



André Carlos Tavares

**Processos de fragmentação molecular da
água em estado gasoso após ionização
múltipla induzida por feixes energéticos de
 Li^{3+} , H^+ e fótons.**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Física Atômica e Molecular do Departamento de Física da
PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de
Doutor em Física Atômica e Molecular

Orientador : Prof. Enio Frota da Silveira
Co-Orientadora: Profa. Wania Wolff

Rio de Janeiro
Junho de 2015



André Carlos Tavares

**Processos de fragmentação molecular da
água em estado gasoso após ionização
múltipla induzida por feixes energéticos de
 Li^{3+} , H^+ e fótons.**

Tese apresentadas como requisito parcial para a obtenção
do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação
em Física do Departamento de Física do Centro Técnico
Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Exam-
inadora abaixo assinada.

Prof. Enio Frota da Silveira

Orientador
Departamento de Física — PUC-Rio

Profa. Wania Wolff

Co-Orientadora
UFRJ

Prof. Hugo Milward Riani de Luna

UFRJ

Prof. Wilson de Souza Melo

UFJF

Profa. Fernanda Chiarello Stedile

UFRGS

Profa. Maria Suely Pedrosa Mundim

UNB

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial do Centro
Técnico e Científico — PUC-Rio

Rio de Janeiro, 26 de Junho de 2015

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

André Carlos Tavares

Graduou-se em Física com habilitação em Física Médica na Universidade Federal do Rio de Janeiro (2007). Possui mestrado em física atômica e molecular pelo departamento de física da PUC-Rio (2010).

Ficha Catalográfica

Tavares, André Carlos

Processos de fragmentação molecular da água em estado gasoso após ionização múltipla induzida por feixes energéticos de Li^{3+} , H^+ e fótons. / André Carlos Tavares; orientador: Enio Frota da Silveira; co-orientadores: Wania Wolff, Hugo Milward Riani de Luna, Wilson de Souza Melo. — Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Física, 2015.

v., 125 f: il.(color) ; 30 cm

Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Tese. 2. Molécula de água. 3. fragmentação molecular. 4. ionização múltipla. 5. espectroscopia de massa por tempo de voo. 6. seção de choque absoluta. 7. pares iônicos. 8. radiação sincrotron. 9. impacto de íons. I. da Silveira, Enio Frota. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

Agradecimentos

Ao Deus todo poderoso o qual acredito, sirvo e adoro com toda a minha mente, força e vida, respectivamente.

Aos meus pais por tudo o que me ensinaram. Vocês lutaram junto comigo para que eu pudesse alcançar esse objetivo. É uma pena vocês dois terem partido antes do final do doutorado. A perda, praticamente simultânea, de vocês dois rasgou o meu coração.

Às minhas irmãs e aos meus cunhados/irmãos por terem divido comigo lágrimas e sorrisos.

À Igreja Batista no Moneró na pessoa do Pr. Fábio Zambaldi.

Aos meus bons amigos de longa jornada Miguel, Sarah, Miatã, Humberto, Vinícius, Diogo e Ulrich pela amizade. Aos alunos da pos-graduação da PUC. Ao excelente físico e amigo Rafael Santos. Agradeço aos professores Lucas Sigaud e a Natália pelas excelentes dicas e direcionamentos. A um grande educador e mente pensante, Marco Vieira.

Existe um grupo de amigos que não posso esquecer de agradecer pois eles me ajudaram do início ao fim desta tese. Diego, Kellen, Levi, Marinho, Monique, Davi, Anderson, Ana Cláudia e Anabella, vocês são excepcionais.

Agradeço ao CNPq e a PUC-Rio pelo apoio financeiro.

Agradeço também a Giza pelas incontáveis vezes em que me ajudou com problemas burocráticos.

Ao orientador que se tornou amigo Geraldo Monteiro Sigaud, sua ausência no final do doutorado tornou a caminhada extremamente dolorosa.

Professor Montenegro, muito obrigado pelos "puxões de orelha".

Professora Wania Wolff e Professor Hugo de Luna, obrigado pelo investimento feito em mim, este trabalho é nosso.

Professor Odair Dias Gonçalves, obrigado pelos conselhos que o senhor me ofereceu.

Professor Enio minha relação com o senhor surgiu de um triste fato, mas agradeço a Deus por ter te conhecido.

Dia 15 de Dezembro de 2012 eu me tornei um com uma mulher incrível. Que me apoia, me encoraja e quando precisa me chama a atenção. Quézia, eu não vejo minha vida sem você. Eu Te amo.

Resumo

Tavares, André Carlos; da Silveira, Enio Frota; ; . **Processos de fragmentação molecular da água em estado gasoso após ionização múltipla induzida por feixes energéticos de Li^{3+} , H^+ e fótons.**. Rio de Janeiro, 2015. 125p. Tese de Doutorado — Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este estudo trata de processos da fragmentação molecular de água no estado gasoso pelo impacto de feixes energéticos de fótons, H^+ e Li^{3+} . As seções de choque absolutas de ionização foram obtidas para os feixes de Li^{3+} , H^+ e de fótons. As seções de choque do canal de captura eletrônica, obtidas para o feixe de Li^{3+} , foram investigadas visando determinar as diferenças na fragmentação molecular induzidas pelo processo de transférencia de carga ao projétil. O intervalo de energia utilizado nas medidas com o feixe de Li^{3+} foi de 750 a 5800 keV, enquanto para o feixe de prótons foi selecionada a regiao de energia entre 300 até 2000 keV, mantendo uma faixa de velocidades similar. No caso dos fótons, as fragmentações foram medidas no intervalo de energia de 38 a 170 eV. Para a obtenção dos valores de seção de choque de ionização e de captura, foi aplicado um método para a correção do número de eventos simples (íon + neutro) e pares iônicos. A partir desse método foi possível avaliar a influência desta correção nos valores de seção de choque de ionização. A partir dos valores de frações de fragmentação por impacto de prótons foram desenvolvidas curvas teóricas de seção de choque para produção dos pares iônicos $\text{H}^+ + \text{OH}^+$ e $\text{H}^+ + \text{O}^+$. Os resultados obtidos de seção de choque de ionização de pares iônicos foram determinados a partir de resultados teóricos de seções de choque de produção dos fragmentos OH^+ , O^+ e H^+ disponíveis na literatura. Os resultados foram comparados e concordam com os valores experimentais para impacto de prótons, obtidos neste trabalho, e com dados para impacto de elétrons disponíveis na literatura.

Palavras-chave

Molécula de água; fragmentação molecular; ionização múltipla; espectroscopia de massa por tempo de voo; seção de choque absoluta; pares iônicos; radiação sincrotron; impacto de íons;

Abstract

Tavares, André Carlos; da Silveira, Enio Frota (adviser); ; . **Molecular fragmentation processes of water in the gaseous phase after multiple ionization induced by energetic beam of Li^{3+} , H^+ and photons.** Rio de Janeiro, 2015. 125p. PhD Thesis — Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This study aims to contribute for the understanding of the water molecule multiple ionization by impact of photons, protons and Li^{3+} ions. The technique selected for such research is Time-of-Flight Spectroscopy of the ions produced as a consequence of the molecular dissociation. Absolute and partial ionization cross sections are obtained for impact with each of these three projectiles. For Li^{3+} beam, absolute and partial capture cross sections are also obtained. The energy range employed was 38-170 eV for photons beams, 300-2000 keV for H^+ beams and 750 up to 5800 keV for Li^{3+} beams. Corrections for ionization cross section determination are usually necessary. Methods for this were developed and applied to the current data. Values for these corrections are presented and discussed. The obtained results are compared with literature data, exhibiting unexpected features. As an example, the production rates of OH^+ and H^+ fragments by two beams (photons and electrons) having a very different nature are very similar behavior. The data from the water molecule fragmentation by H^+ beam enabled the determination of fragmentation factors. The knowledge of these factors made possible to calculate, using a method developed in this work and also theoretical data from literature based on production data of OH^+ , O^+ and H^+ , new theoretical curves concerning pair production ($\text{H}^+ + \text{OH}^+$ and $\text{H}^+ + \text{O}^+$).

Keywords

H_2O ; fragmentation; ionization; multiple; cross; section; ionic; pair; time-of-flight; photon; Proton; Bare; ions;

Sumário

1	Introdução	18
2	A Molécula Alvo - H ₂ O	24
2.1	Estrutura Molecular	24
3	Aparato Experimental	30
3.1	Fonte de produção de íons SNICS II e o acelerador Pelletron	30
3.2	Linha TGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron	40
3.3	Técnicas de multicoincidência	41
4	Métodologia Experimental	46
4.1	Correções aplicadas na análise dos íons coletados	46
4.2	Seção de choque de ionização total para o feixe de fótons	53
4.3	Seção de choque de ionização total para o feixe de H ⁺	54
4.4	Seção de choque de ionização e captura para o feixe de Li ³⁺	56
5	Fragmentação da molécula de vapor de água por feixe de fótons	59
5.1	Efeitos possíveis da radiação eletromagnética com a matéria	59
5.2	Proporções dos fragmentos produzidos pelo feixe de fótons	61
5.3	Seção de choque total e parcial de ionização	63
6	Fragmentação da molécula de vapor de água H ₂ O por feixe de H ⁺	66
6.1	Tipos possíveis de processos de interação projétil-alvo	66
6.2	Modelo Teórico BGM - <i>Basis Generator Method</i>	67
6.3	Modelo Semi-Empírico	71
6.4	Analise dos dados obtidos	86
7	Fragmentação da molécula de vapor de água por feixe de Li ³⁺	88
7.1	Tipos de interações possíveis entre Li ³⁺ com o vapor de água	88
7.2	Seções de choque para a interação Li ³⁺ com o vapor de água	89
7.3	Análise dos resultados obtidos para o projétil Li ³⁺	98
8	Resultados e discussão	101
8.1	Comparação entre os resultados obtidos para os feixes de H ⁺ e Li ³⁺	101
8.2	Análise dos resultados obtidos a partir de gráficos ternários	102
8.3	Análise dos resultados para produção dos fragmentos OH ⁺ , O ⁺ e H ⁺ com base em gráficos de rendimento	105
8.4	Análise dos resultados de produção de pares iônicos e de produção fragmento O ²⁺ com base em gráficos de rendimento	109
9	Conclusões e trabalhos futuros	112
A	Tabelas com os valores de seção de choque em Mb.	120

A.1	Valores de seção de choque de ionização para a colisão de fótons de energia 38-170 eV com vapor de água.	120
A.2	Valores de seção de choque de ionização para a colisão entre H^+ com energia de 300-2000 keV com vapor de água.	121
A.3	Valores de seção de choque de ionização para a colisão entre Li^{3+} com energia de 750-5800 keV com vapor de água.	122
A.4	Valores de seção de choque de captura eletrônica simples para a colisão entre Li^{3+} com energia de 750-5800 keV com vapor de água.	123
B	Trabalhos publicados no decorrer da tese	125
B.1	Electron energy loss in liquid water	125
B.2	Electron-recoil ion and recoil ion-projectile coincidence techniques applied to obtain absolute partial collision cross section	125
B.3	Influence of inner-shell electron removal on the multiple ionization of Kr and Xe by protons	125
B.4	Absolute total and partial dissociative cross sections of pyrimidine at electron and proton intermediate impact velocities	125
B.5	Double ionization of water molecules induced by swift protons	125

Lista de figuras

2.1	Representação simples das curvas de potencial da água e alguns exemplos de dissociações possíveis para esta molécula [46].	26
2.2	Propriedades de simetria da molécula H ₂ O.(Imagem retirada de http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_{molecule}.html)	26
2.3	Ligaçāo híbrida entre orbitais atômicos da molécula H ₂ O [47].	27
2.4	Representação gráfica dos orbitais moleculares da água. HOMO denota o orbital ocupado mais alto 1b ₁ e LUMO o orbital mais baixo desocupado 4a ₁ . Figura modificada de Martin Chaplin retirada de http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_{molecule}.html	28
3.1	Acelerador Pelletron do Instituto de Física da UFRJ.	31
3.2	Representação esquemática do acelerador localizado no La-CAM, da esquerda para a direita: fonte de íons, filtro de Wien, primeiro estágio de pós-aceleração, o alvo gasoso trocador de carga, o segundo estágio de pós-aceleração, eletroímā e linhas para a fluxo do feixe de íons.	31
3.3	Fonte de íons negativos	32
3.4	Filtro de wien	33
3.5	Imagen da parte do painel de controle do acelerador. (A) seletor da velocidade, (B) elemento de alinhamento do feixe Y-Steerer, (C) elemento de focalização da lente Einzel.	33
3.6	Caminho percorrido pelo feixe em uma lente eletrostática tipo Einzel. Figura retirada da referência [49]	34
3.7	Vista do interior de um acelerador do tipo Tandem. No centro da figura está o terminal de alta tensão.	35
3.8	Diagrama esquemático da linha de colisões.	36
3.9	Imagen da câmara com a célula gasosa.	37
3.10	Esquema de de transporte e detecção dos fragmentos, elétrons e do projétil [53].	38
3.11	Representação do interior da câmara gasosa onde ocorre a interação entre o projétil e o jato gasoso. Figura retirada de [50].	38
3.12	TOFMS utilizado nas medidas. A figura A mostra os dois ramos de detecção do TOFMS sem a capa de proteção, o de elétrons e o de íons de recuo. A figura B mostra o TOFMS instalado na câmara de colisões onde SB-Barreira de Superfície, PS-Detector Sensível a Posição, DT-Dynode Detector de Tempo de Voo, FC-Copo de Faraday. Figuras retiradas da referência [50].	39
3.13	Câmara de detecção de projéteis.	40
3.14	Imagen da câmara com o jato gasoso.	40
3.15	Desenho esquemático da linha TGM do LNLS. Figura retirada da referência [49]	41

3.16 Desenho representativo da interação de um projétil, no caso o Li^{3+} , com o vapor de água.	42
3.17 Esquema da eletrônica utilizada para detecção de fragmentos simples e pares iônicos utilizado no LNLS. MCP - Placa de multicanais, PA - Pré-amplificador, CF - discriminador de fração, TDC - conversor digital de tempo.	42
3.18 Esquema da eletrônica utilizada para detecção de fragmentos simples e pares iônicos utilizado no LaCAM. MCP - Placa de multicanais, PA - Pré-amplificador, CF - discriminador de fração, Amp - amplificador rápido, GD - discriminador de atraso, TDC - conversor digital de tempo, MCDWIN é um software integrador de sinal para analise no software IGOR.	44
3.19 Gráfico obtido coincidências simples na colisão entre Li^{3+} e vapor de água.	44
3.20 Gráfico Obtido para duplas coincidências ou pares iônicos na colisão entre Li^{3+} e vapor de água.	45
4.1 Comparação entre a razão N^{2+}/N^+ obtida neste trabalho com dados apresentados por Samson e colaboradores [58], em função da energia do fóton.	48
4.2 Fator de correção do harmônico em função da energia do feixe de fótons em eV. A linha tracejada serve apenas para guiar os olhos.	49
4.3 Gráfico correspondente ao teste realizado com a MCP (Micro Channel Plate).	52
4.4 Gráfico correspondente ao processo de otimização das lentes de focalização no tubo de tempo de vôo.	53
4.5 Seção de choque $\sigma_+(E_p)$ de produção de íons positivos em função da energia do próton.	55
4.6 Medida da seção de choque absoluta total de captura eletrônica de Li^{3+} de 3 MeV em H_2O a partir da curva $F_2 \times \pi$.	58
5.1 Importância relativa dos diversos processos de interação dos fótons com a matéria em função da energia do fóton e do número atômico do material.	60
5.2 Frações de fragmentação de produção de íons com relação ao íon H_2O^+ .	62
5.3 Frações de fragmentação da produção de pares iônicos com relação ao íon H_2O^+ .	62
5.4 Porcentagem de cada fragmento com relação ao total produzido.	63
5.5 Seção de choque de produção para cada fragmento. Dados de Banna <i>et al.</i> [25] e Tan <i>et al.</i> [23]	64
5.6 Seção de choque para produção dos pares iônicos $\text{H}^+ + \text{OH}^+$ e $\text{H}^+ + \text{O}^+$.	65
6.1 Modelo de um gráfico ternário.	71

6.2	Esquema construído a partir das frações de fragmentação fornecidas por Tan e colaboradores [23]. Figura retirada da referência [67].	73
6.3	Esquema construído com frações de fragmentação indeterminadas f_i para cada orbital da molécula da água onde $i = 0..4$. Figura retirada da referência [67].	74
6.4	Gráfico ternário construído para obter as frações f_4 e f_0 . Exp.: Referências [5], [42] e [68]. Figura retirada da referência [67].	75
6.5	Novo esquema construído com a inclusão de efeitos pós-collisionais e a remoção de dois elétrons. Figura retirada da referência [67].	77
6.6	Seção de choque em Mb para produção do fragmento H_2O^+ devido o impacto de próton com a molécula H_2O . Na figura Werner [42], Gobet [83], H. Luna [5], Murakami [19], C. Illescas [66].	78
6.7	Seção de choque em Mb para produção do fragmento OH^+ devido o impacto de próton com a molécula H_2O . Na figura Werner [42], Gobet [83], H. Luna [5], Murakami [19], C. Illescas [66].	79
6.8	Seção de choque em Mb para produção do fragmento O^+ devido ao impacto de próton com a molécula H_2O . Na figura Werner [42], Gobet [83], H. Luna [5], Murakami [19], C. Illescas [66].	79
6.9	Seção de choque em Mb para produção do fragmento O^{2+} devido ao impacto de próton com a molécula H_2O . Na figura Werner [42], Gobet [83].	80
6.10	Seção de choque em Mb para produção do fragmento H^+ devido ao impacto de próton com a molécula H_2O . Na figura Werner [42], Gobet [83].	80
6.11	Porcentagem da participação de cada fragmento na produção total de íons positivos na colisão do íon H^+ com vapor de água.	81
6.12	Seção de choque em Mb para produção do conjunto de fragmentos $\text{H}^+ + \text{OH}^+$ devido ao impacto de próton com a molécula H_2O . Na figura os resultados teóricos são de Murakami [19] e os dados experimentais são os deste trabalho e das medidas com elétrons realizadas por Montenegro [73].	82
6.13	Seção de choque em Mb para produção do conjunto de fragmentos $\text{H}^+ + \text{O}^+$ devido o impacto de próton com a molécula H_2O . Na figura os resultados teóricos são de Murakami [19] e os dados experimentais são os deste trabalho e das medidas com elétrons feitos por Montenegro [73].	82
6.14	Gráfico ternário da fragmentação da água. Os dados representam medidas de prótons feitas por Werner [42], Gobet [83], H. Luna [5] e de elétrons por Montenegro [73].	84

