

Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de Pós-Graduação em Física

DESENVOLVIMENTO DE REGRAS DE ESCALA
PARA A IONIZAÇÃO MÚLTIPLA DE ÁTOMOS POR
COLISÃO ELETRÔNICA

Dissertação submetida ao Curso de Pós-
Graduação em Física, da Universidade Federal
de Santa Catarina como requisito à obtenção do
grau de MESTRE EM FÍSICA.

Marcos Araquem Scopel
Florianópolis, outubro de 2002

DESENVOLVIMENTO DE REGRAS DE ESCALA PARA A IONIZAÇÃO MÚLTIPLA DE ÁTOMOS POR COLISÃO ELETRÔNICA

Marcos Araquem Scopel

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA, com especialização em Física Atômica e Molecular, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação.

Coordenador: Prof. Dr. Raymundo Baptista - UFSC

Banca Examinadora

Orientador: Prof. Dr. Danilo de Paiva Almeida - UFSC

Prof. Dra. Maria Cristina A. Lopes - UFJF/MG

Prof. Dr. Wagner Figueiredo - UFSC

Prof. Dr. João Cardoso - UFSC

Este trabalho é dedicado a todos os homens de boa vontade...

Não me move, meu Deus, para querer-te
O céu que me hás um dia prometido:
E nem me move o inferno tão temido
Para deixar por isso de ofender-te

Tu me moves, Senhor, move-me o ver-te.
Cravado nessa cruz e escarnecido.
Move-me no teu corpo tão ferido
Ver o suor de agora que ele verte.

Moves-me ao teu amor de tal maneira,
Que a não haver o céu ainda te amara
E a não haver o inferno te temera.

Nada me tens que dar porque te queira;
Que se o que ousa esperar não esperara,
O mesmo que te quero te quisera.

De autor espanhol não identificado

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	VII
RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
CAPÍTULO 1	10
1 INTRODUÇÃO	11
1.1A ionização múltipla de átomos por colisão eletrônica: Revisão Bibliográfica.....	11
1.1.1 A Primeira aproximação de Born.....	12
1.2 Objetivos.....	15
1.2.1 Expressão universal para a seção de choque múltipla.....	15
1.2.2 Estudo da correlação eletrônica na ionização dupla.....	16
CAPÍTULO 2	19
2 REGRAS DE ESCALA PARA A IONIZAÇÃO MÚLTIPLA POR COLISÃO ELETRÔNICA	20
2.1 Razão $R(E) = \sigma_{n+} / \sigma_+$ em função da energia do elétron incidente.....	20
2.2 A Acurasse da aproximação proposta.....	21
2.3 Ajuste dos dados experimentais.....	22
CAPÍTULO 3	29
3 ESTUDO DA CORRELAÇÃO ELETRÔNICA NA IONIZAÇÃO DUPLA DE ÁTOMO DE MERCÚRIO	30
3.1 Formalismo do parâmetro de impacto.....	30
3.2 Ajuste empírico das razões σ_1^2 / σ_2	35
CAPÍTULO 4	38
4 RESULTADOS	39

4.1 Seção de choque de ionização múltipla do argônio.....	40
4.2 O acordo entre as leis de escala.....	44
CAPÍTULO 5.....	50
5 DISCUSSÕES E CONCLUSÕES.....	51
REFERÊNCIAS.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

SCIM - Seção de choque de ionização múltipla por impacto eletrônico

SCIS - Seção de choque de ionização simples por impacto eletrônico

σ_+ - Seção de choque de ionização simples

σ_{n+} - Seção de choque de ionização múltipla

n - número total de elétrons ejetados do alvo

AA - átomo alvo

A^{n+} - estado final de carga do átomo alvo

N - número total de elétrons do alvo

u - energia reduzida do elétron incidente,

$$u = \frac{E}{I_n} - 1$$

I_n - energia de ionização mínima para remover n elétrons mais externos do átomo

R_{yd} - energia de Rydberg, igual a 13,6 eV

E - energia do elétron incidente

$a(n)$ e $b(n)$ - são parâmetros ajustados experimentalmente (Eq.1 de ST)

$c(n)$ é igual a 1.0 para alvos neutros e 0.75 para alvos iônicos (Eq.1 de ST)

χ^2 - chi-quadrado

$\sigma_{teó}$ - seção de choque teórica e σ_{exp} é a seção de choque experimental

RESUMO

O procedimento de Bethe para obter uma expressão assintótica para a seção de choque total para o espalhamento inelástico foi estendido para descrever as reações de ionização múltipla. Dentro da primeira aproximação de Born, as constantes são essencialmente relacionadas com o número de elétrons extraídos a partir do alvo. Pelo ajuste entre as razões das seções de choque para ionização múltipla fornecidas na literatura, a seção de choque de ionização pode ser dada como função da reação de ionização simples. O presente formalismo é conceitualmente mais direto para aplicação. Comparações foram apresentadas com previsões de recentes métodos semi-empíricos publicados e com dados experimentais fornecidos para o argônio. A seção de choque resultante apresentou boa concordância com os experimentos de ionização do argônio para $n = 2 - 8$ por impacto rápido de elétron.

Nós consideramos uma regra para a correlação eletrônica na produção de íons multiplamente carregados pela ionização dupla do mercúrio em colisões rápidas elétron-átomo. Se os elétrons estão correlacionados, então a transição de um elétron pode afetar o nível de energia do outro elétron. Assim, a correlação entre as transições de diferentes elétrons está ligada a uma correlação eletrônica espacial devido a interação de coulomb elétron-elétron. A reação de ionização dupla do mercúrio para altas energias de impacto (E) foi considerada em termos do mecanismo *TWO-STEP*, onde a contribuição para a seção de choque total para ionização dupla varia com $E^{-1/2}$ multiplicada pelo quadrado da seção choque de ionização simples. Comparações entre o mesmo modelo aplicado para o átomo de hélio mostra o mesmo comportamento no regime assintótico ocorrido no mercúrio.

ABSTRACT

The Bethe procedure to obtain an asymptotic expression for the total cross section for inelastic scattering is extended to describe the multiple ionisation reactions. Within the first Born approximation, the constants are essentially related to the total number of electrons extracted from the target. By fitting the ratio between cross sections for multiple ionisation available in the literature, the ionisation cross section can be given as a function of the single ionisation reaction. The present formalism is conceptually straightforward to apply. Comparisons are presented with the predictions of recently published semiempirical methods and with available experimental data for argon. The resulting cross sections compare favourably with experiments on the ionisation of argon for $n = 3$ to 8 by fast electron impact.

We consider the role of electronic correlation in the production of multiply charged ions by double ionisation of mercury in fast electron-atom collisions. If the electrons are correlated, then the transition of one electron can affect the energy level of the other electron. Thus, correlation in between transitions of different electrons is connected to spatial electron correlation due to coulombic electron-electron interaction. Double ionisation reaction of mercury at high electron impact energy (E) is considered in terms of two step mechanism, which is shown that the contribution to the total double ionisation cross section depends on $E^{-1/2}$ multiplied by the squared single ionisation cross section. Comparison of the same model applied to helium atom shows the same behaviour for the asymptotic regime occurring in mercury.

Capítulo 1

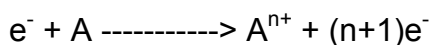
Neste capítulo, faremos um revisão bibliográfica sobre a ionização múltipla de átomos por colisão eletrônica, bem como apresentaremos os objetivos deste trabalho.

1 Introdução

1.1 A Ionização Múltipla de Átomos por Colisão Eletrônica: Revisão Bibliográfica

A seção de choque para a ionização múltipla de átomos por impacto de elétrons (SCIM) é de grande interesse tanto do ponto de vista teórico como experimental [Ino 71]. É necessária em muitas aplicações fundamentais de diferentes áreas tecnológicas e científicas, como física de plasma, lasers a gás, e astrofísica [Bél 97].

A reação de ionização pode ser descrita como:



A SCIM caracteriza-se como um problema de muitos corpos, onde partículas carregadas, interagem correlacionadamente através do potencial de longo alcance de Coulomb, durante todo o mecanismo de ionização. Por tratar-se de um problema de muitos corpos, não há solução analítica. Na ausência dos cálculos *ab initio* para estimar a SCIM, fórmulas empíricas e semi-empíricas são alternativas valiosas para a sua descrição.

Fórmulas semi-empíricas para a SCIM foram desenvolvidas independentemente em trabalhos por diferentes autores, como por exemplo, em Zambra e colaboradores [Zam 94] para $n = 2$; Fischer e colaboradores [Fis 95], $n \geq 2$, Shevelko e Tawara (ST) [She 95a], $n \geq 3$, Shevelko e Tawara [She 95b], $n \geq 2$ e Deutsch e colaboradores [Deu 95].

1.1.1 A Primeira Aproximação de Born

Uma descrição teórica da excitação por impacto de elétrons rápidos foi derivada inicialmente por Bethe [Bet 30] e posteriormente detalhada por Inokuti em um trabalho de revisão [Ino 71]. A base da teoria de Bethe é a primeira aproximação de Born que assume que o potencial de interação entre o elétron incidente e o alvo é fraco, e portanto a função de onda incidente é fracamente perturbada pela interação. O critério de validade desta aproximação é um pouco arbitrário, mas geralmente é assumido que a primeira aproximação de Born é válida para a energia cinética do elétron incidente aproximadamente 5 a 7 vezes a energia de excitação de uma particular transição e para baixo ângulo de espalhamento (alternativamente, pequeno momento transferido na colisão). No tratamento de Bethe foi considerado inicialmente o espalhamento pelo átomo de hidrogênio sob a primeira aproximação de Born, que é o caso mais simples para o problema da interação elétron-átomo. Posteriormente, os resultados foram generalizados a átomos mais complexos, bem como espalhamento por moléculas. Contudo, por se tratar de um problema de três corpos, até mesmo no espalhamento de elétrons pelo átomo de hidrogênio, são necessárias aproximações.

A equação de Schrödinger para o sistema é:

$$\left\{ \nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E + \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right] \right\} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$$

onde os índices 1 e 2 são associados com o elétron incidente e atômico respectivamente, $E = E_0 + E_t$ é a energia total do sistema, onde E_0 é energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio e E_t é a energia do elétron incidente, \vec{r}_1 e \vec{r}_2 são, respectivamente, os vetores posição dos elétrons incidente e atômico com respeito ao núcleo atômico (essencialmente o centro de massa), r_{12} é a distância entre os elétrons e $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ é uma função de onda que descreve os dois elétrons.

A função de onda total $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ pode ser expressa na forma,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_1} \cdot \psi_0(\vec{r}_2) + \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2),$$

onde o primeiro termo no lado direito da equação acima representa a função de onda na ausência de qualquer interação (i.e. uma solução assintótica da equação de Schrodinger para o sistema, $r_1 \rightarrow \infty$) e consiste no produto de uma onda plana incidente que descreve o elétron incidente e a função de onda eletrônica do estado fundamental do átomo de hidrogênio, $\psi_0(\vec{r}_2)$. O número de onda k_0 é dado por $k_0^2 = 2m E_t / \hbar^2$. O segundo termo no lado direito de equação que define a função de onda total, representa as condições introduzidas pela interação.

