

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Estudo do Processo de Ionização Múltipla do Mercúrio por Impacto de Elétrons

Roberto Ramos da Silva

Florianópolis - SC - Brasil

Junho - 2001

*O que atenta para o ensino
acha o bem; o que confia no
Senhor é sábio.
(Provérbios 16.20).*

A Deus, toda glória e
louvor.

Estudo do Processo de Ionização Múltipla do Mercúrio por Impacto de Elétrons

Roberto Ramos da Silva

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física Atômica e Molecular.

Orientador: Prof. Dr. Danilo P. Almeida

Banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Danilo P. Almeida (presidente)

Prof. Dr. Paulo César Dájello

Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza

Prof. Dr. Raul Donangelo (IF/UFRJ)

Prof. Dr. João Cardoso de Lima (suplente)

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Roberto Ramos da

Título: *Determinação dos Potenciais de Ionização e das Seções de Choque de Ionização Múltipla do Mercúrio por Impacto de Elétrons*

Xii, 98f

Tese: Doutorado em Física (Física Atômica e Molecular)

- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| 1. Colisões Eletrônicas | 2. Ionização Múltipla |
| 3. Gases | 4. Espectrometria de Massa |

I UFSC

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho...

...a meus pais, *in memoriam*, que sempre me apoiaram e fizeram de tudo que lhes foi possível a fim de que eu pudesse adquirir uma sólida formação pessoal.

...a Myriam, esposa e companheira, que me incentivou e me apoiou nos momentos mais difíceis.

...ao Robson e Renan, meus filhos, que souberam compreender a ausência do pai em vários momentos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Danilo de Paiva Almeida pela orientação, pelas rigorosas correções e pela amizade, fatores que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Física da UFSC, às secretárias da Pós-Graduação e aos professores que contribuíram de alguma forma para minha formação acadêmica.

A CAPES, pelo suporte financeiro durante a realização do curso.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1 RELEVÂNCIA E MOTIVAÇÃO.....	02
1.2 DADOS DISPONÍVEIS NA LITERATURA SOBRE IONIZAÇÃO MÚLTIPLA POR COLISÃO DE ELÉTRONS DE DIVERSOS ÁTOMOS METÁLICOS.....	04
1.3 DADOS DISPONÍVEIS SOBRE A IONIZAÇÃO MÚLTIPLA DO ÁTOMO DE MERCÚRIO.....	06
2. MODELOS TEÓRICOS PARA OS PROCESSOS DE IONIZAÇÃO SIMPLES E MÚLTIPLA.....	10
2.1 INTRODUÇÃO.....	11
2.2 FORMALISMOS.....	13
2.2.1 APROXIMAÇÃO DE BETHE-BORN.....	13
a) Seção de Choque Diferencial.....	13
b) Seção de Choque Integrada.....	16
2.2.2 MODELO CLÁSSICO DE GRYZINSKI E KUNC.....	19
2.2.3 ESTIMATIVAS EMPÍRICAS E SEMI-EMPÍRICAS.....	23
2.2.3.1 Fórmula de Schevelko e Tawara.....	23
2.2.3.2 Modelo de Deutsch e Mark.....	26
2.2.3.3 Modelo de encontro binário de Kim e Rudd.....	27

3	DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL PARA A IONIZAÇÃO MÚLTIPLA POR IMPACTO DE ELÉTRONS.....	30
3.1	INTRODUÇÃO.....	31
3.2	O CANHÃO DE ELÉTRONS.....	36
3.3	O ALVO GASOSO.....	37
3.4	O COPO DE FARADAY.....	39
3.5	O TUBO DE ARRASTO DOS ÍONS E A CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO.....	40
3.6	VANTAGENS E DESVANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO POR TEMPO DE VÔO.....	47
4.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	48
4.1	INTRODUÇÃO.....	49
4.2	ESPECTROS DO MERCÚRIO.....	49
4.3	OS POTENCIAIS DE IONIZAÇÃO DO Hg^{n+} (n=3-7).....	58
	4.3.1 Procedimento de medição.....	58
	4.3.2 Resultados.....	59
4.4	SEÇÕES DE CHOQUE ABSOLUTAS DO Hg^{n+} (n=1-7).....	67
	4.4.1 A técnica do fluxo relativo.....	67
	4.4.2 Procedimento experimental para a determinação da seção de choque de ionização absoluta do Hg^{n+} (n=1-7).....	69
	4.4.3 Resultados.....	73

5.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	79
5.1	INTRODUÇÃO.....	80
5.2	DISCUSSÃO ANALÍTICA DOS RESULTADOS OBTIDOS DOS POTENCIAIS DE IONIZAÇÃO DO Hgⁿ⁺ (n=3-7).....	81
5.3	ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS RESULTADOS DAS SEÇÕES DE CHOQUE ABSOLUTAS DO Hgⁿ⁺ (n=1-7) OBTIDOS NO PRESENTE TRABALHO E OS DISPONÍVEIS NA LITERATURA.....	84
5.4	FORÇA DO OSCILADOR INTEGRADO PELO MÉTODO DO GRÁFICO DE FANO.....	95
5.5	DETERMINAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DOS PROCESSOS DE IONIZAÇÃO DIRETA (TWO-STEP) PARA A SEÇÃO DE CHOQUE DE IONIZAÇÃO DUPLA.....	97
6.	CONCLUSÃO.....	102
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA	DESCRIÇÃO
FIG. 2.1	(20)	Esquema do mecanismo direto (two-step) para ionização dupla.
FIG. 2.2	(20)	Esquema do mecanismo indireto (shake-off) para ionização dupla.
FIG. 3.1	(32)	Foto do aparato utilizado neste trabalho para ionização múltipla de átomos e moléculas.
FIG. 3.2	(33)	Esquema do arranjo experimental para a ionização do alvo gasoso por impacto de elétrons.
FIG. 3.3a	(34)	Foto da câmara de vácuo contendo o espectrômetro de massa/carga por tempo de vôo.
FIG. 3.3b	(35)	Foto do espectrômetro de massa/carga por tempo de vôo desmontado sobre a bancada
FIG. 3.4	(43)	Espectro de massa/carga do Ar^{n+} ($n=1-5$) com a presença dos contaminantes O_2^+ , N_2^+ , H_2O^+ e H^+ .
FIG. 3.5	(44)	Gráfico da $\sqrt{\frac{m}{q}}$ em função do tempo de vôo (canal).
FIG. 4.1	(51)	Espectro do Hg^{n+} gerado pelo impacto de elétrons com energia de 150eV ($n=1-3$).
FIG. 4.2	(52)	Espectro do Hg^{n+} gerado pelo impacto de elétrons com energia de 280eV ($n=1-5$).
FIG. 4.3	(53)	Espectro do Hg^{n+} gerado pelo impacto de elétrons com energia de 400eV ($n=1-5$).
FIG. 4.4	(54)	Espectro do Hg^{n+} gerado pelo impacto de elétrons com energia de 600eV ($n=1-7$).
FIG. 4.5	(55)	Espectro do Hg^{n+} gerado pelo impacto de elétrons com energia de 800eV ($n=1-7$).
FIG. 4.6	(56)	Espectro do Hg^{n+} gerado pelo impacto de elétrons com energia de 1000eV ($n=1-7$).
FIG. 4.7	(57)	<i>Espectros do Hg mostrando a evolução do grau de ionização proporcionalmente ao aumento da energia de impacto dos elétrons ($E=150-800$ eV)</i>

- FIG. 4.8 (60) Intensidade relativa de ionização do Hg^{3+} .
- FIG. 4.9 (61) Intensidade relativa de ionização do Hg^{4+} .
- FIG. 4.10 (62) Intensidade relativa de ionização do Hg^{5+} .
- FIG. 4.11 (63) Intensidade relativa de ionização do Hg^{6+} .
- FIG. 4.12 (64) Intensidade relativa de ionização do Hg^{7+} .
- FIG. 4.13 (66) Gráfico da energia de ionização do mercúrio para $n=1-7$.
- FIG. 4.14 (71) Esquema do aparato experimental para o método do fluxo relativo.
- FIG. 4.15 (72) Espectro de ionização da mistura $\text{Hg} + \text{Ar}$, para uma energia de impacto de elétrons de 200eV.
- FIG. 5.1 (83) Gráfico das energias de ionização do mercúrio para os estados de carga $n=3-7$ obtido a partir da expressão 5.2.
- FIG. 5.2 (88) Seção de choque de ionização absoluta do Hg^+ .
- FIG. 5.3 (89) Seção de choque de ionização absoluta do Hg^{2+} .
- FIG. 5.4 (90) Seção de choque de ionização absoluta do Hg^{3+} .
- FIG. 5.5 (91) Seção de choque de ionização absoluta do Hg^{4+} .
- FIG. 5.6 (92) Seção de choque de ionização absoluta do Hg^{5+} .
- FIG. 5.7 (93) Seção de choque de ionização absoluta do Hg^{6+} .
- FIG. 5.8 (94) Seção de choque de ionização absoluta do Hg^{7+} .
- FIG. 5.9 (95) Gráfico de Fano-Bethe para $e^- + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{n+} + (n+1)e^-$
- FIG. 5.10 (100) Gráfico da razão $\sigma_{01}^2 / \sigma_{02}$ para o hélio versus $E^{1/2}$.
- FIG. 5.11 (101) Gráfico da razão $\sigma_{01}^2 / \sigma_{02}$ para o mercúrio vs. $E^{1/2}$.

RESUMO

Os potenciais de ionização e as seções de choque de ionização múltipla do Hg^{n+} (para $n=3-7$ e $1-7$, respectivamente) foram determinadas para energia de impacto de elétrons que varia de próximo ao limiar a 1000eV , através de análise do estado final dos íons por tempo-de-vôo. Uma descrição detalhada do arranjo experimental utilizado é fornecida. Os valores presentes para as seções de choque são comparados a dados disponíveis. A seção de choque para a ionização dupla do mercúrio é analisada fenomenologicamente de modo a identificar a contribuição do mecanismo *two-step*, que ocorre em segunda ordem pela interação entre o projétil e o alvo, considerados sob o modelo de partículas independentes. A região de validade da hipótese *two-step* em Hg é comparada à mesma reação ocorrendo em hélio.

ABSTRACT

Ionization potentials and multiple ionisation cross sections of multiple ionization of Hg^{n+} , (for $n=3-7$ and $1-7$, respectively), have been determined for electron impact energies ranging from near threshold to 1000eV, by time-of-flight ion analysis. A detailed description of the experimental set-up is given. The present values are compared with available data. Our measurements extend to higher final charge-state than results previously reported in the literature. Double ionisation-cross-sections of mercury have been analysed phenomenologically in order to identify the contribution of the two-step mechanism, in second order by the interaction between the projectile and the target, which is considered under the independent particle model. The region of validity of the two-step hypothesis on Hg is compared to the same reaction on helium.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 RELEVÂNCIA E MOTIVAÇÃO

1.2 DADOS DISPONÍVEIS NA LITERATURA SOBRE IONIZAÇÃO MÚLTIPLA POR COLISÃO DE ELÉTRONS DE DIVERSOS ÁTOMOS METÁLICOS

1.3 RESULTADOS DISPONÍVEIS SOBRE A IONIZAÇÃO MÚLTIPLA DO ÁTOMO DE MERCÚRIO

1. INTRODUÇÃO

1.1 RELEVÂNCIA E MOTIVAÇÃO

Seções de choque totais para a ionização de átomos e moléculas através de impacto de elétron são um dos dados essenciais para um grande conjunto de aplicações, como em modelagem dos efeitos de radiação em materiais, avaliação da eficiência de medidas de íon, projetos de luminárias fluorescentes de vapor de mercúrio, espectrometria de massa, modelagem de plasma para processamento de semicondutores, e diagnóstico de plasmas em dispositivos de fusão magnéticos. Por exemplo, uma das técnicas mais importantes existentes atualmente para realização de diagnóstico de plasma é a *espectroscopia por emissão de feixe*^[WES86; MCC87; UED92; KOM88]. O trabalho realizado durante meu mestrado no Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA-S.J.Campos/SP)^[SIL95] mostrou que feixe iônico de alta intensidade e baixa corrente elétrica é uma excelente ferramenta para realização de medidas da densidade de plasmas e suas flutuações nas regiões da borda de plasmas produzidos em tokamaks^[UED94; UED97a; UED97b].

O estudo da física das colisões também é muito importante na astrofísica, na química, além de ser a base da maior parte da espectrometria de massa^[ROB90]. Grande parte do interesse pela física das colisões reside na importância de se conhecer tanto os potenciais de ionização, quanto as seções de choque de ionização múltipla de átomos e moléculas, pois a construção e funcionamento de equipamentos como fontes de íons e reatores de plasma dependem desse conhecimento.

O presente trabalho tem como objetivo estudar as reações de ionização múltipla do átomo de mercúrio, utilizando-se a técnica de espectrometria de massa/carga por colisão eletrônica. Além da utilidade nas diversas áreas da física, como exemplificado acima, os dados obtidos neste trabalho a respeito da ionização múltipla do átomo de mercúrio, poderão abrir caminho para a medição dos potenciais de ionização e medidas das seções de choque de ionização por impacto de elétrons de outros vapores metálicos que ainda não foram determinados experimentalmente. Novas medidas certamente servirão como importante ferramenta de apoio tanto para os diversos campos da ciência quanto para a indústria, à medida em que novos equipamentos tecnológicos que necessitem dessas informações sejam desenvolvidos e fabricados.

1.2 DADOS DISPONÍVEIS NA LITERATURA SOBRE IONIZAÇÃO MÚLTIPLA POR COLISÃO DE ELÉTRONS DE DIVERSOS ÁTOMOS METÁLICOS.

Diversos trabalhos experimentais sobre ionização múltipla de átomos metálicos têm sido realizados, desde o início do século XX. No trabalho publicado por Robert S. Freund^[FRE90] *et al* são apresentadas medidas das seções de choque de ionização por impacto de elétrons para diversos átomos. Nesse trabalho, os autores mostram que, apesar da grande importância do conhecimento das medidas das seções de choque absolutas (σ_n) por impacto de elétrons de átomos e moléculas, somente 33 átomos neutros da tabela periódica possuíam suas medidas de seções de choque absolutas determinadas experimentalmente até 1990. Isto representa aproximadamente um terço dos átomos existentes na tabela periódica. Destes, a maior quantidade de medidas realizadas são de gases nobres ou de elementos em estado sólido que evaporam com mais facilidade, como os metais alcalinos, e em geral para baixo grau de ionização. Medidas das seções de choque de átomos que evaporam somente à altas temperaturas ou são extremamente reativos, têm sido evitadas devido à dificuldade de se medir a pressão absoluta do alvo, ou de se manter uniforme o fluxo do vapor a ser ionizado.

Dos átomos que já tiveram suas seções de choque absolutas medidas experimentalmente, o átomo de argônio(Ar) é o que possui medida realizada com maior abundância e com melhor precisão, com erro de $\pm 3,5\%$ ^[STR95]. Os átomos de He, Ne, Kr e Xe têm sido medidos com erro de $\pm 7\%$. Outros átomos também têm sido medidos com razoável precisão, como H, C, N e O,

os átomos alcalinos Li, Na, K, Rb e Cs, e os alcalinos terrosos Mg, Ca, Sr, Ba e Pb, com erro entre 10-30%. Os átomos do grupo 1B, Cu e Ag, e os do grupo 3A, Al, Ga, In e Ti, possuem apenas duas ou três medidas realizadas, mesmo assim numa faixa de energia variando do limiar a 200eV. Os demais átomos S, Yb, U, Hg e Au possuem poucas medidas realizadas e com precisão $\geq 20\%$.

1.3 DADOS DISPONÍVEIS SOBRE A IONIZAÇÃO MÚLTIPLA DO ÁTOMO DE MERCÚRIO

Os primeiros trabalhos envolvendo ionização múltipla do átomo de mercúrio datam do início do século XX. Em 1910, A. Smith^[SMI10] realizou um trabalho utilizando vapor de mercúrio confinado em um tubo sob pressão de 2×10^{-4} mmHg. Em 1922, H. D. Smyth^[SMY22] também utilizou o vapor de mercúrio a fim de estudar a ionização múltipla desse metal. Nesse seu trabalho, Smyth mostrou que a energia necessária para se obter a ionização dupla do mercúrio deveria ser de 20eV. Hoje sabe-se que essa energia é 18,759 eV^[LID00], mas considerando o equipamento e as dificuldades da época, o valor obtido por Smyth foi admirável, com um erro <10%.

Em 1925, um outro grupo formado por K. T. Compton e C. C. Van Voorhis^[COM25], estudou a probabilidade de ionização de átomos e moléculas por impacto de elétrons. Nesse trabalho, Compton analisou os seguintes gases: H₂, He, Ne, Ar, N₂, Hg e HCl. O equipamento utilizado por ele fornecia um feixe de elétrons que percorria o interior de um tubo contendo o gás a ser estudado, provocando a ionização desse gás. Dois galvanômetros eram utilizados; um media a corrente de elétrons que atravessava o gás provocando a ionização, e outro media a corrente de íons gerada pela ionização do gás. Conhecendo-se a pressão do gás e a voltagem de aceleração dos elétrons, Compton determinou a probabilidade de ionização do gás como uma função da energia de ionização do elétron, variando essa energia entre 0-400eV. No ano seguinte, em 1926, Compton^[COM26] publicou um novo trabalho corrigindo alguns parâmetros apresentados no trabalho anterior.

Nesse novo trabalho, ele mostrou que a probabilidade de ionização (P) do mercúrio por impacto de elétrons teve seu valor máximo de 0,32, ocorrendo para energia do elétron de 100 eV, sendo:

$$P = \frac{n_+}{n_0} \quad (1.1)$$

onde:

n_+ = Número de íons coletados

n_0 = Número de átomos neutros de Hg

Dois anos após a publicação do primeiro trabalho de Compton e Voorhis, T.J.Jones^[JON27] também publicou um trabalho sobre a probabilidade de ionização do vapor de mercúrio por impacto de elétrons. Nesse trabalho Jones utilizou um aparato experimental basicamente diferente do utilizado por Compton e Van Voorhis, contudo os resultados apresentados não diferenciaram significativamente dos apresentados por esses autores.

Em 1929 e 1930 Walker Bleakney^[BLE29; BLE30] apresentou o mais completo trabalho já publicado sobre ionização do vapor de mercúrio por impacto de elétrons. Esse trabalho de Bleakney foi tão importante que é usado como referência ainda hoje^[MAR94; GRY99]. Utilizando um aparato relativamente simples a fim de produzir a ionização do vapor de mercúrio por impacto de elétrons, Bleakney obteve o espectro do Hgⁿ⁺ (n=1-5), incidindo os elétrons contra o alvo gasoso com energia variando entre 20-400eV. Nesse experimento, os elétrons eram gerados por termoionização a partir de um filamento aquecido.

Os elétrons eram, então, acelerados por um campo elétrico através de um sistema de fendas, indo para a região contendo o vapor de mercúrio onde era gerado um feixe de íons positivos desse metal de densidade praticamente uniforme. Essa região de colisão era formada por duas placas extratoras paralelas de 110mm de comprimento, dispostas paralelamente ao deslocamento do feixe eletrônico, distantes 12mm uma da outra. A pressão do gás mantida em $\approx 1,8 \times 10^{-5}$ mmHg, permitia que somente uma pequena fração dos elétrons colidissem com as moléculas do gás ao longo do caminho (regime de colisão única). Então, os íons positivos gerados entre as placas extratoras eram extraídos por um fraco campo elétrico perpendicular às placas, e a corrente de íons era medida por um galvanômetro acoplado à placa para onde se deslocava o feixe iônico gerado. O feixe de elétrons por sua vez, após atravessar entre a região de colisão era coletado por um copo de Faraday, tendo sua corrente de elétrons também medida. Com esse aparato Bleakney obteve os espectros do mercúrio e os potenciais de ionização do Hg^{n+} ($n=1-5$), onde n representa o estado de carga final do íon de mercúrio.

Nos anos que se seguiram, mais dois trabalhos utilizando vapor de mercúrio foram publicados: o primeiro em 1931 apresentado por P.T. Smith^[SMI31] e o outro publicado em 1934 por J.W. Liska^[LIS34]. Ambos os trabalhos acrescentaram pouco ao que havia sido obtido por Bleakney, sendo o grau de ionização máximo apresentado por esses autores de $n = 3$.

Vinte e dois anos mais tarde, em 1956, H. Harrison^[HAR56] defendeu uma tese de doutorado na Catholic University of America, Washington, apresentando alguns

resultados sobre seção de choque de ionização por impacto de elétrons do mercúrio, contudo esse trabalho não chegou a ser publicado. Seus dados apenas são citados por Eugene J. McGuire^[MCG79], em um trabalho teórico publicado em 1979, calculando a seção de choque de ionização para átomos com $Z=55-105$.

Em 1966 L.J.Kieffer and G.H.Dunn^[KIE66], em um trabalho de revisão, apresentaram as medidas para o Hg^{n+} que haviam sido realizadas até essa data, e foram utilizados os resultados obtidos por Jones, Smith, Bleakney, Liska e Harrison. Hoje, 44 anos após o trabalho não publicado de Harrison, essa escassez de dados na literatura revela a necessidade de se buscar novos dados a respeito dos potenciais de ionização e das seções de choque de ionização desse e de outros átomos metálicos.

Recentemente, Tawara e Schevelko^[TAW99] publicaram uma revisão atualizada apresentando dados experimentais para o processo de ionização múltipla de átomos e íons por impacto de elétrons e de íons. As bases de dados deste trabalho estão disponíveis gratuitamente na rede mundial de computadores^[HTT00].

CAPÍTULO 2

MODELOS TEÓRICOS PARA OS PROCESSOS DE IONIZAÇÃO SIMPLES E MÚLTIPLA

2.1 INTRODUÇÃO

2.2 FORMALISMOS

2.2.1 APROXIMAÇÃO DE BETHE-BORN

- a. Seção de Choque Diferencial**
- b. Seção de Choque Integrada**

2.2.2 MODELO CLÁSSICO DE GRYZINSKI E KUNC

2.2.3 ESTIMATIVAS EMPÍRICAS E SEMI-EMPÍRICAS

2.2.3.1 Fórmula de Schevelko e Tawara

2.2.3.2 Modelo de Deutsch e Mark

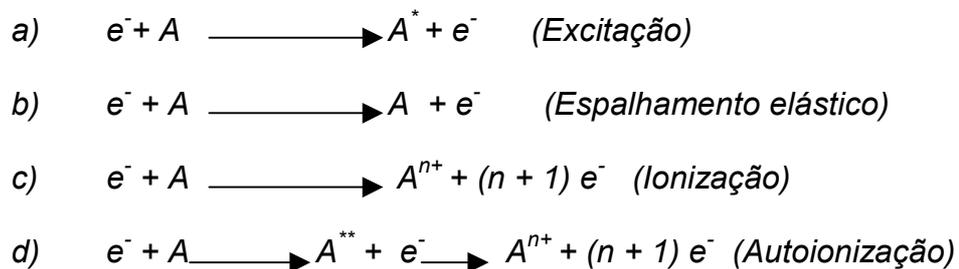
2.2.3.3 Modelo de encontro binário de Kim e Rudd

2. MODELOS TEÓRICOS PARA O PROCESSO DE IONIZAÇÃO SIMPLES E MÚLTIPLA

2.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os modelos teóricos que têm como objetivo descrever os resultados experimentais das seções de choque de ionização simples e múltipla de átomos e moléculas. Em 1930, Hans Bethe^[BET30], baseado na primeira aproximação de Born, deduziu uma expressão que até os dias de hoje serve como ponto de partida para diversas outras teorias. Além da aproximação de Bethe-Born, serão apresentadas também o modelo clássico de Gryzinski e Kunc^[GRY99], e as formulações empíricas ou semi-empíricas propostas por Shevelko e Tawara^[SHE95] e Deutsch e Mark^[DEU87] e Kim e Rudd^[KIM94]. Esses modelos serão utilizadas nos capítulos 4 e 5 na apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos neste trabalho, onde uma comparação entre os valores teóricos de cada modelo e os experimentais será feita a fim de verificar a validade de tais equações na descrição das seções de choque de ionizações múltiplas do átomo de mercúrio. Por outro lado, não é objetivo deste trabalho uma apresentação detalhada de cada modelo mencionado, uma vez que isto pode ser encontrado nas literaturas citadas na bibliografia, mas sim dar uma visão geral de cada um deles apresentando suas fórmulas básicas. As abordagens a primeiros princípios (*ab initio*) restringem-se a ionização simples e dupla, e para os objetivos do presente trabalho, será feita apenas uma discussão sucinta de cada um dos modelos teóricos disponíveis na literatura.

Quando um elétron e^- atinge o átomo neutro A , pode provocar uma das seguintes reações:



A energia do elétron incidente é parcialmente transferida para o alvo provocando a sua excitação ou ionização. Nos tratamentos teóricos das colisões inelásticas ocorridas entre partículas carregadas e átomos ou moléculas, é conveniente classificar essas colisões de duas formas: colisões rápidas ou lentas. Nas colisões rápidas o elétron incidente possui velocidade muito maior do que as velocidades orbitais dos elétrons do alvo, nas reações ressonantes a velocidade do elétron incidente é da ordem da velocidade orbital, e nas colisões lentas a velocidade do elétron incidente é muito menor^[INO71; INO78]. Por exemplo, elétrons incidentes com poucos keV de energia cinética são rápidos com relação ao nível discreto de excitação do hélio, mas são lentos com relação à camada K de ionização do argônio^[INO71]. As colisões rápidas podem ser descritas a partir da *primeira aproximação de Born*, contanto que o efeito da contribuição de troca entre a partícula incidente e o alvo sejam desprezíveis.

2.2 FORMALISMOS

2.2.1 APROXIMAÇÃO DE BETHE-BORN

Conforme mencionado no item 2.1, em 1930 Hans Bethe^[BET30] desenvolveu uma teoria mecânico-quântica baseada na aproximação de Born, com o objetivo de determinar a seção de choque para excitação do átomo de hidrogênio por partículas carregadas. O modelo de Bethe restringiu-se ao átomo de hidrogênio (1 próton e 1 elétron), e com a aproximação de Born de primeira ordem limitou-se também a colisões rápidas chegando à $\sigma \propto \frac{\ln E}{E}$, que será visto a seguir. Esse modelo foi estendido por U. Fano^[FAN54] em 1954, e revisto em detalhes em um trabalho publicado em 1971 por Mittio Inokuti^[INO71], que expandiu o estudo a reações opticamente proibidas aplicando correções para baixas energias de impacto. Após Inokuti, os termos de ordem superiores à primeira aproximação de Born ficaram descritos por um termo aditivo proporcional à E^{-1} . Por fim foi introduzido um termo dependente de E^{-2} cuja importância restringe-se a colisões próximas ao limiar do contínuo (treshold).

a) Seção de Choque Diferencial

Seja uma partícula de massa M_1 e carga ze (onde $-e$ é a carga do elétron) que colide com um átomo estacionário de massa M_2 em seu estado fundamental. A partícula incidente é então espalhada num elemento de ângulo sólido $d\omega$ ao longo da direção dos ângulos θ, φ medidos no referencial do centro de massa. Supondo

que o átomo sofra uma transição para o estado n , discreto ou contínuo, de tal forma que a energia de excitação medida a partir do estado fundamental seja E_n , a seção de choque diferencial $d\sigma_n$ calculada na primeira aproximação de Born, no caso da partícula ser suficientemente rápida mas não relativística, será dada por:

$$d\sigma_n = 4z^2 (\mu e^2 / \hbar^2)^2 (k' / k) K^{-4} |\epsilon_n(K)|^2 d\omega \quad (2.1)$$

Onde:

- μ é a massa reduzida do sistema tal que: $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$
- $\hbar k$ é o momento da partícula incidente
- $\hbar k'$ é o momento da partícula espalhada
- $\hbar K = \hbar(k - k')$ é o momento transferido

No caso de nosso interesse $d\sigma_n$ pode ser considerado independente de φ , porque o estado fundamental é simétrico e os átomos em estudo são orientados aleatoriamente. O termo “estado n ” é usado para designar todos os subestados com energia E_n ; assim a equação 2.1 também relaciona estes subestados degenerados.