6.15 Seção de choque em Mb para produção do conjunto de fragmentos $H^+ + OH^+$ com a utilização do método K-M. Os resultados de Murakami [19] são teóricos, e os dados experimentais são os deste trabalho e das medidas com elétrons realizadas por Montenegro [73].	85
6.16 Seção de choque em Mb para produção do conjunto de fragmentos $H^+ + O^+$ com a utilização do método K-M. Os resultados de Murakami [19] são teóricos, e os dados experimentais são os deste trabalho e das medidas com elétrons realizadas por Montenegro [73].	85
6.17 Seção de choque total de ionização para vapor de água. Resultados teóricos são de Murakami [19]. Os dados experimentais são os deste trabalho, das medidas com elétrons de Montenegro [73] e medidas com H^+ são de H. Iuna [5], Werner [42], Gobet [68].	86
6.18 Razão σ_{02}/σ_{01} para vapor de água. Resultados de Murakami [19], Gervais e colaboradores [77], MC [69] são teóricos. Os dados experimentais são os deste trabalho, medidas com elétrons de Montenegro [73] e medidas com H^+ de Werner [42], Gobet [68].	87
7.1 Comparação entre a Seção de Choque Total (SCT) de ionização com a SCT de captura simples na colisão entre Li^{3+} e a molécula de vapor de água.	90
7.2 Comparação entre as seções de choque de ionização para produção dos fragmentos H_2O^+ , OH^+ , O^+ , O^{2+} e H^+ . Somente para o fragmento H_2O^+ não foi utilizada uma equação semelhante a equação 7-3.	91
7.3 Porcentagens da participação de cada fragmento na SCT de ionização.	92
7.4 Comparação entre as seções de choque para produção dos pares iônicos $H^+ + OH^+$, $H^+ + O^+$, $H^+ + O^{2+}$.	92
7.5 Comparação entre a participação de cada par iônico medido no total de duplas coincidências obtidas para a ionização.	93
7.6 Comparação entre os valores de seção de choque de fragmentação para ionizações simples, dupla e tripla da molécula de vapor de água em colisão com o íon Li^{3+} .	93
7.7 Comparação entre as porcentagens da produção de ionizações simples, dupla e tripla da molécula de vapor de água em colisão com o íon Li^{3+} .	94
7.8 Comparação entre as seções de choque de captura simples para produção dos fragmentos H_2O^+ , OH^+ , O^+ , O^{2+} e H^+ . Somente para o fragmento H_2O^+ não foi utilizada uma equação semelhante a equação 7-3.	95
7.9 Porcentagens da participação de cada fragmento na SCT de captura.	95
7.10 Comparação entre as seções de choque de captura simples para produção dos pares iônicos $H^+ + OH^+$, $H^+ + O^+$, $H^+ + O^{2+}$.	96

7.11 Comparação entre a participação de cada par iônico medido no total de duplas coincidências obtidas para a captura simples.	97
7.12 Comparação entre os os valores de seção de choque para captura simples, com retirada total de 1, 2 e 3 elétrons da molécula de vapor de água em colisão com o íon Li^{3+} .	97
7.13 Comparação entre as porcentagens para captura simples, com retirada total de 1, 2 e 3 elétrons da molécula de vapor de água em colisão com o íon Li^{3+} .	98
7.14 Comparação entre os valores de seção de choque total de ionização para os projéteis Li^{3+} (este trabalho) e os projéteis C^{3+} , O^{5+} e O^+ [7] e He^+ [84].	99
7.15 Comparação entre a razão σ_{02}/σ_{01} . Dados experimentais: Li^{3+} (com e sem correção) este trabalho, C^{3+} , O^{5+} e O^+ [7]; Resultados teóricos: He^{2+} , C^{6+} e Ne^{9+} .	100
8.1 Comparação entre os valores de $\sigma_{01,02,03}$ e de $\sigma_{01,02}$ devido ao impacto de Li^{3+} e de H^+ , respectivamente, com a molécula de água.	102
8.2 Comparação entre a produção relativa para cada fragmento com relação ao valor total gerado pelo impacto de H^+ e Li^{3+} com a molécula de água na mesma região de velocidades.	103
8.3 Gráfico ternário das seções de choque obtidas neste trabalho. As setas indicam a direção e o sentido do aumento da energia e velocidade.	104
8.4 Gráfico ternário da figura 8.3 com linhas que ligam o ponto até aos valores no eixo referente ao rendimento de fragmentos relativos ao íon O^+ .	105
8.5 Comparação entre (à esquerda) os valores de rendimento devido ao impacto de fótons e à direita os valores de rendimento produzidos pelo impacto de prótons e os valores obtidos através do impacto de elétrons determinados por Montenegro e colaboradores [73].	106
8.6 Comparação entre os valores de rendimento produzidos pelo impacto de elétrons e de prótons. Nos gráficos os dados de elétrons são de Montenegro e colaboradores [73] (à esquerda), os dados de prótons são de LaCAM (este trabalho), H. Luna [5], Werner [42] e os resultados teóricos para prótons são de Murakami [19] (à direita).	108
8.7 Comparação entre os valores de rendimento produzidos pelo impacto de Li^{3+} , prótons e elétrons. Os dados de elétrons são de Montenegro e colaboradores [73], os dados de Li^{3+} e prótons são de LaCAM (este trabalho). Demais dados de prótons são H. Luna [5], Werner [42].	109
8.8 Comparação entre os valores de rendimento produzidos pelo impacto dos feixes de fótons, H^+ e de elétrons. Os dados de elétrons foram obtidos por Montenegro e colaboradores [73], os dados dos feixes de fótons e H^+ são resultados deste trabalho.	110

- 8.9 Comparação entre os valores de rendimento produzidos pelo impacto dos feixes de Li^{3+} , de H^+ e de elétrons. Os dados de elétrons foram obtidos por Montenegro e colaboradores [73], os dados para feixe de H^+ e Li^{3+} são resultados deste trabalho.¹¹¹

Lista de tabelas

1.1	Medidas de fotoionização da molécula de água em fase gasosa.	21
1.2	Algumas medidas disponíveis na literatura de impacto de íons com a molécula de vapor de água.	22
4.1	Valores utilizados de eficiência para detecção de elétrons e íons retirados da referência [55].	47
4.2	Parâmetros obtidos no ajuste dos dados com as Eqs. 4-16 e 4-17.	55
5.1	Energia de ligação E_b para cada orbital molecular da água [23].	61
6.1	Valores primários (V_p) que foram usados para o cálculo dos valores secundários (V_s).	72
6.2	Valores secundários (V_s) que foram usados para construir o gráfico da Figura 6.1. Para cada ponto a relação $V_{s-Eixo1} + V_{s-Eixo2} + V_{s-Eixo3} = 1$ é verificada.	72
6.3	Valores das frações de fragmentação obtidas a partir do gráfico ternário para impacto de elétrons.	77
6.4	Valores das frações de fragmentação obtidas por Montenegro [67] e neste trabalho.	84
8.1	Orbitais atômicos, suas energias de ligação e a correspondência com orbitais atômicos.	102
A.1	Valores de seção de choque de ionização em Mb para a produção de fragmentos devido ao impacto de fótons com a molécula de água.	120
A.2	Valores de seção de choque de ionização em Mb para a produção de dois fragmentos carregados devido ao impacto de fóton com a molécula de água.	121
A.3	Valores de seção de choque de ionização em Mb para a produção de fragmentos devido ao impacto de próton com a molécula de água.	122
A.4	Valores de seção de choque de ionização em Mb para a produção de dois fragmentos carregados devido ao impacto de próton com a molécula de água.	122
A.5	Valores de seção de choque de ionização em Mb para a produção de fragmentos devido ao impacto de Li^{3+} com a molécula de água.	123
A.6	Valores de seção de choque de ionização em Mb para a produção de dois fragmentos carregados devido ao impacto de Li^{3+} com a molécula de água.	123
A.7	Valores de seção de choque de captura eletrônica simples em Mb para a produção de fragmentos devido ao impacto de Li^{3+} com a molécula de água.	124

A.8 Valores de seção de choque de captura eletrônica simples em Mb para a produção de dois fragmentos carregados devido ao impacto de Li^{3+} com a molécula de água.

124

Ora, a fé é o firme fundamento das coisas que se esperam e a prova das coisas que não se vêem. Porque por ela os antigos alcançaram bom testemunho. Pela fé entendemos que os mundos foram criados pela palavra de Deus; de modo que o visível não foi feito daquilo que se vê.

Carta aos Hebreus 11:1–3, A Bíblia Sagrada.

1

Introdução

Nos últimos anos, os mecanismos físicos envolvidos na ionização e fragmentação de moléculas de interesse biológico têm sido objeto de investigação por diversos grupos de pesquisa [2, 3, 4]. O estudo desses mecanismos permite compreender os possíveis produtos que essas moléculas liberam no meio onde estão. É estimado que somente 1/3 dos danos causados no DNA das células provêm da interação direta com a radiação, os outros 2/3 sendo oriundos da interação da radiação com o meio[5]. Essa interação produz espécies químicas secundárias, cuja maior parte é composta de radicais livres e elétrons provenientes de biomoléculas e, principalmente, da água.

A radiólise da molécula da água por fótons e íons tem sido estudada em áreas diversas, particularmente em Astronomia, Medicina e Física. Em Astronomia, a composição de uma superfície planetária é um importante indicador de sua evolução. A análise dos dados que foram enviados por sondas espaciais, que orbitaram Saturno e Marte, requer informações mais detalhadas sobre a dissociação da água. A superfície de Europa, uma das luas de Júpiter, é composta por uma fina camada de oxigênio molecular. Essa lua possui uma pressão atmosférica de oxigênio de 10^{-11} bar, e tem supostamente sua formação como resultado da dissociação da molécula da água. Europa é intensamente bombardeada por partículas energéticas oriundas do Sol tais como elétrons, prótons e íons mais pesados. A interação dessas partículas energéticas com a atmosfera podem alterar a composição química da mesma [6].

Em Medicina, a irradiação de tumores malignos por íons de alta energia tem se tornado um procedimento padrão na terapia para o tratamento de câncer [7]. Isto se deve ao fato de que, na região do pico de Bragg, a Transferência Linear de Energia (LET - *Linear Energy Transfer*) é muito superior à das radioterapias convencionais que utilizam fótons e elétrons [8]. Alguns tipos de câncer que recebem indicação para o tratamento com prótons são: câncer de próstata [9, 10], tumor de cabeça e pescoço [11], câncer de pulmão [12, 13], tumores em crianças [14], melanomas malignos nos olhos [15].

Em Física, a ionização múltipla devido a fótons ou impacto de íons (leves e pesados) geram uma variedade de produtos devido à dissociação molecular. Estudos experimentais envolvendo fotoionização podem caracterizar os caminhos

de dissociação de um determinado estado eletrônico e revelar a dinâmica destes processos [16].

Em colisões com feixes de íons, a seção de choque de ionização múltipla das camadas mais externas, informa sobre o processo de interação da ionização múltipla da molécula. O processo de ionização múltipla ocorre por meio de dois caminhos distintos: i) através de processo de primeira ordem, onde o projétil incidente pode interagir com um único elétron da molécula, o qual interage com os demais elétrons que, assim, podem ser ejetados; ii) o projétil interage com um elétron do alvo e, depois, com outro elétron do alvo, podendo multi-ionizar o átomo.

Uma questão básica que aparece no estudo da ionização múltipla diz respeito a quais e quantos elétrons de um átomo ou de uma molécula multieletônica participam neste processo, isto é, se existe um mecanismo de seleção que favoreça uma certa fração dos elétrons do alvo, e qual é sua origem [17]. J. H. McGuire [18] estudou o caso mais simples da ionização dupla de um alvo por íons, utilizando o átomo de He como alvo e prótons e elétrons como projéteis. Este processo, segundo McGuire, pode ser entendido através de dois mecanismos: i) processo *shake-off*, que ocorre quando o átomo é ionizado diretamente pelo projétil e um segundo elétron é ejetado após o rearranjo atômico para um determinado estado final; ii) a ionização dupla pela interação direta com o projétil na mesma colisão.

Recentemente diversos grupos de pesquisa produziram informações e dados relevantes sobre a dissociação devido a ionização multipla da molécula H_2O . Essas informações foram obtidas tanto teoricamente [19, 20, 21, 22] como experimentalmente. O grupo experimental pode ser dividido em dois subgrupos: os que usaram fótons e os que usaram íons (leves ou pesados) como projéteis.

Algumas definições são essenciais para leitura da tabela 1 e dos textos nas demais seções e capítulos, são elas:

- σ_i , seção de choque total de ionização da molécula mãe;
- $\sigma_i^{s,X}$, seção de choque parcial de ionização da molécula mãe onde um dos fragmentos resultantes da dissociação da molécula mãe é um íon (X) e os demais ou são neutros ou não foi possível medi-los;
- $\sigma_i^{d,X+Y}$, seção de choque parcial de ionização da molécula mãe onde, pelo menos, dois dos fragmentos (X+Y) resultantes da dissociação da molécula mãe são íons;
- σ_p^X , seção de choque de ionização da molécula mãe para a produção total ($\sigma_i^{s,X} + \sigma_i^{d,X+Y}$) do íon X;
- σ_i^{orb} , seção de choque de ionização da molécula mãe devido a ejeção de um elétron de um orbital molecular específico;
- σ_i^{abs} , seção de choque total de absorção da molécula mãe;

- σ_c , seção de choque de captura eletrônica da molécula mãe por parte do projétil;
- $\sigma_c^{s,X}$, seção de choque de captura eletrônica da molécula mãe por parte do projétil onde um dos fragmentos resultantes da dissociação da molécula mãe é um íon e os demais são neutros;
- $\sigma_c^{d,X+Y}$, seção de choque de captura eletrônica da molécula mãe por parte do projétil onde, pelo menos, dois dos fragmentos (X+Y) resultantes da dissociação da molécula mãe são íons;
- σ_p^X , seção de choque de captura eletrônica da molécula mãe por parte do projétil para a produção total ($\sigma_i^{s,X} + \sigma_i^{d,X+Y}$) do íon X;
- σ_L seção de choque total de perda de elétrons por parte do projétil.

O grupo dos fótons

A tabela 1.1 lista estudos experimentais que utilizaram fótons como projétil para a fragmentação da molécula de água na fase gasosa, assim como a faixa de energia do feixe e o que foi medido. Do total apresentado na tabela 1.1, 50% são estudos de distribuição de energia (DE) dos fragmentos, de decaimento Auger (DA) e de experimentos que investigaram para que valor de energia do fóton incidente determinado par de fragmentos é formado. Estudos sobre razão de fragmentos (20%), seções de choque σ_p^X , σ_p^{orb} e σ_i^{abs} (30%) completam o restante da porcentagem. Existe uma escassez de dados sobre $\sigma_i^{d,X+Y}$ e σ_p^X na faixa de energia que vai de 40-170 eV.

O grupo dos íons leves e pesados

A tabela 1.2 apresenta os trabalhos sobre fragmentação da molécula de água na fase gasosa por íons leves e pesados. Dos trabalhos que foram apresentados na tabela 1.2, 54,4% foram realizados com projéteis a baixa energia (≤ 250 keV). Para energias intermediárias ($300 \text{ keV} \leq E \leq 1 \text{ MeV/u}$) e altas ($\geq 1 \text{ MeV/u}$), as porcentagens foram de 27,3% e 18,3% respectivamente. Na tabela 1.2 das 15 espécies de íons utilizados como projéteis, somente 13,3% são de íons desnudos enquanto 86,7% restantes são de íons vestidos. Como será discutido em capítulos seguintes, o regime de velocidade, o tipo de projétil e o estado de ionização deste projétil determinam os canais (ionização, captura ou perda) abertos ou fechados.

O entendimento da dinâmica de colisão em sistemas de muitos elétrons pode ser obtido através do estudo das colisões entre um alvo neutro e íons desnudos ou vestidos. Tanto os projéteis desnudos como os parcialmente vestidos acessam o canal de transferência de carga para captura eletrônica por parte do projétil. Os

Tabela 1.1: Medidas de fotoionização da molécula de água em fase gasosa.

Fóton

Referência	Faixa de Energia	O que foi medido
Tan <i>et al.</i> [23]	10-60 eV	σ_i , $\sigma_i^{s,X}$
Haddad <i>et al.</i> [24]	12-123 eV	σ_i e σ_i^{abs}
M.S. Banna <i>et al.</i> [25]	30-140 eV	σ_i^{orb} para 2a ₁ , 1b ₂ , 3a ₁ e 1b ₁ .
J.H. Eland <i>et al.</i> [26]	32-40 eV	Espectro de dupla fotoionização.
D. Winkoun <i>et al.</i> [27]	34-50 eV	Energia total dos pares $\text{H}^+ + \text{OH}^+$ e $\text{H}^+ + \text{O}^+$.
P.L. Kronebusch <i>et al.</i> [28]	21-41 eV	Razão de fragmentação.
J. Laksman <i>et al.</i> [16]	534 eV	Espectro de energia dos Frag.
P.J. Richardson <i>et al.</i> [29]	36-45 eV	Energia limiar de formação de pares iônicos.
A. Naves de Brito <i>et al.</i> [30]	530 eV	Fragmentação devido ao DA.
M.N. Piancastelli <i>et al.</i> [31]	531-542 eV	Produção de íons.

projéteis parcialmente vestidos podem acessar também o canal de perda eletrônica por parte do projétil.

Multicoincidência de Fragmentos

Os experimentos onde fragmentos emitidos após uma colisão em particular são detectados em coincidência fornecem informações valiosas sobre o estado de carga e a energia potencial dos fragmentos iônicos multiplamente carregados [32, 33, 34, 35]. Das referências apresentadas nas tabelas 1.1 e 1.2 somente alguns trabalhos foram realizados para estudar a detecção de pares de fragmentos. Para o caso do feixe de fótons, os estudos tiveram como objetivo principal determinar a distribuição da energia com que esses pares iônicos eram liberados. Para o caso do feixe de íons, além da distribuição da energia de saída dos pares iônicos, alguns trabalhos [36, 37] determinaram proporções de alguns pares iônicos com relação à produção de H_2O^+ ou ao total de íons produzidos. Para os projéteis utilizados nesta tese, até onde sabemos, não existem medidas de seções de choque para a produção de pares de íons no intervalo de energia medido.

Tabela 1.2: Algumas medidas disponíveis na literatura de impacto de íons com a molécula de vapor de água.

Íons

Referência	Íon	Faixa de Energia	O que foi medido
U. Werner <i>et al.</i> [32]	He^+ , O^{6+} e O^{7+}	250 keV, 92,4 keV e 742 keV	Dist. energ. frag.
G.H. Oliveira <i>et al.</i> [37]	Xe^{44+}	6,7 MeV/u	Prod. Frag.
M.E. Rudd <i>et al.</i> [38]	He^{2+}	10-300 keV/u	σ_i
M.E. Rudd <i>et al.</i> [39]	He^+	5-450 keV/u	σ_i
J. Rajput <i>et al.</i> [40]	Ar^{9+}	450 keV	Espectro de energia dos elétrons.
P. Sobocinski <i>et al.</i> [41]	He^{2+}	1-5 keV	Detecção de fragmentos com variação do θ .
I. Ben-Itzhak <i>et al.</i> [36]	F^{4+} , F^{7+} e F^{9+}	1 MeV/u	Prod. frag.
U. Werner <i>et al.</i> [42]	H^+ e He^+	100-350 keV	Prod. Multi. Frag.
L.H. Toburen <i>et al.</i> [43]	H^+ e H^0	100-2500 keV	σ_c e σ_L
H. Luna <i>et al.</i> [5]	H^+ , H^0 H^+	15-100 keV 500-3500 keV	σ_i e σ_c σ_i e σ_L
A.L.F. Barros <i>et al.</i> [44]	H^+	20, 50 e 100 keV	Dist. de Energia do frag. H^+ .
E.C. Montenegro <i>et al.</i> [45]	C^0 e C^+	15-100 keV	σ_i , σ_c e σ_L
H. Luna <i>et al.</i> [7]	C^{3+} e O^{5+}	1-3,5 MeV	σ_i absoluta.

