

ALDO SOARES CARDOSO

MONTAGEM E UTILIZAÇÃO DE UM ESPECTRÔMETRO
DE MASSAS DO TIPO TEMPO DE VÔO NO ESTUDO DA IONIZAÇÃO
DE GASES POR IMPACTO DE ELÉTRONS DE 1 keV

TESE DE MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

RIO DE JANEIRO, MARÇO DE 1992

539.6
C.208

Dedico esta tese à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Gerardo Gerson Bezerra de Souza pela oportunidade de desenvolver, no Laboratório de Impacto de Elétrons, a primeira tese com a montagem e utilização do espectrômetro de massas Tempo de Vôo.

Aos professores do CBPF pelas aulas ministradas.

Ao professor Carlos Eduardo Bielschowsky pelas sugestões dadas sob o ponto de vista teórico.

Ao professor Danilo de Paiva Almeida pela contribuição dada em algumas das tentativas de montagem do espectrômetro.

Ao Frederico Celestino Pontes pelos projetos eletrônicos e discussões que tornaram viável este trabalho.

À Maria Suely Pedrosa pela parceria durante a evolução desta tese.

Ao Joselito Barbosa Maciel pela inestimável ajuda computacional e colaboração na elaboração gráfica das figuras.

Ao César de Azevedo Gil pelos diversos programas desenvolvidos para o tratamento dos dados obtidos da experiência aqui apresentada.

Ao João Otávio Milam de Albuquerque Lins pela ajuda e companhia nas viradas de noites.

À Heloisa Maria Boechat Roberty por dar o melhor de si durante as interpretações e discussões do presente trabalho.

Aos demais amigos de trabalho: Rosana, Cecília, Ademário, Lucas, Soraia, Marcelo, Solange, Guilherme, Wely e Jairo, que tornaram extremamente produtivo e agradável o ambiente de trabalho.

Aos secretários: Myrian do CBPF e Angela e Paulo Costa da UFRJ, pelo apoio indispensável na realização deste trabalho.

Ao pessoal da biblioteca do CBPF: Vera, Denise, Baiano e Sergio Velho pela permanente ajuda.

Ao pessoal da Oficina Mecânica: Sydney, Domingos e Edgard, pela construção das peças utilizadas na montagem do espectrômetro.

Ao CNPq, Capes e Faperj pelo apoio financeiro.

PALAVRAS CHAVES

- i) TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETER
- ii) ELECTRON IMPACT IONIZATION
- iii) MULTIPLY CHARGED IONS OF ARGON

RESUMO

Descreve-se detalhadamente a montagem de um espectrômetro de massas do tipo tempo de voo e sua utilização na obtenção de espectros em experiências de impacto de elétrons com átomos e moléculas em fase gasosa. Apresentamos espectros de massa de Ar, CH₄, CO₂, SF₆ e do gás residual da câmara de alto vácuo. O desempenho deste espectrômetro foi avaliado a partir de simulações feitas pelo programa SIMION e da medida do espectro de massas de Ar atômico.

NO espectro de Ar obtido a 1 keV de energia do elétron incidente, observa-se a presença dos íons Ar^{q+} (q = 1-5).

SUMÁRIO

FOLHA DE ROSTO	i
DEDICATÓRIA	ii
AGRADECIMENTOS	iii
PALAVRAS CHAVES	v
RESUMO	iv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - TEORIA	
2.1 Colisão inelástica entre elétrons e átomos ou moléculas	3
2.2 Aproximação de Born	10
2.2.1 Excitação eletrônica	11
2.2.2 Ionização	15
2.2.2.1 Ionização direta simples	15
2.2.2.2 Autoionização	17
2.2.2.3 Ionização múltipla	17
2.3 Caracterização dos íons produzidos	18

CAPÍTULO 3 - EXPERIMENTAL

3.1	Introdução	19
3.2	Câmara de alto vácuo	19
3.3	Canhão de elétrons	20
3.4	Espectrômetro de massa Tempo de Vôo	22
3.5	Operação do espectrômetro de massas	28
3.6	Resolução em massa	33
3.7	Calibração do espectrômetro	35

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS

4.1	Introdução	37
4.2	Simulações de trajetórias de íons	37
4.3	Tratamento de dados	38
4.4	Espectrometria de massas	41
4.5	Espectro de massa de Argônio	42
4.6	Espectros de massas de CO_2 , CH_4 , SF_6 e pressão de fundo	43

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

5.1	Conclusões	49
5.2	Sugestões	50
5.3	Proposta para determinação de seção de choque parcial de ionização	50
5.4	Proposta para experiência de dois parâmetros	52
5.4.1	Coincidência elétron-íon	52
5.4.2	Coincidência íon-íon	53
5.5	Proposta para experiência de três parâmetros	53

APÊNDICE A

A.1	Determinação da forma integral da equação de Schrödinger	55
-----	--	----

APÊNDICE B

B.1	Determinação da seção de choque diferencial inelástica	61
-----	--	----

APÊNDICE C

C.1	Introdução	64
C.2	Resolução Espacial	64
C.3	Resolução em Energia	65

REFERÊNCIAS		67
-------------	--	----

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

figura 2.2.1.1	12
figura 3.3.1	21
figura 3.4.1	24
figura 3.5.1	28
figura 3.5.2	30
figura 3.5.3	33
figura 4.2.1	39
figura 4.5.1	44
figura 4.6.1	45
figura 4.6.2	46
figura 4.6.3	47
figura 4.6.4	48
figura A.1	58

LISTA DE TABELAS

tabela 4.5.1

43

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 - INTRODUÇÃO

A presente tese focaliza o problema da ionização de átomos e moléculas por impacto de elétrons. O estudo dos íons é importante tanto pelo aspecto teórico como experimental. Pelo teórico é procurada a compreensão dos processos envolvidos. Pelo lado prático, é possível por exemplo, a aplicação em espectrometria de massas, microeletrônica, estudo de plasmas, estudo de atmosferas planetárias e biologia.

Este trabalho faz parte de um convênio de pesquisa estabelecido entre o Laboratório de Impacto de Elétrons (LIE) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro e o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) de Campinas. O convênio prevê a construção de um espectrômetro voltado para o estudo de processos de excitação e ionização de átomos e moléculas através da luz síncrotron. Visando o estudo dos processos de fragmentação iônica de moléculas poliatômicas, resolveu-se desenvolver um espectrômetro de massas no LIE. Levando ainda em consideração o fato deste laboratório vir trabalhando a muitos anos no estudo da colisão de elétrons com alvos gasosos, decidiu-se implementar um espectrômetro capacitado tanto para o trabalho com feixe de elétrons quanto com fótons de alta energia.

Utiliza-se, na análise teórica, a primeira aproximação de Born, que é adequada quando as energias de ligação dos elétrons do alvo são pequenas em comparação com a energia do elétron incidente. Processos de ionização podem ocorrer tanto pela excitação eletrônica quanto pela ejeção direta de elétron(s) para estados do contínuo. Parâmetros como a seção de choque e a força do oscilador generalizado são de grande importância para o estudo dos íons formados, e serão definidos em capítulo posterior.

Experimentalmente optou-se por um espectrômetro de massas do tipo tempo-de-vôo (TDV). Através do espectro de massas obtido é possível determinar-se a seção de choque e a força do oscilador generalizado para os íons formados. O desempenho do TDV e a possibilidade de sua utilização em algumas experiências mais refinadas serão comentadas. Um amplo trabalho de simulação das trajetórias dos íons no interior do espectrômetro de tempo de vôo foi realizado, e os principais resultados são comentados e discutidos. Este tipo de análise fornece informações importantes a respeito da resolução em massa e eficiência de coleção de íons de diferentes energias cinéticas, conforme descrito no capítulo 4.

CAPÍTULO 2 - TEORIA

2.1 - COLISÃO INELÁSTICA ENTRE ELÉTRONS E ÁTOMOS OU MOLÉCULAS

Teoricamente a experiência de colisão entre elétrons e moléculas é idealizada pela interação entre um elétron incidente e um único alvo. O tratamento feito no sistema centro de massa transforma-se num problema de um corpo submetido à interação considerada. O resultado obtido é transportado para o sistema de laboratório que neste caso é o próprio sistema do centro de massa. Serão consideradas aqui de forma geral transições eletrônicas devidas à colisão entre elétrons e moléculas. Para átomos é necessário considerar que o número total de núcleos do alvo é igual a um, o que torna o problema mais simples sob o ponto de vista teórico.

Considera-se o elétron incidente como uma partícula distinguível dos elétrons do alvo e com energia bem definida, descrito por uma onda plana.

A equação de Schrödinger independente do tempo para o problema de $n + 1$ elétrons e M núcleos pode ser escrita por:

$$\left[\frac{p^2}{2\mu} + H(r_1, \dots, r_n, p_1, \dots, p_n, R_1, \dots, R_M, P_1, \dots, P_M) + E_0 \right] \psi_{\text{total}} = V_{\text{int}} \psi_{\text{total}} \quad (2.1.1)$$

Onde μ é a massa reduzida do elétron incidente de coordenada r e r_1, \dots, r_n são as coordenadas dos elétrons moleculares, R_1, \dots, R_M são as coordenadas dos núcleos, p_1, \dots, p_n e P_1, \dots, P_M são os momentos lineares dos elétrons moleculares e núcleos respectivamente,

$H(r_1, \dots, r_n, p_1, \dots, p_n, R_1, \dots, R_M, P_1, \dots, P_M) = H_e + H_n$ é o Hamiltoniano relativo aos estados da molécula, determinado pela superposição de suas energias cinética e potencial, sendo H_e relativo aos estados eletrônicos e H_n relativo aos estados vibracionais e rotacionais. E_0 é a energia total do sistema considerados o elétron incidente, os níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais.

H_e é definido por:

$$H_e = \sum_{l=1}^n \frac{p_l^2}{2\mu} + e^2 \left[\sum_{\substack{l,j=1 \\ l < j}}^n \frac{1}{|r_l - r_j|} - \sum_{l=1}^n \sum_{l=1}^M \frac{Z_l}{|r_l - R_l|} \right] \quad (2.1.2)$$

Onde o primeiro termo exprime a energia cinética dos elétrons do alvo, o somatório em i e j exprime a interação coulombiana repulsiva entre os n elétrons moleculares. Os somatórios em i e l exprimem a interação coulombiana atrativa dos n elétrons com os M núcleos moleculares de número atômico Z_l .

O Hamiltoniano nuclear H_n é dado por:

$$H_n = \sum_{l=1}^M \frac{P_l^2}{2M_l} + e^2 \sum_{\substack{l,m=1 \\ l < m}}^M \frac{Z_l Z_m}{|R_l - R_m|} \quad (2.1.3)$$

Onde M_l é a massa de cada núcleo. O primeiro termo traduz a energia cinética dos M núcleos e o segundo termo, o somatório em l e m exprime a interação entre os M núcleos. H_n está ligado às vibrações e rotações da molécula.

V_{int} é o operador da interação entre o elétron incidente com os n elétrons e os M núcleos moleculares dado por:

$$V_{\text{int}} = e^2 \left[\sum_{i=1}^n \frac{1}{|r - r_i|} - \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|r - R_I|} \right] \quad (2.1.4)$$

Os valores das posições nucleares são de grande importância para a determinação dos valores da energia E_0 bem como de H_e , H_n e V_{int} . A dificuldade para a determinação destas grandezas reside no fato das moléculas possuírem movimentos de vibração e rotação e portanto um valor variável para as coordenadas dos núcleos. Este problema pode ser contornado, considerando-se fixos os valores das distâncias internucleares. A energia E_0 bem como os operadores H_e , H_n e V_{int} passam a depender das distâncias nucleares de uma forma paramétrica. Esta aproximação, de Born-Oppenheimer (1), permite que a função de onda total possa ser escrita sob a forma:

$$\Psi_{\text{total}} = \psi_e \psi_v \psi_r = \varphi_0(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) e^{ik_0 \cdot r} \psi_v \psi_r \quad (2.1.5)$$

ou seja, como sendo o produto das funções de onda vibracional ψ_v e rotacional ψ_r pela eletrônica, ψ_e , com:

$$\psi_e = \varphi_0(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) e^{ik_0 \cdot r} \quad (2.1.6)$$

nesta expressão o elétron incidente é descrito por uma onda plana e a molécula pelas coordenadas r_1, \dots, r_n , com dependência paramétrica das distâncias

nucleares simplificada por $\{R\}$ e Ω expressa a totalidade de graus de liberdade internos do sistema. Esta aproximação torna a função de onda eletrônica independente das funções que descrevem as vibrações ψ_v e as rotações ψ_r . Para o tratamento apenas das transições eletrônicas das moléculas utilizaremos a função de onda eletrônica parametrizada por $\psi_0(r, r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\})$.

Com o objetivo de estudar apenas transições eletrônicas onde H_e e V_{int} são os operadores envolvidos não nos deteremos com o operador H_n bem como as funções de onda ψ_v e ψ_r . A função de onda eletrônica será considerada suficiente para esta abordagem.

Considerando um elétron incidente que irá colidir com o centro de massa e que muito antes da colisão, isto é, quando $r \rightarrow -\infty$ não existe interação entre este e o alvo, $V_{int} \approx 0$. É possível então determinar o valor da energia eletrônica correspondente ao estado fundamental da molécula e do elétron incidente escrevendo de uma forma compacta H_0 como:

$$H_0 = H_e - \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2\mu} \quad (2.1.7)$$

onde daqui em diante os momentos p e p_1 serão escritos no espaço das coordenadas por $\frac{\hbar}{i} \nabla$ e $\frac{\hbar}{i} \nabla_1$ respectivamente e o operador H_0 pode ser explicitamente escrito como:

$$H_0 = - \sum_{l=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_l^2}{2\mu} + e^2 \left[\sum_{\substack{l,j=1 \\ l < j}}^n \frac{1}{|r_l - r_j|} - \sum_{l=1}^n \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|r_l - R_I|} \right] - \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2\mu} \quad (2.1.8)$$

este operador tem como autovalores de energia:

$$\varepsilon_0\{R\} + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2\mu} \quad (2.1.9)$$

onde $\hbar^2 k_0^2/2\mu$ é a energia cinética do elétron incidente relativa ao centro de massa sendo k_0 o módulo do seu vetor de onda e $\varepsilon_0\{R\}$ o valor da energia do alvo no seu estado fundamental.

Após uma a colisão inelástica os estados internos da molécula mudam e o elétron incidente é desviado. Considerando que

$$\varphi_f(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) \text{ e } \varepsilon_f\{R\}$$

são respectivamente autofunção e autovalor final do operador H_0 , podemos escrever também para valores assintóticos de r ($r \rightarrow \infty$)

$$H_0 \Psi_f(r, r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) = \left(\varepsilon_f\{R\} + \frac{\hbar^2 k_f^2}{2\mu} \right) \psi_f(r, r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) \quad (2.1.10)$$

onde $\psi_f(r, r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) = \varphi_f(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) e^{ik_f \cdot r}$ é a função de onda eletrônica no estado final, k_f é vetor de onda do elétron espalhado de energia $\hbar^2 k_f^2/2\mu$ onde o alvo passa para um novo valor de energia eletrônica $\varepsilon_f\{R\}$.

Pelo princípio da conservação de energia obtemos:

$$\varepsilon_0\{R\} + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2\mu} = \varepsilon_f\{R\} + \frac{\hbar^2 k_f^2}{2\mu} \quad (2.1.11)$$

A energia de transição eletrônica resultante do processo de colisão é:

$$\varepsilon_f\{R\} - \varepsilon_0\{R\} = \hbar^2/2\mu \left[k_0^2 - k_f^2 \right] \quad (2.1.12)$$

Onde para os canais abertos de espalhamento a energia do elétron espalhado é positiva e igual a:

$$\frac{\hbar^2 k_f^2}{2\mu} = \varepsilon_0\{R\} + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2\mu} - \varepsilon_f\{R\} \geq 0 \quad (2.1.13)$$

As auto-funções eletrônicas normalizadas são (2):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(2\pi)^3} \left[\sum_f \int \varphi_f(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) \varphi_f^*(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) e^{ik \cdot (r-r')} d^3k \right. \\ & \left. + \int dk \int \varphi_k(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) \varphi_k^*(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) e^{ik \cdot (r-r')} d^3k \right] = \\ & = - \delta(r-r') \delta(r_1-r'_1) \dots \delta(r_n-r'_n) \delta(\Omega-\Omega') \end{aligned} \quad (2.1.14)$$

onde o somatório em f envolve os estados eletrônicos discretos da molécula. A integral em k é avaliada para os estados eletrônicos do contínuo nos quais a molécula pode, ao transitar para este estado, ejetar elétron(s), passando para

um estado iônico. A integral em k é feita para todos os valores do vetor de onda do elétron espalhado.