No trabalho de Fisher e colaboradores [Fis 95] e Schevelko e colaboradores [She 95], propõem-se regras de escala para a SCIM por colisão eletrônica para diferentes alvos atômicos, levando ao estado final de A^{n+} ($n = 1, 2, \dots$). Fisher e colaboradores [Fis 95] discutem também, a aplicabilidade das leis de escala para a ionização múltipla de íons negativos.

De um modo geral, as expressões semi-empíricas descritas acima têm em comum o seguinte:

- i) são realizadas num tratamento *semi-empírico*;
- ii) são baseadas na aproximação de Bethe-Born e,
- iii) podem ser usadas para estimar a seção de choque de um alvo atômico ou iônico qualquer em uma larga faixa de valores para a energia do elétron incidente

Shevelko e colaboradores obtiveram uma fórmula muito simples, a qual depende somente de três parâmetros atômicos: o potencial de ionização múltipla, o número de elétrons do alvo e o número de elétrons ejetados. Em geral, uma desvantagem dessas expressões, está no fato de que, como são baseadas na aproximação de Bethe-Born, a fórmula desenvolvida não pode descrever adequadamente a dependência em energias menores e próximas ao máximo da seção de choque, onde processos indiretos têm grande relevância.

Como neste trabalho a expressão obtida por Shevelko e Tawara (ST) [She 95] para a SCIM será bastante utilizada, ela é descrita a seguir:

Esta expressão é válida para $2 \leq n \leq 10$

$$\sigma_n = \frac{a(n)N^{b(n)}}{(I_n / R_{yd})^2} \left(\frac{u}{u+1} \right)^c \frac{\ln(u+1)}{u+1} \quad (1)$$

onde:

$a(n)$ e $b(n)$ - são parâmetros ajustados experimentalmente

$c(n)$ - é igual a 1.0 para alvos neutros e 0.75 para alvos iônicos

n - número total de elétrons ejetados do alvo

N – número total de elétrons do alvo

u – energia reduzida do elétron incidente, $u = \frac{E}{I_n} - 1$

I_n – energia de ionização mínima para remover n elétrons mais externos do átomo

R_{yd} – energia de Rydberg, igual a 13,6 eV

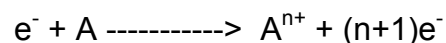
1.2 Objetivos

Neste trabalho serão apresentados estudos obtidos em duas linhas de pesquisa que objetivaram:

- (i) escrever os resultados de ionização múltipla através de regras de escala e,
- (ii) discutir o efeito da correlação entre os elétrons na ionização dupla.

1.2.1 Expressão universal para a seção de choque múltipla

O primeiro objetivo deste trabalho, é encontrar uma expressão empírica que descreva a dependência da seção de choque de ionização múltipla para o átomo de argônio, para $2 \leq n \leq 8$, em função da energia do elétron incidente E nos processos:



Nos restringiremos a estudar reações com $1 \leq n \leq 8$, para as quais existem dados disponíveis na literatura.

Para a ionização simples existem tentativas teóricas de cálculo *ab initio* com razoável qualidade. Assim, a obtenção de expressões que descrevam as razões σ_{n+}/σ_+ , seção de choque de ionização múltipla e, seção de choque de ionização simples, respectivamente, podem ser de grande valor. Estas razões permitem determinar a seção de choque para a ionização múltipla a partir de σ_+ obtidos por cálculos que podem ser facilmente relacionados com os parâmetros físicos envolvidos. As obtidas para dados experimentais foram ajustadas, através de um conjunto de funções $f_n(E)$ contendo três parâmetros. O acordo de nossa equação, e daquela dada por (ST) Eq. 1, com os dados experimentais existentes na literatura, será avaliado no capítulo 4.

1.2.2 Estudo da correlação eletrônica na ionização dupla

A correlação eletrônica dos dois elétrons ejetados do alvo no processo de ionização, é avaliada em função da energia do elétron incidente. O estudo foi realizado analisando os dados experimentais para SCIM do átomo de mercúrio (Hg) por Almeida e colaboradores [Alm 01a]. O átomo de mercúrio tem uma estrutura de sub-camada fechada [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$, onde os dois elétrons da sub-camada $6s^2$ são considerados ativos no processo de ionização.

A ionização múltipla pode ocorrer por dois processos distintos, a saber:

i) ionização dupla indireta

O elétron incidente colide com um dos elétrons $6s^2$ do átomo, e pela forte correlação existente entre os elétrons ativos, o segundo elétron é também ejetado. A representação esquemática deste processo é mostrada na Fig. 1a.

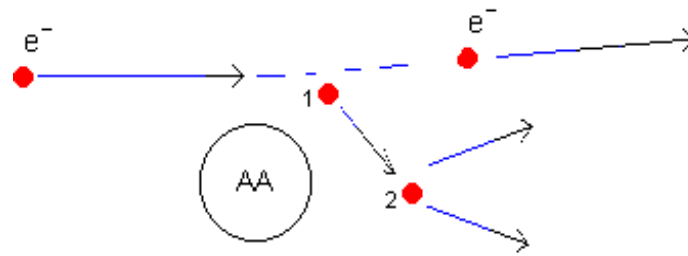


Fig.1a. Representação esquemática do processo de colisão na ionização dupla indireta. AA, representa o átomo alvo.

ii) ionização dupla direta pelo processo DOIS-PASSOS (*TWO-STEP*)

O elétron incidente colide duas vezes, a primeira com um dos elétrons ativos $6s^2$, ejetando-o e, subseqüentemente, colide com o segundo elétron que também é ejetado. A representação esquemática do processo de ionização dupla direta está ilustrada na Fig. 1b.

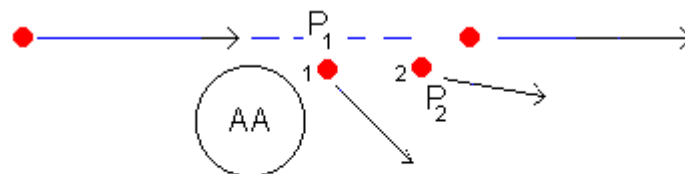


Fig 1b. Representação esquemática do processo de ionização dupla direta. Os dois elétrons ativos $6s^2$ são ejetados independentemente um do outro por interação direta com o elétron incidente

Neste trabalho, aplicaremos o último processo, para investigar a ionização do átomo de mercúrio por impacto de elétron. Em seguida, uma comparação será feita com resultados obtidos para o átomo de hélio, onde ambos os elétrons são fortemente

correlacionados pelo potencial de Coulomb. No átomo de hélio, somente a ionização simples ou dupla são.

Pretendemos identificar os valores para a energia do elétron incidente em que os átomos de Hg e He apresentam comportamentos semelhantes na reação de ionização dupla. Utilizaremos a hipótese matemática da descrição de evento por probabilidades independentes, Este tratamento será detalhado no capítulo 3.

Capítulo 2

Neste capítulo, faremos a obtenção da equação empírica que descreve a SCIM para o átomo de argônio, bem como a sua análise e sua aplicação ao tratamento estatístico dos dados experimentais.

2 Regras de Escala para a Ionização Múltipla por Colisão Eletrônica

2.1 Razão $R(E) = \sigma_{n+} / \sigma_+$ em função da energia do elétron incidente.

A SCIM pode ser aproximada por:

$$\sigma_{n+} = f_n(E) \sigma_+ \quad (2.1)$$

onde a função $f_n(E)$, é dada por:

$$f_n(E) = \frac{1}{a_n + b_n E^{c_n}} \quad (2.2)$$

Os parâmetros a, b e c são parâmetros determinados pelo melhor ajuste desta função aos dados experimentais da razão $R(E) = \sigma_{n+} / \sigma_+$.

Uma interpretação física a forma da Eq. 2.2 é dada ao analisarmos a equação de Bethe, apresentada abaixo:

$$\sigma_{n+} = K \left\{ \frac{A_n \ln E}{E} + \frac{B_n}{E} \right\}$$

onde:

K é uma constante, B_n é um termo associado a transições óticamente proibidas, e A_n é um termo associado a transições óticamente permitidas.

No cálculo da SCIM (σ_{n+}), $B_n \approx 0$ e para o cálculo de SCIS (σ_+), $A_n \approx 0$ de tal modo que a razão $R(E) = \sigma_{n+} / \sigma_+$, no limite de altas energias de incidência do elétron, é dada pela expressão:

$$R(E) = \frac{1}{a_n + b_n E^{c_n}}$$

que é exatamente a equação que nós propomos, Eq. 2.2.

A substituição de (2.2) em (2.1) conduz a seguinte expressão para σ_{n+} :

$$\sigma_{n+} = \frac{1}{a_n + b_n \xi^{c_n}} \sigma_+ \quad (2.3)$$

A variável ξ descreve a energia de incidência reduzida, que foi introduzida a fim de tornar a Eq. 2.3 dimensionalmente correta, o seu valor é:

$$\xi = \frac{E}{R_{yd}}$$

onde:

E representa a energia de incidência do elétron e

R_{yd} é a energia de Rydberg, a qual é igual a 13,6 eV.

A função (2.2) encontra-se entre várias funções opcionais no software Origin [ORI 91], o que permite um ganho de tempo no procedimento de análise dos dados.

2.2 A Acurasse da aproximação proposta

O objetivo do procedimento de ajuste de uma função a um conjunto de dados é encontrar valores para os parâmetros da função que melhor descrevam este conjunto [Tra 81]. O procedimento padrão para encontrar o melhor ajuste, é a escolha de parâmetros para os quais a soma dos desvios quadrados dos valores da curva teórica calculados nos pontos experimentais seja um mínimo.

Nos procedimentos de ajuste da Eq. 2.2, utilizaremos o software ORIGIN [ORI 91].

2.2 Ajuste dos Dados Experimentais

A razão $R(E) = \sigma_{n+} / \sigma_+$ para o átomo de argônio, foi ajustada utilizando o método de minimização do Chi-Quadrado. Em alguns casos, os valores de σ_+ e σ_{n+} para $(6 \leq n \leq 8)$ não foram obtidos para o mesmo valor da energia do elétron incidente. Nestes casos, adotamos o método de interpolação por polinômios, utilizando o critério de minimização do Chi-Quadrado a fim de encontrar os respectivos valores de σ_+ que coincidisse em energia com os respectivos, σ_{n+} . A Fig. 2.1 mostra o ajuste alcançado para a SCIS para o átomo de argônio.

