamento entre as extremidades ("gap") de 1,0 cm. O núcleo do enrolamento foi construído de alumínio com o intuito de que quando a corrente no enrolamento fosse nula, o campo magnético também o fosse. Este enrolamento gera um campo de 24 gauss no espaçamento do toróide, quando é alimentado por uma corrente de aproximadamente 260 mA.

No espaçamento do toróide foram montadas as placas paralelas  $P_1$  e  $P_2$ , devidamente isoladas, que por vez, são presas ao último elemento da lente desaceleradora  $V_3$  e ao primeiro elemento da lente de aceleração  $V_3$ , (Figura 2.5).

As placas e o enrolamento do Filtro de Wien ficam suspensos na mesma alta tensão aplicada nos elementos  $V_3$ , para que depois de desacelerados, os elétrons imersos no mesmo potencial, fiquem então sujeitos somente aos efeitos do campo elétrico e magnético.

## LENTE ELETROSTÁTICAS

Na discussão teórica deste dispositivo, vimos que quanto menor a energia de passagem  $\mathcal{E}_0$  mais alta é a resolução, tornando-se necessária a desaceleração dos elétrons antes da seleção em energia. No entanto, como a detecção é mais eficiente em altas energias é preciso promover a subsequente reaceleração dos elétrons. Isto justifica o fato da região dispersiva, que é o analisador Filtro de Wien propriamente dito, ficar imerso entre duas lentes eletrostáticas.

As lentes eletrostáticas foram projetadas e construídas baseadas nos princípios da óptica de elétrons<sup>38-40</sup>, que são abordados no Apêndice 1.

O critério para a definição do tipo de lente eletrostática a ser empregada foi pautado na necessidade de variar a energia dos elétrons mantendo fixa a posição do ponto de foco, tanto na entrada da região de análise (lente de desaceleração) quanto na entrada do detector (lente de aceleração).

Optou-se pelo emprêgo de lentes de três elementos assimétricos onde são aplicados os potenciais  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ . Neste tipo de lente, a razão  $V_3/V_1$  é a responsável pela mudança da energia dos elétrons e a razão  $V_2/V_1$  é a responsável pela focalização dos mesmos. Assim, a variação simultânea de  $V_3$  e  $V_2$ , permite que a posição do ponto de foco permaneça fixa. Estas lentes são denominadas lentes "zoom", devido a existência de sistemas análogos na óptica de fótons. Vale comentar que, se as tensões  $V_3$  e  $V_1$  forem iguais, este tipo de lente torna-se uma lente simétrica, onde os elétrons entram e saem como a mesma energia, cuja única função é a focalização do feixe de elétrons. Estas lentes, denominadas unipotenciais ou "einzel" são

empregadas no canhão de elétrons.

As lentes eletrostáticas de desaceleração ( $L_1$ ) e de aceleração ( $L_2$ ), como podem ser vistas na Figura 2.5, são semelhantes entre si, ambas compostas de três cilindros de latão denominados  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ .

Na lente  $L_1$ , o primeiro elemento ( $V_1$ ) é um cilindro de 1.2 cm de diâmetro por 1.0 cm de comprimento. Os dois elementos seguintes, ( $V_2$ ) e ( $V_3$ ), ambos possuem diâmetros  $D = 1.6$  cm e comprimentos de 1.6 cm e 3.0 cm, respectivamente, separados de uma distância  $g = 0,16$  cm, isto é, 10% do diâmetro. Na lente  $L_2$  (cuja função é restabelecer a energia dos elétrons), as dimensões dos elementos são as mesmas, porém a disposição sequencial destes é invertida, isto é,  $V_3$ ,  $V_2$ ,  $V_1$ . O objetivo é que os elétrons sejam desacelerados, analisados em energia e subsequentemente reacelerados da mesma quantidade. Assim, cada par de elementos semelhantes das duas lentes foram conectados e ligados a uma mesma fonte de tensão, possibilitando a varredura simultânea das duas lentes.

A tensão usada para os elementos  $V_1$ , é referenciada ao potencial de aceleração do canhão de elétrons. Em nosso espectrômetro, é aplicada uma alta tensão no filamento  $V_{fil}$  (por exemplo - 1000 V) e o potencial de aceleração, assim como todo o espectrômetro fica em 0 V. Logo, em nossas lentes os elementos  $V_1$  foram mantidos no potencial terra.

A determinação das tensões a serem aplicadas nos elementos  $V_2$  e  $V_3$ , foi feita através do levantamento da curva de  $V_2$  em relação a  $V_3$ . É sabido que, para cada tensão aplicada em  $V_3$  haverá uma tensão para  $V_2$  que focalizará em um mesmo ponto, estes elétrons que mudaram de energia. Os resultados são mostrados na seção da caracterização do analisador.

## FENDAS E DEFLETORAS

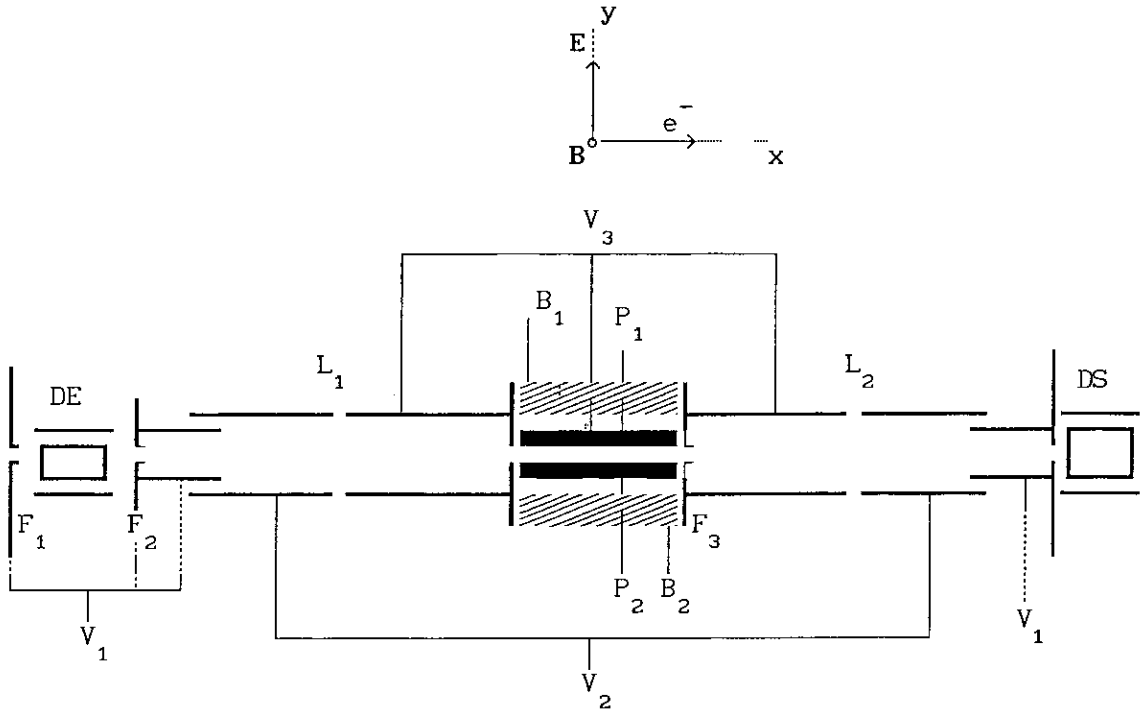
A resolução deste dispositivo depende do ângulo que os elétrons entram na região de análise.

O ângulo de divergência do feixe de elétrons na entrada da lente é definido por sua vez, através de duas fendas circulares  $F_1$  e  $F_2$ , separadas de 2,0 cm. Entre a primeira e a segunda fenda foram colocadas dois pares de placas defletoras (defletoras da entrada DE), que permitem o melhor posicionamento do feixe no eixo óptico do sistema. A fenda  $F_2$  foi isolada e ligada a um eletrômetro permitindo a medida da corrente do feixe. A minimização da corrente neste ponto implica na maximização na quantidade de elétrons que atravessa as duas fendas.

Na saída da região de análise foi colocada uma fenda ( $F_3$ ) que pode ser substituída. Esta é a fenda responsável pela seleção energética dos elétrons.

Depois do último elemento da lente de aceleração, também foram colocadas defletoras (defletoras da saída DS) para auxiliar no posicionamento do feixe na fenda do detetor.

Foram tomadas as devidas precauções para que os isolantes não ficassem expostos ao feixe de elétrons, pois estes poderiam sofrer flutuações devido as cargas estáticas. Todas as superfícies internas do analisador foram ainda cobertas com finas camadas de grafite coloidal.




- $L_1$  - Lente de Desaceleração  
 $L_2$  - Lente de Aceleração  
 $F_1$  - Primeira Fenda  
 DE - Defletoras da Entrada  
 $F_2$  - Segunda Fenda (medida de corrente)  
 $V_1$  - Elemento de baixa tensão das lentes  
 $V_2$  - Elementos de foco das lentes  
 $V_3$  - Elementos de alta tensão das lentes  
 $F_3$  - Terceira Fenda  
 DS - Defletoras da Saída  
 $P_1, P_2$  - Placas Condensadoras ( Campo Elétrico)  
 $B_1, B_2$  - Terminais do enrolamento (Campo Magnético)  
 Representação do enrolamento  
 $e^-$  Feixe de elétrons

Figura 2.5 - Desenho esquemático do analisador Filtro de Wien

O Filtro de Wien tem ao todo 15 pontos onde são aplicados tensão ou corrente, os quais são monitorados durante o funcionamento do dispositivo. A fiação foi terminada em conector de encaixe, onde cada elemento corresponde a um número (Tabela 2.1), facilitando a montagem do analisador e a identificação dos seus elementos. A denominação dada aos elementos do analisador está especificada na Figura 2.5.

As fontes de alimentação utilizadas no analisador Filtro de Wien estão listadas na Tabela 2.2

Tabela 2.1 - Conector do Filtro de Wien

Número no conector	Elemento
10	B <sub>1</sub>
13	DE <sub>x</sub>
14	DE <sub>x</sub>
15	DE <sub>y</sub>
04	DE <sub>y</sub>
17	B <sub>2</sub>
18	P <sub>1</sub>
19	F <sub>2</sub>
21	V
23	P
24	V <sub>3</sub>

Tabela 2.2 - Fontes de Alimentação do Filtro de Wien

Elementos do F.W.	Fontes de Alimentação
Campo magnético	Desenvolvida no Laboratório (0 - 1A)
Campo elétrico	HP 6299A (0 - 100V)
$V_3$	BERTAN (0 - 1000V) Modelo 205A-01R
$V_2$	BERTAN (0 - 1000V) Modelo 205A-01R
$F_2$	Eletrômetro: KEITHLEY Modelo 61C ( $10^{-11}$ - $10^{-11}$ A)
DE e DS	TECTROL TC 80-005 HP-6299A (0-100V)

Para que fossem efetuados os testes, o analisador de velocidades de elétrons Filtro de Wien foi montado no espectrômetro II, como está mostrado na Figura 2.1, na posição 4. Todos os componentes do espectrômetro como: sistema de vácuo, canhão de elétrons, entrada de gás e sistemas de detecção e aquisição, foram exaustivamente testados, garantindo o bom funcionamento do sistema em geral.

A detecção dos elétrons é feita por um multiplicador de elétrons (Spiraltron) preso atrás do analisador, ficando assim solidário ao mesmo. A descrição detalhada do seu circuito e sistema de detecção é feita na seção 2.2.9.



### 2.2.6.5 - Caracterização e funcionamento

A análise preliminar do funcionamento do analisador Filtro de Wien, foi feita verificando a relação existente entre os campos elétrico e magnético e a energia de passagem  $\mathcal{E}_0$ .

Este teste foi feito observando-se inicialmente o comportamento do feixe de elétrons através de uma tela pintada com sulfeto de Zinco e depois pela detecção dos elétrons espalhados pelo gás Argônio.

Na prática, os campos elétrico e magnético são referidos respectivamente à ddp entre as placas e a corrente no enrolamento I, assim como a energia de passagem é associada à tensão de desaceleração  $V_3$ . Logo, faremos as seguintes considerações.

A velocidade  $v_0$  com os elétrons passam pelo eixo óptico é proporcional à razão da diferença de potencial (ddp) aplicada entre as placas e a corrente elétrica I na bobina do analisador,

$$|v_0| = \frac{|E|}{|B|} = \gamma \frac{ddp}{I} \quad (2.17)$$

onde a constante de proporcionalidade  $\gamma$  depende dos parâmetros fixos como: a distância entre as placas, o número de espiras, as dimensões da bobina do analisador e a permeabilidade magnética  $\mu$ .

Podemos colocar a expressão (2.17) em função da energia de passagem, que por sua vez está relacionada à diferença entre a tensão aplicada no

filamento  $V_{fil}$  e a tensão de desaceleração  $V_3$  da lente eletrostática (ambas em valor valor absoluto). Assim,

$$\mathcal{E}_0 = \frac{1}{2} m |\mathbf{v}_0|^2 = e (V_{fil} - V_3)$$

onde  $e$  é a carga e massa  $m$  do elétron. Reescrevendo, temos que

$$\mathcal{E}_0 \text{ (eV)} = (V_{fil} - V_3) = \frac{m}{2e} \gamma \frac{ddp}{I}$$

Foi feito um levantamento das possíveis combinações da razão  $ddp/I$  para as energias de passagem  $\mathcal{E}_0$ , desde a energia do feixe primário ( $V_3 = 0$  V) até a a energia de passagem 20 eV, estabelecida no projeto.

O procedimento adotado neste tipo de levantamento é o seguinte:

- a) Todos os elementos do Filtro de Wien são mantidos inicialmente em zero volts.
- b) Fixa-se a energia do feixe de elétrons.
- c) Faz-se passar o feixe de elétrons pelas fendas do analisador maximizando a intensidade do feixe direto, com o auxílio das defletoras da entrada do analisador e dos controles do canhão. Subseqüentemente, gira-se o canhão de elétrons para um ângulo de espalhamento aleatório.
- d) Injeta-se gas, detectando-se então, elétrons espalhados de todas as energias que penetraram pelas fendas do analisador.
- f) Aplicando uma  $ddp$  (em torno do valor estipulado no projeto) entre as placas do Filtro, a intensidade cai a zero pelo fato do feixe ser defletido pela ação do campo elétrico.

g) Aplica-se gradativamente uma corrente no enrolamento até restaurar-se a intensidade obtida anteriormente, usando a ação da força magnética. Assim as forças elétrica e magnética são igualadas, determinando-se a razão de  $E/B$  para a energia do feixe de elétrons. Notamos que a intensidade aumenta, devido ao poder de focalização do Filtro de Wien.

h) Aumentando-se gradativamente a tensão do elemento  $V_3$ , (diminuindo a energia de passagem), a intensidade do sinal vai diminuindo lentamente sendo preciso recuperá-la aumentando a corrente do enrolamento .

i) Para cada acréscimo de  $V_3$  ajustam-se as defletoras da entrada e saída e uma tensão de foco  $V_2$  correspondente, até que a intensidade do sinal seja o maior possível.

Com o decréscimo da energia de passagem o analisador começa efetivamente a selecionar elétrons em energia, ocasionando a definição do pico elástico, pela varredura manual da tensão  $V_3$ . Prossegue-se com este processo até chegar a condição em que o sinal fique sensível à mudança de  $V_3$ , indicando a melhoria na resolução em energia e estabelecendo assim as condições de funcionamento.

O teste final é, para uma dada razão  $ddp/I$ , fazer a varredura simultânea das tensões  $V_2$  e  $V_3$  obtendo-se assim um espectro de perda de energia.

Este procedimento foi repetido para diversos valores de  $ddp$ . Os resultados para dois valores de  $ddp$  são mostrados da tabela 2.3 e na Figura 2.6 são apresentadas as curvas correspondentes.

## RESULTADOS DOS TESTES

A partir dos testes, mais uma vez ficou comprovado que quanto menor a energia de passagem maior a resolução. No entanto, a partir  $\mathcal{E}_0 \cong 40$  eV o analisador já se encontra em condições de bom funcionamento, pois já atinge uma resolução em energia de 1,0 eV para uma energia incidente de 1000 eV. A resolução é medida pela largura a meia altura do pico elástico.

Verificou-se que a corrente do enrolamento acima de 230 mA, gera um aquecimento na bobina que altera o bom funcionamento do analisador, pois provoca flutuações no sinal. Estabeleceu-se então um intervalo ótimo de corrente de 190 a 220 mA, o que determina conseqüentemente um intervalo de ddp entre as placas de 16 a 19 V.

Tabela 2.3

Valores de  $V_3$  em função da corrente no enrolamento para diversos os valores ddp entre as placas de 27 a 17 V.

ddp = 27,0 V		ddp = 17,0 V	
I (mA)	$V_3$ (V)	I (mA)	$V_3$ (V)
45,0	0,0	28,0	0,0
50,0	310,0	30,0	100,0
55,0	475,0	40,0	480,0
65,0	650,0	65,0	775,0
70,0	710,0	90,0	875,0
85,0	807,0	108,0	905,0
90,0	826,0	125,0	925,0
100,0	850,0	135,0	930,0
115,0	888,0	140,0	935,0
117,0	893,0	150,0	940,0
120,0	896,0	165,0	945,0
145,0	920,0	180,0	950,0
155,0	923,0	200,0	955,0
160,0	930,0		
170,0	935,0		
180,0	940,0		
215,0	950,0		
270,0	959,0		
295,0	962,0		
300,0	964,0		

Devido a pequena distância entre as placas do Filtro de Wien, não foi possível medir previamente o campo magnético gerado pelo enrolamento nesta região. No entanto este pode ser inferido utilizando a relação 2.17, através da determinação experimental da corrente no enrolamento, da

velocidade  $v_0$  e do campo elétrico. Obteve-se assim a relação entre I e B, (Tabela 2.4) que permitiu comparar a magnitude do campo estabelecida no projeto com a definida experimentalmente.

Tabela 2.4

Campo magnético em função da Corrente no enrolamento

Corrente (mA)	Campo magnético (mgauss)
0,0	0,0
40,0	3,5
50,0	4,5
100,0	9,0
150,0	13,5
200,0	18,0
250,0	22,5
290,0	26,0

Na Figura 2.6 mostra-se a correspondência entre a corrente no enrolamento e o campo magnético produzido na região de campos e a tensão  $V_3$  e a energia de passagem.

#### TENSÕES NAS LENTES ELETROSTÁTICAS

A relação entre a tensão de desaceleração (ou aceleração)  $V_3$  e a tensão de foco foi obtida da seguinte maneira:

- Fixada a energia do feixe de elétrons, para cada valor de  $V_3$ , determinava-se um valor de  $V_2$ , através da otimização da intensidade do

sinal. Desta maneira estabelece-se intervalo de varredura da tensão de foco para um dado intervalo de varredura da tensão  $V_3$ , determinando as condições para as lente funcionarem como lentes zoom. Por exemplo, para um intervalo de varredura de 50 V para  $V_3$  o intervalo de varredura de  $V_2$  é de 30 V.

#### SIMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO DAS TRAJETÓRIAS DOS ELÉTRONS NAS LENTES:

Para analisar as trajetórias dos elétrons nas lentes eletrostáticas foi utilizado o programa SIMION, desenvolvido pelo Idaho National Engineering Laboratory. Este programa permite que à partir da geometria da lente eletrostática em questão, as trajetórias dos elétrons possam ser analisadas para cada conjunto de tensões utilizadas nos seus elementos. Em outras palavras, entramos com as dimensões das nossas lentes e verificamos seu funcionamento quando submetidas às tensões definidas experimentalmente.

Nas Figuras 2.7 e 2.8 são apresentadas as trajetórias dos elétrons na lente de desaceleração ( $L_1$ ) para dois conjuntos de tensões. Na Figura 2.7, elétrons de 980 eV entram através das fendas (elemento  $V_1$ ), sofrem a ação da lente formada por  $V_1 = 0V$ ,  $V_2 = -814$  eV e  $V_3 = -955$  eV, são desacelerados para 25 eV e focalizados na entrada do analisador Filtro de Wien. Na Figura 2.8 verifica-se que o mesmo acontece para os elétrons de 930 eV ao serem desacelerados para 25 eV pela lente formada por  $V_1 = 0V$ ,  $V_2 = -784V$  e  $V_3 = -905$  eV, sendo focalizados na mesma posição que os elétrons de 980 eV. Deste modo, comprovamos o funcionamento zoom da lente eletrostática assimétrica, como era desejado.

## CONCLUSÕES DO FILTRO DE WIEN

I. São as seguintes as condições de funcionamento do Filtro de Wien.

Intervalo de ddp entre as placas: 16 a 19 V

Intervalo de corrente no enrolamento correspondente: 190 a 220 mA

Para tensão de - 1000 V no canhão ( $V_{fil} = - 980$  V) e 50 eV de perda de energia:

Intervalo de varredura da tensão no elemento  $V_3$ : [- 955 V a - 905 V]

Intervalo de Varredura da tensão no elemento  $V_2$ : [- 814 V a - 784 V]

II. Para obterem-se espectros de perda de energia com o analisador Filtro de Wien, procede-se da seguinte maneira.

- Primeiramente fixa-se a energia de passagem dos elétrons pelo eixo óptico do sistema, de tal forma que por ele passarão, somente os elétrons que possuírem a velocidade imposta pela razão  $E/B$ .

- Determinam-se o intervalo de varredura da fonte que alimenta  $V_3$  (que define o intervalo de perda de energia) e o intervalo de varredura da fonte que alimentam  $V_2$  correspondente.

- Varrem-se as tensões dos elementos das lentes eletrostáticas.

## DESEMPENHO DO ANALISADOR

A) A resolução em energia, aferida pela medida da largura a meia altura do pico elástico, foi de  $0,7 \pm 0.1$ eV, utilizando uma fenda na saída Filtro de Wien de 250  $\mu$ m de raio. Este resultado tem ótima concordância com o valor esperado (0,8 eV). Com o emprêgo de fendas menores resoluções mais altas certamente serão alcançadas.



B) O analisador Filtro de Wien demonstrou ser capaz de gerar espectros de perda de energia de ótima qualidade (resolução e intensidade), tanto em altas quanto em baixas energias de impacto. Sabendo-se que a intensidade do feixe de elétrons é proporcional a energia dos mesmos, logo, em baixas energias de impacto, teremos baixas intensidades de sinal. Na Figura 2.9 são apresentados dois exemplos de espectros de perda de energia na região da valência do átomo de Argônio, um obtido na energia de impacto de 210 eV e no ângulo de espalhamento de  $6,0^{\circ}$  e o outro, obtido a 1000 eV no ângulo de espalhamento de  $1,0^{\circ}$ .

C) Ficou caracterizado que este analisador possui um ótimo desempenho na aquisição de espectros de excitação de camadas internas. Estes processos de excitação possuem naturalmente baixíssimas intensidades em relação a espectros de excitação de elétrons de valência. Para efeito de comparação, a aquisição de espectros de camada interna utilizando o analisador eletrostático Möllenstedt, requeria um número de varreduras extremamente alto (da ordem de 300 varreduras), necessitando-se acumular espectros durante um período de até 24 horas, para que se obtivesse uma estatística razoável. Com o novo analisador é possível em vários casos observar transições de camada interna com apenas uma varredura, atingindo-se uma boa estatística com apenas cerca de 30 varreduras, o que corresponde a aproximadamente 1 hora de acumulação.

Conclui-se portanto que o novo dispositivo pode contribuir significativamente para o desenvolvimento de estudos espectroscópicos em geral, sendo em particular bastante apropriado para a observação de processos de baixas intensidades tais como, o estudo das transições de camadas internas, a análise de elétrons provenientes de processos Auger e

autoionizantes, sendo ainda um candidato em potencial para a tarefa de monocromatização de elétrons.

Este comportamento é atribuído ao emprêgo de lentes eletrostáticas focalizadoras à um sistema eletro-óptico (Filtro de Wien) que já possui seu próprio poder de focalização, aumentando significativamente a intensidade do sinal, por conseguinte, melhorando a relação sinal/ruído.

Os espectros de camada interna do Ar, CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>, são apresentados e discutidos nos capítulos subsequentes.

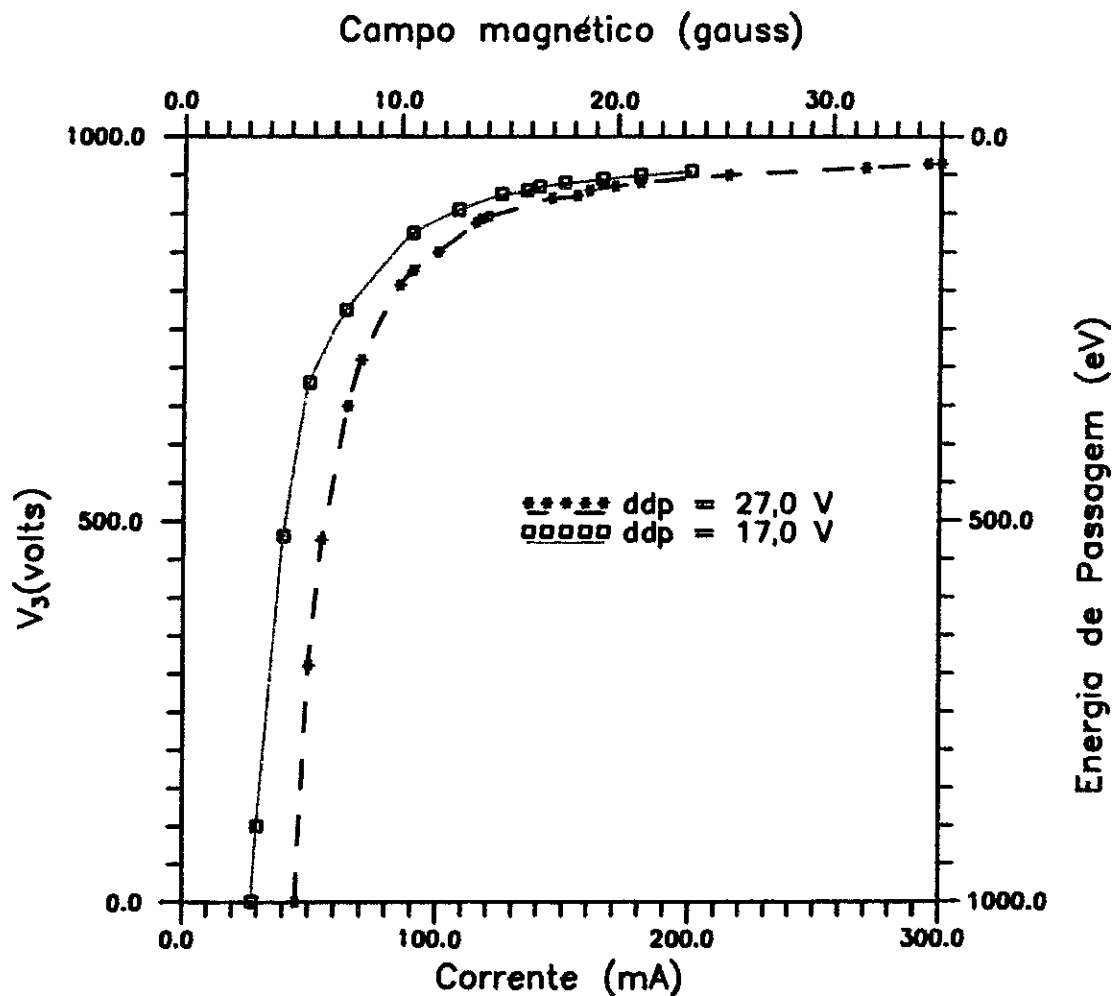


Figura 2.6 - Tensão de desaceleração  $V_3$  em função da corrente no enrolamento e os correspondentes valores da energia de passagem em função do campo magnético.  $E_0 = 1$  keV.