A solução procurada para o problema do espalhamento é a de um elétron incidindo numa molécula no seu estado fundamental que desvia e cede energia para o alvo durante a colisão. A direção de propagação do elétron incidente, determinada pelo seu vetor de onda k_0 , muda para k_f , determinando um ângulo de espalhamento θ . Após a colisão, o elétron espalhado e a molécula no seu estado final são descritos por funções de onda convenientes. A forma integral da equação de Schrödinger é escrita, através da solução física do problema de espalhamento, numa região assintótica como (APÊNDICE A):

$$\begin{aligned}
 \lim_{r \rightarrow \infty} \Psi_0(r, r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) &= \Phi_0(r, r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) - \\
 - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ik_f r}}{r} \sum_f \varphi_f(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) &\int \varphi_f^*(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) e^{-ik_f \cdot r'} \times \\
 \times V_{\text{int}} \Psi_0(r', r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) &d^3r' d^3r'_1 \dots d^3r'_n \\
 - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ik_f r}}{r} \int dk \varphi_k(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) &\int \varphi_k^*(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) e^{-ik_f \cdot r'} \times \\
 \times V_{\text{int}} \Psi_0(r', r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) &d^3r' d^3r'_1 \dots d^3r'_n \tag{2.1.15}
 \end{aligned}$$

onde $\Phi_0(r, r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\})$ é a solução homogênea da equação de Schrödinger. O termo $e^{ik_f r}/r$ indica que o elétron espalhado é entendido como uma onda esférica com o módulo do seu vetor de onda igual a k_f . Isto confirma a

validade da solução da equação de Schrödinger para o espalhamento, originada da equação diferencial de segunda ordem que tem apenas uma solução física para o espalhamento. O segundo termo está ligado a transições eletrônicas entre os estados ligados e o terceiro termo está ligado à ionização por transições para estados do contínuo.

2.2 APROXIMAÇÃO DE BORN

Como foi dito anteriormente, eq. (2.1.15) a equação integral de espalhamento pode ser calculada em primeira aproximação escrevendo $\psi_0(r', r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\})$ como sendo $\varphi_0(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}'}$.

$$\begin{aligned} \psi_0(r, r'_1, \dots, r'_n, \Omega, \{R\}) &= \varphi_0(r'_1, \dots, r'_n, \Omega, \{R\}) e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} - \\ &- \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}}}{r} \sum_f \varphi_f(r'_1, \dots, r'_n, \Omega, \{R\}) \int \varphi_f^*(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) \times \\ &\times e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{r}'} \varphi_0(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) d^3r'_1 \dots d^3r'_n \\ &- \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}}}{r} \int d\mathbf{k} \varphi_{\mathbf{k}}(r'_1, \dots, r'_n, \Omega, \{R\}) \int \varphi_{\mathbf{k}}^*(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) \times \\ &\times e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{r}'} \varphi_0(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) d^3r'_1 \dots d^3r'_n \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

Esta aproximação permite a interpretação de que o elétron incidente transfere momento linear $(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_f)$ para a molécula e também cede energia quando

sta transita do estado $\varphi_0(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\})$ para $\varphi_f(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\})$.

2.2.1 EXCITAÇÃO ELETRÔNICA

A excitação eletrônica é caracterizada pelo processo em que o elétron incidente cede energia para o elétron do alvo, possibilitando por exemplo a transição do estado fundamental para um estado eletrônico excitado. O excedente de energia ou a diferença de energia inicial do elétron incidente e a energia da transição é retirada pelo elétron espalhado sob a forma de energia cinética.

Considerando-se apenas o segundo termo da eq. (2.2.1) para estados ligados da molécula. A amplitude de espalhamento F_{f0} para uma transição $f \leftarrow 0$ pode ser definida como:

$$F_{of} = - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int \varphi_f^*(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) e^{i(k_0 - k_f) \cdot r'} V_{int} \times \varphi_0(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) d^3r'_1 \dots d^3r'_n \quad (2.2.1.1)$$

E a equação integral de espalhamento pode ser escrita de uma forma resumida como:

$$\Psi_0(r, r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) = \varphi_0(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) e^{ik_0 \cdot r} + \sum_f F_{of} \frac{e^{ik_f \cdot r}}{r} \varphi_f(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) \quad (2.2.1)$$

onde o primeiro termo traduz a função de onda eletrônica numa região assintótica antes da colisão enquanto o segundo termo representa a função de onda eletrônica final descrita por uma das ondas esféricas espalhadas e pela molécula no seu estado excitado eletrônico ligado. F_{of} é a amplitude de espalhamento, e traduz a dependência angular e a intensidade do processo físico ocorrido na colisão.

Definindo a seção de choque diferencial inelástica (SCDI) $d\sigma_{of}/d\Omega$ como sendo a relação entre a intensidade dos elétrons espalhados por ângulo sólido e a intensidade dos elétrons incidentes (3) (APÊNDICE B):

$$\frac{d\sigma_{of}}{d\Omega} = \frac{4 \mu^2}{\hbar^4} \frac{k_f}{k_0} \frac{e^4}{K^4} \left| \int \varphi_f^* \left(\sum_{i=1}^n e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{r}_i} \right) \varphi_0 \, dr_1 \dots dr_n \right|^2 \quad (2.2.1.3)$$

A SCDI traduz o fato de que o elétron incidente sofre uma perda de energia $\varepsilon_0 - \varepsilon_f$ e é espalhado em um elemento de ângulo sólido $d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$ em torno do ângulo de espalhamento θ . $\hbar K = \hbar(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_f)$ é a transferência de momento linear cedido à molécula e está relacionado ao ângulo de espalhamento conforme a fig.1:

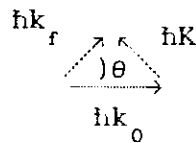


figura 2.2.1.1: Visualização geométrica da

troca de momento linear $\hbar K = \hbar k_0 - \hbar k_f$

A SCDI para excitação pode ser escrita de outra forma como:

$$\frac{d\sigma_{of}}{d\Omega} = \frac{4\pi\mu^2}{\hbar^4} \frac{k_f}{k_0} \frac{e^4}{K^4} \left| \epsilon_{of}(K) \right|^2 \quad (2.2.1.4)$$

$$\text{Com } \epsilon_{of}(K) = \int \varphi_f^* \left(\sum_{l=1}^n e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_l} \right) \varphi_0 \, dr_1 \dots dr_n \quad (2.2.1.5)$$

O termo $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_l}$, desenvolvido em série de potências dá origem às regras de seleção capazes de produzir a transição eletrônica na molécula (4,5).

A seção de choque total de excitação (SCTE) avaliada para todos os ângulos de espalhamento é escrita como (6):

$$\sigma_{of} = \int \frac{d\sigma_{of}}{d\Omega} \, d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{d\sigma_{of}(\theta)}{d\Omega} \, \text{sen}\theta \, d\theta \, d\varphi \quad (2.2.1.6)$$

Por uma conveniente troca de variáveis de θ para K podemos escrever:

$$\sigma_{of} = \frac{2\pi}{k_0 k_f} \int_{K_{min}}^{K_{max}} \frac{d\sigma_{of}(K)}{d\Omega} \, K \, dK \quad (2.2.1.7)$$

Onde a integral é feita para todas as transferências de momento

linear $\hbar K$ com $K_{\min} = k_0 - k_f$ e $K_{\max} = k_0 + k_f$.

A força do oscilador generalizada

$$f_{\text{of}}(K) = \frac{\epsilon_f\{R\}}{R} \left(K a_0 \right)^{-2} \left| \epsilon_{\text{of}}(K) \right| \quad (2.2.1.8)$$

é uma generalização do conceito de força do oscilador óptico (7), onde o estado final φ_f é composto por todos os subestados de energia $\epsilon_f\{R\}$. $R = me^4/2\hbar^2$ é a energia de Rydberg, $a_0 = \hbar^2/me^2$ é o raio de Bohr.

A força do oscilador óptico

$$f_{\text{of}} = \frac{E_f}{R a_0^2} \left| \int \varphi_f^* \sum_{i=1}^n r_i \varphi_0 dr_1 \dots dr_n \right|^2 \quad (2.2.1.9)$$

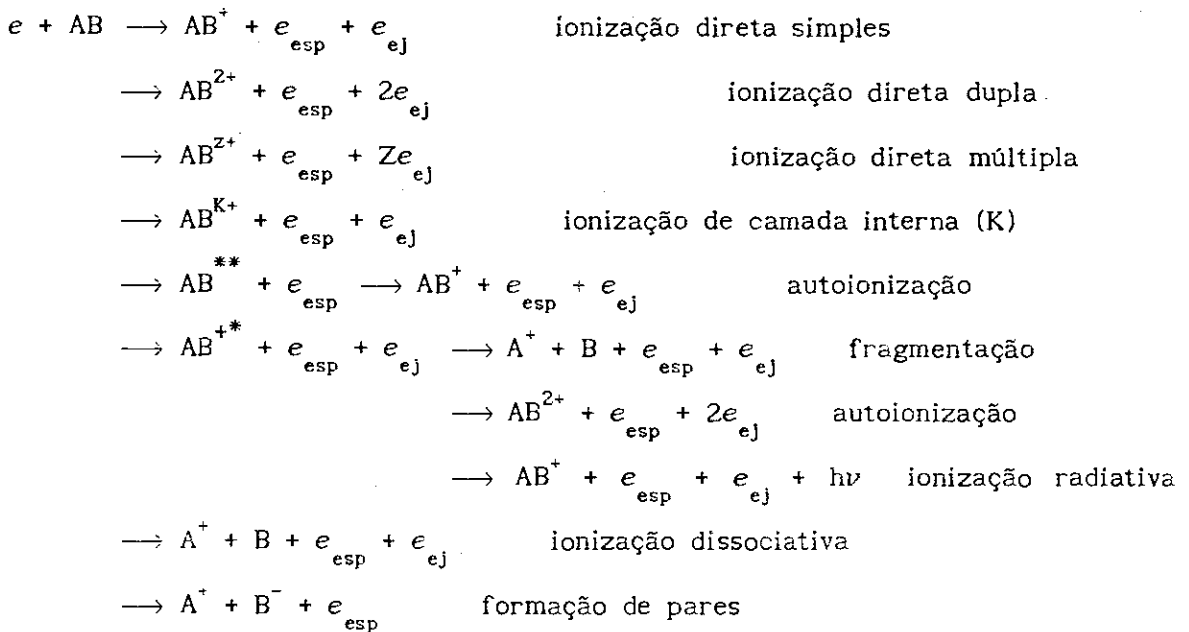
é proporcional à seção de choque para absorção de um fóton de energia $E_f = hc/\lambda$, para comprimentos de onda λ maiores que as dimensões r_i do alvo. Expandindo a exponencial da eq. 5 em serie de potências, com auxílio da eq. 8, é fácil mostrar que:

$$\lim_{K \rightarrow 0} f_{\text{of}}(K) = f_{\text{of}} \quad (2.2.1.10)$$

Esta expressão faz conexão entre a colisão de partículas carregadas rápidas com o processo de fotoabsorção. Desta forma elétrons podem simular fótons, o que torna a experiência de espalhamento de elétrons muito poderosa. A possibilidade da variação contínua na energia dos elétrons incidentes possibilita a simulação de experiências baseadas no emprêgo de uma fonte de radiação síncrotron.

2.2.2 IONIZAÇÃO

Processos de ionização são caracterizados pelo fato de que após a colisão com o elétron, a molécula passa a um estado do contínuo ejetando elétron(s) por diferentes processos físicos. Dentre os diversos processos de ionização pode-se citar os seguintes processos para a formação de íons positivos gerados na colisão de elétrons com moléculas diatômicas (8):



Dentre os processos de ionização, os mais intensos são os de ionização direta simples, autoionização e ionização múltipla (9).

2.2.2.1 IONIZAÇÃO DIRETA SIMPLES

Ionização direta simples é aquela em que, após a colisão com o elétron, a molécula ejeta imediatamente um de seus elétrons, tornando-se um

íon monocarregado. Considerando que a energia de excitação para esta transição é discreta e que o estado envolvido está no contínuo, ou seja, contem todos os estados de energia acima do primeiro potencial de ionização. É conveniente então considerar a densidade da seção de choque por unidade de energia $d\sigma/dE$ para um valor de energia E . A diferencial desta grandeza é dada por (7):

$$d \left(\frac{d\sigma}{dE} \right) = \frac{4\pi a_0^2}{T/R} \frac{R}{E} \frac{df(K,E)}{dE} d \left(\ln (K a_0)^2 \right) \quad (2.2.2.1)$$

onde T/R significa o quadrado da velocidade medida em unidade de velocidade de Bohr e^2/\hbar . $df(K,E)/dE$ é a densidade do oscilador generalizado por unidade de energia para um valor de energia E dada por:

$$\frac{df(K,E)}{dE} = \frac{E}{R} (Ka_0)^{-2} \sum_{\Omega} |\epsilon_{E,\Omega}(K)|^2 \quad (2.2.2.2)$$

com

$$\epsilon_{E,\Omega}(K) = \langle \varphi_k | \sum_{i=1}^Z e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i} | \varphi_0 \rangle \quad (2.2.2.3)$$

A seção de choque parcial σ_1^+ para a formação de um determinado íon pelo processo de ionização direta simples, na primeira aproximação de Born, é dada pela soma sobre todos os valores possíveis da faixa de energia do contínuo, onde o íon é monocarregado, e sobre todas as trocas de momento linear cedido pelo elétron espalhado à molécula:

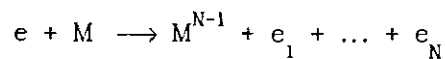
$$\sigma_1^+ = \frac{4\pi a_0^2}{T/R} \int_0^{E_{\max}} \int_{(Ka_0)_{\min}}^{(Ka_0)_{\max}} \frac{R}{E} \frac{df(K,E)}{dE} dE d\left(\ln(K a_0)^2\right) \quad (2.2.2.4)$$

2.2.2.2 AUTOIONIZAÇÃO

Autoionização para a formação de um íon monocarregado é caracterizada por processos em que após a colisão, o átomo ou molécula transita para um estado superexcitado. Este estado acopla-se a um estado do contínuo de mesma energia ocorrendo então a ejeção de um elétron molecular. Este processo é descrito pela regra de ouro de Fermi, (10). A autoionização compete e em algumas vezes supera em intensidade a ionização direta simples por algumas ordens de grandeza. (11,12).

2.2.2.3 IONIZAÇÃO MÚLTIPLA

Íons múltiplamente carregados podem ser formados por diversos processos. Curvas de probabilidade do limiar de produção de íons múltiplamente carregados para o processo:



foram obtidas experimentalmente (13) para a formação de íons duplamente carregados ($N = 3$). Teoricamente (14) a lei do limiar para ionização múltipla mostrou que a seção de choque para ionização múltipla é $\sigma_1^N \propto E^N$, onde

$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N$ é a energia total excedente relativa à soma das energias dos elétron(s) emergente(s) e do elétron espalhado.

A produção de íons múltiplos pode resultar ainda de processos tipo Auger. Este consiste, primeiramente, na ejeção de um elétron de camada interna. Este buraco formado é, através da interação entre dois elétrons de uma camada mais externa, preenchido por um destes e simultaneamente outro elétron é ejetado que recebe o nome de elétron Auger. Este tipo de processo pode repetir-se para gerar íons multiplamente carregados. O buraco gerado determina o estado inicial e o estado final é determinado pelo íon multiplamente carregado (15).