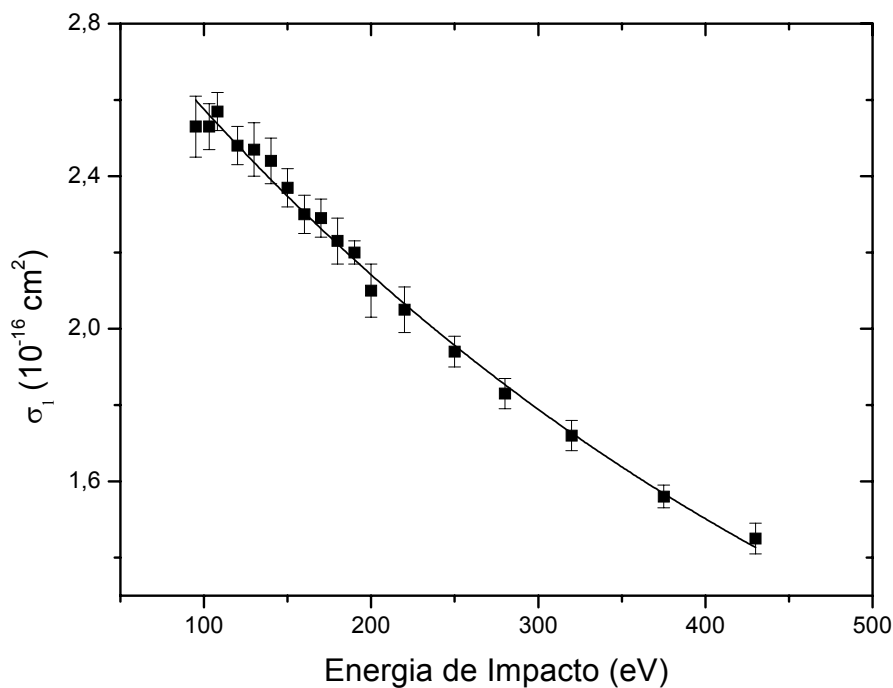


Fig 2.1 SCIS contra Energia de Impacto. (■) Os dados experimentais foram obtidos em [McC 92] e (—) representa um ajuste exponencial de primeira ordem.

Nas Figuras abaixo, Fig. 2.2 à 2.8, são mostrados os ajustes de $f_n(E)$ aos dados experimentais da razão $R(E) = \sigma_{n+} / \sigma_+$ para o átomo de argônio.

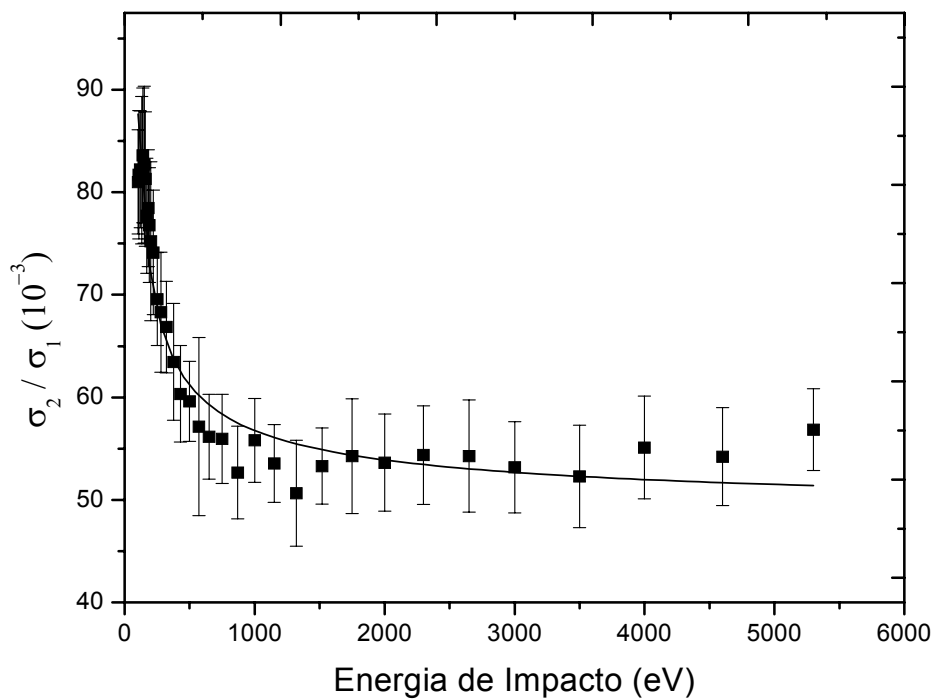


Fig 2.2 Ajuste da razão $R(E) = \sigma_{n+} / \sigma_+$ para o átomo de argônio, para $n = 2$ e $n = 1$. (■) Os dados experimentais foram obtidos em [McC 92] e (—) é o ajuste desses dados usando a eq. 2.2.

O ajuste mostrado na Fig. 2.2 sobrestima os dados em baixa energia e superestima em alta energia, ver capítulo 5.

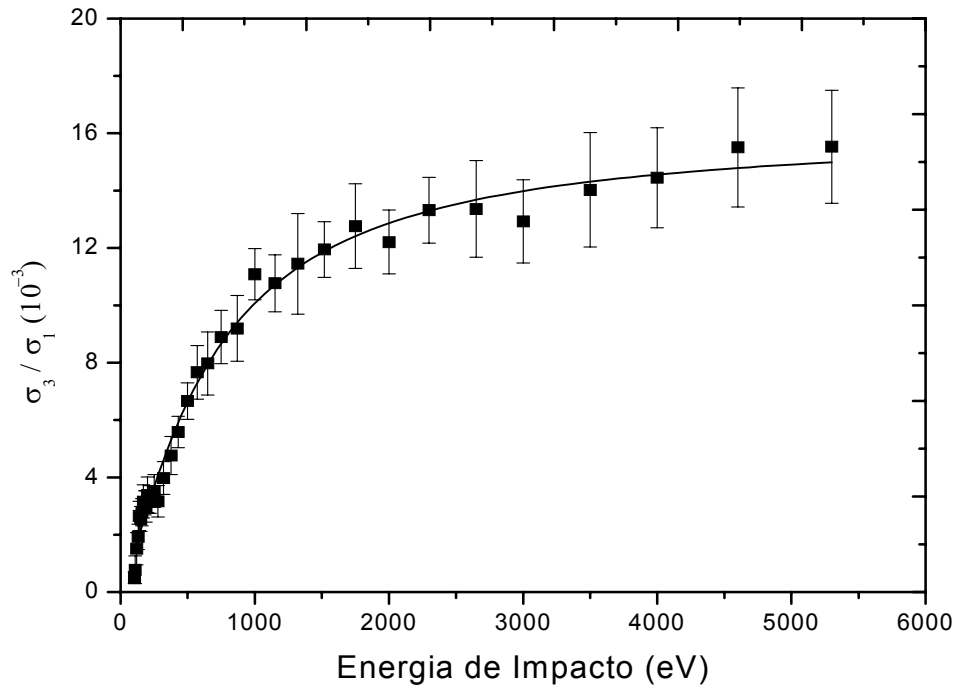


Fig. 2.3. Ajuste da razão $R(E) = \sigma_{n+} / \sigma_+$ para o átomo de argônio, para $n = 3$ e $n = 1$. (■) Os dados experimentais foram obtidos em [McC 92] e (—) é o ajuste desses dados usando a eq. 2.2.

O ajuste da eq. 2.2 aos dados é bom, porém não reproduz oscilação da curva experimental próximo a 300 eV.

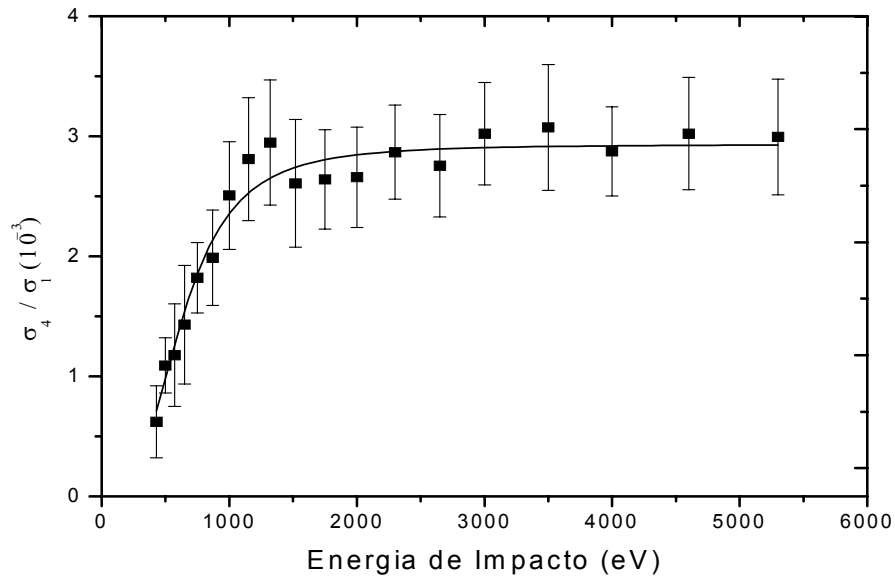


Fig 2.4. Ajuste da razão $R(E) = \sigma_{n+} / \sigma_+$ para o átomo de argônio, para $n = 4$ e $n = 1$. (■) Os dados experimentais foram obtidos em [McC 92] e (—) é o ajuste desses dados usando a eq. 2.2.

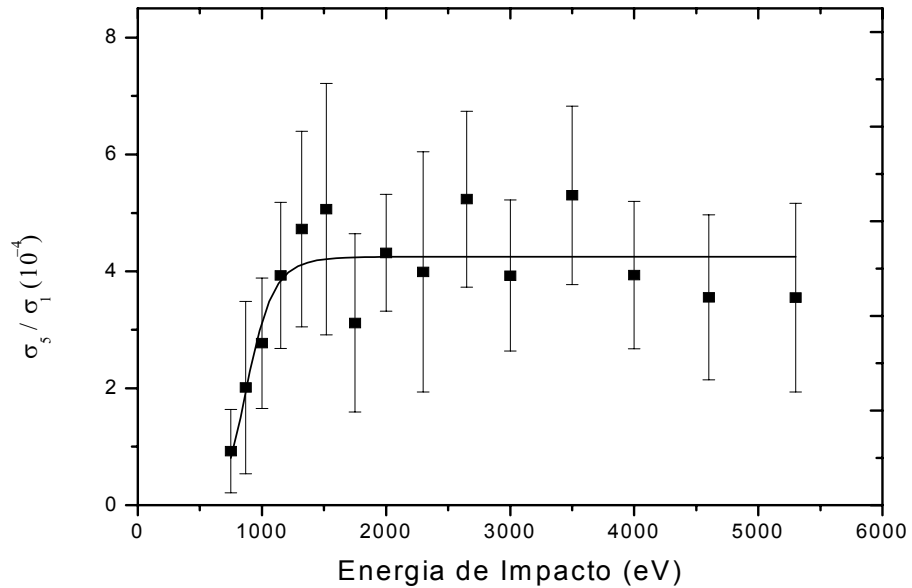


Fig 2.5 Ajuste da razão $R(E) = \sigma_{n+} / \sigma_+$ para o átomo de argônio, para $n = 5$ e $n = 1$. (■) Os dados experimentais foram obtidos em [McC 92] e (—) é o ajuste desses dados usando a eq. 2.2.

Na Fig. 2.5, o ajuste da eq. 2.2 aos dados experimentais é bom (principalmente de 750 à 1500 eV) apesar de para energias superiores, a incerteza nos dados ser grande.