Substituindo $d\omega$ por $2\pi \sin\theta d\theta = \pi d(K)^2 / kk'$ na equação 2.1, obtem-se:

$$d\sigma_n = 4\pi z^2 (\mu e^2 / \hbar^2)^2 k^{-2} K^{-4} |\epsilon_n(K)|^2 d(K^2) \quad (2.2)$$

A equação 2.2 pode sofrer uma mudança de variável fazendo $Q = (\hbar K)^2 / 2m$, que tem dimensões de energia, onde m é a massa do elétron. Desta forma, chega-se à seguinte forma básica da seção de choque diferencial em um caso simples de colisões atômicas não relativísticas:

$$d\sigma_n = 2\pi z^2 e^2 (mv^2)^{-1} Q^{-1} |\epsilon_n(K)|^2 d(\ln Q) \quad (2.3)$$

A intensidade dos processos opticamente permitidos entre dois estados quânticos é expressa pela força do oscilador definida pela equação 2.4, que foi introduzida por Bethe. Para o processo de excitação (seja discreto ou contínuo) por impacto de partículas, define-se $f_n(K)$ como a *força do oscilador generalizada* (FOG), sendo esta grandeza, portanto, uma generalização direta dos processos induzidos por fotoabsorção.

$$f_n(K) = \frac{E_n}{Q} |\epsilon_n(K)|^2 \quad (2.4)$$

Em 1957, W. F. Miller e R. L. Platzman^[MIL57] reescreveram a equação 2.4 da seguinte forma:

$$f_n(K) = (Ka_0)^{-2} \left(\frac{E_n}{R}\right) |\epsilon_n(K)|^2 \quad (2.5)$$

Onde:

$$a_0 = \hbar^2 / me^2 = 0,529 \times 10^{-10} m \text{ (Raio de Bohr para a } 1^0 \text{ órbita do átomo de H)}$$

$$R = me^4 / 2\hbar^2 = 13,606 \text{ eV (Energia de Rydberg)}$$

A razão para o uso da equação 2.5 é que ela representa a generalização simples da força do oscilador óptico (f_n), que é proporcional à seção de choque de fotoabsorção^[INO71], e pode ser reescrita como:

$$f_n = (E_n / R) M_n^2, \quad (2.6)$$

sendo M_n^2 o elemento da matriz de dipolo quadrado, tal que:

$$M_n^2 = \left| \int u_n^* \sum_{j=1}^Z x_j u_0 dr_1 \dots dr_Z \right|^2 / a_0^2 \quad (2.7)$$

Para o comprimento de onda λ de De Broglie suficientemente pequeno comparado com as dimensões do átomo alvo, f_n torna-se proporcional à seção de choque para absorção de um fóton pelo átomo com energia de $E_n = hc / \lambda$.

b) Seção de Choque Integrada:

Por seção de choque integrada σ_n entende-se a seção de choque de excitação para um estado específico n , discreto ou contínuo, de átomo ou molécula, independente do ângulo de espalhamento de uma partícula incidente. No caso não relativístico, a seção de choque integrada σ_n é a integral da seção de choque diferencial $d\sigma_n$ sobre todos os valores possíveis do momento transferido $\hbar K$. Para os casos em que a aproximação de Born é válida, e sendo a energia do elétron

incidente suficientemente alta, as expressões para a seção de choque de excitação de um átomo do estado fundamental n , são dadas por duas leis^[GAU67]; *transição dipolar* (oticamente permitida) e *transições de ordem superiores* (oticamente proibida). Foi observado por Fique-Faiard^[FIQ65] que os termos de segunda ordem e superiores contribuem com a seção de choque com uma dependência que varia com v^{-2} . Assim, a expressão originalmente deduzida por Bethe recebe um termo adicional:

$$\sigma_n = 4\pi a_0 R E^{-1} \left[M_n^2 \ln\left(\frac{BE}{R}\right) + C_n \right] \quad (2.8)$$

O primeiro termo dentro do colchete na equação 2.8 está associado com as transições oticamente permitidas (dipolares), e o termo constante C_n descreve as transições oticamente proibidas (quadrupolares e superiores). As transições oticamente proibidas variam mais intensamente em função da energia dos elétrons incidentes do que para as transições permitidas por dipolo óptico.

Nesta equação, o fator M_n^2 dado por

$$M_n^2 = \int_I \frac{df}{dE} \frac{R}{E} dE, \quad (2.9)$$

onde I representa o potencial de ionização, corresponde a soma sobre todos os estados quânticos finais energeticamente acessíveis, e é chamado de *força do oscilador integrada* (FOI). Na equação 2.9 M_n^2 expressa, portanto, a soma sobre todas as contribuições oticamente permitidas que conduziram a transição do

estado fundamental $|0\rangle$ ao estado final $|n\rangle$. Deste modo M_n^2 pode ser utilizado com índice das transições opticamente permitidas que participaram da reação de excitação ou de ionização.

2.2.2 MODELO CLÁSSICO DE GRYZINSKI E KUNC

O uso do mecanismo clássico para descrever a ionização por impacto de elétrons teve como pioneiro J. J. Thomson^[THO12], em 1912, e desde então sua aproximação original tem sido modificada ao longo do tempo por diversos autores. Em 1965 M. G. Gryzinsk^[GRY65] desenvolveu um modelo clássico a fim de descrever analiticamente a seção de choque de ionização simples dos átomos. Ele propôs a seguinte expressão a fim de descrever a seção de choque de ionização simples por impacto de elétrons, assumindo que o elétron atômico tem uma distribuição de velocidades contínua:

$$\sigma = \sum_{n=1}^N 4\pi a_0^2 \xi_n \left[\frac{E_i^H}{E_{in}} \right]^2 \frac{1}{u} \left(\frac{u-1}{u+1} \right)^{3/2} \left\{ 1 + \frac{2}{3} \left(1 - \frac{1}{2u} \right) \ln[2,7 + (u-1)^{1/2}] \right\} \quad (2.10)$$

sendo a_0 o raio de Bohr, ξ_n o número de elétrons equivalentes na n -ésima sub-camada, E_i^H a energia de ionização do hidrogênio, E_{in} a energia de ionização de um elétron na n -ésima sub-camada, e E a energia de um elétron incidente. O valor de u é definido por:

$$u = \frac{E}{E_{in}} \quad (2.11)$$

Em 1999 Gryzinsk juntamente com J. A. Kunc^[GRY99] expandiu o modelo clássico da seção de choque de ionização simples para descrever analiticamente a seção de choque de ionização dupla dos átomos que possuam os sub-níveis mais externos s ou ℓ completos (Ca, Sr, Ba e Hg), a partir do estado fundamental, numa faixa de energia variando do limiar a 1keV. Nesse modelo os autores assumiram que a ionização dupla dos átomos por impacto de elétrons é um resultado de dois encontros eletrônicos consecutivos, cada um envolvendo um elétron “ativo” e removendo o elétron do átomo alvo.

Tanto as contribuições de diversos mecanismos para o processo de ionização, quanto o efeito dos outros elétrons atômicos (elétrons passivos) sobre aqueles que participam do encontro eletrônico binário levando à ionização atômica, são considerados, devido ao fato de tratar os dois elétrons “ativos” do átomo como uma partícula estatística, tendo propriedades dinâmicas médias na camada. A transferência de energia para as partículas são também tratadas seguindo-se um modelo estatístico. Nesse modelo, Gryzinsk e kunc apresentam a ionização dupla por impacto de elétrons podendo ocorrer por meio de dois mecanismos distintos: *Mecanismo direto e indireto.*

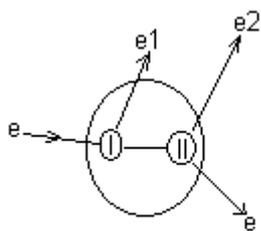


Fig.2.1 Mecanismo Direto

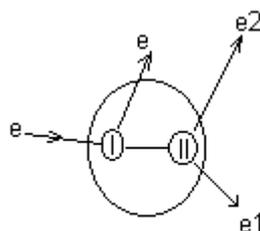


Fig.2.2 Mecanismo indireto

a) Mecanismo Direto (two-step)

Um elétron incidente e com velocidade v e energia cinética $E_k = \frac{1}{2}m_e v^2$ ($m_e = \text{massa do elétron}$), é espalhado de um dos elétrons ativos e_1 que possui uma velocidade v_1 e energia cinética E_{1k} , conforme ilustra a figura 2.1. O espalhamento do elétron e pelo elétron e_1 ocorre na região de colisão I, e resulta na ejeção do elétron e_1 do átomo. O elétron ejetado e_1 sai do átomo com velocidade v_1' e energia cinética E'_{k1} , enquanto o elétron e deixa a região de colisão I com velocidade v' e energia cinética E'_k . No segundo espalhamento, o elétron e entra na região de colisão II e colide com o elétron e_2 que possui uma velocidade média v_2 e energia cinética E_{k2} . Este segundo espalhamento resulta na ejeção do elétron e_2 . Esse elétron ejetado sai do átomo com velocidade v'_2 e energia cinética E'_{k2} , enquanto o elétron e abandona o átomo com velocidade v'' e energia cinética E''_k .

b) Mecanismo Indireto (shake-off)

Este tipo de ionização também é resultado de dois espalhamentos consecutivos, conforme ilustra a figura 2.2. No primeiro espalhamento o elétron incidente e é espalhado pelo elétron atômico e_1 na região de colisão I e, como conseqüência, esse elétron e_1 deixa a região I movendo-se em direção à região de colisão II, enquanto o elétron e abandona o átomo. No segundo espalhamento, que ocorre na região de colisão II, o elétron e_1 colide com o outro elétron atômico e_2 , provocando a remoção desse segundo elétron do átomo.

Após fazerem uma série de considerações a respeito da seção de choque de ionização dupla direta e indireta para os encontros binários $e-e$; $e-e_1$; $e-e_2$ e e_1-e_2 , Gryzinsk e Kunc chegaram à seguinte expressão para a seção de choque total para a ionização atômica dupla por impacto de elétrons ($Q_{ii}(x)$) :

$$Q_{ii}(x) = Q_{dir}(x) + Q_{ind}(x)$$

$$Q_{ii}(x) = \frac{5\sigma_0}{54R^2W^4} \frac{(x-1)(2+5x)\{100+[30x(5+2\ln x)]^{1/2}\} \ln x}{x^{5/2}(2+x)(1+\ln x)(5+2\ln x)} \quad (2.12)$$

onde:

R = Raio da camada externa (s ou d) contendo dois elétrons ativos

$W = \frac{U_i + U_{ii}}{2}$; sendo U_i e U_{ii} o primeiro e segundo potenciais de ionização

$$x = \frac{E}{U_i + U_{ii}}$$

No caso específico do átomo de mercúrio, tem-se^[LID00]:

$$R = 1,50 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$U_i = 10,43 \text{ eV}$$

$$U_{ii} = 18,76 \text{ eV}$$

2.2.3 ESTIMATIVAS EMPÍRICAS E SEMI-EMPÍRICAS

2.2.3.1 Fórmula de Shevelko e Tawara

Em 1995, V. P. Shevelko e H. Tawara^[SHE95] publicaram um trabalho apresentando um fórmula semi-empírica para a seção de choque de ionização múltipla (SCIM) σ_n de átomos neutros e íons positivos por impacto de elétrons. Esta expressão é válida apenas para $n \geq 3$ (n = número de elétrons ejetados), tendo sido deduzida com base em dados experimentais e na equação de Bethe-Born, podendo ser utilizada para estimar a seção de choque de ionização múltipla numa faixa de energia(E) dos elétrons incidentes desde o limiar de ionização à $E \approx 10^5$ eV, para um alvo atômico ou iônico arbitrário. A energia limiar (E_L) para a SCIM σ_n corresponde à energia de ionização mínima I_n para remover n elétrons do alvo, tal que:

$$E_L = I_n = \sum_{i=0}^{n-1} I_{i,i+1} \quad (2.13)$$

sendo $I_{i,i+1}$ a energia de ionização do alvo de uma carga i à $i+1$, e o potencial de ionização mínimo I_n é tabelado^[LID99]. Por exemplo, a energia mínima necessária para a ionização de seis elétrons no átomo de mercúrio será estimada por:

$$I(\text{Hg}^{6+}) = I(\text{Hg}) + I(\text{Hg}^+) + I(\text{Hg}^{2+}) + I(\text{Hg}^{3+}) + I(\text{Hg}^{4+}) + I(\text{Hg}^{5+}) \quad (2.14)$$

Analisando diversos dados experimentais disponíveis na literatura da SCIM para átomos e íons por impacto de elétrons, Shevelko e Tawara concluíram que a maioria das seções de choque podem ser descritas de forma similar para todos os casos onde $n \geq 3$:

$$\sigma_n(u) = \frac{C(n, N)}{(I_n / R)^2} \left[\frac{u}{u+1} \right]^c \frac{\ln(u+1)}{u+1} [10^{-18} \text{ cm}^2] \quad n \geq 3 \quad (2.15)$$

onde:

$$u = \frac{E}{I_n} - 1 \quad (2.16)$$

e

$$R = 13,6 \text{ eV}$$

$$c = 1 \text{ para átomos neutros } (z = 0)$$

$$c = 0,75 \text{ para íons positivos } (z \geq 1)$$

O coeficiente $C(n, N)$ depende somente de dois parâmetros: número de elétrons ejetados n e número total N de elétrons do alvo, tal que:

$$C(n, N) = a(n)N^{b(n)} \quad (2.17)$$

sendo a e b parâmetros de aproximação, cujos valores para ejeção de $3 \leq n \leq 10$ elétrons estão listados na tabela abaixo:

n	3	4	5	6	7	8	9	10	>10
$a(n)$	0,63	0,50	0,140	0,049	0,021	0,0096	0,0049	0,0027	$\approx 1350n^{-5,7}$
$b(n)$	1,20	1,73	1,85	1,96	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

Finalmente, substituindo $C(n, N)$ na equação 2.17 pelo valor expresso na equação 2.15, obtem-se a seguinte equação para a seção de choque de ionização múltipla por impacto de elétrons em átomos ou íons:

$$\sigma_n(u) = \frac{a(n)N^{b(n)}}{(I_n / R)^2} \left[\frac{u}{u+1} \right]^c \frac{\ln(u+1)}{u+1} [10^{-18} \text{ cm}^2] \quad n \geq 3 \quad (2.18)$$

Esta equação empírica é baseada na aproximação de Bethe-Born, e descreve bem a dependência da seção de choque com a energia, dependendo basicamente de três parâmetros: *potencial de ionização mínimo, número de elétrons do alvo e número de elétrons ejetados*. Pode ser usada para estimar a seção de choque de ionização múltipla para um alvo atômico ou iônico arbitrário em uma dada faixa de energia do elétron incidente. Como a fórmula de Shevelko e Tawara é fundamentada na primeira aproximação de Born, sua previsão para a região do máximo da seção de choque não é boa, pois nessa região a reação é ressonante. Contudo, a grande virtude da fórmula de Shevelko e Tawara é sua extrema simplicidade considerando que ela pode ser aplicada tanto para alvos neutros quanto para íons, numa vasta região de energia de impacto.

2.2.3.2 Modelo de Deutsch e Mark (DM)

Em 1985 H. Deutsch e T. D. Mark^[DEU85] desenvolveram um modelo semi-clássico que permite obter de forma satisfatória a seção de choque de ionização simples de átomos. A fórmula possui uma parte que adota a aproximação do encontro binário clássico, e uma parte que obedece à aproximação de Bethe-Born. Neste formalismo é necessário a identificação do estado quântico do elétron ativo.

A importância da relação entre a seção de choque de ionização e os valores da soma ponderada das contribuições do quadrado dos raios médios nas camadas externas dos elétrons $\langle r \rangle_{nl}^2$, sendo r o raio da camada nl , tem sido demonstrada por diversos autores no cálculo da seção de choque de ionização máxima de átomos. Após um estudo destas relações, Deutsch e Mark concluíram ser conveniente substituir no modelo clássico apresentado por Gryzinski para a seção de choque de ionização simples (ver equação 2.10) o termo $4a_0^2$ por $g_n r_n^2$, sendo r_n o raio da densidade de carga máxima, e g_n um fator determinado experimentalmente cujo valor é 3 para elétrons da sub-camada s , e 0,5 para elétrons de sub-camadas diferentes de s . Assim, a fórmula proposta por Deutsch e Mark assume a forma:

$$\sigma = \sum_{n=1}^N 4\pi g_n r_n^2 \xi_n \left[\frac{E_i^H}{E_{in}} \right]^2 \frac{1}{u} \left(\frac{u-1}{u+1} \right)^{3/2} \left\{ 1 + \frac{2}{3} \left(1 - \frac{1}{2u} \right) \ln [2,7 + (u-1)^{1/2}] \right\} \quad (2.19)$$

Resultados obtidos a partir da fórmula 2.19^[DEU01] para a ionização múltipla do

átomo de mercúrio serão comparados com valores experimentais do presente trabalho, nos capítulos 4 e 5. O objetivo será verificar a aplicabilidade desta equação para ionizações múltiplas com $n > 2$.

2.2.3.3 Modelo de encontro binário de Kim e Rudd

A precisão dos métodos teóricos para o cálculo das seções de choque de ionização dependem da qualidade das funções de onda, e também da teoria de colisão utilizada. Muitas teorias funcionam bem para altas energias incidentes mas são pouco confiáveis à baixas energias incidentes, particularmente no limiar de ionização. Também, teorias que requerem funções de onda para o contínuo são difíceis de usar, porque o cálculo das funções de onda satisfatório para o contínuo de estados iônicos é, em geral, uma tarefa muito difícil. Assim, as seções de choque experimentais para a ionização só são descritas por teorias, freqüentemente semi-empíricas, para um conjunto limitado de alvos e/ou intervalos limitados de energias incidentes.

Uma teoria que apresenta uma boa descrição das seções de choque para a ionização simples é chamada de modelo de Bethe-Encontro-Binário^[KIM94] (BEB), e combina o seção de choque de Mott^[MOT30] com o comportamento da seção de choque de Bethe^[BET30] para energias assintóticas. Essa teoria não usa nenhum parâmetro ajustando, e provê uma fórmula analítica simples para a seção de choque para a ionização simples para os casos atômicos ou moleculares. A seção de choque para a ionização simples total é obtida somando as seções de choque para

cada orbital envolvido, sendo necessárias quatro constantes para cada um desses orbitais: A energia de ligação B, a energia cinética do elétron ativo no orbital U, o número de ocupação de elétrons N e uma constante de dipolo Q. As primeiras três constantes estão disponíveis da função de onda do estado fundamental do átomo ou molécula alvo. A fórmula básica para a seção de choque total de ionização por orbital é:

$$\sigma_{ion} = \int_0^{t-1} \frac{d\sigma}{d\omega} d\omega = S \left[F_1 \ln t + F_2 \left(1 - \frac{1}{t} \right) + \frac{1}{2} F_3 \left(1 - \frac{1}{t^2} \right) \right] \quad (2.20)$$

sendo:

$$F_1 = -\frac{1}{(t+u+1)(t+1)}; \quad F_2 = \frac{1}{t+u+1}; \quad F_3 = \frac{4u}{3(t+u+1)} \quad (2.21)$$

onde, $t = \frac{E}{B}$ ($E = \text{Energia incidente}$), $u = \frac{U}{B}$, $S = 4\pi a_0 N \left(\frac{R}{i} \right)^2$ sendo N e i o número de elétrons e a energia de ligação para um dado orbital, respectivamente, $a_0 = 0,529 \text{ 18\AA}$, e $R = 13,6\text{eV}$.

Como foi demonstrado em uma série de publicações (ver [COI97], por exemplo), o BEB modela e reproduz as seções de choque de ionização com precisão para átomos pequenos e para uma variedade de moléculas grandes e pequenas (de H_2 a SF_6). O BEB também modela bem as seções de choque para radicais e para moléculas estáveis, e ao contrário da maioria das teorias, esse modelo é bem satisfatório perto do limiar.

A produção de um íon duplamente carregado ou de dois fragmentos moleculares isoladamente carregados, que são o resultado da ionização de camada interna, pode ser calculada dobrando as seções de choque de ionização de orbitais de átomos/molécula cujas energias de ligação B excedem o dobro da energia de ionização (aproximadamente $B > 40 \text{ eV}$)^[KIM99]. Como toda teoria, o modelo BEB para seções de choque total e diferencial tem seus limites. Por exemplo, esse modelo é uma teoria não-relativística, não devendo portanto ser usado para $T > 10 \text{ keV}$.

CAPÍTULO 3

DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL PARA A IONIZAÇÃO MÚLTIPLA POR IMPACTO DE ELÉTRONS

3.1 INTRODUÇÃO

3.2 O CANHÃO DE ELÉTRONS

3.3 O ALVO GASOSO

3.4 O COPO DE FARADAY

3.5 O TUBO DE ARRASTO DOS ÍONS E A CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO

3.6 VANTAGENS E DESVANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO POR TEMPO DE VÔO

3. DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL PARA A IONIZAÇÃO MÚLTIPLA POR IMPACTO DE ELÉTRONS

3.1 INTRODUÇÃO

O arranjo experimental utilizado neste trabalho possibilitou a realização de medidas da ionização múltipla do átomo de mercúrio pela colisão de elétrons na faixa de energia incidente de 100-1000eV, tal que: $e^- + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{n+} + (n+1)e^-$ ($n=1-7$), bem como a determinação dos potenciais de ionização desse átomo para $n=3-7$. Com uma pequena modificação no sistema, que será apresentada mais adiante, foi possível medir também a seção de choque absoluta do Hg^{n+} para $n=1-7$.

O equipamento consiste basicamente de uma câmara de aproximadamente 300mm de diâmetro por 250mm de altura, dentro da qual foi montado o espectrômetro de massa/carga por tempo de voo, e um sistema externo à câmara de análise e tratamento de sinais, conforme mostra a foto da figura 3.1, e o esquema simplificado do arranjo experimental utilizado (figura 3.2). No procedimento experimental, uma bomba mecânica acoplada a uma janela de 35mm de diâmetro na parede lateral da câmara produz o vácuo primário, reduzindo a pressão em seu interior da atmosférica à 1×10^{-2} Torr. Na base da câmara encontra-se conectada uma bomba difusora que é acionada mecanicamente após o vácuo primário produzido pela bomba mecânica ter sido atingido. O objetivo da utilização da bomba difusora é reduzir a pressão no interior da câmara à uma pressão de operação da ordem de 2×10^{-7} Torr, mantendo-a nesse patamar.

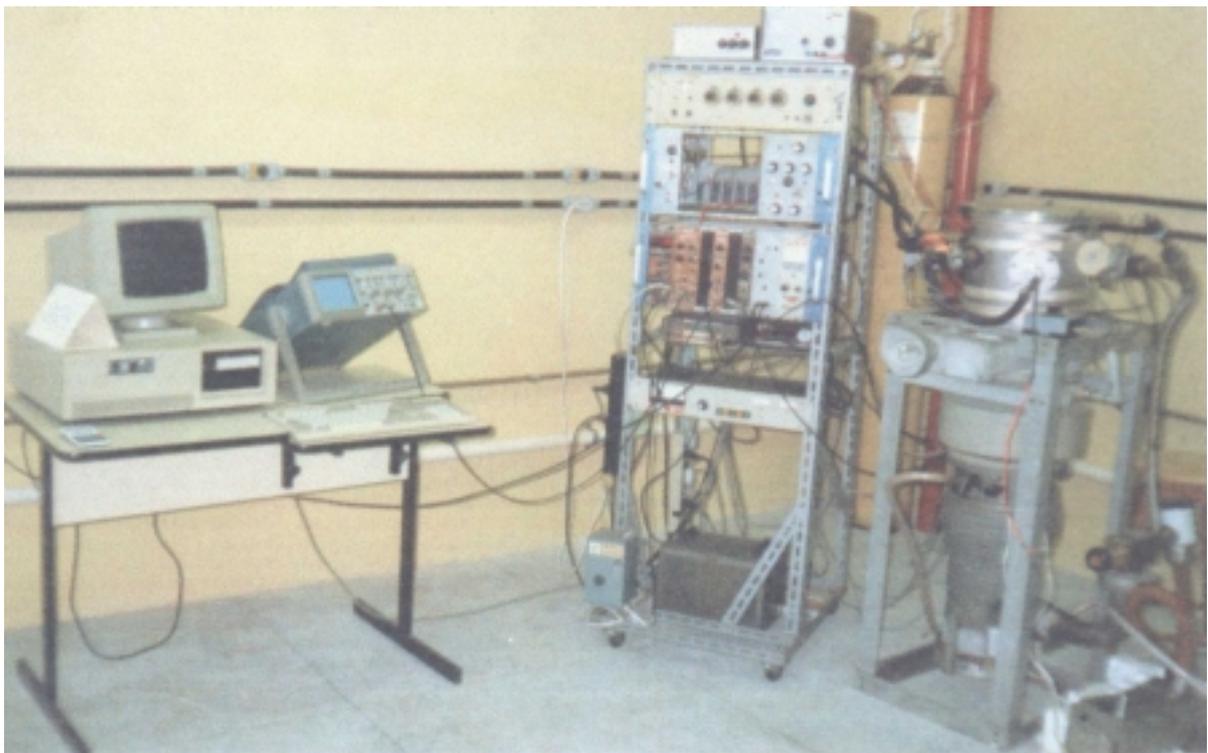


FIGURA 3.1 Foto do aparato utilizado neste trabalho para ionização múltipla de átomos e moléculas.

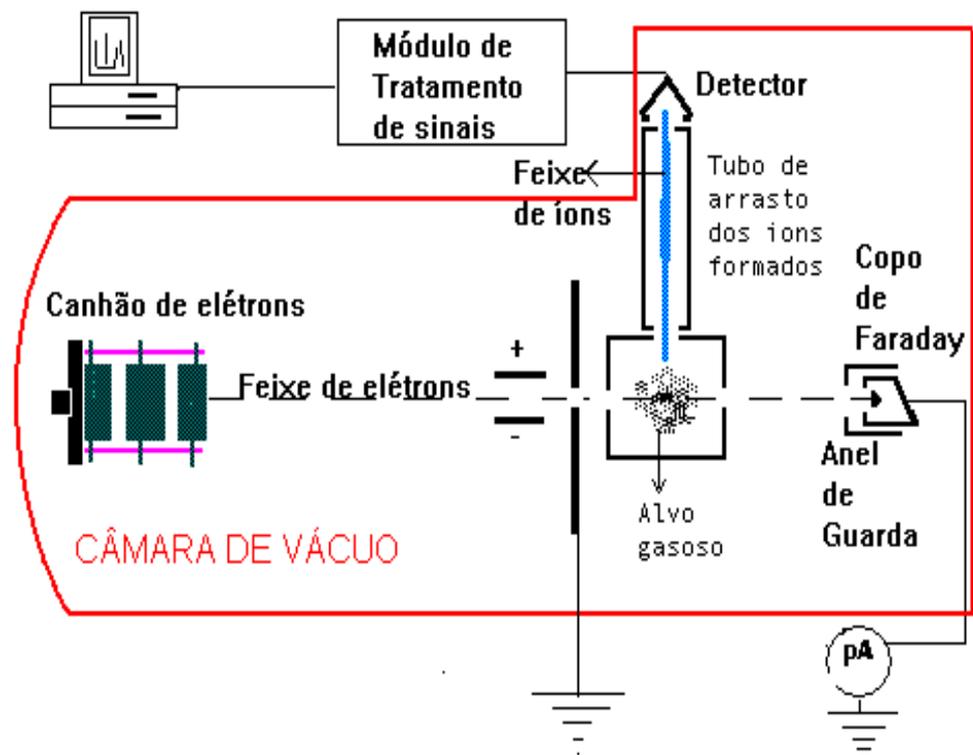


FIGURA 3.2. Esquema fora de escala do arranjo experimental para a ionização do alvo gasoso por impacto de elétrons (pA→pico-amperímetro).