2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÍONS PRODUZIDOS

Elétrons com energia de impacto imediatamente acima do primeiro potencial de ionização podem formar somente íons pais (íons em que o número de átomos é igual ao número encontrado na molécula neutra) ou não fragmentados pela ejeção de um elétron molecular. Estes íons têm tempo de vida $\geq 10^{-5}$ s (16). Aumentando-se a energia de impacto do elétron incidente para um valor muito acima do primeiro potencial de ionização, aparecem os íons resultantes de processos de fragmentação. Estes íons podem ser também produzidos em estados excitados e sofrer novos processos de fragmentação. As intensidades de cada íon fragmentado depende de sua taxa de formação. A seção de choque parcial para a produção de íons multiplamente carregados raramente excede 1-5% dos íons pais (17).

CAPÍTULO 3 - EXPERIMENTAL

3.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentamos a montagem experimental destinada ao estudo dos íons gerados em colisões de elétrons com átomos e moléculas em fase gasosa. Procurando ampliar a compreensão e o poder de análise em experiências de impacto de elétrons, acoplamos ao espectrômetro de perda de energia de elétrons (EPEE) um espectrômetro de massas do tipo tempo de voo (TDV). O interesse principal desta tese é a medida de espectros de massa do gás ionizado pela colisão com elétrons. Descrevemos a seguir alguns dos componentes do espectrômetro de perda de energia de elétrons e os diversos componentes do TDV e as características principais.

3.2 - CÂMARA DE ALTO VÁCUO

As experiências de impacto de elétrons e espectrometria de massas são realizadas no interior de uma câmara metálica, na qual se atingem pressões de fundo da ordem de 10^{-7} Torr. O alto vácuo é obtido através da utilização de uma bomba difusora, modelo VHS6 (VARIAN) com a vazão de 2400 l/s. A saída desta bomba está conectada a outra bomba mecânica rotatória (EDWARDS) modelo E2M18 com a vazão de $18 \text{ m}^3/\text{h}$. A medida da pressão no interior da câmara é feita utilizando-se um medidor de ionização VARIAN modelo 845 e uma válvula de ionização Bayard-Alpert, modelo 563. O medidor permite controlar a pressão com erro de 0,5%, do fundo de escala. A admissão de gás (amostra) é feita através de um conjunto de válvulas de precisão e de uma agulha hipodérmica (a agulha pode ser posicionada em relação ao conjunto analisador-canhão de elétrons)

(18). A câmara está situada no centro de um conjunto de bobinas de Helmholtz, que têm a finalidade de minimizar o campo magnético em seu interior adicionando um campo magnético de mesma magnitude e sentido contrário ao terrestre (19). O campo terrestre, no local do laboratório, é da ordem de 300 mG (com as bobinas o campo passa a ser inferior a 10 mG, o que minimiza o desvio dos elétrons e ions em movimento (20)). As ligações elétricas entre o interior e o meio exterior são possíveis através da utilização de eletrodos fixos em flanges construídos a partir de materiais isolantes.

3.3 - CANHÃO DE ELÉTRONS

O canhão de elétrons tem a função de emitir um feixe de elétrons com energia na faixa de 0,5 a 3,0 keV. A escolha pelo canhão, em vez de outra fonte de elétrons (decaimento β) por exemplo, deve-se ao fato deste ser de fácil operação, fornecer elétrons com energia variável e previamente escolhida, além de apresentar condições adequadas de focalização e posicionamento do feixe de elétrons. Um feixe de elétrons com diâmetro igual a 1 mm é obtido e focalizado abaixo (1 a 2 mm) de uma agulha hipodérmica, colidindo perpendicularmente com a amostra gasosa. O canhão de elétrons é constituído pelos seguintes elementos: filamento, 1^a grade (intensidade), lente Einzel ou Unipotencial, "astigmatismo" e defletores, fig. 1. Todos os elementos do canhão são polarizados em relação à carcaça da câmara de alto vácuo que, por motivo de segurança, é mantida em potencial terra. O filamento, constituído de um fio de tungstênio de 0,1 mm de diâmetro, emite elétrons termiõnicamente pela passagem de uma corrente elétrica. Com a finalidade de trabalhar com elétrons de 1 keV de energia cinética, o filamento é polarizado com -1000 V por uma fonte de tensão VARIAN modelo 981-2745,

(0-10 keV, 10 mA - CC). Tipicamente uma corrente elétrica em torno de 1,10 A é aplicada ao filamento com a finalidade de gerar um feixe eletrônico de baixa intensidade. O elemento "intensidade" é polarizado por uma tensão mais negativa que a do filamento de modo a regular a passagem do feixe de elétrons através deste. A lente Einzel ou Unipotencial tem a função de focalizar o feixe num ponto desejado, por exemplo abaixo da agulha, através da aplicação de tensão no elemento "foco". O elemento "astigmatismo" tem a função de corrigir a forma da seção reta e definir a energia do feixe eletrônico. Os defletores permitem o posicionamento do feixe eletrônico abaixo da agulha.

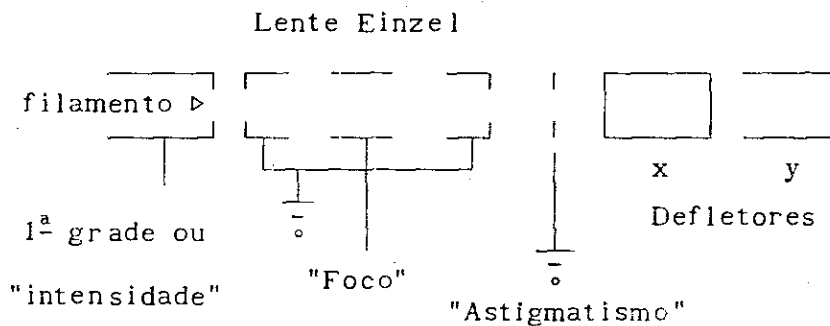


figura 3.3.1: desenho esquemático do canhão de elétrons

O canhão de elétrons, no presente trabalho, é utilizado de modo pulsado. O feixe permanece cortado pela aplicação de um potencial à 1ª grade negativo em relação ao filamento. Para ligá-lo, superpõe-se a este potencial um outro (em forma de pulso com 10 V de amplitude) que, diminuindo a polarização negativa, permite a passagem dos elétrons. A escolha do feixe de elétrons pulsado implica na obtenção de uma referência para o início da experiência de espectrometria de massas. A geração dos íons é possível por intermédio da passagem deste feixe pela região de colisão, por sua vez

definida pela interseção do feixe de elétrons com a amostra do gás. Detalhes a respeito da detecção dos íons gerados são dados no capítulo 4.

3.4 - ESPECTRÔMETRO DE MASSAS DE TEMPO DE VÔO

No fim dos anos 40 e início dos 50 alguns conceitos de analisadores de massa evoluíram, os quais utilizavam campos elétricos variáveis com o tempo (21). Em 1948 o "velocitron" conhecido posteriormente como espectrômetro de massas tempo de voo foi descrito por Cameron and Eggers (22), em 1949 o "omegatron", precursor do espectrômetro de massas cyclotron por ressonância iônica e espectrômetro de massas por transformada de Fourier foram descritos por Hipple (23). No início dos anos 50, o conceito de focalização com um campo quadripolar foi descrito por físicos de aceleradores (24). Paul e Steinwedel utilizaram o potencial de um campo elétrico quadripolar para a análise de massas (25).

Os primeiros espectrômetros de massas tempo de voo (TDV) variavam em desenho conceitual e desempenho, cada qual com melhor desempenho que seu antecessor. O aspecto mais importante dos TDVs é a capacidade de rápida obter espectros de massas.

O instrumento descrito por Eggers (22), tinha basicamente 10 m de comprimento, 480 V de potencial de aceleração e resolução em torno de 2. O instrumento descrito por Wolf e Stephens (26), tinha basicamente 1 m de comprimento, 300 V de potencial de aceleração, feixe de elétrons pulsado e uma resolução de 20. Katzenstein (27) descreveu seu instrumento para medidas de potenciais de aparecimento e que tinha 1 m de tamanho, 250 V de potencial de aceleração e resolução de 100

Em 1955 Wiley e McLaren (28) publicaram o trabalho clássico que

mostrava a melhora da resolução como função do tempo de retardo entre o pulso de elétrons e o pulso de extração dos íons formados. Estes autores utilizavam um TDV que tinha um tamanho aproximado de 45 cm, aplicavam 128 V de potencial e obtinham uma resolução de aproximadamente 300.

O primeiro trabalho publicado sobre cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas GC/MS foi reportado por Gohlke (29) em 1959. Acredita-se que o TDV venha a ser fortemente utilizado nesta técnica por ser barato e realizar seu trabalho rápido com ótima qualidade.

Em 1960, o espectrômetro de massas quadripolar passou a ser mais popular que o TDV pelos seguintes requisitos: ser compacto, simples, econômico e ter varredura rápida (porém não tão rápida).

Basicamente existem atualmente o espectrômetro de massas linear do tipo tempo de voo, como o descrito nesta tese, e o reflectron (30) que melhora a resolução do espectro obtido, este último possui um conjunto de lentes eletrostáticas que defletem e focalizam os íons num detector. As partículas neutras não são defletidas por este conjunto de lentes, o que proporciona um estudo mais amplo tanto para processos de fragmentação e dissociação.

A filosofia de trabalho do TDV consiste na análise e identificação de íons através da medida do intervalo de tempo gasto entre a sua geração e detecção (28). Os íons gerados na colisão são caracterizados por sua relação carga/massa ($m = M/q$) onde M é a massa e q a sua carga. Todos os íons formados recebem um valor de energia cinética dado pelo produto de suas cargas pela diferença de potencial estabelecido entre as grades. Esta diferença de potencial é aplicada durante um intervalo de tempo suficientemente grande e os íons viajam até o detector sendo identificados pela ordem de chegada. Os mais leves, (m menor), são os primeiros a chegar. Este espectrômetro tem como vantagem a rapidez na obtenção de espectros de massa, sendo de fácil construção e não usando campos magnéticos nem fendas, possibilita a realização

não só de medidas de espectros de massas como também de outras experiências relacionadas com o estudo de processos de ionização. Sua principal desvantagem é que a resolução decresce com o aumento da massa do íon.

O TDV descrito nesta tese foi construído em alumínio, e consiste de três regiões cilíndricas e ocas onde são aplicados campos elétricos, fig.1. Estas regiões são limitadas por quatro grades com transmissão óptica de 67%. Este valor foi determinado pela razão entre as intensidades de luz que passa através da grade e a luz direta.

O TDV foi acoplado perpendicularmente ao canhão de elétrons e ao feixe de gás. Os íons gerados na região de ionização, em torno do ponto s_0 , são acelerados na direção do detector pela aplicação de um campo pulsado E_s . Este campo é originado do potencial V_s aplicado entre as duas primeiras grades do TDV. V_s é aplicado em anticoincidência com o feixe de elétrons pulsado, o que será discutido no cap. 3.5. A segunda região (de aceleração) localizada entre a segunda e terceira grade, está submetida ao campo E_d , formado pela aplicação do potencial V_d . Os íons são posteriormente detectados por um detector do tipo Microchannelplate (MCP), após viajarem através de uma terceira região livre de campos elétricos, ($E_D = 0$). Os campos E_s e E_d são considerados uniformes para simplicidade de cálculos.

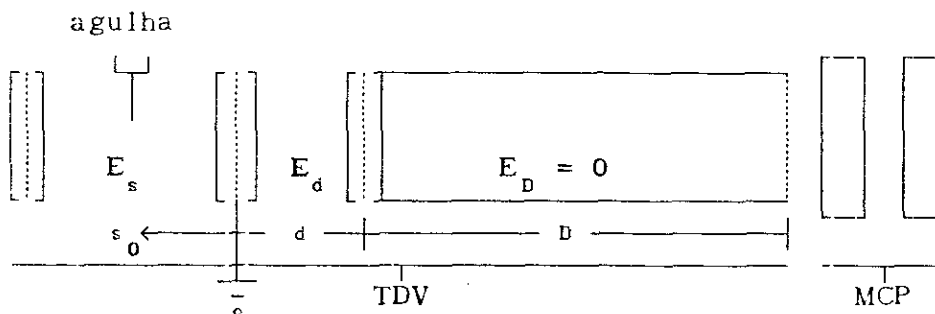


figura 3.4.1: Esquema do espectrômetro de massa tempo de voo.

As dimensões em cm são: $s_0 = 1,45$; $d = 1,50$ e $D = 12,4$.

A expressão para o tempo de voo dos íons no interior do TDV, considerando a energia cinética adquirida pelos íons num campo elétrico uniforme é, em primeira aproximação (28), dada por:

$$\begin{aligned}
 T_s &= 1.02 \frac{\sqrt{2M}}{qE_s} \left[(U_0 + q_s E_s)^{1/2} \pm U_0^{1/2} \right] \\
 T_d &= 1.02 \frac{\sqrt{2M}}{qE_d} \left[U^{1/2} - (U_0 + q_s E_s)^{1/2} \right] \\
 T_D &= 1.02 \frac{\sqrt{2M} D}{(2U)^{1/2}} \tag{3.4.1}
 \end{aligned}$$

onde T_s , T_d , T_D são os tempos em microsegundos nas regiões s, d e D respectivamente.

s é a variável definindo o ponto em que o íon foi gerado.

U_0 é a energia cinética inicial do íon.

$q_s E_s$ e $q_d E_d$ são as energias cinéticas adquiridas nas regiões de ionização e aceleração respectivamente.

$U = U_0 + q_s E_s + q_d E_d$ é a energia cinética total do íon.

As energias são escritas em eV, as massas (M) em u.m.a., a carga q em unidades atômicas e as distâncias em cm. Os potenciais e campos elétricos têm unidades em V e V/cm respectivamente.

Considerando-se U_0 como a energia cinética inicial (térmica), desprezível quando comparada à energia adquirida através dos campos elétricos, o tempo de voo $T(U_0 = 0, s_0)$ dos íons só depende, para um dado valor dos campos elétricos, do ponto s_0 em que são gerados e pode ser escrito como:

$$T(U_0 = 0, s_0) = 1.02 \left(\frac{M}{2U_t} \right)^{1/2} \left(2k_0^{1/2} s_0 + \frac{2k_0^{1/2}}{k_0^{1/2} + 1} d + D \right) \quad (3.4.2)$$

onde $k_0 = (s_0 E_s + dE_d) / s_0 E_s$ e U_t é a energia adquirida por intermédio dos campos e podendo ser escrita como: $U_t = s_0 E_s + dE_d$.

A aproximação da energia U_0 ser tida como desprezível é mantida, segundo Wiley & McLaren (28), mesmo para íons gerados com energias cinéticas elevadas.

O TDV opera em condição de foco espacial impondo-se que íons de mesma relação massa/carga, gerados em pontos vizinhos a s_0 chegam ao detector no mesmo instante. Matematicamente isto implica em:

$$dT = \frac{\partial T}{\partial s} \Big|_{s_0} ds = 0 \quad (3.4.3)$$

$$\text{onde } T = T_s + T_d + T_D \text{ e}$$

$$\frac{\partial T}{\partial s} = 0 \quad (3.4.4)$$

A partir da eq. 4 é possível determinar os valores dos potenciais elétricos para o pulso de extração dos íons da região de ionização e para a segunda região de aceleração. Estes valores são obtidos através da expressão que envolve as dimensões do TDV e os valores dos campos E_s e E_d por:

$$D = 2s_0 k_0^{3/2} \left(1 - \frac{1}{k_0 + k_0^{1/2}} \frac{d}{s_0} \right) \quad (3.4.5)$$

Uma relação entre os potenciais pode ser obtida a partir da definição de k_0 , considerando que $s_0 E_s = V_s/2$ e $dE_d = V_d$ por:

$$V_s = \frac{2}{k_0 - 1} V_d \quad (3.4.6)$$

A eq. 6 deve ser obedecida para a utilização do TDV. O valor de k_0 obtido a partir da equação 5 foi 2,59 e o adotado experimentalmente foi $k_0 = 2,88$. Este valor foi escolhido após a determinação experimental dos potenciais que tornassem o espectro de massas mais bem resolvido e com melhor relação sinal ruído.