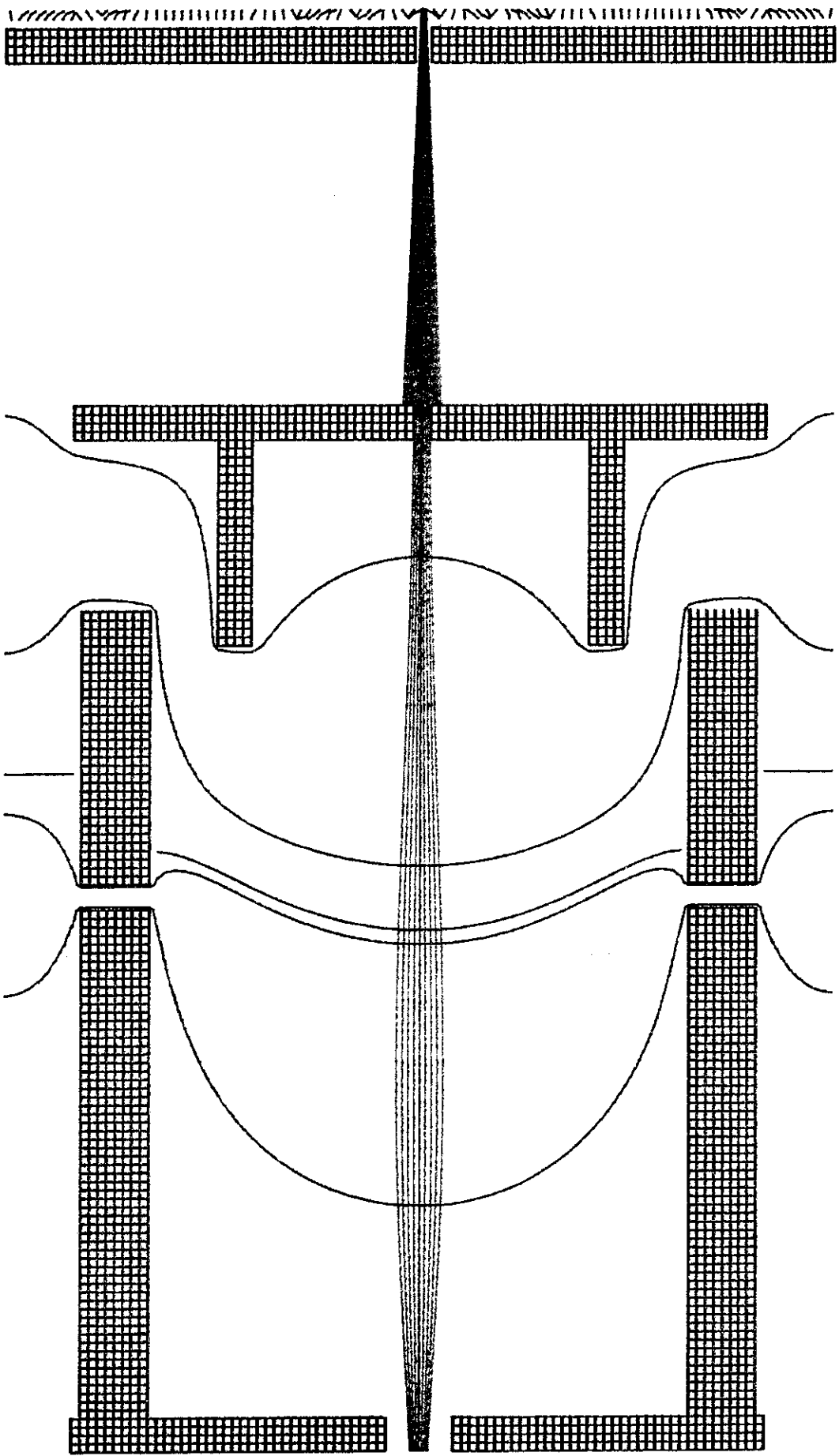


Fig. 2. 7 - L.EI et. (980eV; V2=814V; V3=955V)

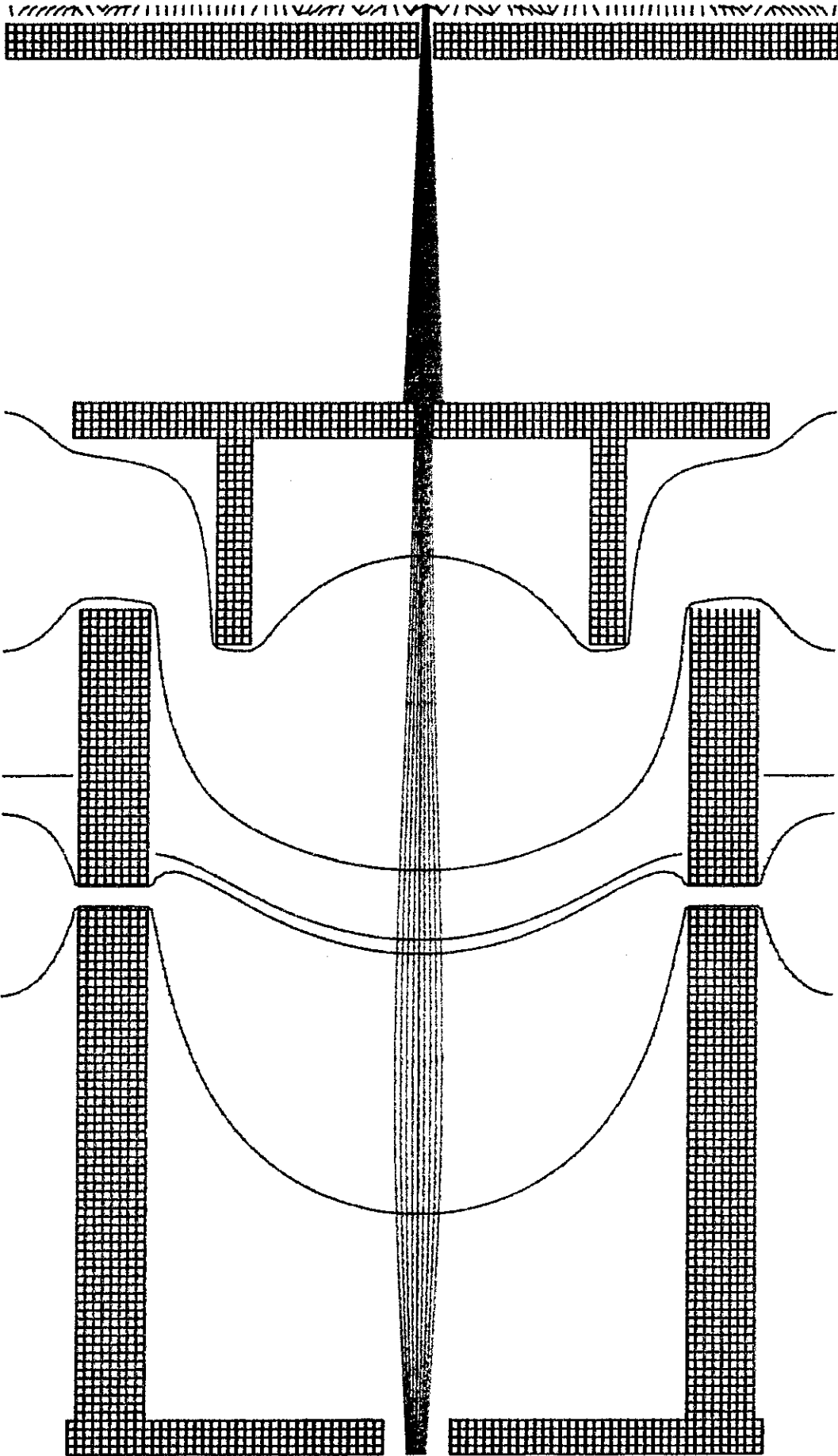


Fig. 2. 8 - Lente E1et. (930eV; V2=784V; V3=905V)

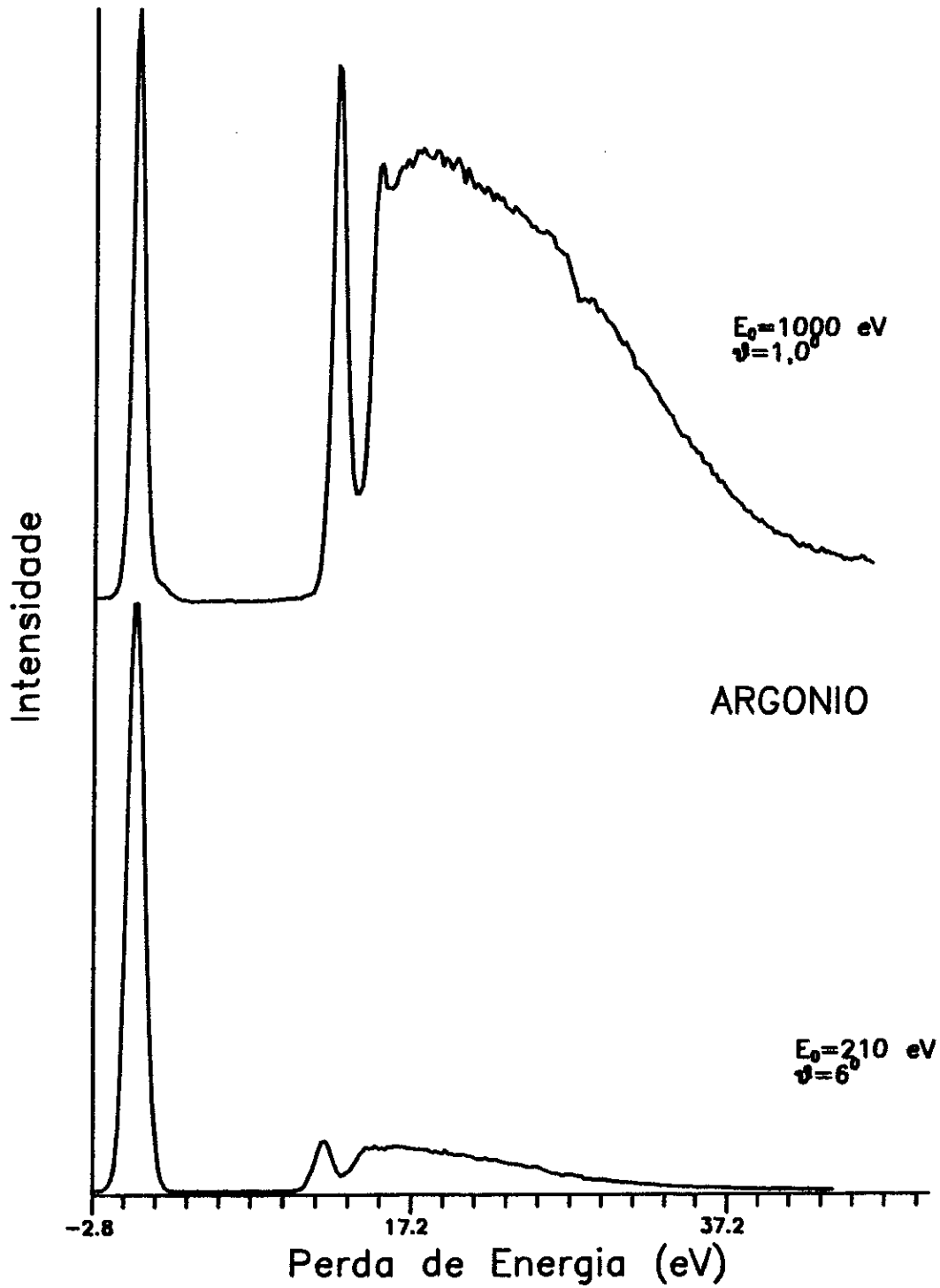


Fig. 2.9 – Espectros de perda de energia da camada de valência do Argônio, obtidos com o analisador Filtro de Wien, nas energias de 1000 eV e 210 eV.

### 2.2.7 - O analisador de velocidades Möllenstedt

O analisador de velocidades Möllenstedt utilizado neste trabalho foi desenvolvido anteriormente neste laboratório<sup>41</sup>. Discutiremos basicamente seu princípio de funcionamento.

O princípio físico usado neste tipo de analisador, é baseado no conceito de que um feixe de elétrons ao passar fora do eixo óptico de uma lente eletrostática unipotencial ("einzeln"), sofrerá o efeito da aberração cromática causada pela lente, fazendo com que elétrons de diferentes velocidades sejam focalizados em pontos diferentes<sup>38</sup>.

O analisador em questão, é formado por dois eletrodos cilíndricos iguais, (diâmetro  $d = 20$  mm), montados paralelamente no interior de um cilindro aterrado, cuja utilização de um mecanismo especial permite que o espaçamento entre os eletrodos centrais possa ser alterado de 0,9 a 13,9 mm.

Na entrada do analisador são colocadas duas fendas circulares de 200 e 50  $\mu\text{m}$ , distantes do centro de colisão de 120 e 150 mm, respectivamente. Estas fendas permitem a definição do ângulo sólido de visão do analisador, assim como impedem a passagem de elétrons secundários, melhorando a relação sinal/ruído.

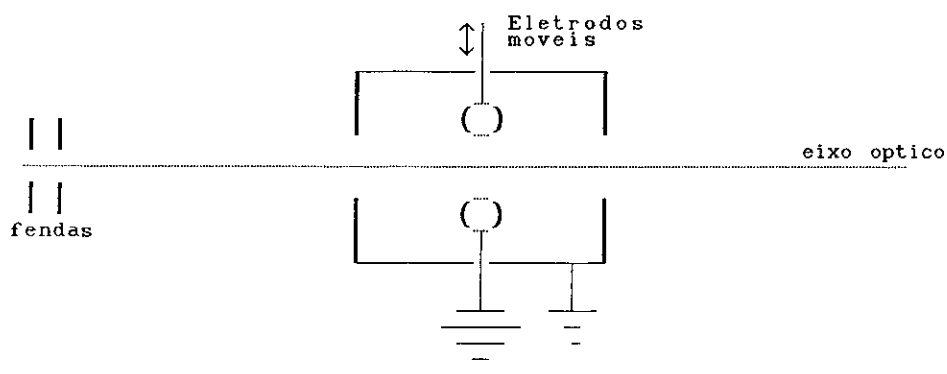


Figura 2.10 - Analisador Möllenstedt

Nos eletrodos centrais aplica-se uma tensão próxima da tensão do filamento do canhão de elétrons e os eletrodos externos são mantidos no potencial terra.

As trajetórias dos elétrons que entrarem nesta região fora do eixo óptico dependerão da distribuição de equipotenciais formada ao redor dos eletrodos que, por sua vez, depende da distância  $d$  entre os eletrodos centrais e do diâmetro  $a$ , destes. Consequentemente a razão entre estes parâmetros é que governa o bom desempenho do analisador, tornando-se necessário determinar a distância  $d$  na qual o analisador apresente a mais alta dispersão e a melhor resolução em energia. Estas características são definidas verificando o posicionamento da cáustica, (isto é, lugar geométrico onde os elétrons de uma mesma energia são focalizados), em função da tensão aplicada nos eletrodos. Quanto maior o deslocamento da cáustica, maior a dispersão e melhor a resolução.

Encontradas as melhores condições de funcionamento, a operação do analisador consiste na varredura da tensão de alimentação dos eletrodos



centrais, obtida através de uma fonte programável digitalmente, Bertan modelo 205A-01R, 0 - 1000 V, 30 mA).

#### 2.2.8 - Espectrômetro de impacto de elétrons I

Os componentes do espectrômetro I como: sistema de vácuo; canhão de elétrons e seu sistema de posicionamento angular; sistemas de detecção e aquisição de dados (que são descritos a seguir), são similares aos do espectrômetro II.

A grande diferença reside no maior volume da câmara de espalhamento. Esta foi construída em latão na forma de paralelepípedo, com de base 50 cm x 50 cm e altura de 20 cm, permitindo que o canhão de elétrons no seu interior, tenha um maior liberdade de rotação (+ 60° a - 60°). Como o volume da câmara é maior, proporcionalmente, as dimensões das bobinas de Helmholtz também são.

Além disto, espectrômetro I possui um sistema de injeção de amostras mais completo<sup>42</sup>, que possibilita a admissão tanto de amostras líquidas quanto gasosas, corrosivas ou não.

#### 2.2.9 - Sistema de detecção

Depois que os elétrons espalhados são selecionados em energia pelo analisador, eles são detectados por um multiplicador de elétrons "Spiraltron" SEM 4219. O detector fica submetido a alta tensão positiva e seu ganho é uma função da tensão aplicada e atinge  $10^8$  na faixa de 2800 a

4000 V. Na entrada do detector é colocada uma fenda retangular de dimensão variável, montada na tampa de uma caixa de alumínio aterrada, cuja função é blindar a alta tensão do detector. Na Figura 2.11 é mostrado o detector juntamente com o seu circuito.

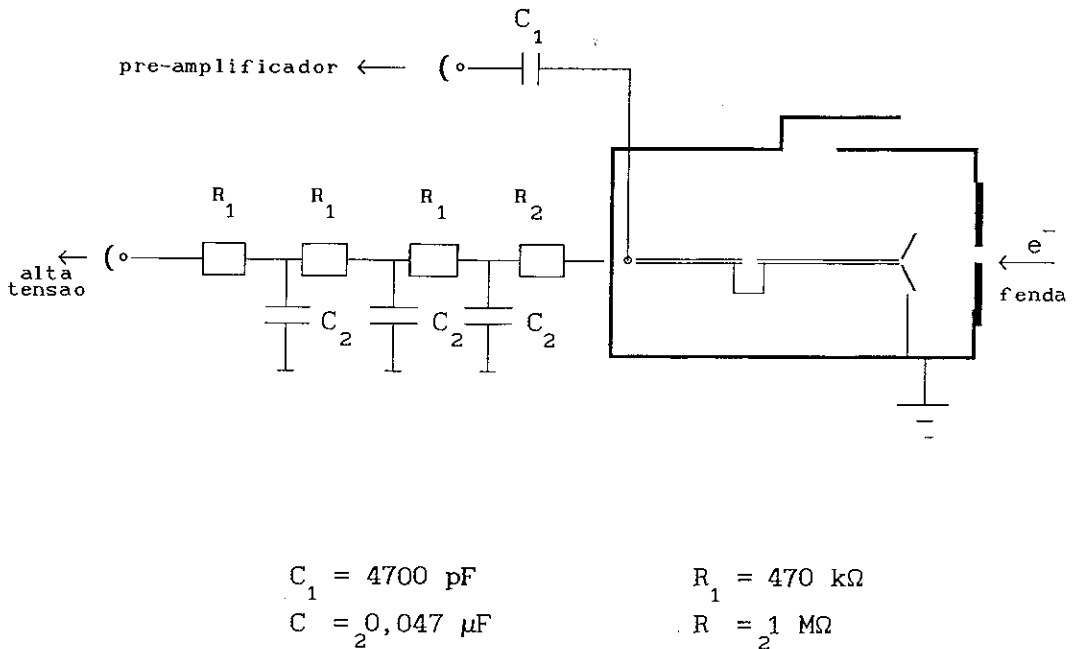


Figura 2.11 - Detector de elétrons e seu circuito

Os pulsos gerados pelo detector são pré-amplificados (por um pré-amplificador desenvolvido no laboratório) e subsequentemente passam por um amplificador (modelo 485-ORTEC) e pelo discriminador (modelo 436-ORTEC). No esquema geral do espectrômetro (Figura 2.12) podemos acompanhar melhor a seqüência dos instrumentos que compoem o sistema de detecção.

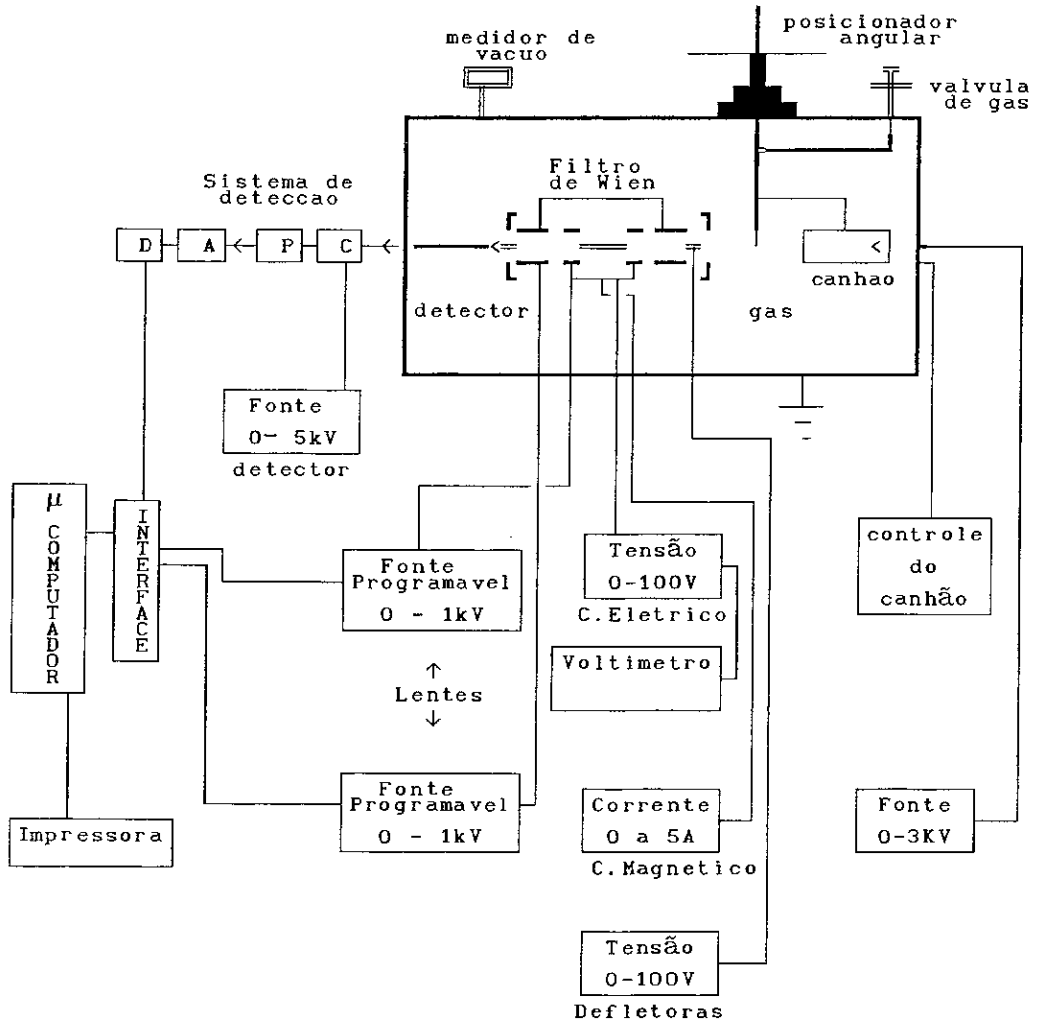


Figura 2.12 — Esquema geral do espectrômetro de impacto de elétrons empregando o analisador Filtro de Wien.

## 2.2.10

## Sistema de aquisição de dados

Os espectros de perda de energia são adquiridos utilizando um microcomputador PC-XT, acoplado ao espectrômetro através de uma interface desenvolvida no laboratório<sup>43</sup>.

O microcomputador é capaz de controlar a varredura de duas fontes de tensão programáveis ao mesmo tempo, e simultaneamente, armazenar as intensidades do sinal proveniente do discriminador.

Quando o analisador Filtro de Wien é utilizado no espectrômetro (Fig. 2.13), o microcomputador controla a varredura das duas fontes de tensão que alimentam as suas lentes eletrostáticas. Na utilização do analisador Möllenstedt, faz-se necessário controlar a varredura da energia de passagem, determinada pela tensão aplicada nos seus eletrodos centrais.

## Programa de Aquisição de Dados

O programa desenvolvido para aquisição de dados<sup>44</sup> denominado AQ, permite uma série de facilidades como:

- Aquisição simultânea de dois espectros com intensidades máximas de até  $65 \times 10^3$  contagens por canal, ou aquisição de um espectro com intensidades de até  $2 \times 10^9$  contagens por canal.
- Contrôlo da varredura de duas fontes de tensão simultaneamente em intervalos de tensão diferentes
- Visualização de espectros no decorrer da aquisição e acesso paralelo ao

modo de tratamento que permite a conversão da escala de canais em escala de energia, além da expansão de uma dada região de energia de interesse.

— Armazenamento em disco do espectro mostrado na tela, sem interromper a varredura;

— Armazenamento das condições sob as quais foram adquiridos os espectros

Para iniciar a aquisição dos dados, são definidos os parâmetros a serem controlados durante a aquisição como:

Número de Varreduras:  $1 - 2^{15}$

Número de Canais: 0 - 1024 canais

Tempo por canal:  $1 - 2^{15}$  ms

Intervalo de varredura da Fonte de Tensão 1: 0 - 1000 V

Intervalo de varredura da Fonte de Tensão 2: 0 - 1000 V

## 2.3

### Procedimento Experimental

#### 2.3.1

#### Obtenção dos Espectros de perda de energia

O modo de operação do espectrômetro consiste basicamente em: fixada a energia dos elétrons incidentes, os elétrons espalhados pelo gás são selecionados segundo suas energias, detectados e finalmente a intensidade do sinal associada a cada energia é armazenada. A memória é dividida em canais e como cada canal corresponde a um incremento de energia, a abcissa dos espectros pode ser convertida em escala de energia (perda de energia ou, equivalentemente, energia de excitação).

O estudo do comportamento angular de um dado processo de excitação é feito adquirindo-se espectros de perda de energia em diversos ângulos de espalhamento, ângulos estes definidos pela rotação do canhão de elétrons. Assim obtemos um conjunto de dados que serão tratados seguindo o procedimento descrito na seção 2.4.

Neste trabalho, estudou-se o comportamento angular da excitação de elétrons de camadas de valência e da camadas internas.

#### 2.3.1.1 Região de camada de valência

O estudo espectroscópico dos gases na região da camada de valência foi sendo elaborado paralelamente ao desenvolvimento do analisador Filtro de Wien.

Os espectros foram obtidos em uma faixa de perda de energia de 0 a 100 eV, para uma energia do feixe de elétrons incidentes de 1000 eV, empregou-se o analisador de velocidades Möllenstedt, cuja descrição foi feita na seção anterior.

Nos capítulos referentes aos gases estudados são expostas as condições específicas de aquisição dos dados.

#### 2.3.1.2 Região de camada interna

Esta região de perda de energia foi estudada utilizando-se o analisador Filtro de Wien.

Como foi dito anteriormente, a medida de espectros com este

dispositivo é feita fixando-se a energia de passagem dos elétrons pela região dispersiva e varrendo-se as tensões das lentes de desaceleração e aceleração.

O intervalo de perda de energia a ser explorado depende da natureza do átomo em estudo e pode envolver uma faixa bastante ampla. Por exemplo, para  $\text{CO}_2$  a energia de excitação da camada K do Carbono é 291 eV, logo, para uma energia incidente de 1000 eV, podemos estabelecer um intervalo varredura de perda de energia como 250 a 350 eV. Isto implica em ter que ajustar o analisador para selecionar elétrons com energias mais baixas e, por conseguinte, determinar o intervalo de varredura das tensões das lentes do analisador e consequentemente as tensões nas defletoras da entrada e saída.

U'a maneira alternativa consiste em aumentar a energia dos elétrons incidentes de um incremento correspondente a energia de excitação da transição a ser estudada ( $1000 \text{ eV} + \epsilon_{\text{exc}}$ ), mantendo-se o analisador ajustado para selecionar elétrons espalhados em uma mesma faixa de energia.

Este último procedimento foi adotado devido a duas vantagens. Em primeiro lugar, a intensidade do feixe de elétrons aumenta com a sua energia, logo aumenta a intensidade dos elétrons espalhados. A segunda vantagem é que o analisador permanece ajustado para obtenção de espectros de camadas de interna situadas em diferentes faixa de perda de energia.

Para as transições de camada interna, não é possível obter um espectro completo desde o pico elástico até uma dada transição de camada

interna, pelas seguintes fatores: primeiramente a razão entre as intensidades do pico elástico e a transição de camada interna é extremamente alta. Consequentemente, o ajuste do sistema de detecção para baixas intensidades é diferente do ajuste para altas intensidades. Em outras palavras, se o sistema está ajustado para detectar transições de camada interna o sinal devido as transições elásticas irá saturar o detector, portanto a medida não será confiável.

A segunda razão é que a relação entre a tensão  $V_3$  e a tensão  $V_2$  não é linear para um intervalo muito grande de perda de energia (acima de 100 eV), o que acarretaria uma mudança da resolução e na intensidade relativa dos picos ao longo do intervalo de perda de energia.

Portanto, quando objetiva-se determinar a Força do Oscilador Generalizada para transições de camada interna, os espectros devem ser obtidos sequencialmente nos vários ângulos de espalhamento, em um intervalo de tempo total de aquisição de aproximadamente 1 hora. Este procedimento adotado garante a autoconsistência dos dados, (isto é, o decaimento da intensidade com o com o ângulo de espalhamento) e é discutido no parágrafo referente a normalização dos dados, seção 2.4.4.

### 2.3.2

#### Determinação do Ângulo Zero

Para se determinar o ângulo zero, são necessários os seguintes procedimentos.

i) O alinhamento mecânico do canhão de elétrons, agulha e as fendas do analisador deve estar o melhor possível. Inicialmente faz-se passar o feixe



de um laser de baixa potência, alinhando o sistema pelo ajuste mecânico da posição do canhão e agulha. Depois, repete-se o processo, utilizando o próprio feixe de elétrons.

ii) O comportamento angular dos espectros de perda de energia obtidos nos ângulos positivos deve ser simétrico em relação aos obtidos nos ângulos negativos correspondentes. Portanto, mede-se a área do pico elástico em função do ângulo de espalhamento para o lado esquerdo e direito. A análise da simetria das duas curvas fornece o eixo de simetria entre elas, que corresponde ao ângulo zero. Na figura 2.13 mostra-se um exemplo da determinação do ângulo zero feita para o gás de Argônio.

Estas medidas são feitas depois da garantia que todo o sistema atingiu a estabilidade e como precaução à uma possível pequena flutuação, as medidas são efetuadas no menor tempo possível (aproximadamente 1 h).

### 2.3.3

### Calibração de Energia

A calibração em energia dos espectros de perda de energia é inicialmente estabelecida através do valor do passo por canal (intervalo de varredura/número de canais), por exemplo, 0,2 eV por canal. Uma maior precisão na calibração da escala de energia dos espectros é estabelecida obtendo-se um espectro de perda de energia de um gás padrão (por exemplo o Argônio), nas mesmas condições em que foram obtidos os espectros do gás em estudo.

Conhecendo-se o canal correspondente a transição  $3p^6 \rightarrow 3p^5(4s, 4s')$  do Argônio, que é bem definida em 11,8 eV e o canal do pico elástico em 0

eV, determina-se o incremento de energia por canal.

Para as camadas internas procede-se da mesma forma, porém utiliza-se como gas padrão o  $\text{CO}_2$ , cuja a transição do  $\text{C}1s(2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u)$  tem sua energia de excitação bem definida em 290,7 eV ou o  $\text{N}_2$  que também possui a energia de excitação da camada  $1s$  definida em 401 eV.

### 2.3.4

#### Espalhamento Múltiplo

A utilização da técnica de impacto de elétrons visa obter informações de transições entre estados de um átomo ou molécula, induzidas pela interação de um elétron com um alvo, o que possibilitará a comparação com resultados obtidos teoricamente. No entanto, quando medimos a intensidade de elétrons espalhados podemos estar medindo também elétrons espalhados que sofreram duas ou mais interações, isto é, sofreram espalhamento múltiplo.

Este efeito é importante, principalmente em grandes ângulos de espalhamento e altas pressões na câmara (maior densidade volumétrica de alvos), pois favorece que uma colisão elástica possa ser precedida ou seguida de um espalhamento inelástico em pequenos ângulos.

Para assegurar que os nossos dados não foram afetados pela contribuição de espalhamentos múltiplos, para cada gás em estudo, determina-se o intervalo de pressões em que as relações entre as áreas dos picos elásticos e inelásticos permaneceram inalteradas, medindo-se espectros em diferentes pressões.

Verificou-se por exemplo para o Argônio , que somente a partir  $10^0$  a relação elástico/inelástico muda significativamente (20%), quando a pressão na câmara atinge  $5,0 \times 10^{-5}$  torr. Logo, foi estabelecida uma pressão de trabalho em torno de  $3,0 \times 10^{-5}$  torr.

## 2.4 Tratamento dos dados

### 2.4.1 Determinação das áreas dos picos

A seção de choque de uma dada transição é proporcional a área do seu pico, porém em muitos casos a resolução em energia do espectrômetro não permite o perfeito discernimento das transições em estudo, tornando-se necessária a utilização de um método de desconvolução.

Neste trabalho todos os espectros foram submetidos ao tratamento computacional de desconvolução dos picos, utilizando-se um programa denominado GPIAP, desenvolvido segundo nossos interesses. Resumidamente, este programa oferece as seguintes facilidades:

- desconto do fundo sobre o qual aparecem os espectros pelo ajuste do polinômio adequado;
- calibração em energia facilitando o posicionamento da transição em estudo;
- determinação de áreas através do ajuste tanto de gaussianas como de gaussianas com cauda exponencial usadas de acordo com a situação.

Na Figura 2.14 mostra-se um espectro de camada interna do  $\text{CO}_2$  com um polinômio de grau 4 ajustado ao fundo (a) e o mesmo espectro depois de descontado o fundo (b).

Este método de desconvolução, gera uma incerteza de aproximadamente 10% para ângulos de espalhamento maiores de  $5^\circ$ .

Um exemplo do emprêgo deste programa para determinação de áreas, pode ser visto na figura 2.15, onde a desconvolução dos picos foi feita pelo ajuste de tres gaussianas aos picos observados no espectro do  $\text{NH}_3$ , obtido no ângulo de espalhamento de  $1,5^\circ$ . Nota-se que neste caso o fundo do espectro foi descontado por um polinômio de grau zero.

#### 2.4.2 - Correção do Background

Em um experimento como o de impacto de elétrons, visa-se obter informações espectroscópicas provenientes de um volume de colisão definido pela interseção do feixe de elétrons com o feixe de gás. No entanto, o feixe de elétrons também é espalhado pelas paredes da câmara, fendas e pelo gas residual existente na sua trajetória, isto é, na vizinhança do volume de colisão. Estes elétrons espalhados adicionais, são detectados contribuindo para um aumento espúrio da intensidade do sinal e portanto devem ser descontados.

Os dados experimentais são submetidos à correção de fundo ("background"), obtendo-se espectros de perda de energia do gas em estudo, nas mesmas condições dos dados, porém admitindo-se gas somente por uma válvula posicionada longe da região de colisão. Este processo é repetido

para cada ângulo de espalhamento. A porcentagem definida entre os dois espectros no ângulo correspondente, é então descontado.

Um valor médio da correção de fundo para ângulos de espalhamento entre (1,5 a 3,0<sup>0</sup>) é de 7% e para maiores angulos <1%.

#### 2.4.3 - Correção de Kollath

Os espectros de perda de energia obtido com o analisador Möllenstedt foram submetidos à correção de Kollath.

A correção de Kollath está associada à dependência da transmissão do analisador Möllenstedt com a energia de excitação, efeito este produzido pelo modo de varredura do campo eletrostático neste analisador<sup>45</sup>. Portanto, os valores das intensidades do espectro de perda de energia foram multiplicados pelo fator  $\epsilon_0 / (\epsilon_0 - \Delta\epsilon)$ , onde  $\epsilon_0$  é a energia do feixe primário e  $\Delta\epsilon$  é a energia de excitação.

#### 2.4.4 - Normalização

##### Normalização devido ao procedimento experimental

A intensidade do sinal espalhado em geral diminui com aumento do ângulo de espalhamento. Conseqüentemente, a estatística dos espectros de perda de energia em ângulos maiores piora, sendo necessário acumular mais vezes, aumentando assim o número de varreduras (n) e o tempo de aquisição.

Temos ainda que contar com o fato de que a corrente de emissão do canhão (i) pode decair com o tempo<sup>44</sup> e que além disto, a pressão do gas (p)

e outros componentes podem sofrer pequenas flutuações durante um tempo de aquisição muito longo. Assim, os espectros obtidos em ângulos maiores ficam com intensidades maiores que os espectros em ângulos pequenos, tornando-se inconsistentes. Portanto os espectros obtidos são função da pressão (p), da corrente (i) e do ângulo de espalhamento ( $\vartheta$ ).