O espectrômetro de massa/carga por tempo de voo (TDV) contido no interior da câmara é formado por um canhão de elétrons, uma pequena câmara contendo o alvo gasoso, um copo de Faraday, um tubo de arrasto dos íons e um detector, como pode ser visto na foto das figuras 3.3a e 3.3b. Uma descrição detalhada de cada componente do Espectrômetro de Massa/carga por Tempo de Voo será apresentada a seguir.

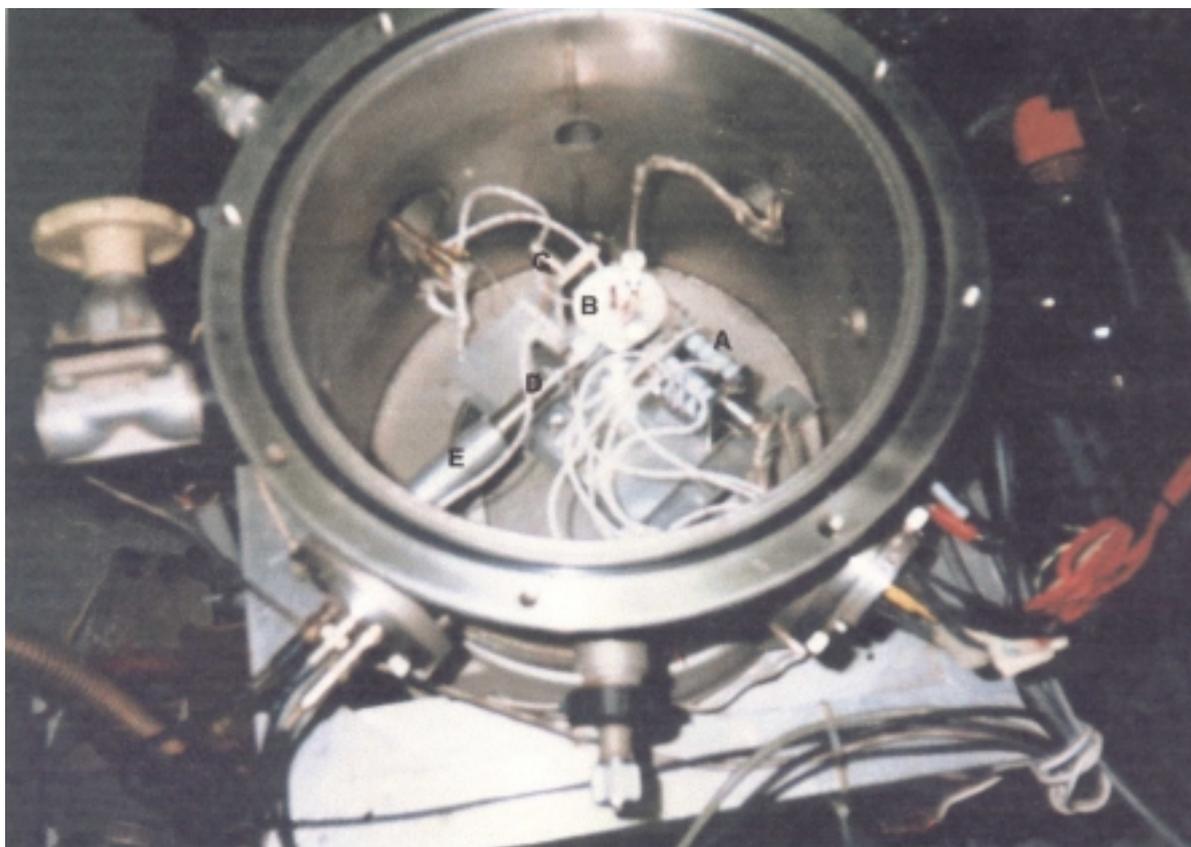


FIGURA 3.3a Foto da câmara de vácuo contendo o espectrômetro de massa/carga por tempo de voo: A) Canhão de elétrons; B) Câmara gasosa; C) Copo de Faraday; D) Tubo de arrasto dos íons; E) Detector iônico sob uma blindagem de alumínio.

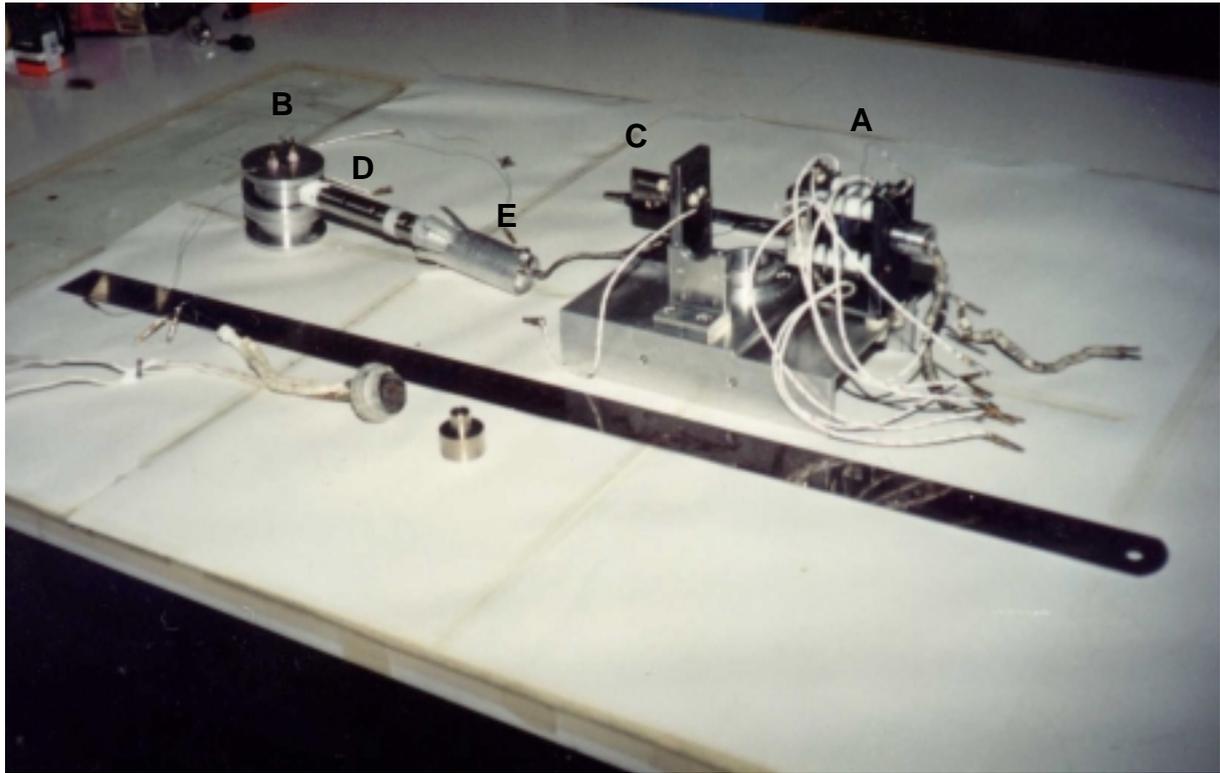


FIGURA 3.3b Foto do espectrômetro de massa/carga por tempo de vôo desmontado sobre a bancada ao lado de uma régua metálica de 50cm. A) Canhão de elétrons; B) Câmara gasosa; C) Copo de Faraday; D) Tubo de arrasto dos íons; E) Detector iônico sob uma blindagem de alumínio.

3.2 O CANHÃO DE ELÉTRONS

O canhão de elétrons utilizado neste trabalho é constituído basicamente de três partes:

- 1) Um filamento (resistência) de tungstênio em forma de “V” modelo A050 da AGAR SCIENTIFIC LTD (Inglaterra), de aproximadamente 100 μ m de diâmetro que é utilizado para gerar elétrons por efeito termoiônico.
- 2) Um conjunto de três eletrodos cilíndricos que formam a lente eletrostática, operando no modo zoom.
- 3) Um conjunto de quatro placas defletoras paralelas XY que defletem e alinham o feixe de elétrons emitido pelo filamento.

A montagem do canhão eletrônico é de fundamental importância no processo de ionização por impacto de elétrons, uma vez que a resolução do espectro do átomo alvo ionizado depende diretamente do alinhamento adequado do feixe eletrônico incidente. Portanto, com o objetivo de se obter feixe de elétrons o mais alinhado possível, o filamento de tungstênio foi montado de tal forma que sua ponta em forma de “V” ficasse centrada no orifício de extração do feixe eletrônico. Uma fonte regulável (0-25Volts, 0-5Amperes) estabilizada, modelo TC 20-05 TECTROL, ligada às duas extremidades da base do filamento, alimenta-o com uma corrente elétrica de aproximadamente 2A. Ao ser atravessado por essa corrente o filamento é aquecido à uma temperatura da ordem de 2.700⁰C.

Uma fonte de tensão que pode variar de 0 a -3kV , modelo 246HVS da KEITHLEY INSTRUMENTS, é utilizada para aplicar uma diferença de potencial ($-V_{cc}$) entre a grade extratora e o filamento, provocando a extração e aceleração do feixe de elétrons. Um pulsador conectado á grade extratora faz com que o feixe viaje em direção ao alvo gasoso em “pacotes” de elétrons em intervalos de $10\text{-}30\mu\text{s}$, e tempo de duração de cada pulso variando entre 100ns e $3\mu\text{s}$.

3.3 O ALVO GASOSO

A câmara contendo o alvo gasoso é formada por um pequeno cilindro de alumínio de aproximadamente 40 mm de diâmetro por 15mm de altura, com orifícios de entrada e saída do feixe eletrônico de $1,0\text{mm}$ de diâmetro. Na base inferior da câmara encontra-se um reservatório de 10mm de diâmetro e 20mm de altura, contendo mercúrio líquido. Devido à baixa pressão do sistema, o mercúrio evapora naturalmente à temperatura ambiente de 22°C e, por difusão, o vapor de mercúrio preenche a câmara gasosa à uma pressão 100 vezes maior do que a pressão de base, ou seja, aproximadamente 2×10^{-5} Torr. Essa pressão foi medida e monitorada por um BARATRON modelo 690A01TRB da MKS.

No interior da câmara gasosa o feixe de elétrons colide com as partículas do alvo gasoso produzindo assim a ionização, gerando íons de Hg^{n+} , num regime de colisão única. A região de interação é de aproximadamente 30mm de comprimento

por 1mm de diâmetro. Duas placas paralelas são dispostas paralelamente ao feixe de elétrons. Uma das placas é feita de alumínio, e sobre ela é aplicado um potencial elétrico de +12V. Esse potencial é suficiente para repelir os íons gerados, mas não causa alteração significativa na trajetória do pacote de elétrons, visto que o feixe incidente possui energia entre 100-1000eV. A outra placa é feita de tela de molibdênio de 86% de transparência^[FON93], e sobre ela é aplicado um potencial de -12V. Essa tela, que assume a função de grade extratora, atrai os íons gerados na região de interação, permitindo que estes a atravessem e se desloquem em direção à uma abertura de 10mm de diâmetro, na qual encontra-se o tubo de vôo. O feixe de elétrons continua sua trajetória após o impacto com o alvo, dirigindo-se ao orifício de saída, que se encontra na mesma direção do orifício de entrada do feixe. Após sair da câmara gasosa, o feixe de elétrons é coletado por um copo de Faraday conectado a um pico-amperímetro, que registra a corrente eletrônica do feixe incidente que é utilizada para normalização.

Na parte superior da câmara gasosa há uma pequena abertura de aproximadamente 5mm de diâmetro por onde penetra um tubo conectado à uma válvula de pressão, possibilitando a admissão de outro tipo de gás no interior da câmara gasosa. No presente trabalho foi utilizado também argônio como alvo, injetado na câmara por meio da válvula de admissão. Esse elemento serviu tanto para calibrar o equipamento (conforme será apresentado ainda neste Capítulo), quanto para normalizar a medida da seção de choque de ionização simples do mercúrio (como será visto no Capítulo 4).

3.4 O COPO DE FARADAY

Após sair da câmara contendo o alvo gasoso, o feixe de elétrons é coletado por um copo de Faraday ligado à um pico-amperímetro modelo 486 KEITHLEY, que registra a corrente de elétrons do feixe incidente (I^-). Essa corrente de elétrons é permanentemente monitorada e mantida constante durante todo o experimento. Um valor típico para a corrente eletrônica, de tal forma a otimizar a resolução abrange uma faixa entre 0,5 – 5nA.

O copo de Faraday utilizado neste trabalho é formado por um cilindro de cobre de ≈ 10 mm de diâmetro cortado em bixel e com profundidade variando entre 15-20mm, conforme pode ser visto na ilustração da figura 3.3. Esse formato impede que os elétrons secundários espalhados após a colisão do feixe primário contra as paredes do metal retornem em direção deste. Também, com objetivo de impedir que os elétrons secundários escapem do Copo de Faraday mascarando assim a leitura da corrente de elétrons feita no pico-amperímetro, é utilizado um anel de guarda colocado na entrada do copo, polarizado com um potencial de -24V.

Segundo J. A. McClelland^[MCC97], o copo de Faraday opera pelo princípio da indução, ou seja, qualquer carga introduzida em seu interior será medida, mesmo se a carga não chegar a atingir as paredes internas. Desta forma, o valor da corrente de elétrons registrada pelo pico-amperímetro não diferencia significativamente do valor da corrente eletrônica gerada pelo canhão de elétrons.

3.5 O TUBO DE ARRASTO DOS ÍONS E A CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO

O tubo de arrasto dos íons é formado por um cilindro de alumínio de 10mm de diâmetro por 110mm de comprimento. Localizado na abertura da câmara gasosa descrita no item 3.2, o tubo de arrasto dos íons possui em ambas as extremidades uma tela de molibdênio com as mesmas características físicas da tela extratora de íons anteriormente mencionada. Na extremidade oposta à câmara gasosa é acoplado o detector de íons do tipo multiplicador de elétrons da marca K&M Eletronic, modelo 7551H1.

Após serem formados na região de interação no interior da câmara gasosa, os íons são extraídos e acelerados em direção ao tubo de vôo, que é mantido a um potencial fixo compreendido no intervalo -24 e $-150V$. O valor ótimo desse potencial depende de diversos ajustes feitos para se obter a melhor resolução do espectro. No interior do tubo de vôo (região livre de campo), os íons seguem em movimento uniforme em direção à outra extremidade, atingindo então, o detector, que é mantido a um potencial de $-4.500V$. O sinal emitido pelo detector é enviado para um módulo de tratamento composto basicamente de um pré-amplificador, um amplificador, um discriminador de pulso, um contador e um analisador de espectro (MCA). A seguir serão apresentadas especificações mais detalhadas sobre cada um desses componentes.

a) Pré-Amplificador

O pré-amplificador permite o casamento de impedâncias entre o detector e o amplificador, além de dar forma (integrar/diferenciar) e amplificar o pulso. Localiza-se próximo do detector a fim de eliminar o máximo possível o problema de ruído captado por indução eletromagnética e minimizar a perda da intensidade do sinal. Neste trabalho foi adotado o modelo 9301 da ORTEC, que é um modelo para pulsos rápidos. O restante do sistema de análise do sinal segue o padrão NIM(*Nuclear Instruments and Modulus*).

b) Amplificador

O amplificador tem como objetivo amplificar e dar forma ao pulso. Foi utilizado um FAST FILTER AMPLIFIER modelo 579 da ORTEC, cujo ganho foi de até 500 vezes, e constante de tempo de 500ns.

c) Discriminador

O ruído foi minimizado por discriminação da altura dos pulsos. Foi utilizado um discriminador à fração constante (constant fraction discriminator) modelo 473A CONSTANT FRACTION DISCRIMINATION da ORTEC, porque os pulsos provenientes do detector são de altura variável. Assim foi minimizado o efeito de flutuação temporal na discriminação (jitter) que degrada a resolução final.

d) Contador

A medida de tempo de voo é realizada por um conversor de tempo-amplitude (TAC) da ORTEC modelo 476 TIME TO PULSE HEIGHT CONVERTER/SCA. Um sinal de início (start) é enviado ao TAC toda vez que o feixe de elétrons é pulsado,

e um sinal de fim (stop) é enviado pelos íons ao atingirem o detector. O circuito do pulsador gerador de sinal de start está descrito em detalhes na referência [ALM97a].

e) Analisador de espectro

O espectro de massa é analisado por uma placa conversora analógico-digital modelo TRUPP incorporada a um microcomputador. Esta placa é controlada por um programa multicanal da ORTEC modelo MAESTRO. Esse programa permite a determinação da área sob os picos de cada espécie iônica no espectro de massa obtido.

O objetivo básico do tubo de arrasto de íons, ou tubo de vôo, é permitir a separação temporal das diversas espécies iônicas em função do tempo gasto entre a criação e detecção dos íons. A resolução da equação de movimento dos íons ao longo do tubo de vôo mostra que o tempo total de vôo depende linearmente da raiz quadrada da razão da massa pela carga do íon^[WIL55], tal que:

$$T_{voo} \propto \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (3.1)$$

Por exemplo, a figura 3.4 mostra o espectro do argônio utilizado para calibrar o equipamento. Os canais do eixo horizontal correspondem ao tempo de vôo de cada espécie iônica. Através do gráfico de $\sqrt{\frac{m}{q}}$ em função do tempo de vôo (canal) verificou-se a linearidade do sistema, conforme pode ser constatado na figura 3.5, construída a partir do espectro apresentado na figura 3.4.

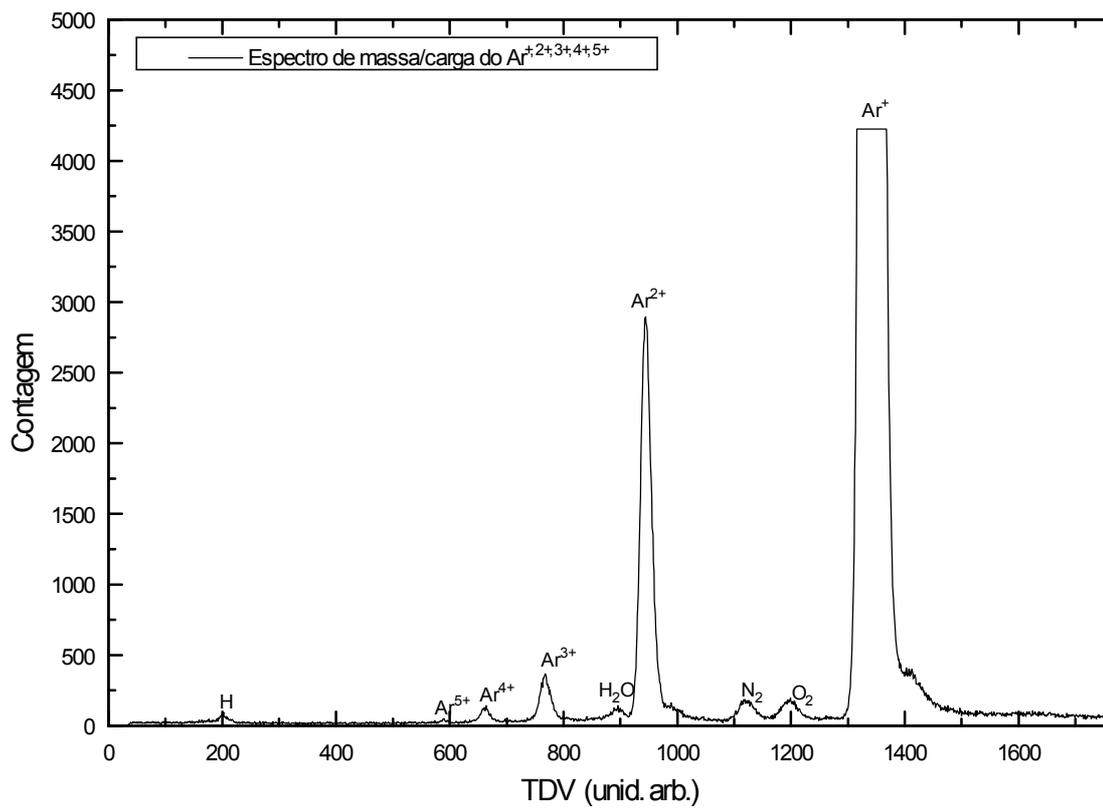


FIGURA 3.4 Espectro de massa/carga do Arⁿ⁺ (n=1-5) com a presença dos contaminantes O₂⁺, N₂⁺, H₂O⁺ e H⁺

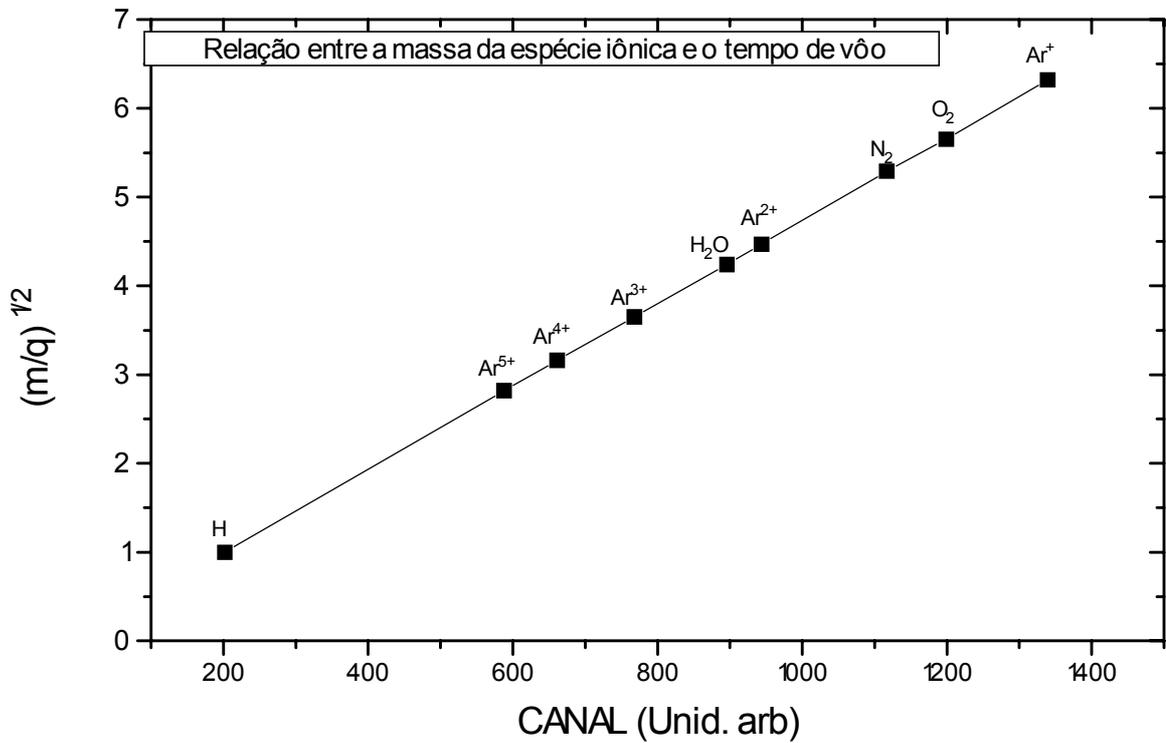


FIGURA 3.5 gráfico da $\sqrt{\frac{m}{q}}$ em função do tempo de voo (canal) das diversas espécies iônicas mostradas na figura 3.4. Este gráfico evidencia a adequada calibração do equipamento para a realização do experimento.

De acordo com L. J. Kieffer e G. H. Dunn^[KIE66], as seções de choque de ionização múltipla podem ser obtidas a partir da expressão

$$\frac{I^+(E)}{I_0(E)} = \rho L \sum n \sigma_n(E) = \rho L \sigma_i(E), \quad (3.3)$$

onde:

- $I^+(E)$ é a corrente total de íons gerada pelo impacto de elétrons
- $I_0(E)$ é a corrente de elétrons com energia E
- ρ é a densidade do alvo gasoso
- L é o comprimento do alvo gasoso na faixa de impacto do feixe de elétrons
- σ_n é a seção de choque de grau de ionização n

Portanto, além da calibração adequada do sistema, alguns cuidados fundamentais devem ser tomados na determinação dos parâmetros $I^+(E)$, $I_0(E)$ e ρ , a fim de que se possa obter medidas acuradas das seções de choque de ionização múltipla. Os cuidados que se deve ter no momento de determina-los são as seguintes:

I. Corrente total de íons (I^+) gerada pelo impacto de elétrons

- a) Conhecimento da fração de íons coletados
- b) Não reflexão de íons no coletor
- c) Não existência de íons espúrios ou corrente de elétrons
- c) Separação dentro dos componentes de estados finais.

II. Corrente de elétrons (I_0) com energia E :

- a) Coleção da totalidade de elétrons que produzem ionização no copo de Faraday.
- b) Não existência de corrente de elétrons secundários quando estes atingem o copo de Faraday.
- c) Não reflexão de elétrons no coletor (copo de Faraday).
- d) Não coleção de elétrons secundários gerados quando o feixe incidente se choca contra as paredes da câmara ao passar pelas aberturas.

III. Densidade (ρ) do alvo gasoso

- a) Precisão na medida do valor da densidade
- b) Conhecimento das temperaturas do medidor de pressão e da região de ionização
- c) Precisão na pressão de vapor do alvo a ser ionizado.
- d) Homogeneidade do alvo e do feixe de elétrons

3.6 VANTAGENS E DESVANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO POR TEMPO DE VÔO.

A utilização do espectrômetro por tempo de vôo possui vantagens e desvantagens em relação a outros tipos de espectrômetro utilizados na medida de seções de choque de ionização múltipla^[FON93]. Uma primeira vantagem que pode ser observada é a rapidez com que um espectro pode ser obtido. Outra vantagem é que o espectro inteiro de massa pode ser ajustado para cada valor do campo elétrico acelerador aplicado. Com isso é possível buscar a melhor resolução simplesmente manipulando os campos aceleradores. Uma outra grande vantagem de se utilizar este tipo de espectrômetro é que a razão entre o número de íons que entram no tubo e o número de íons que alcançam o detector independe da razão m/q .

Com relação às desvantagens, talvez a principal seja a sua limitada resolução. Os espectrômetros por tempo de vôo possuem melhor resolução para pequenas razões de m/q , mas à medida em que essa razão cresce, cresce também a dificuldade para se obter espectros de boa resolução. Uma forma de minimizar esse problema é aumentando o comprimento do tubo de vôo, pois a resolução depende linearmente desse comprimento^[WIL55]. Por outro lado, existe um fator limitante para esse comprimento: quando o tubo é muito longo surge a necessidade de se focalizar o feixe de íons no detector. Além disso, o aumento do percurso dos íons ao longo do tubo aumenta a chance desses íons sofrerem alterações em seus estados de cargas iniciais, devido a possíveis colisões com gases e impurezas contidas no tubo de vôo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 INTRODUÇÃO

4.2 ESPECTROS DO MERCÚRIO

4.1 OS POTENCIAIS DE IONIZAÇÃO DO Hg^{n+} ($n=3,7$)

4.1.1 Procedimento de medição

4.1.2 Resultados

4.2 SEÇÕES DE CHOQUE ABSOLUTAS DO Hg^{n+} ($n=1,7$)

4.2.1 Técnica do fluxo relativo

4.2.2 Procedimento experimental para determinação da seção de choque de ionização absoluta do Hg^{n+} ($n=1-7$)

4.2.3 Resultados

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais. Inicialmente serão mostrados alguns dos espectros de mercúrio obtidos neste trabalho, revelando a evolução dos picos de Hg^{n+} ($n=1=7$) com o aumento da energia de impacto de elétrons dentro da faixa de 100-1000eV. Em seguida, resultados inédito dos potenciais de ionização do Hg^{n+} para $n=3-7$ serão mostrados em forma de tabela e gráficos, e finalmente, tabelas contendo valores experimentais das seções de choque absolutas de ionização do mercúrio para os estados de carga obtidos no presente trabalho serão mostrados ($n=1-7$). Os respectivos gráficos dessas seções de choque serão apresentados no Capítulo 5, juntamente com a análise dos resultados obtidos.

4.2 ESPECTROS DO MERCÚRIO

A ionização múltipla do mercúrio foi obtida por meio do impacto de elétrons com energia variando entre 100-1000eV, por meio da técnica do alvo gasoso e da espectrometria de massa/carga por tempo de voo. O espectro de ionização múltipla desse átomo metálico é descrito pela equação:



sendo n o número de elétrons extraídos do átomo alvo.