3.5 - OPERAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS

3.5.1 - O sistema de espectrometria de massas é composto essencialmente pelo canhão de elétrons, TDV, um conjunto de detectores MCP e por um sistema eletrônico de aquisição de dados, fig. 1. O canhão emite elétrons que colidem com o gás neutro na região de colisão do TDV. Os íons formados são atraídos para o MCP. A escolha do feixe de elétrons e do campo E_s pulsado deve-se ao fato de que o feixe seria defletido por E_s ao passar pela região de ionização. Esta escolha foi adequada uma vez que o espectro de massas obtido por um campo E_s contínuo apresenta menor resolução quando comparado ao obtido com E_s pulsado. O canhão, o TDV e o sistema de aquisição são sincronizados por um pulsador construído em nosso laboratório. O funcionamento do espectrômetro de massas consiste em gerar íons pela colisão de elétrons com o gás e imediatamente após, extrai-los em direção ao detector.

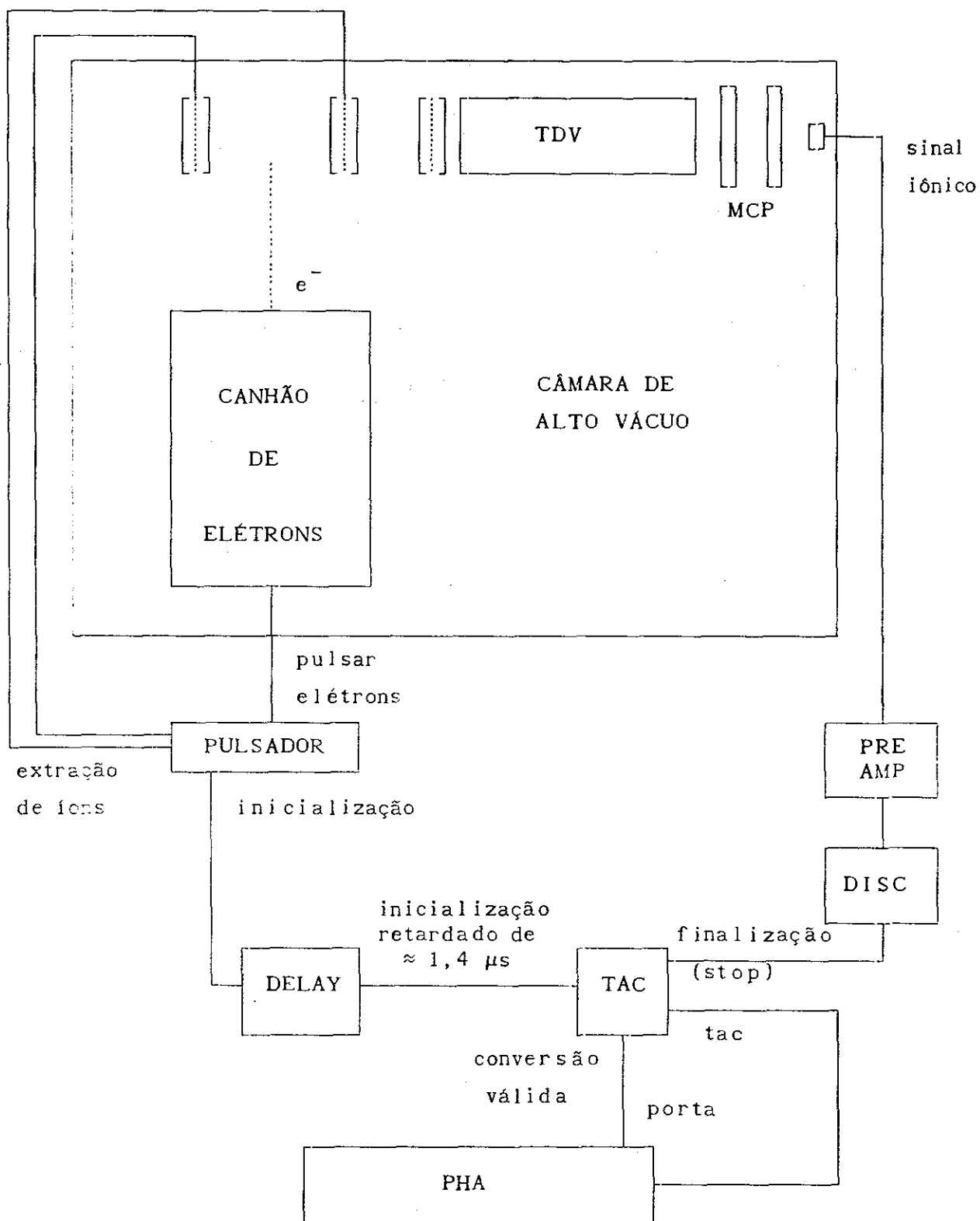


figura 3.5.1: Arranjo básico experimental do espectrômetro

Simultaneamente, inicia-se a medição dos tempos de voo. Foi observado que o espectrômetro detecta a variação brusca (subida e descida) do campo E_s , mesmo sem a formação dos íons. Por este fato a experiência de espectrometria de massas é iniciada certa fração de tempo após a aplicação de E_s . O controle sequencial é feito pelo pulsador através da emissão de pulsos eletrônicos para o canhão de elétrons, primeira e segunda grades do TDV e para o módulo de atraso (DELAY), determinando o início da contagem do tempo de voo. A sequência de aplicação destes três pulsos pode ser vista na fig. 2 e é a seguinte:

a) Primeiramente o canhão de elétrons é posto em funcionamento em emissão contínua. Como dito na seção 3.3 o filamento é polarizado por uma tensão de -1000 V. O elemento intensidade é polarizado por uma tensão negativa somada a um pulso eletrônico de 10 V de amplitude, 400 ns de duração e 50 μ s de período. Uma idéia aproximada entre a forma e intensidade do feixe de elétrons pode ser obtida por intermédio de um anteparo de vidro recoberto com ZnS. É possível também ver-se o perfil da agulha de admissão de gás, o que permite a focalização aproximada do feixe abaixo desta através do ajuste foco e defletoras x e y. O feixe eletrônico pulsado é obtido ao diminuir-se em módulo o nível DC do elemento intensidade até o limiar em que o feixe deixa de ser visto no anteparo de vidro com ZnS. Este procedimento garante que o feixe de elétrons é pulsado por um intervalo de tempo de 400 ns e período de repetição de 50 μ s. A razão entre estes dois intervalos de tempo é definido como ciclo ativo e tem o valor de 0,8%.

b) O pulso de extração de íons é aplicado em anticoincidência com o feixe pulsado de elétrons. O campo E_s é nulo enquanto o feixe de elétrons passa pela região de ionização (para evitar sua deflexão) e é ativo depois que o feixe de elétrons passa. Este campo pulsado também tem período de 50 μ s e o intervalo de tempo em seu estado baixo é controlado pelo pulsador. O valor da altura do pulso V_s é controlado externamente por uma fonte BERTAN modelo

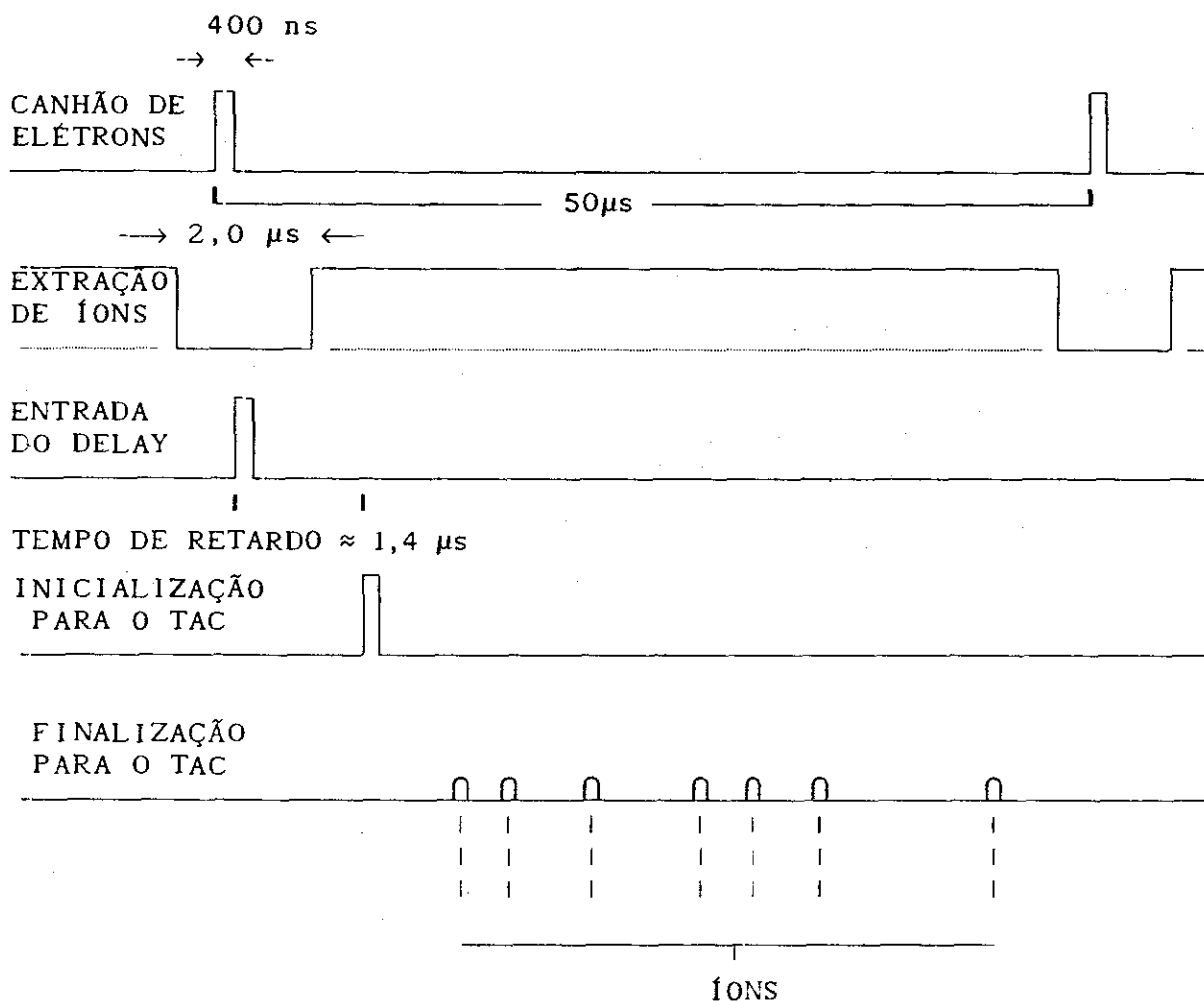


figura 3.5.2: Pulsos eletrônicos de controle

205A-01R e seu valor máximo é tecnicamente limitado pelo pulsador. O tempo de subida deste pulso é de aproximadamente 10 ns. Após a passagem de elétrons este pulso é mantido na sua amplitude máxima por um intervalo de tempo de 48 μs . Tempo em que os íons adquirem de energia cinética o valor de suas cargas multiplicadas pelo potencial oferecido pelos campos e chegam ao detector. Este tempo em que E_s é ativo (48 μs) deve ser suficientemente grande para garantir que os íons mais pesados cheguem ao detector antes dos íons mais leves gerados pelo subsequente pulso de elétrons. Para o próximo pulso de elétrons, o valor de V_s passa a ser nulo por um intervalo de tempo de 2 μs .

Na agulha, situada na metade da distância entre a primeira e segunda grades e nos elementos metálicos que envolvem a região de ionização, aplica-se a metade do valor do potencial V_s . Um circuito divisor de tensão resistivo polariza estes elementos com a finalidade de tornar o campo E_s uniforme.

c) O início da medida dos tempos de voo é definido através do terceiro pulso eletrônico enviado para o sistema de aquisição de dados. Como dito anteriormente nesta seção, a medida só será iniciada após a passagem do ruído relativo à variação brusca de E_s ter sido detectado pelo espectrômetro. Por este motivo este pulso de inicialização deve ser retardado de um tempo adequado e que é função da amplitude de V_s (determinada experimentalmente). O pulso de inicialização é enviado pelo pulsador para o gerador de retardo (Gate & Delay Generator, ORTEC 416A). Após um tempo escolhido ($\approx 1,4 \mu s$), o pulso vindo do gerador de retardo é aplicado no conversor tempo-amplitude (Time to Amplitude Converter, TAC, ORTEC 567). A função do TAC é enviar um sinal analógico cuja amplitude é proporcional ao tempo medido entre os pulsos de inicialização e finalização da experiência de tempo de voo. Tipicamente utilizamos um fundo de escala de $20 \mu s$.

O pulso de término (stop) para a medida de tempo de voo é proveniente da colisão dos íons positivos na entrada dos microcanais situados na primeira face do detector MCP. Um outro circuito divisor de tensão polariza esta face com $-1900 V$, fig. 3. Este potencial é capaz de repelir os elétrons espalhados e acelerar os íons positivos que saem do tubo do TDV. Esta montagem também permite que o pré amplificador fique polarizado em baixa tensão. As faces de cada detector MCP (com $1 mm$ de espessura) estão polarizadas por uma diferença de potencial de $900 V$. Os elétrons secundários produzidos pelo íon detectado transita pelo MCP por um tempo $\leq 1 ns$, visto que o campo elétrico aplicado ao MCP é da ordem de $900 V/mm$. Os dois MCPs estão montados em arranjo tipo "chevron", isto é, dois discos paralelos porém com os canais desalinhados. A

colisão do íon com a superfície do primeiro detector proporciona a liberação de elétrons e o subsequente efeito avalanche. Estes elétrons passam pelo interior do primeiro MCP e daí para o segundo detector, resultando numa amplificação da ordem de 10^6 . O arranjo "chevron" tem a vantagem de não só atingir alto ganho de sinal, como também resultar num baixo tempo de trânsito e numa baixa relação sinal ruído.

O sinal proveniente da detecção do íon passa por um amplificador ORTEC 9301 de ganho $20,00 \pm 0,02$ e tempo de subida $< 1,5$ ns. Este sinal amplificado é enviado para o discriminador ORTEC 473A (DISC) que em sua saída envia um pulso de 5 V de amplitude e 500 ns de duração. Este sinal é então enviado para o TAC como sinal de finalização da medida de tempo. O TAC, após a conversão de tempo realizada, envia primeiro um pulso de conversão válida, para a porta do analisador de altura de pulso multicanal (Pulse Height Analyser (PHA), TRACOR NORTHERN, TN-1705). O PHA, após ser habilitado, recebe o sinal analógico proporcional ao tempo medido (tca) para a entrada do PHA. O PHA distribui estas medidas sob a forma de um histograma (contagem \times canal). Este espectro de massas é subsequentemente convertido num gráfico contagem (intensidade) \times tempo de voo ou massa, (cap. 4.3).

É interessante observar que os processos de ionização são probabilísticos; diferentes íons podem ser formados a cada pulso de elétrons. O espectro de massas é então formado pela contagem dos diferentes íons formados. Os processos de ionização múltipla são pouco frequentes, sendo nestes gerados dois ou mais íons de diferentes massas, o íon de menor relação massa/carga pode não ser registrado e o de maior sim. Isto deve-se ao fato que a eficiência de detecção dos MCP é função da energia dos íons que depende de suas cargas e do fator de discriminação. Isto pode ser corrigido com a determinação da eficiência de detecção ϵ dos MCP que permite a determinação de um fator de correção para a medida das intensidades.