O procedimento adotado para tornar os dados auto-consistentes, (isto é, colocar os espectros somente em função do ângulo de espalhamento) é semelhante ao usado na determinação do ângulo zero.

i) O pico elástico é medido sequencialmente em todos os ângulos de espalhamentos em que foram obtidos os espectros (elástico + inelástico) a serem tratados, num intervalo de tempo de aproximadamente 1 hora.

ii) Para cada ângulo, determinam-se as áreas destes picos, que correspondem aos valores da Seção de Choque Diferencial Elástica relativa ( $SCDE_{rel}$ ).

iii) Normalizam-se os espectros em tratamento pelos valores da  $SCDE_{rel}$ , sendo que cada ângulo de espalhamento terá um fator de normalização. Assim, os dados tornam-se autoconsistentes, isto é, determinamos os valores relativos das Seções de Choque Diferencial Elástica e Inelástica. Em resumo temos

$$\begin{array}{ccc} SCDE \text{ e } SCDI & \xrightarrow{\text{norm.}} & SCDE_{rel} \\ f(p, i, \vartheta) & & f(\vartheta) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} (SCDE \text{ e } SCDI)_{rel} \\ f(\vartheta) \end{array}$$

Normalização dos valores relativos aos valores absolutos

Para obtermos os valores absolutos da Seção de Choque Elástica e portanto determinarmos as Seções de Choque Diferencial Inelástica

absolutas, nossos valores relativos são normalizados à Seção de Choque Diferencial absoluta  $SCDE_{abs}$  obtida da literatura. As  $SCDE_{abs}$  são determinadas por experimentos específicos, que quantificam cada uma dos parâmetros envolvidos na colisão como: número de alvos na região de colisão, número de elétrons colidindo, etc .

A determinação da seção de choque inelástica de uma dada transição (ou área do pico inelástico) em cada ângulo de espalhamento, requer portanto a relação entre as áreas do pico elástico e o pico inelástico que se quer analisar. Por estas relações obtém-se as seções de choque diferencial inelástica absolutas  $SCDI_{abs}$ .

Finalmente os valores das  $SCDI_{abs}$  são convertidos em Força do Oscilador Generalizada (FOG) absoluta, em função de K, empregando a expressão (1.25),

$$FOG = \frac{\Delta \mathcal{E}_{on}}{2} \left( \frac{|k_o|}{|k_n|} \right) |K|^2 SCDI_{abs}$$

ou

$$\begin{array}{ccccccc} (SCDE \text{ e } SCDI)_{rel} & \xrightarrow{\text{norm.}} & SCDE_{abs} & \xrightarrow{\quad} & (SCDE \text{ e } SCDI)_{abs} & \xrightarrow{\quad} & FOG \\ f(\vartheta) & & f(\vartheta) & & f(\vartheta) & & f(K) \end{array}$$

Estas normalizações em nosso caso estão limitadas à determinação de FOG em função de  $K^2$  para transições de elétrons das camadas de valência, quando se pode obter em um mesmo espectro o pico elástico e o pico inelástico em estudo.

Conforme foi mencionado anteriormente, os espectros de camada interna, obtidos com a finalidade de determinar a curva da FOG em função de  $K^2$ , são adquiridos em um intervalo de tempo que garanta a autoconsistência dos dados.

Assim, para cada ângulo de espalhamento (ou  $K^2$ ) são determinados os valores das FOG relativas e estes valores são então normalizados, ou pela Força do Oscilador Óptico ou pela FOG obtida teóricamente, como foi feito para a transição C1s do  $CO_2$ .

#### 2.4.4 -

#### Erro Experimental

Os valores finais obtidos para a Força do Oscilador Generalizada para uma dada transição estão sujeitos à uma incerteza resultante da soma de vários fatores. Como vimos, a FOG é proporcional a Seção de Choque Inelástica, que por sua vez é determinada pela área do pico. Conseqüentemente a área do pico (SCDI) é função de vários parâmetros onde cada um deles gera uma dada incerteza média  $\delta$ . São eles:

- a) A flutuação na corrente  $i$  do feixe incidente é da ordem de 1% , ( $\delta_i$ ).
- b) A definição de um pico requer a acumulação dos espectros pelo menos até atingir 1300 contagens. A incerteza estatística máxima é de 3% , ( $\delta_{est}$ ).
- c) O erro devido a flutuação na pressão é estimada em 0,5% , ( $\delta_p$ ).



d) Uma das fontes de erro na determinação da seção de choque reside na resolução angular definida pelas dimensões das fendas na entrada do analisador. Em outras palavras, as fendas definem um ângulo sólido ou um cone de "visão" da região de colisão em que todos os elétrons espalhados dentro deste cone não são selecionados angularmente. Por exemplo, fendas de 200 e 50  $\mu\text{m}$  definem uma resolução angular de  $0,24^0$ . Além do mais, a seção de choque tem uma forte dependência angular ( $K^{-4} \Rightarrow \vartheta^{-2}$ ) levando à uma maior incerteza em menores ângulos de espalhamento. Temos portanto a incerteza devido a este fator, dada por  $\delta_{\vartheta} = 0,24/\vartheta$ .

e) O método de desconvolução dos picos gera uma incerteza na medida da área em torno 10% ,  $\delta_{\text{dec}}$ .

f) A incerteza no valor da Seção de Choque Elástica absoluta ( $\delta_{\text{SCDE}}$ ) usada na normalização dos espectros é dada na literatura. Para o Argônio a  $\delta_{\text{SCDE}}$  é de 6,5% e para o  $\text{CO}_2$  é de 10% e para a amônia 4% (para  $\vartheta$  menores que  $8^0$ ) e 0,2% (para ângulos maiores que  $8,0^0$ ).

Logo temos,

$$\text{SCDI} = \text{SCDI} f(i, \text{est}, p, \text{dec}, \text{SCDE}_{\text{abs}}, \vartheta)$$

A incerteza experimental é dada então por

$$\delta = \left[ \delta_i^2 + \delta_{\text{est}}^2 + \delta_p^2 + \delta_{\text{dec}}^2 + \delta_{\text{SCDEa}}^2 + \left( \frac{0,24}{\vartheta} \right)^2 \right]^{1/2}$$

ou

$$\delta = \left( \sum_j \delta_j^2 \right)^{1/2}$$

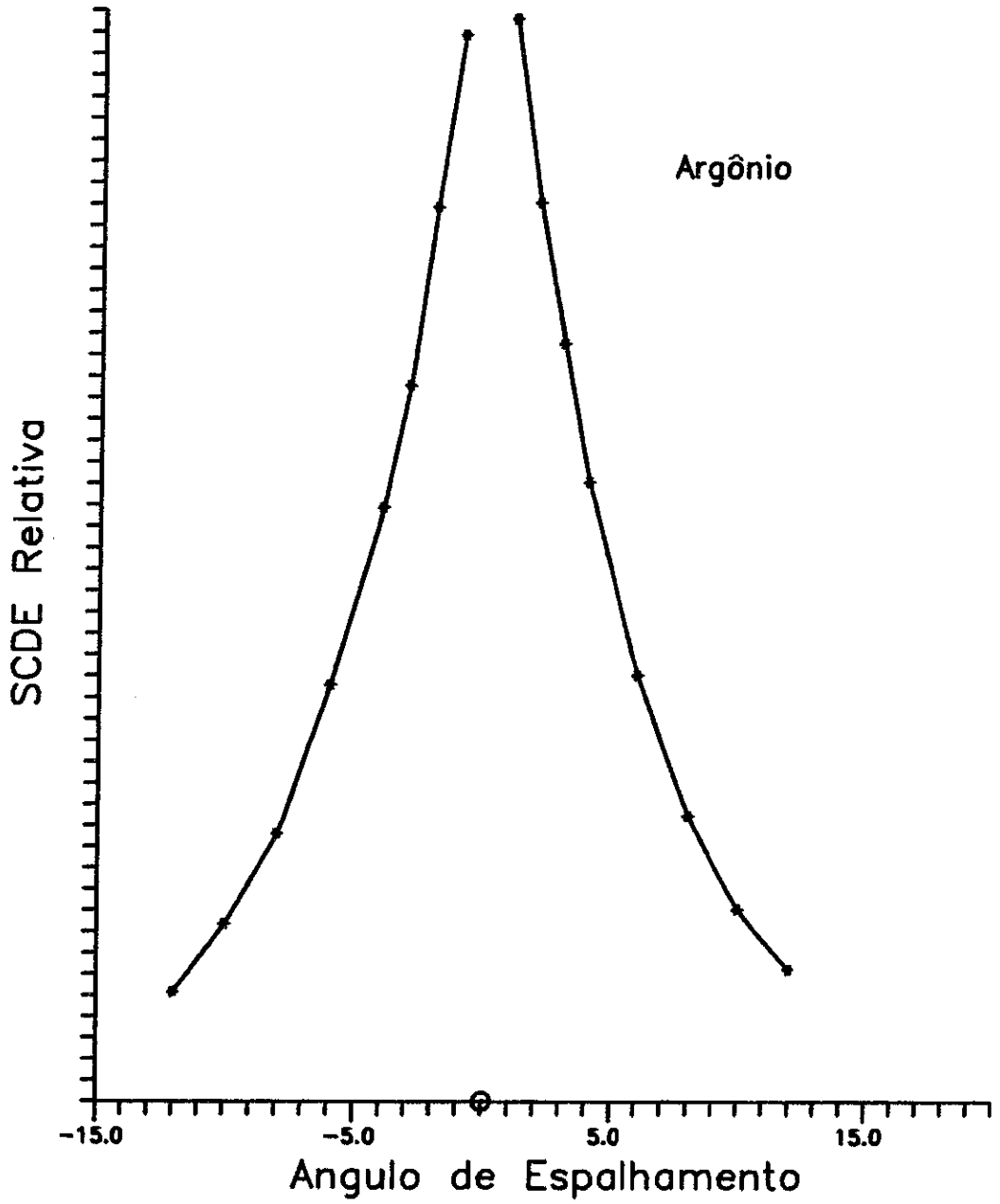


Figura 2.13 – Determinação do Ângulo Zero

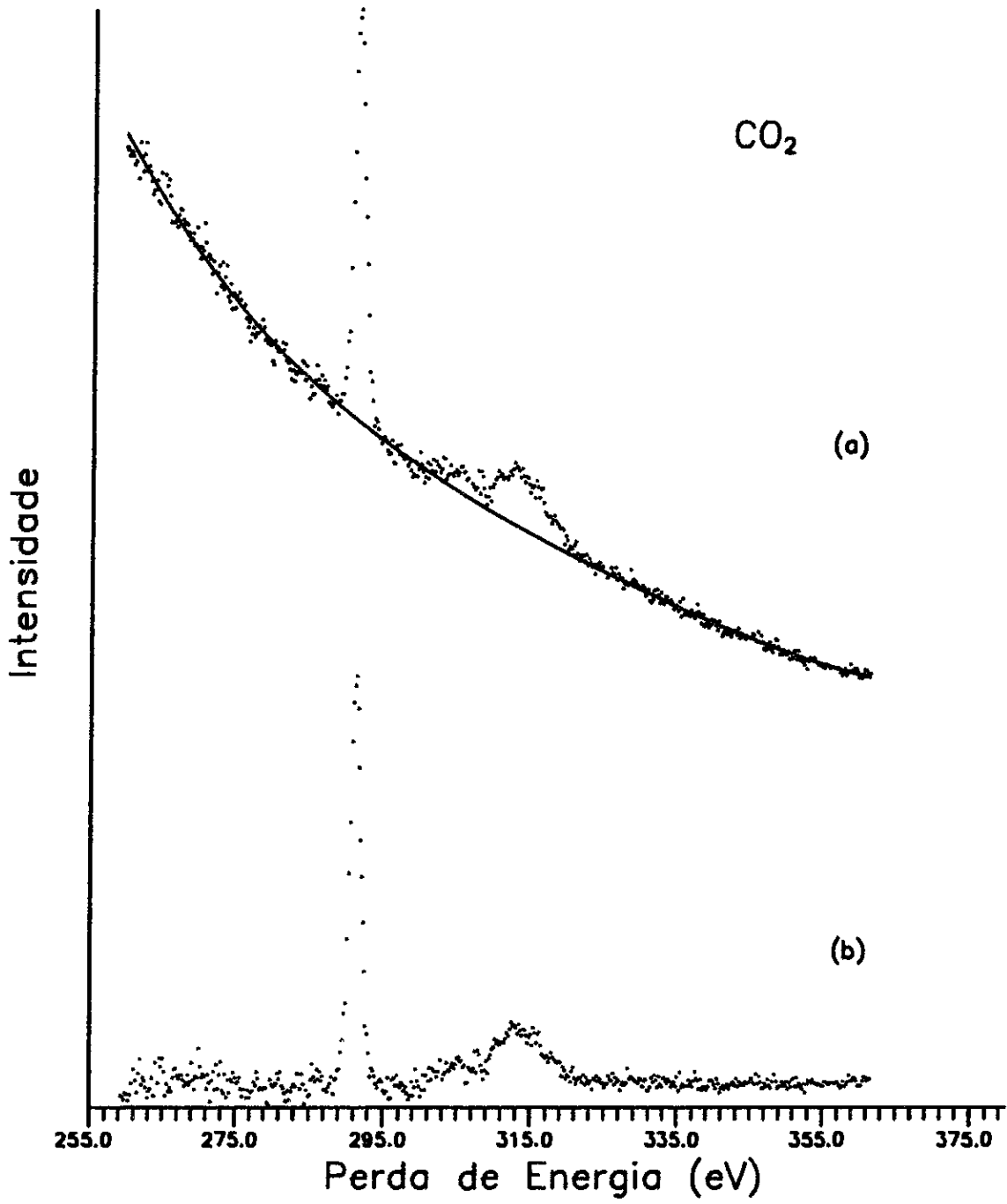


Figura 2.14 – Desconto do fundo de um espectro de perda de energia da camada interna do CO<sub>2</sub>.

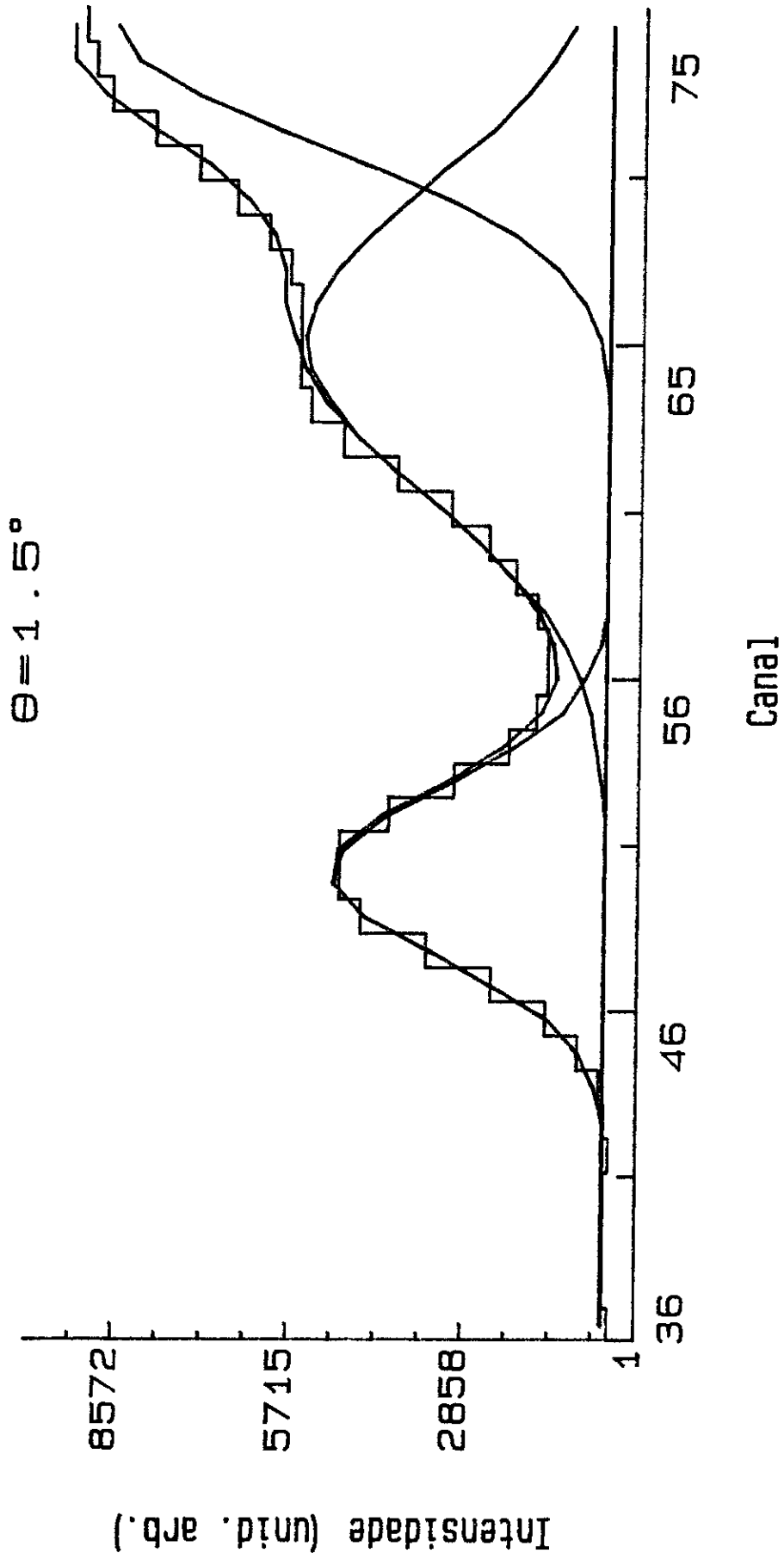


Fig. 2.15 - Deconvolução dos picos (Amônia)

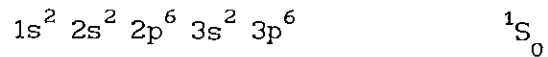
## CAPÍTULO 3

## Estudo do átomo de Argônio

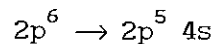
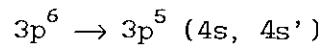
## Introdução

O estudo do átomo de Argônio, foi motivado pelo fato que este é um constituinte tanto das atmosferas de Marte e Vênus<sup>46</sup>, (cujas abundâncias inferidas pela intensidade das linhas é de 1,6% e 1% respectivamente), quanto de nebulosas planetárias<sup>47</sup>.

O átomo de Argônio possui 18 elétrons e a configuração eletrônica do seu estado fundamental é



Neste trabalho foram investigadas especificamente as transições decorrentes das excitações de elétrons do orbital de valência 3p e do orbital de camada interna 2p para os orbitais desocupados 4s, 4s', isto é,



Estas transições são permitidas por dipolo elétrico, uma vez que envolvem a mudança de momentos angulares<sup>7</sup>  $\Delta l = \pm 1$ .

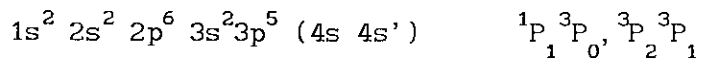
O estudo da transição  $3p^6 \rightarrow 3p^5 (4s, 4s')$ , teve como meta à investigação do comportamento da Força do Oscilador Generalizada (FOG) absoluta em uma extensa faixa de transferência de momento  $K^2$ , objetivando a determinação dos máximos e mínimos na curva de FOG em função de  $K^2$ .

A Força do Oscilador Generalizada para esta transição, no mesmo intervalo de transferência de momento  $K^2$  e na mesma energia de impacto, foi calculada por Bielschowsky utilizando as aproximações de Glauber e Born. A comparação dos resultados teórico-experimentais foram então publicados<sup>48</sup> e consta no Apêndice II.

### 3.1 Transição $3p^6 \rightarrow 3p^5 (4s, 4s')$

#### 3.1.1 Revisão bibliográfica

Os máximos e mínimos na curva da Força do Oscilador Generalizado (FOG), para a transição do estado fundamental para os estados excitados



tem sido estudada teoricamente, usando a primeira aproximação de Born.

A existência destes máximos e mínimos foi prevista primeiramente por Bonham<sup>49</sup>, quando usou funções de onda numéricas de Hartree-Fock. Este trabalho foi estendido por Shimamura<sup>50</sup>, que utilizou funções de ondas do

Hidrogênio para obter formas analíticas para a Força do Oscilador Generalizada (FOG) de algumas transições eletrônicas no átomo de Argônio e outros átomos. Além disto, Ganas e Green<sup>51</sup>, usando um modelo simplificado, calcularam valores da força do oscilador para excitações em vários átomos como a Ne, Ar, Kr, e Xe. A normalização dos seus dados foi feita utilizando valores de força do oscilador óptico disponíveis e a sua curva da força do oscilador generalizada em função da transferência de momento  $K^2$ , apresentou uma estrutura de mínimos bastante complexa.

Experimentalmente, Wong<sup>52</sup> mediu a FOG para a referida transição do Ar, numa pequena faixa de valores de  $K^2$ , capaz de cobrir somente a região do primeiro máximo. Estas medidas foram efetuadas empregando um feixe de elétrons incidente com energia de 25 keV.

Mais recentemente<sup>53</sup>, estas medidas foram feitas em energia de impacto de 500 eV e em uma melhor resolução ( $<0,1$  eV), no entanto, foram restritas a pequenos ângulos de espalhamento, não atingindo a região de  $K^2$ , onde aparecem os máximo e mínimo.

Como foi dito no capítulo 1, a importância dos máximos e mínimos na curva da FOG em função de  $K^2$  reside no fato que estes estão relacionados à interseção das funções de onda radiais de orbitais atômicos ou moleculares, associadas aos estados inicial e final envolvidos na transição<sup>15</sup>. A sua determinação experimental tem como um dos objetivos, fornecer dados auxiliares para a identificação teórica dos estados excitados.

### 3.1.2 Obtenção dos dados experimentais

Os espectros de perda de energia na região de valência foram obtidos em um intervalo angular de  $1,0^{\circ}$  a  $15,0^{\circ}$  em energia de impacto de 1000 eV, usando o analisador de velocidades Möllenstedt cuja resolução em energia era de 0,6 eV. Durante a aquisição dos dados, a pressão na câmara foi mantida em em torno  $4,0 \times 10^{-5}$  torr, garantindo a não ocorrência de espalhamentos múltiplos.

### 3.1.3 Resultados

Na Figura 3.1 são mostrados espectros para ângulos de espalhamentos de  $1,0^{\circ}$ ,  $2,0^{\circ}$  e  $4,0^{\circ}$ . O pico I e III referem-se a transições permitidas por dipolo elétrico, do estado fundamental aos estados excitados  $4s$ ,  $4s'$  (11,8 eV) e aos estados  $5s$ ,  $5s'$  e  $3d$  (14,2 eV), respectivamente.

Pelo comportamento angular dos espectros, verifica-se que pico II só é definido em maiores ângulos de espalhamento. Logo, o pico II está associado à transições proibidas por dipolo elétrico e corresponde a excitação do estado fundamental aos estados finais  $4p$ ,  $4p'$  (13,4 eV).

Podemos observar também, que ao redor de 27 eV e portanto acima do potencial de ionização (15,8 eV), surgem estruturas de picos discretos sobre o contínuo. Estas estruturas referem-se aos processos autoionizantes, resultantes da excitação de um elétron da camada  $3s$  para os níveis  $np$  do Argônio. Em outras palavras, estas transições decorrem da excitação do



estado fundamental à estados discretos que permeiam os estados do contínuo. A forma desta estrutura (semelhante a uma banda de absorção), deve-se a forte interação entre os estados discretos e os estados do contínuo envolvidos. O perfil destes processos autoionizantes foi descrito detalhadamente por Fano e discutido por Berkowitz<sup>8</sup>.

Resolvemos estudar o comportamento angular do pico I. Embora este pico esteja bem separado dos demais, a nossa resolução em energia não permite distinguir as transições aos estados  $4s$  e  $4s'$  (referentes aos momentos angulares totais  $j = 3/2$  e  $j = 1/2$ ), separadas de 0,2 eV. Portanto, que toda a análise foi realizada na soma destas duas contribuições.

O procedimento usado para o tratamento dos dados foi o mesmo citado no capítulo 2. A nossa curva da seção de choque elástica relativa foi normalizada à curva da seção de choque diferencial elástica absoluta obtida por Jansen e colaboradores<sup>54</sup>, cujos resultados (Tabela 3.1 e Figura 3.2) tiveram uma boa concordância. As seções de choque diferencial inelástica foram então convertidas em Força do Oscilador Generalizado usando a expressão (1.26).

Nossos valores absolutos da Força do Oscilador Generalizado em função de  $K^2$  (Tabela 3.2), foram comparados separadamente com resultados experimentais obtidos por Wong<sup>52</sup> e Li<sup>53</sup> (mostrados na Figura 3.3) e com os resultados teóricos obtidos por Bielschowsky (mostrados na Figura 3.4),

Tabela 3.1

Seção de choque diferencial elástica em função espalhamento  
 (\* indica o ângulo de normalização)

$\theta$	S C D E	
	Este Trabalho	Jansen
1,0	57,46	—
1,5	52,79	—
2,5	44,43	—
3,0	—	—
3,5	37,75	—
4,5	32,07	—
5,0	29,4	29,4
5,5	26,73	—
7,5	19,04	—
11,5	15,70	—
15,0	3,34	3,88
20,0	—	1,64

Tabela 3.2

Força do Oscilador Generalizado (FOG) e Seção de Choque Diferencial Inelástica em função do quadrado da transferência de momento  $K^2$ , para a transição de 11,8 eV.

$\vartheta$	$K^2$	SCDI	FOG	AEL/AIN	Erro Exp.
1,0	0,02483	45,99	0,250	1,24	21%
1,5	0,05265	21,89	0,252	2,41	21%
2,5	0,14167	6,97	0,216	6,36	21%
3,5	0,27514	1,42	0,086	26,55	21%
4,5	0,45306	0,63	0,062	50,86	21%
5,5	0,67534	0,17	0,025	155,45	15%
7,5	1,2528	0,046	0,013	413,32	15%
8,5	1,6077	0,044	0,016	353,00	15%
11,5	2,9362	0,037	0,024	221,70	15%
15,0	4,98295	0,010	0,011	322,22	15%

## 3.1.4

## Discussão e Conclusões

O estudo desta transição foi dirigido para a determinação da posição dos máximos e mínimos na curva da força do oscilador generalizado em função de  $K^2$ .

Pela Figura 3.3 podemos verificar que os nossos resultados experimentais tiveram uma razoável concordância com os resultados experimentais de Wong<sup>52</sup> somente acima de  $K^2 = 1$ . No entanto, nossos resultados mostraram uma boa concordância com os resultados experimentais de Li<sup>53</sup>.

Os resultados de Shimamura<sup>50</sup> baseados nas funções de onda do hidrogênio e os resultados de Bonham baseados nas funções de onda Hartree-Fock, mostram somente uma concordância qualitativa com os dados experimentais em todo o intervalo de  $K^2$ .

A nossa curva da FOG em função de  $K^2$ , confirma o surgimento de um mínimo em  $K^2 = 1$  ua. Um comportamento similar a este foi obtido por Kim<sup>15</sup> em seus estudos da FOG para excitações eletrônicas do átomo de Xenônio do estado fundamental para o estado  $5p^5 6s ({}^2P_{3/2})$ . Seus resultados da primeira aproximação de Born (P.A.B.), também são mais baixos que os resultados experimentais principalmente para maiores valores de  $K^2$ .

Na Figura 3.4 é destacada a comparação do nosso resultado experimental com os resultados teóricos de Bielschowsky, obtidos pelo emprêgo das aproximações de Born e Glauber.

Podemos observar que para valores de  $K^2$  abaixo de 1,0 ua, os resultados apresentam uma excelente concordância. No entanto, para  $K^2$  acima

de 1,0 ua, observa-se uma concordância quantitativa entre os resultados experimentais e os resultados provenientes tanto da primeira aproximação de Born (PAB) quanto da aproximação de Glauber, é pequena.

Esta pequena concordância na faixa de maiores valores de  $K^2$ , pode ser atribuída as considerações básicas utilizadas em cada um dos métodos teóricos.

A) Na Primeira Aproximação de Born:

- a) Leva-se em consideração somente o primeiro termo da série de Born;
- b) Supõe-se a aproximação do caroço congelado, onde não é considerada a interação do elétron incidente com os elétrons atômicos que não participam diretamente do processo de excitação.<sup>4</sup>

Logo, a contribuição dos termos de mais altas ordens na série de Born pode ser importante para completar a descrição do processo de espalhamento. Além disto, sabe-se que classicamente grandes ângulos de espalhamento (maiores valores de  $K^2$ ) correspondem a menores parâmetros de impacto e que nesta situação, o elétron incidente interage mais fortemente com o átomo por inteiro. Portanto, a aproximação do caroço congelado pode não estar descrevendo bem esta situação de espalhamento.

B) Na Aproximação de Glauber

Usando a aproximação de Glauber<sup>48</sup>, foram feitos dois tipos de cálculo.

- a) O primeiro, considera-se que o elétron incidente interage somente com o elétron atômico que participa diretamente do processo de excitação e com a carga nuclear. Este cálculo é denominado caroço congelado inerte ou "inert

frozen core" (IFC).

b) O segundo método, leva-se em consideração a interação do elétron incidente com as (N-1) cargas nucleares e com os elétrons atômicos que não participam diretamente do processo de excitação. Além disto, este segundo nível de cálculo utiliza o potencial de Yukawa. Este é denominado de método do caroço congelado Yukawa ou "Yukawa frozen core" (YFC).

Pela comparação entre os dois níveis de cálculo IFC e YFC podemos verificar pela Figura 3.4, que o fato de estender a interação do elétron incidente com os elétrons do caroço, afeta significativamente os resultados para grandes valores de  $K^2$ .

No entanto, da comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os resultados obtidos pela aproximação de Glauber pode-se concluir, que mesmo para o cálculo YFC, os resultados experimentais ainda não concordam quantitativamente com estes resultados teóricos para maiores valores de  $K^2$ .

O valor da Força do Oscilador Óptico (FOO), extrapolado da curva experimental da FOG para  $K^2$  tendendo a zero, tem uma boa concordância com os valores obtidos teoricamente tanto pelo método de Born quanto o método de Glauber.

Concluimos que ambas as aproximações falham na reprodução dos resultados experimentais no intervalo de  $K^2$  acima de 1, mostrando que ainda se faz necessária uma descrição teórica mais realística do processo de espalhamento.

### 3.2 Transição da camada interna $2p^6 \rightarrow 2p^5 (4s)$

As intensidades das transições devido à excitação de elétrons de camada interna são extremamente baixas, o que tornava bastante difícil a observação destes processos. Porém com a utilização do analisador Filtro de Wien foi possível, pela primeira vez em nosso laboratório, explorar a estrutura das transições da camada interna do Argônio.

A estrutura de picos discretos na região de excitação da camada interna do argônio, foi primeiramente observada por Nakamura<sup>55</sup>, que obteve espectros de fotoabsorção empregando a radiação de síncrotron na região de 50 Å.

Posteriormente, King e colaboradores<sup>56, 57</sup> estudaram os processos de excitação da camada 2p do Argônio, utilizando elétrons de energia incidente de 1,5 keV. Seus espectros de perda de energia de alta resolução (65 meV), permitiram medir com precisão as energias de excitação destas transições.

Neste trabalho o objetivo foi a observação das transições que correspondem a promoção de um elétron da camada 2p para as camadas externas desocupadas, ns ( $n \geq 4$ ), nd ( $n \geq 3$ ) e np ( $n \geq 4$ ). Porém, quando um elétron é arrancado deste orbital ( $2p^{-1}$ ), o momento angular total  $j = 3/2$  ou  $1/2$ , dá origem à duas séries de Rydberg (por exemplo, ns, ns'), cada uma convergindo para os estados iônicos,  $^3P_{3/2}$  e  $^2P_{1/2}$ .