Objetivos e organização da tese

Neste trabalho a interação entre diversos projéteis e a molécula de água em fase gasosa é estudada. Os objetivos são:

- medir a produção de pares iônicos oriundos da fragmentação da molécula de água em fase gasosa pela interação com os feixes de fótons, H^+ e Li^{3+} ;
- estudar a importância da correção dos números de eventos obtidos para a fragmentação simples, íon mais neutro(s), e de pares de íons;
- determinar as seções de choque total e parcial de ionização e de captura eletrônica (para o caso do Li^{3+}) da interação entre os projéteis fótons, H^+ e Li^{3+} e a molécula de água, no intervalo de energia proposto para cada projétil;
- estudar a correlação entre as proporções de produção dos fragmentos gerados pelos três projéteis citados no item anterior.

No capítulo 2, uma introdução à molécula de água é feita. No capítulo 3, é apresentado o aparato experimental utilizado em cada uma das medidas. No capítulo 4, tem-se a metodologia aplicada na análise dos dados obtidos e na obtenção de valores da σ_i , $\sigma_i^{d,X+Y}$ para os três projéteis e σ_c para o projétil Li^{3+} . Nos capítulos 5, 6 e 7, referentes ao estudo da colisão por cada tipo de projétil, são apresentados as interações possíveis para cada um deles, assim como as frações de fragmentação com relação ao íon de H_2O^+ e as porcentagens para cada íon com relação ao total produzido. Particularmente no capítulo 6, sobre o projétil H^+ , são apresentados os modelos teórico e semi-empírico usados para comparação com os dados obtidos experimentalmente. No capítulo de Resultados é feita uma comparação entre a produção de fragmentos dos três projéteis utilizando gráficos ternários. Esta comparação é útil para observar as proporções de formação de cada fragmento para cada projétil utilizado.

2

A Molécula Alvo - H₂O

A água é a substância mais abundante em sistemas vivos, representando 70% ou mais da massa da maioria dos organismos. As ligações dos átomos de hidrogênio com o átomo de oxigênio, na molécula de água, fornecem a força de coesão que faz com que a água seja líquida em temperatura ambiente e favorece o ordenamento molecular que é típico na forma sólida da água, gelo [1].

2.1

Estrutura Molecular

Os átomos que constituem uma molécula permanecem unidos através de ligações eletrônicas. Estas podem ser descritas, matematicamente, através de funções de onda. Para uma ligação molecular ser estável é necessário que seja energéticamente favorável para os átomos em questão.

O processo para o entendimento completo da estrutura molecular passa pela resolução da equação de Schrödinger independente do tempo para a molécula desejada.

$$\mathcal{H}_e \Phi(r) = E \Phi(r) \quad (2-1)$$

Na equação 2-1 o hamiltoneano eletrônico \mathcal{H}_e que leva em conta o movimento dos n elétrons imersos no campo elétrico criado por N núcleos, a interação entre o campo gerado por cada elétron com os demais e a interação entre os campos nucleares. A expressão matemática do texto acima fica da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_e = \sum_{i=1}^n \frac{-\nabla_i^2}{2} + \sum_i^n \sum_A^N \frac{-Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_a^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2-2)$$

A resolução analítica da equação 2-2 para moléculas com mais de três partículas constituintes é impossível¹.

¹A única molécula com três partículas constituintes que é possível a resolução é H₂⁺

Para o entendimento da estrutura molecular uma grande simplificação é a utilização da aproximação *Born-Oppenheimer*. Esta aproximação se baseia no fato que os núcleos são ordens de grandeza mais pesados que os elétrons, e as forças que governam os movimentos deles são de mesma ordem de grandeza. Portanto, núcleos são muito mais lentos que os elétrons. Então é razoável considerar os núcleos como fixos durante as transições eletrônicas.

Uma das implicações da aproximação de Born-Oppenheimer é que para um determinado arranjo de núcleos atômicos em uma molécula, as soluções da equação de Schrödinger serão um conjunto de funções de onda

$$\Phi_1(r), \Phi_2(r), \Phi_3(r) \dots$$

associado a um conjunto de energias discretas em função da distância nuclear R .

$$E_1(R), E_2(R), E_3(R) \dots$$

O movimento dos núcleos vai resultar em uma mudança imediata nestas funções. As curvas de potencial possuem a característica comum $E_n(R) \rightarrow \infty$ quando $r \rightarrow 0$ devido ao aumento da repulsão internuclear. Porém $E_n(R) \rightarrow E_{\infty}$ quando $r \rightarrow \infty$ que é a energia de dois átomos separados.

A figura 2.1 apresenta, simplificadamente, a curva de potencial da água e suas dissociações possíveis.

2.1.1 Simetria da Molécula

A molécula H_2O pertence ao grupo C_{2v} de simetria de ponto, onde C_2 denota simetria rotacional. Já v deve ser interpretado como simetria através de um espelho vertical ao plano $x - y$, como mostrado na Fig. 2.2.

Se a de molécula H_2O fosse linear teria propriedades completamente diferentes devido a efeitos de simetria incluindo a não-polaridade e diferentes modos vibracionais.

2.1.2 Hibridização

Quando dois átomos formam uma molécula a interação entre os seus elétrons produzem uma deformação na nuvem eletrônica de cada átomo, formando assim os orbitais moleculares. Uma boa aproximação deste efeito é considerar um determi-

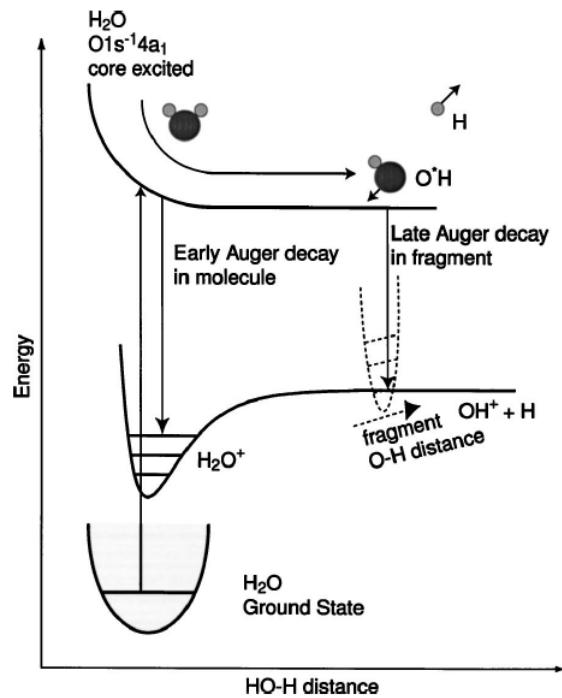


Figura 2.1: Representação simples das curvas de potencial da água e alguns exemplos de dissociações possíveis para esta molécula [46].

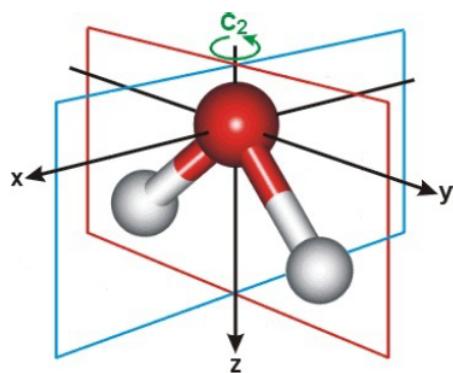


Figura 2.2: Propriedades de simetria da molécula H_2O . (Imagen retirada de http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_molecule.html)

nado orbital molecular como uma combinação linear dos orbitais atômicos s, p, d, f . Estas combinações são chamadas de funções híbridas. As ligações formadas por estes orbitais híbridos não formam um ângulo de 90 graus. A figura 2.3 apresenta ligações entre os átomos componentes da molécula da água usando orbitais atômicos híbridos [47].

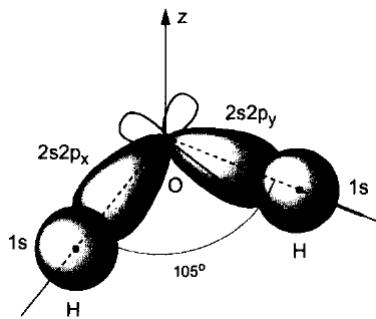


Figura 2.3: Ligação híbrida entre orbitais atômicos da molécula H_2O [47].

2.1.3

Os orbitais moleculares da molécula H_2O

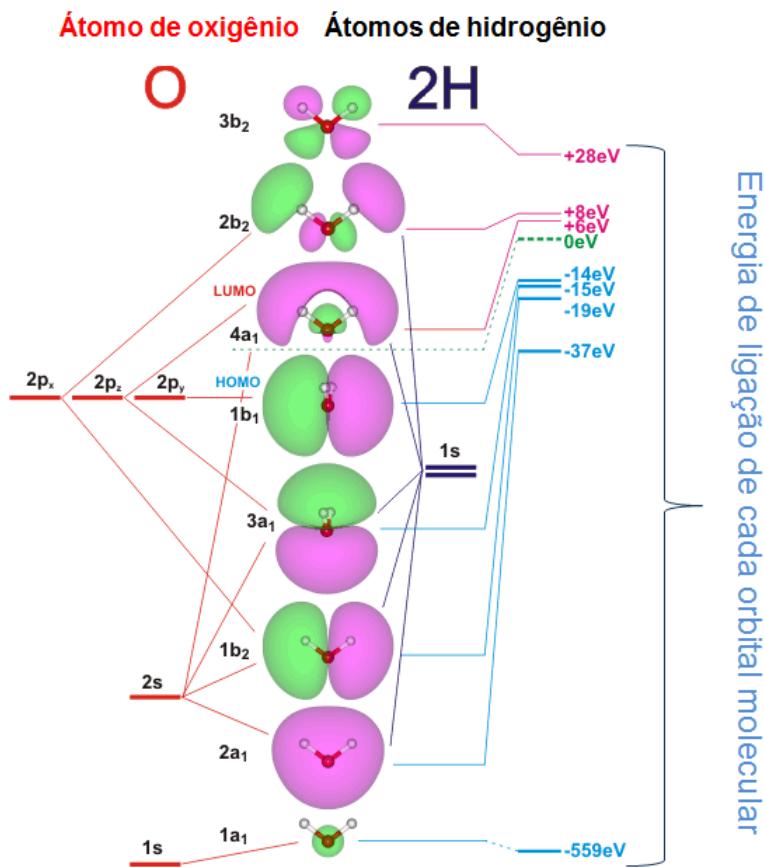
Um orbital molecular ϕ da molécula H_2O pode ser escrito como

$$\phi = \sum_r c_r \chi_r \quad (2-3)$$

onde χ_r são orbitais atômicos e c_r são coeficientes da expansão.

As ligações entre o átomo de O e o átomo de H, ocorrem nas combinações possíveis entre o orbital atômico H_{1s} , de cada hidrogênio, com os orbitais atômicos O_{2s} e $O_{2p(x,y,z)}$ do oxigênio. Essas combinações devem ser formadas por orbitais que possuam mesma simetria para que existam sobreposições de ondas construtivas. Já o orbital O_{1s} é localizado muito próximo ao núcleo do oxigênio, e por isso não se sobrepõe com o orbital H_{1s} dos átomos de hidrogênio. A figura 2.4 apresenta os orbitais moleculares da água, as energias de ligação desses orbitais e seus respectivos orbitais atômicos.

Como os orbitais H_{1sA} e H_{1sB} não pertencem ao grupo de simetria dos orbitais do átomo de oxigênio (não são simétricos ao eixo de rotação C_2 , ver figura 2.2), é necessário formar uma combinação linear de adaptação de simetria (*Symmetry-Adapted Linear Combinations*) para obter um conjunto de basis adequado. Como os orbitais H_{1s} são equivalentes, é possível construir as equações 2-4, 2-5 como dois orbitais virtuais sendo uma combinação linear entre eles.



$$\phi(1b_1) = \chi(O_{2px}) \quad (2-8)$$

$$\phi(nb_2) = c_B\chi(B_2) + c_6\chi(O_{2py}) \quad (2-9)$$

Então a função de onda total será:

$$\begin{aligned} \phi = & c_1\chi(H_{1sA}) + c_2\chi(H_{1sB}) + c_3\chi(O_{1s}) + c_4\chi(O_{4s}) + c_5\chi(O_{px}) \\ & + c_6\chi(O_{py}) + c_7\chi(O_{pz}) \end{aligned} \quad (2-10)$$

3 Aparato Experimental

Neste capítulo são apresentados os sistemas experimentais que foram utilizados na obtenção dos dados. As medidas foram realizadas em dois laboratórios: (i)Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares - do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro, onde foram realizadas as medidas que tinham como objetivo obter as frações e seções de choque da produção de fragmentos da molécula H_2O por impacto de íons H^+ e Li^{+3} ; (ii) As medidas da produção de fragmentos realizadas com luz síncrotron foram obtidas na linha TGM - *Toroidal Grating Monochromator beamline* localizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

3.1 Fonte de produção de íons SNICS II e o acelerador Pelletron

O LaCAM possui uma fonte de produção de íons megavolts por incidência de césio tipo SNICS II (*Source of Negative Ions by Cesium Sputtering*) acoplada a um acelerador tipo Pelletron (figura. 3.1) modelo 5SDH de 1.7 MV fabricado por NEC (*National Electrostatic Corporation*), figura 3.2.

3.1.1 Fonte de íons negativos

A fonte de íons SNICS II é constituída basicamente por um forno de césio, um catodo, um ionizador e um extrator (fig. 3.3). Essa fonte tem como função gerar íons negativos a partir de átomos e moléculas neutras. O vapor de césio, produzido no forno, é introduzido na câmara de ionização da fonte. Uma parte desse vapor condensa na superfície frontal do catodo resfriado e outra parte é ionizada sendo assim formados íons de Cs^+ . Estes íons são acelerados na região entre o ionizador (aterrado) e o catodo (no potencial negativo V_{catodo}) causando *sputtering*¹. Os íons que são ejetados do catodo possuem carga negativa. Este feixe de íons negativos é acelerado pela força elétrica associada ao campo elétrico criado pela diferença de potencial V_{catodo} e também é pré-acelerada pela diferença de potencial, $V_{extrator}$, estabelecida pelo extrator. Portanto o feixe de íons negativos atinge a energia inicial

¹O processo de *sputtering* é um fenômeno no qual átomos e moléculas de uma superfície, são ejetados por impacto de íons rápidos, nesse caso o íon rápido utilizado é o Cs^+ .



Figura 3.1: Acelerador Pelletron do Instituto de Física da UFRJ.

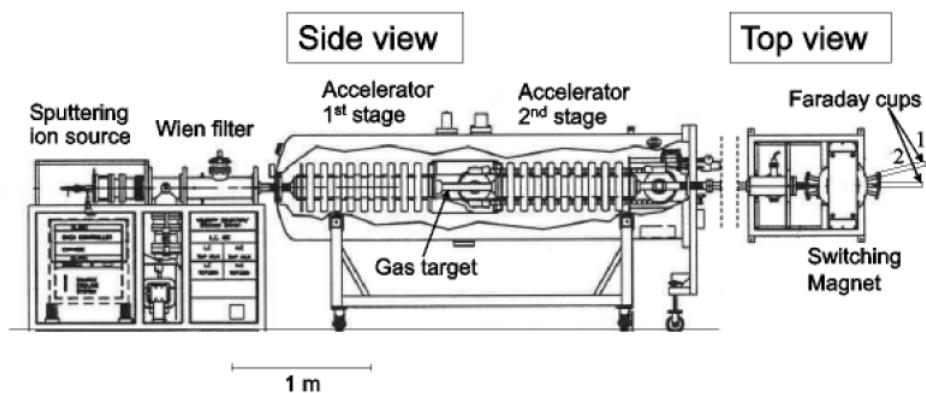


Figura 3.2: Representação esquemática do acelerador localizado no LaCAM, da esquerda para a direita: fonte de íons, filtro de Wien, primeiro estágio de pós-aceleração, o alvo gasoso trocador de carga, o segundo estágio de pós-aceleração, eletroímã e linhas para a fluxo do feixe de íons.

E_0 dada por eq. 3-1. Para a produção dos feixes de íons H^+ e Li^{+3} , utilizados neste acelerador, usamos prensado no catodo o composto LiH [48].

$$E_0 = e(V_{catodo} + V_{extrator}) \quad (3-1)$$

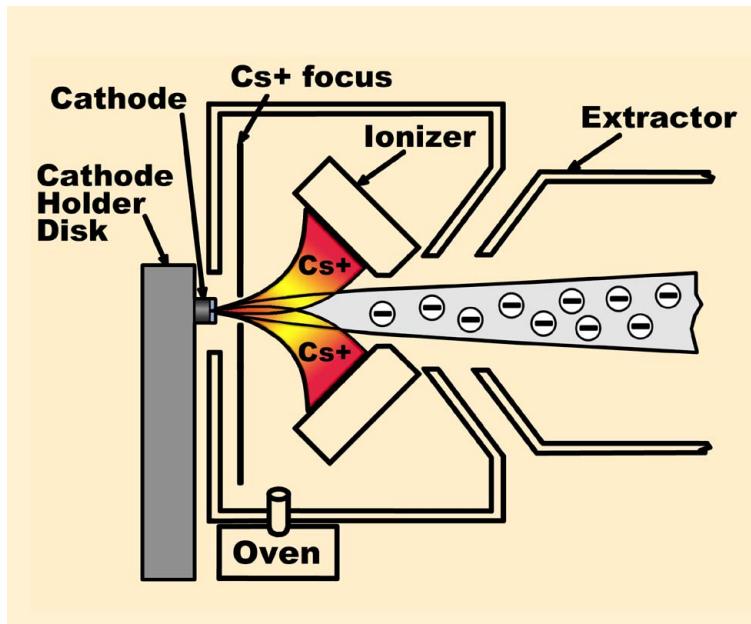


Figura 3.3: Fonte de íons negativos

3.1.2

Filtro de Wien - Seletor de Velocidades

Após os ânions produzidos na SNICS II saírem da fonte com energia E_0 eles passam por um seletor de velocidade tipo filtro de Wien. Na figura 3.4 pode ser observado uma representação deste seletor de velocidades. O filtro de Wien é composto por placas paralelas que produzem um campo elétrico perpendicular ao campo magnético estabelecido por um conjunto de ímãs permanentes. Ambos os campos, E e B , são perpendiculares à direção de propagação dos ânions. Somente partículas que possuem velocidade igual a razão entre o módulo do campo elétrico e o módulo do campo magnético não são defletidas.