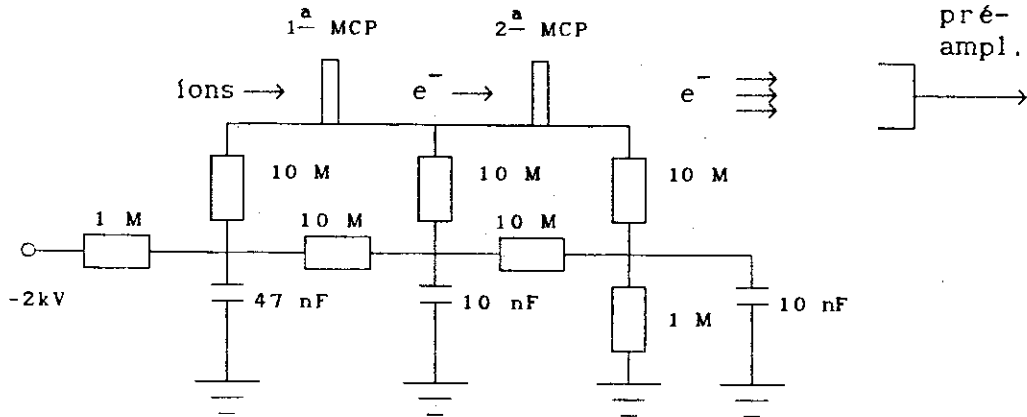


figura 3.5.3: divisor de tensão para os detectores MCP

3.6 - RESOLUÇÃO EM MASSA

A resolução em massa do TDV é definida como sendo o maior valor para o qual se obtém uma separação de 1 u.m.a. entre íons adjacentes (28). O espaçamento entre íons adjacentes é maior para pequenos valores de massa. A resolução é limitada basicamente por três fatores:

a) Focalização espacial do feixe eletrônico - Associada ao volume efetivo de colisão ou especificamente à seção reta do feixe de elétrons, localizado abaixo da agulha (de cerca de 1,0 mm de diâmetro). Uma diferença de tempo é produzida entre dois íons de mesma massa gerados na interseção do eixo do TDV e a periferia do círculo descrito pela seção reta do feixe de elétrons (APÊNDICE C).

b) Focalização Temporal ou Eletrônica - Depende essencialmente da eletrônica associada ao experimento. Deve-se ao fato do pulso de elétrons ser ativo por um intervalo de tempo de 400 ns, (ciclo ativo de 0,8 %), Um erro dentro da faixa de 0 a 400 ns pode ser introduzido antes da contagem dos

tempos, porque o TAC é sincronizado na subida do pulso de inicialiação e os íons podem ser gerados no intervalo de tempo de 0 a 400 ns. Outro fator está associado à diferença de tempo entre o instante em que o pulso entre o filamento e a primeira grade, associado ao pulso de elétrons, vai ao estado baixo e o pulso de extração de íons vai ao estado alto. Esta diferença de tempo, em torno de 1,5 μ s durante o qual os íons deslocam-se em direções aleatórias, reforça o problema da focalização espacial.

c) Focalização em energia - Ligada ao fato de que os íons são gerados com um valor não nulo de energia cinética de translação. Consideremos o caso da quebra de uma molécula poliatômica em fragmentos com energia cinética elevada. A diferença de tempo estabelecida por dois íons de mesma massa, movimentando-se em sentidos opostos, é maior para estes fragmentos do que para íons térmicos. Este fato traduz-se no alargamento da distribuição do pico de massa e faz com que a resolução do TDV diminua em função da energia cinética. As diferentes direções e sentidos de movimento fazem com que a resolução em energia seja limitada superiormente e tenha o valor máximo dado por (APÉNDICE C):

$$M_{\theta} = \frac{T_m (U_0=0, s_0)}{2\Delta t} \quad (3.6.1)$$

onde Δt é o tempo de retôrno do íon que se desloca no sentido oposto ao detector e T_m é o tempo de vôo deste íon, gerado em s_0 com energia cinética nula.

De forma geral, a resolução total do TDV é definida como:

$$R = \frac{M}{\Delta M} \quad (3.6.2)$$

onde M e ΔM são os valores da massa e da largura à meia altura da distribuição de massa observada no espectro de massas.

3.7 - CALIBRAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO

A associação dos tempos de voo com as relações M/q é possível mediante a calibração do espectrômetro de massas. O espectro de massas visto na tela do PHA é expresso, em unidades inteiras, na abcissa e ordenada por canais e contagens respectivamente. Uma relação entre o tempo de voo dos íons, eq. (3.4.2) e canais pode ser feita considerando-se a equação auxiliar:

$$C_m = \alpha \sqrt{m} + \beta \quad (3.7.1)$$

onde C_m é o canal médio da distribuição de massa M/q . A constante α está associada aos valores dos campos elétricos entre as grades do TDV. β é uma constante associada ao deslocamento temporal devido ao valor de retardo produzido pelo módulo de DELAY.

A calibração do espectrômetro é feita a partir de um espectro de massas conhecido, tomando-se dois picos para os quais são conhecidos os valores da relação carga/massa. A determinação de α e β é feita através do sistema de equações:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Canal}_{\text{massa menor}} = \alpha \sqrt{\text{massa menor}} + \beta \\ \text{Canal}_{\text{massa maior}} = \alpha \sqrt{\text{massa maior}} + \beta \end{array} \right. \quad (3.7.2)$$

Uma vez conhecidos os valores de α e β , as relações massa/carga são determinadas a partir da expressão simples:

$$m = \left(\frac{C_m - \beta}{\alpha} \right)^2 \quad (3.7.3)$$

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS

4.1 INTRODUÇÃO

O desempenho do sistema de espectrometria de massas utilizando o TDV é visto neste capítulo. Simulações mostram que eficiência de coleção dos íons térmicos (0,04 eV) é de 100 % e que este espectrômetro detecta os íons gerados com até 0,3 eV de energia cinética. O espectrômetro opera com resolução de 50. Os íons são gerados por pulsos eletrônicos semelhantes possibilitando desta forma que as medidas sejam feitas em igualdade de condições. O espectro de massas de argônio apresenta até os íons quintuplamente carregados. Neste espectro, o espaçamento entre as massas é maior para os íons mais leves (menor M/q), mostrando a não linearidade da equação que descreve o fenômeno. Os dados obtidos são tratados por um algoritmo que ajusta, às distribuições de massas, funções bem comportadas e integráveis de $-\infty$ a $+\infty$. São mostrados também espectros de massas de CO_2 , CH_4 , SF_6 e da pressão de fundo.

4.2 SIMULAÇÃO DE TRAJETÓRIAS DE ÍONS

Grande importância deve ser dada à perfeita medida das distribuições dos íons de diferentes M/q . A eficiência de coleção de íons pelo TDV deve ser independente da energia dos elétrons incidentes, das razões M/q e da energia inicial do íon. Simulações das trajetórias de íons de diferentes massas foram feitas com a ajuda do programa SIMION 4.0 (31), que é um programa modelador de campo eletrostático e que traça trajetórias de partículas carregadas submetidas a um dado campo eletromagnético. Um pequeno programa, feito em linguagem HP, foi introduzido no SIMION simulando um tempo de retardo máximo

de $1,5 \mu\text{s}$ entre a subida do pulso de elétrons, aplicado ao canhão e o pulso de extração de íons. O objetivo da simulação foi avaliar a possível perda de sinal iônico em função do tempo de retardo e do potencial de extração. A escolha dos potenciais $V_s = 200 \text{ V}$ e $V_d = 188 \text{ V}$, obedecendo a condição de foco (eq. 3.4.4), foi feita de modo que os íons colidam fazendo um ângulo próximo de 90° com a superfície do detector MCP. Como descrito na seção 3.4, o feixe de elétrons pulsado passa pela região de ionização num intervalo de tempo de aproximadamente 400 ns . Durante o tempo de retardo ($1,1$ a $1,5 \mu\text{s}$), qualquer íon Ar^{q+} gerado ($q = 1,2,\dots,5$) viaja, com energia térmica ($0,04 \text{ eV}$), no interior de região de ionização, em todas as direções. Sua relação massa/carga é na falta de aplicação de campo elétrico igual a $M/q = 40 \text{ u.m.a.}$. Estes íons podem sair da região de ionização podendo ser perdidos. A aplicação do pulso de extração faz a imediata mudança das trajetórias destes íons que tomam a direção do MCP. O campo de extração E_s aplicado interage com a carga dos íons que passam a ter $m = M/q$. As simulações feitas para o caso extremo do tempo de retardo ter seu valor de $1,5 \mu\text{s}$ mostram que todos os íons colidem com detector fig. 1.

4.3 TRATAMENTO DE DADOS

Diversos espectros de massa foram obtidos, permitindo avaliar a performance do TDV. Nestes espectros, conforme mencionado, na abcissa são apresentados os números dos canais e na ordenada o número de contagens associadas a cada íon. Uma transformação de canais (grandeza discreta) para tempo-de voo (grandeza contínua) é conveniente para a identificação dos íons e cálculo das áreas associadas às distribuições dos íons. Cada distribuição iônica obtida por intermédio do espectro canais \times contagens não permite a

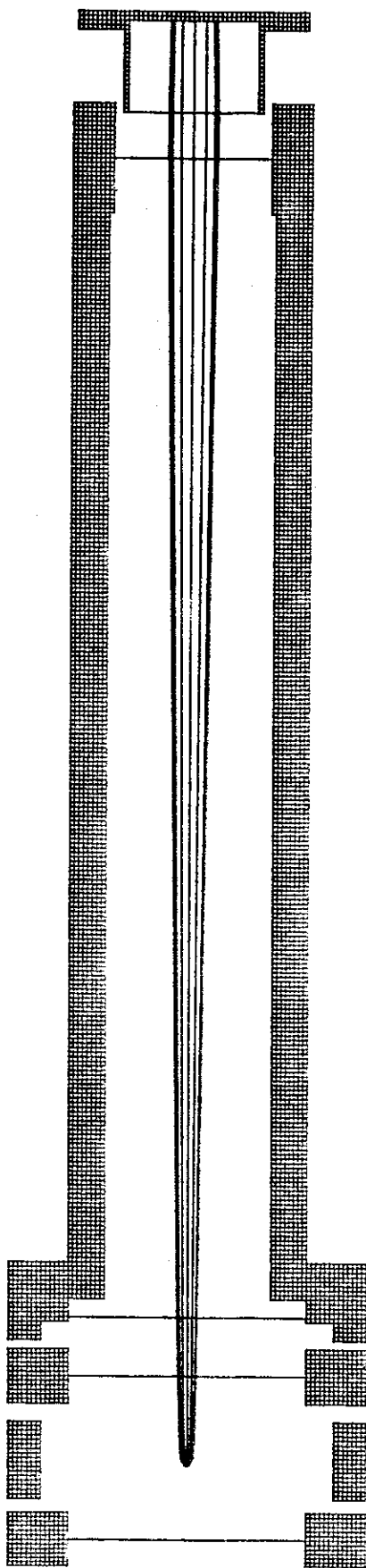


fig. 4.2.1: Trajetória dos íons de Argônio

correta determinação do seu início e seu fim. Já através da variável contínua tempo-de-vôo, é possível, via integração, determinar as suas áreas. Um programa chamado GPIAP* emprega o método dos mínimos quadrados para ajuste do espectro de massa pela função do tipo:

$$f(x) = \left[\begin{array}{c} \text{Ordem do} \\ \text{Polinômio Escolhido} \\ \sum_{n=1} c_n x^n \end{array} + Ae^{-\gamma x} \right] +$$

$$+ \sum_{j=1}^{n^{\circ} \text{ de pontos de distribuição}} \left[b_j e^{-\lambda(x-p_j)^2} + c_j e^{\lambda'(x+p_j+a_j)} + \right.$$

$$\left. + d_j e^{-\lambda''(x-p_j-a_j)} \right] \quad (4.3.1)$$

Onde n , c_n , A , γ , a_j , b_j , c_j , d_j , p_j , λ , λ' , λ'' são parâmetros determinados por este programa. A expressão dentro do primeiro colchete ajusta a linha de fundo à qual está superposto o espectro. O ajuste da linha de fundo é opcional e não foi utilizado neste trabalho dada a ótima relação sinal ruído observada (seção 3.5).

O segundo somatório ajusta-se à distribuição de cada distribuição de massa. O primeiro termo é uma gaussiana ajustada ao valor máximo da

* Programa desenvolvido no Laboratório de Impacto de Elétrons do IQ/UFRJ

distribuição. O segundo e terceiro termos, opcionais, são exponenciais crescentes e decrescentes que ajustam-se ao início e fim da distribuição, respectivamente, tornando-a bem comportada e integrável de $-\infty$ a $+\infty$.

O valor de cada massa no espectro é determinado pela eq. 3.7.3 e o erro associado à distribuição de massa é representado pelo desvio padrão. O grau de confiabilidade desta medida é portanto estimado em 68%. Esta estimativa considera apenas as distribuições ajustadas pelas funções gaussianas, tendo sido desprezadas as contribuições exponenciais.

4.4 ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Existem dois pontos centrais que distinguem o espectro de massas e a espectrometria de massas de outras áreas de cinética e espectroscopia respectivamente (32). O primeiro é que o ensemble dos íons pais são sistemas isolados. Porque cada íon é formado, por impacto de elétrons, com determinados valores de energia interna e momento angular. Estas grandezas são conservadas independentemente para cada íon durante a sua evolução. Na linguagem da Mecânica Estatística, os sistemas são considerados como um ensemble microcanônico em vez do usual ensemble canônico de microestados. O segundo ponto é que o espectro de massas de uma molécula é um fenômeno dependente do tempo em vez de uma amostra de estados estacionários. Um espectro de massas de uma molécula é processado durante o tempo determinado pela formação do íon e a análise em massa deste feita pelo TDV, da ordem de μs .

O espectro de massas é constituído pelo acúmulo de diversos íons obtidos por diferentes processos de ionização e excitação que podem ser originados a cada pulso de elétrons. A informação obtida pela espectrometria de massas é em geral limitada pois não revela o processo inicial de ionização

a partir do qual as espécies evoluem.

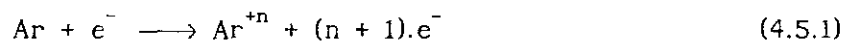
A espectrometria de massas possibilita ainda a medida de potenciais de aparecimento. As únicas partículas detectadas são os íons formados. Um espectro de massas oferece a facilidade obter-se, para uma energia fixa de impacto de elétrons, razões entre seções de choque parciais de ionização (RSCPI). Estas são determinadas pela razão entre a área de cada íon em relação ao íon pai ou o mais intenso. O estudo da seção de choque parcial de ionização (SCPI) de um determinado íon em função da energia de impacto também é possível com esta técnica [33]. A corrente iônica é relacionada à soma de cada SCPI multiplicada pelo valor da carga de cada íon descrita pela seção de choque total de ionização (SCTI) por:

$$\sum_i q_i \sigma_i^{q+} \quad (4.4.1)$$

Onde q_i é a carga e σ_i^{q+} é a SCPI de cada íon respectivamente.

4.5 ESPECTRO DE MASSA DE ARGÔNIO

Os processos de ionização resultantes da colisão entre elétrons e átomos de Ar do tipo:



são observados neste trabalho para $n \leq 5$. O espectro de massa de Ar atômico obtido sob a condição descrita na seção 4.1 para os potenciais $V_s = 200 \text{ V}$ e $V_d = -180 \text{ V}$ é mostrado na fig. 1. É possível observar que a separação entre os

íons Ar^{5+} e Ar^{4+} , com uma diferença de 2 u.m.a., não difere muito da separação entre os íons N_2^+ e O_2^+ com 4 u.m.a. de diferença. Este fato, além de mostrar a não linearidade do espectro de massa obtido pelo TDV, (o tempo é proporcional à \sqrt{m}), mostra também que a resolução em massa é maior para íons de baixo valor M/q .

Os valores de massa obtidos são mostrados na tab. 1. A resolução máxima deste espectrômetro é $R = M/\Delta M = 50$, valores calculados como a média entre todas as distribuições dos íons de Ar^{q+} .

TABELA 4.5.1: Valores das Relações Massa/Carga Encontradas para Ar

ÍON	Ar^+	Ar^{2+}	Ar^{3+}	Ar^{4+}	Ar^{5+}
MASSA	$40,0 \pm 0,4$	$20,0 \pm 0,1$	$13,4 \pm 0,1$	$10,0 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$

Este espectro exemplifica claramente a capacidade do espectrômetro TDV para a detecção e identificação de íons de carga múltipla.

4.6 ESPECTROS DE MASSAS DE CO_2 , CH_4 , SF_6 E PRESSÃO DE FUNDO

Apresentamos na figs. 1, 2, 3 e 4; espectros de massa das moléculas citadas acima onde podemos identificar diferentes tipos de íons gerados. Neles são encontrados os íons pais, os fragmentados e os formados por rearranjo dos íons formados.