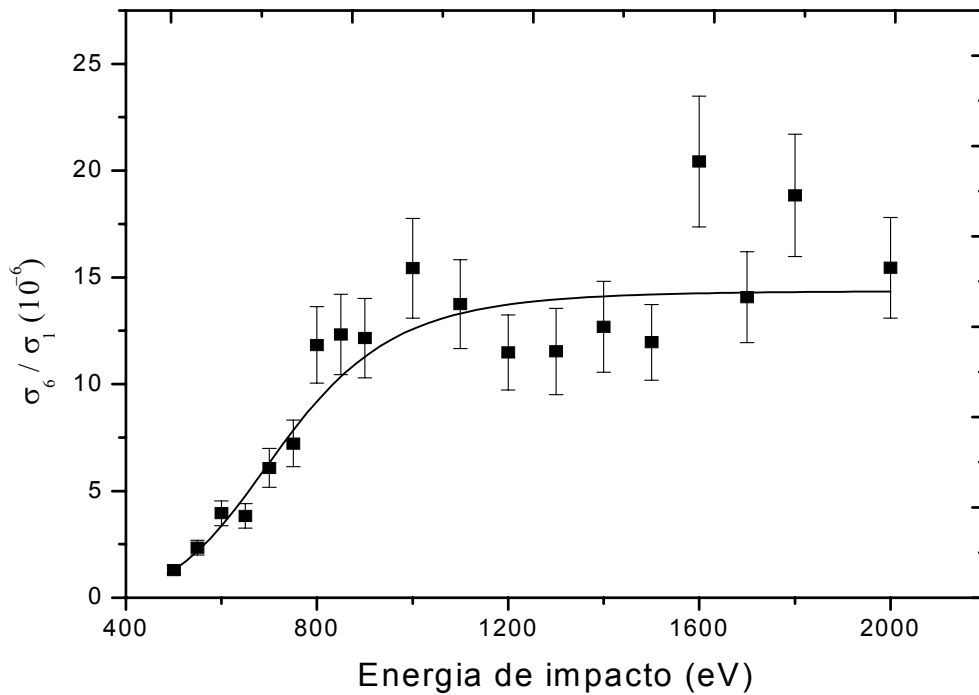


Fig 2.6 Ajuste da razão $R (E) = \sigma_{n +} / \sigma_{+}$ para o átomo de argônio, para $n = 6$ e $n = 1$. (■) Os dados experimentais foram obtidos em [McC 92] e (—) é o ajuste desses dados usando a eq. 2.2.

A Fig. 2.6, apresenta um bom ajuste da eq. 2.2 aos dados experimentais (principalmente na faixa de energia de 400 à 1100 eV) apesar de para energias superiores, a incerteza nos dados ser grande.

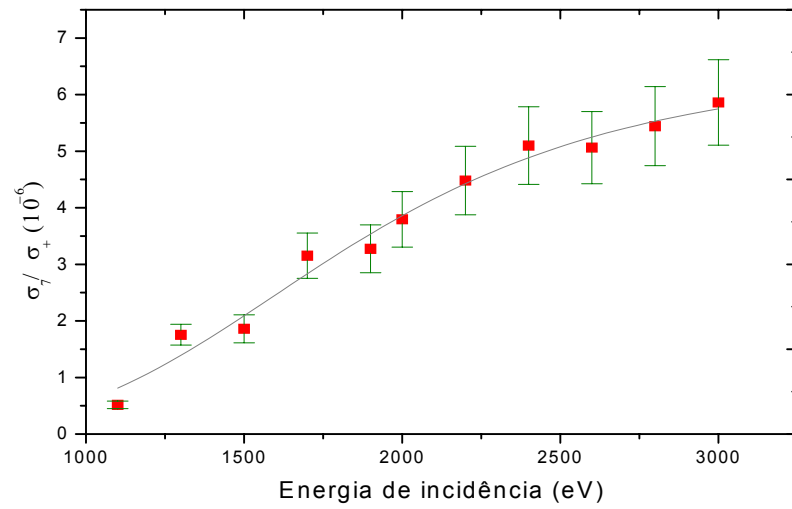


Fig 2.7 Ajuste da razão $R(E) = \sigma_{n+} / \sigma_+$ para o átomo de argônio, para $n = 7$ e $n = 1$. (■) Os dados experimentais foram obtidos em [McC 92] e (—) é o ajuste desses dados usando a eq. 2.2.

Fig 2.8 Ajuste da razão $R(E) = \sigma_{n+} / \sigma_+$ para o átomo de argônio, para $n = 8$ e $n = 1$. (■) Os dados experimentais foram obtidos em [McC 92] e (—) é o ajuste desses dados usando a eq. 2.2.

Capítulo 3

Neste capítulo, abordaremos o estudo da correlação eletrônica na ionização dupla do átomo de mercúrio. O objetivo também, é identificar as regiões do espectro de energia incidente onde os átomos de Hg e de He possuem comportamentos semelhantes na reação de ionização dupla, a fim de obtermos uma expressão para a ionização dupla nesses átomos, sob a hipótese de *TWO-STEP*, e no formalismo de parâmetro do impacto.

3 Estudo da Correlação Eletrônica na Ionização Dupla do Átomo de Mercúrio

3.1 Formalismo do parâmetro de impacto

No formalismo do parâmetro de impacto, a seção de choque pode ser interpretada geometricamente. A seção de choque é uma maneira de expressar numericamente a probabilidade de que um certo tipo de átomo faça com que um fóton ou um elétron de uma dada energia sofra um determinado tipo de processo [Eis 01]. Assim, a probabilidade da ocorrência do evento pode ser avaliada através de um círculo de área σ centrado no átomo, o qual tem a propriedade de que todo elétron ou fóton que passe por ele realize um determinado processo, neste caso, que o elétron incidente ionize o átomo alvo.

A Fig 3.1 ilustra uma representação esquemática deste processo de interação.

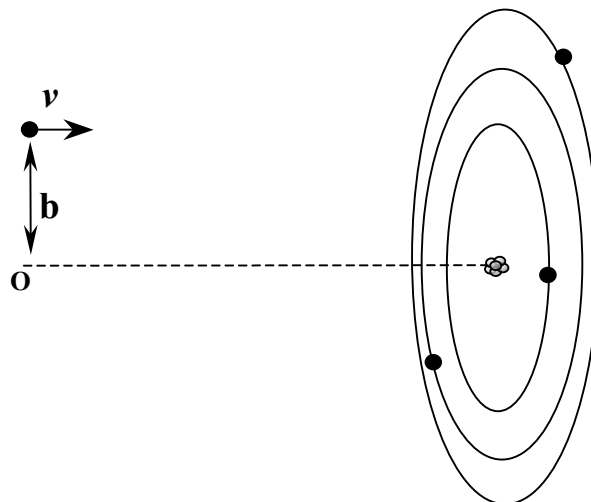


Fig. 3.1 Representação esquemática da seção de choque no formalismo do parâmetro de impacto. A distância b , denominada parâmetro de impacto, é a distância perpendicular entre a linha de ação de v , a velocidade do elétron incidente, e a linha tracejada de O paralelamente a v .

De acordo com o formalismo de parâmetro de impacto, a SCIS em regime de alta energia é determinada por :

$$\sigma_1(\nu) = 2\pi \int_0^{\infty} P_n(\nu, b) b db \quad (3.1)$$

$P_n(\nu, b)$ é a probabilidade de ionização por colisão eletrônica, a qual depende da velocidade ν do elétron e do parâmetro de impacto b .

Segundo o modelo de partícula independente [McG 92], a SCIS total pode ser calculada pela expressão dada pela distribuição binomial:

$$P_n(\nu, b) = \frac{N!}{n!(N-n)!} P(\nu, b)^n [1 - P(\nu, b)]^{N-n} \quad (3.2)$$

onde:

N é o número de elétrons energeticamente acessíveis no alvo, e n é o número de elétrons ionizados

$P(\nu, b)$ é a probabilidade de ionização de um elétron.

N é igual a dois para o He e será considerado $N = 2$ para os $6s^2$ elétrons ativos no Hg.

Descrevendo a probabilidade média de ionização de um elétron como:

$$P(v,b) = P(v,0) e^{-\frac{b}{R}} \quad (3.3)$$

onde:

R é o raio da orbita do elétron externo ativo. A probabilidade escrita desta forma incorpora o efeito de blindagem externa.

Assim, para $N = 2$ e $n = 1$, a SCIS pode ser escrita como

$$\sigma_1(v) = 4 \pi P(v,0) \left[1 - \frac{P(v,0)}{4} \right] R^2 \quad (3.3a)$$

No regime assintótico, $v \gg v_0$ (onde v_0 é a velocidade do elétron ativo orbitante) temos $P_\mu(v,0) \ll 1$, e a Eq. 3.3b pode ser rescrita como:

$$\sigma_1(v) = 4 \pi P(v,0) R^2 \quad (3.3b)$$

A partir do modelo de ionização simples, podemos calcular a ionização dupla no mecanismo *TWO-STEP* [McG 82-Gry 99]. Neste modelo, a seção de choque para reação de ionização dupla para o processo *TWO-STEP*, pode ser escrita como

$$\sigma_{TS}(v) = 2\pi \int_0^{\infty} P_{\mu}(v,b) P_{\eta}(v,b) b db \quad (3.4)$$

$P_{\mu}(v,b)P_{\eta}(v,b)$ são as respectivas probabilidades de ionização de um-elétron e dependem da velocidade total do elétron incidente. μ e η representam um conjunto completo de números quânticos necessários para especificar o estado de cada elétron.

Assumindo que uma probabilidade média seja dada por:

$P_{\mu}(v,b)P_{\eta}(v,b)^2 = P_{\mu}(v,b)P_{\eta}(v,b)$ para ambos os elétrons ionizados e substituindo $P_1(v,b)^2$ na Eq. 3.4 e com $N = 2$ e $n = 2$, $\sigma_{TS}(v)$ pode ser rescrito como:

$$\sigma_{TS}(v) = \pi P(v,0)^2 R^2 / 2 \quad (3.5)$$

Combinando as equações 3.3b e 3.5, a ionização dupla no processo *TWO-STEP* é dada por:

$$\sigma_{TS}(v) = \frac{\sigma_1^2(v)}{8\pi R^2} \quad (3.6)$$

Como será mostrado a seguir para os átomos alvos Hg e He, para altas energias, a razão

$\frac{\sigma_1^2}{\sigma_2}$ apresenta um comportamento que pode ser representado pela função

$$\frac{\sigma_1^2}{\sigma_2} = A E^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. 3.8}), \text{ onde a constante } A \text{ depende do átomo alvo.}$$

Substituindo essa expressão em (3.6), podemos encontrar uma expressão para

estimar $\sigma_{TS}(v)$:

$$\sigma_{TS}(v) = A \frac{\sigma_2(v)}{8\pi R^2 \sqrt{E}} \quad (3.7)$$

3.2 Ajuste empírico das razões σ_1^2 / σ_2

As Figuras 3.2 e 3.3 mostram os gráficos de σ_1^2 / σ_2 contra $E^{-1/2}$. Nestes gráficos vemos um comportamento linear para a reação $e^- + \text{Hg}$ (ou He) na região de alta energia para ambos os átomos alvos.

A Figura 3.2, ilustra conjuntos de dados experimentais sobre σ_1 e σ_2 disponíveis para o átomo alvo neutro de hélio por impacto eletrônico avaliados na literatura [Alm 97-Gau 67].

A maioria das medidas experimentais para o He disponíveis na literatura concordam dentro das incertezas associadas.