No filtro de Wien o módulo do campo elétrico E pode ser ajustado no painel de operação do controle da fonte, figura 3.5 (indicado por *Velocity Selector*, através da diferença de potencial $\Delta V = Ed$ entre as placas, onde d é a distância entre as placas pelos quais os íons negativos passam. Ao saírem da fonte de íons os ânions são extraídos com a mesma energia $E_0 = \frac{mv^2}{2}$. Com as condições mencionadas acima pode-se deduzir a equação 3-2 onde E_0 , B e d são constantes.

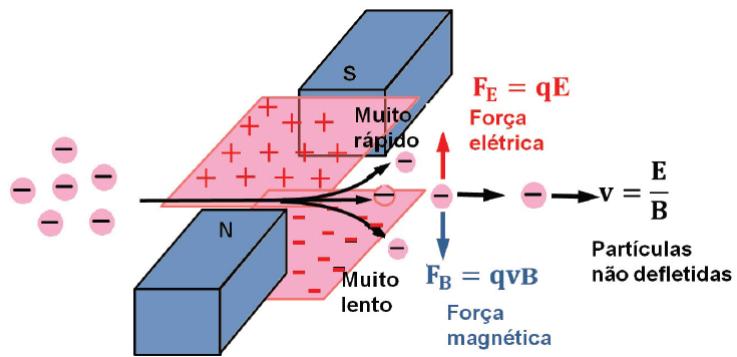


Figura 3.4: Filtro de wien

$$\Delta V = B d \sqrt{\frac{2 E_0}{m}} \quad (3-2)$$

Observa-se que ΔV depende do inverso da raiz da massa dos ânions. Isso permite uma seleção em massa dos ânions que emergem da fonte de íons.

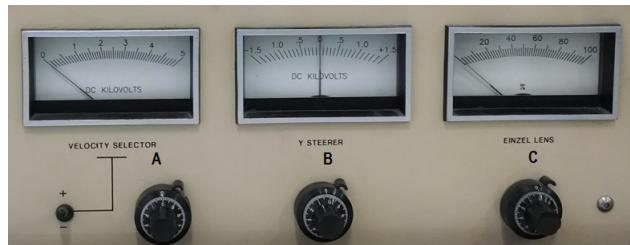


Figura 3.5: Imagem da parte do painel de controle do acelerador. (A) seletor de velocidade, (B) elemento de alinhamento do feixe *Y-Steerer*, (C) elemento de focalização da lente *Einzel*.

3.1.3

Elementos de alinhamento e focalização do feixe

Após o feixe de íons não defletido deixar o filtro de Wien ele deve ser alinhado e focalizado. O alinhamento do feixe é feito por um conjunto de duas placas paralelas onde aplicando-se uma diferença de potencial (ddp), que pode variar de $-1,5 \text{ kV}$ até $+1,5 \text{ kV}$. Essa ddp pode ser ajustada através de um potenciômetro, denominado *Y-Steerer*, localizado no terminal de controle do acelerador figura 3.5.

A focalização é feita por uma lente eletrostática tipo Einzel. Este tipo de lente possui uma propriedade importante que é a de não modificar a energia do feixe que está sendo transportado. O sistema é composto de três cilindros consecutivos de mesmo diâmetro com tensões diferentes. A configuração do campo elétrico produzido entre os cilindros realiza a focalização, figura 3.6. A tensão é aplicada no

cilindro central e pode ser ajustada no painel de controle do acelerador, figura 3.5. Os dois outros cilindros ficam aterrados.

Copos de Faraday estão dispostos na linha principal do acelerador e na linha de colisão permitindo otimizar a seleção do feixe, seu alinhamento e focalização na região de interação.

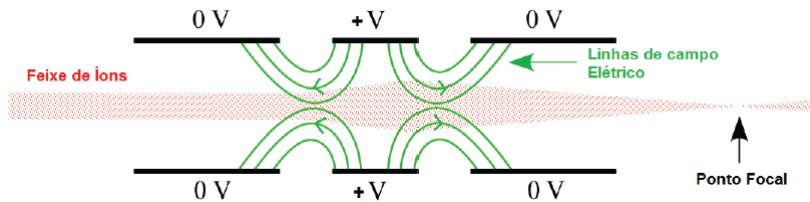


Figura 3.6: Caminho percorrido pelo feixe em uma lente eletrostática tipo Einzel. Figura retirada da referência [49]

3.1.4 Pós-aceleração: o tandem 5SDH

O feixe entra no primeiro estágio de aceleração conhecido como região de baixa energia (BE), cuja entrada está aterrada. Os íons negativos X^- são pós-acelerados nesta região até o terminal, (ver figura 3.7) que fica na região central do acelerador e está em alta tensão, V_T , que pode atingir valores até 1.7 MV. Neste local a energia do feixe é $E_0 + eV_T$. No terminal fica localizado o trocador de cargas denominado *Stripper*, dentro do qual há gás N_2 . A interação dos íons negativos com o gás produz troca de elétrons fazendo com que o feixe fique agora composto de íons positivos, X^+ , neutros, X, e íons negativos, X^- . Esta diversidade de estados de cargas dos componentes do feixe é devido às perdas de elétrons dos íons que compunham o feixe. Pode-se ter como exemplo o feixe de Li^- que foi utilizado na presente tese. Ao interagir com o *Stripper* este feixe pode ter os seguintes componentes:

- Li^- , no caso onde não ocorre troca de carga;
- Li^0 , onde o Li^- perde 1 e^- ;
- Li^{+q} , no caso onde ocorre a perda de $q + 1$ elétrons em relação ao feixe original, onde $q = 1, 2$ e 3 .

Após a interação com o alvo gasoso trocador de cargas, os íons positivos são acelerados novamente na região de alta energia (AE) até a extremidade do tubo que também está aterrada. Após esta aceleração os íons saem do acelerador com energia final $E_0 + (1 + q)eV_T$. Já os neutros percorrem esta etapa com velocidade constante e deixam o acelerador com energia final $E_0 + eV_T$. Aqueles componentes do feixe

primário que não interagiram com o gás continuam negativos são desacelerados e saem do acelerador com a mesma energia E_0 que entraram no acelerador. Duas bombas turbo-moleculares, em cada uma das extremidades de BE e AE, fazem com que todo o sistema fique a uma pressão residual em torno de 10^{-8} mbar. O acelerador é mantido em um tanque que contém hexa-fluoreto de enxofre (SF_6), um gás isolante que em alta pressão oferece condições de operação em altas tensões sem descargas elétricas.



Figura 3.7: Vista do interior de um acelerador do tipo Tandem. No centro da figura está o terminal de alta tensão.

Ao sair do acelerador, o feixe passa por um imã analisador. Neste ponto, o campo magnético vertical B produzido direciona o feixe para a linha de colisões. A seleção e direção do feixe desejados seguem a relação entre o campo magnético B aplicado, a massa m a carga q e a energia E do íon formador do feixe. Essa relação é:

$$B^2 = \left(\frac{2mE}{q^2} \frac{1}{R^2} \right) \quad (3-3)$$

A resolução do magneto para o produto massa energia é muito superior ao do magneto seletor de velocidades.

3.1.5

Linha de colisões atômicas e moleculares do LaCAM

A linha de colisões (fig. 3.8) é composta (i) de uma célula gasosa onde se realizam as interações para obter seção de choque total, (ii) uma câmara de interação onde o alvo é injetado no sistema por um jato efusivo e os produtos da colisão são coletados por um espectrômetro de massa, e (iii) câmara de detecção de projétil.

A linha conta com: bombas turbo-moleculares para bombeamento diferencial, colimadores, placas paralelas para deflexão eletrostática do feixe, válvulas gaveta, válvulas agulha para admissão de gás. Possui também medidores de pressão tipo Ultra Alto Vácuo *ion gauge*, capacitivo e pirani. Estes são para monitoramento

da pressão nas câmaras, na linha de transporte do feixe e do fluxo de gás admitido [50]. A pressão de base na linha de colisão foi mantido entre 10^{-7} a 10^{-8} torr.

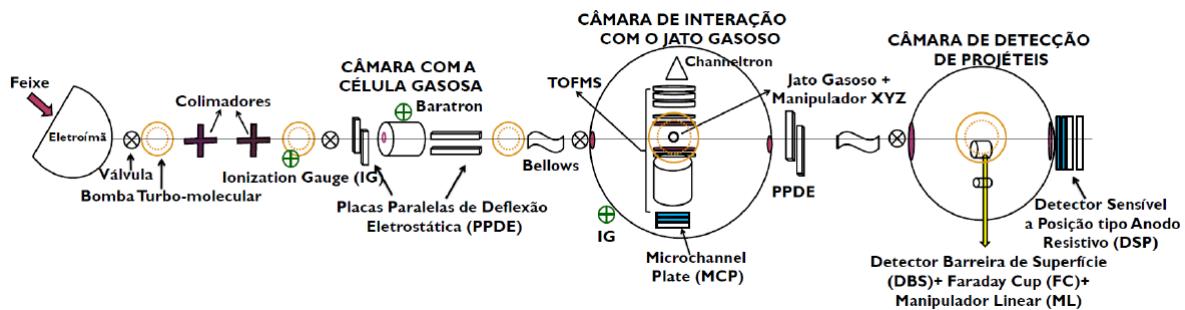


Figura 3.8: Diagrama esquemático da linha de colisões.

3.1.6 Transporte do feixe na linha de colisão

Após o direcionamento para a linha de colisão, realizado pelo imã de seleção, o feixe é colimado por dois conjuntos de quatro fendas ajustáveis separadas por uma distância de aproximadamente 2,0 m. O primeiro conjunto de fendas está localizado logo após o eletroímã. Esses dois conjuntos de fendas ajustáveis servem para condicionar o feixe a uma seção reta pequena e reduzir a divergência angular e atuam de forma a eliminar ou reduzir o espalhamento do feixe. Antes da entrada da câmara com a célula gasosa, encontra-se o primeiro conjunto de placas de deflecção eletrostática. Esse primeiro conjunto faz com que o feixe possa ser defletido horizontalmente. Essa deflecção serve para direcionar o feixe à célula gasosa (para o orifício de entrada da célula gasosa) e retirar possíveis contaminações de projéteis com estado de carga neutro ou de estados de cargas diferentes do projétil desejado.

3.1.7 Célula gasosa

A célula gasosa utilizada é cilíndrica e tem o comprimento de 12,0 cm. O comprimento efetivo de colisão l , que considera o efeito das aberturas, aumenta e atinge $l = 12,55$ cm [51]. A célula gasosa foi mantida em vácuo por bombeamento diferencial. Durante operação das experiências a pressão do gás de água utilizado foi de 0,1 a 1 mTorr.

Após atravessar a célula gasosa, o feixe passa por outro conjunto de placas de deflecção eletrostática. Esse conjunto é utilizado para separar os estados de cargas diferentes do feixe, oriundos da sua interação com o alvo na célula gasosa.

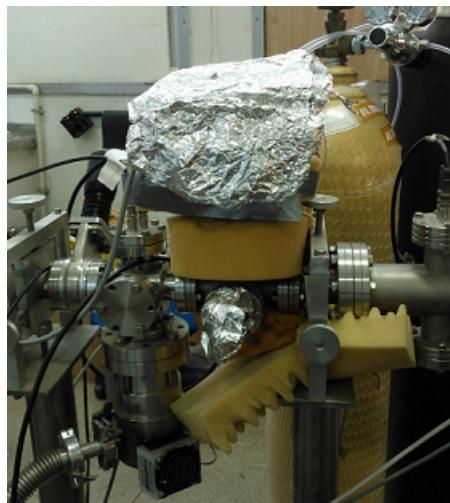


Figura 3.9: Imagem da câmara com a célula gasosa.

Câmara de interação

Nesta câmara ocorre a interação do feixe com o alvo, este na forma de um jato efusivo (fig. 3.10) e é liberado para dentro da câmara através de uma agulha hipodérmica soldada a um tubo. Este tubo faz a ligação entre a linha de gás, onde está o aparato que armazena o alvo desejado, e a agulha que injeta o alvo na câmara. Esta agulha está acoplada a um manipulador de movimento XYZ que permitiu otimizar o posicionamento do jato efusivo em relação a posição de incidência do feixe iônico. A linha de gás possui duas entradas para alvos. Em uma pode-se conectar um porta amostra com líquido dentro e, em outra, uma tubulação para gás. A amostra de agua líquida evapora com certa facilidade. Antes de injetar a água na fase gasosa na região de interação, esta foi congelada e foram aplicados ciclos de bombeamento de forma a reduzir ao máximo contaminantes gasosos, como o ar, composto de nitrogênio e oxigênio moleculares e argônio.

O fluxo de gás, que é admitido na câmara, foi controlado por uma válvula agulha de vazamento ultra-fino. A pressão de operação da camara de interação, durante as experiências, foi mantido na faixa de até 3×10^{-6} Torr.

Acoplado a esta câmara está um epectrômetro de massa de tempo de vôo **TOFMS** (*Time-of-flight mass spectrometry*) (fig. 3.11). O TOFMS consiste de placas de extração, lentes de focalização e um tubo de tempo de vôo de 190 mm de comprimento. Este TOFMS foi projetado para medir simultaneamente os elétrons ejetados do alvo e os íons de recuo correspondentes (fig. 3.12). Os íons de recuo são detectados por MCPs de 28 mm de diâmetro na configuração *Chevron*, e os elétrons por um *channeltron* de 16 mm de diâmetro no orifício de entrada. Um esquema da eletrônica envolvida é apresentado na seção 3.3.

Para otimizar a coleta dos íons de recuo e dos elétrons ejetados foi utilizado o programa SIMION [54] que simula a trajetória desses íons e elétrons. Os íons e os

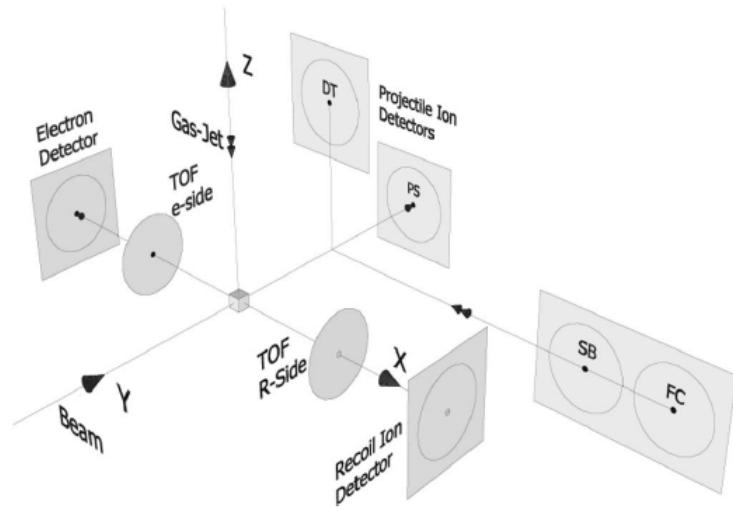


Figura 3.10: Esquema de de transporte e detecção dos fragmentos, elétrons e do projétil [53].

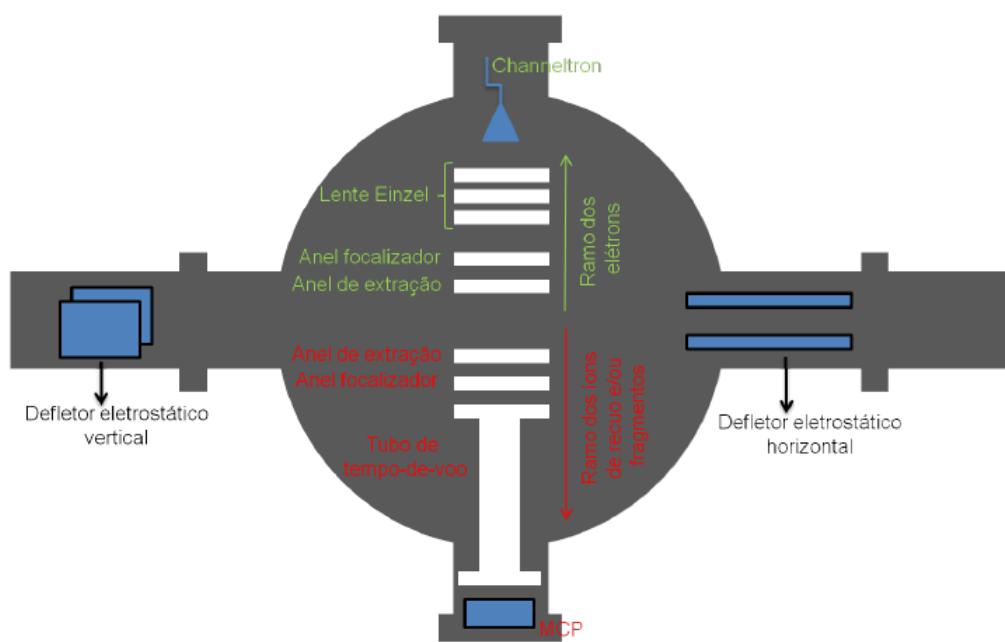


Figura 3.11: Representação do interior da câmara gasosa onde ocorre a interação entre o projétil e o jato gasoso. Figura retirada de [50].

elétrons oriundos da interação do projétil com o alvo vão se mover em uma trajetória fortemente influenciada pelas tensões aplicadas. O ajuste otimizado das tensões dos eletrodos, está em conseguir que os produtos da fragmentação sejam direcionados para seus respectivos detectores. Através de simulação realizada foram obtidas os valores a serem aplicados para as tensões de operação das placas de extração de íons e elétrons, os valores para os anéis de focalização de elétrons e íons, valores de voltagem para o tubo de tempo de voo dos íons e lente einzel de coleta de elétrons.

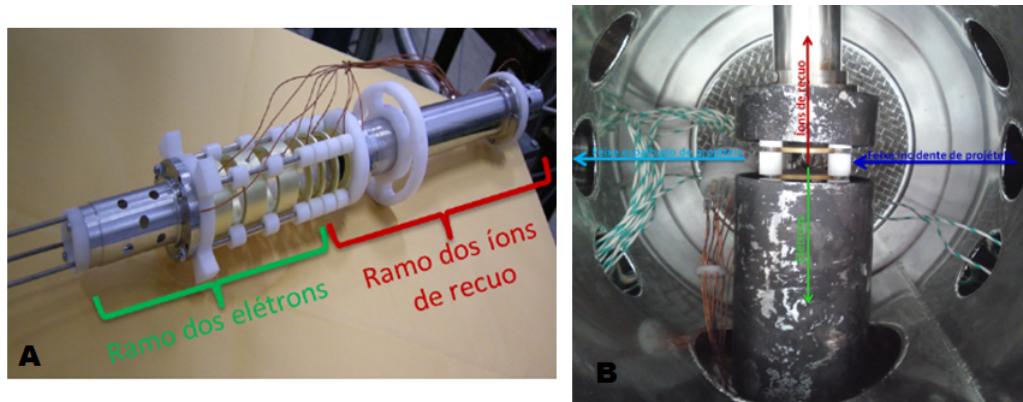


Figura 3.12: TOFMS utilizado nas medidas. A figura A mostra os dois ramos de detecção do TOFMS sem a capa de proteção, o de elétrons e o de íons de recuo. A figura B mostra o TOFMS instalado na câmara de colisões onde SB-Barreira de Superfície, PS-Detector Sensível a Posição, DT-Dynode Detector de Tempo de Voo, FC-Copo de Faraday. Figuras retiradas da referência [50].