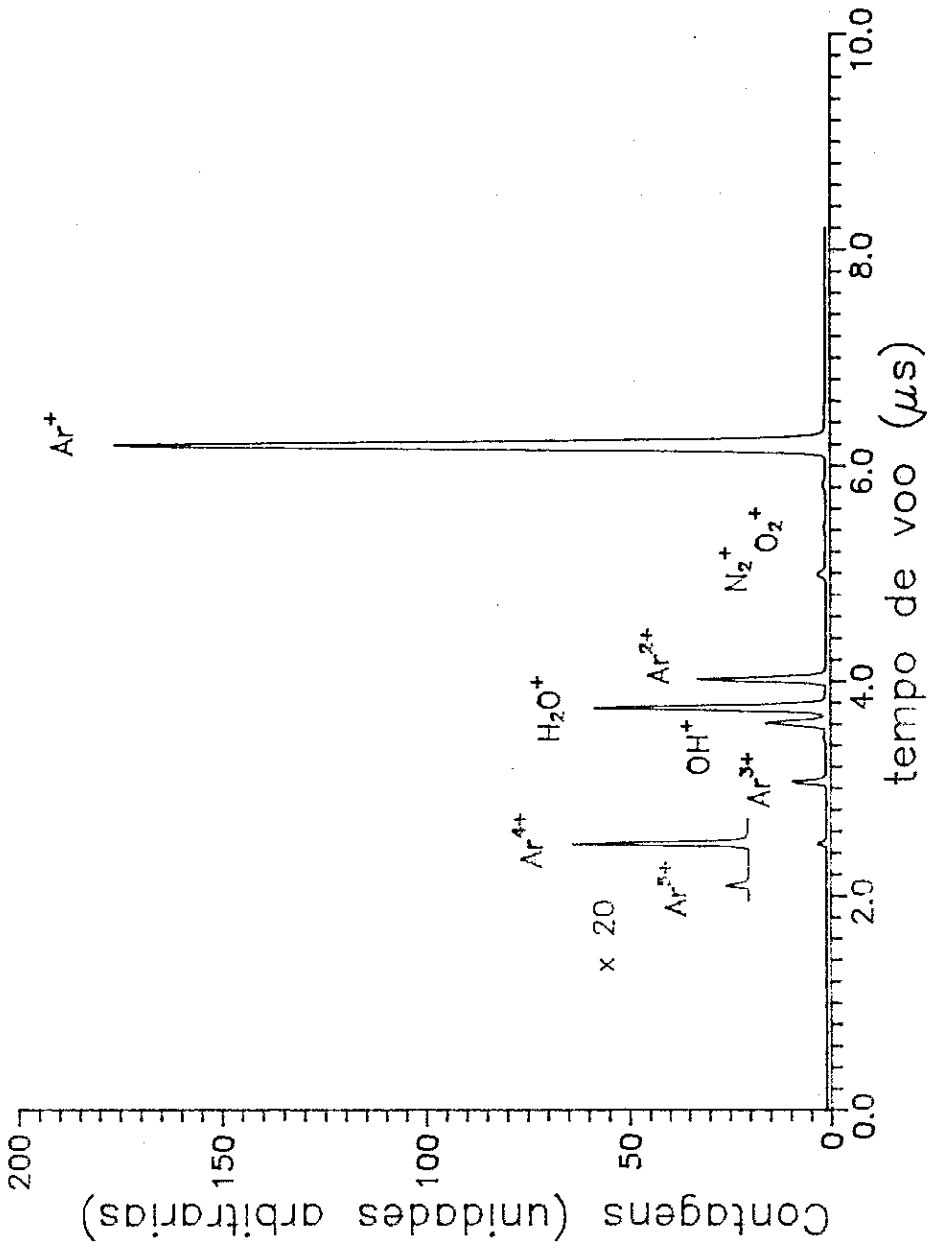


Figura 4.5.1: Espectro de Massas de Argonio

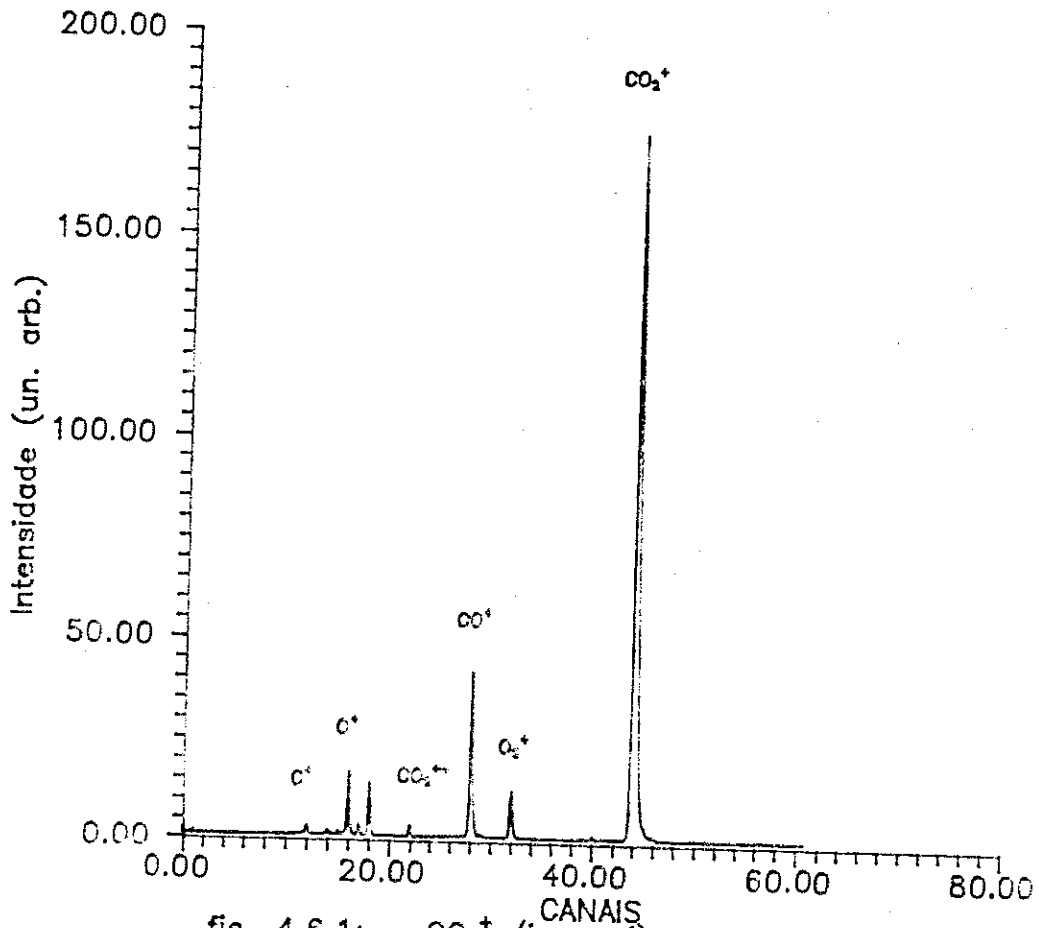


fig. 4.6.1: CO_2^+ (ion pai)
 O_2^+ (formado por rearranjo)
 CO_2^{++} (duplamente carregado)
 os demais são fragmentados

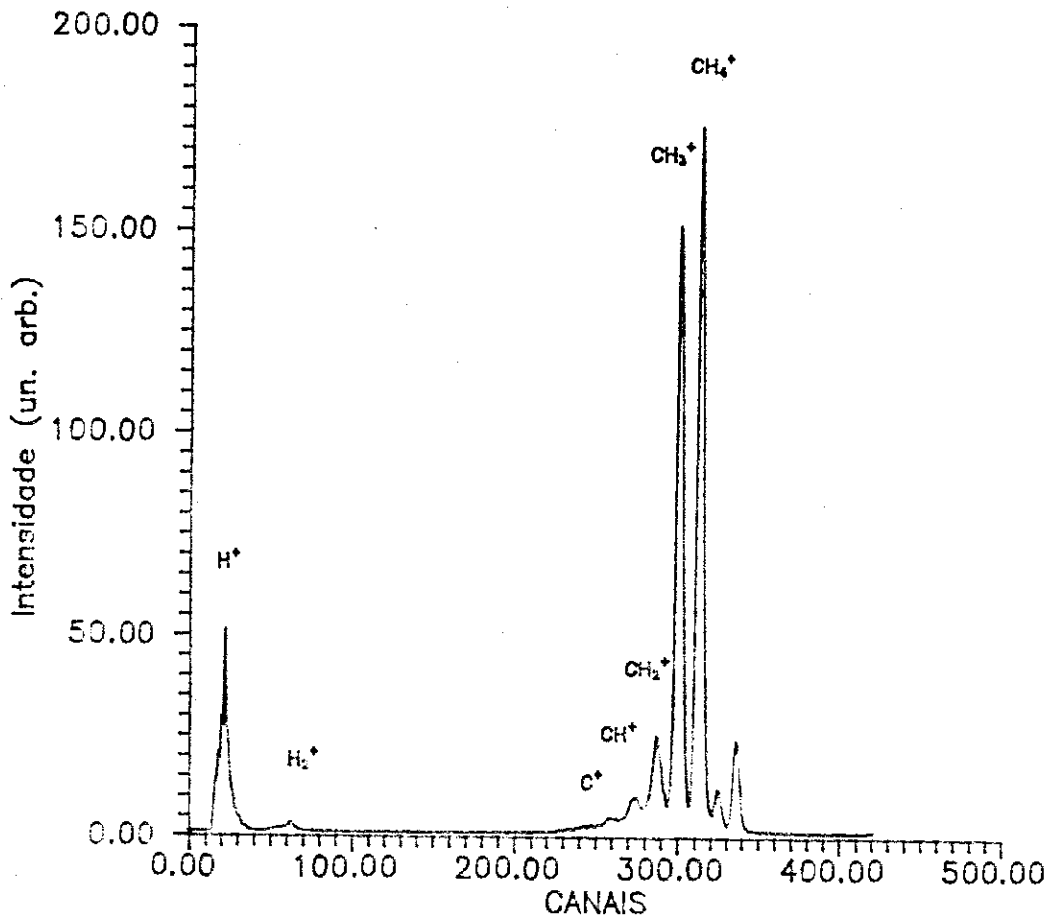
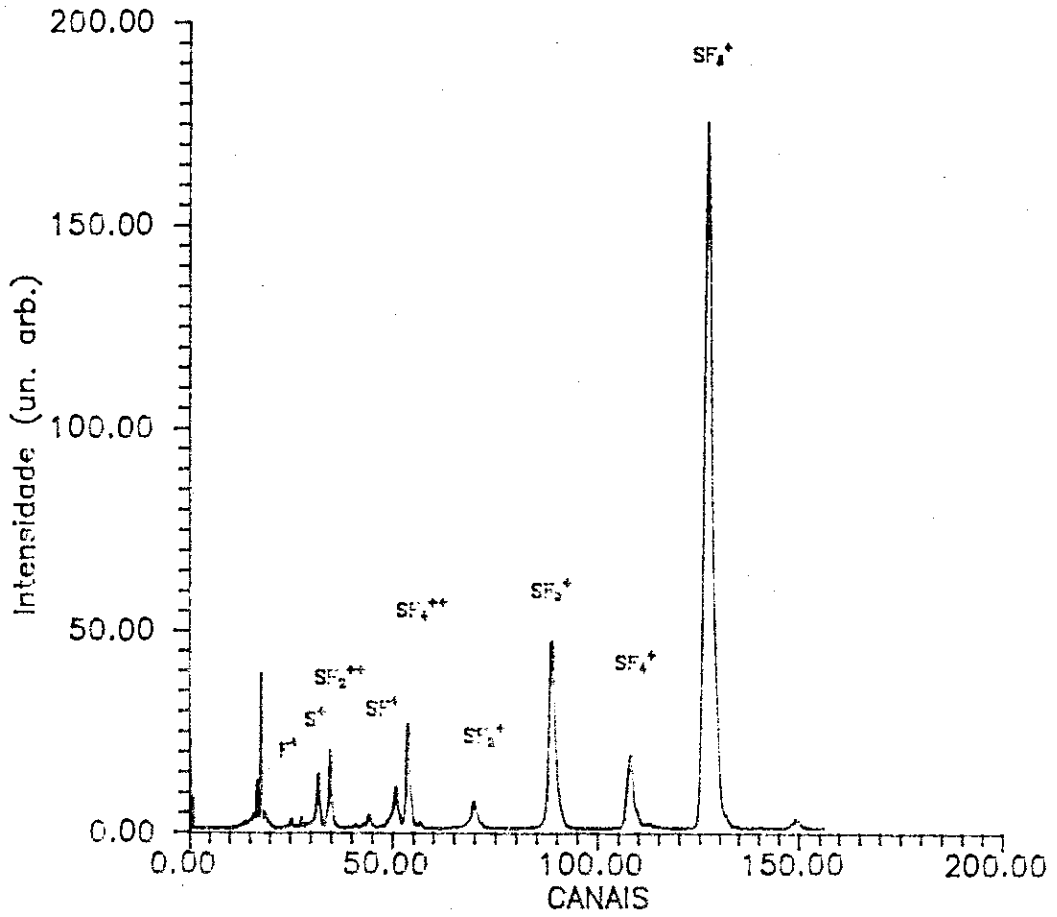


fig. 4.6.2: CH_4^+ (ion pai)
 H_2^+ (ion formado por rearranjo)
os demais são ions fragmentados

fig. 4.6.3: Ions fragmentados de SF₆

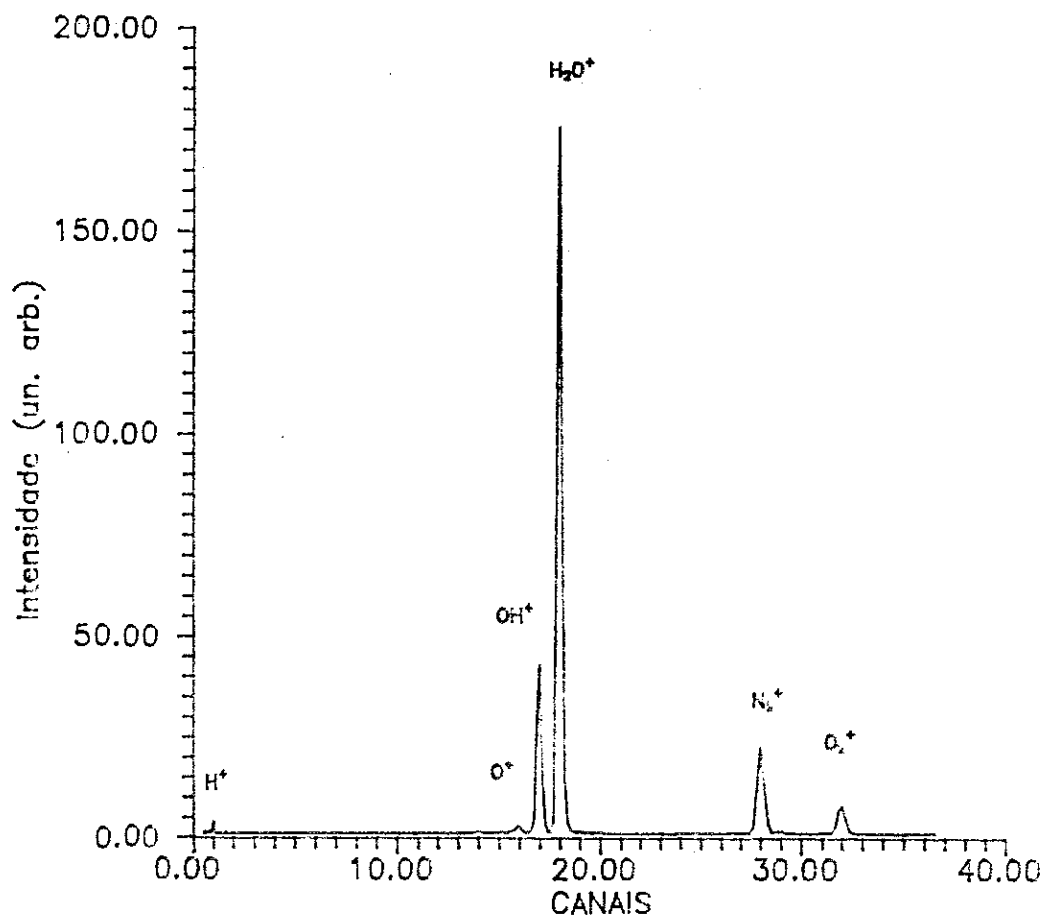


fig. 4.6.4: Espectro de massas do gas residual da camara

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÕES

Esta tese enfoca a utilização de um espectrômetro de massas de tempo de voo aplicado a experiências de impacto de elétrons e gases. Dentre as diversas possibilidades de aplicação deste espectrômetro descrevemos a seguir o seu emprego em medidas da seção de choque parcial de ionização. A determinação destas grandezas até a presente data é objeto de pesquisa para as diversas áreas de interesse. Atualmente, no mundo, não é grande o número de grupos que trabalham com esta finalidade e com este tipo de espectrômetro de massa.