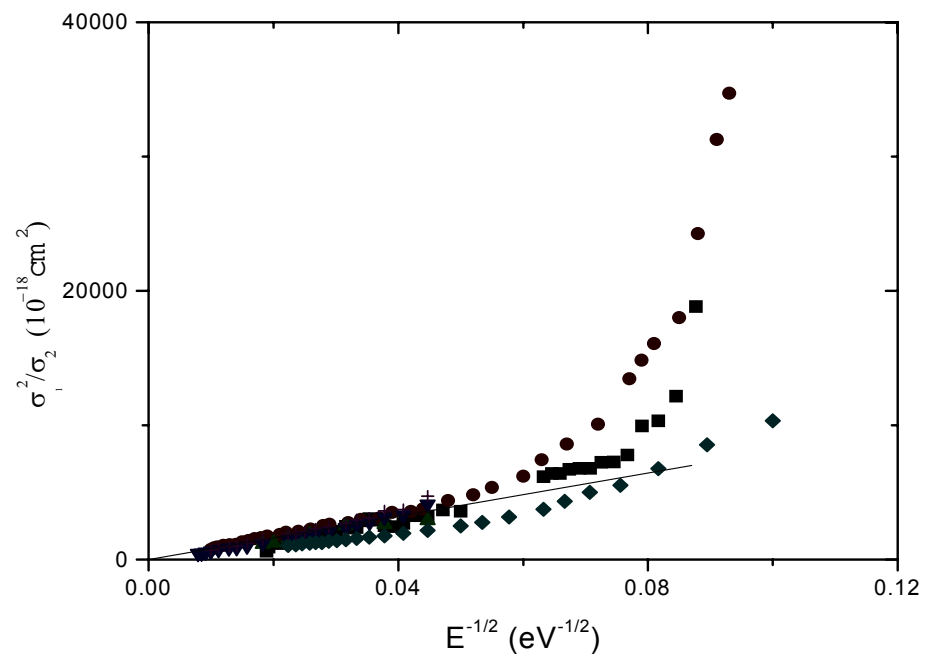


Fig. 3.2 A razão σ_1^2/σ_2^2 para o átomo de hélio contra $E^{-1/2}$. • [Sha 88]; ■ [Alm 97]; ◆ [Nag 80]; + [Sch 66]; ▲ [Gau 67]; — O ajuste foi feito para a média dos dados a partir de [Shah 88], [Gau 67] para energias maiores do que 500 eV.

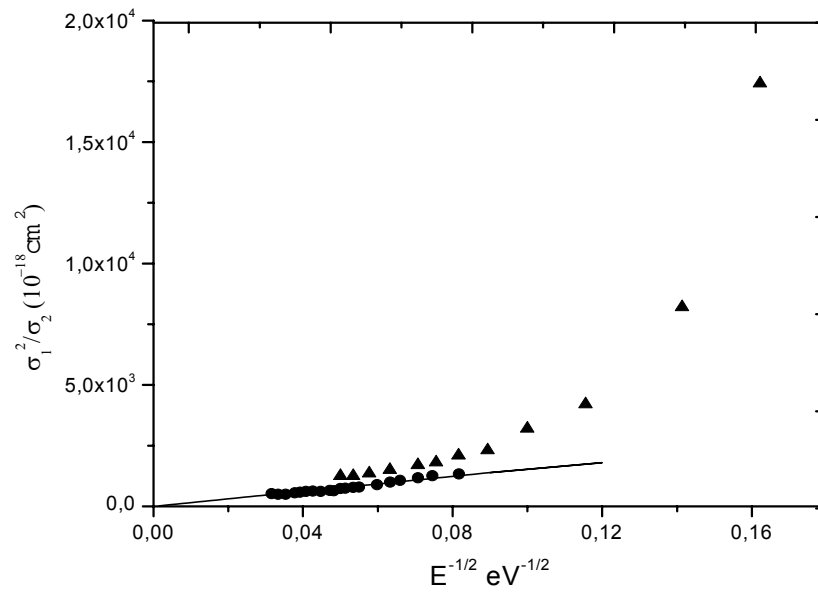


Fig. 3.3 A razão σ_1^2 / σ_2 para o mercúrio contra $E^{-1/2}$. • Resultados apresentados; ▲ [Ble 30]; — O ajuste foi feito para a parte assintótica dos dados apresentados.

Ambos os alvos, He e Hg exibem o mesmo comportamento geral para altas energias, que está de acordo com a relação:

$$\frac{\sigma_1^2}{\sigma_2} = A E^{-\frac{1}{2}} \quad (3.8)$$

A é uma constante que depende do átomo alvo, e foi obtida ajustando - se a Eq. acima (através da rotina de mínimos quadrados) para os dados experimentais em altas energias de incidência do elétron.

$A = (8.94 \pm 0.21) \times 10^{22} \text{ eV}^{1/2} \text{ cm}^2$ para o átomo de hélio,

$A = (1.54 \pm 0.02) \times 10^{22} \text{ eV}^{1/2} \text{ cm}^2$ para o átomo de mercúrio.

Capítulo 4

Neste capítulo, apresentaremos os resultados obtidos neste trabalho para a SCIM para o átomo de argônio.

4 Resultados

Como mencionado na capítulo 2, a σ_{n+} pode ser aproximada pela expressão (2.2), descrita na pág. 10. A Tabela 1 mostra os valores dos parâmetros a, b e c obtidos dos ajustes feito por nós para os estados finais de carga do átomo alvo, bem como os valores dos Chi-Quadrados.

Tab. 1 Valores dos parâmetros a, b, c e de χ^2 para os estados finais de carga do átomo alvo, argônio.

n	a	b	c	Chi-Quadrado
2	$(2,20 \pm 0,58) \times 10^1$	$(-2,26 \pm 0,25) \times 10^1$	$-0,38 \pm 0,03$	10
3	$(6,21 \pm 0,34) \times 10^1$	$(8,0 \pm 5,8) \times 10^3$	$-1,25 \pm 0,12$	0,27
4	$(3,40 \pm 0,43) \times 10^2$	$(9,2 \pm 142,4) \times 10^7$	$-3,25 \pm 2,38$	0,024
5	$(2,35 \pm 0,21) \times 10^3$	$(6,7 \pm 206,4) \times 10^{17}$	$-7,96 \pm 4,54$	0,26
6	$(0,67 \pm 0,16) \times 10^4$	$(1,3 \pm 8,0) \times 10^{17}$	$-7,13 \pm 0,92$	5,6
7	$(1,51 \pm 0,50) \times 10^5$	$(0,25 \pm 4,11) \times 10^{14}$	$-3,85 \pm 2,18$	0,068
8	$(2,41 \pm 0,25) \times 10^5$	$(0,62 \pm 10,36) \times 10^{30}$	$-11,29 \pm 2,20$	0,76

4.1 Seção de Choque de ionização múltipla do argônio

Nas figuras as seguir são plotados valores experimentais para o átomo alvo argônio. Estes dados foram coletados em MacCallion e colaboradores [McC 92] e Almeida e colaboradores [Alm 97b]. Os mesmos foram ajustados usando a Eq. 2.3 descrita na pg. 11.

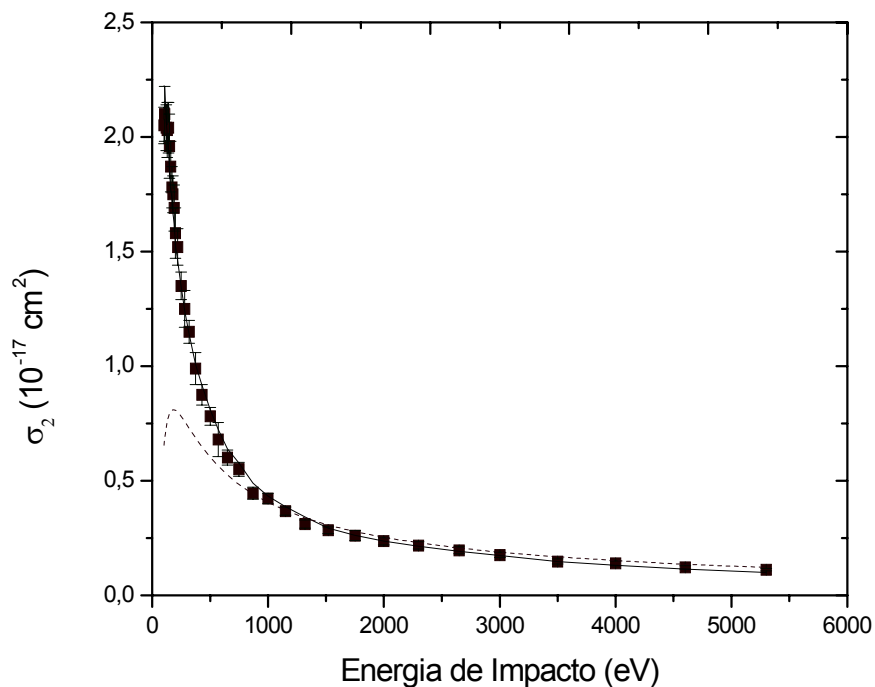


Fig. 4.1 A seção de choque $\sigma_{n+} = f(E) \sigma_{+}$. (■) Os dados experimentais foram obtidos em [McC 92], (---) é um ajuste usando a eq. 1.1 e (—) é o ajuste desses dados usando a eq. 2.3.

O ajuste fornecido pela nossa equação reproduz melhor os dados do que a eq. 1.1, no entanto, a eq. 1.1 reproduz a curva experimental para a região de baixas energias de incidência do elétron.

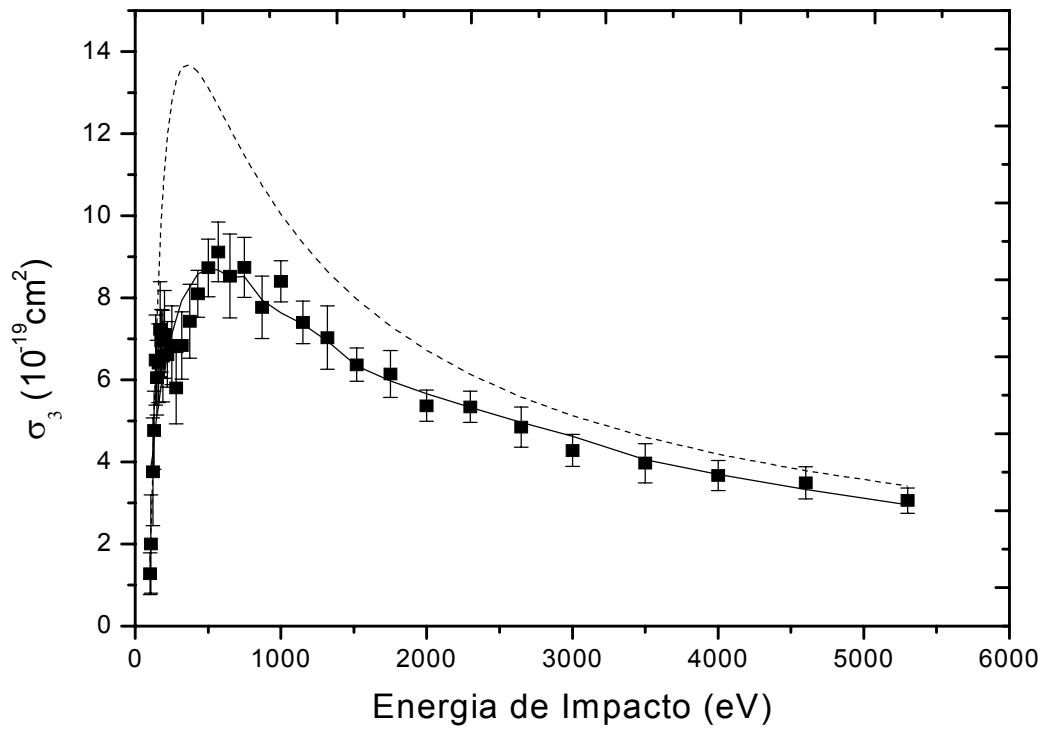


Fig. 4.2 A seção de choque $\sigma_{n+} = f(E) \sigma_+$. (■) Os dados experimentais foram obtidos em [McC 92], (---) é um ajuste usando a eq. 1.1 e (—) é o ajuste desses dados usando a eq. 2.3.