## 3.2.1

## Obtenção dos dados

Os espectros de perda de energia na região de camada interna foram obtidos em energia de impacto de 1230 eV e nos ângulos de espalhamento de  $2,0^{\circ}$  a  $8,0^{\circ}$ . A resolução em energia do analisador de velocidades Filtro de Wien foi de 0,9 eV. Os espectros foram adquiridos no intervalo de perda de energia de 12 eV e em 512 canais, isto é, com um passo por canal de 0,023 eV/canal.

## 3.2.2.

## Resultados e Discussão

Dentro da limitação imposta pela resolução em energia nossos espectros tiveram uma excelente concordância com os espectros de King<sup>57</sup>. Na Figura 3.5, pode ser visto um espectro de perda de energia obtido no ângulo de espalhamento de  $2,5^{\circ}$ .

O pico isolado, observado em 245,0 eV, corresponde à transição  $2p^6 \rightarrow 2p^5_{3/2} 4s$ , seguido de um envelope largo, devido a convolução das diversas transições do estado fundamental aos estados de Rydberg  $2p_{3/2} [4p, 3d, 4d]$  e  $2p_{1/2} [4s, 3d, 4d, 5d]$ , tendendo aos estados iônicos  $^2P_{3/2}$  e  $^2P_{1/2}$ .

A observação da transição  $2p^6 \rightarrow 2p^5_{3/2} 4s$ , é o início de um trabalho mais detalhado a ser desenvolvido sobre esta transição. Pretende-se estudar o comportamento da sua FOG em função de  $K^2$ . A semelhança com a transição  $3p^6 \rightarrow 3p^5(4s, 4s')$ , leva-nos a prever a existência da mesma estrutura de máximos e mínimos na sua FOG. Dentro de nosso conhecimento, nenhum trabalho deste tipo foi realizado até a presente data.



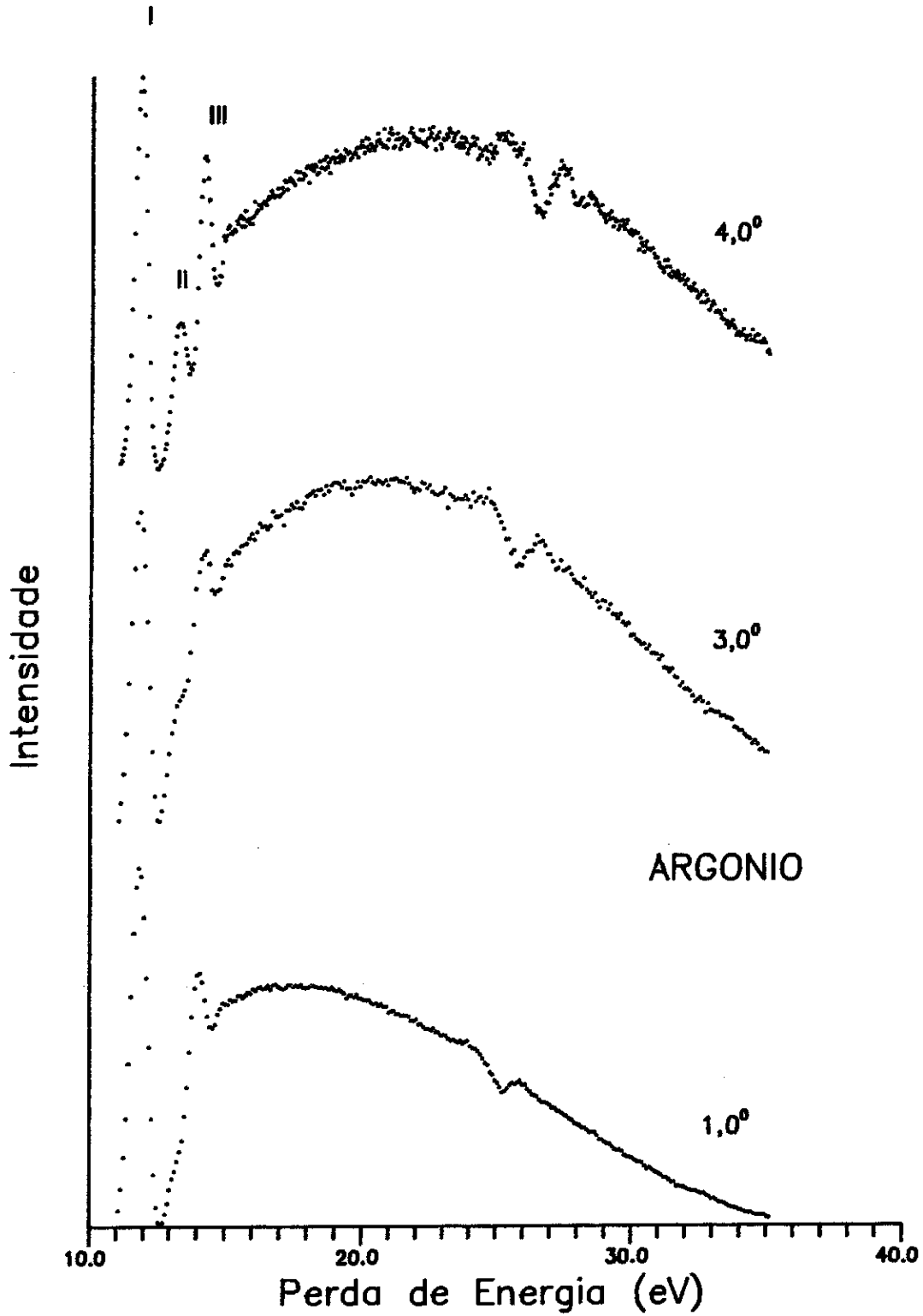


Figura 3.1 — Comportamento Angular dos espectros de perda de energia do átomo de Argônio, obtidos na energia de impacto de 1 keV.

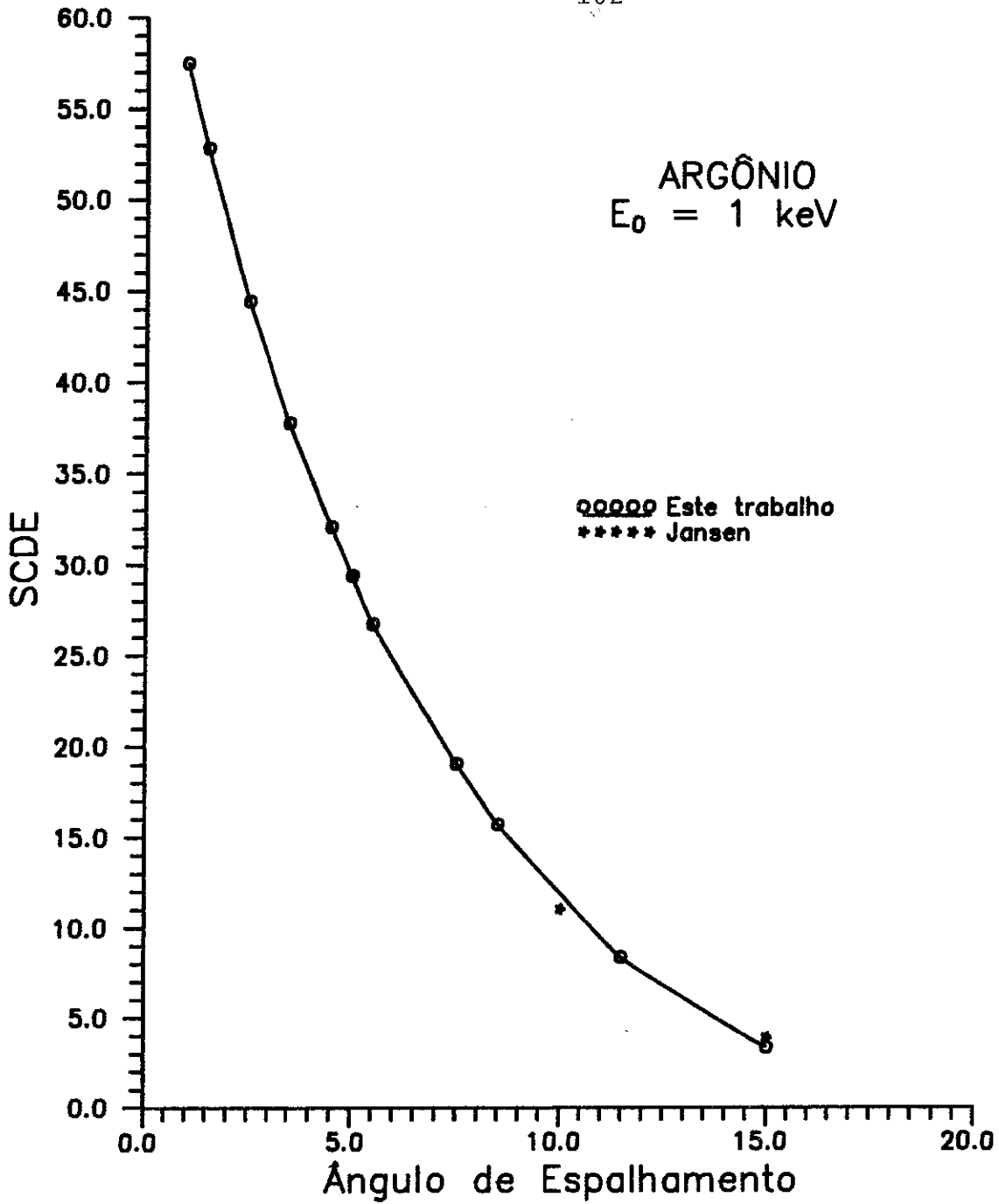


Figura 3.2 - Seção de Choque Diferencial elástica absoluta em função do Ângulo de Espalhamento

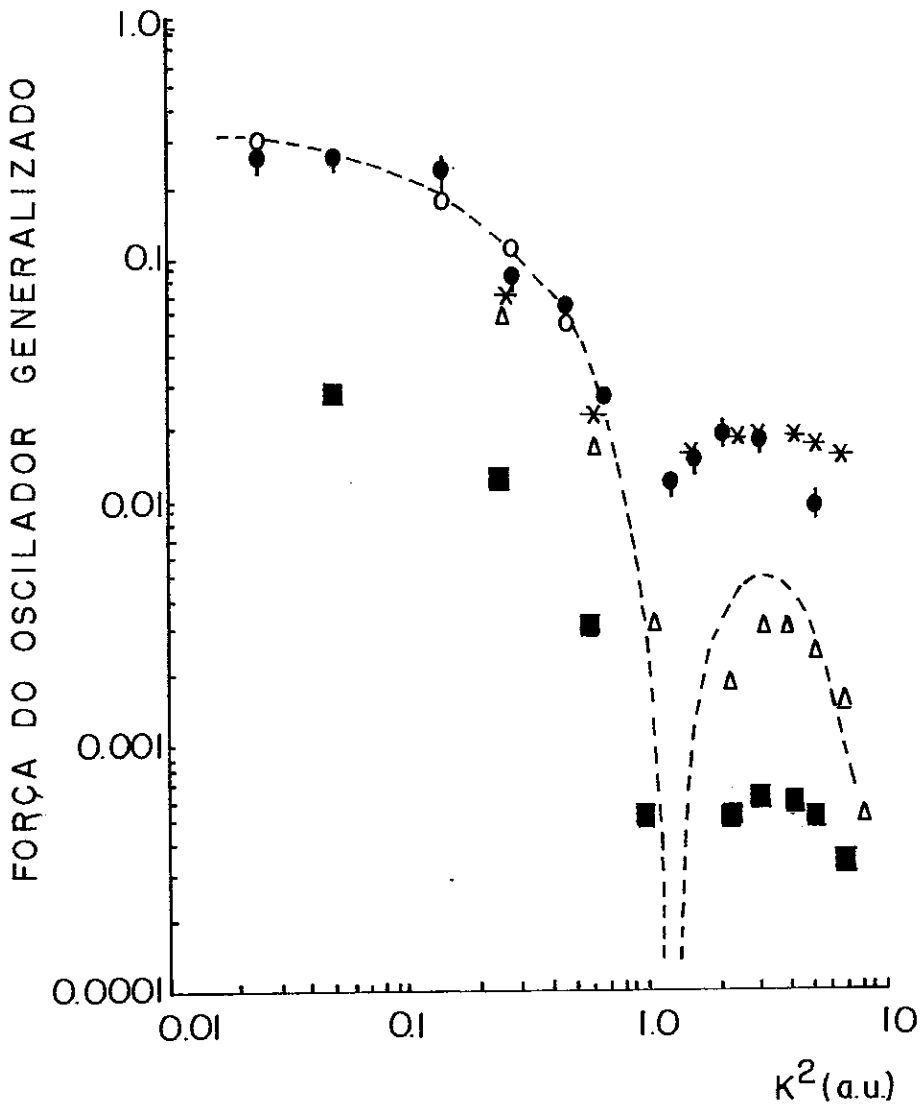


Figura 3.3 - Força do Oscilador Generalizado absoluta para a transição  $3p^6 \rightarrow 3p^5(4s, 4s')$  do átomo de Argônio.  $\bullet$ , este trabalho experimental;  $\circ$ , trabalho experimental de Li e Col. (ref 53);  $*$  trabalho experimental de Wong e col (ref52); - - - PAB, este trabalho;  $\blacksquare$  PAB, Bonham (ref 49);  $\Delta$ , PAB, Shimamura (ref 50)

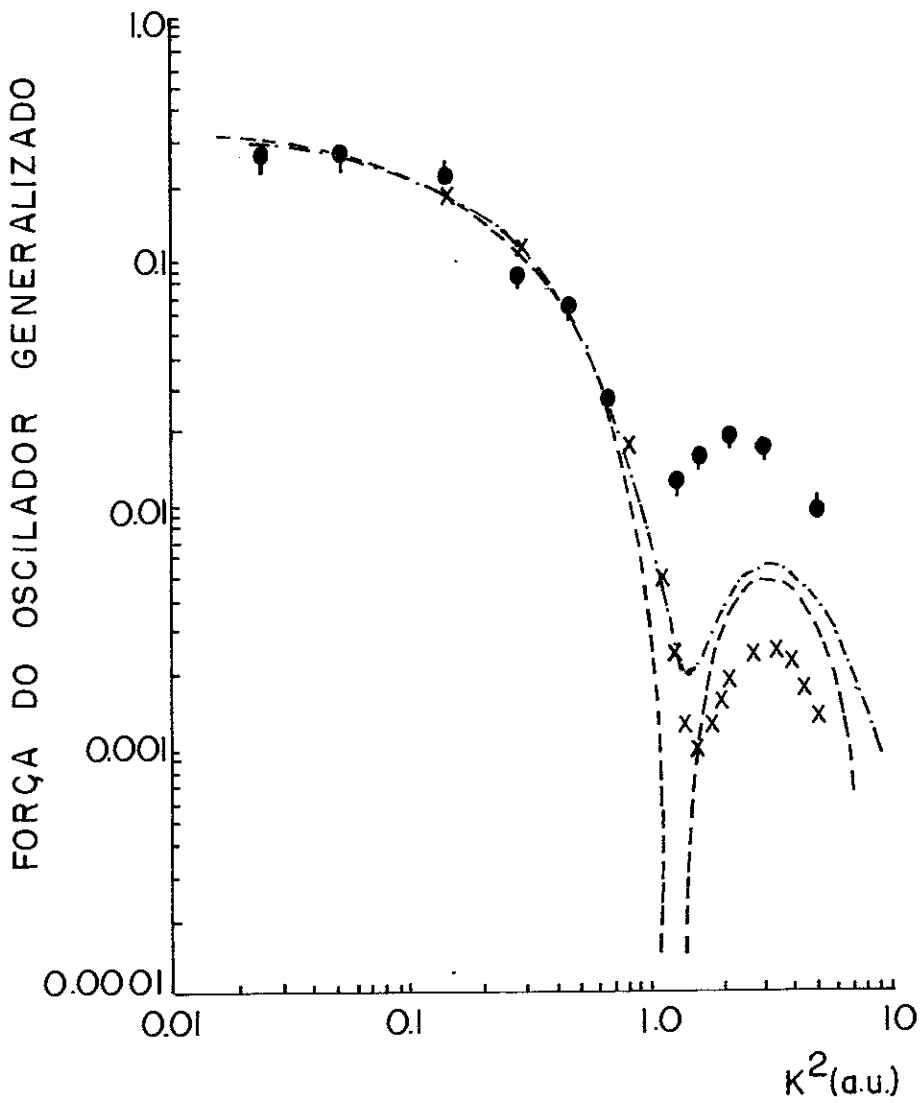


Figura 3.4 - Força do Oscilador Generalizado absoluta para a transição  $3p^6 \rightarrow 3p^5(4s,4s')$  do átomo de Argônio (todos os valores são deste trabalho). ●, experimental; -.-.-., Glauber YFC; x Glauber IFC; ---, PAB.

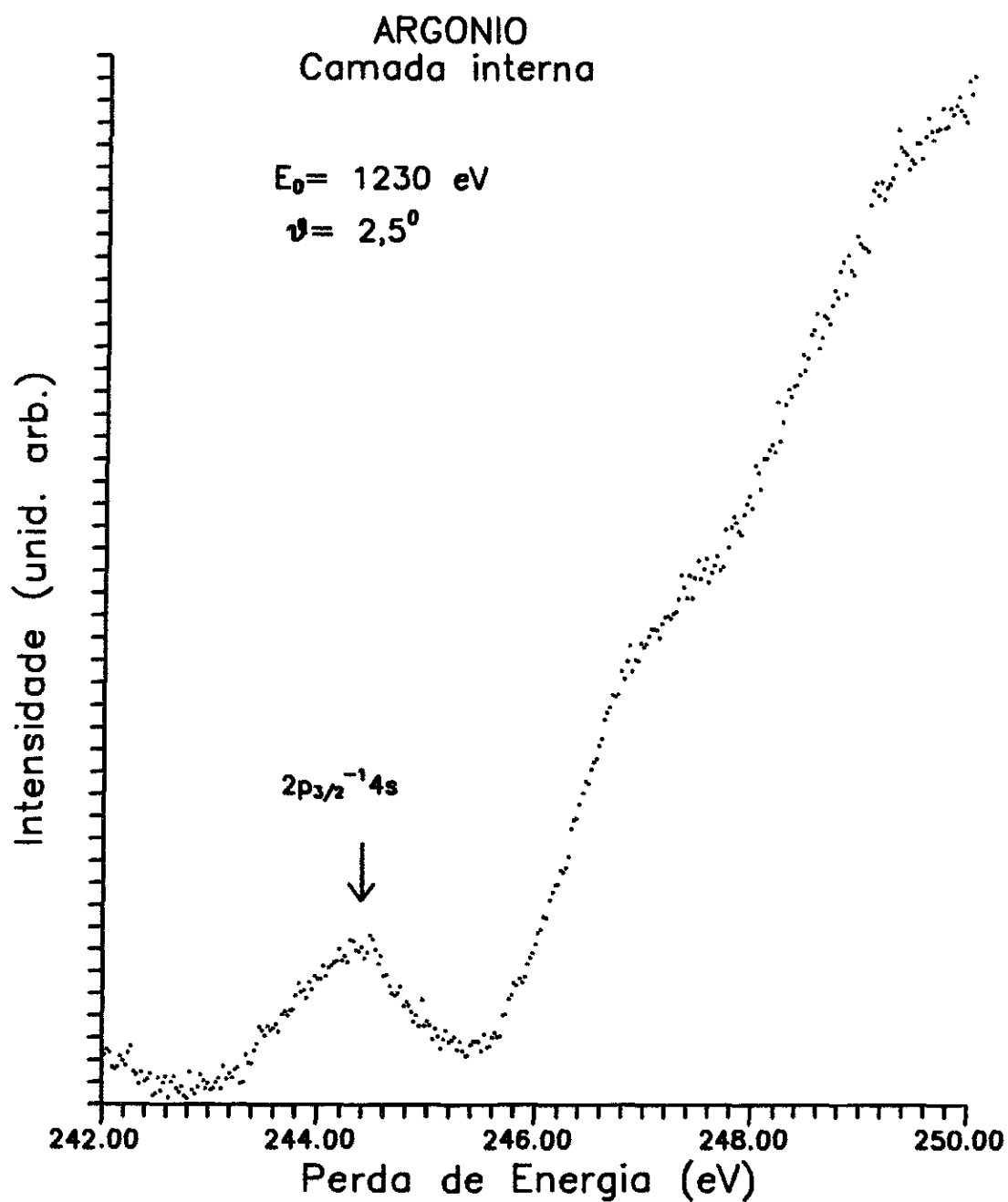


Figura 3.5 - Espectro de perda de energia da camada interna do átomo de Argônio.

## CAPÍTULO 4

Estudo da molécula de CO<sub>2</sub>

## Introdução

A molécula de Dióxido de Carbono é de grande interesse astrofísico, uma vez que é o composto de maior abundância na atmosfera de Venus<sup>1</sup> (97%) e na atmosfera de Marte ( 95% )<sup>46,58,59</sup>. Estas atmosferas planetárias estão sujeitas às interações com as radiações eletromagnéticas, assim como, estão submetidas a constantes bombardeios de elétrons, prótons e partículas- $\alpha$  provenientes dos ventos solares e raios cósmicos. Todos estes agentes contribuem para os vários processos de excitação e ionização da molécula de CO<sub>2</sub>. Logo, a interpretação dos espectros de emissão em cada região do espectro eletromagnético, requer o conhecimento dos possíveis mecanismos de excitação e dos parâmetros espectroscópicos correspondentes, tais como energias de excitação, seções de choque e forças do oscilador.

O objetivo deste trabalho foi investigar as transições eletrônicas observadas na região do ultra-violeta de vácuo (excitação de elétrons da camada de valência) e na região do raio-X mole (excitação de elétrons de camada interna), produzidas por impacto de elétrons de energias intermediárias.

## 4.1

## Revisão Bibliográfica

A excitação eletrônica da molécula de Dióxido de Carbono, tem sido estudada por diversas técnicas espectroscópicas.

Pela técnica de fotoabsorção na região do ultra-violeta de vácuo, Inn e Watanabe<sup>60</sup> determinaram a Força do Oscilador Óptico (FOO) para as transições observadas na região de 1060 a 1800 Å, que corresponde ao intervalo de energia de excitação de 11,7 a 6,9 eV. Rabalais<sup>61</sup> e Berkowitz<sup>8</sup> fizeram uma revisão sobre a espectroscopia eletrônica do CO<sub>2</sub>, dando as atribuições para as transições de elétrons de valência. Cook<sup>62</sup> investigou a fotoabsorção e fotoionização na região de 12 a 20 eV.

Dittman<sup>63</sup>, calculou a seção de choque de fotoabsorção para excitação dos elétrons dos orbitais de valência  $4\sigma_g$ ,  $3\sigma_u$ ,  $1\pi_u$ ,  $1\pi_g$ , cujos resultados tiveram uma boa concordância com os resultados experimentais obtidos através da técnica de impacto de elétrons.

Fridh<sup>64</sup> calculou as energias de excitação de elétrons da valência (de 7 a 20 eV) de moléculas lineares e analisou espectros de fotoelétrons e de perda de energia de elétrons propondo novas atribuições para as transições eletrônicas do CO<sub>2</sub>.

Para a camada interna do CO<sub>2</sub>, Svikov<sup>65</sup> determinou a seção de choque de fotoabsorção para transição do  $(C1s)2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$  empregando raio-X como fonte de excitação. Posteriormente, McLaren<sup>66</sup> utilizando estes resultados, deduziu a Força do Oscilador Óptico para este processo de excitação, obtendo o valor de 0,16.

O  $\text{CO}_2$  tem sido estudado pela espectroscopias de fotoelétron e fotoionização, tanto teórica<sup>67-69</sup> quanto experimentalmente<sup>70-74</sup>. Estes estudos contribuem para o conhecimento dos valores dos potenciais de ionização, fornecendo as atribuições dos estados iônicos correspondentes, que estão listados na Tabela 4.1.

Nesta tabela, podemos observar que para os orbitais abaixo de  $4\sigma_g$  as atribuições para os seus estados iônicos, não são bem definidas. Isto porque, a investigação da excitação e ionização das camadas de valência interna (20 a 60 eV) torna-se bastante complexa. Os picos observados nesta região são largos e convoluídos, devido a excitação e ionização simultâneas de elétrons de diferentes orbitais, dificultando a interpretação espectroscópica dos estados envolvidos<sup>72-74</sup>.

A investigação da excitação eletrônica desta molécula pela espectroscopia de impacto de elétrons tem sido feita em baixas, intermediárias e altas energias de impacto.

Em baixas energias de impacto, geralmente a resolução em energia é mais alta possibilitando explorar a estrutura vibracional das transições eletrônicas restritas à pequenas energias de excitação. Hall<sup>75</sup> explorou a região de perda de energia de 7 a 10 eV, empregando de 0,2 a 7,0 eV e em ângulo de espalhamento de  $90^\circ$ . McDiarmid<sup>77</sup> estudou os estados excitados do  $\text{CO}_2$ , variando a energia incidente (em torno de 100 eV) e o ângulo de espalhamento. Na sua resolução em energia de 20meV, McDiarmid atribuiu por exemplo, que a transição 11,38 eV é uma transição de Rydberg tipo  $3p\sigma$ . England<sup>76</sup>, identificou novas séries de Rydberg observadas em espectros de alta resolução, no intervalo de energia de perda de energia de 7 a 20 eV.



Lassetre e seu grupo desenvolveram uma linha de pesquisa dirigida para a determinação experimental da Força do Oscilador Generalizado (FOG) em uma pequena faixa de transferência de momento  $K^2$  (0,1 a 1,0 ua). Seus espectros de perda de energia de alta resolução foram obtidos em energia de impacto de 500 eV, estudaram a FOG em função de  $K^2$  para as transições proibidas por dipolo elétrico, observadas em 8,61 e 9,16 eV e para as transições permitidas observadas em 11,04 e 11,38 eV<sup>78</sup>. Foo<sup>79</sup>, obteve espectros de perda de energia de elétrons, cobrindo a região de excitação de 3 a 20 eV. Neste trabalho foram identificadas novas séries de Rydberg e determinou-se a FOG para a transição de 11,08 eV, mostrando uma discrepância com os resultados por Lassetre<sup>78</sup>. Posteriormente Klump e Lassetre<sup>80</sup> redeterminaram (em mais alta resolução), a FOG para as transições permitidas de 11,04 e 11,38 eV.

Verifica-se que o interesse da maioria dos trabalhos desenvolvidos pela técnica de impacto de elétrons, está dirigido para o estudo da região de excitação abaixo do primeiro potencial de ionização. São poucos os trabalhos dedicados a região de excitação de elétrons de valência interna. Lahman-Bennani e colaboradores<sup>81</sup> mediram a FOG em função de  $K^2$  em um grande intervalo de perda de energia, em energia incidente de 25 keV, com o intuito de mapear a superfície de Bethe do  $\text{CO}_2$ . Na mesma energia e em baixa resolução, Lee<sup>82</sup> observou novas transições eletrônicas em 21,4 e 34 eV

Teóricamente, podemos destacar o trabalho de Lee & Mckoy<sup>83</sup> que calcularam as seções de choque diferencial para excitação de 8 estados excitados do  $\text{CO}_2$  por impacto de elétrons de baixa energia (25 a 60 eV). McCurdy e McKoy<sup>84</sup>, por sua vez calcularam a FOG em função de  $K^2$ , para as

transições situadas abaixo do primeiro potencial de ionização (13,7 eV).

Dos trabalhos existentes na literatura relacionados ao estudo da excitação de elétron do C1s do CO<sub>2</sub> por impacto de elétrons, podemos citar os trabalhos de Wight e Brion<sup>85</sup> e Tronc e colaboradores<sup>86</sup>. Ambos obtiveram espectros de perda de energia em ângulos de espalhamentos próximos de zero, com o objetivo de discutir as atribuições das bandas observadas.

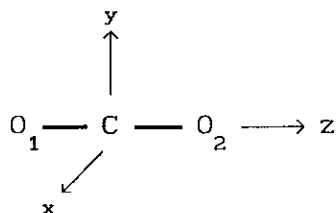
Até o presente, não são conhecidos estudos do comportamento angular e da FOG em função de  $K^2$  para a transição (C1s) $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ .

Em paralelo com o presente trabalho experimental, Bielschowsky empregando a primeira aproximação de Born, calculou a FOG para a transição C1s ( $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ ) do CO<sub>2</sub>, em uma extensa faixa de  $K^2$  (0,3 a 6,0 ua). Nossos resultados experimentais para esta transição foram normalizados a estes resultados teóricos.<sup>87</sup>

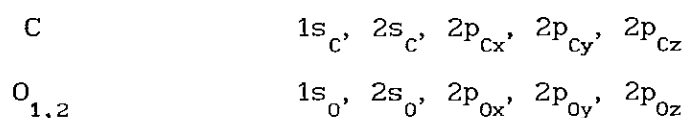
#### 4.2 - Espectroscopia: Considerações gerais

A molécula de CO<sub>2</sub> é linear, onde as distâncias interatômicas iguais a<sup>61</sup>:

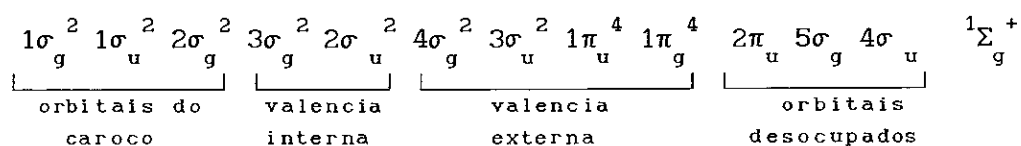
$$R_{CO} = 1,162 \text{ \AA} = 2,196 a_0$$



A molécula no estado eletrônico fundamental pertence ao grupo de ponto  $D_{\infty h}$ , com 22 elétrons ocupando 9 orbitais moleculares. Teóricamente os orbitais moleculares podem ser descritos pela combinação linear dos orbitais atômicos, que neste caso são:



A configuração eletrônica do seu estado fundamental é



onde <sup>61</sup>,

$1\sigma_g$  É o orbital do caroço mais interno, constituído da combinação simétrica dos orbitais 1s do oxigênio ( $O1s$ )

$2\sigma_u$  Consiste essencialmente da combinação antissimétrica dos orbitais 1s dos átomos de oxigênio.

$2\sigma_g$  É um orbital de camada interna formado essencialmente do orbital 1s do átomo de Carbono ( $C1s$ )

- $3\sigma_g$  É o primeiro orbital da valência interna, caracterizado por ser fortemente ligante. Consiste basicamente da ligação dos orbitais  $2s$  dos tres átomos, contando ainda com uma pequena contribuição dos orbitais  $2p_{z01}$  e  $2p_{z02}$ .
- $2\sigma_u$  É um orbital antiligante, composto dos orbitais  $2s_{01}$ ,  $2s_{02}$  e  $2p_{zc}$
- $4\sigma_g$  É composto da hibridização dos orbitais  $2s_0$  e  $2p_{z0}$   $2s_0$ , classificado como orbital de valência externa e não-ligante.
- $1\pi_u$  Consiste da combinação dos orbitais  $2p_x$  dos tres átomos. Este é o principal orbital ligante da molécula.
- $3\sigma_u$  É composto dos orbitais  $2p_z$  de todos os átomos da molécula, possuindo uma pequena contribuição do orbital atômico  $2s_0$ . É caracterizado por ser não - ligante.
- $1\pi_g$  É uma combinação não ligante dos orbitais atômicos  $2p_{z0}$
- $2\pi_u$  É o primeiro orbital molecular desocupado, formado de uma combinação antiligante dos orbitais  $2p_{yc}$ , com pequena contribuição do orbital  $2p_{y0}$ .
- $5\sigma_g$  É o segundo orbital desocupado é composto dos orbitais  $2s_c$  e  $2s_0$  e  $2p_{z0}$ .

Os potenciais de ionização para os orbitais ocupados podem ser vistos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1

Potenciais de Ionização da molécula CO<sub>2</sub>

Orbitais	Estados iônicos	Potenciais de ionização (eV)	Ref.
$1\pi_g^{-1}$	X $^2\Pi_g$	13,78	(70)
$1\pi_u^{-1}$	A $^2\Pi_u$	17,36	(70)
$3\sigma_u^{-1}$	B $^2\Sigma_u^+$	18,08	(70)
$4\sigma_g^{-1}$	C $^2\Sigma_g^+$	19,37	(70)
$2\sigma_u^{-1}$		37,6	(71)
$3\sigma_g^{-1}$		37,6	(71)
$2\sigma_g^{-1}$ (C1s)		297,5	(71)
$1\sigma_u + 1\sigma$ (O1s)		541,1	(71)

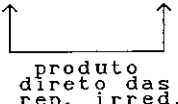
O conhecimento prévio sobre quais transições eletrônicas são permitidas por dipolo elétrico, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico, pode ser obtido através da tabela das representações irredutíveis da molécula<sup>88</sup>.