Para energia do elétron incidente maior que 100eV o feixe de elétrons sofre pouca deflexão tanto dos campos elétricos existentes no interior da câmara gasosa gerados pelas placas extratoras de íons, quanto dos efeitos da carga espacial dos próprios elétrons durante sua “viagem” em direção à câmara gasosa. Essa deflexão e dispersão sobre o feixe eletrônico prejudica significativamente o processo de ionização do átomo alvo e, conseqüentemente, a resolução do espectro obtido. Por outro lado, com energias no intervalo investigado foi possível obter espectros do mercúrio multiplamente ionizado de boa resolução, permitindo assim a determinação dos potenciais de ionização e das seções de choque de ionização múltipla desse átomo

As figuras 4.1 a 4.4 mostram os espectros de ionização múltipla do átomo de mercúrio por impacto de elétrons com energias de ionização de 150, 280, 400 e 600eV, respectivamente. No espectro da figura 4.1, cuja energia de impacto dos elétrons incidentes é 150eV, é possível ver as presenças claras do Hg^{n+} ($n=1-3$), além dos contaminantes H_2O^+ e H^+ . A existência desses contaminantes justifica-se pelo fato de existir no interior da câmara gasosa gás atmosférico residual que não é totalmente eliminado, mesmo sendo a pressão de operação no interior da câmara gasosa $\approx 2 \times 10^{-5}$ Torr. Neste espectro é possível observar também duas pequenas elevações entre os picos de Hg^+ e Hg^{2+} , e uma entre os picos de Hg^{2+} e Hg^{3+} . Essas pequenas elevações não são devido a gases residuais ou qualquer outro tipo de contaminante, mas, provavelmente, são ocasionados por artefatos experimentais (picos de ruídos). Nas demais figuras é possível observar a evolução dos picos de Hg^{n+} ($n=1-7$) com o aumento da energia de impacto de elétrons.

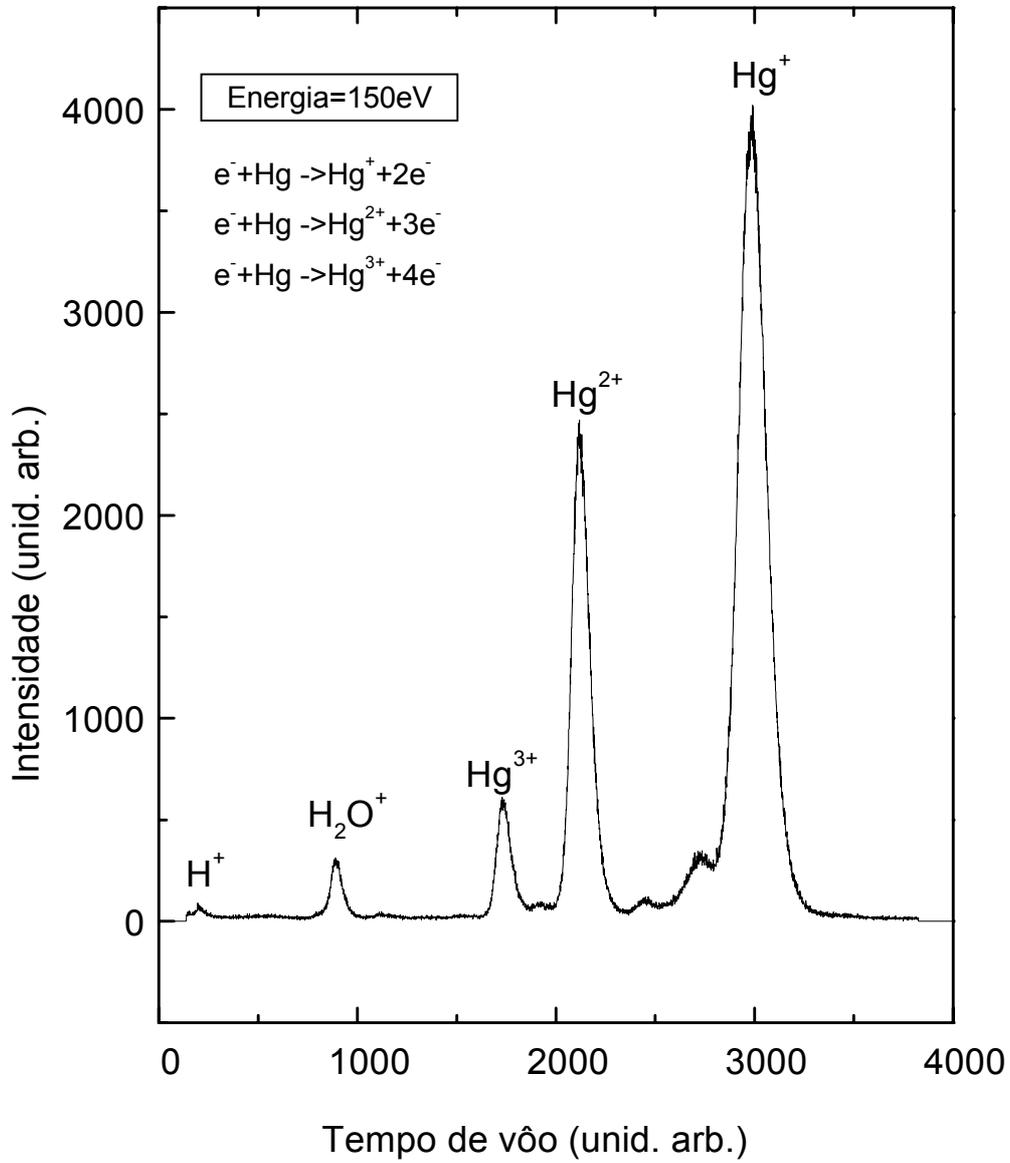


FIGURA 4.1 *Espectro do Hg^{n+} gerado pelo impacto de elétrons com energia de 150eV ($n=1-3$)*

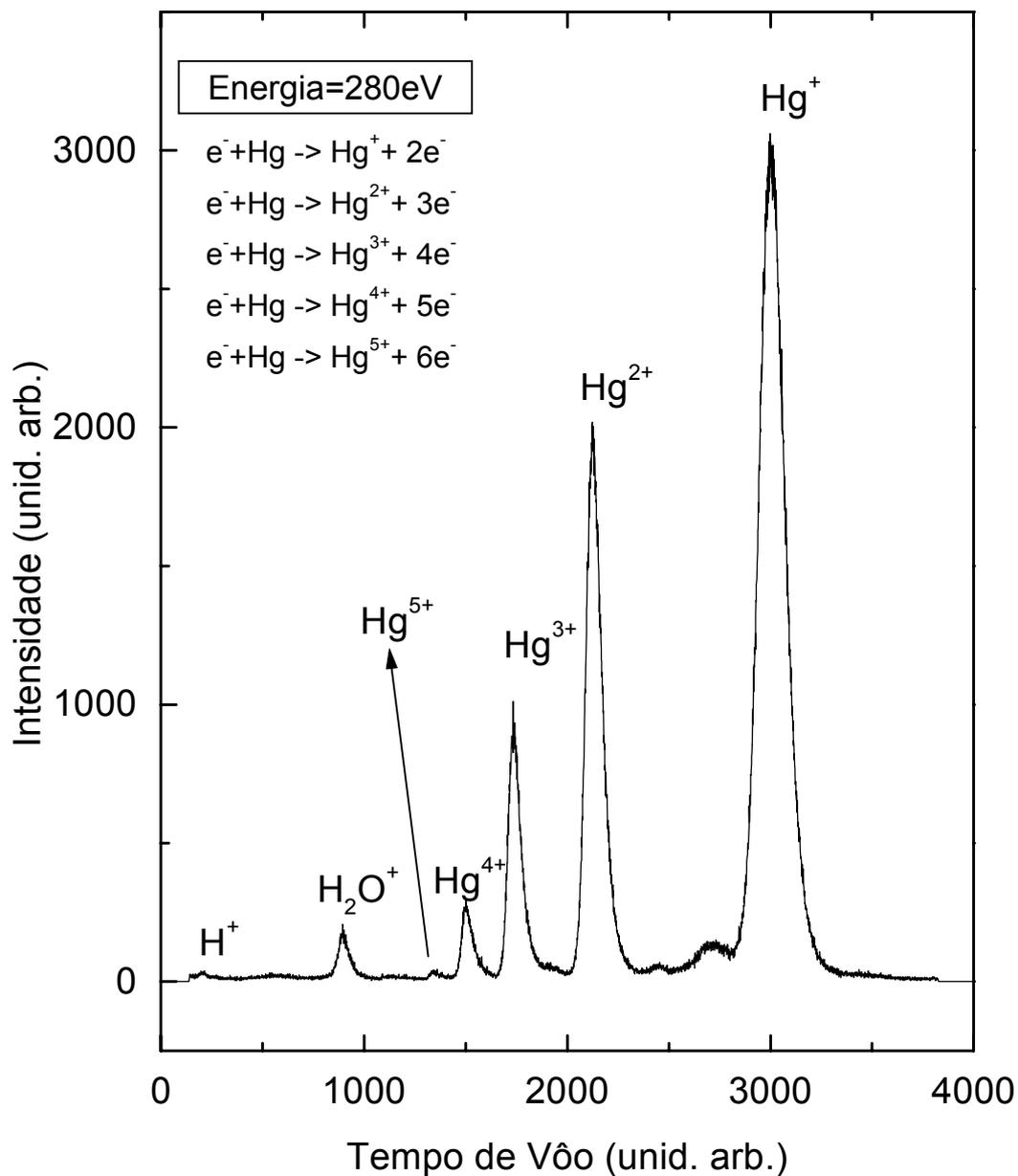


FIGURA 4.2 *Espectro do Hg^{n+} gerado pelo impacto de elétrons com energia de 280eV ($n=1-5$)*

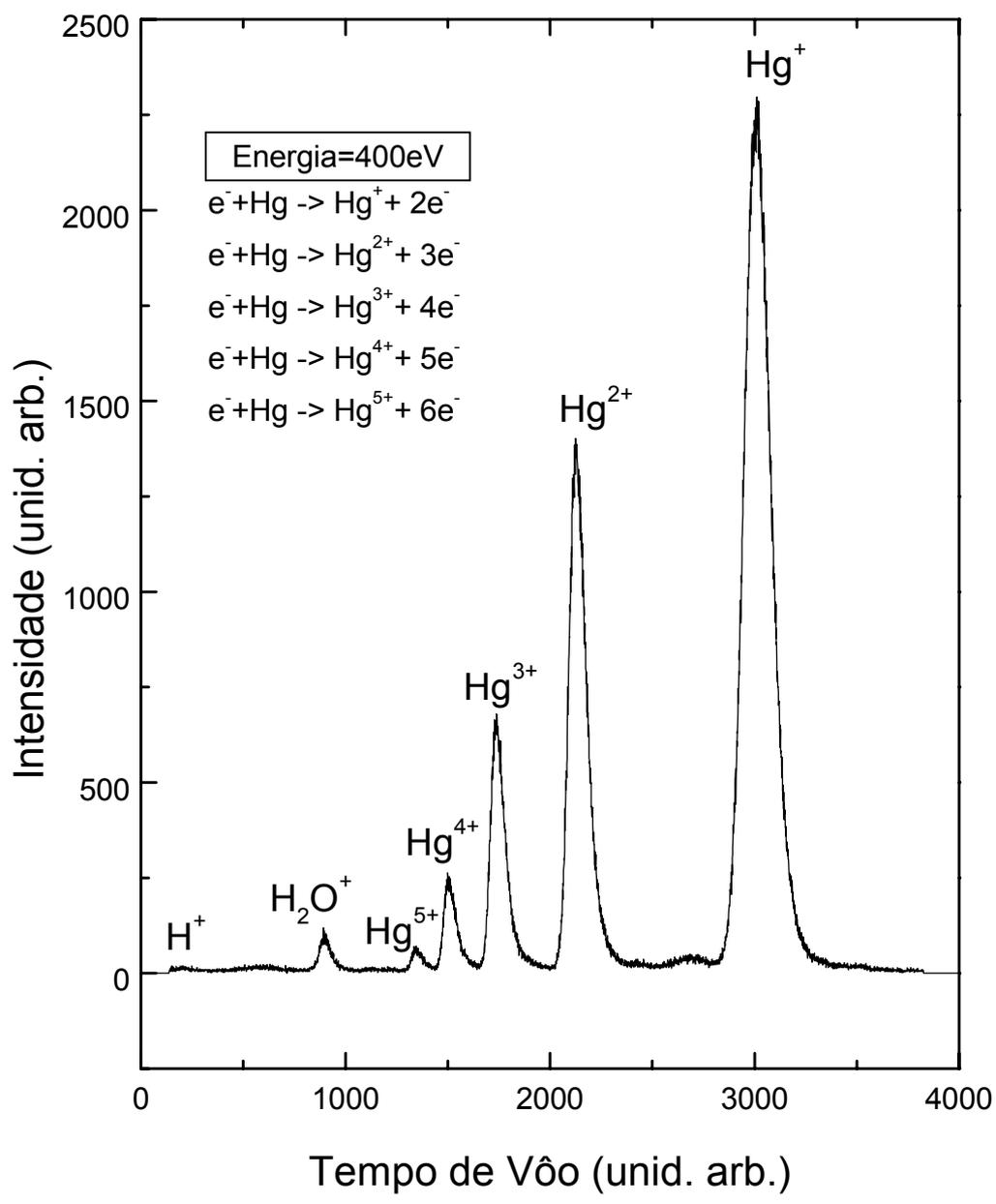


FIGURA 4.3 Espectro do Hg^{n+} gerado pelo impacto de elétrons com energia de 400eV ($n=1-5$)

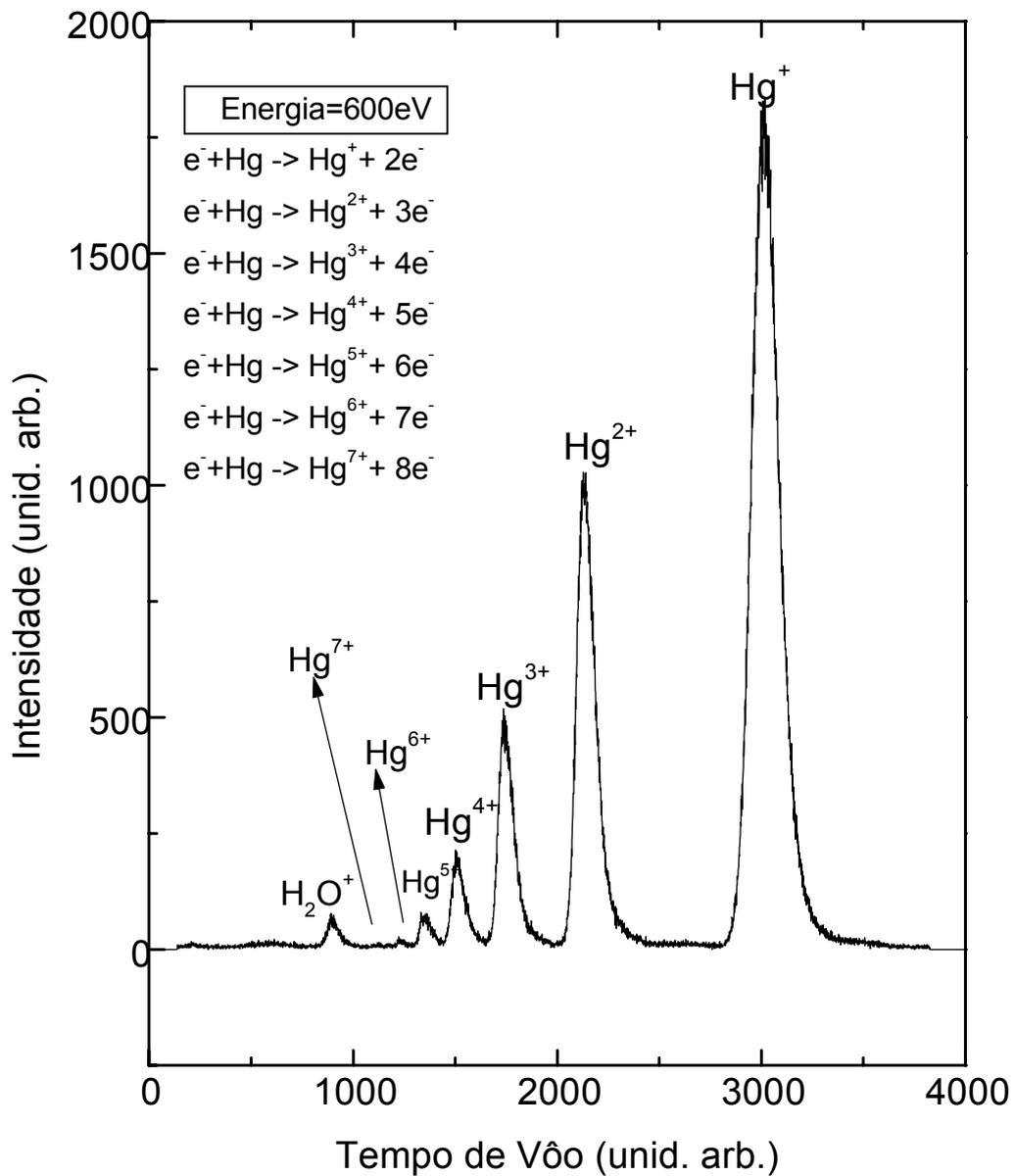


FIGURA 4.4 Espectro do Hg^{n+} gerado pelo impacto de elétrons com energia de 600eV ($n=1-7$)

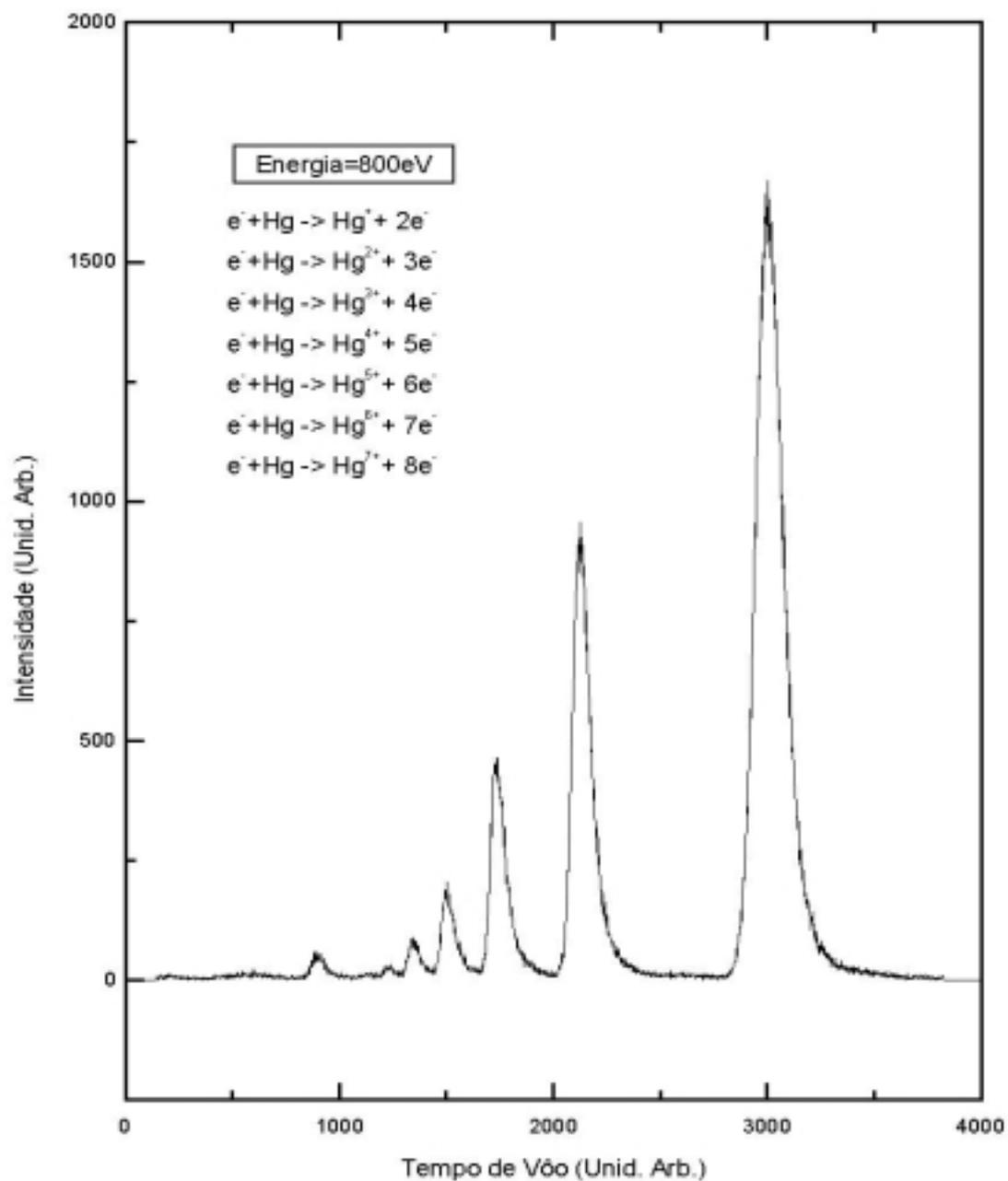


FIGURA 4.5 Espectro do Hg^{n+} gerado pelo impacto de elétrons com energia de 800 eV ($n=1-7$)

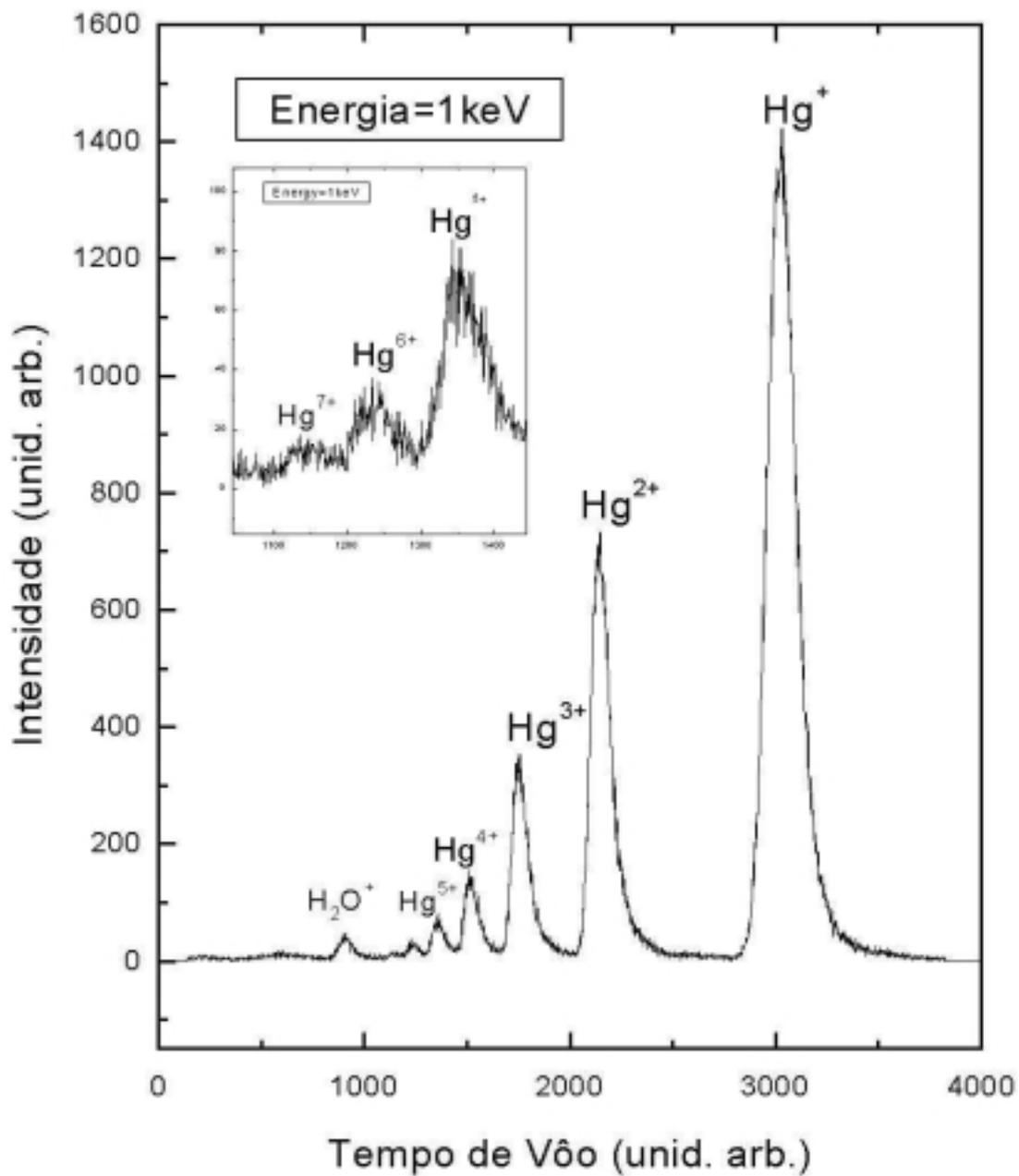


FIGURA 4.6 Espectro do Hg^{n+} gerado pelo impacto de elétrons com energia de 1000 eV ($n=1-7$)

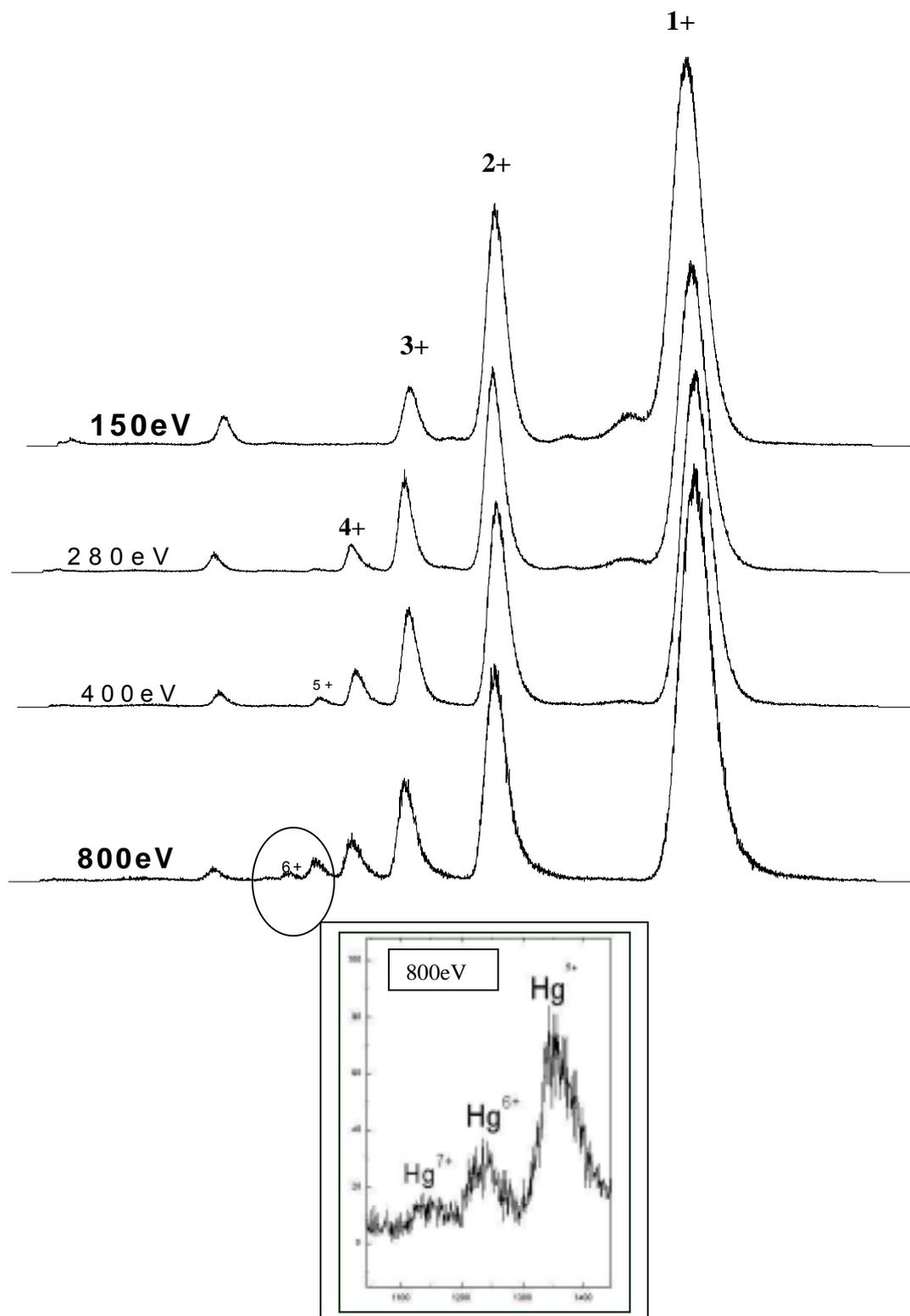


FIGURA 4.7 Espectros do Hg mostrando a evolução do grau de ionização proporcionalmente ao aumento da energia de impacto dos elétrons ($E=150-800$ eV)

4.3 OS POTENCIAIS DE IONIZAÇÃO DO Hg^{n+} ($n=3,7$)

4.3.1 Procedimentos de Medição

A partir dos espectros do Hg^{n+} obtidos, conforme apresentados na seção anterior, foi possível medir os potenciais de ionização deste metal para $n=3-7$. A impossibilidade de se obter os potenciais de ionização dos estados de carga simples e duplo do mercúrio neste trabalho deve-se ao fato de que em 100eV de energia, que é o valor da energia mais baixa utilizada, as curvas das intensidades de Hg^+ e Hg^{2+} encontram-se na parte assintótica, o que impossibilita a obtenção do limiar de ionização desses. Com relação ao Hg^{3+} , embora em 100eV não se possa observar o limiar desse estado de carga, contudo a curva que descreve sua intensidade encontra-se ainda na parte ascendente, tornando-se possível a obtenção do seu limiar de ionização aparente. Para $n=4-7$ é possível observar o crescimento das curvas das intensidades de ionização desde o seu limiar.