Ambos os ajustes concordam qualitativamente com a curva experimental, porém, nosso ajuste é melhor, principalmente na região onde a curva apresenta um máximo.

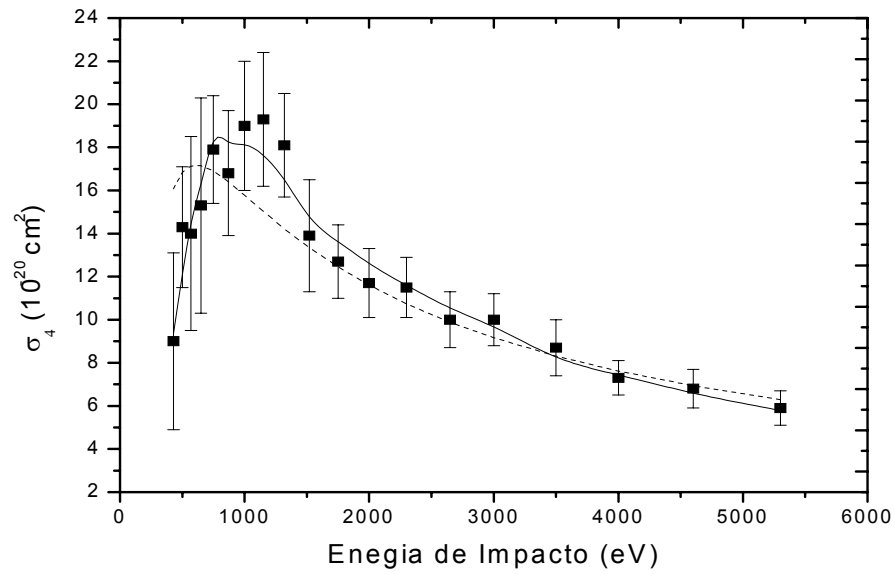


Fig. 4.3 A seção de choque $\sigma_{n+} = f(E) \sigma_+$. (■) Os dados experimentais foram obtidos em [McC 92], (---) é um ajuste usando a eq. 1.1 e (—) é o ajuste desses dados usando a eq. 2.3.

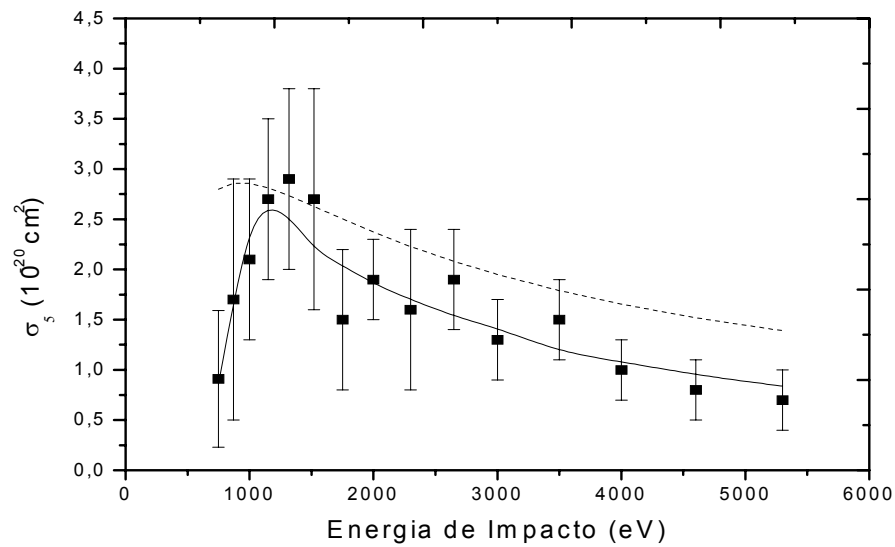


Fig. 4.4 A seção de choque $\sigma_{n+} = f(E) \sigma_+$. (■) Os dados experimentais foram obtidos em [McC 92], (---) é um ajuste usando a eq. 1.1 e (—) é o ajuste desses dados usando a eq. 2.3.

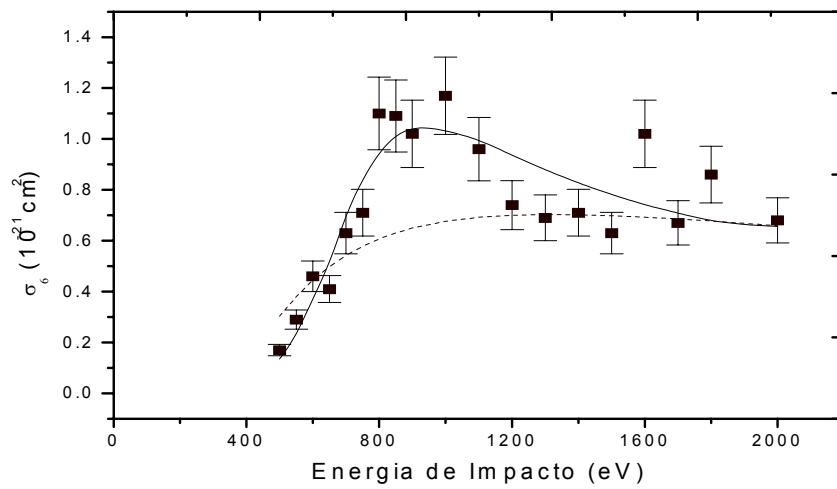


Fig. 4.5 A seção de choque $\sigma_{n+} = f(E) \sigma_+$. (■) Os dados experimentais foram obtidos em [McC 92], (---) é um ajuste usando a eq. 1.1 e (—) é o ajuste desses dados usando a eq. 2.3.

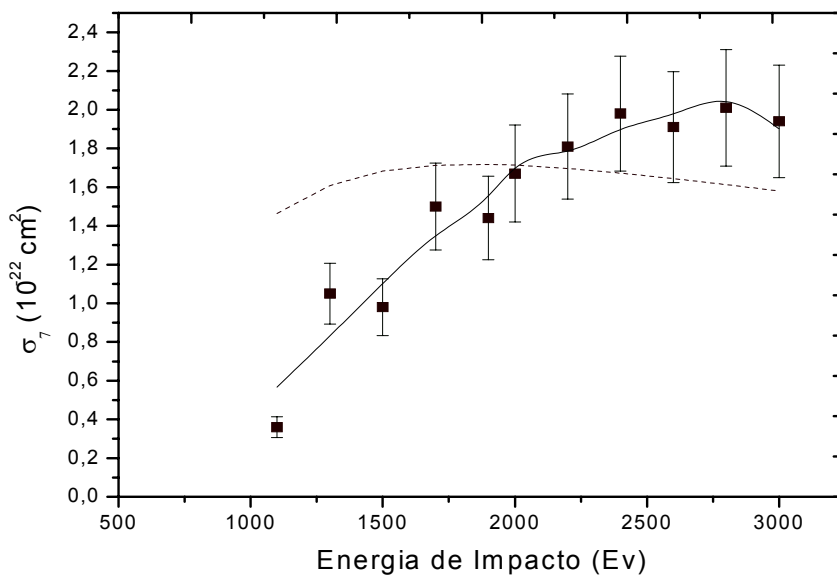


Fig. 4.6 A seção de choque $\sigma_{n+} = f(E) \sigma_+$. (■) Os dados experimentais foram obtidos em [McC 92], (---) é um ajuste usando a eq. 1.1 e (—) é o ajuste desses dados usando a eq. 2.3. (---) foram divididos por um fator 10.

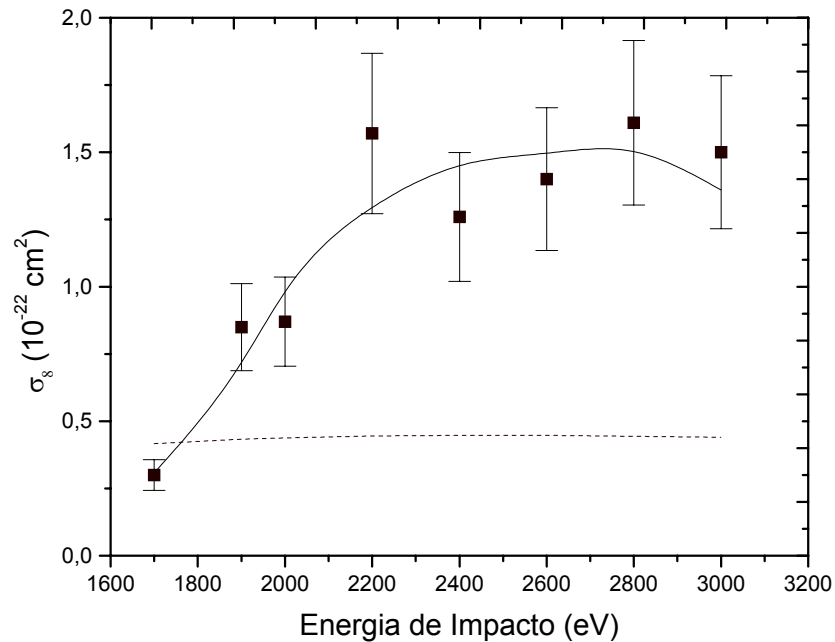


Fig. 4.7 A seção de choque $\sigma_{n+} = f(E) \sigma_+$. (■) Os dados experimentais foram obtidos em [McC 92], (---) é um ajuste usando a eq. 1.1 e (—) é o ajuste desses dados usando a eq. 2.3. (---) foram divididos por um fator 10.

Conforme fica evidenciado nas Fig. 4.3 à 4.7, nosso ajuste descreve melhor o comportamento de curva experimental do que a eq. 1.1, principalmente na medida que o grau de ionização do átomo de argônio aumenta.

4.2 O Acordo das leis de Escala

O acordo das leis de escala é ilustrado pela distribuição dos desvios dos ajustes das Eq. 1.1 e 2.3 aos dados experimentais de σ_{n+} obtidos por MacCallion e colaboradores [McC 92] e Almeida e colaboradores [Alm 97b]. O desvio D será dado por:

$$D = \frac{|\sigma_{teó} - \sigma_{exp}|}{\sigma_{exp}} \quad (4.1)$$

onde $\sigma_{teó}$ é a seção de choque estimada pelas eq. 1.1 e 2.3 respectivamente, e σ_{exp} representa valores da seção de choque experimental.