Da tabela 4.2, podemos por exemplo observar que as transições do estado fundamental  $^1\Sigma_g^+$  (totalmente simétrico) para os estados  $\Sigma_u^+$  e  $\Pi_u$  são permitidas por dipolo elétrico, enquanto uma transição  $\Sigma_g^+ \rightarrow \Pi_g$  será proibida por dipolo elétrico mas permitida por dipolo magnético e por quadrupolo elétrico.

Tabela 4.2

Representações irreduzíveis do  $\text{CO}_2$ 

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}$	$\dots \infty$	$\sigma_{\infty}$	i	$2S_{\infty}$	$\dots \infty$	$C_2$		$\leftarrow$ operação de simetria
$\Sigma_g^+$	1	1	1	1	1	1	1	1		$(x^2 + y^2 + z^2)$
$\Sigma_g^-$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$\Pi_g$	2	$2\cos\phi$	0	2	$-2\cos\phi$	0		0	$R_x, R_y$	$(xy, yz)$
$\Delta_g$	2	$2\cos\phi$	0	2	$2\cos 2\phi$	0		0		$(x^2 - y^2 - z^2)$
...	...	...	...	...	...	...	...	...		
$\Sigma_u^+$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
$\Sigma_u^-$	1	1	-1	-1	-1	-1	0	0		
$\Pi_u$	2	$2\cos\phi$	0	-2	$2\cos\phi$	0		0	$(x, y)$	
$\Delta_u$	2	$2\cos 2\phi$	0	-2	$-2\cos\phi$	0		0		
...										


  
 produto direto das rep. irred.

As transições eletrônicas importantes ocorrentes na região do ultra-violeta de vácuo e raio-X são listadas na tabela 4.3.

Tabela 4.3

Transições eletrônicas do  $\text{CO}_2$ 

Transição	Orbitais	Energia (eV)	Ref.
${}^1\Delta_u \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$	$1\pi_g \rightarrow 2\pi_u$	8,61 (proibida)	78
${}^1\Pi_g \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$	$1\pi_g \rightarrow 5\sigma_g$	9,16 (proibida)	78
${}^1\Sigma_u^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$	$1\pi_g \rightarrow n p \sigma_u$	$\begin{cases} (n=3) & 11,05 \text{ (permitida)} \\ (n=4) & 12,48 \\ (n=5) & 13,03 \end{cases}$	64, 79
$({}^1\Pi_u) \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$	$1\pi_g \rightarrow n p \pi_u$	$\begin{cases} (n=3) & 11,38 \text{ (permitida)} \\ (n=4) & 12,64 \\ (n=5) & 13,11 \end{cases}$	64
	$1\pi_u \rightarrow n s \sigma_g$	$\begin{cases} (n=3) & 13,5 \text{ (permitida)} \\ (n=4) & 15,7 \\ (n=5) & 16,45 \end{cases}$	64
	$3\sigma_u \rightarrow n s \sigma_g$	$\begin{cases} (n=3) & 13,04 \text{ (permitida)} \\ (n=4) & 16,22 \\ (n=5) & 17,07 \end{cases}$	64
	$3\sigma_u \rightarrow n d \pi_g$	$\begin{cases} (n=3) & 16,49 \text{ (proibida)} \\ (n=4) & 17,29 \\ (n=5) & 17,54 \end{cases}$	64
${}^1\Pi_u \leftarrow \Sigma_g^+$	$2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$	290,7 (permitida)	85; 86
${}^1\Pi_u \leftarrow \Sigma_g^+$	$1\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$	535,5 (permitida)	85

### 4.3 Obtenção dos dados experimentais

#### 4.3.1 - Espectros da camada de valência

Foram obtidos espectros de excitação eletrônica para a molécula de  $\text{CO}_2$ , na faixa de 100 eV de perda de energia, num intervalo angular de 1,5 a 15,0 graus. A resolução em energia foi de 0,6 eV e a energia do feixe incidente foi de 1000 eV.

#### 4.3.2. - Espectros da camada interna

Para estudar a transição de camada interna  $(\text{C}1s)2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ , foram obtidos espectros numa faixa de excitação de 255 a 355 eV, em ângulos de espalhamentos variando entre 2,0 a 14,0 graus. A resolução em energia imposta pelo analisador Filtro de Wien, foi de 0,9 eV, para uma energia de impacto de 1290 eV.

A transição de camada interna  $(\text{O}1s)1\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$  foi observada nos espectros de perda de energia obtidos em 1530 eV de energia incidente e na região de perda de energia de 510 a 610 eV.

### 4.4 Obtenção teórica da Força do Oscilador Generalizada para a transição da camada interna $\text{C}1s(2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u)$

Nossos resultados da FOG relativa foram normalizados aos valores teóricos, obtidos por Bielschowsky. Faremos a seguir uma discussão



suscinta do método usado no cálculo da FOG para a transição da camada interna C1s ( $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ ).

A Força do Oscilador Generalizada foi obtida usando a primeira aproximação de Born (PAB). Como foi mostrado em outros cálculos<sup>89-91</sup>, os valores da FOG calculados, dependem das funções de onda moleculares usadas no cálculo na descrição do estado fundamental e do estado excitado.

As funções de onda moleculares foram obtidas através da expansão a partir de funções de base gaussianas  $\{(12s, 6p, 1d)/ 8s, 4p, 1d\}$ , incluindo-se funções bastante difusas para descrever o estado  $2\pi_u$  e funções de base foram contraídas para descrever o estado  $2\sigma_g$ .

As funções de onda foram determinadas somente à nível Hartree-Fock não sendo incluídos efeitos de correlação. Com este conjunto de funções de base, determinou-se uma energia total para o estado fundamental de -187,6869 ua, em boa concordância com o valor obtido por England<sup>92</sup> (-187,6803) e atingindo-se um valor mais baixo que o obtido por Winter<sup>93</sup> (-187,5561).

Como o interesse é analisar o processo de excitação da camada interna da molécula, os cálculos foram feitos em etapas. Primeiramente, o cálculo começa com o orbital molecular (OM) do estado fundamental, promovendo a transição do OM  $2\sigma_g$  para o OM  $2\pi_u$  e congelando-se todos os outros orbitais. No próximo passo congela-se o orbital  $2\sigma_g$  permitindo que todos os outros orbitais relaxem. A seguir congela-se todos os orbitais moleculares exceto os orbitais  $2\sigma$  e  $2\pi$ , os quais são permitidos variar. Assim o cálculo é repetido inúmeras vezes até que nenhuma mudança nos

orbitais moleculares seja observada, isto é, até atingir-se a energia H-F mínima local.

#### 4.5

#### Resultados e Discussão

##### 4.5.1

##### Região da valência

Na figura 4.1 apresenta-se um espectro de perda de energia obtido no ângulo de espalhamento de  $3,0^{\circ}$  e  $5,0^{\circ}$ . O pico I, centrado em 9 eV, corresponde à convolução de duas transições proibidas por dipolo elétrico, decorrentes da excitação de elétrons do estado fundamental  ${}^1\Sigma_g^+$  para os estados excitados  ${}^1\Delta_u$  (8.41 eV) e  ${}^1\Pi_g$  (9,31 eV). O pico II (11,0 eV), que refere-se principalmente à transições permitidas por dipolo elétrico, do estado fundamental para o estado Rydberg  $3p\pi_u$   ${}^1\Pi_u$  (11,08 eV) e a excitação ao estado Rydberg  $3p\sigma^1$   $\Sigma_u^+$  (11,38 eV).

Ainda na figura 4.1 temos duas bandas em 13,6 e 16,0 eV denominadas pico III e pico IV respectivamente. Estas bandas estão relacionadas a diversos processos de excitação à estados de Rydberg, que tendem ao estado fundamental ( $X$   ${}^2\Pi_g$ ), aos estados excitados ( $A$   ${}^2\Pi_u$ ) e ( $B$   ${}^2\Sigma_u^+$ ) do íon  $CO_2^+$ . Por exemplo, a banda em 13,6 possui a contribuição do primeiro membro da série de Rydberg localizada em 13,5 eV (ver tabela 4.3), que é intenso e refere-se a excitação de um elétron do orbital  $1\pi_u$  para o orbital  $3s\sigma_g$  e do primeiro membro da série gerada pela excitação  $3\sigma_u \rightarrow 3s\sigma_g$ <sup>64</sup>. Pode-se notar no espectro obtido a  $5,0^{\circ}$ , que na banda de 16,0 eV (pico IV) insinua-se a contribuição de uma transição proibida em 16,5 eV que deve estar associada a transição de Rydberg  $3\sigma_u \rightarrow np_u$ <sup>64</sup>.

Comparando os espectros obtidos em  $3,0^{\circ}$  e  $5,0^{\circ}$ , comprova-se a

predominância das transições permitidas em menores ângulos de espalhamento (pico II e III) e o favorecimento das transições proibidas em maiores ângulos, pela intensificação do pico I e o surgimento de uma componente proibida no pico IV.

A figura 4.2 enfatiza o comportamento angular das transições eletrônicas observadas acima do quarto potencial de ionização (19,4 eV).

Esta região de perda de energia corresponde aos processos de excitação das camadas de valência interna,  $2\sigma_u$  e  $3\sigma_g$  do  $\text{CO}_2$ . Podemos observar o surgimento de uma estrutura composta de bandas largas centradas em 21,4; 34,0 e 55,8 eV. Estas bandas não são observadas em pequenos ângulo de espalhamento, logo são decorrentes de processos ópticamente proibidos, podendo estar associadas às transições de elétrons dos orbitais  $2\sigma_u$  e  $3\sigma_g$  para os estados  $^1\Sigma_g^+$  e  $^1\Pi_g$ , sendo ambas permitidas por quadrupolo elétrico.

A análise de espectros de fotoelétrons<sup>71-73</sup> na região de energia de ligação entre 20 a 60 eV, revela que acima da 20 eV, a estrutura complexa de bandas deve refletir a alta densidade de estados na região de valência interna, tornando possível a ocorrência de ionização dos dois orbitais, juntamente com múltiplos processos de excitação. Estes fatos evidentemente indicam uma quebra do modelo de excitação e ionização de um único elétron<sup>73</sup>.

A banda em 21,4 eV está situada acima do potencial de ionização (PI) do orbital  $4\sigma_g$  portanto não está associada a excitações deste orbital. Por lado, as diferenças de energias entre os orbitais  $4\sigma_g$  e  $3\sigma_u$  os orbitais

desocupados  $2\pi_u$  e  $5\sigma_g$  ficam no intervalo de 30 a 35 eV, o que nos leva a concluir que a banda de 21,4 eV deve estar associada a processos de dupla excitação. No entanto a banda de 34,0 eV certamente corresponde a excitações dos orbitais  $4\sigma_g$  e  $3\sigma_u$ . Porém a banda em 55,8 eV é mais difícil de explicar, pois está muito distante tanto dos potenciais de ionização dos orbitais de valência interna (37,6 eV) quanto do potencial de ionização do orbital do caroço  $2\sigma_g$  (297,5 eV), não correspondendo também a nenhum processo de excitação simples.

As bandas em 21,4 e 34 eV foram observadas anteriormente por Lee<sup>81</sup>, mas a banda em 55,8 eV até o presente não havia sido observada.

As transições de elétrons de valência observadas neste trabalho são listadas a seguir:

Transições observadas	Energia de excitação ( $\pm 0,2$ eV)
Pico I	9,0
Pico II	11,0
Pico III	13,6
Pico IV	16,0
Pico V	21,4
Pico VI	34,0
Pico VII	55,8

Para a região de valência foram ainda determinadas a seção de choque diferencial e Força do Oscilador Generalizado (FOG) para a banda observada em 9,0 eV. O procedimento adotado para tratamento dos dados foi

exposto no capítulo 2.

Na tabela 4.4 são mostrados os valores das áreas dos picos elásticos (Seção de Choque Elástica Relativa), e as áreas dos picos elásticos dos espectros.

A normalização dos nossos valores de seção de choque relativa (SCDEr) foi feita utilizando os valores da seção de choque elástica absoluta (SCDEa) obtidas por Iga<sup>94</sup> a 1 keV (Tabela 4.5). Verifica-se pela figura 4.3, que existe uma boa concordância entre os resultados para a SCDEa.

Nossos valores da seção de choque diferencial inelástica para a transição em 9,0 eV, foram convertidas em FOG e os valores obtidos estão na Tabela 4.6.

A nossa resolução não permite a separação das duas transições englobadas no pico de 9,0 eV. Para que os valores obtidos neste trabalho fossem comparados com dados teóricos de McCurdy<sup>84</sup> e os dados experimentais de Lassetre<sup>78</sup>, foi necessário somar os valores das FOG correspondentes às transições de 8,41 e 9,16 eV, obtidas em cada um destes trabalhos.

Tabela 4.4

Valores das áreas dos picos elásticos

$\phi$	Seção de Choque <sup>1</sup> elástica relativa(A)	Área dos picos elásticos (A)
1,5	21.757	4.084.000
2,0	20.097	3.431.000
2,5	18.148	4.635.000
3,0	16.148	5.392.000
4,0	13.183	7.061.000
5,0	9.944	21.060.000
7,0	5.808	12.250.000
9,0	2.904	5.313.000
12,0	1.232	2.517.000

Tabela 4.5

Seção de choque diferencial elástica absoluta  $SCDE_{abs}$  em função do ângulo de espalhamento para a molécula  $CO_2$ . (\* indica ângulo que foi feita a normalização)

Ângulo de espalhamento	$SCDE_{abs} (a_0^2)$	
	(Este trabalho)	I. Iga e col. $\pm 10\%$
1,5	135,87	-
2,0	125,07	--
2,5	113,01	-
3,0	100,84	-
4,0	82,27	-
5,0*	62,10	62,10 $\pm 6,2$
7,0	36,26	
9,0	18,14	
10,0	—	11,20
12,0	7,69	
15,0	4,396	3,55

Tabela 4.6

Seção de Choque Diferencial Inelastica SCDI e FOG em função de  $K^2$  e  $\vartheta$  para a transição em 9 eV.

$\vartheta$	$K^2$	SCDI	FOG	Incerteza
1,5	0,00516	4,52	0,038	22%
2,0	0,0906	2,67	0,040	20%
2,5	0,14077	1,58	0,037	18%
3,0	0,20204	0,97	0,032	17%
5,0	0,5583	0,25	0,023	16%
7,0	1,092	0,047	0,009	16%
9,0	1,80319	0,0155	0,004	15%
12,0	3,199	0,0071	0,004	15%

A comparação entre os resultados pode ser vista na figura 4.4. Nota-se que existe uma boa concordância entre os nossos resultados com os resultados experimentais de Lassetre somente para pequenos valores de  $K^2$ . Por exemplo, para  $K^2 = 0.2$ , nosso valor obtido foi de 0,0325 e o determinado por Lassetre foi de 0,0315. No entanto nossos resultados discordam na região acima de  $K^2 = 1$ . A não concordância certamente deve-se ao fato que os nossos resultados e os resultados de Lassetre foram diferentemente normalizados pelas seções de choque elástica absoluta obtidas a 1000 e 500 eV por Iga e Bromberg respectivamente. Estes últimos apresentam discordâncias entre si, devido principalmente ao fato que a primeira aproximação de Born não funciona para baixas energias de impacto.

Nossos resultados também concordam qualitativamente com os teóricos obtidos usando a Aproximação de Born<sup>83</sup>, mostrando-se discordante em  $K^2 = 3$



ua, onde a primeira aproximação de Born já não descreve bem o processo de excitação elétron - molécula.

Em pequenos ângulos de espalhamento, nossos resultados foram maiores que ambos os resultados. Isto pode ser explicado, levando em consideração que a transição de 9,0 eV, por ser proibida por dipolo, não é bem definida nesta faixa angular. Logo, as respectivas áreas podem ser superestimadas quando desconvoluídas e conseqüentemente gerar maiores valores de FOG.

#### 4.3.2 Transição de Camada interna

##### 4.3.2.1 Transição $(C1s)2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$

Na figura 4.5 mostra-se um espectro de perda de energia obtido no ângulo de espalhamento de  $4,0^\circ$ . Observa-se um intenso pico na energia de 290,7 eV, que está relacionado ao processo de excitação de um elétron do orbital molecular  $2\sigma_g$  para o primeiro orbital desocupado  $2\pi_u$ <sup>87</sup>. Como o orbital  $2\sigma_g$  é composto basicamente de orbitais s do átomo de Carbono, a nomenclatura utilizada para esta transição é  $(C1s)2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$ . Neste espectro também surge, não muito definido, um pequeno pico em 292,7 eV relacionado a transição  $2\sigma_g \rightarrow 3s\sigma_g$ . Acima do potencial de excitação do orbital  $2\sigma_g$  (297,5 eV), surgem outras estruturas observadas em 301 e 314 eV, associadas a processos de excitações duplas, isto é, processos "shake-up"<sup>84</sup>,

Determinamos a Força do Oscilador Generalizado relativa para a transição  $2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$  da seguinte forma:

A energia do feixe de elétrons incidente utilizada foi de 1290 eV, o que

corresponde a um momento inicial  $k_0 = 9,7374577$  u.a. e o momento final do elétron espalhado (depois de perder 290,7 eV) é  $k_n = 8,5703522$  u.a. A FOG relativa foi então obtida, empregando a expressão (1.26), isto é,

$$FOG_{rel} = \frac{290,7}{2} \left( \frac{k_0}{k_n} \right) K^2 \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{rel}$$

onde  $(d\sigma/d\Omega)_{rel}$  é o valor da área do pico (ou  $SCDI_{rel}$ ) por número de varredura depois de descontados o "background", para cada ângulo de espalhamento ou  $K^2$ . Estes valores são apresentados na Tabela 4.8.

Nossos valores da FOG foram normalizados aos valores teóricos da FOG em  $K^2 = 1,60$  ua que corresponde ao ângulo de espalhamento de  $3,0^\circ$ ). Os valores absolutos constam na Tabela 4.9.

Tabela 4.7

Área dos picos da transição C1s em função do ângulo de espalhamento e do número de varreduras.

$\vartheta$	Área do pico	$N^0$ de Var.
2,0	14.420	12
3,0	9.926	10
4,0	8.888	10
5,0	7.790	10
6,0	6.358	10
7,0	5.651	10
8,0	4.301	10
10,0	3.251	10
12,0	5.524	25
14,0	3.625	25

Tabela 4.8

Seção de choque diferencial e FOG relativas para a transição  $C1s(2\sigma \rightarrow 2\pi)$

$\vartheta$	$K^2$	$d\sigma/d\Omega_{rel}$	$FOG_{rel}$
2,0	1,463793	1201,6	290.470,1
3,0	1,590864	992,6	260.777
4,0	1,768692	888,8	259.608
5,0	1,997247	779,0	256.939,7
6,0	2,276450	635,8	239.023,5
7,0	2,606220	565,1	243.219,4
8,0	2,986449	430,1	212.122,3
10,0	3,897815	325,1	209.266,7
12,0	5,009432	220,9	182.745,3
14,0	6,319968	145,0	151.336,9

Tabela 4.9

Força do Oscilador Generalizada em função de  $K^2$  para a transição  
 $C1s (2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u)$

$\phi$	$K^2$	F O G		
		TEÓRICO	EXPERIMENTAL	Incerteza
0,03	1,37424	0,1494	—	
2,0	1,46380	—	0,153	19%
	1,47501	0,1480		
3,0	1,60095	0,1462	0,146 *	15%
4,0	1,76869	—	0,145	14%
	1,77720	0,1437	—	
5,0	1,99725	—	0,144	13%
	2,00374	0,1405	—	
6,0	2,27645	—	0,134	13%
	2,28045	0,1368	—	
7,0	2,60622	—	0,136	12%
	2,60729	0,1325		
8,0	2,98645	—	0,119	12%
	2,98441	0,1277	—	
10,0	3,89781	—	0,117	12%
12,0	5,00943	—	0,103	12%
14,0	6,28806	0,0930		12%
	6,31997		0,085	
16,0	7,78251	0,0810	—	12%

Na figura 4.6 são mostrados os valores experimentais e teóricos da Força do Oscilador Generalizado no intervalo de transferência de momento  $K^2$  de 1,4 a 8,0 u.a.. O valor da Força do Oscilador Óptico obtido experimentalmente e o obtido teóricamente (0,167) estão em excelente

concordância com o valor determinado por fotoabsorção que é  $0,16^{64}$ . Podemos observar, que os valores teóricos da FOG tem uma boa concordância com os valores experimentais. Isto indica que as funções de onda usadas no calculo deste processo, descrevem de uma maneira satisfatória os estados fundamental e excitado.

A pequena discordância observada entre os valores experimental e teórico no intervalo da FOG abaixo de  $K^2 = 6$  ua, provavelmente deve-se ao fato que a primeira aproximação de Born falha na descrição de processos de colisão em grandes ângulos de espalhamento, como foi discutido anteriormente<sup>48</sup>.

#### 4.4.2.2 Transição (O1s) $1\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$

Na figura 4.7 mostra-se um espectro de perda de energia estendendo de 510 a 610 eV. O pico mais intenso, observado em 535 eV, refere-se à transição de um elétron do orbital  $1\sigma_g$  para o primeiro desocupado,  $2\pi_u$ . Acima deste pico, temos um envelope devido a diversos processos de excitação a estados de Rydberg tendendo ao potencial de ionização 541 eV<sup>70</sup>.

### Conclusões

Do estudo da molécula de  $CO_2$  foram obtidos resultados inéditos. Primeiramente, a investigação dos espectros em grandes perdas de energia propiciou a observação da banda larga centrada em 55,8 eV situada na região de excitação de elétrons da camada de valência interna, além de confirmar a observação das bandas em 21,4 e 35,0 eV. Acredito esta investigação

espectroscópica possa vir a contribuir para novos trabalhos teóricos e experimentais dirigidos para a compreensão dos processos de excitação nesta região.

O bom desempenho do analisador Filtro de Wien, propiciou o estudo da das excitações de elétrons de camadas interna do  $\text{CO}_2$ , abrindo um importante canal de investigação, que é a determinação da Força do Oscilador Generalizada para transições de camada interna. Relatamos portanto aqui a determinação da FOG em uma extensa faixa de  $K^2$  para a transição de camada interna  $\text{C1s}(2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u)$ , cujos resultados apresentaram-se em ótima concordância com resultados teóricos.

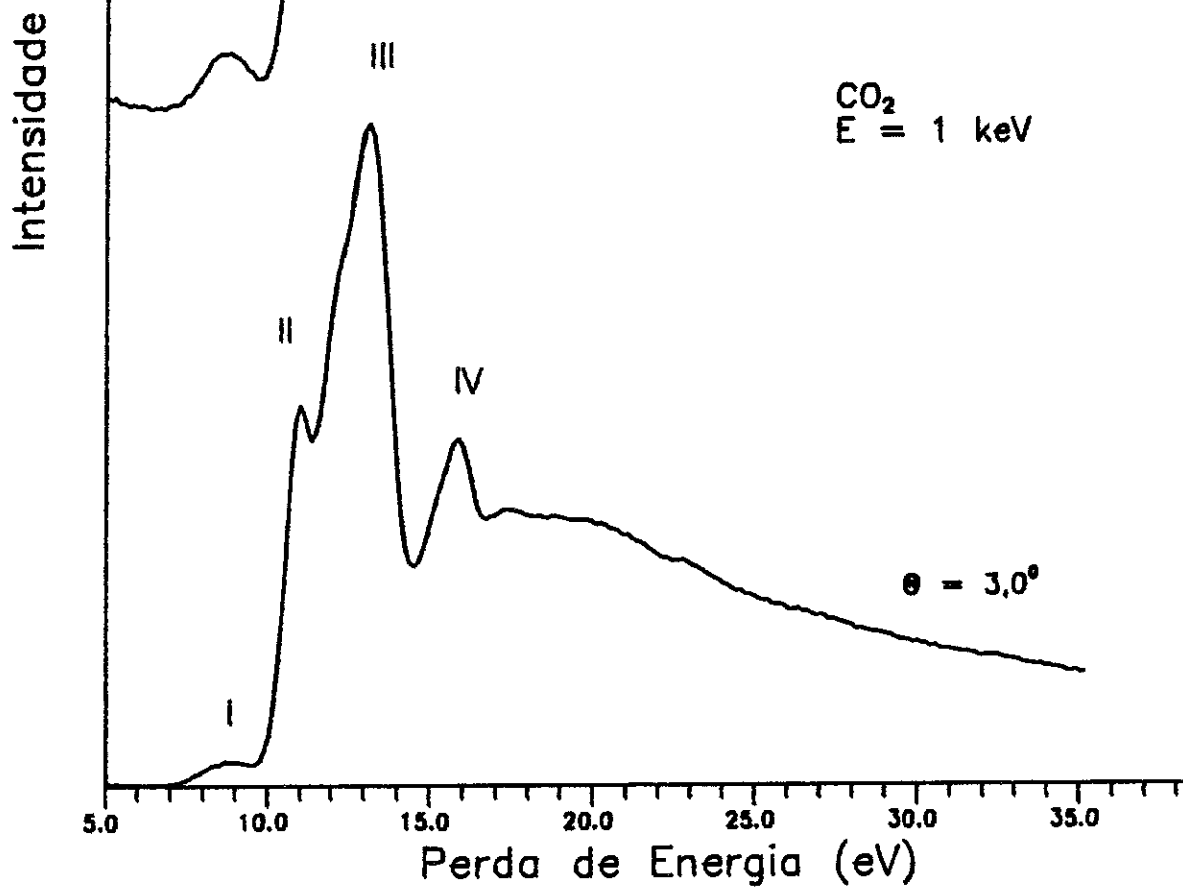


Figura 4.1 - Espectros de Perda de Energia da  $\text{CO}_2$  obtidas nas ângulas de espalhamento de  $3,0^\circ$  e  $5,0^\circ$  na energia de impacto de  $E_0 = 1 \text{ keV}$ . As setas indicam as potenciais de ionização.

CO<sub>2</sub>  
E=1keV

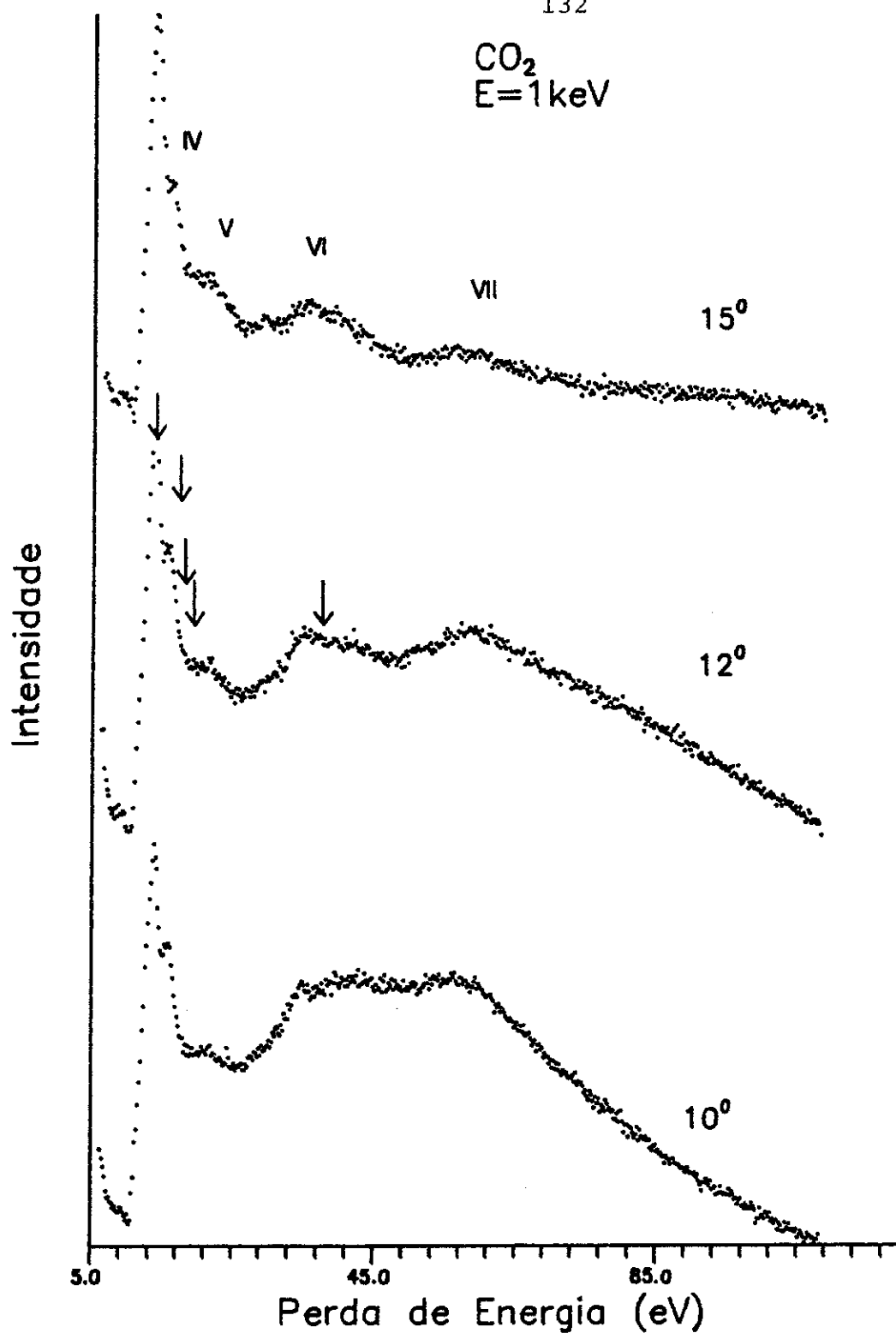


Fig. 4.2 — Comportamento Angular dos espectros de perda de energia na região da excitação das camadas de valência interna do CO<sub>2</sub>. As setas indicam os potenciais de ionização.