Neste trabalho descreveu-se as características e a construção de um espectrômetro de massa do tipo tempo-de-voo, analisando-se o seu desempenho. Observou-se uma resolução máxima de 50 o que pode ser considerada adequado para o estudo de moléculas leves.

O compromisso entre o tempo de retardo utilizado entre a aplicação de pulso de elétrons e o pulso de extração de íons e a eficiência de coleção de íons deve ser considerado um fator importante no trabalho com o TDV. Sugere-se que este tempo de retardo seja minimizado de $1,5 \mu\text{s}$ para valores em torno de ns, com o propósito de coletar os íons gerados com energia cinética elevada com 100% de garantia. Simulações mostraram que o presente espectrômetro detecta, para o potencial V_s de 200 V, todos os íons com energia cinética igual ou inferior a 0,3 eV. Para o tempo de retardo da ordem de 100 ns, por exemplo, as simulações mostram que são coletados íons com energia cinética de 0,7 eV.

Acreditamos que o feixe de elétrons pulsado deve ter o mínimo de duração com o intuito de melhorar a resolução temporal pela perfeita

determinação de uma referência para o início da ionização.

5.2 SUGESTÕES

Os processos de ionização de moléculas através da colisão com elétrons são acompanhados em geral da ejeção ou emissão de elétrons, de fóton(s), de fragmentos neutros e dos íon(s) criado(s) no processo. Diferentes experiências podem portanto ser montadas em função destes parâmetros visando a medida de diversas grandezas físicas. Medidas de coincidência possibilitam a detecção de, no mínimo, duas partículas originadas no mesmo processo físico. Um importante fator para o sucesso de diferentes técnicas reside na habilidade de coleção de íons energéticos com 100% de eficiência.

Nesta seção são apresentadas sugestões para medidas de seções de choque parciais de ionização e medidas para experiências de coincidência envolvendo dois ou três parâmetros. Para medidas de seções de choque parciais de ionização, devem ser medidas a pressão do gás e a corrente de elétrons. Além disto devem ser realizados testes para determinar a eficiência de detecção dos MCP, e as dimensões do volume de colisão. A medida efetuada nesta tese foi a contagem dos íons N_{ion}^{q+} no espectro de massas obtido fig. 4.5.1. e a determinação da transmissão das quatro grades do TDV com valor de 20%.

5.3 - PROPOSTA PARA DETERMINAÇÃO DE SEÇÃO DE CHOQUE PARCIAL DE IONIZAÇÃO

Um ponto de grande interesse em espectrometria de massas é a determinação de seções de choque de ionização e dissociação. A seção de choque parcial de ionização (SCPI) é definida como sendo a seção de choque σ_1^{q+}

para a produção de um íon isolado de carga q .

A determinação direta de σ_1^{q+} , sugerida por Schimidt (34), depende de fatores ligados à condição do feixe de elétrons incidente, da amostra de gás e da performance do TDV e MCP e é baseada na relação:

$$\sigma_1^{q+} = N_{\text{ion}}^{q+} / (N_e \Delta x n_v \eta \tau \epsilon) \quad (5.3.1)$$

Onde N_{ion}^{q+} é o n^0 de íons de carga q registrados por segundo, N_e é o n^0 de elétrons incidentes numa caneca de Faraday por segundo, Δx está ligado à penetração do feixe de elétrons pelo gás através da região efetiva de colisão. n_v é a densidade do gás medida indiretamente pela pressão do gás na câmara de alto vácuo, η é o fator que considera perdas por colisão do feixe de íons, τ é a transmissão dos íons pelo TDV considerando perdas pela lente óptica formada pelos potenciais V_s e V_d aplicados para a focalização no MCP e perdas pelas grades onde são aplicados estes potenciais, ϵ é a eficiência de detecção dos MCP que é função da velocidade dos íons. O valor σ_1^{q+} deve ser corrigido para um fator dependente das velocidades dos íons. (35,36).

Observações feitas por Syage (37), revelam que a determinação das SCPIs para íons monocarregados feitas por diversos pesquisadores, estão em acordo entre si (34,35,38,39). E que a determinação das SCPIs para íons multiplamente carregados são influenciadas pelo ganho do detector como função da energia dos íons. Esta influência, segundo Syage, é corrigida ao utilizar-se baixo nível de discriminação, do discriminador de altura de pulso (DISC).

A seção total de ionização para os íons é definida como o produto de suas cargas pelas suas SCPI e é expressa por:

$$\sigma_{i \text{ TOTAL}} = \sum q_i \sigma_i^{q+} \quad (5.3.2)$$

5.4 - PROPOSTA PARA EXPERIÊNCIA DE DOIS PARÂMETROS

5.4.1 - COINCIDÊNCIA ELÉTRON-ÍON.

Do inglês Photon Electron Photon Ion Coincidence (PEPICO), é uma experiência em que o elétron inicia e o íon finaliza a contagem dos tempos.

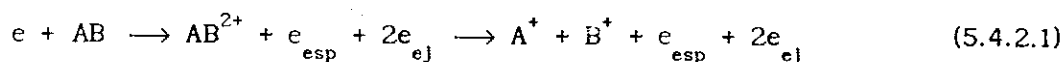
O sucesso desta técnica reside na habilidade do sistema em coletar até os íons mais energéticos com 100% de eficiência.

A técnica de coincidência elétron-íon permite a observação direta dos fragmentos de um particular estado iônico. Essencialmente esta técnica proporciona ao experimentalista a seleção de um processo particular de ionização para a observação do espectro de massas resultante (40,41).

Para este arranjo dois procedimentos podem ser utilizados em experiências de impacto de elétrons (41,42,43,44,45,46). No primeiro, após a colisão inelástica, os elétrons são detectados com uma determinada energia, em tempos da ordem de ns. Todos os íons produzidos são medidos, em coincidência com estes elétrons, em tempos da ordem de μs a ms. Como consequência, é obtida uma fração do espectro de íons do qual a força do oscilador pode ser derivada. O segundo procedimento envolve a medida de coincidência de um elétron com um íon particular como função da perda de energia dos elétrons. Aqui obtém-se a força do oscilador para um dado íon.

5.4.2 - COINCIDÊNCIA ÍON-ÍON.

Estuda processos de ionização múltipla através da medida do produto da quebra de moléculas múltiplamente carregadas. Por exemplo, um processo para a quebra de uma molécula diatômica duplamente carregada pode ser descrito por:



Os íons fragmentam-se num intervalo de tempo entre 10^{-7} a 10^{-4} s. O íon mais leve proveniente da quebra, quando detectado, inicia a medida de tempo de voo enquanto o íon mais pesado termina a experiência. O espectro observado traduz a diferença de tempo dos íons filhos produzidos na quebra da molécula múltiplamente carregada (41,47). A largura das distribuições destes tempos traduz a energia cinética proveniente da quebra molecular que pode ser medida por este método. Em alguns casos o tempo de vida de íons duplamente carregados pode ser determinado.

5.5 - PROPOSTA PARA EXPERIÊNCIA DE TRÊS PARÂMETROS:

Envolve a detecção de três partículas liberadas na colisão. Uma montagem pode envolver a detecção de elétrons espalhado e ejetado juntamente com o íon gerado na colisão. O arranjo experimental para esta medida é conhecido por photoelectron photoelectron photoion coincidence (PEPEPICO). Cada elétron deverá ser detectado, após a seleção de suas energias por dois analisadores de velocidades de elétrons. O íon gerado é detectado pelo TDV.

Esta montagem experimental proporciona a determinação de como os estados individuais de íons duplamente carregados reagem.

Outra montagem possível é a experiência de coincidência elétron-íon-íon, do inglês photoelectron photoion photoion coincidence (PEPIPICO), que observa a quebra molecular precedida pela ejeção de um elétron.

APÊNDICE A

A.1 - DETERMINAÇÃO DA FORMA INTEGRAL DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

A expressão para a equação de Schrödinger na forma integral pode ser obtida utilizando-se o formalismo das funções de Green $G(r, r_1, \dots, r_n, \Omega/r', r'_1, \dots, r'_n, \Omega')$ definindo a expressão:

$$(E_0 - H_0) G^{(+)}(r, r_1, \dots, r_n, \Omega/r', r'_1, \dots, r'_n, \Omega') = \delta(r-r')\delta(r_1-r'_1) \dots \delta(r_n-r'_n) \delta(\Omega-\Omega') \quad (\text{A.1})$$

A função de Green correspondente às ondas divergentes são dadas pela expressão:

$$G^{(+)}(r, r_1, \dots, r_n, \Omega/r', r'_1, \dots, r'_n, \Omega') = \frac{\delta(r-r')\delta(r_1-r'_1) \dots \delta(r_n-r'_n) \delta(\Omega-\Omega')}{E_0 - H_0 + i\epsilon} = \sum_f g_f^{(+)} \quad (\text{A.2})$$

Considerando a relação entre energia cinética e número de onda ($E = \hbar^2 k^2 / 2\mu$, juntamente com a definição de ortonormalização das autofunções de H_0).

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{(2\pi)^3} \left[\sum_f \int \varphi_f(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) \varphi_f^*(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) e^{ik \cdot (r-r')} d^3k \right. \\
& + \frac{1}{(2\pi)^3} \int dk \int \varphi_k(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) \varphi_k^*(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) \times \\
& \left. \times e^{ik \cdot (r-r')} d^3k \right] = -\delta(r-r') \delta(r_1-r'_1) \dots \delta(r_n-r'_n) \delta(\Omega-\Omega') \quad (A.3)
\end{aligned}$$

$g_f^{(+)}$ é avaliada pela integral:

$$\begin{aligned}
g_f^{(+)} &= \frac{\mu}{4\pi^3 \hbar^2} \varphi_f(r, r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) \times \\
& \times \varphi_f^*(r', r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) \int \frac{e^{ik \cdot (r-r')}}{k_f^2 - k^2 + i\eta} d^3k \quad (A.4)
\end{aligned}$$

Utilizando coordenadas esféricas para resolver esta integral

$$\begin{aligned}
\int \frac{e^{ik \cdot (r-r')}}{k_f^2 - k^2 + i\eta} d^3k &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{e^{ik \cdot (r-r')}}{k_f^2 - k^2 + i\eta} k^2 dk \sin\theta d\theta d\varphi \\
&= 2\pi \int_0^\infty \int_0^\pi \frac{e^{ik|r-r'| \cos\theta}}{k_f^2 - k^2 + i\eta} k^2 dk \sin\theta d\theta = \\
&= \frac{2\pi}{i|r-r'|} \int_0^\infty \frac{e^{-ik|r-r'|} - e^{ik|r-r'|}}{k_f^2 - k^2 + i\eta} k dk \quad (A.5)
\end{aligned}$$

A primeira parcela da integral não muda de valor ao se trocar a variável de integração de k para $-k$.

$$= \frac{2\pi}{|r-r'|} \left[\int_0^{-\infty} \frac{e^{ik|r-r'|}}{k_f^2 - k^2 + i\eta} kdk - \int_0^{\infty} \frac{e^{ik|r-r'|}}{k_f^2 - k^2 + i\eta} kdk \right] \quad (\text{A.6})$$

Esta integral é calculada sobre todo o eixo real.

$$= - \frac{2\pi}{|r-r'|} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ik|r-r'|}}{k_f^2 - k^2 + i\eta} kdk \quad (\text{A.7})$$

Esta integral será avaliada no $\lim \eta \rightarrow 0$ onde o integrando possui dois polos para $k = \pm \sqrt{k_f^2 + i\eta} \approx k_f + i\eta/2k_f$. A solução procurada para o problema do espalhamento é a de um elétron descrito por uma onda plana incidindo numa molécula. Este elétron, após ser espalhado, será descrito por uma onda esférica divergente com $k = +k_f$. A integral será efetuada com ajuda do teorema dos resíduos (figura A.1). A terceira integral, calculada ao longo do semi-círculo compreendendo valores positivos de $\text{Im } k$, para η positivo, se nula no $\lim |k| \rightarrow \infty$, (eq. A.8).

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ik|r-r'|}}{k_f^2 - k^2 + i\eta} kdk = \oint \frac{e^{ik|r-r'|}}{k_f^2 - k^2 + i\eta} kdk - \int_{\text{contorno}} \frac{e^{ik|r-r'|}}{k_f^2 - k^2 + i\eta} kdk \quad (\text{A.8})$$

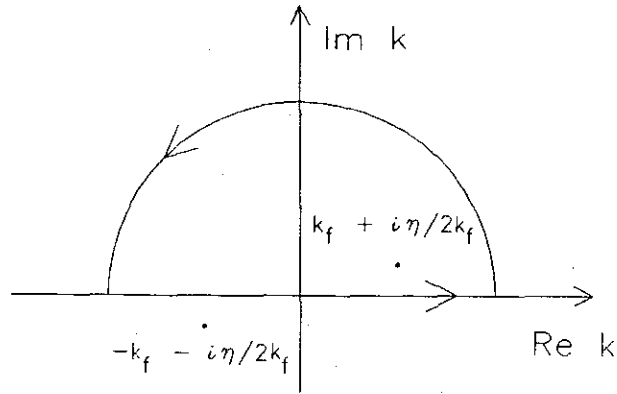


figura A.1: As setas indicam o sentido de integração no plano complexo de k .

Pelo teorema dos resíduos o valor da integral é calculado por:

$$\oint \frac{e^{ik|r-r'|}}{k^2 - k_f^2 + i\eta} k dk = 2\pi i \text{Res}(k = k_f) \quad (\text{A.9})$$

Desta forma a função $g_f^{(+)}(r, r_1, \dots, r_n, \Omega)$ pode ser escrita como:

$$g_f^{(+)}(r, r_1, \dots, r_n, \Omega) = - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \varphi_f(r, r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) \times \\ \times \varphi_f^*(r', r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) \frac{e^{ik_f|r-r'|}}{|r-r'|} \quad (\text{A.10})$$

E a equação de Schrödinger é escrita na sua forma integral como:

$$\begin{aligned}
\Psi_0(r, r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) &= \Phi_0(r, r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) - \\
&- \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \sum_f \varphi_f(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) \int \varphi_f^*(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) \frac{e^{ik_f|r-r'|}}{|r-r'|} V_{\text{int}} \\
&\times \Psi_0(r', r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) d^3r' d^3r'_1 \dots d^3r'_n \\
&- \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int dk \varphi_k(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) \int \varphi_k^*(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) \frac{e^{ik_f|r-r'|}}{|r-r'|} V_{\text{int}} \\
&\times \Psi_0(r', r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) d^3r' d^3r'_1 \dots d^3r'_n \tag{A.11}
\end{aligned}$$

Onde $\Phi_0(r, r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\})$ é a solução homogênea da equação de Schrödinger relacionada ao elétron incidente descrito por $e^{ik_0 \cdot r}$. O somatório em f e a integral em k são feitos para os estados ligados e do contínuo da molécula respectivamente.