As distribuições dos desvios são apresentados nas figuras 4.8 à 4.14 abaixo para o átomo de argônio. Os dados correspondem aos valores de $2 \leq n \leq 8$.

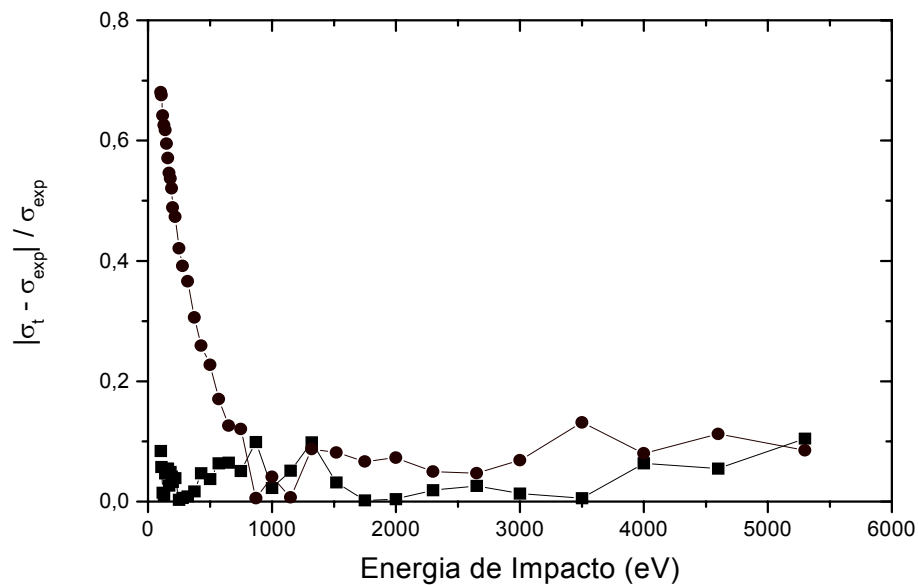


Fig. 4.8 Desvios das eq. 1.1 e 2.3 aos dados experimentais obtidos em [McC 92]. (■) representa o desvio da eq. 1.1 e (●) representa o desvio de nossa equação eq. 2.3. Desvios avaliados para $n = 2$.

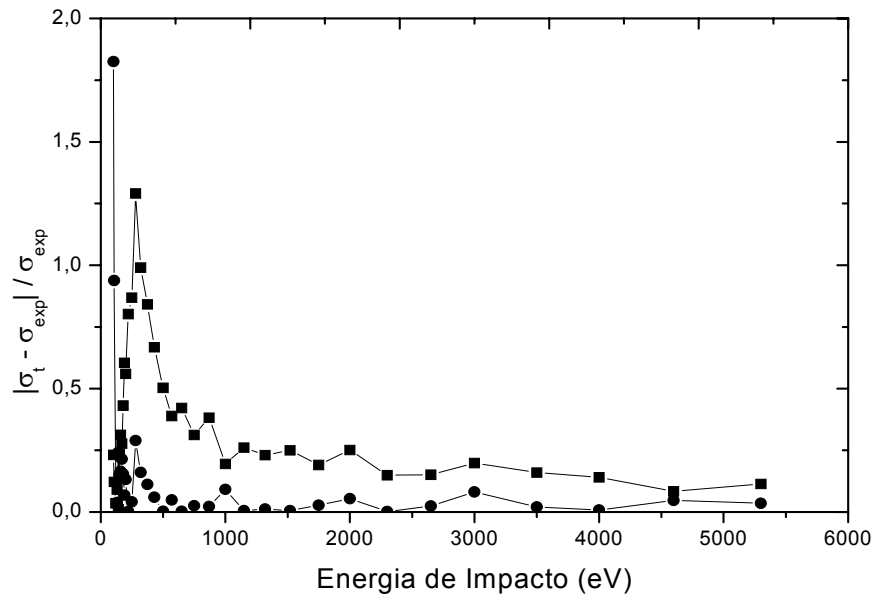


Fig. 4.9 Desvios das eq. 1.1 e 2.3 aos dados experimentais obtidos em [McC 92]. (■) representa o desvio da eq. 1.1 e (●) representa o desvio de nossa equação eq. 2.3. Desvios avaliados para $n = 3$.

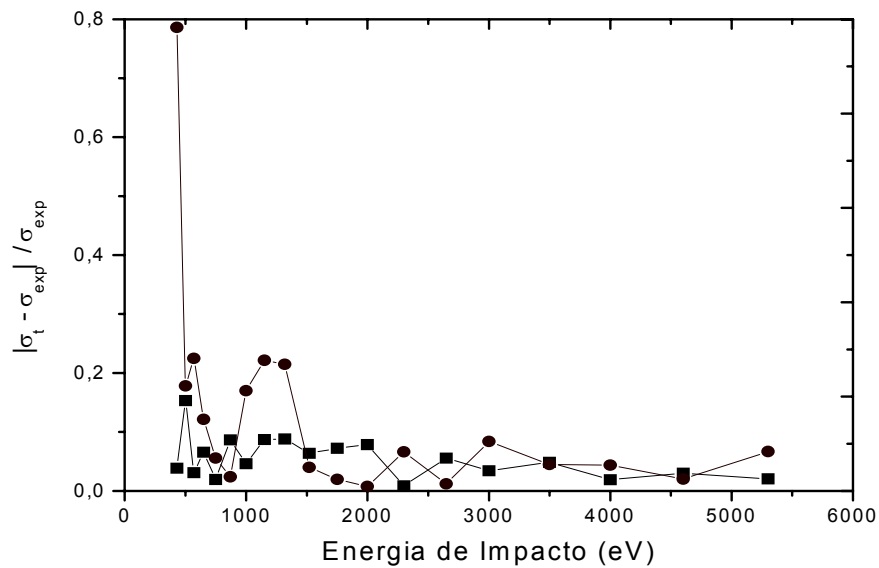


Fig. 4.10 Desvios das eq. 1.1 e 2.3 aos dados experimentais obtidos em [McC 92]. (■) representa o desvio da eq. 1.1 e (●) representa o desvio de nossa equação eq. 2.3. Desvios avaliados para $n = 4$.

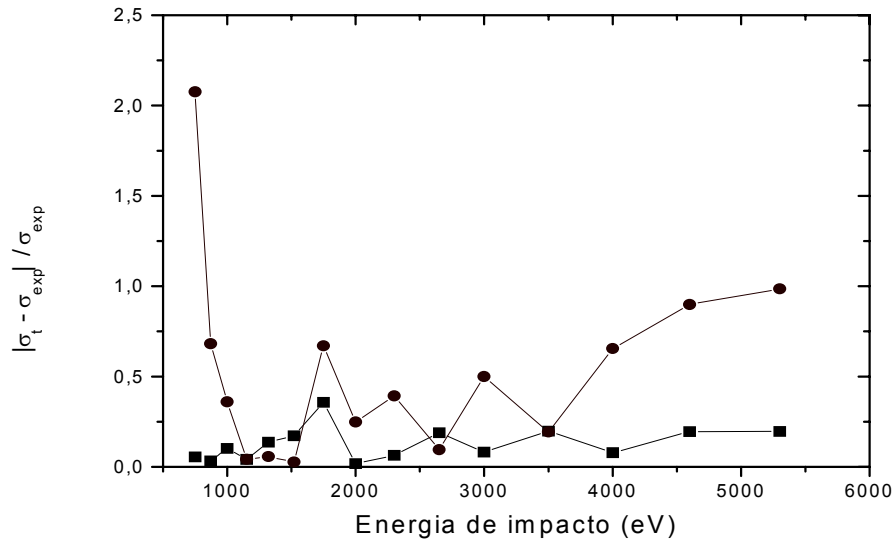


Fig. 4.11 Desvios das eq. 1.1 e 2.3 aos dados experimentais obtidos em [McC 92]. (■) representa o desvio da eq. 1.1 e (●) representa o desvio de nossa equação eq.2.3. Desvios avaliados para $n = 5$.

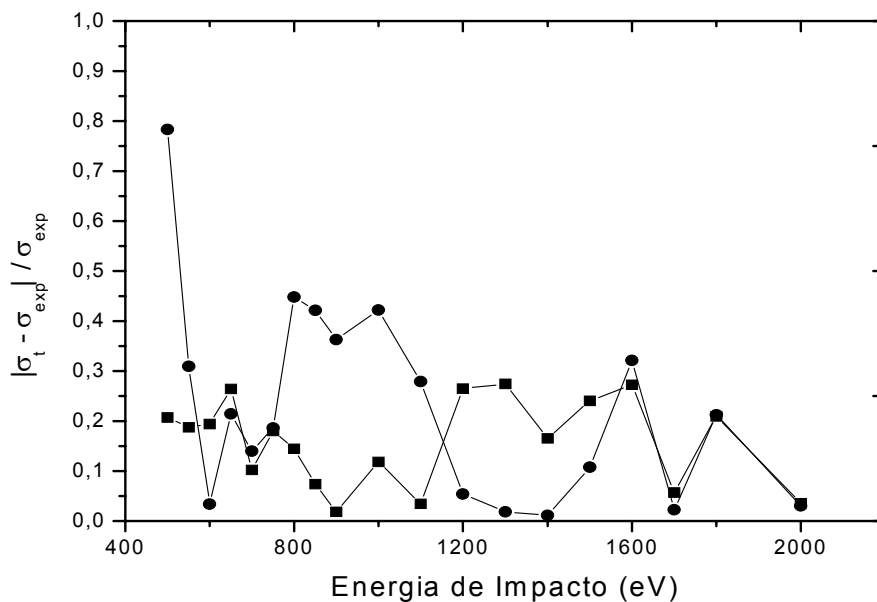


Fig. 4.12 Desvios das eq. 1.1 e 2.3 aos dados experimentais obtidos em [Alm 97b]. (■) representa o desvio da eq. 1.1 e (●) representa o desvio de nossa equação eq. 2.3. Desvio avaliado para $n = 6$.

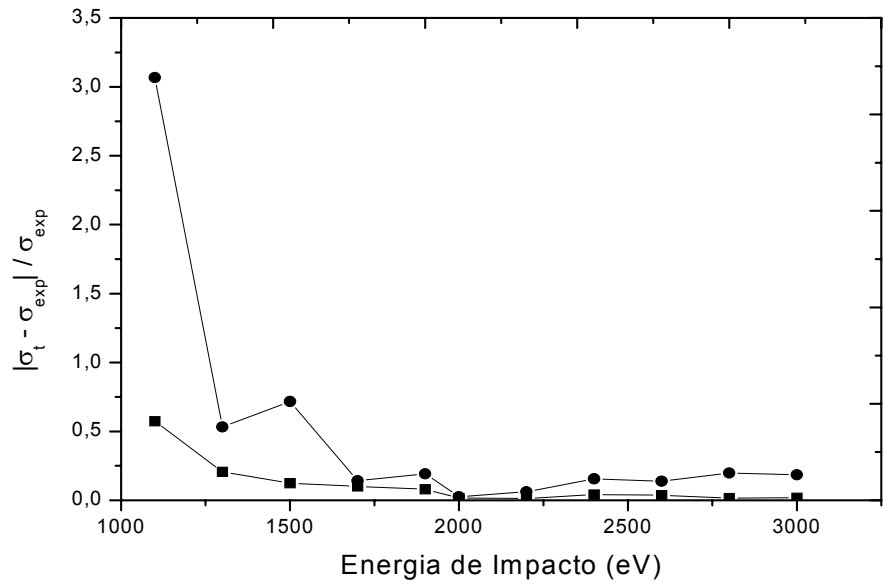


Fig. 4.13 Desvios das eq. 1.1 e 2.3 aos dados experimentais obtidos em [Alm 97b]. (■) representa o desvio da eq. 1.1 e (●) representa o desvio de nossa equação eq. 2.3. Desvio avaliado para $n = 7$.