No presente trabalho o valor da energia mínima necessária para ionizar o átomo de mercúrio desde seu estado de carga $n=3$ até $n=7$, foi obtido experimentalmente através do prolongamento da parte ascendente das curvas das intensidades relativas dessas espécies iônicas até cruzar o eixo das energias de impacto. Esses prolongamentos das retas foram obtidos através do programa de computador ORIGIN da MICROCAL versão 5.0.

4.3.2 Resultados

As figuras 4.8 a 4.12 mostram as intensidades de ionização múltipla por impacto de elétrons comparadas com os resultados experimentais apresentados por Bleakney, e o prolongamento da reta da parte ascendente dessas intensidades relativas, permitindo assim a determinação dos potenciais de ionização aparentes do Hg^{n+} para $n=3-7$. A tabela 4.1 e a figura 4.13 mostram tanto os valores dessas energias de ionização obtidos no presente trabalho, quanto os valores obtidos por Bleakney em seu trabalho e os valores tabelados no Hand Book de Química e Física^[LIDE00], obtidos por absorção ótica. Portanto, os valores tabelados correspondem aos da própria energia de ionização, e não da energia de ionização aparente.

Na figura 4.13 é mostrado o comportamento de I_n em função do grau de ionização final do átomo alvo. Observa-se um pequeno desvio do comportamento exponencial para I_7 previsto pelo modelo simples de Bohr. Os resultados da tabela 4.1 e a figura 4.13 foram publicados^[ALM00] apresentando resultados inéditos para I_6 e I_7 .

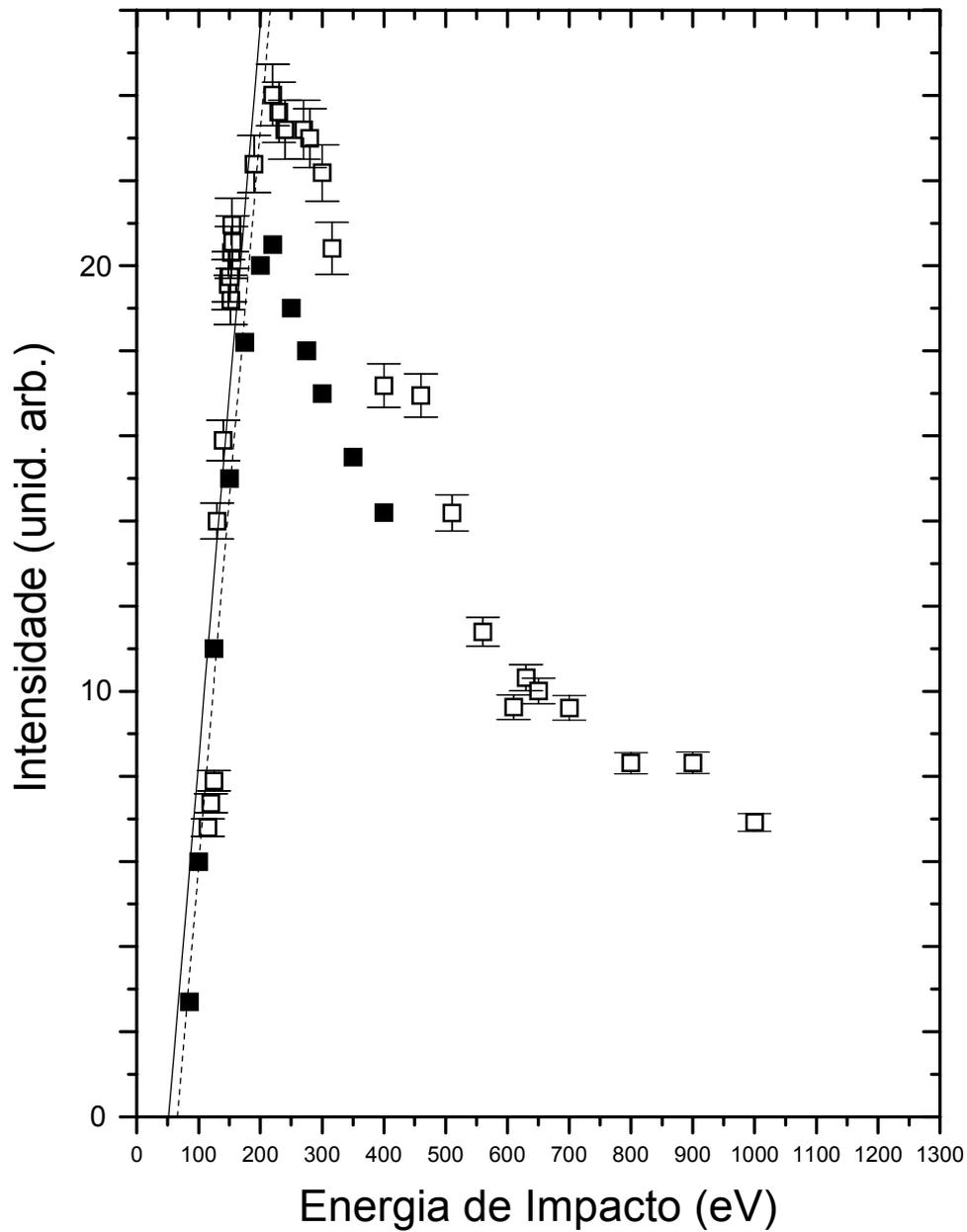


FIGURA 4.8 *Intensidade relativa de ionização do Hg^{3+} . Quadrados abertos são os resultados do presente trabalho, quadrados cheios representam os dados obtidos por Bleakney^[BLE30], linha cheia representam o decaimento linear do presente trabalho, e linha pontilhada o decaimento linear a partir dos dados de Bleakney.*

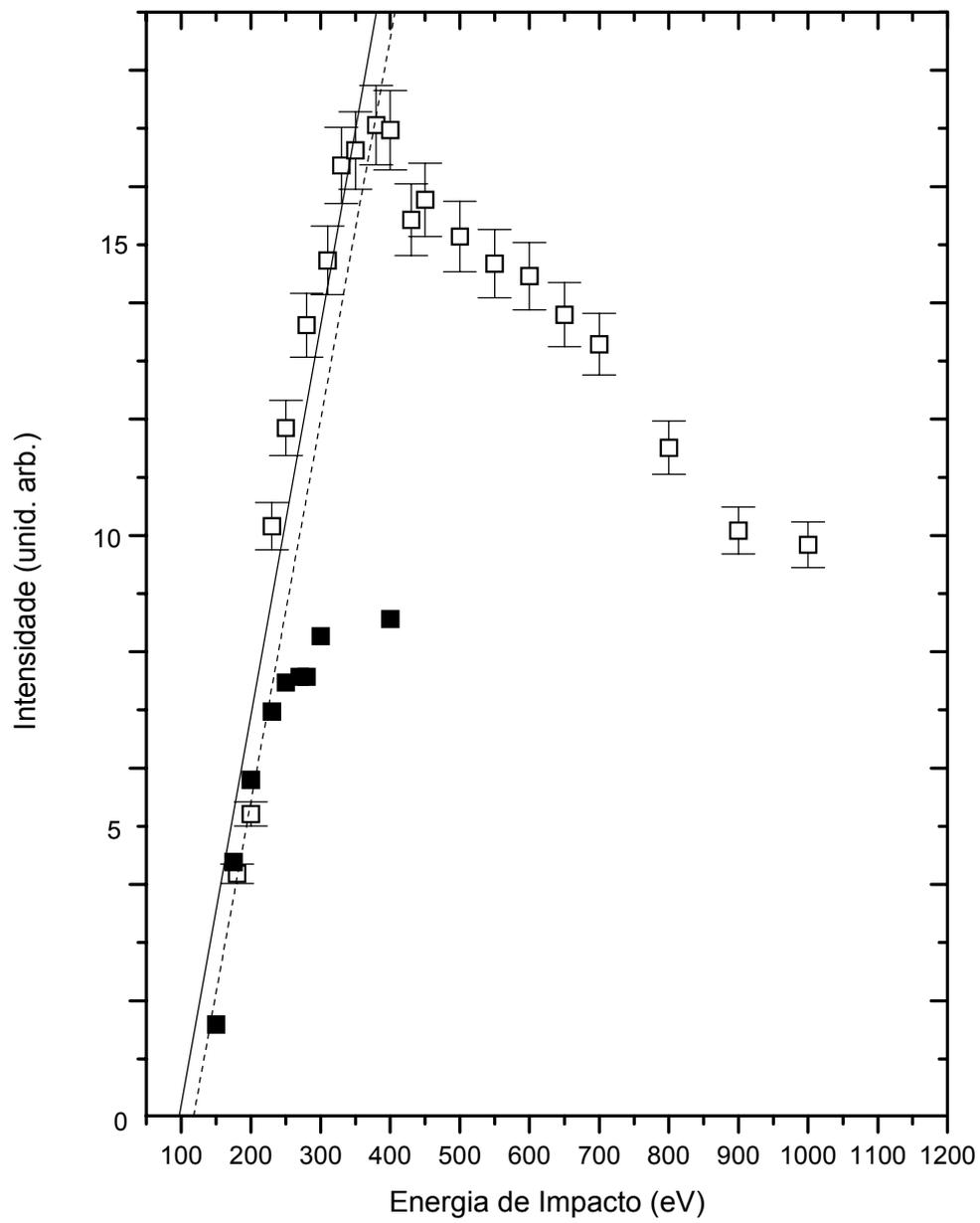


FIGURA 4.9 Intensidade relativa de ionização do Hg^{4+} .

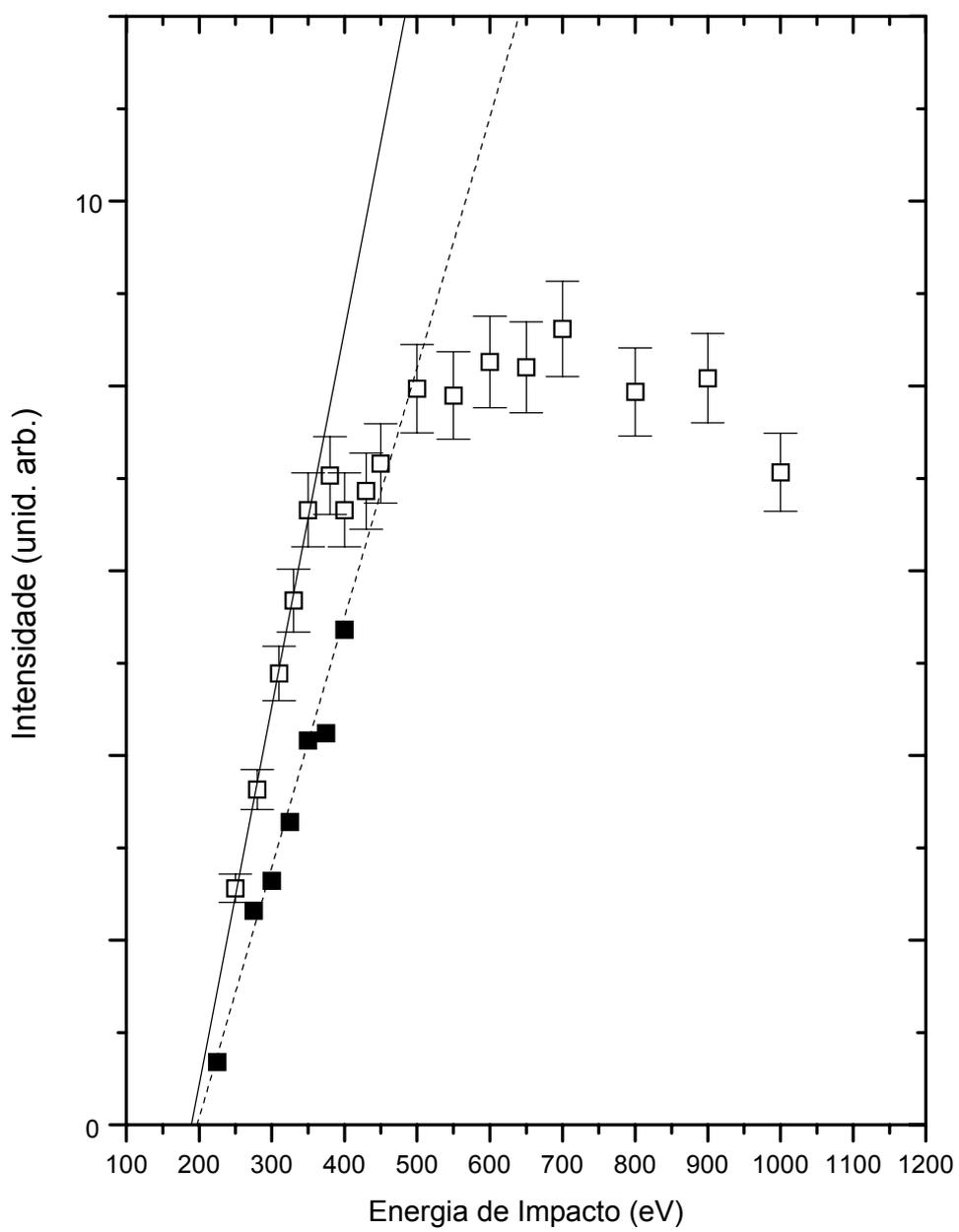


FIGURA 4.10 *Intensidade relativa de ionização do Hg^{5+}*

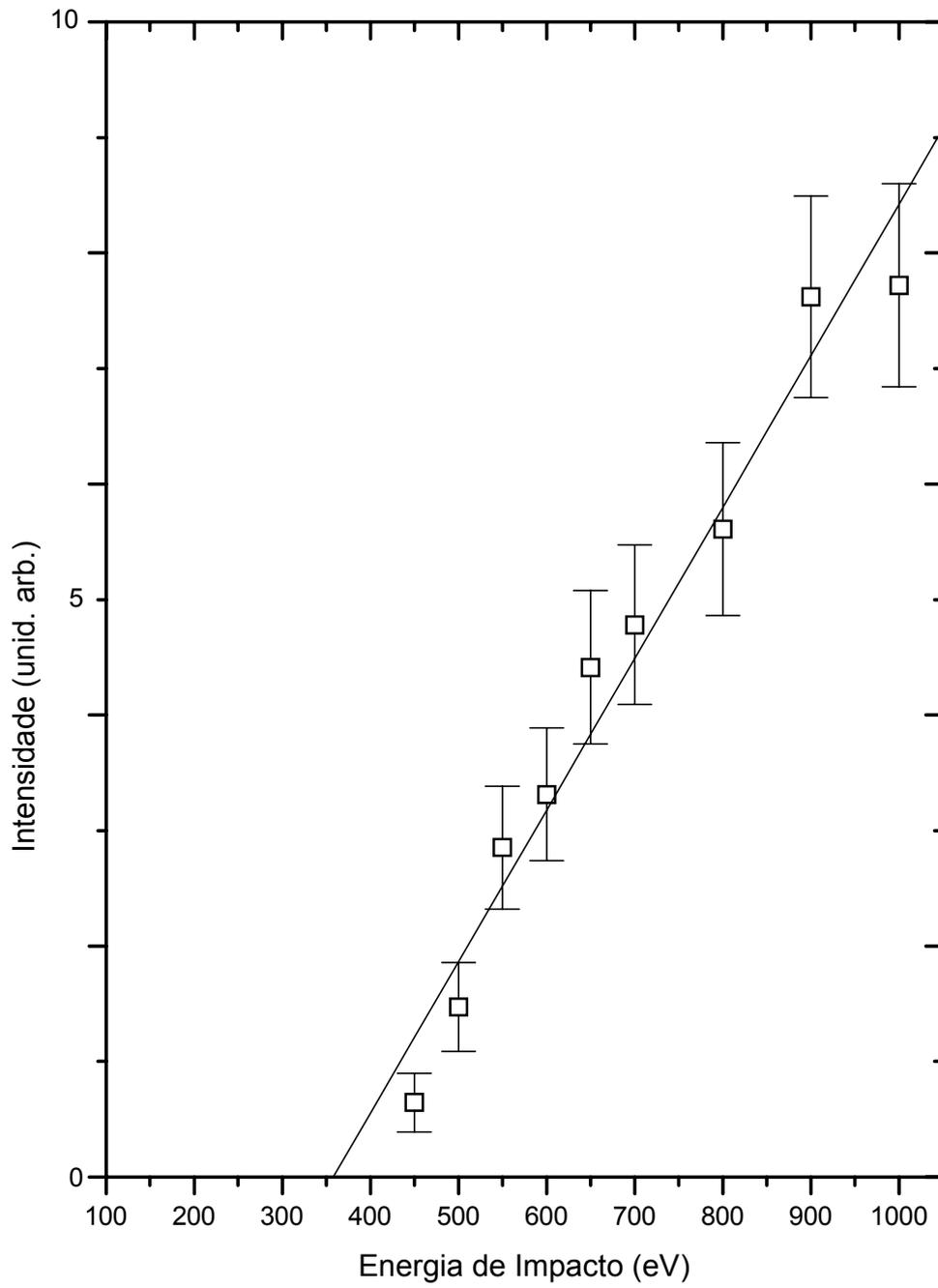


Figura 4.11 *Intensidade relativa de ionização do Hg^{6+} .*

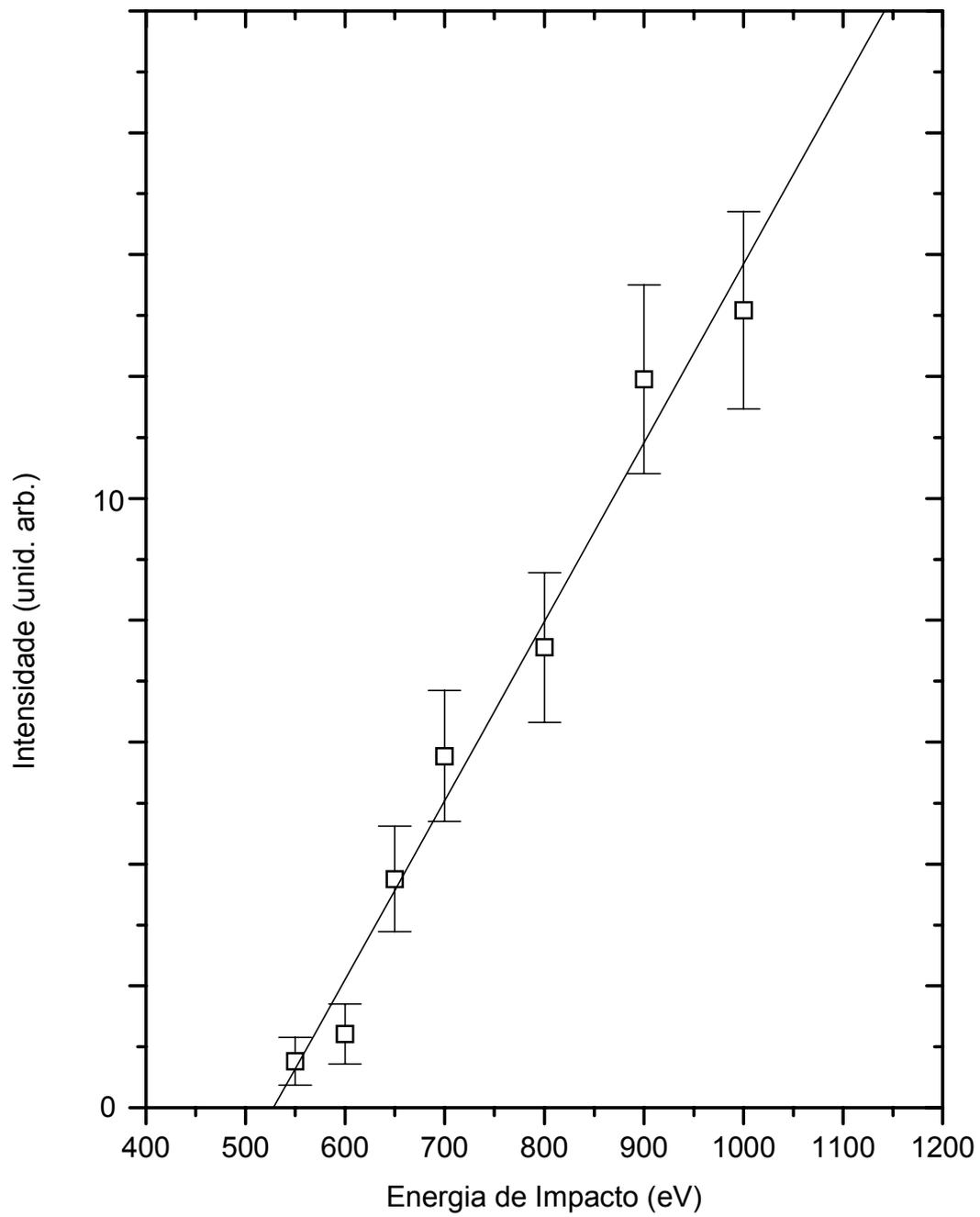


FIGURA 4.12 *Intensidade relativa de ionização do Hg^{7+} .*

TABELA 4.1 *Valores das energias de ionização do mercúrio para os estados de carga $n=1-3$ apresentados na literatura^[LIDE99], $n=1-5$ obtidos por Bleakney em seu trabalho e $n=3-7$ obtidos no presente trabalho.*

n	Fotoabsorção [LID00]	Bleakney	Presente Trabalho
	Energia (eV)	Energia (eV)	Energia (eV)
1	10,437	10,03	—
2	18,759	20,76	—
3	34,202	65	52 ± 24
4	—	117	97 ± 27
5	—	197	177 ± 20
6	—	—	358 ± 119
7	—	—	528 ± 67

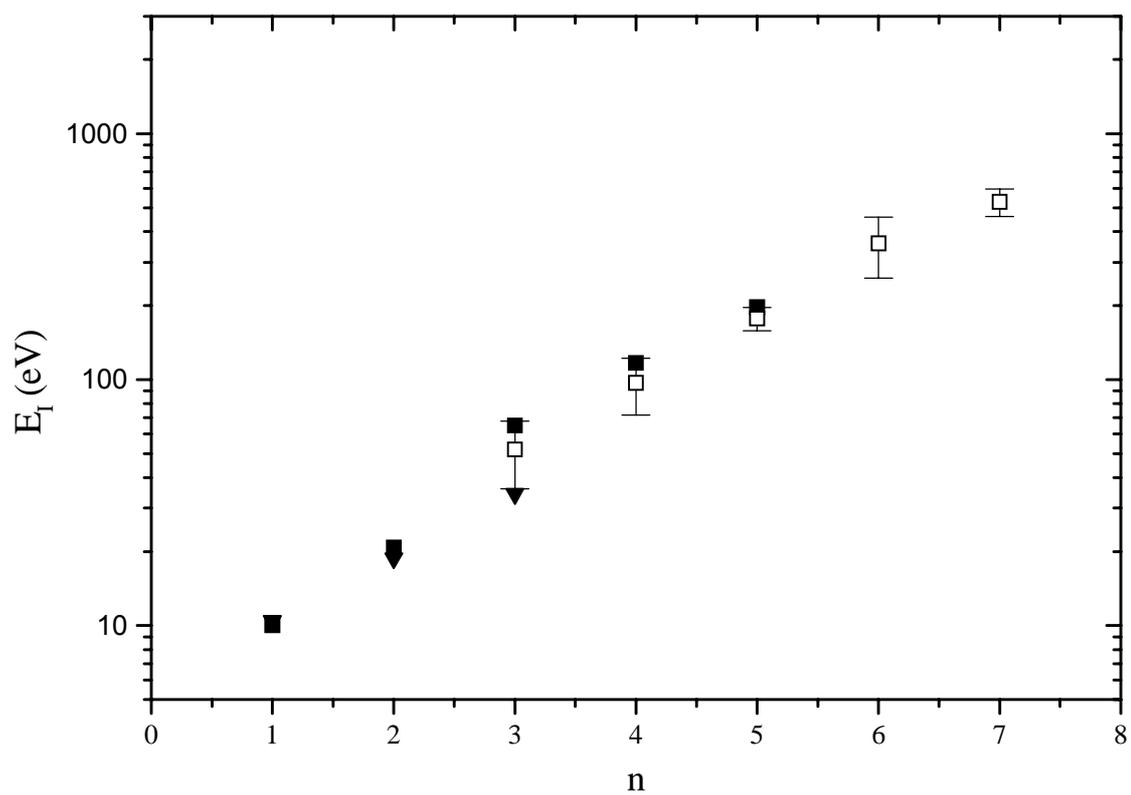


FIGURA 4.13 Gráfico da energia de ionização do mercúrio para $n=1-7$.
 Quadrado aberto: Presente Trabalho ; Quadrado fechado: Dados do Bleakney ;
 Triângulo fechado: Dados de fotoabsorção [LID00].

4.4 SEÇÕES DE CHOQUE ABSOLUTAS DO Hg^{n+} ($n=1,7$)

4.4.1 Técnica do Fluxo Relativo

A seção de choque σ para um determinado processo de ionização, definida em termos de área efetiva de espalhamento por átomos num regime de colisão única ($\sigma n \ll 1$), conforme a equação 3.3, é dada por^[MAR68]:

$$I^+ = I_0 \sigma N \varepsilon \quad (4.1)$$

$$N = N_0 (p/760)(273/T)l \quad (4.2)$$

onde I^+ é a corrente de íons gerados, I_0 é a corrente de elétrons incidente, N é o número de átomos ou moléculas por unidade de área, N_0 é o número de Loschmidt ($N_0 = 2,69 \times 10^{19}$ átomos/cm³), p é a pressão medida em Torr, T é a temperatura expressa em Kelvin e l é o comprimento do alvo gasoso em *cm*. O parâmetro ε é um fator de normalização.