Câmara de detecção de projétil

Após o feixe sair da câmara de interação ele é modificado por mais um conjunto de placas deflectoras (fig. 3.11). A tensão aplicada nesse conjunto de placas possibilitará que os subprodutos do feixe inicial, formados devido a interação com o gás alvo, sejam separados por estado de carga e direcionados para a câmara de detecção de projéteis (fig. 3.13).

A detecção dos projéteis pode ser feita por dois tipos de detector: i) um detector do tipo barreira de superfície, com 12 mm de área ativa e acoplado a um manipulador de movimento linear; e ii) por um detector sensível à posição tipo anodo resistivo, de 38 mm de diâmetro e posicionado na direção do feixe.

Pode ser observado o sistema de coordenadas e posicionamento dos detectores do conjunto câmara gasosa e câmara de detecção de projéteis na figura 3.10.

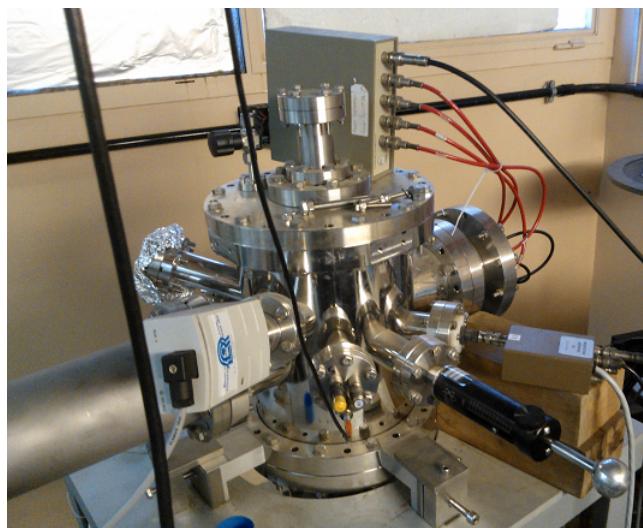


Figura 3.13: Câmara de detecção de projéteis.

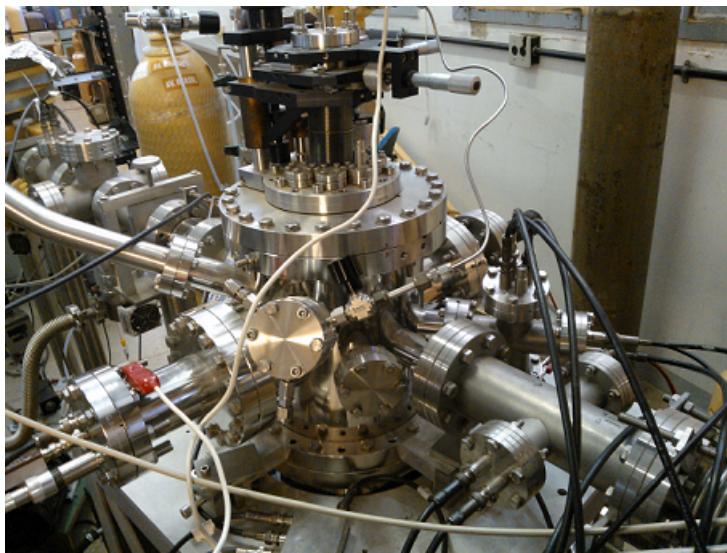


Figura 3.14: Imagem da câmara com o jato gasoso.

3.2

Linha TGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

A radiação síncrotron (RS) é a radiação eletromagnética emitida por partículas carregadas movendo-se em trajetórias não lineares com velocidades relativísticas. O espectro emitido se estende do infravermelho até os raios X, continuamente.

As medidas obtidas neste trabalho foram realizadas na linha de luz "*Toroidal Grating Monochromator*" (TGM) (fig. 3.15). Esta linha de luz seleciona fótons por meio de três grades de difração toroidais que cobrem diferentes regiões do espectro. Esses fótons possuem energia na faixa de ultravioleta de vácuo (VUV) e raios X. Os valores de energia dos fótons podem ser ajustados entre 12 eV a 310 eV. O ajuste é realizado através das grades toroidais que permitem um fluxo de fótons de 10^{13} por segundo. Para este trabalho foram utilizadas a segunda e a terceira grade que

varrem as energias que vão de 35 a 300 eV. As características e detalhes de operação da linha de feixe TGM foram descritas na referência [55]. As grades toroidais de difração da linha TGM geram também radiações com comprimentos de onda que são múltiplos inteiros do comprimento de onda selecionado. Foi aplicado um filtro baseado na absorção de fótons de altas energias devido a interação com uma região gasosa. O gás utilizado nesse filtro é o neônio submetido a uma pressão de 0,1 mbar em um comprimento de 1 metro. As extremidades desse tubo, onde o gás neônio está contido, estão ligadas à saída do monocromador e a entrada do espelho focalizador. A escolha pelo gás neônio foi feita baseada na absorção de luz realizada por ele na energia de 21,50 eV.

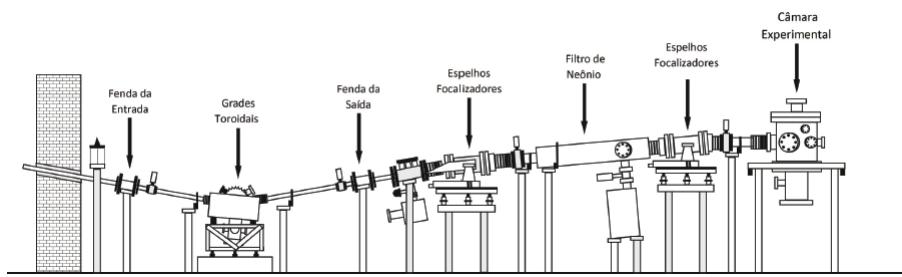


Figura 3.15: Desenho esquemático da linha TGM do LNLS. Figura retirada da referência [49]

3.3 Técnicas de multicoincidência

A multicoincidência possibilita uma análise do processo de fragmentação, dando informações sobre a dinâmica da dissociação molecular. A identificação dos fragmentos iônicos, através do tempo de vôo, é feita pela medida da razão massa/carga. Após a ionização da molécula, os fragmentos iônicos e os elétrons produzidos são extraídos por campo elétrico de 700 V e 3500 V respectivamente, figura 3.16.

A partir desse ponto, existem diferenças entre o sistema de multicoincidência utilizado no LNLS, para fótons, e o sistema utilizado no LaCAM para íons. Para os fótons o elétron ejetado é detectado por uma MCP (*Microchannel Plate*) que inicia a contagem do tempo em um conversor de tempo digital (TDC - *Time Digital Converter*), enquanto o íon segue em uma região livre de campo elétrico do tubo de vôo. Ao ser detectado por uma outra MCP o contador na placa TDC é parado [49]. Um esquema da eletrônica utilizada é apresentado na figura 3.17. Na figura 3.17 MCDWIN é um software integrador de sinal para analise no software IGOR.

Para os íons, o que dá início a contagem, em um conversor tempo digital (TDC), é a detecção dos projéteis pela MCP, ver figura 3.18. Como o projétil que é detectado, existe a possibilidade de escolha do canal de interação (ionização ou

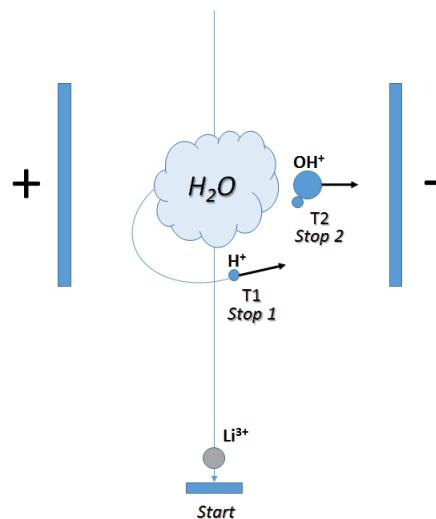


Figura 3.16: Desenho representativo da interação de um projétil, no caso o Li^{3+} , com o vapor de água.

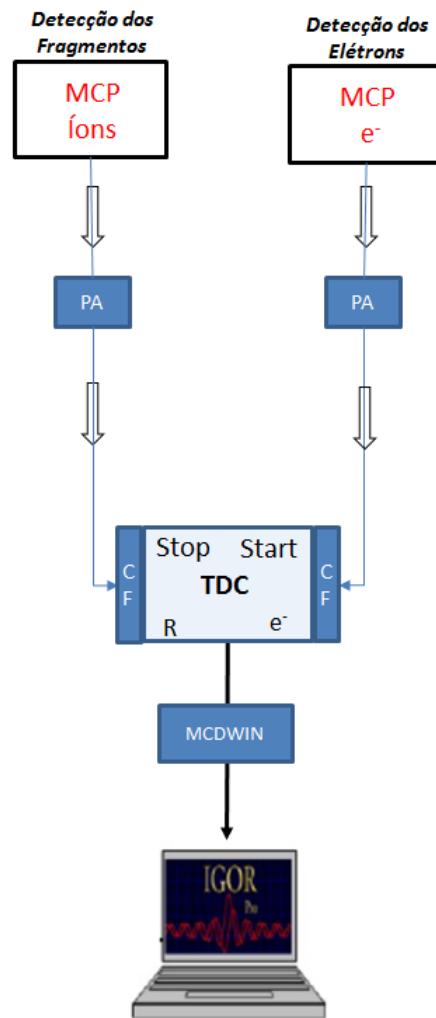


Figura 3.17: Esquema da eletrônica utilizada para detecção de fragmentos simples e pares iônicos utilizado no LNLS. MCP - Placa de multicanais, PA - Pré-amplificador, CF - discriminador de fração, TDC - conversor digital de tempo.

captura) para realizar a multicoincidência. Isto é feito através do detector Barreira de Superfície. Para os fragmentos a dinâmica é semelhante ao que ocorre para a interação com o feixe de fôtons. Os sinais eletrônicos que percorrem o caminho que leva até ao TAC, na figura 3.18, são referentes ao sinal *electron-recoil*. A soma da área de todos os fragmentos desse sinal participa na equação para a obtenção do valor de σ_i . O cálculo da σ_i será apresentado no capítulo 4 sobre a metodologia utilizada na análise dos dados deste trabalho.

O sistema de aquisição de dados, utilizado tanto no LNLS como no LaCAM, permite que sejam feitos vários "stops" com resolução de até 1 ns. Medidas de coincidência podem ser realizadas com moléculas poliatômicas, dentro de uma janela de tempo de 10 μ s. Este tempo é maior que o tempo de vôo do fragmento mais pesado. O sistema de aquisição combinado com um programa de análise de dados gera, simultaneamente, dois espectros: i)espectro de tempo de vôo de coincidência simples projétil-íon, ou no caso do LNLS elétron-íon, ver figura 3.19; ii)espectro de coincidência dupla projétil-íon-íon (ou no caso do LNLS elétron-ion-ion) que são referentes as medidas de pares de íon, ver figura 3.20. As figuras 3.19, 3.20 apresentam a forma de visualização através do *software* de multicoincidência utilizado para análise dos dados obtidos. A forma apresentada pelo *software* para visualizar os dados é a mesma tanto para o sistema presente no LNLS como para o sistema do LaCAM.

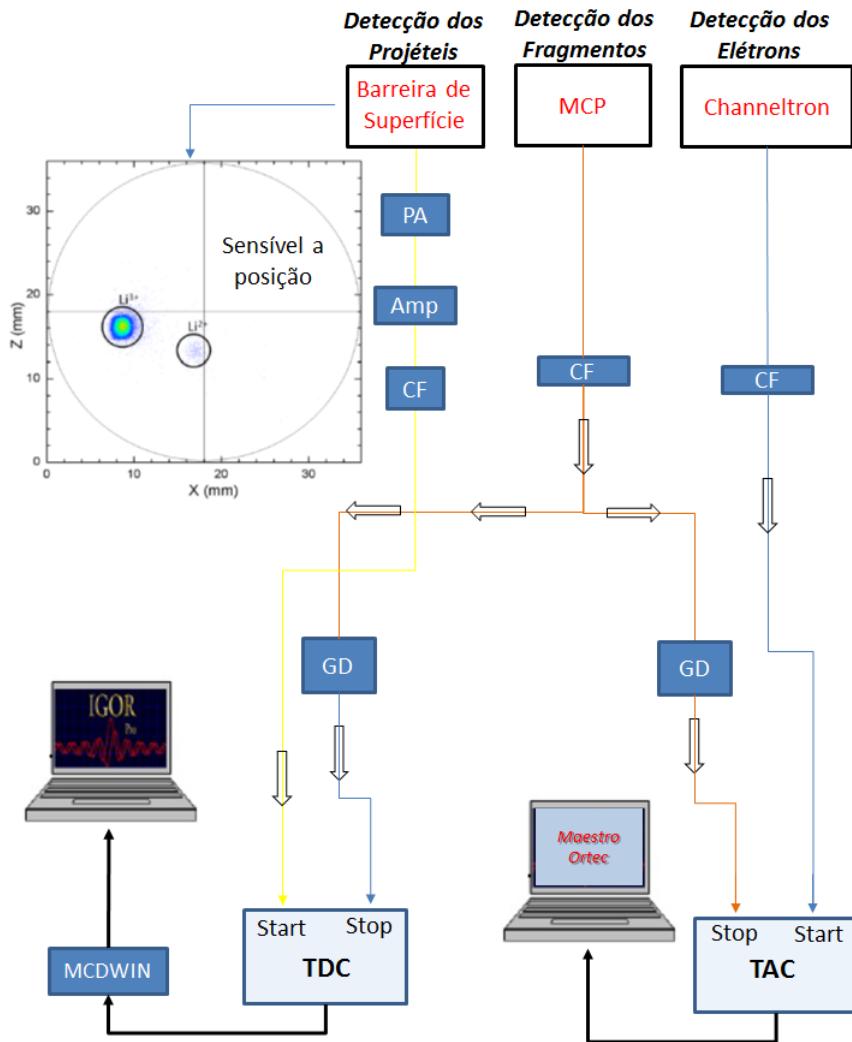


Figura 3.18: Esquema da eletrônica utilizada para detecção de fragmentos simples e pares iônicos utilizado no LaCAM. MCP - Placa de multicanais, PA - Pré-amplificador, CF - discriminador de fração, Amp - amplificador rápido, GD - discriminador de atraso, TDC - conversor digital de tempo, MCDWIN é um software integrador de sinal para análise no software IGOR.

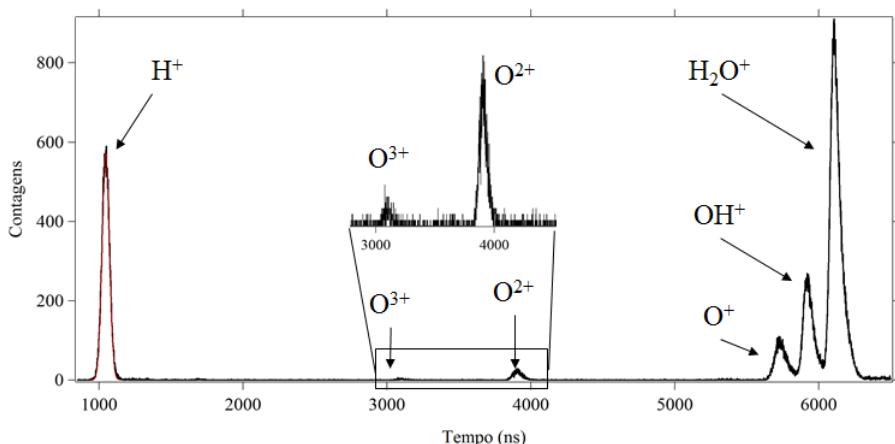


Figura 3.19: Gráfico obtido coincidências simples na colisão entre Li^{3+} e vapor de água.

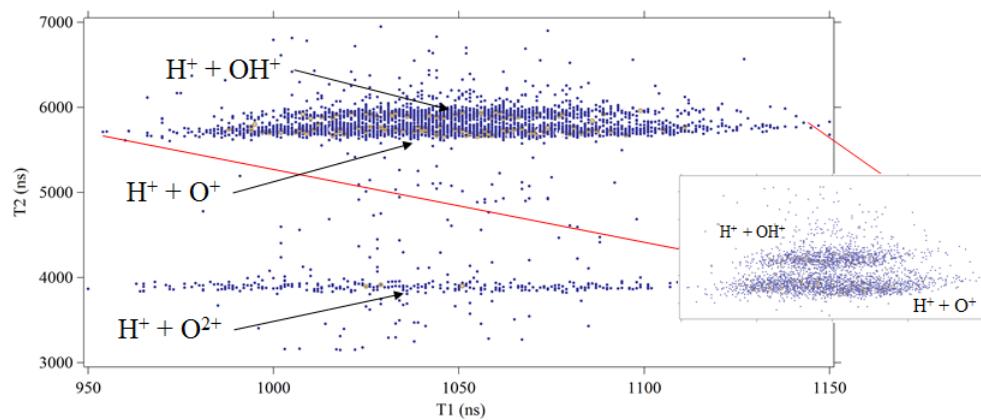


Figura 3.20: Gráfico Obtido para duplas coincidências ou pares iônicos na colisão entre Li^{3+} e vapor de água.

4

Métodologia Experimental

Neste capítulo será abordado os métodos experimentais utilizados para i) correção da contagem dos eventos simples (íon-neutro) e de duplas coincidências (íon-íon) para os projéteis escolhidos neste trabalho; ii) a obtenção de σ_i , de $\sigma_i^{s,X}$, e de $\sigma_i^{d,X+Y}$ para os feixes de fótons, prótons e Li^{3+} .

4.1

Correções aplicadas na análise dos íons coletados

Devido à eficiência de detecção dos íons e a resolução de tempo com múltiplos "stops", dois fragmentos gerados a partir de uma dupla ionização podem ser gravados como um evento de ionização simples. Isso pode ocorrer devido a não detecção de um dos íons produzidos nessa fragmentação. Esta perda se deve principalmente à resolução de tempo da placa TDC. Para os eventos em que os dois íons chegam dentro de uma diferença de tempo menor do que a resolução multi-hit de 1 ns, tal como o par $\text{H}^+ + \text{H}^+$, apenas um fragmento é coletado pelo detector, sendo registrado como evento único[49]. Nas próximas seções serão apresentadas as correções utilizadas nas análises dos dados obtidos neste trabalho.

4.1.1

Correção utilizada na análise das medidas com feixe de fótons

Na correção do número de eventos simples (íon mais neutro) e de duplas coincidências, foi aplicado um método padrão Refs.[35, 55, 57, 56].