Os elétrons espalhados são detectados numa região assintótica de r ordem de grandeza maior que as dimensões atômicas r_1, \dots, r_n . Desta forma equação integral de espalhamento pode ser escrita com a aproximação de que $k_f|r-r'| \approx k_f r - k_f r'$ como:

$$\begin{aligned}
\Psi_0(r, r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) &= \varphi_0(r, r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) e^{ik_0 \cdot r} - \\
&- \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ik_f r}}{r} \sum_f \varphi_f(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) \int \varphi_f^*(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) e^{-ik_f r'} \times \\
&\times V_{\text{int}} \Psi_0(r', r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) d^3r' d^3r'_1 \dots d^3r'_n
\end{aligned}$$

$$- \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ik_f r}}{r} \int dk \varphi_k(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) \int \varphi_k^*(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) e^{-ik_f r} \times$$

$$\times \int_{\text{int}} \Psi_0(r', r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) d^3 r' d^3 r'_1 \dots d^3 r'_n \quad (\text{A.12})$$

APÊNDICE B

B.1 - DETERMINAÇÃO DA SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL INELÁSTICA

A seção de choque diferencial inelástica $d\sigma_{of} / d\Omega$ definida pela razão entre a quantidade de elétrons espalhados por unidade de angulo sólido por unidade de tempo e a quantidade de elétrons incidentes por unidade de tempo. Pode ser calculada através da expressão da equação integral de espalhamento.

$$\Psi_0 = \Phi_{in} + \psi_{esp} = e^{ik_0 \cdot r} + \sum_f F_{of} \varphi_f(r_1, \dots, r_n, \Omega, \{R\}) \frac{e^{ik_f r}}{r} \quad (B.1)$$

Com ajuda da corrente de probabilidade:

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (B.2)$$

A quantidade de elétrons espalhados por unidade de tempo no detector de área $r^2 d\Omega$ é dada, numa região assintótica pela contribuição radial de \mathbf{j}_{esp} pode ser escrita como:

$$\mathbf{j}_{esp} r^2 d\Omega = \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi_{esp}^* \nabla \psi_{esp} - \psi_{esp} \nabla \psi_{esp}^*) = |F_{of}|^2 \frac{\hbar k_f}{\mu} d\Omega \quad (B.3)$$

Da mesma forma a quantidade de elétrons incidentes por unidade de tempo em um elemento de área unitária é dada por:

$$j_{in} = \hbar k_0 / \mu \quad (B.4)$$

A seção de choque diferencial inelástica $\frac{d\sigma_{of}}{d\Omega}$ é então:

$$\frac{d\sigma_{of}}{d\Omega} = \frac{J_{esp}}{J_{in}} = \frac{k_f}{k_0} |F_{of}|^2 \quad (B.5)$$

Com F_{of} dado por:

$$F_{of} = - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int \varphi_f^*(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) \times \\ \times e^{i(k_0 - k_f) \cdot r} V_{int} \varphi_0(r'_1, \dots, r'_n, \Omega', \{R\}) dr'_1 \dots dr'_n$$

$\frac{d\sigma_{of}}{d\Omega}$ pode ser escrita como (3):

$$\frac{d\sigma_{of}}{d\Omega} = \frac{4 \mu^2}{\hbar^4} \frac{e^4}{K^4} \frac{k_f}{k_0} \left| \int \varphi_f^* \left(\sum_{i=1}^n e^{iK \cdot r_i} \right) \varphi_0 dr'_1 \dots dr'_n \right|^2 \quad (B.6)$$

Onde $K = k_0 - k_f$ e também foi utilizado o fato de que a parcela da interação atua na transição eletrônica é:

$$V_{int} = e^2 \sum_{n=1}^n \frac{1}{|r - r_n|} \quad (B.7)$$

e que:

$$\int \frac{e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}'}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \frac{4\pi}{K^2} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{B.8})$$

então obtem-se:

$$\int V e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{4\pi e^2}{K^2} \sum_{n=1}^n e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_n} \quad (\text{B.9})$$

APÊNDICE C

C.1 - INTRODUÇÃO

O fato do tempo de voo dos íons ser proporcional à raiz quadrada de suas massas tem como consequência uma diminuição do espaçamento à medida que suas massas aumentam. A resolução máxima, definida como o maior valor em massa de um íon separado por 1 u.m.a. de seu adjacente é dependente basicamente de três fatores: o espacial, o energético e o eletrônico ou temporal.

C.2 - RESOLUÇÃO ESPACIAL

Considera o efeito na diferença de tempo de voo dos íons gerados na região de colisão, vizinhos à ponta da agulha. Os íons formados nestes pontos vizinhos adquirem diferentes valores de energia cinética, cedida pelo campo E_s , como função do ponto s em que é gerado.

Considerando o tempo de voo apenas como função do ponto em que é gerado e que a energia cinética inicial dos íons é a térmica. A diferença de tempo $\Delta T_{\Delta s}$ entre um íon gerado num ponto s_0 abaixo da ponta da agulha e outro íon de massa adjacente gerado num ponto s próximo é:

$$\Delta T_{\Delta s} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n T(O, s_0)}{ds^n} (\Delta s)^n - T(O, s_0) = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n T(O, s_0)}{ds^n} (\Delta s)^n$$

$$\approx \frac{1}{2} \frac{d^2 T(O, s_0)}{ds^2} (\Delta s)^2 \quad (C.1)$$

É importante notar que $n = 1$ implica na condição de foco.

O espectro de massa é definido quando esta diferença de tempo é menor ou igual à separação entre dois íons de massa adjacentes descrito por:

$$\Delta T_{\Delta s} \leq T_{m+1} - T_m \quad (C.2)$$

onde

$$T_{(m+1)} - T_{(m)} = [(1 + m)^{1/2} - 1] T(0, s_0) \approx \frac{T(0, s_0)}{2m} \quad (C.3)$$

Igualando os dois valores obtidos temos:

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 T(0, s_0)}{ds^2} (\Delta s)^2 \leq \frac{T(0, s_0)}{2m} \quad (C.4)$$

E a resolução máxima é aproximada dada pela massa M_s .

$$M_s = \frac{T(0, s_0)}{\frac{d^2 T(0, s_0)}{ds^2} (\Delta s)^2} \quad (C.5)$$

C.3 - RESOLUÇÃO EM ENERGIA

Esta ligada ao fato de íons formados com energias cinéticas U_0 dirigirem-se em sentidos opostos ao longo do eixo do TDV. A diferença de tempo dos dois íons ao chegar no MCP é igual a duas vezes o tempo de desaceleração

do íons que inicialmente distancia-se do MCP e é igual a:

$$\Delta T_{\theta} = 1.02 \frac{2(2mU_0)^{1/2}}{qE_s} \quad (C.6)$$

Igualando esta expressão a diferença de tempo entre íons de massa adjacentes obtemos:

$$\Delta T_{\theta} \leq T(0, s_0) / 2m. \quad (C.7)$$

E de forma semelhante ao exposto acima a resolução máxima será:

$$M_{\theta} = \frac{T_m}{2\Delta T_{\theta}} \quad (C.8)$$

Para o caso de íons gerados com energias cinéticas elevadas é fácil notar que a resolução máxima tem seu valor reduzido.

REFERÊNCIAS

1. Gerhard Herzberg, F.R.S., Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules, 2^a edição, Van Nostrand Company, (1976), 148
2. A. S. Davydov, Quantum Mechanics, 2^a edição, Pergamon Press, (1976), Cap. XIV.114, 487-491
3. Von H. Bethe, Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie, Ann. Physik, 5, (1930), 325-400
4. A. S. Davidov, Quantum Mechanics, 2^a edição, Pergamon Press, (1976), Cap. IX, 407-413
5. Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Laloë, Quantum Mechanics, 1^a edição, John Wiley & Sons, (1977), Vol. 2, 1307-1315
6. H. S. W. Massey and E. H. S. Burrop, Electronic and Ionic Impact Phenomena, 2^a edição, Oxford, (1969), Vol.1, Cap. 7.5, 435-438
7. Mitic Inokuti - Inelastic Collisions of Fast Charged Particles with Atoms and Molecules - The Bethe Theory Revised - Rev. Mod. Phys. 43, 3, (1971), 297-347
8. T. D. Märk and G. H. Dunn, Electron Impact Ionization, 1^a edição, Springer-Verlag/Wien, (1985), Cap. 5.1, 137-151
9. T. D. Märk and G. H. Dunn, Electron Impact Ionization, 1^a edição,

Springer-Verlag/Wien, (1985), Cap. 5.1.2.d), 148-150

10. Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Lalöe, Quantum Mechanics, 1^a edição, Jonh Wiley & Sons, (1977), Vol. 2, 1299-1302

11. U. Fano, Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts, Phys. Rev., 124, 6, (1961), 1866-1878

12. T. D. Märk, Mass Spectrometric Determination of Partial Ionization Cross Sections, Plasma Physik, 22, 3, (1982), 257-294

13. W. M. Hickam, R. E. Fox and T. Kjeeldas, Jr; Probability Curves near Threshold for Formation of He⁺, Ne⁺⁺, A⁺⁺, Kr⁺⁺, and Xe⁺⁺ by Electron Impact, Phys. Rev. 96, 1, (1954), 63-65

14. G. H. Wanier, Threshold Law for Multiple Ionization, 1955, Phys. Rev. 100, 4, (1955), 1180

15. Michael Thompson, Märk D. Baker, Alec Christie and Julian F. Tyson, Chemical Analysis - Auger Electron Spectroscopy, Jonh Wiley & Sons, (1985), 99-103

16. T. D. Märk and G. H. Dunn, Electron Impact Ionization, 1^a edição, Springer-Verlag/Wien, (1985), Cap. 5.1.2.a), 143-145

17. T. D. Märk and G. H. Dunn, Electron Impact Ionization, 1^a edição, Springer-Verlag/Wien, (1985), Cap. 5.1.2.b), 145-146

18. Mecanismo para Posicionamento Angular para Alto Vácuo, Eduardo M. A. Peixoto, Ione Iga, Lee Mu Tao e Carlos Leal, *Química Nova*, (3), 1, (1980)
19. Cristina M. A. L. T. Mata H. Quintella, *Analisador de Velocidades de Elétrons (0,1 keV - 3,0 keV): Construção e Características*, Tese de Mestrado, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, (1985)
20. Gerardo Gerson Bezerra de Souza, *Espectroscopia de Impacto de Elétrons de Energia Média (0,5 - 3,0 keV) - Ne, N₂*, Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, (1976)
21. J. E. Campana, *Special Issue on Time of Flight Mass Spectrometer Analytical Instrumentation*, 16, 1, (1987), 1-13, 225-235
22. A. E. Cameron and D. F. Eggers, *An Ion "Velocitron"*, *Jr. Rev. Sc. Instrum.* 19, (1948), 605-607
23. J. A. Hipple, H. Sommer and H. A. Thomas, *A Precise Method of Determining the Faraday Magnetic Resonance*, *Phys. Rev.*, 76, (1949), 1877-1878
24. E. D. Courant, M. S. Livingston, and H. S. Snyder, *The Strong-Focusing Synchrotron - A New High Energy Accelerator*, *Phys. Rev.*, 88, (1952), 1190-1196; J. P. Blewett, *Radial Focusing in Linear Accelerator*, *Phys. Rev.* 88, (1952), 1197-1199

25. W. Paul and H. Steinwedel, *Z. Naturforsch A.*, 8, (1953), 448. R. F. Post also presented this concept in a University of California Radiation Laboratory Report (UCRL) in 1953, mas não existe publicação formal
26. M. M. Wolf and W. E. Stephens, A Pulsed Mass Spectrometer With Time Dispersion, *Rev. Sc. Instrum.* 24, (1953), 616-617
27. H. S. Katzenstein and S. S. Friedland, New Time-of-Flight Mass Spectrometer, *Rev. Sc. Instrum.* 26, (1955), 324-327
28. W. C. Wiley and I. H. McLaren, Time of Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, *Rev. Sc. Instrum.* 26, (1955), 1150-1157
29. R. S. Gohike, Time-of-Flight Mass Spectrometry and Gas-Liquid Partition Chromatography, *Anal. Chem.*, 31, (1959), 535-541
30. B. A. Mamyryn, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, and V. A. Zagulin, The Mass-Reflectron, A New Nonmagnetic Time-of-Flight Mass Spectrometer With High Resolution, *Sov. Phys. JETP*, 37, (1973), 45-48
31. D. A. Dahl and J. E. Delmore, The Simion PC/PS2 User's Manual, Idaho National Engineering Laboratory, EG&G Idaho Falls, P. O. Box 1625, Idaho Falls, ID 83415
32. T. D. Märk and G. H. Dunn, Electron Impact Ionization, 1^a edição, Springer-Verlag/Wien, (1985), Cap. 9.6.3, 368-370

33. T. D. Märk and G. H. Dunn, *Electron Impact Ionization*, 1^a edição, Springer-Verlag/Wien, (1985), Cap. 5.1.2, 143-151
34. P. Nagy, A. Skutlartz and V. Schmidt, *Absolute Ionization Cross Sections for Electron Impact in Rare Gases*, *J. Phys. B. Atom. Molec. Phys.*, 13, (1980), 1249-1267
35. B. L. Schram, *Partial Ionization Cross Sections of Noble Gases for Electrons with Energy 0.5-18 keV*, *Physica* 32, (1966), 197-208
36. Sadayuki Okudaira, Yozaburo Kaneco and Ichiro Kanomata, *Multiple Ionization of Ar and Mg by Electron Impact*, *Journal of the Physical Societ of Japan*, 18, 6, (1970), 1536-1541
37. Jack A. Syage, *Electron Impact Cross Sections for Multiple Ionization of Ar: Detector Gain Effects Revealed*, *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* 24, (1991), L527-L532
38. Ce Ma, C. R. Sporeleder and R. A. Bonham, *A Pulsed Electron Beam Time of Flight Apparatus for Measuring Absolute Electron Impact Ionization and Dissociative Ionization Cross Section*, *Rev. Sc. Instrum.* 62, (4), April 1991, 909-923
39. E. Krishnakumar and S. K. Srivastava, *Ionization Cross Sections of Rare-Gas atoms by electron Impact*, *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* 21, (1988), 1055-1082

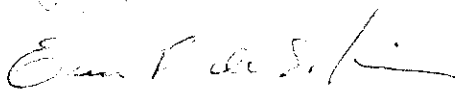
40. M. E. Gellender and A. D. Baker, Electron Spectroscopy, Theory, Technics and Applications, ed. C. R. Brundle and A. D. Baker, Academic Press, (1977), Vol.1, Cap. 8, 435-455
41. K. E. McCulloh, T. E. Sharp, H. M. Rosenstock, Direct Observation of the Decomposition of Multiply Charged Ions into Singly Charged Fragments, J. Chem. Phys., 42, 10, (1965), 3501-3509
42. T. D. Märk and G. H. Dunn, Electron Impact Ionization, 1^a edição, Springer-Verlag/Wien, (1985), Cap. 4.5.2, 151-163
43. M. J. Van der Wiel and G. Wiebes - Multiple Ionization of Ar by 10keV Electrons as a Function of the Energy Loss, Physica, 53, (1971), 225-255
44. Em: Electronic and Atomic Collision (Oda, N., Takayanagi, K., eds.) 209-218, Amsterdam: North-Holland
45. R. B. Kay, Ph. E. Van der Leeuw and M. J. Van der Wiel, Ionic Fragmentation and Post-Collision Interaction in the Auger of Carbon-K ionized CO, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 10, 12, (1977), 2521-2529
46. A. P. Hitchcock, C. E. Brion and M. J. Van der Wiel, Ionic Fragmentation of SF₆ Ionized in the Sulfur 2p Shell, J. Phys. B. Atom. Molec. Phys., 11, 18, (1978), 3245-3261
47. B. Brehm and G. de Frénes, Investigation of ion pairs from fast decay process double-charged molecular ions, Int. Jour. Mass Spect. Ion Phys., 26, (1978), 251-266

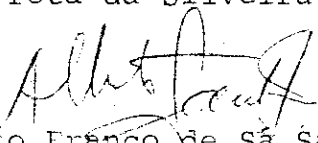
"MONTAGEM E UTILIZAÇÃO DE UM ESPECTRÔMETRO DE MASSAS DO TIPO
TEMPO DE VÔO NO ESTUDO DA IONIZAÇÃO DE GASES POR
IMPACTO DE ELÉTRONS DE 1 KeV"

ALDO SOARES CARDOSO

Tese de Mestrado apresentada ao 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


Ênio Frota da Silveira


Alberto Franco de Sá Santoro

Rio de Janeiro, 10 de abril de 1992