Devido a dificuldade de se determinar experimentalmente todos os parâmetros da equação 4.1 necessários para obtenção da seção de choque absoluta de um determinado alvo gasoso, alguns autores^[SRI75; SYA92] utilizam a técnica do fluxo relativo. Nesta técnica admite-se na câmara dois diferentes tipos de alvos gasosos, sendo um o gás que se deseja estudar, e o outro tomado como padrão que serve como calibrante cujos valores absolutos da seção de choque sejam bem conhecidos. No presente trabalho foi escolhido o argônio como

elemento calibrante, porque a seção de choque de ionização simples deste átomo é conhecida com grande precisão (3,5%)^[STR95]. A seção de choque do alvo analisado é obtida por meio desta técnica a partir da relação^[SYA92]:

$$\sigma_{Hg}^+(E) = \sigma_{Ar}^+(E) \left(\frac{I_{Hg}^+ P_{Ar}}{I_{Ar}^+ P_{Hg}} \right) k_{Hg,Ar} \quad \text{sendo} \quad k_{Hg,Ar} = \frac{\varepsilon_{Ar}}{\varepsilon_{Hg}} \quad (4.3)$$

onde σ_{Hg}^+ e σ_{Ar}^+ são, respectivamente, as seções de choque de ionização simples do mercúrio e do argônio, P_{Hg} e P_{Ar} são as pressões absolutas desses gases, I_{Hg}^+ e I_{Ar}^+ são as correntes iônicas desses dois gases, e $k_{Hg,Ar}$ é a eficiência de detecção dos gases envolvidos.

No presente experimento a razão $\frac{\varepsilon_{Ar}}{\varepsilon_{Hg}} \approx 1$, pois o parâmetro ε é um fator de normalização que inclui a eficiência de transmissão dos íons através do espectrômetro, a transparência das grades dispostas ao longo do espectrômetro, a calibração do medidor de pressão e a eficiência do detector. Uma vez que a trajetória de ambos os íons no interior do tubo de vóo é paralela (comprovada pelo programa computacional SIMION^[SIM88]), a geometria adotada do tubo de vóo é a mesma para ambos os íons, e os procedimentos experimentais adotados no ajuste do valor da corrente de extração de íons minimizaram as perdas dos íons produzidos, é possível considerar $\varepsilon_{Ar} \approx \varepsilon_{Hg}$.

Desta forma, a equação 4.3 se reduz a:

$$\sigma_{Hg}^+(E) = \sigma_{Ar}^+(E) \left(\frac{I_{Hg}^+ P_{Ar}}{I_{Ar}^+ P_{Hg}} \right) \quad (4.4)$$

Assim, conhecendo o valor da seção de choque de ionização simples do argônio através da literatura, e sendo mensuráveis tanto os valores das correntes de íons quanto das pressões do mercúrio e do argônio, foi possível determinar o valor da seção de choque de ionização simples absoluta do mercúrio, e a partir deste, ajustar os demais valores das seções de choque absolutas do Hg^{n+} para $n=2-7$.

4.4.2 Procedimento Experimental para Determinação da Seção de Choque de Ionização Absoluta do Hg^{n+} ($n=1-7$)

O procedimento experimental para execução do método utilizado neste trabalho consistiu basicamente do seguinte: Após aproximadamente 72 horas de bombeamento da câmara gasosa com a bomba difusora sem a presença de alvo gasoso, foi medida a pressão de base (P_b) em seu interior através de um “Baratron MKS”, obtendo-se $P_b = 2 \times 10^{-7}$ Torr. Em seguida foi colocado no reservatório que se encontra na base da câmara gasosa (ver capítulo 3) o mercúrio líquido que, devido à baixa pressão no interior da câmara, evaporou à temperatura ambiente e, por difusão, ocupou o interior dessa câmara gasosa (região de colisão). Com isso, a nova pressão medida nessa região passou a ser $P_{b+Hg} = 4 \times 10^{-5}$ Torr. Então foi injetado pouco a pouco o argônio, e novas leituras de pressão no interior da câmara

gasosa foram feitas à medida em que esse gás ia sendo injetado. Desta forma, a pressão total no interior da câmara gasosa passou a ser dada por:

$$P_{Total} = P_b + P_{Hg} + P_{Ar} = P_{b+Hg+Ar} \quad (4.5)$$

Finalmente tendo sido obtidos os valores de P_{Hg} , P_{Ar} , e determinado I_{Ar}^+ e I_{Hg}^+ a partir dos espectros da mistura *Ar+Hg* (ver figura 4.15), e sendo conhecidos através da literatura os valores da seção de choque do argônio simplesmente ionizado (σ_{Ar}^+), foi determinada a seção de choque de ionização absoluta do mercúrio simplesmente ionizado através da aplicação da equação 4.5, e a partir desta, foram normalizadas as demais seções de choque de ionização deste átomo (n=2-7). As intensidades I_{Hg}^+ e I_{Ar}^+ foram obtidas por ajuste de gaussianas aos picos correspondentes, após a subtração de um fundo linear.

A figura 4.14 apresenta um esquema bastante simplificado do aparato utilizado nesta etapa do trabalho, mostrando o tubo e a válvula de injeção de argônio na câmara gasosa, e o cadinho contendo mercúrio sendo evaporado à temperatura ambiente. A figura 4.15 mostra os espectros do mercúrio e do argônio após a ionização da mistura desses dois gases, para uma energia de impacto dos elétrons da ordem de 200eV. Note neste espectro a presença dos contaminantes H^+ , H_2O^+ , N_2^+ e O_2^+ , além do Ar^+ e do $Hg^{1+,2+,3+}$.

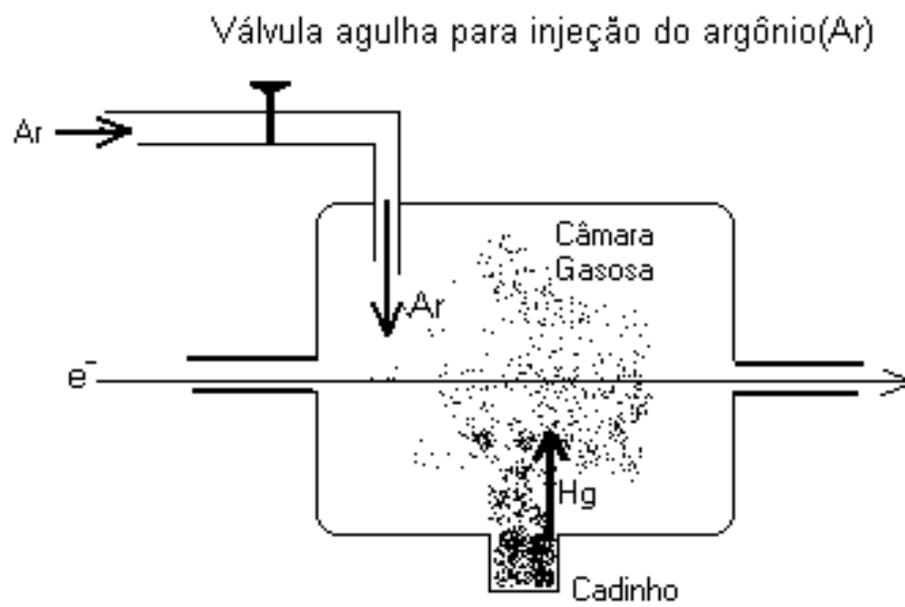


FIGURA 4.14 *Esquema do aparato experimental para o método do fluxo relativo*

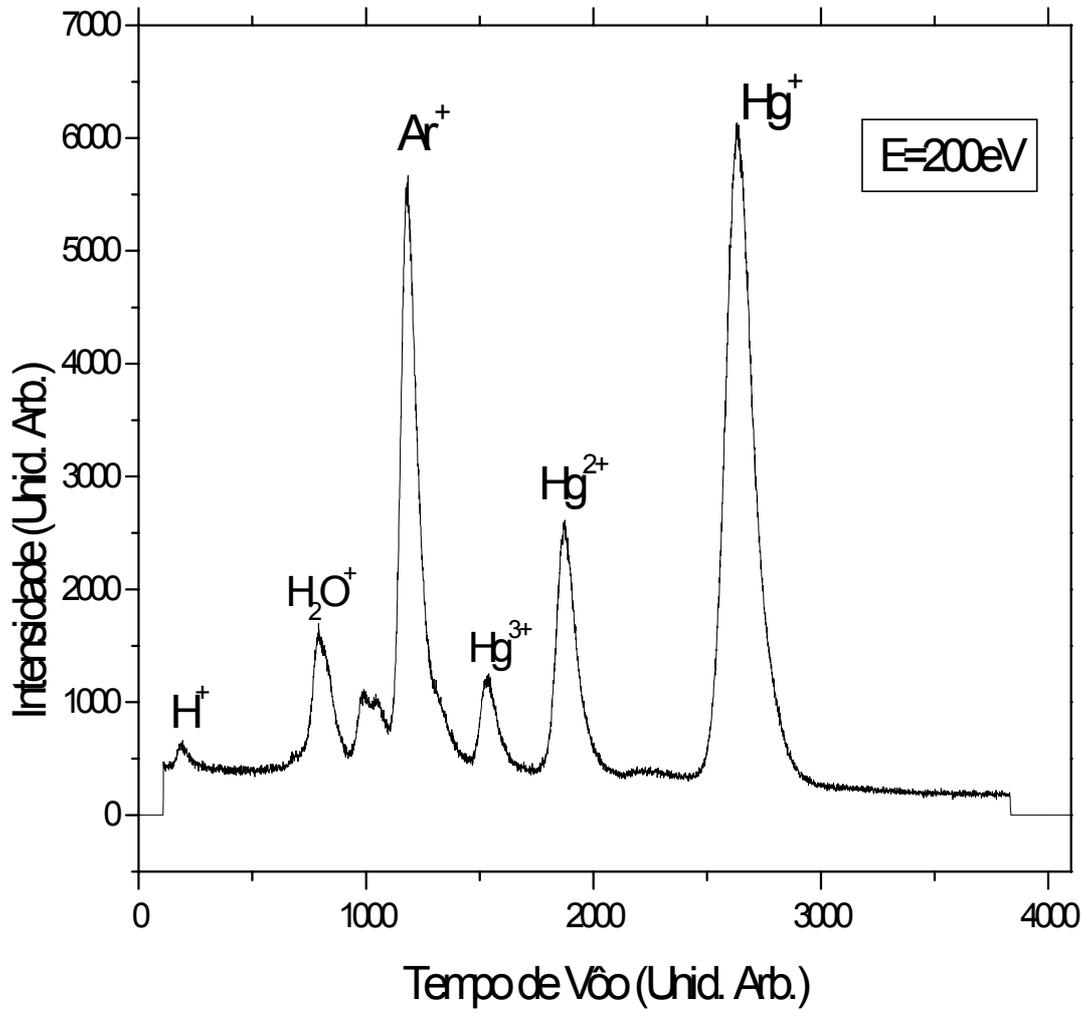


FIGURA 4.15 Espectro de ionização da mistura Hg + Ar, para uma energia de impacto de elétrons de 200eV.

4.4.3 Resultados Experimentais

Os resultados mostrados a seguir são a conclusão desta etapa do trabalho. A tabela 4.2 apresenta um quadro comparativo entre os valores da seção de choque de ionização simples do mercúrio obtidos neste trabalho, e os valores obtidos experimentalmente por outros autores. Na tabela 4.3 estão os valores das seções de choque de ionização múltipla do Hg^{n+} ($n=2-4$) deste trabalho e os medidos por Bleakney, e na tabela 4.4 encontram-se os valores das seções de choque de ionização do Hg^{5+} do presente trabalho e de Bleakney, e os valores inéditos das seções de choque de ionização do Hg^{6+} e Hg^{7+} , para uma variação de energia de impacto dos elétrons entre 100 e 1000eV.

TABELA 4.2 SEÇÃO DE CHOQUE DE IONIZAÇÃO SIMPLES DO MERCÚRIO

<i>Energia de Impacto (eV)</i>	<i>Presente Trabalho (10^{-18}cm^2)</i>	<i>Bleakney [BLE30] (10^{-18}cm^2)</i>	<i>Smith [SMI31] (10^{-18}cm^2)</i>	<i>Jones [JON27] (10^{-18}cm^2)</i>	<i>Harrison [HAR66] (10^{-18}cm^2)</i>	<i>Liska [LIS34] (10^{-18}cm^2)</i>
12	--	50	--	--	--	--
15	--	170	100	240	182	--
17	--	275	--	--	--	--
20	--	--	233	400	325	--
22	--	400	--	--	--	--
28	--	480	--	--	--	--
30	--	--	375	530	485	--
32	--	550	--	--	--	--
40	--	--	460	600	550	--
41	--	575	--	--	--	--
50	--	--	500	--	640	--
51	--	580	--	--	--	--
60	--	--	540	660	--	--
63	--	570	--	--	--	--
70	--	--	550	--	--	--
75	--	--	--	--	650	--
80	--	545	565	--	--	--
90	--	--	575	--	--	--
100	--	500	--	700	620	--
125	--	450	--	--	--	--
150	353,35	420	520	--	--	--

175	--	380	--	--	--	--
180	321,99	--	--	--	--	--
200	298,58	360	475	620	550	--
225	--	340	--	--	--	--
230	274,10	--	--	--	--	--
250	263,82	320	--	--	--	--
300	--	290	420	540	--	--
310	213,69	--	--	--	--	--
330	224,83	--	--	--	--	--
350	219,18	260	--	--	--	--
380	208,29	--	--	--	--	--
400	207,28	240	400	450	400	--
430	182,39	--	--	--	--	--
450	183,83	--	--	--	--	--
500	173,09	--	340	--	--	--
550	170,82	--	--	--	--	--
600	167,50	--	280	--	330	--
650	153,67	--	--	--	--	--
700	146,42	--	250	--	--	--
800	129,79	--	--	--	280	--
900	122,40	--	--	--	--	--
1000	122,23	--	--	--	240	210

TABELA 4.3 SEÇÃO DE CHOQUE DE IONIZAÇÃO DO Hg²⁺, Hg³⁺ e Hg⁴⁺

<i>Energia de Impacto (eV)</i>	σ^{2+} <i>Presente Trabalho (10⁻¹⁸cm²)</i>	σ^{2+} <i>Bleakney (10⁻¹⁸cm²)</i>	σ^{3+} <i>Presente Trabalho (10⁻¹⁸cm²)</i>	σ^{3+} <i>Bleakney (10⁻¹⁸cm²)</i>	σ^{4+} <i>Presente Trabalho (10⁻¹⁸cm²)</i>	σ^{4+} <i>Bleakney (10⁻¹⁸cm²)</i>
38	--	18,0	--	--	--	--
50	--	41,0	--	--	--	--
75	--	72,0	--	--	--	--
86	--	--	--	2,8	--	--
100	--	78,0	7,60	6,0	--	--
115	--	--	8,23	--	--	--
120	--	--	8,83	--	--	--
125	--	87,5	15,66	--	--	--
130	--	--	17,77	--	--	--
140	--	--	21,87	--	--	--
148	--	--	22,07	--	--	--
150	93,05	84,0	22,07	15,0	--	--
151	--	--	21,46	--	--	--
152	--	--	22,71	--	--	--
153	--	--	23,44	--	--	--
154	--	--	22,98	--	--	--
175	--	80,0	--	18,3	--	2,05
180	82,30	--	25,03	--	0,90	--
200	74,96	76,0	26,85	--	1,13	2,90
225	--	--	26,40	20,5	--	3,50
230	70,12	--	25,94	--	--	--

250	68,84	68,0	--	19,3	2,57	3,80
260	--	--	25,94	--	--	--
275	--	--	25,77	18,0	--	--
280	65,73	--	24,80	--	2,95	3,80
300	--	62,0	--	16,5	--	4,10
310	--	--	22,82	350,0	3,19	--
316	--	--	--	400,0	--	--
330	62,66	--	--	--	3,54	--
350	61,53	54,0	--	15,5	3,60	4,10
380	58,38	--	19,21	--	3,70	--
400	58,28	46,0	--	14,0	3,68	4,60
430	51,34	--	--	--	3,34	--
450	51,61	--	18,95	--	3,42	--
500	48,71	--	15,87	--	3,28	--
550	46,17	--	12,74	--	3,16	--
560	--	--	12,50	--	3,13	--
600	45,52	--	11,19	--	--	--
650	40,13	--	12,01	--	2,99	--
700	38,30	--	11,01	--	2,88	--
800	33,45	--	10,02	--	2,49	--
900	29,84	--	10,20	--	2,18	--
1000	28,77	--	--	--	2,07	--

TABELA 4.4 SEÇÃO DE CHOQUE DE IONIZAÇÃO DO Hg⁵⁺, Hg⁶⁺ e Hg⁷⁺

<i>Energia de Impacto (eV)</i>	σ^{5+} <i>Presente Trabalho (10⁻¹⁸cm²)</i>	σ^{5+} <i>Bleakney (10⁻¹⁸cm²)</i>	σ^{6+} <i>Presente Trabalho (10⁻¹⁸cm²)</i>	σ^{7+} <i>Presente Trabalho (10⁻¹⁸cm²)</i>
250	0,66	0,18	--	--
275	--	0,58	--	--
280	0,94	--	--	--
300	--	0,65	--	--
310	1,26	--	--	--
325	--	0,82	--	--
330	1,47	1,03	--	--
350	1,72	--	--	--
375	--	1,07	--	--
380	1,82	--	--	--
400	1,82	1,34	--	--
430	1,88	--	--	--
450	1,96	--	--	--
500	2,07	--	0,011	--
550	2,05	--	0,028	0,013
600	2,14	--	0,024	0,021
650	2,13	--	0,050	0,067
700	2,23	--	0,056	0,103
800	2,06	--	0,102	0,135
900	1,99	--	0,128	0,215
1000	1,92	--	0,176	0,293

CAPÍTULO 5

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 INTRODUÇÃO

5.2 DISCUSSÃO ANALÍTICA DOS RESULTADOS OBTIDOS DOS POTENCIAIS DE IONIZAÇÃO DO Hg^{n+} (n=3-7)

5.3 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS RESULTADOS DAS SEÇÕES DE CHOQUE ABSOLUTAS DO Hg^{n+} (n=1-7) OBTIDOS NO PRESENTE TRABALHO E OS DISPONÍVEIS NA LITERATURA

5.4 FORÇA DO OSCILADOR INTEGRADO PELO MÉTODO DO GRÁFICO DE FANO

5.5 DETERMINAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DOS PROCESSOS DE IONIZAÇÃO DIRETA (TWO-STEP) PARA A SEÇÃO DE CHOQUE DE IONIZAÇÃO DUPLA

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão analisados os resultados experimentais sobre os potenciais de ionização e as seções de choque de ionização múltipla do átomo de mercúrio obtidos, que serão comparados com outros resultados disponíveis na literatura. Será determinada também a força do oscilador integrada (FOI) a partir do gráfico de Fano, e finalmente será realizado um estudo comparativo da ionização dupla do Hg com o átomo de He.

Conforme mencionado no Capítulo 1, os trabalhos publicados sobre ionização múltipla do mercúrio são tão escassos que o trabalho de Bleakney, publicado em 1930, é utilizado ainda hoje como referência^[MAR94;GRY99], e por esta razão, a maior parte da discussão apresentada neste capítulo também utiliza os dados desse autor tanto para as medidas dos potenciais de ionização quanto para as medidas das seções de choque de ionização simples e múltipla do átomo de mercúrio. Além da comparação com os dados de Bleakney para os estados de carga $n=1-5$, serão também apresentados os resultados experimentais das medidas das seções de choque de ionização simples do mercúrio de Jones^[JON27], Smith^[SMI31], Liska^[LIS34] e Harrison^[HAR56], e os valores teóricos para as seções de choque de ionização simples e múltipla de McGuire^[MCG79], Deutsch e Mark^[DEU01] e Shevelko e Tawara^[SHE95], que serão analisados com base nos resultados obtidos neste trabalho.

5.2 DISCUSSÃO ANALÍTICA DOS RESULTADOS OBTIDOS DOS POTENCIAIS DE IONIZAÇÃO DO Hg^{n+} (n=3-7)

Sendo a resolução do equipamento insuficiente para identificar o isótopo de mercúrio está participando da ionização, as medidas dos potenciais de ionização do mercúrio foram obtidas neste trabalho pela integração de todos os isótopos estáveis. Os resultados experimentais das intensidades de produção de íons de Hg^{n+} (n=3-7) em função da energia de impacto dos elétrons incidentes são mostrados nas figuras 4.8 a 4.12 (ver Cap. 4).

Em 1953 G. H. Wannier^[WAN53], baseando-se no trabalho apresentado em 1948 por Wigner^[WIG48] sobre potenciais de ionização simples e duplo para gases nobres, desenvolveu um modelo simples para levantamento das curvas de probabilidade de ionização para baixas energias de impacto. Contudo, o modelo de Wannier somente funciona de modo razoável para n=2,3^[FOX60], podendo ser expresso pela equação^[ALM00]:

$$(S_{n+})^{1/n} = A(E_{inc} - I) \quad (5.1)$$

onde S_{n+} é a intensidade de ionização medida de um dado estado de carga, A é uma constante de proporcionalidade, e E_{inc} é a energia do elétron incidente. As intensidades S_{n+} foram obtidas através do cálculo das áreas dos picos dos espectros de cada espécie iônica pelo ajuste de gaussianas.

Na figura 4.8 é possível observar que o potencial aparente de ionização do Hg^{3+} é obtido pela intercessão do ajuste linear (linha cheia) com o eixo das energias de impacto dos elétrons em aproximadamente $52 \pm 24\text{eV}$. No mesmo gráfico observa-se ainda que o potencial de ionização deste estado de carga obtido por Bleakney (linha pontilhada) é aproximadamente 65eV . O valor do potencial do átomo de mercúrio triplamente ionizado medido no presente trabalho concorda razoavelmente com o valor espectroscópico tabelado^[LID00], que é $34,202\text{eV}$. Comparando, contudo, os valores dos potenciais de ionização do terceiro, quarto e quinto estados de carga deste átomo medidos por Bleakney, observa-se que os dados desse autor encontram-se respectivamente 25, 20 e 11,3% acima dos valores medidos neste trabalho, conforme mostram as figuras 4.8, 4.9 e 4.10 e a tabela 4.1. Esta diferença está associada, provavelmente, à sensibilidade do sistema de detecção adotado. Os gráficos das figuras 4.11 e 4.12 mostram as curvas indicando a produção dos íons Hg^{6+} e Hg^{7+} em aproximadamente $358 \pm 119\text{eV}$ e $528 \pm 67\text{eV}$, respectivamente. Não havendo na literatura outro valor medido dos potenciais de ionização dessas duas espécies iônicas, é impossível qualquer tipo de comparação. Contudo, observando o gráfico da figura 4.13 e a tabela 4.1, nota-se que o conjunto de valores das energias de ionização (I_n^+) do mercúrio obtidos no presente trabalho é bastante consistente, sendo descrita empiricamente pela expressão:

$$I_n^+ = Cn^\alpha \quad (5.2)$$

onde C e α são parâmetros de aproximação, sendo $C=(1,65 \pm 0,15)\text{eV}$ e $\alpha =2,96 \pm 0,32$.

A figura 5.1 mostra o ajuste da expressão 5.2 aos valores experimentais deste trabalho.

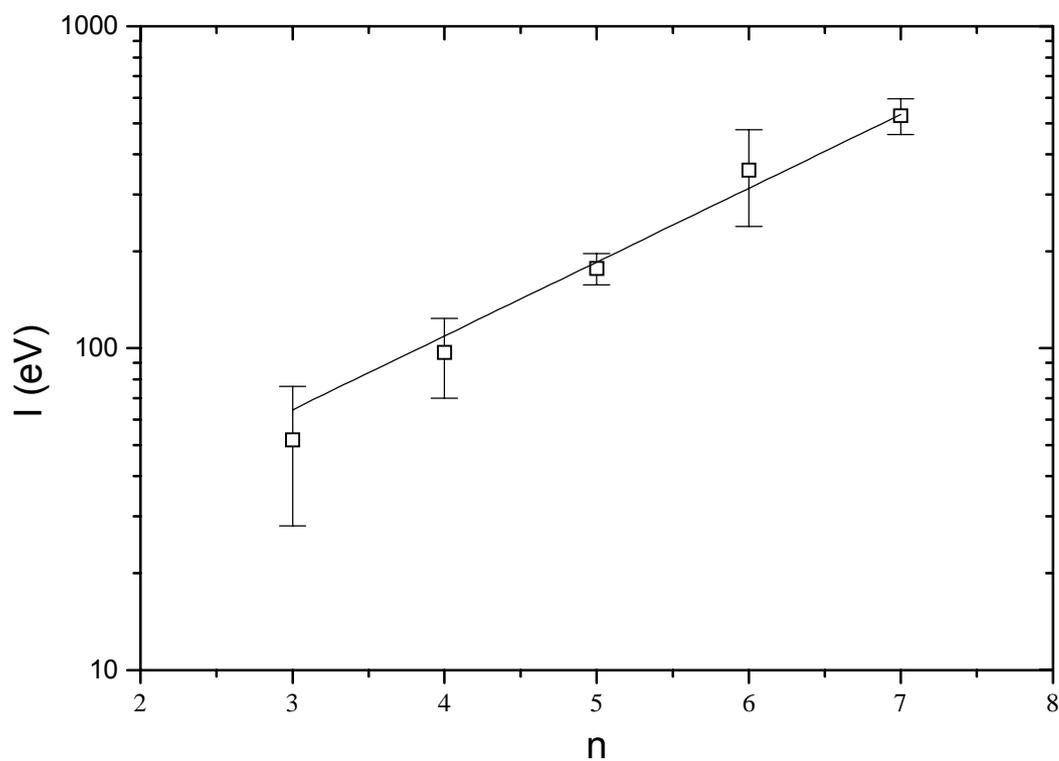


FIGURA 5.1 Gráfico das energias de ionização do mercúrio para os estados de carga $n=3-7$ mostrando os valores obtidos no presente trabalho (quadrados fechados) e o ajuste de I_n^+ de acordo com a expressão 5.2.

5.3 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS RESULTADOS DAS SEÇÕES DE CHOQUE ABSOLUTAS DO Hg^{n+} (n=1-7) OBTIDOS NO PRESENTE TRABALHO E OS DISPONÍVEIS NA LITERATURA

A obtenção de medidas das seções de choque absolutas de ionização múltipla por impacto de elétrons é um grande desafio experimental. Usualmente tais medidas são determinadas por meio de normalização das seções de choque relativas através das razões das abundâncias dos íons multiplamente carregados para íons simplesmente carregados, conhecendo-se as seções de choque absolutas de ionização simples do átomo em estudo. Entendendo que todos os íons são detectados em condições experimentais idênticas, as incertezas totais dos resultados são de erros estatísticos padrão^[FON93]. No presente trabalho essas incertezas para I^{n+} / I^{total} (n=2-7) depois de subtraído o valor da pressão de base, é de aproximadamente 0,1%, 0,3%, 1%, 3%, 10% e 12%, respectivamente. As incertezas na determinação da seção de choque do mercúrio simplesmente ionizado resultam da dispersão das medidas e da incerteza nas medidas de pressão do alvo. Depois da normalização, as incertezas finais associadas às seções de choque de ionização múltipla do mercúrio são da ordem de 20%, 20%, 21%, 21%, 23%, 25% e 28%, para n=1-7, respectivamente, e as abundâncias dos íons simplesmente e multiplamente carregados são dadas pelas expressões:

$$I_{Hg}^+ = I_0 \sigma_{Hg}^+ N \epsilon^+ \quad (5.3)$$

$$I_{Hg}^{n+} = I_0 \sigma_{Hg}^{n+} N \epsilon^{n+} \quad (5.4)$$

Portanto, as razões entre as seções de choque podem ser expressas por:

$$\sigma_{Hg}^{n+} = \frac{I_{Hg}^{n+} \varepsilon^+}{I_{Hg}^+ \varepsilon^{n+}} \sigma_{Hg}^+ \quad (5.5)$$

sendo ε^+ e ε^{n+} as eficiências de transmissão e detecção dos respectivos estados de carga. A eficiência do detector depende da energia de impacto do íon, sendo que para uma polarização de -3000 Volts a eficiência de detecção torna-se independente do estado de carga dos íons^[TAR92]. Como no presente trabalho a energia de impacto dos íons encontra-se em 4.500eV , as eficiências relativas ε serão consideradas iguais, e desta forma, a equação 5.5 assume a forma:

$$\sigma_{Hg}^{n+} = \frac{I_{Hg}^{n+}}{I_{Hg}^+} \sigma_{Hg}^+ \quad (5.6)$$

Com base na expressão 5.6 foi possível obter os valores das seções de choque de ionização múltipla do mercúrio, conforme as tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 apresentadas no Capítulo 4.