A contagem N_X^S obtida para um fragmento iônico X, no espectro simples medido, é expressa conforme a equação 4-1 abaixo

$$N_X^S = e_1 f_i N_X^+ + e_2 f_i (1 - f_i) N_X^{2+} \quad (4-1)$$

Onde N_X^+ é o número estimado de eventos oriundos da ionização simples; (e_1) e (f_i) sendo as eficiências de detecção devido a ionização simples de 1 elétron e 1 íon, respectivamente; (e_2) a eficiência em detectar 2 elétrons devido à ionização dupla; N_X^{2+} o número estimado de eventos produzidos pela ionização

dupla. Os valores de eficiência e_1 , e_2 e f_i , para a linha TGM, foram retirados da referência [55]. Os valores de eficiência utilizados são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores utilizados de eficiência para detecção de elétrons e íons retirados da referência [55].

Parâmetro	Valor
f_i	0,29
e_1	0,56
e_2	0,83

O que foi definido aqui como número estimado é o número corrigido a ser obtido. Portanto, o número estimado N_X^+ de eventos é:

$$N_X^+ = \frac{N_X^S}{e_1 f_i} - \frac{e_2(1 - f_i)}{e_1} N_X^{2+} \quad (4-2)$$

A equação 4-2 foi utilizada nesta tese para a correção dos valores dos fragmentos OH^+ , O^+ , O^{+2} e H^+ . No caso do fragmento H_2O^+ somente a primeira parte da equação 4-2 foi utilizada.

Para a correção das duplas coincidências é preciso levar em conta a eficiência em detectar dois elétrons e dois íons. Para os íons a situação é diferente da apresentada na equação 4-1 onde a parte $f_i(1 - f_i)$ é referente a detectar um íon e não detectar outro. Portanto, no caso da correção das duplas o número N_X^D representa o valor medido de duplas coincidências e é expresso pela equação 4-3 abaixo

$$N_X^D = e_2 f_i^2 N_X^{2+} \quad (4-3)$$

então

$$N_X^{2+} = \frac{N_X^D}{e_2 f_i^2} \quad (4-4)$$

A equação 4-2 foi utilizada nesta tese para a correção dos valores dos fragmentos duplos $\text{H}^+ + \text{OH}^+$ e $\text{H}^+ + \text{O}^+$.

Substituindo a equação 4-4 na equação 4-2 temos na equação 4-5 o valor corrigido do número de fragmentos simples, levando em conta as duplas abortadas.

$$N_X^+ = \frac{N_X^S}{e_1 f_i} - \frac{(1 - f_i)}{e_1 f_i^2} N_X^D \quad (4-5)$$

Eficiência na coleção de fragmentos e influência de harmônicos nas medidas

Foram realizadas medidas de razão N^{2+}/N^+ da molécula de N_2 . Os resultados foram comparados com dados existentes na literatura [58] no mesmo intervalo de energia. A figura 4.1 apresenta os dados obtidos por este trabalho e os apresentados por Samson *et al.* [58].

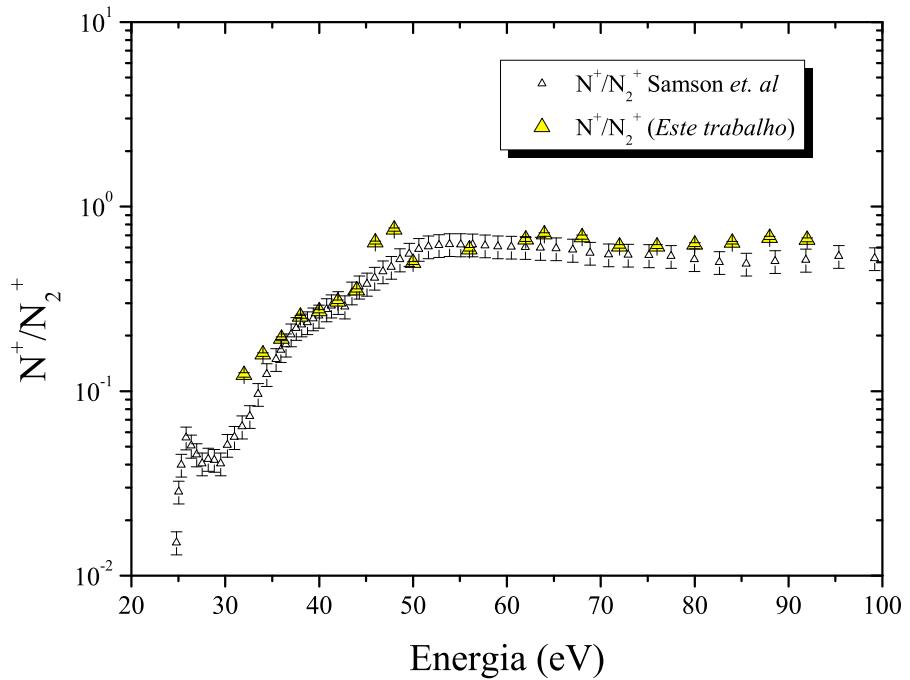


Figura 4.1: Comparação entre a razão N^{2+}/N^+ obtida neste trabalho com dados apresentados por Samson e colaboradores [58], em função da energia do fóton.

Para o intervalo de energia utilizado durante este trabalho, o sistema apresentou boa concordância com os dados disponíveis na literatura. As medidas de frações de fragmentação da molécula de N_2 serviram também para verificar as contribuições de feixes de ordens superiores, provenientes dos harmônicos da grade de difração. Consideramos apenas o harmônico de ordem dois, uma vez que as demais ordens possuem uma contribuição menor. A equação 4-6[49] foi utilizada para determinar o valor F que representa a contribuição dos harmônicos nas medidas realizadas. Onde R a razão entre a seção de choque de N^+/N_2^+ da literatura e $\sigma_{N+}(E)$,

$\sigma_{N+}(2E)$, $\sigma_{N_2+}(E)$, $\sigma_{N_2+}(2E)$ as seções de choque de N^+ e N_2^+ para o valor de energia E e para o dobro dessa energia, $2E$.

$$R = \frac{\sigma_{N+}(E) + F\sigma_{N+}(2E)}{\sigma_{N_2+}(E) + F\sigma_{N_2+}(2E)} \quad (4-6)$$

A substituição os valores de $\sigma_{N+}(E)$, $\sigma_{N+}(2E)$, $\sigma_{N_2+}(E)$ e $\sigma_{N_2+}(2E)$ mostrou que a contribuição dos harmônicos não é significativa a partir da energia de 38 eV, como mostra o gráfico construído com os valores do Fator F em função da energia do feixe de fôtons incidentes. Portanto as energias para as medidas realizadas e que serão apresentadas estão entre o intervalo de 38-170 eV.

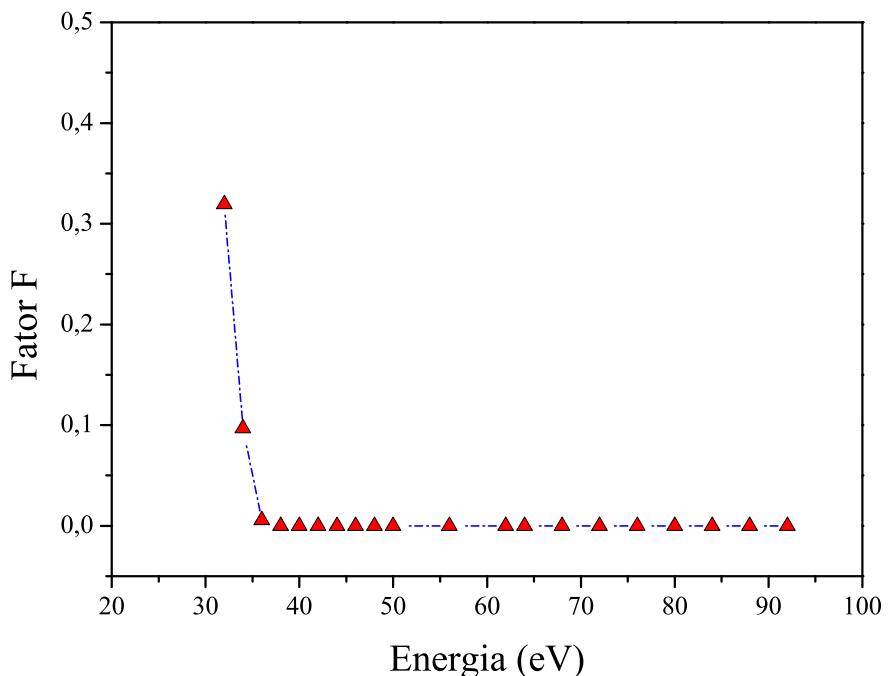


Figura 4.2: Fator de correção do harmônico em função da energia do feixe de fôtons em eV. A linha tracejada serve apenas para guiar os olhos.

4.1.2

Correção utilizada na análise das medidas com feixes de H^+ e Li^{3+}

Para as análises realizadas, tanto para as colisões com o projétil H^+ como para o Li^{3+} , o princípio de correção foi o mesmo utilizado para a correção dos dados de fôtons. Isto é, levar em conta a contribuição dos íons detectados pelas duplas abortadas no espectro simples. Foi utilizado o conjunto de equações fornecido pela referência [59]. A probabilidade em não detectar um fragmento e detectar outro é dado pela equação 4-7.

$$P_{1,0}^{1,2} = \eta_{1,2}\epsilon(1 - \epsilon) + (1 - \eta_{1,2})\epsilon \quad (4-7)$$

Onde $P_{1,0}^{1,2}$ é a probabilidade em detectar 1 de 2 fragmentos; $\eta_{1,2}$ é a probabilidade dos 2 fragmentos passarem pelo colimador de saída; ϵ é a probabilidade em detectar um fragmento.

Para a correção do número de eventos simples devido a influência de eventos duplos abortados e a eficiência do sistema, foi utilizada a equação 4-8.

$$N^m(X^+) = \epsilon N^R(X^+) + [\eta_{1,2}\epsilon(1 - \epsilon) + (1 - \eta_{1,2})\epsilon] N^R(X^+, Y^+) \quad (4-8)$$

Onde $N^m(X^+)$ é o número medido do fragmento X^+ em eventos simples; $N^R(X^+)$ é o número estimado (corrigido) do fragmento X^+ em eventos simples; $N^R(X^+, Y^+)$ é o número estimado (corrigido) de coincidência entre os dois fragmentos X^+ e Y^+ .

Para a correção das duplas coincidências devido a eficiência do sistema, foi utilizada a equação 4-9.

$$N^R(X^+, Y^+) = \frac{N^m(X^+, Y^+)}{\eta_{1,2}\epsilon^2} \quad (4-9)$$

Para as medidas realizadas neste trabalho $\eta_{1,2} = 1$, pois foi considerado que todos os fragmentos H^+ com energia até 50 eV, oriundos da dissociação molecular da água, são coletados. Essa consideração foi feita devido a resultados de medidas realizadas por Wolff e colaboradores [60]. Ao aplicar a equação 4-10 na equação 4-8 tem-se a equação 4-11 que fornece o o número estimado (corrigido) do fragmento X^+ em eventos simples.

$$N^R(X^+, Y^+) = \frac{N^m(X^+, Y^+)}{\epsilon^2} \quad (4-10)$$

$$N^R(X^+) = \frac{N^m(X^+)}{\epsilon} - \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon^2} N^m(X^+, Y^+) \quad (4-11)$$

O valor obtido para ϵ

Como mencionado acima, o fator ϵ é a probabilidade em detectar um fragmento. Para que o fragmento seja detectado é necessário que esse íon passe por três

grades antes que atinja a MCP. Portanto para obter o valor de ϵ experimentalmente a seguinte hipótese foi estabelecida:

- todo sinal medido do fragmento O^{2+} na captura simples é precedido de um sinal do fragmento H^+ .

Com esta hipótese é possível formular a equação necessária para obter um valor experimental de ϵ . A equação 4-12 é a equação 4-11 aplicada ao fragmento O^{2+} para obter a correção das simples devido ao par iônico $H^+ + O^{2+}$.

$$N^m(O^{2+}) = \epsilon N^R(O^{2+}) + \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon} N^m(O^{2+}, H^+) \quad (4-12)$$

A hipótese considerada afirma que no canal de captura simples o fragmento O^{2+} é acompanhado, no mínimo, por um íon H^+ . Essa suposição permite que $N^R(O^{2+}) = 0$ na equação 4-12. Portanto, a equação 4-13 é obtida após a hipótese ser aplicada na equação 4-12 e apartir dela é possível obter o valor experimental para ϵ .

$$N^m(O^{2+}) = \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon} N^m(O^{2+}, H^+) \longrightarrow \epsilon = \frac{1}{\frac{N^m(O^{2+})}{N^m(O^{2+}, H^+)} + 1} \quad (4-13)$$

O valor $\epsilon = 0,16 \pm 0,02$ foi obtido apartir da captura eletrônica simples do projétil Li^{3+} com a molécula de vapor de água. Este valor foi utilizado na correção do número de eventos que geraram fragmentos simples e pares iônicos para os projéteis H^+ e Li^{3+} . A incerteza associada ao valor de ϵ foi levada em conta no cálculo da incerteza para cada fragmento.

4.1.3

Testes de otimização realizados para as medidas com feixes de H^+ e Li^{3+} .

Foram realizados testes de otimização das lentes de focalização dos produtos iônicos provenientes da interação do projétil com o alvo, e da MCP para as medidas obtidas com os feixes de H^+ e Li^{3+} .

Foi utilizado o projétil H^+ (pois existem medidas disponíveis na literatura para efeito de comparação que utilizaram este projétil) para fragmentar ou somente ionizar uma molécula ou um átomo. Após a fragmentação ou ionização dessa molécula ou átomo, é possível obter a razão entre, no caso de uma molécula, um íon oriundo da fragmentação com a molécula mãe simplesmente ionizada. Para o caso de um átomo a razão pode ser feita entre o átomo duplamente ionizado com o átomo simplesmente ionizado. As razões obtidas foram comparadas com razões disponíveis na literatura e são apresentadas na figura 4.3.

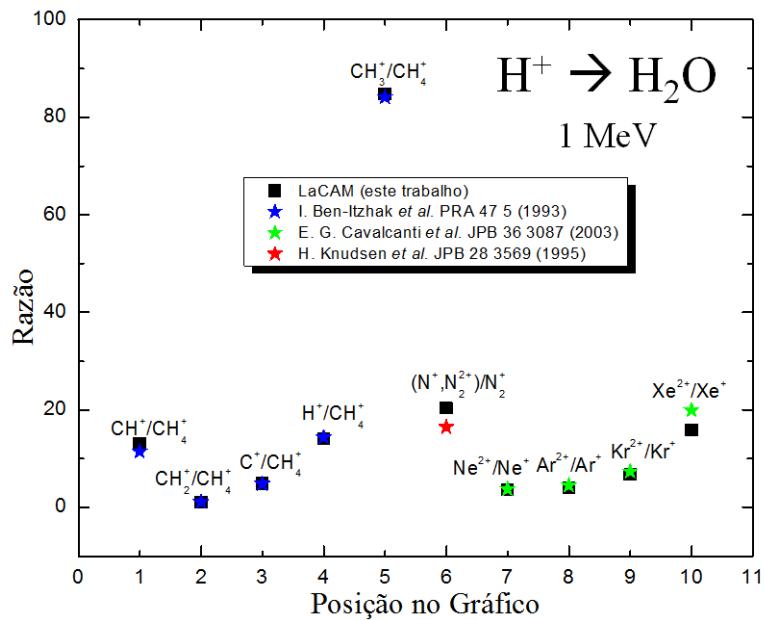


Figura 4.3: Gráfico correspondente ao teste realizado com a MCP (Micro Channel Plate).

Pode ser observado na figura 4.3 que houve concordância entre as razões obtidas neste trabalho com as razões disponíveis na literatura.

Os ajustes para a otimização da detecção apresentados acima resultaram em novos valores, por exemplo, para as lentes de focalização de íons (LR). Na figura 4.4 são apresentadas duas curvas. Essas curvas foram construídas com os dados obtidos das medidas feitas com dois valores para LR. Foi utilizado o projétil Li^{+3} com energia de 3 MeV para obter a seção de choque total de ionização da água para este íon. Após os valores de contagem de íons serem obtidos, foi construído um programa para variar o valor da eficiência (ϵ). Dessa forma foi possível observar os valores de seção de choque total de ionização, estes obtidos através dos valores utilizados para as LR e dos valores para eficiência.

Na figura 4.4 é possível observar que os valores de seção de choque de ionização, tanto para LR com -621 V como para LR com -300 V, alcançaram os valores máximos para os valores de eficiência entre 0,15-0,18.

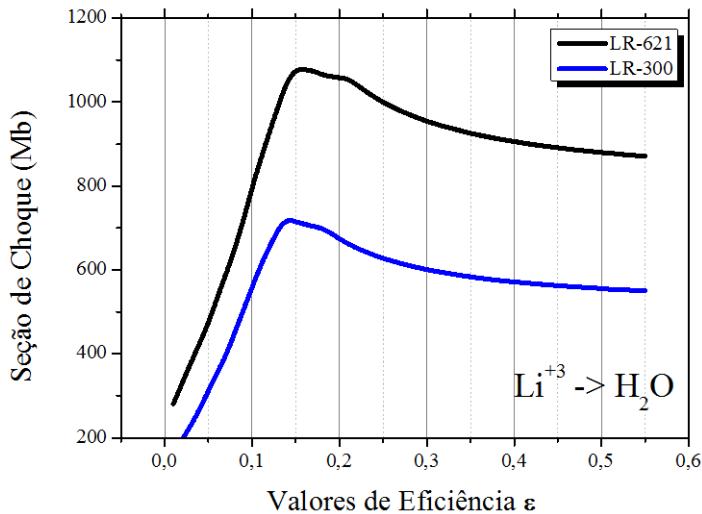


Figura 4.4: Gráfico correspondente ao processo de otimização das lentes de focalização no tubo de tempo de vôo.

4.1.4 Contribuições aleatórias

Para as medidas realizadas neste trabalho, tanto as de interação com fôtons como as de interação com íons, foram analisadas as contribuições devido a eventos fortuitos. Para isso foi necessário obter o coeficiente de coincidência randômico τ que é expresso pela equação 4-14 extraída da referência [59].

$$\tau = \frac{N_{CR}^m}{N_{fs1}^m N_{fs2}^m} \quad (4-14)$$

Onde N_{CR}^m é o número de Coincidências Randômicas entre os fragmentos 1 e 2; N_{fs1}^m e N_{fs2}^m é o número de eventos simples medidos dos fragmentos 1 e 2.

Para as análises realizadas tanto para os fôtons como para os íons, o valor encontrado foi de $\tau \leq 7,69 \times 10^{-8}$. O valor de τ encontrado representa menos que 0,001% do total para cada fragmento em questão.

4.2

Seção de choque de ionização total para o feixe de fôtons

Após as medidas realizadas na linha TGM do LNLS, foram obtidos valores das áreas que representam o número de contagem de eventos referentes a cada fragmento ou par iônico. Esses valores foram corrigidos como apresentado na seção 4.1.1. Após a correção, os dados obtidos foram normalizados com o valor de σ_i apresentado por Haddad and Samson [24]. Através dessa normalização foi possível obter $\sigma_i^{s,X}$, $\sigma_i^{d,X+Y}$ e por consequência σ_p^X .