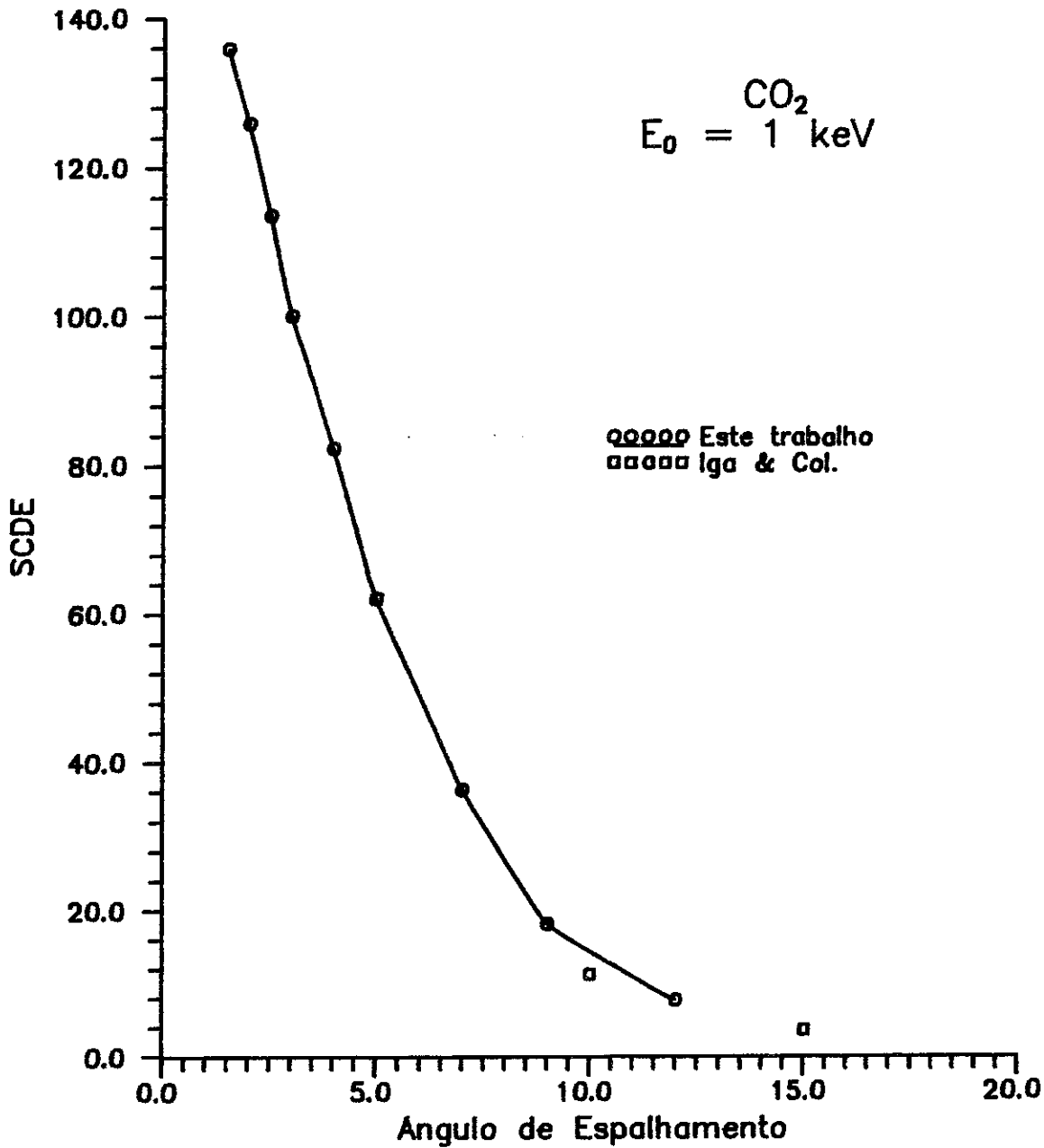


Fig. 4.3 - Seção de Choque Diferencial Elástica (SCDE) absoluta em função do Angulo de Espalhamento para a molécula  $\text{CO}_2$ .

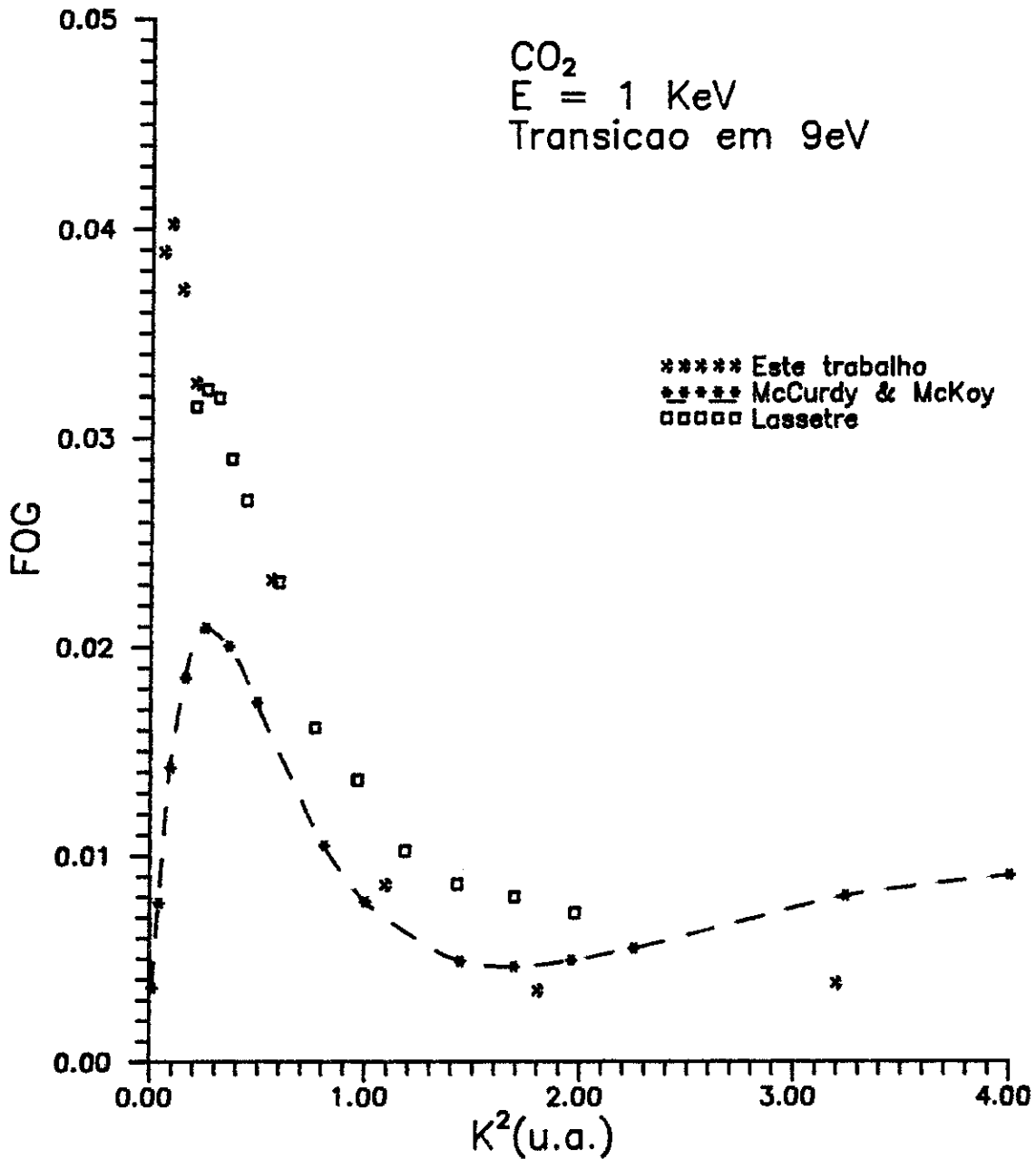


Figura 4.4 - Força do Oscilador Generalizada para a transição observada em 9 eV, devido as transições do estado fundamental aos estados  $\Delta_u$  e  ${}^1\Pi_g$ .

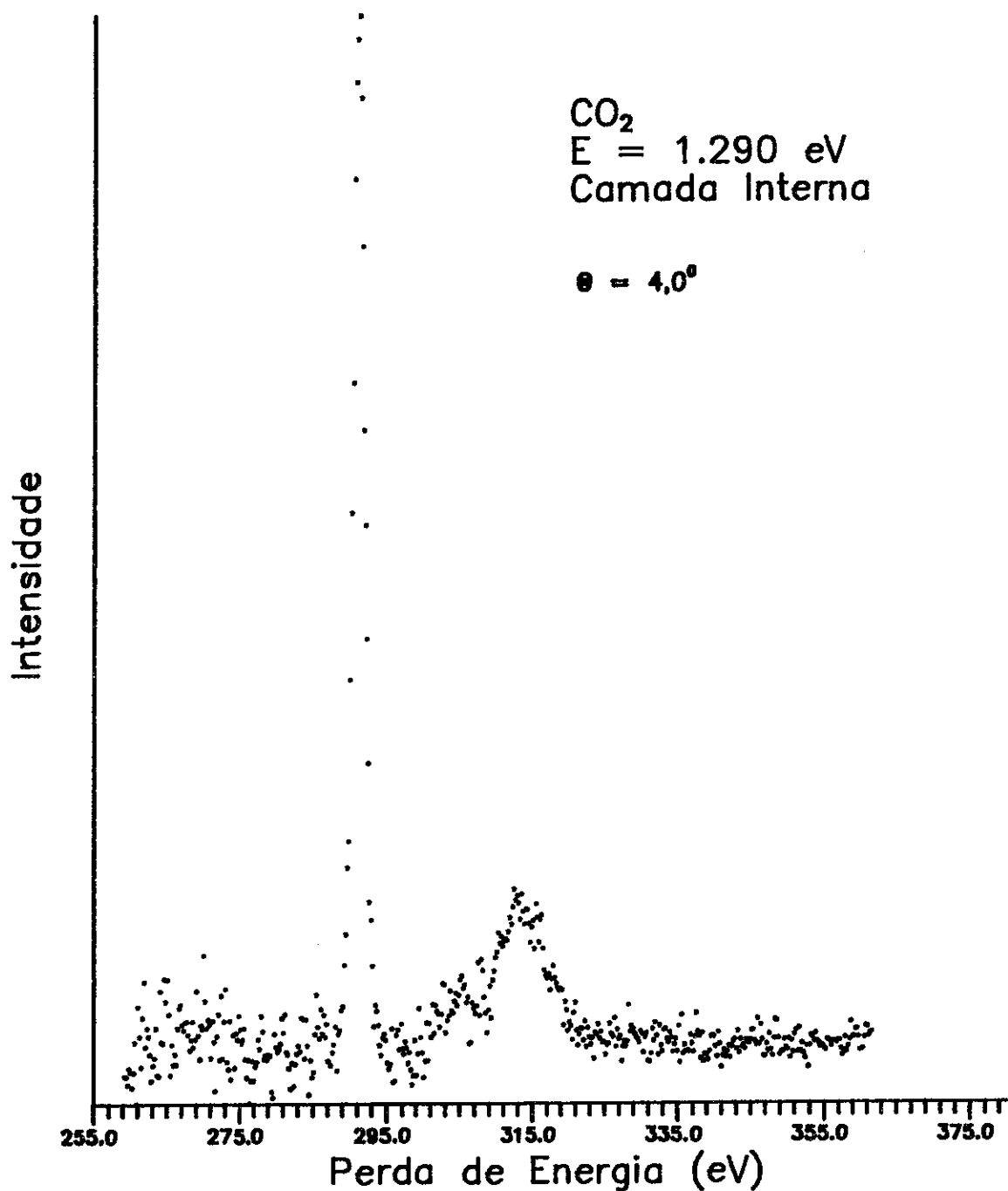


Figura 4.5— Espectro de Perda de Energia do CO<sub>2</sub> obtido no ângulo de espalhamento de 4,0° e na energia de impacto de E<sub>0</sub> = 1.290 eV. O pico mais intenso refere-se a transição de camada interna (C1s) 2σ<sub>g</sub> → 2π<sub>u</sub>.

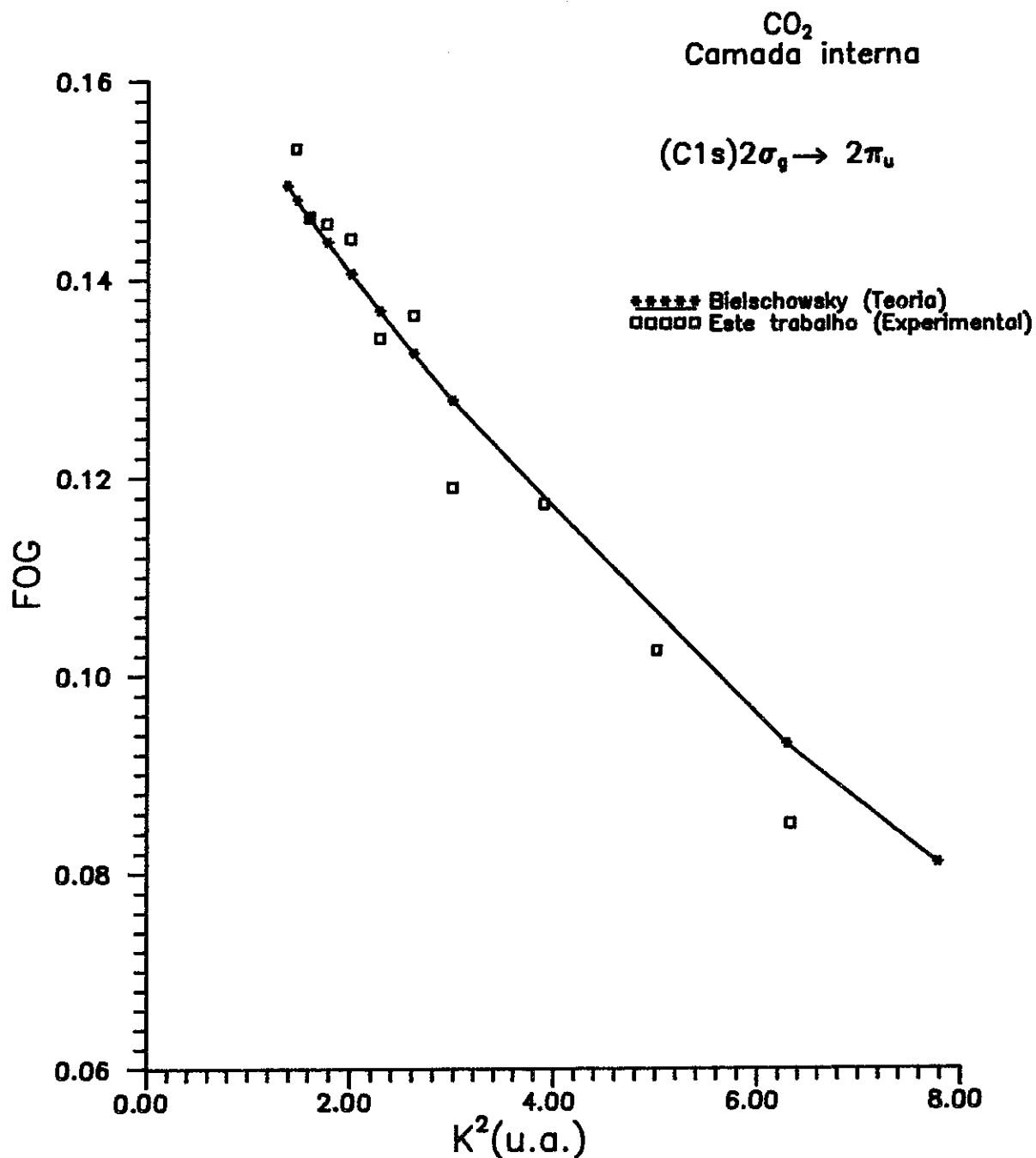


Figura 4.6 — Força do Oscilador Generalizado (FOG) em função da transferência de momento  $K^2$  para a transição do C 1s da molécula  $\text{CO}_2$ , observada em 290,7 eV.

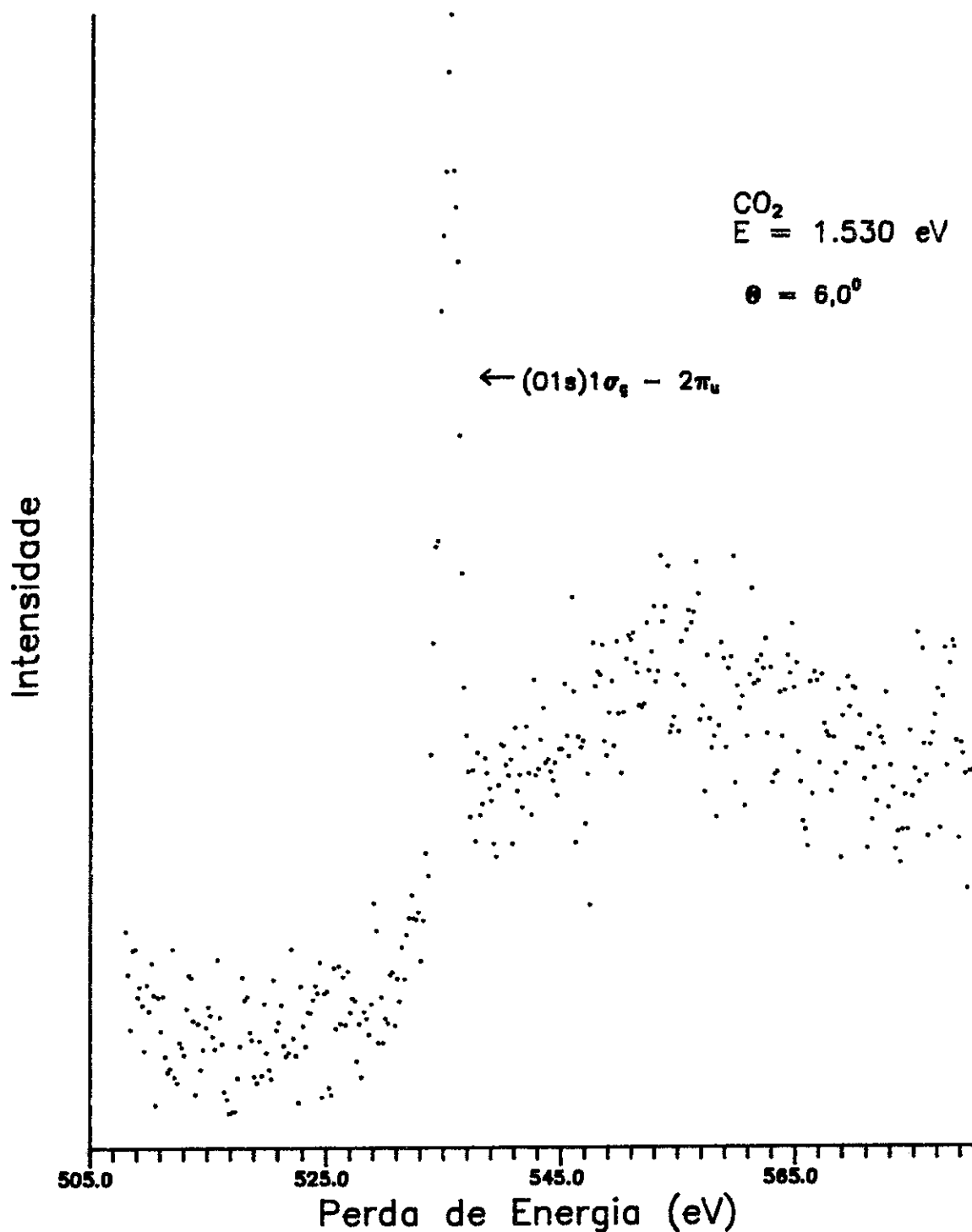


Figura 4.7 — Espectro de Perda de Energia do CO<sub>2</sub> obtido no ângulo de espalhamento de 6,0°, na região de excitação do 01s. E<sub>0</sub> = 1.530 eV.

## CAPÍTULO 5

Estudo da molécula  $\text{NH}_3$ 

## Introdução

A amônia,  $\text{NH}_3$ , é um importante constituinte da atmosfera de Júpiter e de Saturno<sup>46,95</sup> onde a interação de elétrons com este composto pode fornecer informações importantes a respeito da dinâmica destas atmosferas. Além do mais, a amônia tem sido encontrada em nuvens interestelares<sup>96</sup>, onde foi considerada como termômetro destes ambientes.

O espectro eletrônico da amônia tem sido investigado por diversas técnicas teóricas<sup>97</sup> e experimentais<sup>98</sup>, relacionadas nestes artigos de revisão. Cada uma destas técnicas contribui com dados importantes para o conhecimento espectroscópico desta molécula.

Pela espectroscopia de fotoabsorção, obteve-se a informação sobre a estrutura vibracional das transições eletrônicas ópticamente permitidas e os respectivos valores da força de oscilador para transições situadas abaixo do primeiro potencial de ionização<sup>99-102</sup>.

A espectroscopia de fótoelétrons, através das medidas das energias cinéticas e distribuição angular dos fotoelétrons, forneceu os potenciais de ionização dos orbitais moleculares da amônia<sup>103-105</sup>, listados na tabela 5.1.

Pela técnica de impacto de elétrons, Hashbarger<sup>106</sup> identificou as três primeiras transições do estado fundamental  $\tilde{X}$  para os estados  $\tilde{A}$ ,  $\tilde{B}$ ,  $\tilde{C}$ . A seguir Hashbarger e Lassetre<sup>107</sup> mediram a Força do Oscilador Generalizado (FOG) para a transição  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ , em um intervalo de transferência de momento  $K^2$  de 0,05 a 0,4 ua e em energias incidente de 300, 400 e 500 eV. Neste trabalho é prevista a existência de uma mínimo na curva da FOG em função de  $K^2$ . Recentemente, Furlan<sup>108</sup>, mediu espectros de perda de energia de alta resolução, em baixa energia de impacto (50 eV) e em ângulos de espalhamentos de  $4^\circ$  a  $40^\circ$ , obtendo novos dados a cerca dos estados excitados singletes da amônia.

Com o objetivo de determinar a superfície de Bethe e perfil de Compton do  $\text{NH}_3$ , Lahmam-Bennani<sup>109</sup> determinou a FOG em função de  $K^2$  no intervalo de 0,4 a 12,5 ua, usando elétrons de 35 keV.

Rianda<sup>110</sup> calculou os estados singletes e tripletes, pelo método ab-initio (GVB) e interação de configurações (CI), confirmando a natureza Rydberg de 8 estados excitados.

Nosso interesse consistiu em estudar pela técnica de impacto de elétrons, o comportamento angular dos processos de excitação ocorrentes em duas regiões de perda de energia, de 3 a 100 eV e 380 a 430 eV, regiões estas que cobrem as excitações de elétrons da camada de valência e excitação de camadas interna respectivamente.

Na região valência, foram determinadas a Força do Oscilador Generalizada (FOG) da transição permitida por dipolo elétrico  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ , em uma

faixa larga do quadrado da transferência de momento  $K^2$ , revelando pela primeira vez a existência de um mínimo na curva da FOG em função de  $K^2$ , prevista anteriormente<sup>107</sup>.

Na região de camada interna, foi estudada a transição de camada interna 1s N observada em 401 eV.

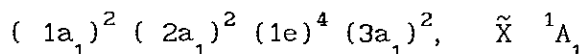
### 5.1 - Espectroscopia da $NH_3$ : Considerações gerais

O composto  $NH_3$  na sua configuração de mínima energia, possui uma geometria piramidal, (pertencente ao grupo de ponto  $C_{3v}$ ), com o átomo de Nitrogênio no vértice e equidistante dos átomos de Hidrogênio. A geometria padrão (comprimento de ligação  $r_{NH}$  e o ângulo de ligação  $\alpha$ ) no estado fundamental é:<sup>97</sup>

$$r_{NH} = 1,0123 \text{ \AA}$$

$$\alpha_{HNN} \cong 106,67^\circ$$

A configuração eletrônica do seu estado fundamental ( $C_{3v}$ ) é <sup>8</sup>



onde

- O orbital molecular  $1a_1$  é formado do orbital atômico 1s do nitrogênio.
- O orbital  $2a_1$  é composto do orbital 2s nitrogênio, embora tenha contribuições do 1s e 2p do nitrogênio e 1s do hidrogênio.
- O orbital molecular 1e tem contribuições iguais do nitrogênio 2p e hidrogênio 1s, possuindo um caráter fortemente ligante, portanto sendo o orbital que mais contribui para as tres ligações N-H.



— O orbital  $3a_1$ , ocupado por um par solitário de elétrons, não ligantes, basicamente é composto do orbital atômico 2p do nitrogênio com uma contribuição bem pequena do hidrogênio 1s.

Os potenciais de ionização destes orbitais são apresentados na tabela 5.1.

Tabela 5.1

Potenciais de ionização dos orbitais moleculares da amônia.

Orbital	Potencial de Ionização (eV)
$3a_1$	10,85
1e	16,3
$2a_1$	27,7
$1a_1$	405,6

Atualmente aceita-se que todos os estados eletrônicos excitados da molécula  $NH_3$  são do tipo de Rydberg<sup>98</sup> e possuem conformação planar (grupo de ponto  $D_{3h}$ ). Orbitais moleculares tipo de Rydberg possuem grandes dimensões e muitas vezes são caracterizados pela forte semelhança com os orbitais atômicos. Isto porque estes orbitais moleculares por possuírem uma dimensão muito maior que o caroço molecular, um elétron neste orbital "verá" o caroço como estivesse concentrado em um ponto (aproximação do átomo unido), cuja carga nuclear total será a soma das cargas dos núcleos + 1e.

A amônia é uma molécula pequena e possui alta simetria. A descrição dos seus orbitais moleculares pode ser feita pela correlação dos orbitais

moleculares no campo de simetria  $D_{3h}$ , com os orbitais do átomo unido correspondente<sup>111</sup>, isto é, o átomo que possua o mesmo número de elétrons da molécula, que neste caso é o Neônio.

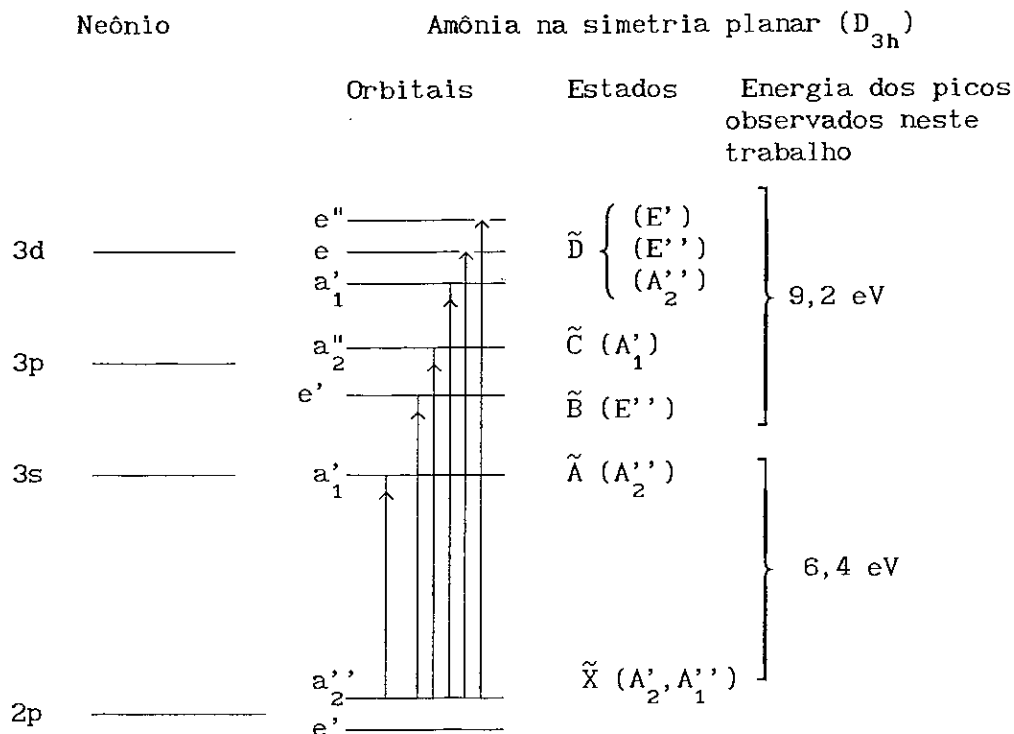


Fig.5.1 - Diagrama de correlação dos orbitais do átomo unido (Ne) com os orbitais moleculares da amônia. (ref.111)

A figura 5.1 esclarece a descrição, a nomenclatura dos orbitais moleculares e as respectivas atribuições dos estados excitados.  $2p$  e  $3a_1$  são os últimos orbitais ocupados do Neônio e do  $NH_3$ . Na geometria planar, o orbital molecular  $3a_1$  (par solitário), desdobra-se em  $a''_2$  e  $e'$ . Os orbitais

Rydberg desocupados, em ordem crescente de energia, são então denominados,  $3sa'_1$ ,  $3pe'$ ,  $3pa'_2$ ,  $3da'_1$ ,  $3de'$ ,  $3de''$ .

As transições indicadas pelas setas, situam-se abaixo do primeiro potencial de ionização (10,85 eV) e decorrem da promoção de um dos elétrons do par solitário do orbital  $3a_1$  (na geometria piramidal), para estes estados planares acima indicados. Na tabela 5.2 são listadas quatro das transições eletrônicas da molécula  $NH_3$ .

Tabela 5.2

Transições identificadas na literatura

Transições	Energia (eV)	Orbitais	
( $\tilde{A}$ ) ${}^1A_2'' \leftarrow {}^1A_1$	6,4 (a)	$3a_1 \rightarrow 3sa'_1$	Permitida
( $\tilde{B}$ ) $E'' \leftarrow {}^1A_1$	7,9 (b)	$3a_1 \rightarrow 3pe'$	Proibida
( $\tilde{C}$ ) $A_1' \leftarrow {}^1A_1$	8,2 (b)	$3a_1 \rightarrow 3pa'_2$	Proibida
( $\tilde{D}$ ) $A_2'' \leftarrow {}^1A_1$	9,2 (c)	$3a_1 \rightarrow 3da'_1$	Permitida

(a) ref.107 ; (b) ref.110 ; (c) ref.108;

## 5.2

## Obtenção dos dados

Os espectros de perda de energia na região da valência (de 0 a 100 eV), foram adquiridos utilizando-se um feixe de elétrons incidentes de 1000 eV, em uma extensão angular de espalhamento de  $1,5$  a  $40^0$ . A resolução em energia dada pelo analisador Möllenstedt, foi de 0,6 eV.

Os espectros de camada interna foram obtidos em uma energia de impacto de 1400 eV, em um intervalo de 168 eV de perda de energia, nos ângulos de espalhamento  $\theta$  iguais a  $4^\circ$ ,  $6^\circ$  e  $8^\circ$ . A resolução do analisador Filtro de Wien foi de 1,0 eV.

Em ambos os casos usamos um passo de 0,2 eV por canal.

A amônia foi obtida comercialmente (White Martins) com uma pureza de 99,9%. A pressão na câmara foi mantida em  $4,5 \times 10^{-5}$  torr durante a aquisição dos dados.

### 5.3 Resultados e Discussão

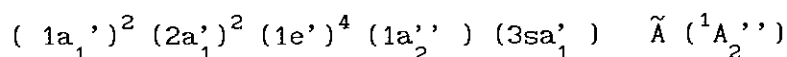
#### 5.3.1 Região de Valência

Na Figura 5.2 é mostrado um espectro de perda de energia obtido no ângulo de espalhamento de  $1,5^\circ$ . O pico em 0 eV representa os elétrons que não perderam energia no processo de espalhamento, isto é, o pico elástico e os outros picos referem-se aos processos de excitação e ionização da molécula. As setas indicam os potenciais de ionização dos orbitais  $3a_1$ ,  $1e$  e  $2a_1$ .

Como a intensidade relativa dos picos muda com o ângulo, aliada ao fato que em maiores ângulos é favorecido o surgimento das transições proibidas, os espectros de perda de energia tomam formas diferentes com o aumento do ângulo de espalhamento. Na Figura 5.3 são mostrados os espectros de perda de energia de  $1,5^\circ$  a  $10^\circ$ , onde verifica-se este comportamento

angular das transições.

O pico em 6,4 eV refere-se à transição do estado fundamental piramidal  $\tilde{X} A_1$  para o estado excitado planar



Esta é uma transição permitida por dipolo elétrico, cuja intensidade decai para ângulos de espalhamentos maiores.

Em pequenos ângulos de espalhamento observamos um pico não isolado centrado na energia de 9,2 eV. Esta banda é um envelope englobando três transições tipo Rydberg,  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ ,  $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$  e  $\tilde{D} \leftarrow \tilde{X}$ . As transições aos estados  $\tilde{B}$  e  $\tilde{C}$ , estudadas em espectros de alta resolução em energia<sup>101,108</sup>, são permitidas por dipolo magnético e quadrupolo elétrico, respectivamente e a transição  $\tilde{D} \leftarrow \tilde{X}$ , a mais intensa, é permitida por dipolo elétrico. Assim, em pequenos ângulos de espalhamento, a maior contribuição deve-se à transição  $\tilde{D} \leftarrow \tilde{X}$  e em maiores ângulos prevalecem as transições aos estados  $\tilde{B}$  e  $\tilde{C}$ . Este fato foi confirmado pois, observamos que em ângulos acima de  $5,0^\circ$ , o centro da banda é deslocado para uma energia de excitação menor.

As duas bandas largas centradas em 11,4 e 15,2 eV, situadas na região de excitação entre os potenciais de ionização dos orbitais  $3a_1$  e  $1e$ , estão associadas a diversos processos de excitação, ionização e dissociação da molécula  $NH_3$ . Na região entre o segundo e terceiro potenciais de ionização (de  $\approx 17$  a 28) eV, podemos observar que em ângulos de espalhamento acima de  $5,0^\circ$  (figura 5.2), as intensidades aumentam, revelando portanto, a contribuição de processos de excitação quadrupolares. Ainda nesta região, verificamos, através de uma análise cuidadosa dos

espectros de 4,0 a 7,0<sup>0</sup>, a existência de uma estrutura em torno de 25 eV que deve corresponder a processos autoionizantes, previstos por Wight<sup>113</sup>.