A figura 5.2 mostra os resultados para seção de choque de ionização simples do Hg obtidos no presente trabalho, comparados com os valores experimentais de Bleakney^[BLE30], Jones^[JON27], Smith^[SMI31], Liska^[LIS34] e Harrison^[HAR56] e com os modelos teóricos de McGuire^[MCG79], Deutsch e Mark^[DEU87](DM), e de Shevelko e Tawara^[SHE95]. Nota-se que os resultados obtidos por Bleakney encontram-se

aproximadamente 20% acima dos valores deste trabalho, e os demais dados experimentais estão superestimados entre 50-100%. Como não há nenhuma explicação clara nos referidos trabalhos acerca do tratamento de erro nos dados experimentais, não é possível uma análise mais detalhada dessas incertezas. Contudo, todas as verificações de incertezas realizadas no presente experimento indicam um possível erro de normalização nos dados desses autores, embora todos os resultados concordem na dependência de energia.

Com relação aos modelos teóricos, observa-se que o modelo de E. J. McGuire superestima os resultados deste trabalho por um fator 2, mas concorda satisfatoriamente com a dependência de energia. Os valores obtidos a partir do modelo de DM mostram uma boa concordância com os dados deste trabalho, levando-se em consideração a incerteza experimental de 20%, assim como os cálculos feitos a partir do modelo de Gryzinski, que também apresentam ótima concordância com os resultados obtidos neste trabalho.

Nas figuras 5.3 a 5.8 estão os resultados para as seções de choque de ionização múltipla do Hg^{n+} ($n=2-7$). Além dos resultados experimentais do presente trabalho, apenas Bleakney publicou seus dados para as seções de choque do Hg^{n+} para $n=1-5$. Os valores apresentados na figura 5.3 mostram uma grande concordância entre os resultados deste trabalho e os de Bleakney para a seção de choque de ionização dupla na faixa de energia investigada. Os valores calculados a partir dos formalismos de Gryzinski e DM apresentam uma predição bastante precisa da seção de choque de ionização dupla com uma divergência constante de cerca de $\pm 5\%$, enquanto os cálculos obtidos a partir do modelo de Shevelko e

Tawara encontram-se defasados dos dados presentes cerca de ± 2 vezes.

Os gráficos das seções de choque de ionização tripla do mercúrio (Figura 5.4), mostram que os valores apresentados por Bleakney (para energias de ionização $>150\text{eV}$) encontram-se cerca de 30% abaixo dos resultados obtidos no presente trabalho. Os cálculos das seções de choque de ionização para este estado de carga obtidos a partir da expressão semi-empírica de Shevelko e Tawara^[SHE95] concordam com os resultados do presente trabalho nas faixas de energia de impacto dos elétrons(E) abaixo de 150 eV e acima de 500eV, contudo, no intervalo compreendido entre estas duas faixas de energia, nota-se que o modelo desses autores apresenta predições que chegam a ser 2 vezes menores do que os resultados obtidos neste trabalho.

O outro resultado teórico visto na figura 5.4 mostra a predição segundo o modelo de DM^[DEU87]. Conforme apresentado no capítulo 3, esse modelo depende, dentre outros parâmetros, do potencial de ionização do átomo para cada estado de carga analisado. Um modelo de DM modificado^[DEU00] foi aplicado para a realização dos cálculos das seções de choque de ionização múltipla do Hg^{n+} ($n=3-7$), considerando os potenciais de ionização obtidos no presente trabalho^[ALM00]. Este modelo permite boas predições para as seções de choque de Hg^{3+} e Hg^{5+} (Figuras 5.4 e 5.6), mas excede os dados experimentais deste trabalho para os estados de carga $n=4$ (Figura 4.5) e $n=6$ (Figura 5.7) em até 3 e 2 vezes, respectivamente.

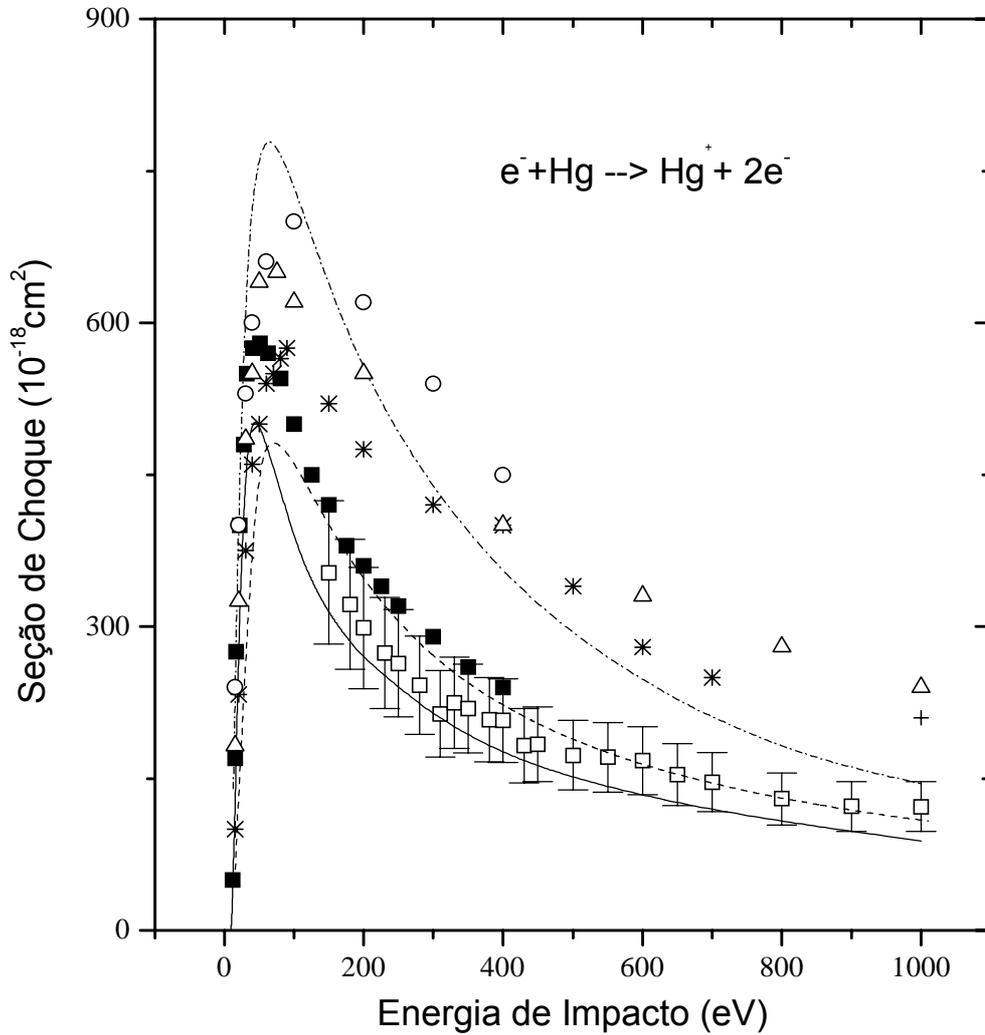


FIGURA 5.2 Seção de choque absoluta de ionização simples do mercúrio. (\square) Presente trabalho; (\blacksquare) Bleakney^[BLE30]; (\circ) Jones^[JON27]; (\triangle) Harrison^[HAR66]; ($*$) Smith^[SMI31] e ($+$) Liska^[LIS34]. Linha tracejada seguida de ponto: McGuire^[MCG79]; linha tracejada: Gryzinski^[GRY99] e linha cheia: DM^[DEU00].

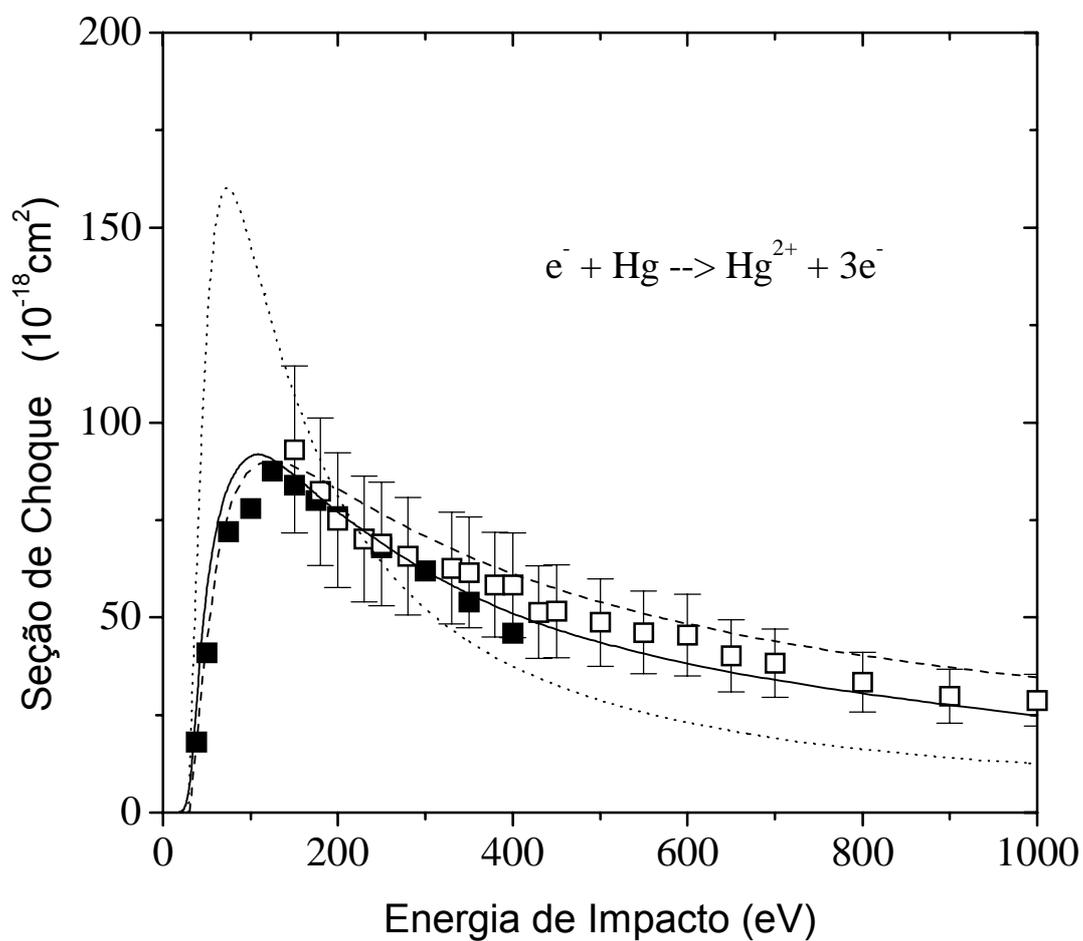


FIGURA 5.3 Seção de Choque de ionização absoluta do Hg^{2+} . (\square) Presente trabalho; (\blacksquare) Bleakney^[BLE30]; linha tracejada: Gryzinski^[GRY99]; linha cheia: DM^[DEU00] e linha pontilhada: Shevelko e Tawara^[SHE95].

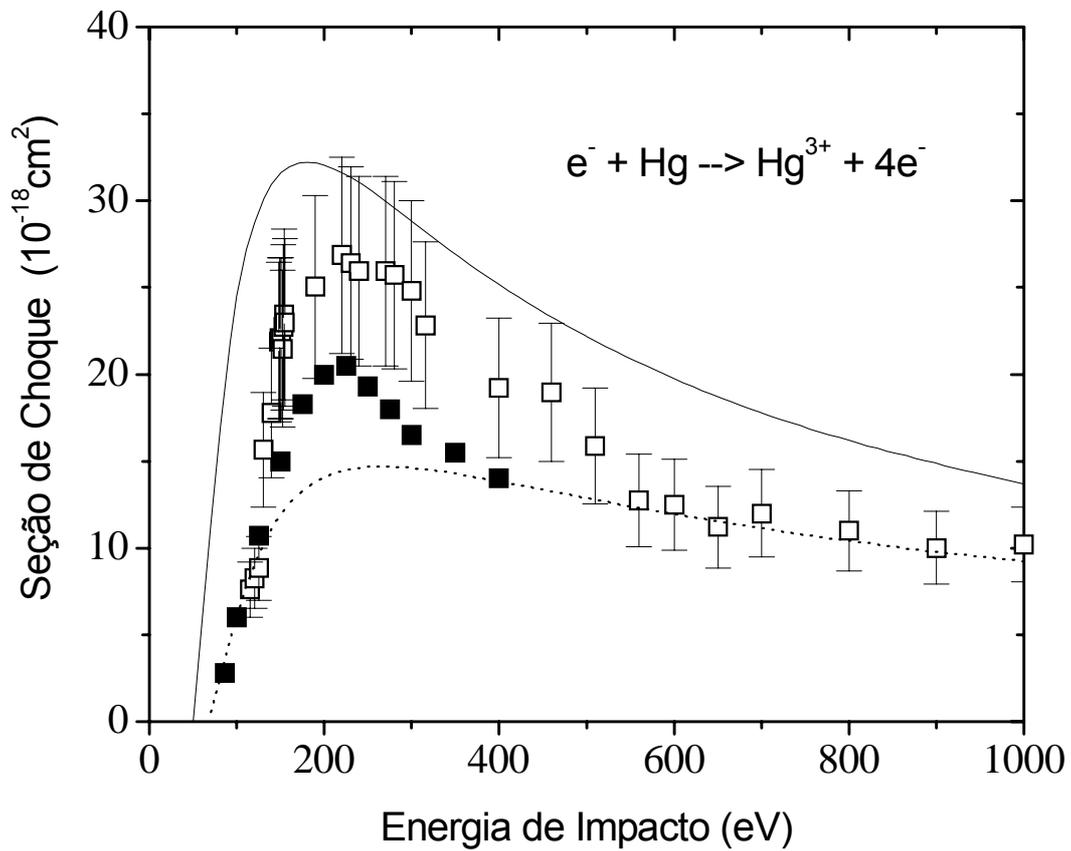


FIGURA 5.4 Seção de Choque de ionização absoluta do Hg^{3+} . (\square) Presente trabalho; (\blacksquare) Bleakney^[BLE30]; linha cheia: DM^[DEU00] e linha pontilhada: Shevelko e Tawara^[SHE95].

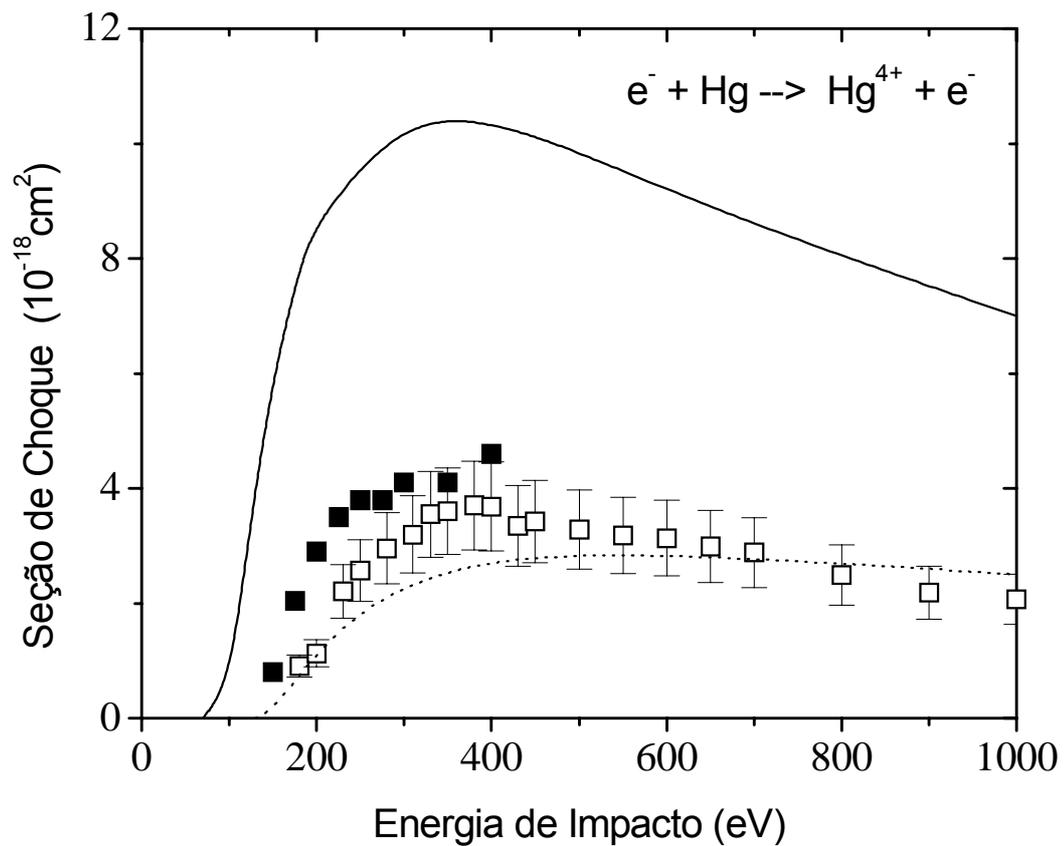


FIGURA 5.5 Seção de Choque de ionização absoluta do Hg^{4+} . (□) Presente trabalho; (■) Bleakney^[BLE30]; linha cheia: DM^[DEU00] e linha pontilhada: Shevelko e Tawara^[SHE95].

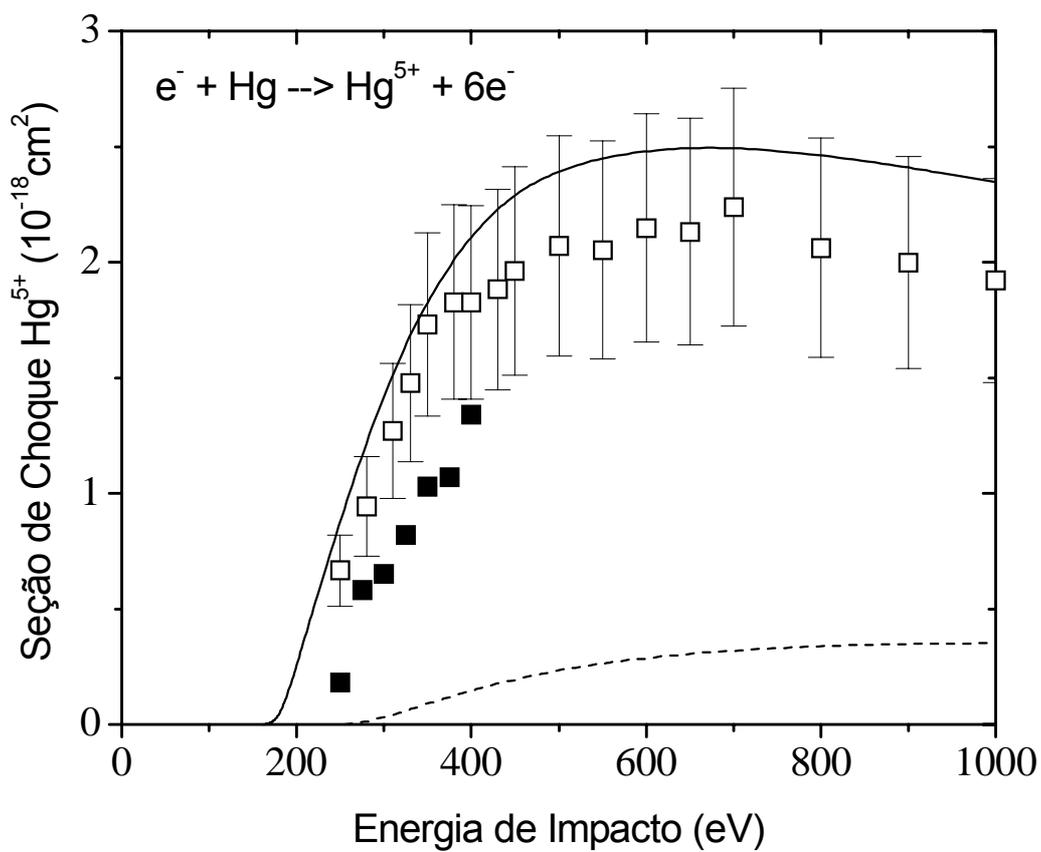


FIGURA 5.6 Seção do Choque de ionização absoluta do Hg⁵⁺. (□) *Presente trabalho*; (■) *Bleakney*^[BLE30]; *linha cheia*: *DM*^[DEU00] e *linha pontilhada*: *Shevelko e Tawara*^[SHE95].

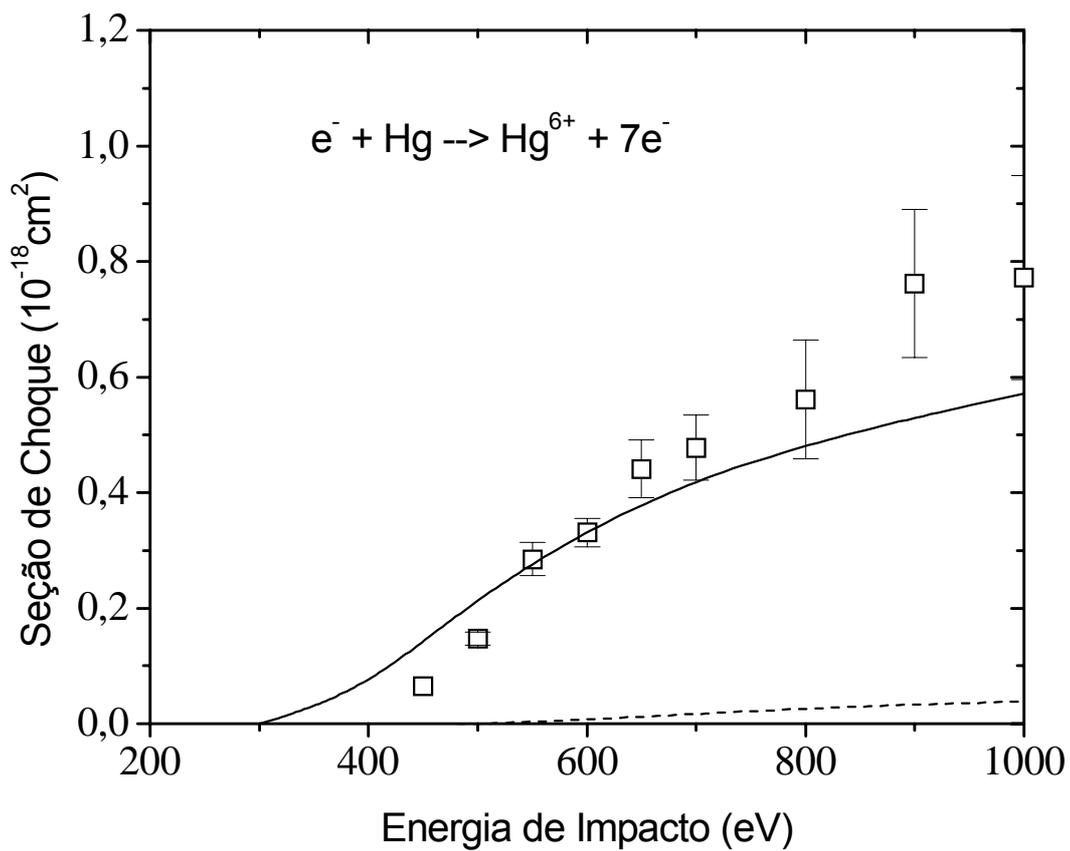


FIGURA 5.7 Seção do Choque de ionização absoluta do Hg^{6+} . (\square) *Presente trabalho*; linha cheia: $DM^{[DEU00]}$ e linha pontilhada: *Shevelko e Tawara*^[SHE95].

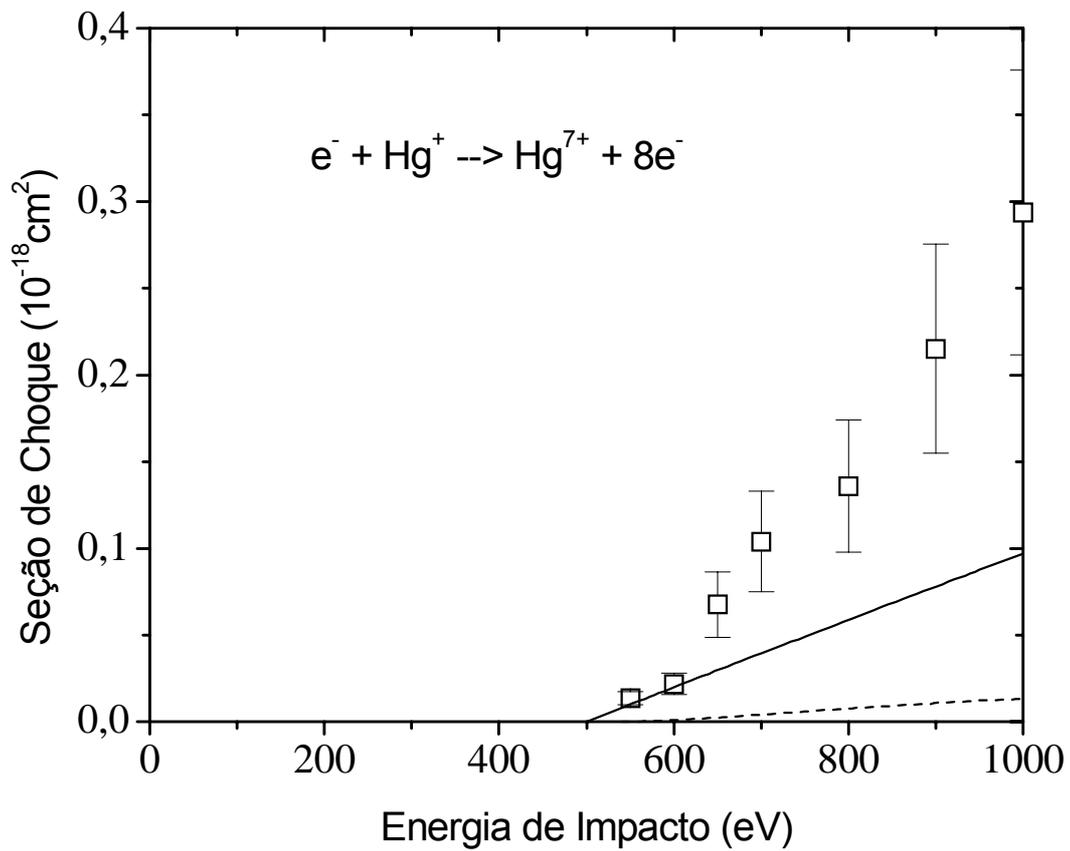


FIGURA 5.8 Seção do Choque de ionização absoluta do Hg^{7+} . (\square) *Presente trabalho*; linha cheia: $DM^{[DEU00]}$ e linha pontilhada: $Shevelko$ e $Tawara^{[SHE95]}$.