4.3

Seção de choque de ionização total para o feixe de H^+

O sistema eletrônico de coleção de fragmentos associado ao acelerador Pelletron do LaCAM/UFRJ serviu para contar os eventos de ionização oriundos da interação $H^+ \rightarrow H_2O$. Como as medidas foram realizadas no regime de alta velocidade, basicamente o canal principal de interação foi o de ionização. Por isso, a seção de choque para essa colisão foi obtida de forma diferente da apresentada na seção Método de Crescimento no capítulo de Métodologia Experimental.

A seção de choque σ_i foi obtida através de normalização com os dados apresentados por Rudd e colaboradores [61], onde são apresentadas medidas que cobrem as energias que vão de 7-4000 keV. Neste trabalho os autores apresentam uma equação universal para a obtenção da seção de choque σ_i para a colisão entre prótons e a molécula de água. Para isso alguns fatores de ajuste e parâmetros para a equação universal são propostos. O sistema utilizado por Rudd e colaboradores permite a separação entre íons positivos σ_+ e negativos σ_- . Neste caso σ_+ é a seção de choque para a produção total de íons positivos. Mais detalhes podem ser obtidos com a leitura da referência [61]. Para a seção de choque σ_+ as equações utilizadas são:

$$\sigma_+(E_p) = \frac{1}{\left(\frac{1}{\sigma_l} + \frac{1}{\sigma_h}\right)} \quad (4-15)$$

onde

$$\sigma_l = 4\pi a_0^2 (Cx^D + F) \quad (4-16)$$

e

$$\sigma_h = 4\pi a_0^2 \frac{A \ln(1 + x) + B}{x} \quad (4-17)$$

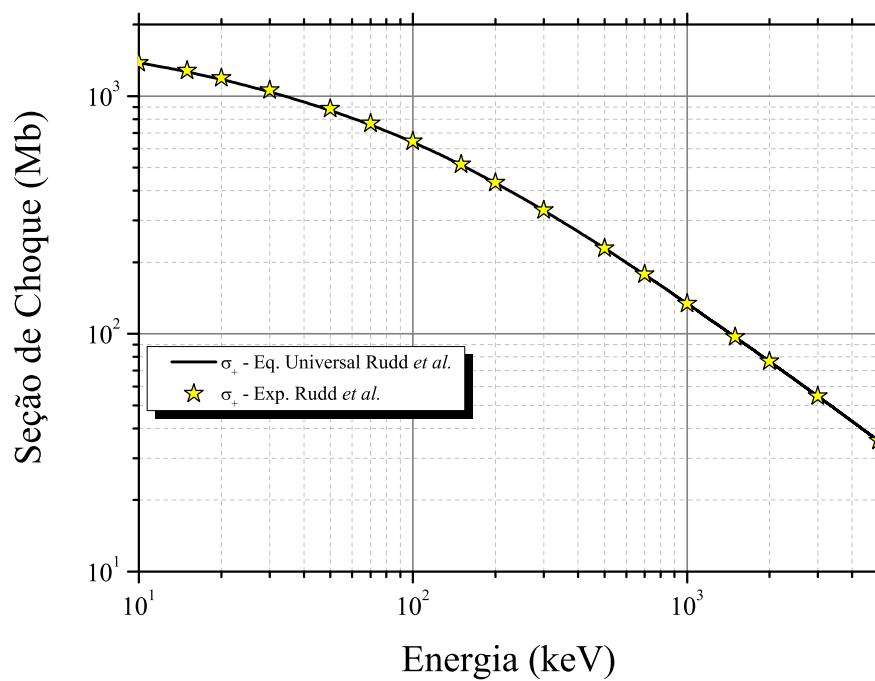
sendo $x = \frac{T}{R}$, $T = \frac{E_p}{1836}$, $R = 13,6\text{eV}$ e a_0 o raio de Bohr. Os parâmetros de ajustes A, B, C, D e F são apresentados na Tab. 4.2.

A partir dos valores da seção de choque σ_+ obtidos através da Eq. 4-15 foi possível obter a função apresentada na Fig. 4.5 e realizar a normalização com os dados obtidos neste trabalho.

Considerando $A_T(E_p)$ como a soma total das áreas de cada fragmento, $A_{f1}(E_p)$ a área do fragmento $f1$ e $\sigma_+(E_p)$ a seção de choque total para a produção

Tabela 4.2: Parâmetros obtidos no ajuste dos dados com as Eqs. 4-16 e 4-17.

Parâmetro	Valor
A	2,98
B	4,42
C	1,48
D	0,75
F	4,80

Figura 4.5: Seção de choque $\sigma_+(E_p)$ de produção de íons positivos em função da energia do próton.

de íons positivos para uma determinada energia de prótons E_p , temos que:

$$\sigma_{f1}(E_p) = \frac{A_{f1}(E_p)}{A_T(E_p)} \cdot \sigma_+(E_p) \quad (4-18)$$

onde $\sigma_{f1}(E_p)$ é a seção de choque de produção do fragmento $f1$ para uma determinada energia E_p do próton.

4.4

Seção de choque de ionização e captura para o feixe de Li^{3+}

Para o projétil Li^{3+} foi utilizado o Método de Taxa de Crescimento - *The Growth Rate Method* - para obtenção da seção de choque. O método é apresentado a seguir.

4.4.1

O Método de Taxa de Crescimento (*The Growth Rate Method*)

Para obter a seção de choque absoluta total de captura foi utilizado o Método de Taxa de Crescimento – *Growth Rate Method* – apresentado por Tawara e Russek [62] e modificado para o LaCAM por W. Wolff e colaboradores [53]. Este método consiste na contagem dos novos estados de carga produzidos pela interação de um feixe de íons ou átomos com um gás alvo, que pode ser atômico ou molecular, contido em uma célula gasosa. A contagem de novos estados de carga deve ser realizada com valores baixos de pressão dentro da câmara de colisão, para que o regime de colisão única seja mantido. Os valores de intensidade dos novos estados de carga variam com a pressão admitida dentro da célula gasosa. Essa variação é descrita pela seguinte equação:

$$\frac{dF_m}{d\pi} = \sum_{j=-1}^Z (F_j \sigma_{jm} - F_m \sigma_{mj}) \text{ onde } m = -1, 0, 1, 2, \dots, Z \text{ e } \sum_{m=-1}^Z = 1 \quad (4-19)$$

sendo F_m a fração de íons no feixe com carga m , π o número de átomos do gás alvo por área transversal ao feixe, σ a seção de choque do processo no qual o íon de carga i é transformado para o estado de carga j e Z o número atômico do projétil. O valor $m = -1$ na Eq. (4-19) é referente a possibilidade e existir íon negativo. A espessura do alvo, π , é representada na seguinte forma:

$$\pi = \frac{273L\nu Pl}{(273 + T)760} \quad (4-20)$$

onde L é o número de Loschmit = $2,678 \times 10^{19}$ moléculas/cm³, ν o número de átomos por molécula de gás, P a pressão do gás alvo em Torr, l o comprimento efetivo do alvo gasoso em cm e T a temperatura do gás alvo em *celsius*.

Ao considerar que as seções de choque σ_{ij} são independentes da pressão P , na câmara de colisão onde está o gás alvo, e da espessura π , a eq. (4-19) tem como solução geral:

$$F_m(\pi) = \left(F_m(0) + \sum_{j=-1}^Z \sigma_{jm} \int_0^\pi F_j(x) \exp^{-\sum_{i=-1}^Z \sigma_{mi} x} dx \right) \exp^{-\sum_{i=-1}^Z \sigma_{mi} \pi} \quad \text{onde } m = -1, 0, 1, 2, \dots, (4-21)$$

onde $F_m(0)$ é o valor de $F_m(\pi)$ quando $\pi = 0$, ou seja, quando não há gás alvo dentro da célula gasosa. Nos valores muito pequenos para espessura π do alvo, ao ser incidido na célula gasosa um feixe com estado de carga p , todos os valores para F_j no lado direito da igualdade podem ser desprezados exceto para F_p o qual é aproximadamente igual a unidade. As exponenciais podem ser expandidas em série de Taylor. Temos então:

$$F_m(\pi) = \left(1 - \sum_{j=-1}^Z \sigma_{jm} \pi + O(\pi^2) \right) \times [F_m(0) + \sigma_{pm}(\pi + O(\pi^2))] \quad (4-22)$$

para $m \neq p$

e

$$F_p(\pi) = 1 - \sum_{j=-1}^Z \sigma_{pj} \pi + O(\pi^2) \quad \text{onde } m = p \quad (4-23)$$

Para o caso $m \neq p$, desde que $F_m(0) = 0$, a taxa de crescimento do número de contagens do íon de carga m é dada por:

$$F_m(\pi) \cong \sigma_{pm}(\pi + O(\pi^2)) \quad (4-24)$$

A eq. (4-24) permite determinar seções de choque para perda ou captura eletrônica σ_{pm} . Considerando que a pressão de operação do gás é condicionada ao regime de colisões únicas, isso resulta uma dependência linear com a espessura do alvo.

Para determinar a seção de choque total de captura simples do íon Li^{3+} , temos:

$$F_2 = \frac{X^{2+}}{\sum_j X^{j+}} \cong \sigma_{32} \times \pi \quad \text{onde } X = \text{Lie} \pi = \frac{9,62 \times 10^{15} l p (\text{mTorr})}{300} \quad (4-25)$$

onde l , tamanho da célula gasosa é igual a 12,6 cm.

Após a obtenção dos valores da contagem do feixe principal e da pressão da câmara gasosa, se faz necessário a construção do gráfico referente a curva $F_2 \times \pi$. A figura 4.6 apresenta esta curva. Através do coeficiente linear da melhor reta traçada com os dados, é obtido a seção de choque absoluta total para captura eletrônica simples σ_{32} e sua incerteza $\delta\sigma_{32}$.

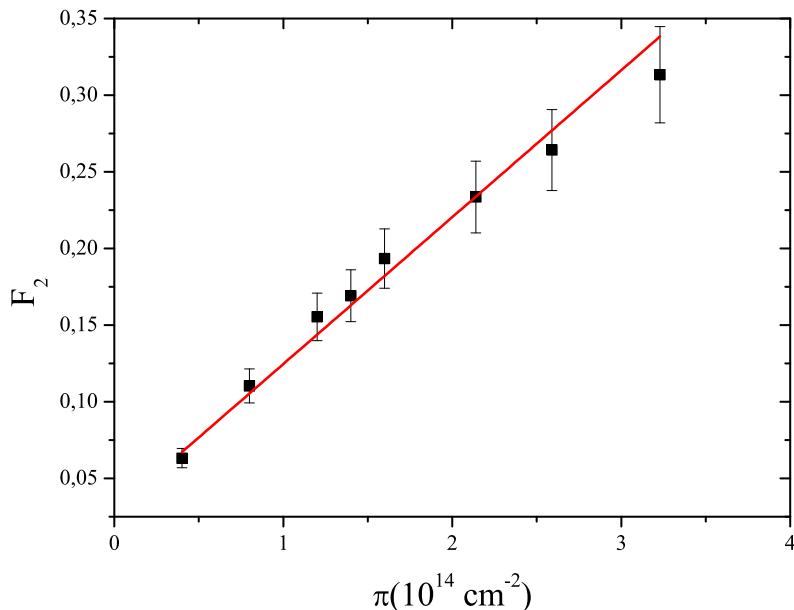


Figura 4.6: Medida da seção de choque absoluta total de captura eletrônica de Li^{3+} de 3 MeV em H_2O a partir da curva $F_2 \times \pi$.

5

Fragmentação da molécula de vapor de água por feixe de fótons

O objetivo das medidas realizadas com o feixe de fótons foi obter proporções de fragmentação da molécula de vapor de água. A energia do feixe de fótons variou de 38 eV a 170 eV. Nesse intervalo de energia, é possível medir o início da produção de pares de íons. As medidas realizadas serviram também para analisar e quantificar a participação de cada fragmento na produção total de íons positivos. Neste capítulo serão apresentados: i) as interações possíveis para este sistema; ii) proporções e análise dos dados obtidos; iii) seções de choque obtidas.

5.1

Efeitos possíveis da radiação eletromagnética com a matéria

Existem cinco tipos de processos possíveis entre a radiação eletromagnética e a matéria, cada um deles produzindo um efeito específico cuja importância depende da energia do fóton incidente, são elas:

- Efeito Compton;
- Efeito Fotoelétron;
- Produção de Pares;
- Espalhamento Rayleigh (coerente);
- Interação fotonuclear.

Os três primeiros se caracterizam pela transferência de energia da radiação aos elétrons do alvo. O espalhamento Rayleigh é elástico e por isso o fóton é somente redirecionado a ângulos pequenos sem perda de energia. As interações fotonucleares só ocorrem para fótons com energias superiores a alguns MeV [63]. A figura 5.1 apresenta a região onde cada efeito se torna dominante, para cada alvo com número atômico Z , em relação a energia do fóton incidente. Para as energias usadas em nossas medidas o efeito dominante é o fotoelétrico.

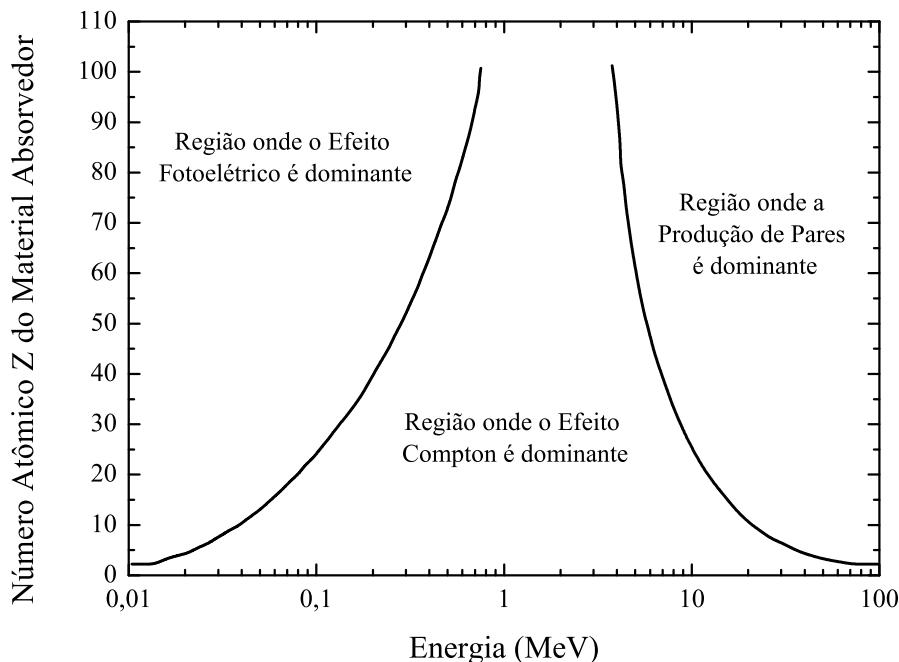


Figura 5.1: Importância relativa dos diversos processos de interação dos fótons com a matéria em função da energia do fóton e do número atômico do material.

5.1.1

Efeito Fotoelétrico

Por ser a mais provável, o efeito fotoelétrico é o processo de interação da luz com a matéria mais importante na região de baixas energias. Este efeito só pode existir se $h\nu > E_b$, onde $h\nu$ é a energia do fóton incidente e E_b a energia de ligação do elétron no orbital em que está. Isto se deve ao fato que nessa interação, o fóton cede toda sua energia ao elétron em questão. A energia cinética do elétron ionizado é obtida através da equação 5-1 abaixo.

$$T = h\nu - E_b \quad (5-1)$$

As energias utilizadas neste trabalho vão desde 40 eV até 170 eV. Neste intervalo de energia, somente o orbital mais interno, $1a_1$, da molécula H_2O não é alcançado. Os valores das energias de ligação E_b da molécula de água abordadas nesse trabalho estão apresentadas na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Energia de ligação E_b para cada orbital molecular da água [23].

Orbital Molecular	E_b (eV)
$1b_1$	12, 6
$3a_1$	14, 7
$1b_2$	18, 5
$2a_1$	32, 2

5.2

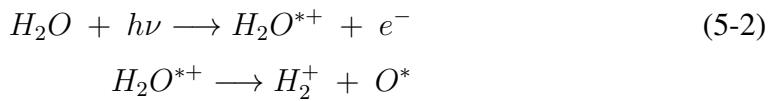
Proporções dos fragmentos produzidos pelo feixe de fótons

Satisfeita a condição energética apresentada na equação 5-1 entre um fóton de energia $h\nu$ e um elétron, de um orbital específico com energia de ligação E_b , é produzida uma vacância neste orbital. Dependendo do orbital no qual o elétron foi ionizado, essa vacância induz a um canal de fragmentação.

A contagem de eventos, que geraram cada íon e par de íons, foram conseguidos segundo o procedimento apresentada na seção 4.1.1.

A figura 5.2 apresenta o gráfico construído com valores das frações obtidas em nossas medidas. O número de íons coletados, para cada tipo de fragmentação, foi dividido pelo número de íons H_2O^+ produzidos. Esses valores são referentes a produção total do íon mostrado.

Para o intervalo de energia medido é possível observar a superior produção do íon OH^+ em relação ao O^+ , O^{2+} e H^+ . Observa-se que a produção dos íons O^+ , O^{2+} e H^+ tem um aumento de pelo menos uma ordem de grandeza. É possível notar um platô entre as energias que variam de 60 eV a 100 eV para os íons O^+ , O^{2+} e H^+ . A produção de H_2^+ é oriunda da sequência apresentada na relação 5-3.



A molécula de água duplamente carregada não apresenta configuração estável ou metaestável. Para a produção de pares iônicos o primeiro passo é a formação de um estado dissociativo do íon H_2O^{*+} ; a ejeção do segundo elétron ocorre quando os fragmentos $[H + OH]^+$ estão parcialmente separados. Este mecanismo é o mesmo estabelecido para a autoionização atômica onde a diferença está na forma molecular dos fragmentos e a possibilidade de separação após a ionização final [26]. A figura 5.3 apresenta o gráfico construído a partir das proporções de fragmentação para cada par de íon obtido com relação ao íon H_2O^+ .