Assim como na molécula CO<sub>2</sub>, o estudo espectroscópico da região acima do primeiro potencial de ionização da amônia torna-se mais difícil devido a sua complexidade intrínseca, sendo poucos os trabalhos que a descreve, tanto pelas técnicas ópticas<sup>111, 112</sup> quanto pela espectroscopia de perda de energia<sup>113</sup>. Contribuímos aqui com informações adicionais à respeito do comportamento angular dos espectros revelando a contribuição de transições proibidas além de confirmar os prováveis estados autoionizantes nesta região.

Neste trabalho medimos as seções de choque diferenciais para a transição isolada  $\tilde{X}^1A_1 \rightarrow \tilde{A}^1A_2''$  nos referidos ângulos de espalhamento.

Como foi citado anteriormente, necessitamos da seção de choque elástica absoluta para fazermos a normalização dos nossos valores relativos. Até o momento, não foram medidas seções de choque elástica absoluta na energia de impacto 1000 eV para o NH<sub>3</sub>. No entanto, dentro da aproximação de Born, a Seção de Choque Diferencial Elástica SCDE, representada em função da transferência de momentum K,

$$K = 2k \sin\theta/2, \text{ onde } k = |\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_f|,$$

é independente da energia incidente. Assim, em princípio podemos usar os valores da SCDE obtidos em outras energia de impacto para a normalização de nossos resultados.

Lahman-Bennani<sup>114</sup>, mediu com muita precisão (4% para pequenos ângulos e 0,2% para maiores ângulos de espalhamento), a seção de choque diferencial elástica em função de  $K$ , para a energia incidente de 35000 eV. A comparação dos seus resultados com os valores de SCDE absoluta obtidos por Bromberg<sup>107</sup> em 500 eV e SCDE calculada para energia de impacto de 1000 eV por Jain<sup>115</sup>, tiveram uma ótima concordância.

Nossa curva da SCDE relativa\* foi normalizada em  $K = 0,6$  u.a. ( $\theta = 4,0^{\circ}$ ), à curva de seção de choque diferencial elástica, determinada experimentalmente por Lahman-Bennani<sup>114</sup>. Na Figura 5.4, observa-se a excelente concordância entre os resultados. Os valores associados de SCDE estão especificados na tabela 5.3 .

Tabela 5.3

Seção de choque elástica obtida a partir da normalização pela seção de choque de L.Bennani em  $k = 0,6$  ua.

k(ua)	Seção de Choque diferencial elástica	
	Este trab.	L. Bennani
0,15	—	45,7
0,22	42,58	—
0,30	36,40	34,0
0,35	32,00	—
0,45	28,14	—
0,60	23,4	23,4 *
0,70	—	20,7
0,75	18,37	—
0,90	14,52	15,9
1,05	11,56	—
1,50	5,82	—
2,00	—	3,14
2,24	2,47	—
	1,24	—
5,86	0,387	—
6,0	—	0,1027

A partir dos valores da seção de choque diferencial elástica, foram obtidas as seções de choque diferenciais inelásticas absolutas para a transição  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ . A Seção de Choque Diferencial Inelástica foi convertida em Força do Oscilador Generalizado FOG em função do quadrado da transferência de momentum  $K^2$ , utilizando a equação (1.26). Os valores assim determinados (tabela 5.4), foram comparados com os resultados de Harshbarger (tabela



5.5) e podem ser vistos na Figura 5.5 .

Tabela 5.4

Valôres da Força do Oscilador Generalizada FOG, Seção de Choque

Diferencial Inelástica SCDI em função de  $K^2$  para a

transição  $\tilde{X} \ ^1A_1 \rightarrow \tilde{A} \ ^1A_2''$  do  $NH_3$

$K^2$ (ua)	Transição $A_2'' \leftarrow ^1A_1$		
	SCDI	FOG	Incert.
0,050963	9,1371	0,055	23%
0,0900128	4,5993	0,049	21%
0,1402613	1,8134	0,030	19%
0,201573	1,3100	0,031	18%
0,357695	0,567	0,015	17%
0,5583519	0,113	0,007	12%
0,803474	0,021	0,002	12%
1,092991	0,015	0,002	12%
2,2269290	0,011	0,003	12%
4,993764	0,0035	0,002	12%

Tabela 5.5

Valôres da FOG para transição de 6,4 eV em função de  $K^2$ , obtida experimentalmente por Hashbarger em energia incidente de 500 eV.

$k^2$ (u.a)	FOG (H & L)
0,04599	0,0590
0,07102	0,0506
0,10160	0,0458
0,13773	0,0384
0,17941	0,0313
0,22664	0,0258
0,27941	0,0188
0,40158	0,0109

Pela figura 5.5 podemos observar que a curva da Força do Oscilador Generalizado (FOG) em função da transferência de momento  $K^2$  para a transição  $A_2'' \leftarrow A_1'$ , que apresenta um mínimo para  $K^2$  em aproximadamente 0,9 u.a e possivelmente um máximo em  $K^2 \cong 2,5$  u.a. O aparecimento deste mínimo havia sido previsto anteriormente por Harshbarger<sup>107</sup> e dentro do nosso conhecimento, é a primeira vez em que este é observado experimentalmente.

Observamos então o mesmo comportamento das curvas da FOG em função de  $K^2$  para a transição de Rydberg  $A_2'' \leftarrow A_1'$  da molécula  $NH_3$  e para a transição  $3p^5(4s,4s') \leftarrow 3p^6$  do átomo de Argônio, cuja a importância da determinação dos seus máximos e mínimos foram discutidas nos capítulos 1 e 3.

Portanto, a comprovação experimental da presença ou ausência de mínimos em curvas pode ser usada na caracterização de estados excitados assim como pode auxiliar na descrição teórica destes. Kim<sup>15</sup> propôs que aparecimento de mínimos na curva da FOG em função de  $K^2$  seria um critério para caracterizar se uma transição é de Rydberg, mas esta proposta ainda é questionável.

Quando  $K^2 \rightarrow 0$ , isto é, em ângulo de espalhamento próximo de  $0^\circ$ , a FOG tende para a Força de Oscilador Óptico, FOO e os espectros obtidos por impacto de elétrons tornam-se similares aos espectros de fotoabsorção. Sendo assim, pela extrapolação da curva de FOG x  $K^2$ , pode-se obter a FOO, que possibilita a comparação de valores obtidos com técnicas ópticas.

Nosso valor de FOO extrapolado ( $0,068 \pm 0,014$ ), foi comparado com a força do oscilador óptico para esta transição, estabelecida previamente pela fotoabsorção<sup>102</sup>, (  $0,088$  ), e por impacto de elétrons<sup>107</sup> ( $0,069$ ), mostrando uma excelente concordância.

### 5.3.2 Região da camada interna

Na figura 5.6 apresentamos os espectros de perda de energia na região da camada interna da molécula  $NH_3$ , obtido nos ângulos de espalhamento de  $4,0^\circ$ ;  $6,0^\circ$  e  $8,0^\circ$  na extensa faixa de energia (380 a 550 eV). Na figura 5.7 mostra-se o espectro de  $8,0^\circ$  expandido, onde temos uma excelente concordância com o espectro obtido por Brion e seu grupo<sup>116</sup>.

A estrutura de picos observada na região de excitação de 380 a 440 eV refere-se à promoção de um elétron do orbital molecular  $1a_1$  (formado do orbital atômico  $1s$  do nitrogênio) para orbitais de Rydberg  $3sa_1$ ,  $3pe$ ,  $4sa_1$  e  $3d$ , que tendem ao potencial de ionização em 405,6 eV.

O pico mais intenso está associado à transição  $1a_1 \rightarrow 3pe$  (402 eV) com uma pequena contribuição da transição  $1a_1 \rightarrow 3sa_1$ , que devido à nossa resolução em energia não foi possível separá-la. Em 404 eV, podemos observar uma banda, que deve corresponder à excitação do orbital  $1a_1$  aos orbitais  $4sa_1$  e  $3d$ .

Bandas largas e de pouca intensidade que haviam sido observadas anteriormente<sup>116</sup> em 414 e 428 eV, e que foram associadas a processos de shake-up shake-off, podem ser vistas em nossos espectros. Além disto, uma nova banda é observada na figura 5.7, entre 460 e 510 eV, que deve estar associadas à processos proibidos.

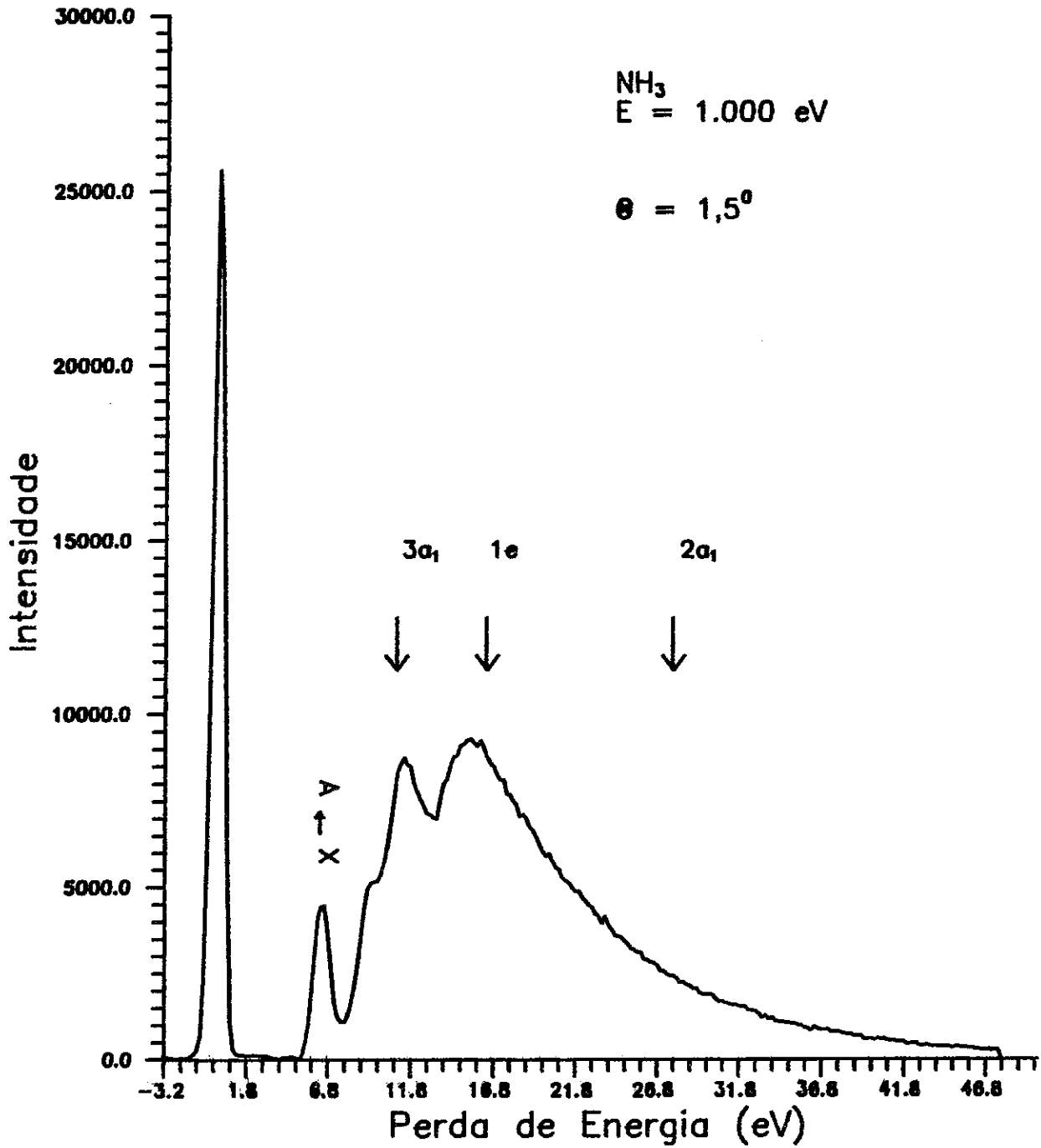


Figura 5.2 — Espectro de Perda de Energia do  $\text{NH}_3$  obtido no ângulo de espalhamento de  $1,5^\circ$  e na energia de impacto de  $E_0 = 1.000$  eV.

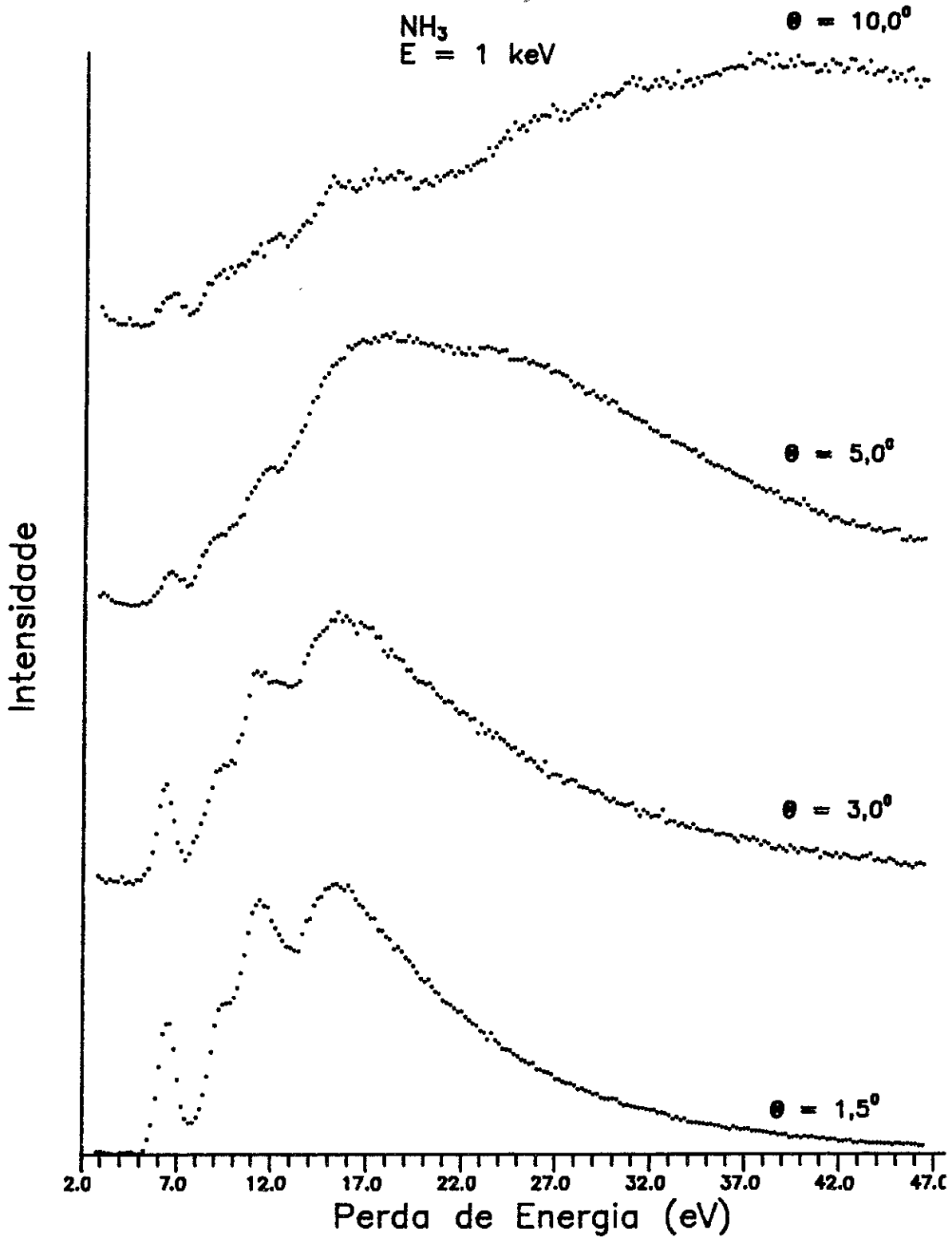


Figura 5.3 - Comportamento angular dos espectros de perda de energia da molécula  $\text{NH}_3$ , obtidos na energia de impacto de  $E_0 = 1 \text{ keV}$ .

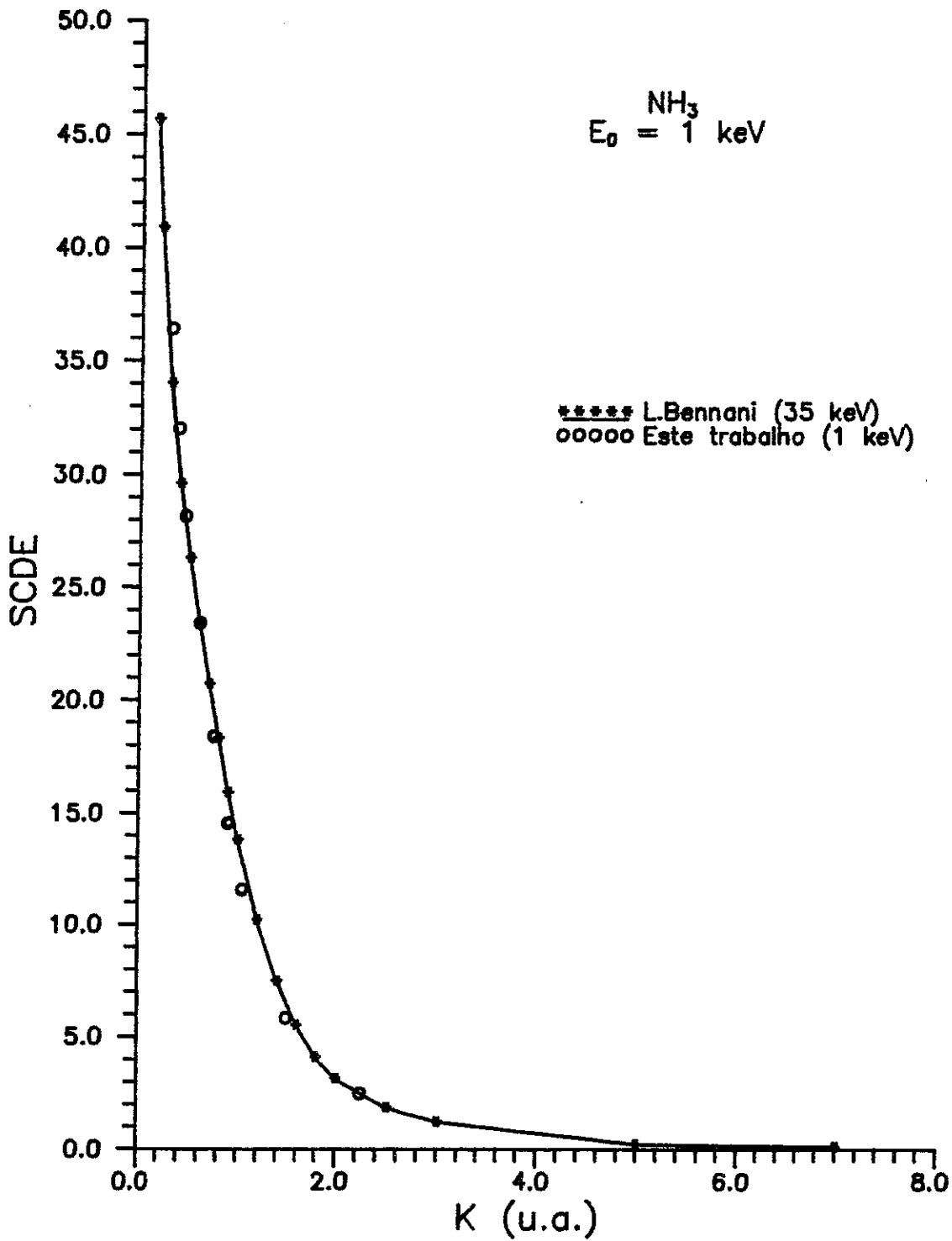


Figura 5.4 - Seção de Choque Diferencial Elástica SCDE em função da Transferência de momento K para a amônia.

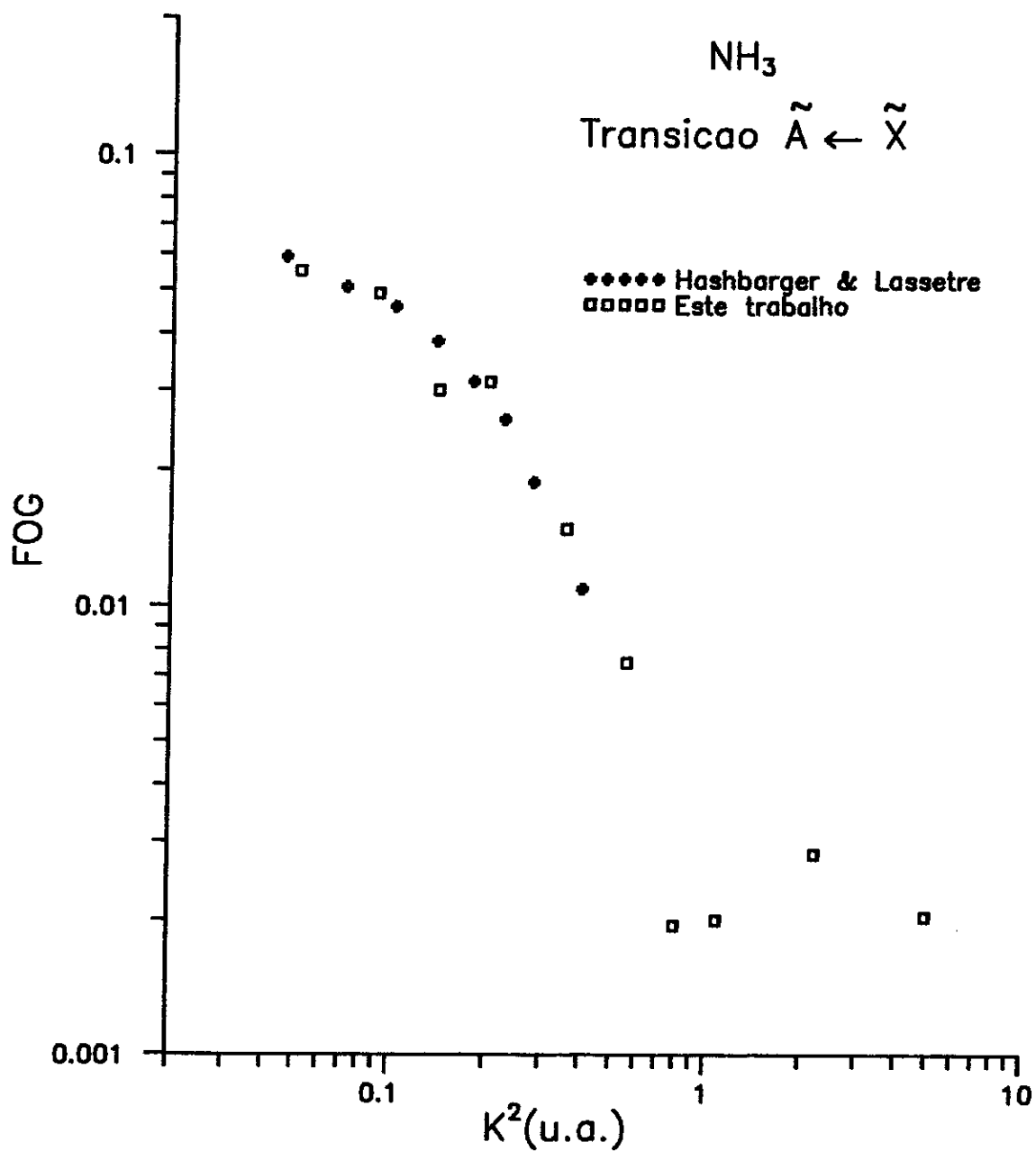


Figura 5.5 - Força da Oscilador Generalizada (FOG) em função da transferência de momento  $K^2$ , para a transição  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  da Amônia.



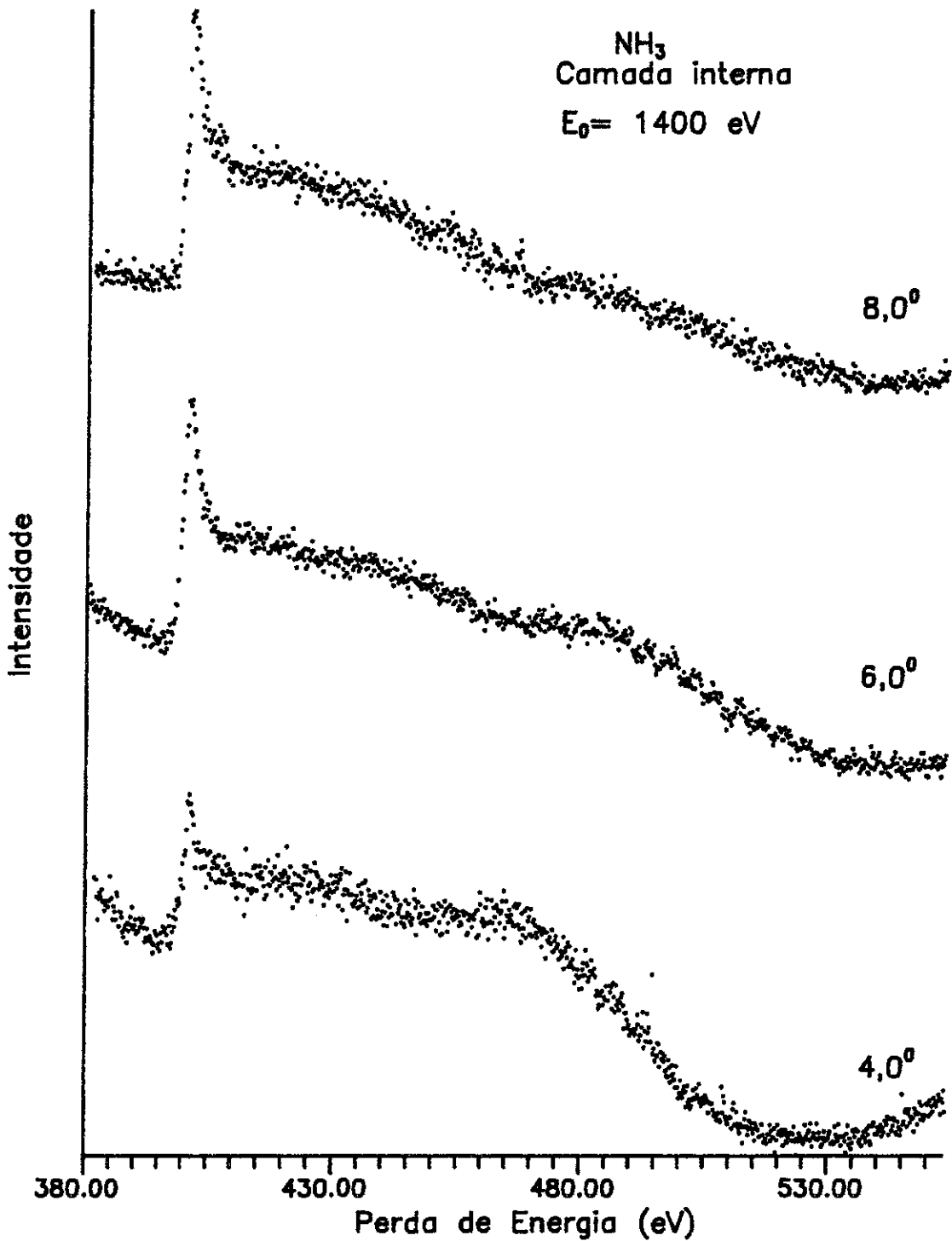


Figura 5.6 - Espectros de Perda de Energia na região de energia de excitação da camada interna da molécula NH<sub>3</sub>. O pico mais intenso refere-se a excitação do orbital (N1s)1a<sub>1</sub> → 3pe.

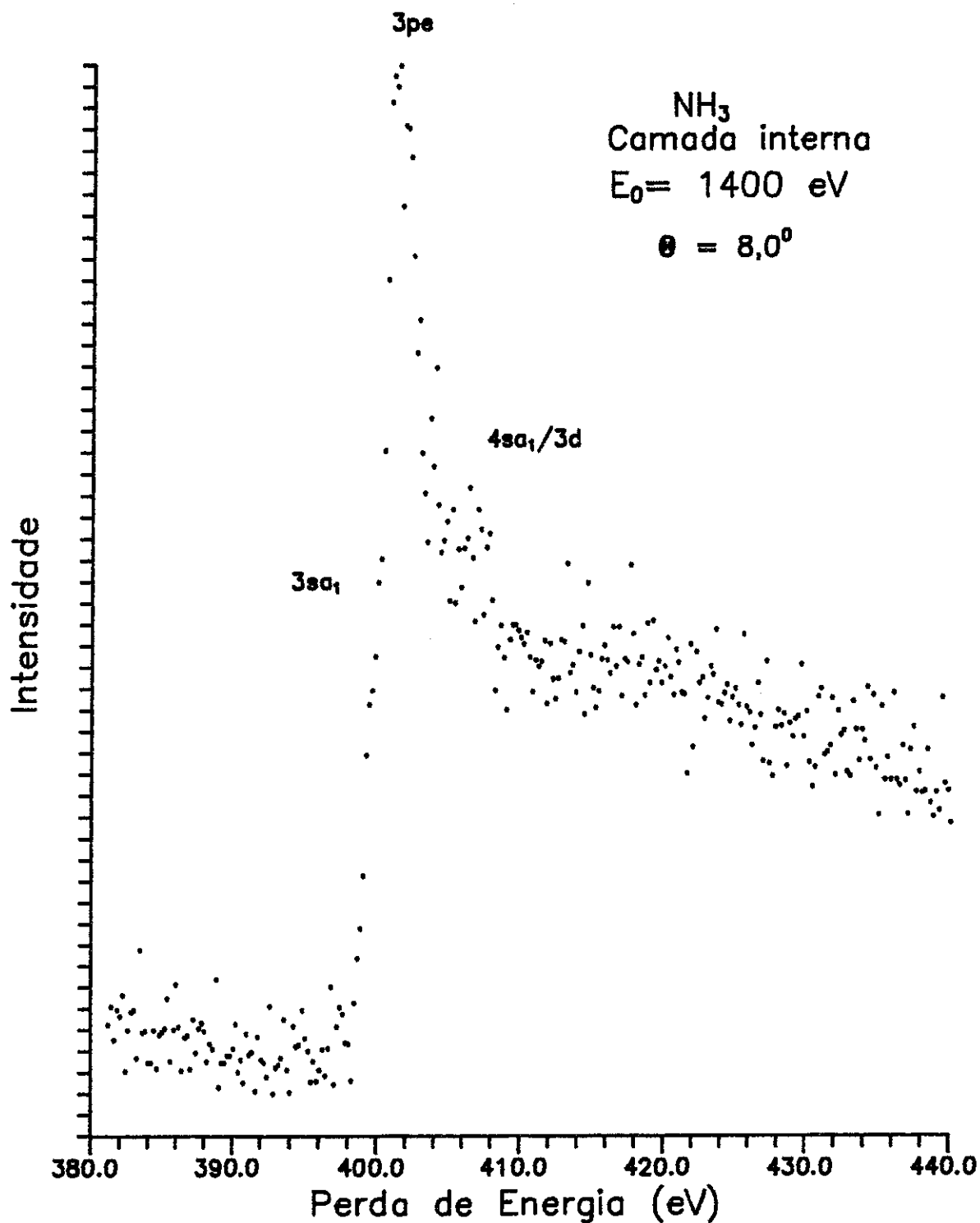


Figura 5.7 — Espectro de Perda de Energia na região de energia de excitação da camada interna da molécula  $\text{NH}_3$ . Esta estrutura refere-se a excitação do orbital  $(\text{N}1s)1a_1$  aos orbitais de Rydberg.