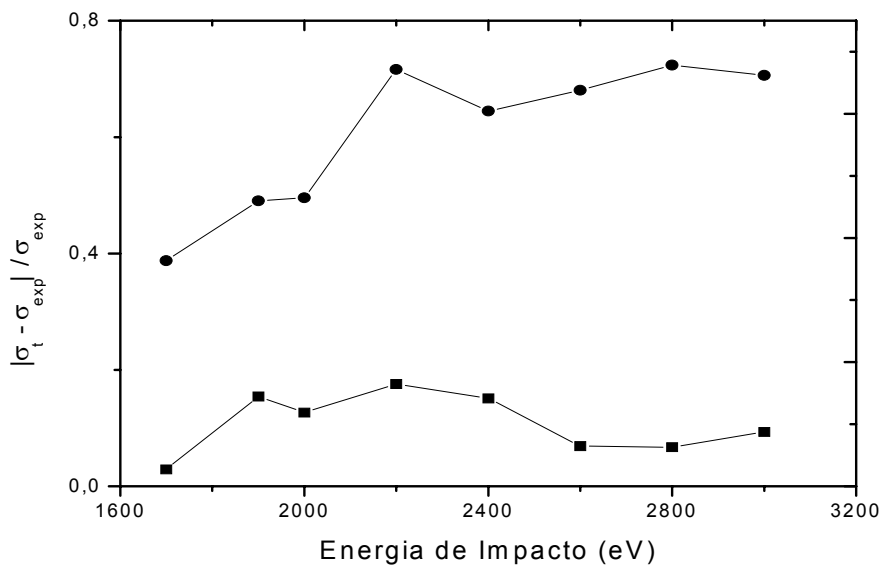


Fig. 4.14 Desvios das eq. 1.1 e 2.3 aos dados experimentais obtidos em [Alm 97b]. (■) representa o desvio da eq. 1.1 e (●) representa o desvio de nossa equação eq. 2.3. Desvio avaliado para $n = 8$.

Capítulo 5

Neste capítulo, apresentaremos discussões e conclusões sobre os resultados obtidos neste trabalho.

5 DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Neste trabalho buscamos leis de escala para a ionização múltipla de átomos neutros por colisão eletrônica. Uma fórmula para a ionização múltipla do argônio para $2 \leq n \leq 8$, e uma que avaliasse o efeito da correlação eletrônica na ionização dupla do mercúrio.

No capítulo 1, fizemos uma breve revisão da literatura sobre o processo de ionização múltipla por impacto de elétrons, como o estudo do trabalho de alguns autores.

No capítulo 2, analisamos as razões dos dados experimentais de σ_{n+} / σ_+ disponíveis na literatura para o átomo de argônio (para $2 \leq n \leq 8$) em função da energia de incidência dos elétrons, a fim de obtermos uma expressão empírica para a SCIM σ_{n+} . O mais alto grau de ionização encontrado para os dados experimentais do átomo de argônio foi para $n = 8$. Todos os dados cobriram uma larga faixa de energia, e dois conjuntos de dados fornecidos por diferentes grupos experimentais foram utilizados.

A expressão encontrada (Eq. 2.2) para o ajuste das razões σ_{n+} / σ_+ , função de três parâmetros ajustáveis, foi escolhida em um banco de funções de um programa, pelo seu acordo qualitativo e quantitativo com os dados experimentais de todas as σ_{n+} . O ajuste foi feito através do teste de significância do χ^2 . O ajuste na Fig. 2.2 não é bom, o que é caracterizado pelo alto $\chi^2 = 10.7$. A função superestima os dados experimentais na região de 400-2000 eV e subestima na região assintótica. Esse fato pode estar associado ao baixo número de elétrons ativos envolvidos ($n = 2$), e portanto, difícil de se obter um

bom ajuste estatístico. Neste caso, os efeitos de correlação podem ser relevantes. Nas Fig. 2.3, 2.4, 2.5, 2.7 e 2.8, o acordo do ajuste com os dados experimentais é bom, uma vez que a maioria dos pontos experimentais estão muito próximos da curva ajustada ($\chi^2 < 1$). Na Fig. 2.6, alguns pontos fora da curva elevaram ligeiramente o valor de $\chi^2 = 1.33$ mas o acordo com os dados experimentais é bom.

A SCIM do átomo de argônio é finalmente dada pela Eq. 2.3, e os valores de seus parâmetros são fornecidos na Tab. 1. A SCIM através dessa equação mostrou estar em bom acordo com os dados experimentais (Fig. 4.1 à Fig. 4.7), uma vez que a boa qualidade do ajuste é dada quando a soma dos desvios (Eq. 4.1) tende a zero. Nosso modelo apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais que o modelo proposto por Shevelko e Tawara (Eq. 1.1), principalmente para $n_+ > 4$.

O segundo objetivo, apresentado no capítulo 3, foi estudar a correlação eletrônica dos elétrons ejetados do alvo, no processo de ionização dupla do átomo de mercúrio. O processo de ionização dupla foi tratado sob a hipótese de *TWO-STEP*, na qual, os dois elétrons do átomo alvo são ejetados por colisão eletrônica única, independentemente um do outro.

A seção de choque de ionização dupla sob a hipótese *TWO-STEP* (σ_{TS}) foi estimada teoricamente no formalismo do parâmetro de impacto em função da seção de choque simples (Eq. 3.6), uma vez que existem modelos teóricos de boa qualidade para o processo de ionização simples. O átomo de mercúrio pertence ao grupo 2B da tabela periódica, sendo 6s o último subnível preenchido. No nosso modelo os elétrons 6s foram considerados os únicos elétrons ativos para o processo de ionização dupla do Hg. Portanto, investigamos o comportamento da reação de ionização dupla do mercúrio comparativamente ao processo correspondente no átomo de hélio. Os dados experimentais de σ_1 e σ_2 cobriram uma larga faixa de energia de incidência, e concordam qualitativamente em energia, e em valor absoluto, principalmente na região de altas energia, para ambos os átomos. A razão σ_1^2/σ_2 para o He e o Hg, Fig. 3.1 e Fig. 3.2 respectivamente, mostrou-se decrescer na região assintótica da energia aproximadamente com v^{-1} (v é a velocidade do elétron incidente) ou seja, uma dependência linear com $E^{-1/2}$ a menos de uma constante. O valor da constante A, Eq. 3.8 foi obtido por um ajuste através de uma rotina de mínimos quadrados. Essa constante é cerca de 6 vezes maior para o átomo de hélio do que para o mercúrio, o que nos diz que

a contribuição mecanismo *TWO-STEP* para a ionização dupla total é menos significativa no átomo de mercúrio do que no átomo de hélio. Isso nos leva a conclusão de que os demais elétrons do átomo de mercúrio, considerados inativos no processo de ionização, na verdade não são, e de alguma maneira interferem no processo, ao contrário de átomo de hélio que possui apenas dois elétrons.

Finalmente, com a substituição desse resultado na Eq. 3.6, chegamos a forma definitiva para σ_{TS} , Eq. 3.7. Pode-se verificar portanto, o domínio do mecanismo de *TWO-STEP* na reação de ionização dupla para altas energias de incidência do elétron para ambos os átomos de He e Hg, cujos comportamentos são semelhantes na reação de ionização dupla.

No presente trabalho pudemos expressar o complexo mecanismo de ionização múltipla por impacto eletrônico em função da ionização simples. O processo de ionização simples tem sido exaustivamente investigado formando um poderoso instrumento teórico para a reação.

Foi também obtida uma dependência do efeito de correlação entre os elétrons ionizados no átomo de Hg. Pode-se no futuro expandir esta linha de pesquisa para outros átomos que apresentam o orbital s totalmente preenchido, especificamente os átomos de cádmio e zinco.

Referências

- [Alm 97a] D. P. Almeida, K. H. Becker and H. Deustch, Int. J. Mass. Spectrom. Ion, Proc. **163**, (1997) 39.
- [Alm 97b] D. P. Almeida, A. C. O. Fontes and F.C. Pontes, Instrum. Nuclear and Methods B **132** (1997) 280.
- [Alm 01] D. P. Almeida, M. A. Scopel, R. R. Silva and A. C. Fontes, Chem. Phys. Letters **341** (2001) 490.
- [Bel 97] C. Bélenger, P. Defrance, E. Salzborn, V. P. Shevelko, H. Tawara, and D. B. Uskov, J. Phys. B **30** (1997) 2667.
- [Ble 30] W. Bleakney, Phys. Rev. **35** (1930) 139.
- [Bet 30] H. Beth, Ann. Phys. **5** (1930) 325.
- [Deu 95] H. Deutsch, K. Becker and T. D. Mark, J. Phys. B **29** (1996) L497
- [Eis] Robert Eisberg e Robert Resnick, Física Quântica, Ed. Campus, (1979) RJ
- [Gau 67] M. Gaudin and P. Hagelmann, J. Chem. Phys. **64** (1967) 1209.
- [Gry 99] M. Gryzinski and J.A. Kunc, J. Phys. B **32** (1999) 5789.

- [Ino 71] M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. **4** (1971) 297.
- [Fis 95] V. Fischer, Yu. Ralchenko, A. Goldgirsh, D. Fischer and Y. Maron, J. Phys. B **28** (1995) 3027.
- [McC 92] P. McCallion, M. B. Shah and H.B Gilbody, J. Phys. B **25** (1992) 1061.
- [McG 92] J. H. McGuire, Adv. Atom. Mol. Opt. Phys. **29** (1992) 217.
- [Nag 80] A. P. Nagy, Skutlartz and V. Schmidt, J. Phys. B **13** (1980) 1249.
- [Nas 95] Essam N, Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics, Ed. Wiley-Interscience (1971) NY.
- [ORI 91] Software da Microcal™ Copyright © 1991-1997.
- [Sha 88] M. Shah, Elliot D. S, P. McCallion e H. B. Gilbody, J. Phys. B **21** (1988) 2751.
- [Sch 66] A. J. H. B. L. Schram, Boerboom and J. Kistemaker, Physica **32** (1966) 734.
- [Sch 95] V. P. Shevelko and H. Tawara, J. Phys. B **28** (1995) L589.
- [Tra 81] Tratamento Estatístico de Dados em Física Experimental, Helene, A. M. Otaviano e Vito R. Vanin, Ed. Edgard Blücher Ltda (1981) 77.
- [Zam 94] M. Zambra, D. Belic, P. Defrance and D. J. Yu, J. Phys. B **27** (1994) 2383.