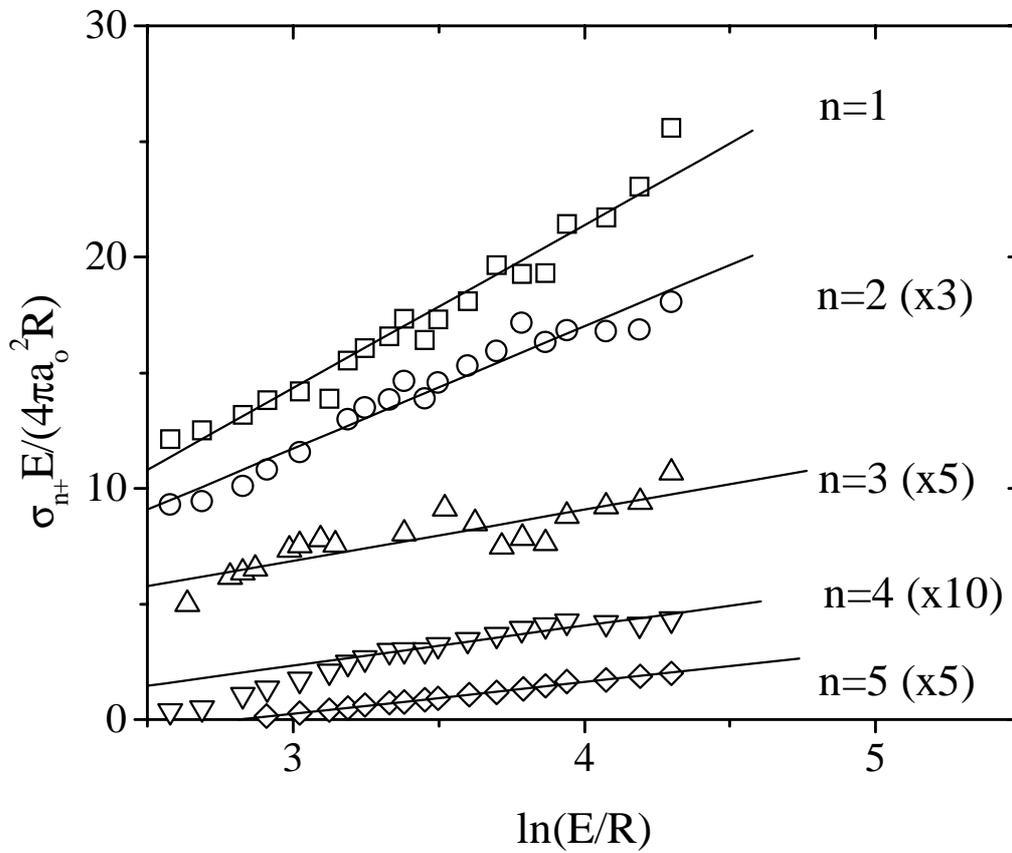
5.4 FORÇA DO OSCILADOR INTEGRADA PELO MÉTODO DO GRÁFICO DE FANO

A expressão 2.8 (ver Capítulo 2) derivada da fórmula de Bethe-Born, foi utilizada para descrever a parte assintótica para colisões de elétrons para energias mais altas que a máxima seção de choque:

$$\frac{\sigma_{n+} E}{4\pi R a_0} = M_n^2 \ln\left(\frac{E}{R}\right) + C_n$$

(2.8)

onde M_n^2 é a força de oscilador integrada (FOI) definida pela equação 2.9, R é a constante de Rydberg (13.6eV), a_0 é o raio de Bohr e C_n depende do alvo gasoso e da energia de incidência. Dados experimentais do presente trabalho foram utilizados para a obtenção do gráfico de Fano-Bethe^[INO71] (gráfico do produto $\sigma_n E \times \ln E$), e a partir deste, foram determinados os parâmetros M_n^2 e C_n . Esses parâmetros foram obtidos ajustando-se uma reta ao valor assintótico dos dados deste trabalho usando o método dos mínimos-quadrados, como mostra o gráfico da figura 5.9, para $n=1-5$. Com relação a $n=6$ e 7 , não foi possível a obtenção do gráfico de Fano-Bethe já que a parte assintótica da curva da seção de choque destes dois estados de carga ocorre em energias de ionização $>1.000\text{eV}$, ou seja, acima da faixa de energia de ionização operada neste trabalho. Os valores de M_n^2 para $n=1-5$ são mostrados na tabela 5.1.



.FIGURA 5.9 Gráfico de Fano-Bethe para $e^- + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{n+} + (n+1)e^-$

TABELA 5.1 Valores de M_n^2 para $n=1-5$

n	1	2	3	4	5
M_n^2	7.05 ± 0.33	5.29 ± 0.26	2.21 ± 0.32	1.73 ± 0.14	1.37 ± 0.02

5.5 DETERMINAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DOS PROCESSOS DE IONIZAÇÃO DIRETA (TWO-STEP) PARA A SEÇÃO DE CHOQUE DE IONIZAÇÃO DUPLA

Conforme visto no Capítulo 2, um dos processos possíveis de ionização dupla por impacto de elétrons é o mecanismo de ionização direta (*two-step*), no qual ambos os elétrons do alvo são ejetados pela interação direta com o elétron incidente. O átomo de mercúrio possui uma estrutura de sub-camada fechada dada por $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ ($1S_0$) com dois elétrons na sub-camada exterior ($6s^2$) que serão considerados como ativos no processo de ionização. A presente seção apresentará a contribuição do processo two-step para a seção de choque de ionização dupla do mercúrio, a partir do formalismo de parâmetro de impacto. A descrição detalhada será apresentada em uma dissertação de mestrado a ser defendida brevemente^[SCO01].

A reação de ionização dupla do Hg será comparada com o sistema mais simples composto de dois elétrons: o átomo de hélio. Essa comparação é conveniente porque no átomo de He os elétrons são altamente correlacionados através da interação de Coulomb, somente ocorre o processo de ionização simples ou dupla, e não há nenhum efeito de relaxamento de camadas internas em tais sistemas (efeito Auger, por exemplo).

De acordo com o formalismo de parâmetro de impacto, a colisão intermediária de elétrons na região de alta energia é determinada por:

$$\sigma_{01}(v) = 2\pi \int_0^{\infty} P_n(v,b) b db \quad (5.5)$$

onde $P_n(v,b)$ é a probabilidade de ionização por colisão de elétron, que depende da velocidade de elétron v e do parâmetro de impacto b .

A partir do modelo de ionização simples é possível estimar o mecanismo de ionização dupla two-step (TS), onde ambos os elétrons do alvo são removidos devido a uma interação independente e direta com o elétron incidente. O modelo de partícula independente mostrou ser bastante adequado para se estimar a contribuição de TS para ionização dupla por impacto de elétron^[MCG82; MCG92; GRY99]. Neste modelo, a seção de choque para reação de ionização dupla (σ_{TS}) pelo processo TS no qual ambos os elétrons estão em estado quântico diferente, pode ser dada por:

$$\sigma_{TS}(v) = 2\pi \int_0^{\infty} P_{\mu}(v,b) P_{\nu}(v,b) b db \quad (5.6)$$

onde $P_{\mu}(v,b)$ e $P_{\nu}(v,b)$ são termos dependentes da velocidade total e representam a probabilidade de ionização pelo impacto de elétron. μ e ν representam o conjunto completo de números quânticos necessários para especificar o estado.

Para expressar a equação 5.6 de uma forma analítica, foi assumida uma probabilidade média $P_1(v,b)^2 = P_{\mu}(v,b) P_{\nu}(v,b)$ para ambos os elétrons que são ionizados. Baseado nessas considerações obtém-se:

$$\sigma_{TS}(v) = \frac{\sigma_{01}^2(v)}{8\pi R^2} \quad (5.7)$$

As figuras 5.10 e 5.11 do gráfico de $\frac{\sigma_{01}^2}{\sigma_{02}}$ versus $E^{-1/2}$ mostram um comportamento linear para as reações $e^- + He$ e $e^- + Hg$, respectivamente. Para a figura 5.10, foram usados os dados experimentais para as SCIS e SCID por impacto de elétron do hélio neutro disponíveis na literatura^[DPA99]. Há uma boa concordância entre a maioria destas medidas experimentais do He, dentro das incertezas associadas. Tanto o He quanto o Hg descrevem o mesmo comportamento geral para energias dentro da região assintótica, tal que:

$$\frac{\sigma_{01}^2}{\sigma_{02}} = AE^{1/2} \quad (5.8)$$

onde A é uma constante dependente do átomo alvo. Os resultados obtidos a partir das figuras 5.10 e 5.11 para o He e Hg são, respectivamente: $A=(8,94 \pm 0,21) \times 10^{22} \text{eV}^{1/2} \text{cm}^{-2}$ e $A=(1,54 \pm 0,02) \times 10^{22} \text{eV}^{1/2} \text{cm}^{-2}$. Finalmente, usando as equações 5.7 e 5.8, a contribuição do mecanismo two-steps para a parte assintótica da seção de choque de ionização dupla é estimada por:

$$\sigma_{TS}(v) = A \frac{\sigma_{02}(v)}{8\pi R^2 \sqrt{E}} \quad (5.9)$$

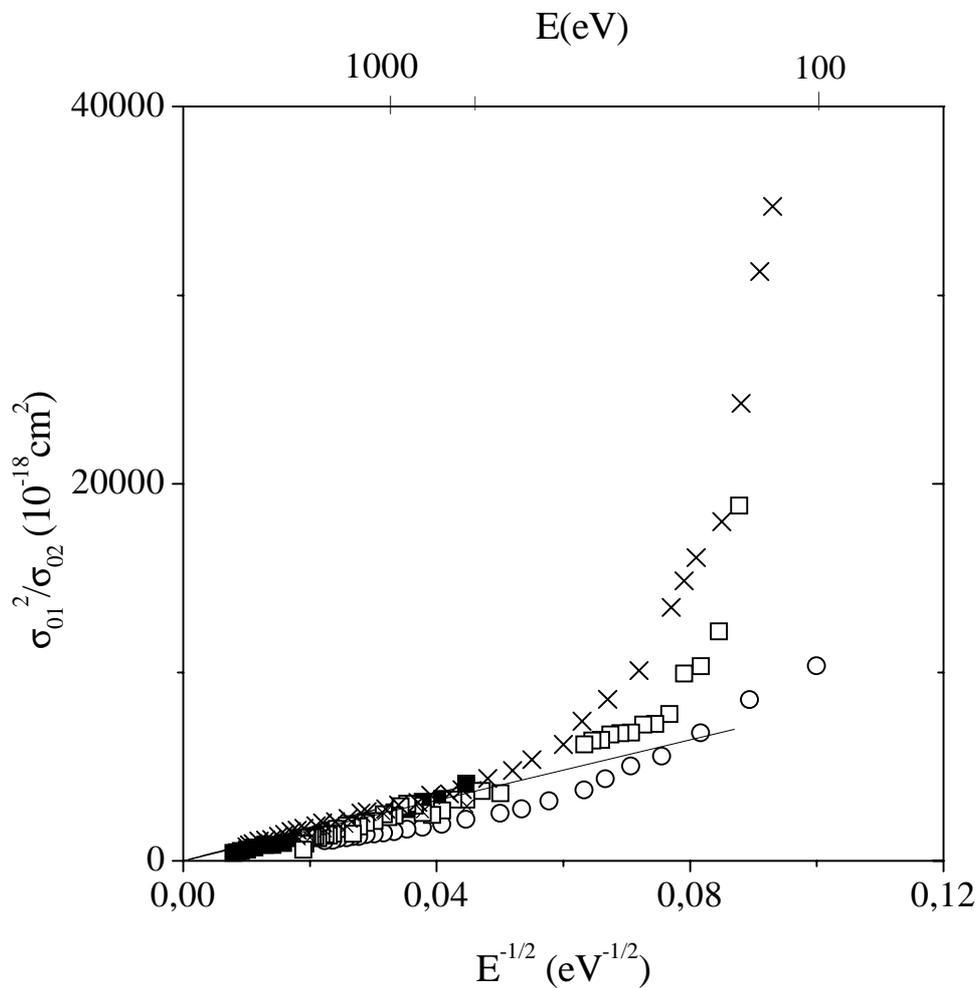


FIGURA 5.10 Gráfico da razão $\sigma_{01}^2/\sigma_{02}$ para o hélio vs $E^{1/2}$. (+) Shah et al.^[SHA88]; () Almeida et al.^[ALM97]; (○) Nagy et al.^[NAG80]; (■) Schram et al.^[SCH66]; (+) Gaudin and Hagelmann^[GAU67]; a linha cheia foi obtida a partir da equação 5.8. Os valores foram calculados com base nos dados dos autores citados acima, para energias mais altas que 500eV.

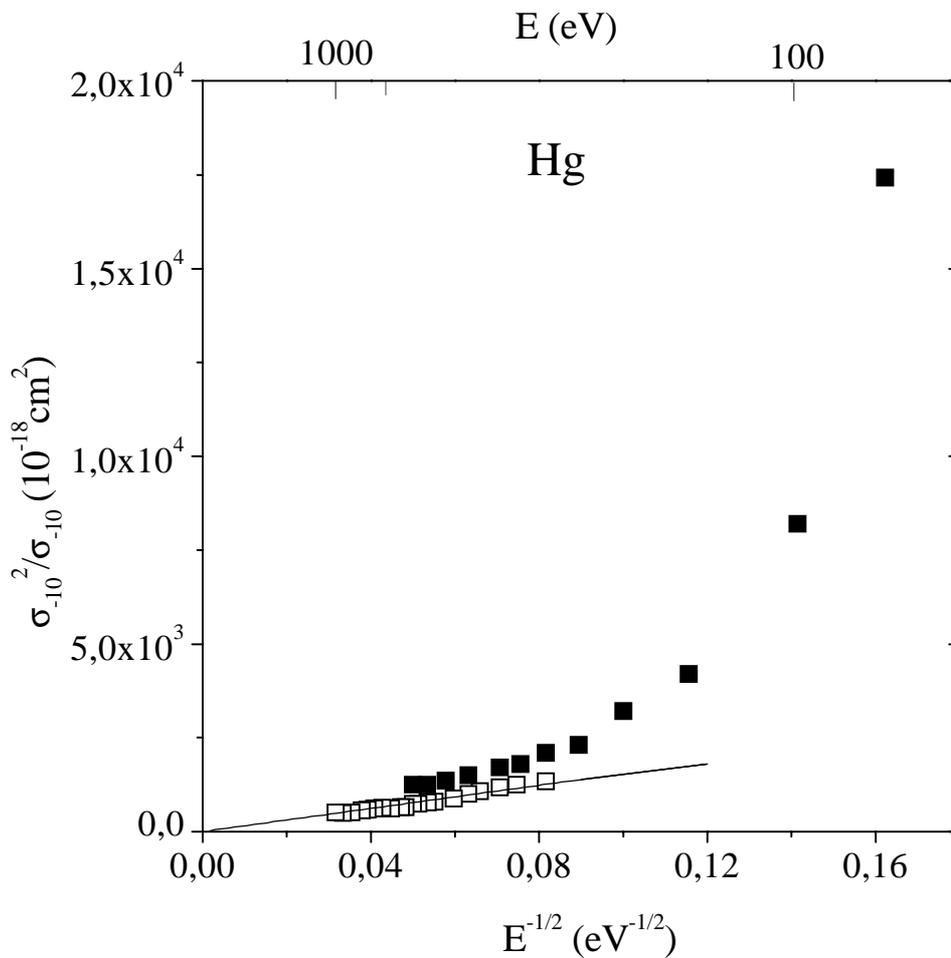


FIGURA 5.11 Gráfico da razão $\sigma_{01}^2 / \sigma_{02}$ para o mercúrio vs $E^{1/2}$. () Presente trabalho; (■) Bleakney^[BLE30]; a linha cheia foi obtida a partir da equação 5.8. Os valores foram calculados com base na parte assintótica das seções de choque obtidas no presente trabalho.

6 CONCLUSÃO

As principais propostas do presente trabalho foram: A produção de um alvo metálico em fase gasosa mantido a pressão constante, e o estudo do processo de ionização múltipla do mercúrio por impacto de elétrons. Os resultados obtidos mostraram que:

- 1 O controle da técnica de alvos estáticos mantidos à pressão constante por bombeamento diferencial foi conseguido de forma bastante satisfatória^[SIL97a], possibilitando a realização de medidas dos potenciais de ionização e das seções de choque de ionização múltipla do mercúrio.
- 2 As medidas dos potenciais aparentes para a ionização por impacto de elétrons do Hg^{n+} ($n=3-7$) foram realizadas com sucesso^[SIL98b], pois além de atualizarem os dados de W. Bleakney publicados em 1930, expandiram os valores das energias de ionização do mercúrio para os inéditos estados de carga $n=6$ e 7 ^[SIL98c; SIL99a; DPA00].
- 3 Foram realizadas medidas das razões entre as seções de choque de ionização múltipla e a seção de choque de ionização simples do mercúrio^[SIL98a; SIL98d], e posteriormente as medidas foram normalizadas por calibração^[SIL99b]. O procedimento de calibração foi executado segundo a técnica do fluxo relativo, adotando-se argônio como gás padrão. A escolha do Ar ocorreu porque é o gás que possui sua seção de choque de ionização simples bem estabelecida, com a menor incerteza associada comparado aos

demais elementos químicos. Foram realizadas medidas das seções de choque absolutas para a ionização múltipla de Hg^{n+} ($n=1-7$)^[SIL99b; ALM01c]. Os resultados obtidos revelaram estar em bom acordo com os escassos resultados previamente existentes, além de estenderem-se até os valores inéditos das seções de choque de ionização absoluta do Hg^{n+} para os estados de carga $n=6-7$.

- 4 Foram determinadas as forças do oscilador integrada para as reações medidas^[ALM01c]. Dados experimentais do presente trabalho foram utilizados para a obtenção do gráfico de Fano-Bethe e a partir deste, foram determinados os parâmetros M_n^2 e C_n . Somente foi possível a obtenção do gráfico de Fano-Bethe para os estados de carga $n=1-5$, pois para $n=6$ e 7 a parte assintótica da curva da seção de choque destes dois estados de carga ocorre em energias acima da faixa de energia de ionização operada neste trabalho ($E_i > 1.000\text{eV}$).
- 5 Foi utilizado um formalismo baseado no modelo de partículas independentes para estimar o efeito de correlação entre os elétrons do nível $6s$ do mercúrio, obtendo-se assim uma expressão para a contribuição do mecanismo de ionização em duas-etapas (*two-step*) para o processo de ionização dupla^[ALM01a]. Foi observado fenomenologicamente o comportamento da contribuição do mecanismo em duas etapas para Hg, e comparado com o sistema mais simples composto de dois elétrons, o He.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [ALM94] D.P. Almeida, A.C. Fontes, I.S. Mattos e C.L. Godinho, J. Electron Spectrom e Related Phenom. 67 (1994) 503.
- [ALM95] D.P. Almeida, A.C. Fontes e C.L. Godinho, J. Phys. B: At. Mol. Phys. 28 (1995) 3335.
- [ALM97] D.P. Almeida, A.C. Fontes e F.C. Pontes, Nuclear Instrum. and Methods B 132 (1997) 280.
- [ALM99] D.P. Almeida, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc. 184 (1999) 49.
- [ALM00] D.P. Almeida e R.R. Silva, J. Electron. Spectrosc. 107 (2000) 205.
- [ALM01a] D. P. Almeida, M.A. Scopel, R.R. Silva e A.C. Fontes, Chem. Phys. Lett. (2001) no prelo.
- [ALM01b] D.P. Almeida, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc. (2001) no prelo.
- [ALM01c] D.P. Almeida e R.R. Silva, Trabalho aceito para apresentação no ICPEAC, EUA - julho de 2001.
- [AND62] D. H. Andrews e R. J. Kokes, *Fundamental Chemistry*, J.Wiley & Sons, Inc., N. York (1962).
- [BEL97] C. Belenger, P. Defrance, E. Salzbom, V.P. Shevelko, H. Tawara e D.B. Uskov, J. Phys. B 30 (1997)
- [BET30] H.A.Bethe, Ann. Phys. 5 (1930) 325
- [BLE29] W. Bleakney, Phys. Rev. 34 (1929) 157-160

- [BLE30] W. Bleakney, Phys. Rev. 35 (1930) 139.
- [BOL95] M.A. Bolorizadeh, C.J. Patton, M.B. Shah e H.B. Gilbody, J. Phys. B 31 (1995) 1061.
- [BON91] R.A. Bonham, M.R. Bruce e C. Ma, "Collision Processes of Ion, Positron, Electron and Photon Beams with Matter", Latin American School of Physics. Word Scientific, 1991, 329.
- [BRU92] M. R. Bruce e R. A. Bonham, Z. Phys. D, 24 (1992) 149.
- [COI97] D. Coimbra, Tese de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, SP, (1997).
- [COM25] K.T. Compton e C.C. Van Voorhis, Phys. Rev. 26 (1925) 436.
- [COM26] K.T. Compton e C.C. Van Voorhis, Phys. Rev. 27 (1926) 724.
- [DAH87] D. A. Dahl e J. E. Delmore, "SMION Manual", Idaho National Engineering Laboratory, USA, EGG-CS-7233, 1987.
- [DEU87] H. Deutsch e T.D. Märk. Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 79 (1987) R1, e H. Deutsch, K. Becker, P. Scherer e T.D. Märk, Proceedings of XIXICPEAC (1995), 509.
- [DEU01] H. Deutsch e K. Becker, comunicação privada baseada no modelo DM utilizando os valores dos potenciais de ionização para $n=3-7$ obtidos neste trabalho e publicados na referência [ALM00].
- [FAN54] U.Fano, Phys. Rev. 95 (1954) 1198.

- [FIQ65] F.Fiquet-Fayart, J. Chim. Phys. (1965) 1065.
- [FIS95] V. Fisher, V.Y. Ralchenko, Y. Maron, A. Goldgirsh e D. Fisher, J. Phys. B 28 (1995) 3027.
- [FRE90] R.S. Freund, R.C. Wetzel, R.J. Shul e T.R. Hayes, Phys. Rev. A 41 (1990) 3575.
- [GAU67] A. Gaudin and P. Hagelmann, J. Chim. Phys. 64 (1967) 1209.
- [GRY65] M. Gryzinski, Phys. Rev. A 138 (1965) 336.
- [GRY99] M. Gryzinski e J.A. Kunc, J. Phys. B 32 (1999) 5789.
- [HAR56] H. Harrison, Tese de Doutorado, The Catholic University of American Press, Inc., Washington, D.C., 1956.
- [HTT00] <http://cfadc.nifs.ac.jp>, disponível na INTERNET.
- [INO71] M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. 43 (1971) 297.
- [INO78] M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. 50 (1978) 23.
- [JON27] T. J. Jones, Phys. Rev. 29, 822 (1927).
- [JOU92] B. Joulakian, C. Dal Cappello e M. Brauner, J. Phys. B 25 (1992) 2863.
- [KIE66] I.J. Kiefer e G.H. Dunn, Ver. Mod. Phys. 38 (1966) 1.
- [KIM94] Y.-K. Kim e M.E. Rudd, Phys. Rev. A 50 (1994) 3954.
- [KIM94] Y.K.Kim e M.E.Rudd, Phys. Rev. A 50 (1994) 2956.

- [KOM88] A.Komori, O.Mitarai, K.Yamagiwa, C.Honda, K.Kadota e J.Fujita, Nucl.Fusion 28 (1988)1460.
- [LID00] D.P.LIDE, Editor do Handbook of Chem. Phys. 1999/2000
- [LIS34] J.W. Liska, Phys. Rev. 46 (1934) 169.
- [MAR68] L. Marton, Methods of Experimental Physics Vol.7a (1968)
- [MAR85] T.D. Mark e G.H. Dunn, "Electron impact ionization", Springer, Wien (1985).
- [MAR94] D.Margreiter, H.Deutsh e T.D.Mark, Int. J. Mass Spec. Ion Proc. 139 (1994) 127.
- [MCC87] K.McCormick, Z.A.Pietryla, H. Hurmann e M.Lenoci, J.Nucl.Mater. 145/147 (1987) 215.
- [MCC92] P. McCallion, M.B. Shah e H.B. Gilbody, J. Phys. B 25 (1992) 1061.
- [MCC98] P.C. McCartney, M.B. Shah, J. Geddes e H.B. Gilbody, J. Phys. B 31 (1998) 4821.
- [MCG79] E.J. McGuire, Phys. Rev. A 20 (1979) 445.
- [MCG82] J.H. McGuire, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1153.
- [MCG92] J.H. McGuire, Adv. Atom. Mol. Opt. Phys. 29, (1992) 217.
- [MIL57] W. F. Miller e R. L. Platzman, Proc. Phys. Soc. A 70 (1057) 299.
- [MOT30] N.F.Mott, Proc. Roy. Soc. London A 126 (1930) 259.

- [NAG80] P. Nagy, A. Skutlartz e V. Schmidt, J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. 13 (1980) 1249.
- [SCH66] B.L. Schram, A.J.H. Boerboom e J. Kistemaker, Physica 32 (1966) 734.
- [SCO01] M. A. Scopel, Tese de Mestrado em fase de redação. Universidade Federal de Santa Catarina – SC.
- [SHA88] M. Shah, D.S. Elliott, P. McCallion e H.B. Gilbody, J. Phys. B 21 (1988) 2751.
- [SHA95] M.B. Shah, P. McCallion, K. Okuno e H.B. Gilbody, J. Phys. B 20 (1995) 3501.
- [SHE95] V.P. Shevelko e H. Tawara, J. Phys. B 28 (1995) L589. Ver também C. Bélenger, P. Defrance, E. Salzbom, V.P. Shevelko, H. Tawara e D.B. Uskov, J. Phys. B 30 (1997) 2667.
- [SIL97] R.R.Silva e D.P.Almeida, XVI CBRAVIC, Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 25-28 de julho de 1997. Petrópolis, RJ - Brasil.
- [SIL98a] R.R.Silva e D.P.Almeida, XVII CBRAVIC, Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 6 de julho de 1998. Campinas, SP - Brasil.
- [SIL98b] R.R.Silva e D.P.Almeida, III Encuentro Internacional de Fisicos en la Region Inka, 15-20 de julho de 1998. Cusco-Peru.
- [SIL98c] R.R.Silva e D.P.Almeida, DESORPTION 98 (Mass Spectrometry of Large Organic Ions by Electrospray, Particle and Photon Induced Desorption), 21-26 de setembro de 1998. Rio de Janeiro-Brasil.

- [SIL98d] R.R. Silva e D. P. Almeida, IV Reunião Internacional Andina de Física, 8 a 10 de outubro de 1998. Arica, Chile.
- [SIL99a] R.R.Silva e D.P.Almeida, IX Reunião Anual de Usuários do LNLS, 22 a 24 de fevereiro de 1999. Campinas, SP - Brasil.
- [SIL99b] R.R. Silva e D. P. Almeida, XXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 11 a 15 de maio de 1999. São Lourenço, MG, Brasil.
- [SMI10] A.Smith e A.W.C.Menzies, Ann. d. Physique 33 (1910) 979.
- [SMI31] P. T. Smith, Phys. Rev. 37,808 (1931)
- [SMY22] H. D. Smyth, Proc. Roy. Soc. A102 (1922) 283.
- [SRI75] S.K.Srivastava, A.Chutjian e S.J.Trajmars, J. Chem. Phys., 63 (1975) 2659.
- [STR95] H. C. Straub, P. Renault, B. Lindsay, K.A. Smith e R.F. Stebbings, Phys. Rev A 52 (1995) 1115.
- [SYA92] J. Syage, Phys. Rev. A 46 (1992) 5666.
- [TAR92] V. Tarnovsky e K. Becker, Z. Phys. D, 24 (1992) 603.
- [TAW99] H. Tawara e V.P. Shevelko, Int. J. Mass Spec. Ion Process 192 (1999) 75.
- [THO12] T. J. Thomson, Phil. Mag., 23 (1912) 449

- [TWE73] R.J. Tweed, J. Phys. B 6 (1973) 259.
- [UED92] M.Ueda, H.Iguchi, S.Sasaki e J.Fujita, J.Nucl.Mater. 196/198 (1992) 923.
- [UED94] M.Ueda, R.R.Silva, R.M.Oliveira, H.Iguchi, J.Fujita e K.Kadota, Proc.Ind.Conf. on Plasma Physics Foz do Iguaçu, Brazil, vol I (1994) 317.
- [UED97a] M.Ueda, R.R.Silva, R.M.Oliveira, H.Iguchi, J.Fujita e K.Kadota, J. Phys. D 30 (1997) 2711.
- [UED97b] M.Ueda, R.R.Silva, R.M.Oliveira, H.Iguchi, J.Fujita e K.Kadota, Fus. Eng. Design 34/35 (1997) 683.
- [WES86] W. P. West, D.M.Thomas, E.S.Ensberg, J.S.Grassie e J.F.Baur, Rev.Sci.Instrum. 57 (1986) 1552.
- [WIL55] W. C. Willey e I. H. McLaren, Rev. Sci. Instrum. 26 (1955) 1150.