## APÊNDICE I

## Lentes eletrostáticas

## Introdução

Com a finalidade de projetar um sistema de lentes eletrostáticas, capaz de desacelerar, acelerar e focalizar o feixe de elétrons antes e depois do analisador Filtro de Wien, desenvolveu-se um estudo da óptica de elétrons.

A teoria e aplicação da óptica de elétrons tem sido tratada por diversos autores.<sup>38,39,40</sup> Abordaremos aqui os princípios necessários para projetar-se uma lente eletrostática.

O termo óptica de elétrons surgiu em decorrência da analogia existente entre o comportamento de elétrons ou ions sob influência de campos elétrico e magnético e o comportamento dos raios de luz em meios de diferentes índices de refração<sup>38</sup>.

## Índice de refração

Para definir índice de refração, vamos considerar um feixe de elétrons monocromático de velocidade inicial  $v_1 = \sqrt{(2eV_1/m)}$ , atravessando uma região de potencial eletrostático  $V_1$  para outra de potencial  $V_2$ . A trajetória do feixe dependerá da curvatura das superfícies equipotenciais. Se os elétrons incidem em uma superfície em um ângulo  $\theta_1$  em relação à sua

normal (Figura A1), ao atravessá-la sairá em um ângulo  $\vartheta_2$  e uma velocidade  $v_2$ . A mudança do valor da velocidade será devido à componente da velocidade normal à superfície dependendo se o potencial entre as duas regiões aumenta ou diminui, pois a componente tangencial da velocidade será invariável. Podendo então escrever que

$$v_1 \operatorname{sen} \vartheta_1 = v_2 \operatorname{sen} \vartheta_2 \quad (\text{A1})$$

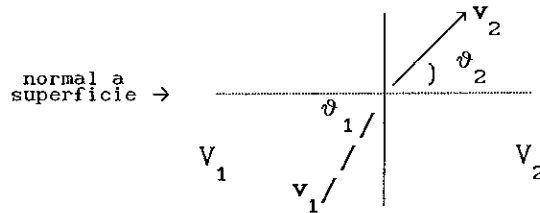


Figura A1 - Elétron atravessando meios de diferentes potenciais

Pela conservação de energia temos

$$\frac{v_1}{v_2} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{1/2} \quad (\text{A2})$$

logo

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\operatorname{sen} \vartheta_2}{\operatorname{sen} \vartheta_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{1/2} \quad (\text{A3})$$

Podemos notar a semelhança da expressão (A1) com a lei básica da óptica geométrica, denominada lei da refração de Snell,

$$n_1 \operatorname{sen} \vartheta_1 = n_2 \operatorname{sen} \vartheta_2 \quad (\text{A4})$$

onde  $n_1$  e  $n_2$  são os índices de refração dos dois meios,  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são os ângulos de incidência e refração do raio de luz, respectivamente. Portanto, em óptica de elétrons a quantidade correspondente ao índice de refração é a velocidade do elétron ( $v = 5.93 \times 10^5 (V)^{1/2}$ ), que por sua vez é proporcional à raiz quadrada do potencial eletrostático.

#### Formação de lentes eletrostáticas

Quando dois eletrodos estão submetidos à diferentes potenciais  $V_1$  e  $V_2$ , no espaçamento entre eles, estabelece-se uma distribuição espacial de campo eletrostático do maior para o menor potencial ( $E = -\nabla V$ ), surgindo portanto uma lente eletrostática. A forma e a distribuição das superfícies equipotenciais (perpendiculares às linhas de campo), dependerão da geometria e do espaçamento entre os eletrodos e dos potenciais aplicados. A geometria dos eletrodos mais apropriada é aquela que produza uma distribuição de campo elétrico axialmente simétrica, como por exemplo os eletrodos cilíndricos, onde o eixo do cilindro é o eixo óptico. Adota-se portanto o sistema de coordenadas cilíndrico  $(r, \theta, z)$ , onde o eixo  $z$  coincide com o eixo óptico e o potencial eletrostático  $V$  é uma função de  $(r, z)$  e independente de  $\theta$ .

Um elétron ao passar pelo eixo óptico da lente não será desviado, sofrendo somente a ação aceleradora ou desaceleradora imposta pela força elétrica ( $F = -e \nabla V$ ). No entanto um elétron que penetrar nesta região paralelamente ao eixo, será defletido enquanto passar pela lente, devido a ação da componente radial do gradiente do potencial. Quando o elétron

emergir da lente, encontrará potencial constante conseqüentemente terá uma trajetória retilínea. O cruzamento desta trajetória com o eixo óptico define o ponto denominado ponto focal. O plano perpendicular ao eixo óptico contendo o ponto focal é o plano focal.

### Parâmetros geométricos: Relações básicas

Uma lente eletrostática possui todas as propriedades de uma lente da óptica geométrica, caracterizadas portanto pelos parâmetros geométricos como: pontos focais, comprimentos focais, planos principais.

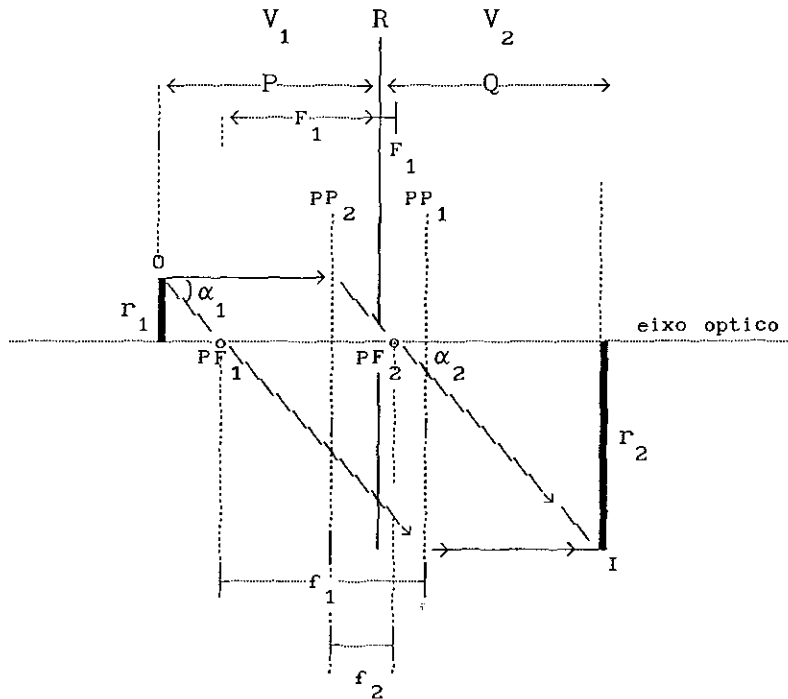
Os parâmetros geométricos de uma lente podem ser definidos pela construção da imagem de um objeto em uma lente eletrostática, como está esquematizada na Figura A2.

Utilizando a linguagem da óptica geométrica, vamos considerar um objeto de dimensão linear  $r_1$ , que na óptica de elétrons corresponde a metade do diâmetro do feixe de elétrons na entrada da lente. Consideraremos também que do ponto O, saem um elétron paralelo ao eixo (raio principal) e um elétron passando pelo ponto focal  $PF_1$ . Ambos possuem trajetórias retilíneas até encontrarem os respectivos planos principais  $PP_2$  e  $PP_1$ , onde são refratados. Ao saírem da lente, estas trajetórias são interceptadas em um ponto, distante linearmente do eixo de  $r_2$ , que corresponde a imagem de  $r_1$ . A situação é a mesma quando os elétrons entrarem pelo lado oposto.

A relação entre o tamanho da imagem e do objeto define o aumento linear

M produzido pela lente, isto é,

$$M = \frac{y_2}{y_1} \quad (A5)$$



- R : Plano de referência
- PP<sub>1</sub> : Plano principal do objeto
- PP<sub>2</sub> : Plano principal da imagem
- r<sub>1</sub> : Tamanho do objeto
- r<sub>2</sub> : Tamanho da imagem
- P : Distância do objeto ao plano de referência
- Q : Distância da imagem ao plano de referência
- PF<sub>1,2</sub> : Pontos focais
- f<sub>1</sub> e f<sub>2</sub> : Comprimentos focais
- F<sub>1</sub> e F<sub>2</sub> : Comprimentos focais em relação ao plano de referência

Figura A2 - Parâmetros geométricos da lente eletrostática

As distâncias axiais entre os pontos focais  $PF_1$  e  $PF_2$  e seus respectivos planos principais  $PP_1$  e  $PP_2$ , correspondem aos comprimentos focais  $f_1$  e  $f_2$ . Pela Figura A2 obtemos as relações

$$\begin{aligned} r_1 &= f_2 \operatorname{tg} \alpha_2 \\ r_2 &= f_1 \operatorname{tg} \alpha_1 \end{aligned} \quad (\text{A6})$$

onde  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  são os ângulos subtendidos pelo objeto e pela sua imagem respectivamente. As relações (A6) fornecem a dependência das dimensões do objeto e da imagem e os comprimentos focais. Além disto pode-se provar que<sup>38</sup>

$$\frac{f_1}{f_2} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{1/2} \quad (\text{A7})$$

onde é estabelecida a dependência dos comprimentos focais e as tensões aplicadas nos eletrodos.

Interagindo (A5), (A6) e (A7) e levando em consideração que os ângulos  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  são muito pequenos, chega-se a relação de Helmholtz-Lagrange

$$\sqrt{V_1} \alpha_1 = M \sqrt{V_2} \alpha_2 \quad (\text{A8})$$

As lentes eletrostáticas podem ser obtidas utilizando muitas combinações de cilindros, aberturas ou cilindros e aberturas. Na Figura A3 são



mostrados alguns exemplos de lentes de dois elementos e lentes de tres elementos cilíndricos, com diâmetros iguais ou não.

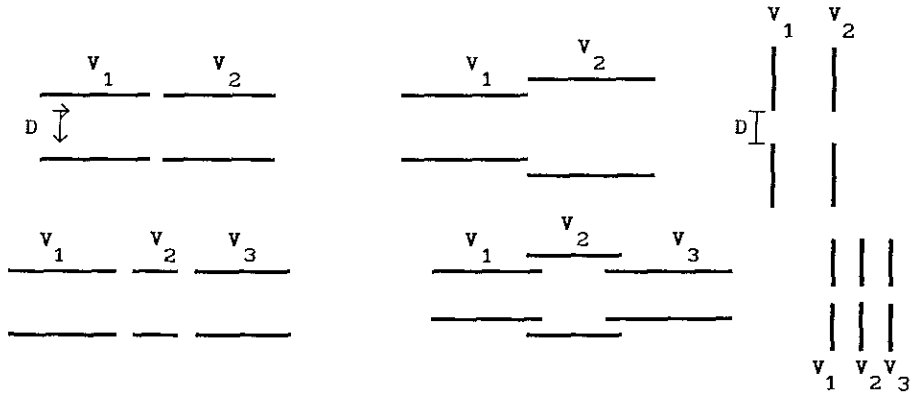


Figura A3 - Lentes eletrostáticas de dois e tres elementos.

Costuma-se expressar todos os parâmetros geométricos de uma lente em função do diâmetro  $D$ . Nas lentes de tres elementos (Figura A4) seus eletrodos são submetidos aos potenciais  $V_1$ ,  $V_2$  e  $V_3$  e espaçados de uma distância  $g/D$ . O comprimento do elemento central  $A/D$ , deve ser menor que 2, pois acima deste limite, consideram-se duas lentes de dois elementos.

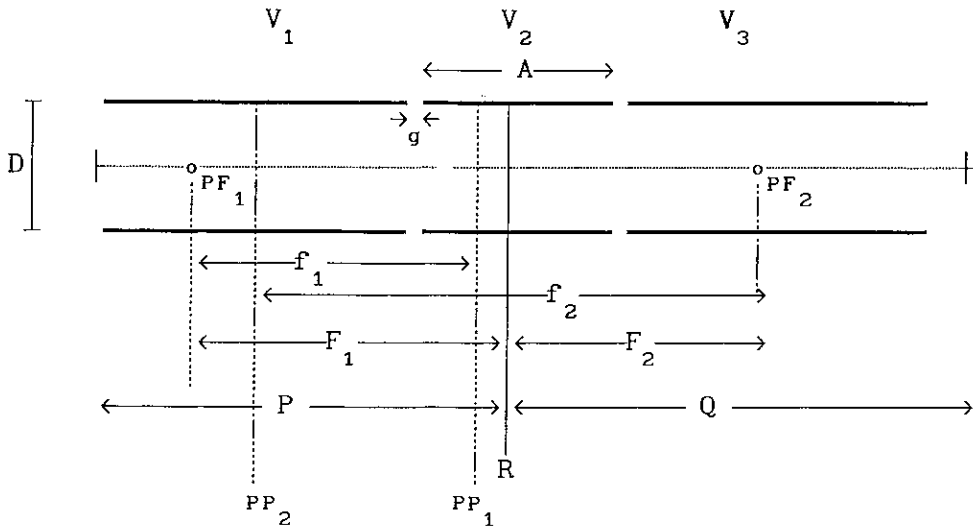


Figura A4 - Lente eletrostática de 3 elementos

As lentes eletrostáticas de tres elementos são ditas assimétricas quando  $V_1 \neq V_2 \neq V_3$ . Neste caso a razão  $V_1/V_3$  é responsável pela mudança de energia e a tensão  $V_2$  é responsável pela focalização dos elétrons. Este tipo de lente possui também a denominação de lente zoom, pois pode-se utilizá-la variando simultaneamente  $V_3$  e  $V_2$  e mantendo fixas as distâncias  $P$  e  $Q$ . Quando  $V_1 = V_3$  a lente é simétrica, conhecida por "einzels" ou unipotencial. Neste caso, os comprimentos focais são iguais ( expressão A7) e a lente tem somente a função de focalizar o feixe de elétrons, sem mudar sua energia.

Harting e Read<sup>39</sup> determinaram as características ópticas de lentes de diversas geometrias para um grande intervalo de razões de tensões ou energias. Através de suas tabelas e gráficos pode-se obter os valores necessários para projetar-se lentes como: comprimentos focais, localização

dos planos principais, aumento linear e angular.

O procedimento básico para projetar-se uma lente eletrostática é o seguinte:

- a) Estabelece-se a razão ou intervalo de razões de aceleração ou desaceleração desejado.
- b) Defini-se as posições de entrada e saída do feixe de elétrons estabelecendo a distância total  $L$  do comprimento da lente.
- c) Define-se o diâmetro do feixe  $r_1$  pelas dimensões das fendas.
- d) Especifica-se o aumento linear desejado.
- e) Defini-se o plano de referência  $R$ , situado: no centro do espaçamento  $g$  entre os cilindros, no caso de lente de dois elementos e no centro do elemento central para uma lente de tres elementos. A distância do objeto e da imagem ao plano de referência são respectivamente  $P$  e  $Q$ , tal  $P + Q = L$ , é a distância total entre o objeto e da imagem.
- f) Pelas tabelas do Harting, escolhe-se a geometria dos eletrodos e obtem-se os respectivos valores dos comprimentos focais para a estipulada razão de aceleração. Pela relação<sup>39</sup>

$$D = L \times \left( \frac{F_1 + f_1 + F_2 + f_2}{D} \right)^{-1}$$

determina-se o diâmetro do cilindro ou o diâmetro da abertura  $D$ .

Finalmente, para analisar o projeto da lente eletrostática, recomenda-se a utilização do programa SIMION específico para este propósito. Este excelente programa permite que entrando com a geometria da lente seja possível analisar o seu funcionamento, através do comportamento das trajetórias de elétrons ou ions em função das tensões aplicadas nos

elementos. Para cada conjunto de tensões, o programa calcula a distribuição de equipotenciais e as trajetórias de partículas em função das suas energia e posição iniciais.

## APPENDICE II

Generalized Oscillator Strength for the  $3p^6 \rightarrow 3p^5 (4s, 4s')$   
transition in Argon

## CONCLUSÕES

Neste trabalho construiu-se um novo analisador de velocidades de elétrons do tipo Filtro de Wien, que demonstrou possuir um ótimo desempenho por ter atingido a resolução em energia e a transmissão, necessárias para a aquisição de espectros de excitação de camadas internas.

Conclui-se portanto que o novo dispositivo pode contribuir significativamente para o desenvolvimento de estudos espectroscópicos em geral, sendo em particular bastante apropriado para a observação de processos de baixas intensidades tais como, o estudo das transições de camadas internas, a análise de elétrons provenientes de processos Auger e autoionizantes, sendo ainda um candidato em potencial para a tarefa de monocromatização de elétrons.

Este comportamento é atribuído ao emprêgo de lentes eletrostáticas focalizadoras à um sistema eletro-óptico (Filtro de Wien) que já possui seu próprio poder de focalização, aumentando significativamente a intensidade do sinal, por conseguinte, melhorando a relação sinal/ruído.

O bom desempenho do analisador Filtro de Wien, propiciou o estudo das excitações de elétrons de camadas internas, abrindo um importante canal de investigação, que é a determinação da Força do Oscilador Generalizada com variação angular, para transições de camada interna.

Relatamos aqui, a determinação da FOG em uma extensa faixa de  $K^2$  para a transição de camada interna  $C1s(2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u)$  do  $CO_2$ , cujos resultados

apresentaram-se em ótima concordância com resultados teóricos. Além disto, a aptidão do novo analisador possibilitou a observação de transições de camadas internas tais como:  $2p^6 \rightarrow 4s$  do Argônio,  $(O1s) 1\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$  do  $CO_2$  e a transição  $(N1s)$  da Amônia. Estas transições não haviam sido observadas no Laboratório de Impacto de Elétrons do Instituto de Química da UFRJ, devido às suas extremamente baixas intensidades.

Do estudo da molécula de  $CO_2$  foram obtidos resultados inéditos. Primeiramente, a investigação dos espectros em grandes perdas de energia propiciou a observação da banda larga centrada em 55,8 eV situada na região de excitação de elétrons da camada de valência interna, além de confirmar a observação das bandas em 21,4 e 35,0 eV. Acredito esta investigação espectroscópica possa vir a contribuir para novos trabalhos teóricos e experimentais dirigidos para a compreensão dos processos de excitação nesta região.

Este trabalho também contribui com a determinação de um mínimo nas curvas da FOG em função de  $K^2$  para a transição  $3p^6 \rightarrow 3p^5 (4s, 4s')$  do Argônio (resultados estes publicados) e para a transição  $\tilde{A} (A_2'') \leftarrow \tilde{X} ({}^1A_1)$  do  $NH_3$ .

A curva da FOG em função de  $K^2$  para a transição  $A_2'' \leftarrow {}^1A_1$  da amônia, apresenta um mínimo para  $K^2$  em aproximadamente 0,9 u.a e possivelmente um máximo em  $K^2 \cong 2,5$  u.a. O aparecimento deste mínimo havia sido previsto anteriormente por Harshbarger<sup>107</sup> e, dentro do nosso conhecimento, é a primeira vez em que este é observado experimentalmente.

## Referências

- 1) Trajmar S., Science 208 (1980) 247
- 2) Souza, G.G.B. de, Souza, A.C.de A, J.Phys.E 18 (1985) 1037
- 3) Hunt G.R., Moore V., J. Quant. Spectr. Rad.Trans. 32 (1984) 439
- 4) Israel F.P., Astroph. J. 236 (1980) 465
- 5) Broadfoot, A.L., Belton M.J.S., Shemansky,D.E., Ajello J.M., Atreya S.K., Dalgarno A., Goody R., McElroy M.B., Science 204 (1979) 979
- 6) Pauling L., Wilson E. B., "Introduction to Quantum Mechanics" McGraw-Hill Book Company (1935)
- 7) Bethe H. A. "Intermediate to the Quantum Mechanics", W. S Benjamin, Inc. (1968)
- 8) Berkowitz J. "Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy", Academic Press (1979)
- 9) Mott N.F., Massey H.S.W., "The Theory of Atomic Collisions" (1965)
- 10) Brion C.E., Hamnett A., "The Excited State in Chemical Physics", Part 2 Editado por J. W. McGowan (1981) John Wiley & Sons, Inc
- 11) Bielschowsky, C. E., Tese de Doutorado, CBPF, Rio de Janeiro, 1984
- 12) Bonham, R.A., Fink M., "High Energy Electron Scattering", Van Nostrand-Reinhold, (1974)
- 13) Bethe H. A., Ann. Phys., 5 (1930)
- 14) Inokuti M., Rev. Moder. Phys., 43 (1971) 297
- 15) Kim Y.K., Inokuti M., Chamberlain G.E., Mielczarek S.R., Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 16
- 16) Cartwright D.C., Trajmar S., Williams W., Huestis D.L., Phys. Rev. Lett., 27 (1971) 704



- 17) Souza A. C. A. e , Tese de Doutorado, CBPF 1985
- 18) Souza, G. G. B. de , Tese de doutorado, USP ,1977
- 19) Hicks P., Comer J., J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **8** (1975) 1866
- 20) Souza, G.G.B. de, Pontes, F.C., Quim. Nova **11**, (1988) 429
- 21) Simpson, J. A., "In Methods of Experimental Physics" **4 A**, ed. Academic New York, (1967)
- 22) Schiewe, B., Schmoranzner, H., Wollenweber, P.; Rev. Sci. Inst. **48**, 893 (1977)
- 23) Peixoto, E.M.A., Iga, .Mu Tao, L., Qui.Nova **3**, (1980) 41
- 24) Firester, A.H., Rev. Scien. Inst. **37**, (1966) 1264
- 25) Souza, G. G. B. de, Quintela, M.C. não publicado
- 26) Wien, W., Ann. Physik **8** (1902) 260
- 27) Herzog, R., Z. Physik **89** (1934) 447
- 28) Wahlin, L. Nucl. Inst. and Meth. **27** (1964) 55
- 29) Olgivie, K.W., MacIlwraith, N., Wilkerson, T.D., Rev. Sci. Instr.**39** (1968) 441
- 30) Olgivie, K.W., Kittredge, R.I., Rev. Sci. Inst.**39** (1968) 459
- 31) Batson, P.E., Scan. Elect. Microsc. I, **15** (1985) 7
- 32) Batson, P.E., Rev. Sci. Instr. **57** (1986) 43
- 33) Ritter, A.L., Dennison, J.R., Dunn, J., Rev. Sci. Instr.**55** (1984) 1280
- 34) Zscheile H., J.Phys.E: Sci Instr. **15** (1982) 749
- 35) Boersch, H., Geiger, J., Hellwig, H., Phys. Letters **3** (1962) 64
- 36) Boersch, H., Geiger, J., Stickel, M., Z. fur Phys.**180** (1964) 415
- 37) Souza G. G. B de, Boechat Roberty H. M., Rev. Bras. Apl. Vac. **2** (1982) 129
- 38) Spangenberg K.R., "Vacuum Tubes", McGraw-Hill (1948)
- 39) Harting E., Read F. H., "Electrostatic Lenses", Elsevier Scientific

Publishing Company - (1976)

- 40) Adams A., Read F. H.; J. Phys. E: Scien. Instrum. 5 (1972) 156
- 41) da Mata, C.M.A.L.T., Tese de Mestrado, I.Q. - UFRJ (1985)
- 42) Rocco, M. L. M., Tese de Mestrado, I.Q. - UFRJ (1986)
- 43) Souza G. G.B., Pontes F.C., Gil C.de A., 41<sup>a</sup> Reunião da SBPC (1989)
- 44) Gil C., Pontes F.C., Souza G.G.B (artigo em fase de preparação)
- 45) Lucas, C. A., Tese de Mestrado, IQ - UFRJ (1984)
- 46) Berge C de, Ann.Phys. 9 (1984) 575
- 47) Barker T., Astroph. J. 240 (1980) 99
- 48) Bielschowsky C.E., Souza G.G.B.de, Lucas C.A., Boechat Roberty H.M., Phys. Rev. A 38 (1988) 3405
- 49) Bonham R.A., J. Chem. Phys. 36 (1962) 3260
- 50) Shimamura I., J. Phys.Soc. Jap. 30 (1971) 824
- 51) Ganas S., Green A. E. S., Phys. Rev. A 4 (1971) 182
- 52) Wong T. C., Lee J. S., Bonham R. A., Phys.Rev. A 11 (1975) 1963
- 53) Li J.P., Takayanagi T., Wakiya K., Suzuki H., Ajiro T., Yagi S., Kano S.S., Takuma H., " Physics of Electronic and Atomic Collisions -Abstract of Contributed Papers, North-Holland, Amsterdam, (1987) 180
- 54) Jansen R.H.J., Herr F.J., Luyken H.J., Wiengerden B., Blaauw H. J., J. Phys. B 9 (1975) 185
- 55) Nakamura M., Sasanuma M., Watanabe M., Sato S., Yamashita H., Iguchi Y., Ejiri A., Nakai S., Yamagchi S., Nakai Y., Oshio T.; Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1303
- 56) King G., Tronc M., Read F.H., Bradford C.; J Phys. B: Atom. Mol. Phys. 10 (1977) 2479
- 57) King G., Read F., "Atomic Inner-Shell Physics" Ed. Beind Crasemann, Plenum Publishing Corporation, 1985

- 58) Kumar S., *Geophys. Res. Lett.* **9** (1982) 595
- 59) Morrison, M.A. Greene, A.E., *J. Geophys. Res.* **83** (1978) 1172
- 60) Inn E. C. Y., Watanabe K., Zelikoff M., *J. Chem. Phys.* **21**, (1953) 1648
- 61) Rabalais J. W., McDonald J. M., Scherr V., McGlynn S. P., *Chem. Reviews*, **71**, (1971) 73
- 62) Cook, G.R., Metzger P.H., Ogawa M., *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 2935
- 63) Dittman P. M., Dill D., *Chem. Phys.* **78** (1983) 405
- 64) Fridh C., Åsbrink L., Linholm E., *Chem. Phys.* **27** (1978) 169
- 65) V.N. Sivkov, V.N. Akimov, A.S. Vinogradov, T.M. Zimkina; *Opt. Spectrosc.* **57** 160 (1984)
- 66) R. McLaren, S.A.C. Clark, I. Ishii, A.P. Hitchcock; *Phys Rev.* **A36** 1683 (1987)
- 67) Nakatsuji, H., *Chem. Phys.* **75** (1983) 425
- 68) Grimm F.A., Thomson J.O., Davenport J.W., *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 3041
- 69) Niessen W.von, Dierksen G.H.F., Cederbaum L.S., *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 4124
- 70) Tanaka Y., Jursa A. S., LeBlanc F. J., *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 1199
- 71) C.J. Allan, U. Gellius, D.A. Allison, G. Johansson, H. Sigbahn, K. Sigbahn; *J. Electron Spec. Rel. Phen.* **1**, 131 (1972)
- 72) Brion C., Tan K. H. *Chem. Phys.* **34** (1978) 141
- 73) Freund H.J., Kossmann H., Schmidt V., *Chem. Phys. Lett.* **123** (1986) 463
- 74) Roy P. Nenner I., Morin P., *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 2050
- 75) Hall R., Chtjian A., Trajmar S., *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.*, **6** (1973) L264

- 76) England K., Reddish T., Comer J., ICPEAC 1987, pag 321
- 77) McDiarmid R., Doering J.P., J. Chem. Phys. **80**, 648 (1984)
- 78) Lassettre E. N., Shiloff J., J. Chem. Phys. **43** (1965) 560
- 79) Foo V.Y., Brion C.E., Hasted J.B.; Proc. Roy. Soc. Lon. A **322**, (1971) 535
- 80) Klump K. N., Lassettre E. N., J. Elect. Spec. and Rel. Phen. **14** (1978) 215
- 81) Lahman- Bennani A., Duguet A., Wellenstein H.F.; Chem. Phys. Lett. **60** (1979) 405
- 82) Lee J. S., J. Chem. Phys. **67** (1977) 3998
- 83) Mu-Tao L., Mckoy V., J. Phys.B: AT. Mol. Phys. **16** (1983) 657
- 84) McCurdy C. W. Jr., McKoy V.; J. Chem. Phys. **61** (1974) 2820
- 85) Wight G.R., Brion C.E., J. El. Spectrosc. and Rel. Phen. **3**, 191 (1974)
- 86) Tronc M., King G.C, Read F.H.; J. Phys. B: AT. Mol. Phys. **12**, 137 (1979)
- 87) Boechat Roberty H. M., Bielschowsky C. E., Souza G. G. B de, a ser publicado
- 88) Cotton F. A., "Chemical Application of Group Theory", Wiley-Interscience, 1971
- 89) Bielschowsky C. E., Nascimento M. A. C, Hollauer E.; Química Nova **12**, 225 (1989)
- 90) Bielschowsky C. E., Nascimento M. A. C, Hollauer E.; Phys. Rev. A (aceito)
- 91) G. G. B. de Souza, C.E. Bielschowsky, C.A. Lucas, A.C.A. e Souza; Phys. Rev. A (aceito para publicação)
- 92) England W.B., Rosenberg B.J, Fortune P.J, Wahl H.C, J. Chem. Phys. **65**, 684 (1976)

- 93) Winter N. W., Bender C. F., Goddard III W. A., J Chem. Phys. 62, 2740 (1975)
- 94) Iga I., Nogueira, J.C., Tao, L. M., J. Phys.B 17 (1984) L85
- 95) Hunt G.R., Moore V., J.Quant. Spectrosc. Rad. Trans. 32 (1984) 439
- 96) Dick A., Ziko A.O., Astroph. J.182 (1973) 609
- 97) Rauk A., Allen L., Clementi E., J.Chem. Phys. 52 (1970) 4133
- 98) Ashfold, M. N. R., Bennett, C. L., Stickland R.J., Comments At. Mol. Phys. 19 (1987), 181
- 99) Suto M., Lee L.C., J.Chem.Phys. 78 (1983) 4515
- 100) Rabalais J. W., Karlsson L., Werme L. O., Bergmark T., Siegbahn K., J. Chem. Phys. 58 (1973) 3370
- 101) Ziegler L.D. ,J. Chem. Phys. 82 (1985) 664
- 102) Watanabe, K., J. Chem. Phys. 22 (1954) 1564
- 103) Potts, A.P., Price W.C., Proc. R. Soc. London Ser. A 326, (1972) 181
- 104) Banna M.S., Kossmann H., Schmidt V., Chem, Phys. 114 (1987) 157
- 105) Brion, C. E., Hamnett C. R. W., Van der Wiel J. Elect. Spec. Rel. Phen. 12 (1977) 323
- 106) Hashbarger W., J. Chem. Phys. 54 (1971) 2504
- 107) Harshbarger, W. R., Skerbele, A., Lassettre E. N., J. Chem. Phys. 54 (1971 ) 3784
- 108) Furlan M., Hubin-Franskin M.J., Delwiche J., Roy D., Collin J.E., J. Chem. Phys. 82 (1985) 1797
- 109) Rianda R., Frueholz R., Goddard III W.A., Chem. Phys. 19 (1977) 131
- 110) Glowia J.H., Riley S.J., Colson S.D., J. Chem. Phys.73 (1980) 4296
- 111) Sun H., Weissler G. L.; J. Chem. Phys. 23 (1955) 1160
- 112) Metzger P. H., Cook G. R.; J. Chem. Phys.41 (1964) 642
- 113) Wight G.R., Van der Wiel M. J, Brion C. E.; J.Phys. B: Atom. Molec.

Phys. **10** (1977) 1863

- 114) Lahmam- Bennani A., Duguet A., Wellenstein H.F.; J. Phys. B:  
Atom. Mol. Phys., **12** (1979) 461
- 115) Jain A. K., Tripathi A. N., Jain A.; Phys. Rev.A **39** (1989) 1537
- 116) Wight G. R., Brion C. E.; J. Elec. Spec. Rel. Phen. **4** (1974) 2521

“EXCITAÇÃO DE ELÉTRONS DE VALÊNCIA E DE CAMADA INTERNA  
DE GASES DE INTERESSE ASTROFÍSICO ATRAVÉS DA TÉCNICA  
DE IMPACTO DE ELÉTRONS”

HELOÍSA MARIA BOECHAT ROBERTY

Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:

Gerardo Gerson Bezerra de Souza – presidente

Enio Frota da Silveira

Marco Antônio Chaer Nascimento

Alberto Pasos Guimarães Filho

Jader Benuzzi Martins

Rio de Janeiro, 24 de agosto de 1990