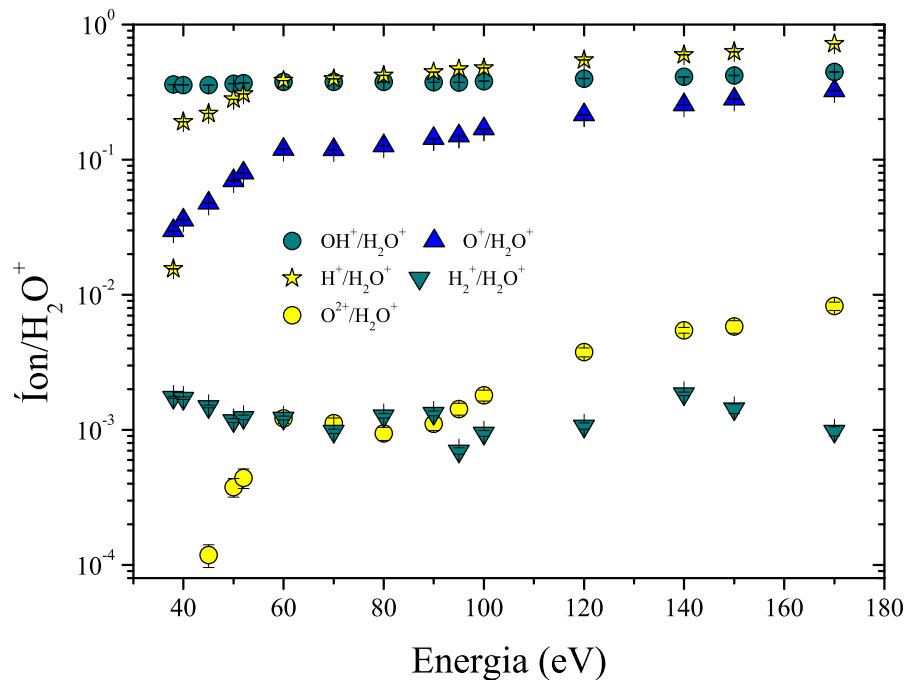


Figura 5.2: Frações de fragmentação de produção de íons com relação ao íon H_2O^+ .

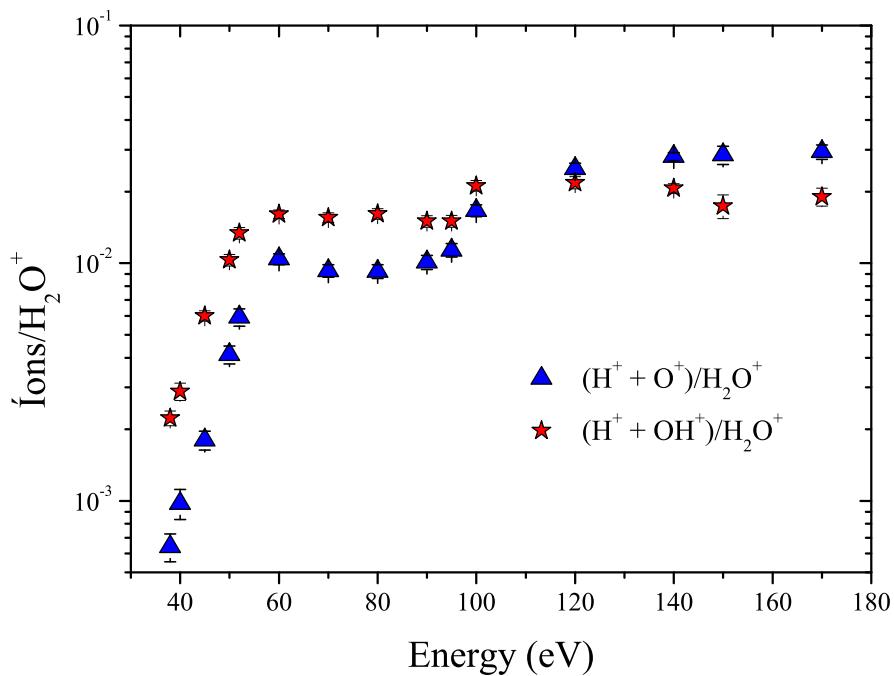


Figura 5.3: Frações de fragmentação da produção de pares iônicos com relação ao íon H_2O^+ .

Na figura 5.3 é possível observar que a produção do par $H^+ + OH^+$ é superior de 1,2 a 3,5 vezes a produção do par $H^+ + O^+$ no intervalo de energia entre 40 eV a 100 eV. Dentro deste mesmo intervalo de energia está contido um platô similar ao apresentado na figura 5.2. Este platô também está localizado entre 60 eV a 100 eV. A partir de 100 eV é possível notar um aumento significativo da produção do par $H^+ + O^+$. Este aumento é devido a abertura de novos canais de fragmentação.

A participação, em porcentagem, da produção de cada fragmento no total produzido é mostrada na figura 5.4. Essa forma de visualizar os dados possibilita contemplar a evolução de cada fragmento produzido com o aumento da energia. Nessa mesma figura pode ser observado que a participação dos fragmentos H_2O^+ e OH^+ é respectivamente reduzida de 70% para 40% e de 25% para 17%, a medida que a energia do fóton aumenta. A abundância dos fragmentos O^+ e H^+ têm comportamento oposto: esses aumentam suas participações de 2,1% para 13% e de 1,1% para 28,8% respectivamente, na produção de íons positivos a medida que a energia do fóton aumenta.

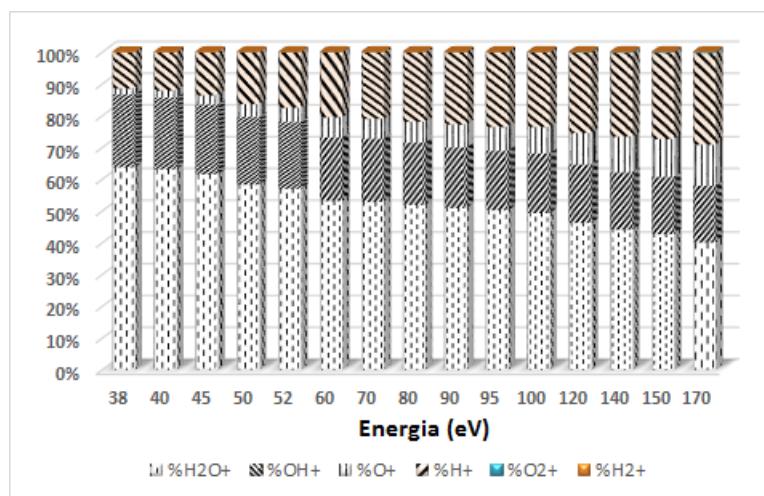


Figura 5.4: Porcentagem de cada fragmento com relação ao total produzido.

5.3 Seção de choque total e parcial de ionização

Como apresentado no capítulo 4 sobre a Metodologia Experimental utilizada, a seção de choque total de ionização foi obtida através da normalização dos nossos dados com os dados apresentados por Haddad and Samson [24]. As seções de choque utilizadas para comparação com nossos dados são: i) as seções de choque obtidas por Tan *et al.* [23]; ii) as seções de choque obtidas por orbital medidas por Banna *et al.* [25]. Para obter os valores de seção de choque para cada fragmento a partir dos valores por orbital, foram utilizadas as frações de fragmentação apresentadas por Tan [23] referentes a participação de cada orbital

na produção de um determinado fragmento. Essas frações são apresentadas na figura 6.2 no capítulo sobre os prótons. O valor obtido para cada fragmento é apresentado na figura 5.5.

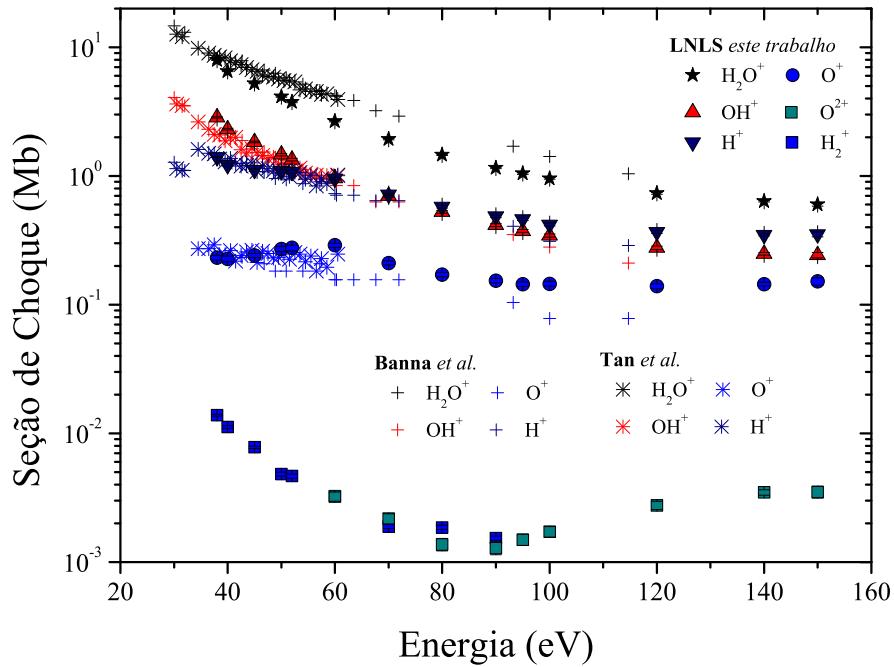


Figura 5.5: Seção de choque de produção para cada fragmento. Dados de Banna *et al.* [25] e Tan *et al.* [23]

Como se vê na figura 5.5, os valores de seção de choque de ionização do fragmento H_2O^+ obtidos ficaram em média 30% abaixo dos valores das referências [23, 25]. Os dois primeiros estados iônicos, $1b_1$ e $3a_1$ possuem potenciais de ionização abaixo do menor valor para dissociação e produzem somente fragmentos H_2O^+ [23].

Para as seções de choque de produção dos fragmentos OH^+ e H^+ existe uma concordância muito boa entre os dados medidos e os das referências citadas. É interessante observar que o aumento da produção do fragmento H^+ , em relação ao íon OH^+ , ocorre no mesmo intervalo de energia (70-90 eV) tanto para os nossos dados como para os dados de Banna *et al.* [25].

Os valores de seção de choque obtidos para o fragmento O^+ concordam com os medidos por Tan *et al.* [23], porém ficam 35% acima dos propostos por Banna *et al.* [25]. Para os fragmentos H_2^+ e O^{2+} não foram encontrados dados na literatura para o intervalo de energia medido durante este trabalho.

As seções de choque de produção obtidas para os pares iônicos $\text{H}^+ + \text{OH}^+$ e $\text{H}^+ + \text{O}^+$ são apresentadas na figura 5.6. A análise do aumento de produção do

par $\text{H}^+ + \text{O}^+$, com relação ao par $\text{H}^+ + \text{OH}^+$, após valores de energia para fótons superiores a 100 eV, é semelhante a análise apresentada para a figura 5.3.

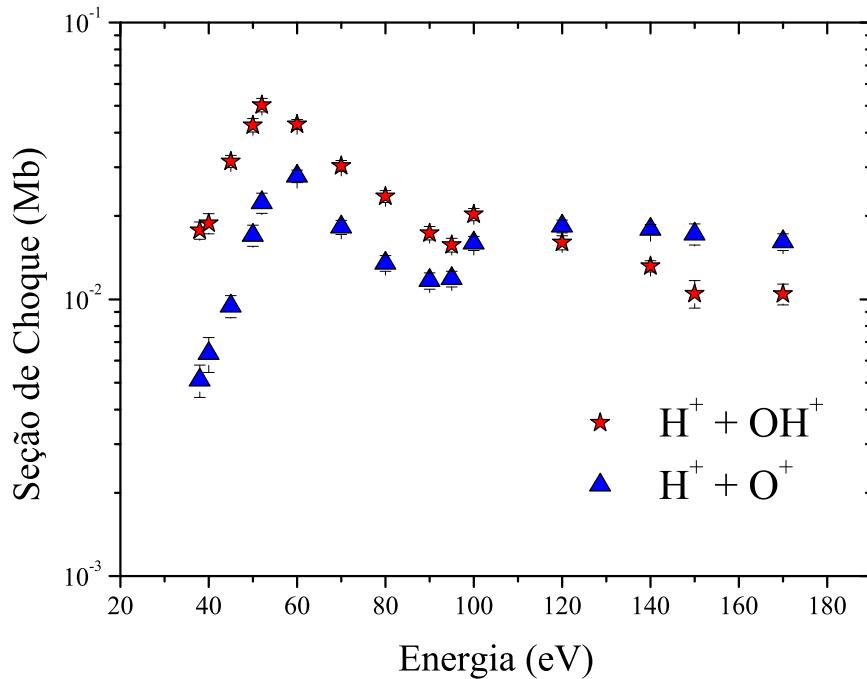


Figura 5.6: Seção de choque para produção dos pares iônicos $\text{H}^+ + \text{OH}^+$ e $\text{H}^+ + \text{O}^+$.

No capítulo 8 as razões dos valores de seção de choque para produção de fragmentos, que podem ser produzidos pelo mesmo conjunto de orbitais, e os valores para a produção dos pares iônicos são comparadas com os dados obtidos por H^+ e por Li^{3+} . Essa comparação é feita através do gráfico ternário que será apresentado e explicado no capítulo 6 sobre a interação de H^+ com o vapor de água.

6

Fragmentação da molécula de vapor de água H_2O por feixe de H^+

Neste capítulo são apresentadas: i) os canais de interação e dissociação possíveis, ii) os modelos teórico e semi-empírico usados para comparação com os dados obtidos experimentalmente, iii) os resultados experimentais e análise destes resultados. O estudo apresentado neste capítulo é baseado em resultados obtidos com feixe de prótons de energia variando entre 300 a 2000 keV. Os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos tendo o número de eventos, tanto dos fragmentos simples como dos pares de íons, corrigidos através do modelo apresentado na seção 4-8.

6.1

Tipos possíveis de processos de interação projétil-alvo

Durante uma colisão podem existir diversos canais possíveis como resultado da interação entre o projétil e o alvo. Duas partículas A e B, ao colidirem, permanecem nos seus respectivos estados iniciais, enquanto que, em uma colisão inelástica, o sistema sofre uma transição que o leva a um estado final diferente do inicial. Define-se como canal aberto àquele cujo estado final é populado quando a transição for permitida pelas leis de conservação; caso contrário dizemos que este canal está fechado.

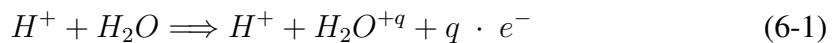
A colisão em um determinado regime de velocidades torna mais ou menos provável determinado canal. Dito de outra forma, as probabilidades de ocorrência de diferentes canais possíveis são fortemente dependentes da velocidade da colisão, v.

Tomando como referência a velocidade de Bohr (v_0), podemos dividir os regimes de velocidades em três faixas:

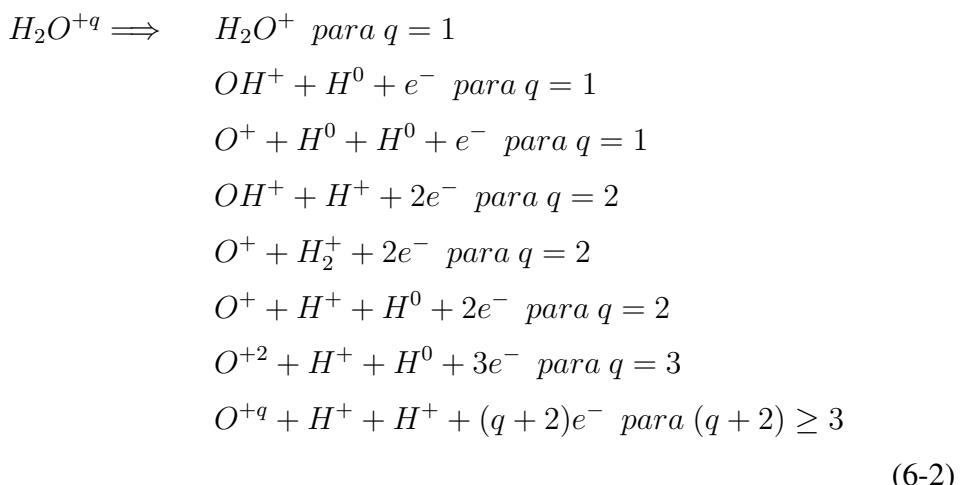
- regime de baixas velocidades, onde $(v/v_0) \leq 2$;
- regime de velocidades intermediárias, onde $2 \leq (v/v_0) \leq 10$;
- regime de altas velocidades, onde $(v/v_0) \geq 10$.

Para prótons, o máximo no pico de Bragg encontra-se na região dos 100 keV¹. As interações que ocorrem na região de energia localizada após a região de máximo são dominados por processos colisionais de ionização. Para valores de energia abaixo daqueles da região de máximo, o canal de captura eletrônica² pelo projétil começa a competir com o canal de ionização. Na região onde $E < 30$ keV, o canal predominante se torna o de captura eletrônica [5].

Durante a interação projétil-elétron uma determinada quantidade de energia é transferida a um elétron da molécula. O resultado dessa transferência de energia pode ser a excitação ou ionização da molécula alvo. O canal principal de interação no regime de velocidade escolhido é o de ionização, portanto



Nessa equação q representa o número de elétrons retirados da molécula da água devido a interação com um próton. A retirada de elétrons da molécula pode produzir a fragmentação da mesma resultando em:



6.2

Modelo Teórico BGM - *Basis Generator Method*

A ideia e os resultados teóricos, que foram apresentados por Murakami e colaboradores [19], são mostrados resumidamente a seguir. Estes resultados, relativos a feixe de prótons, foram escolhidos para comparação com os dados obtidos neste trabalho por serem cálculos quânticos. Para isso será apresentada uma

¹No regime intermediário, pois $(v/v_0) = 6,32 \cdot \sqrt{\frac{E}{M} (MeV/u)}$, onde E é a energia do projétil em MeV e M é a massa do projétil.

²Uma explicação sobre captura eletrônica será dada no capítulo sobre o projétil Li^{+3} .

pequena introdução sobre o Modelo de Partícula Independente (IPM – *Independent Particle Model*) e sobre a Teoria de Densidade Funcional (DFT-Based, *Density Functional Theory Based*).

6.2.1

Modelo de Partícula Independente (IPM – *Independent Particle Model*)

Do ponto de vista teórico, os métodos mais usados para o tratamento matemático da ionização múltipla seguem o modelo de partículas independentes IPM (*Independent Particle Model*)[64]. Neste modelo é considerado que cada elétron do alvo é ejetado separadamente um do outro, e as diferentes probabilidades de ionização são combinadas para fornecer as seções de choque totais com base na distribuição binomial ou multinomial, dependendo de quantos processos são levados em consideração.

A equação 6-3 é chamada de função de probabilidade correspondente à transição de n elétrons de um total de N de uma subcamada i , em função do parâmetro de impacto b .

$$P_n^N(b) = \sum_{n_1+n_2+\dots+n_N=n} \prod_{i=1}^N \binom{N_i}{n_i} p_i^{n_i}(b) [1 - p_i(b)]^{N_i - n_i} \quad (6-3)$$

Cada um dos n_i elétrons possui uma probabilidade p_i de transição. Portanto sendo p_i a probabilidade de ocorrer um determinado evento e q_i sendo a probabilidade de não ocorrer esse mesmo evento, temos que $p_i + q_i = 1$, então dizemos que $[1 - p_i(b)]$ é a probabilidade de não ocorrer o evento p_i . Destacamos que na equação 6-3 as informações sobre a dinâmica da colisão estão embutidas nas probabilidades $p_i(b)$, enquanto que a estatística dos elétrons equivalentes é dada pela escolha da distribuição (binomial ou multinomial). A equação 6-4 representa o coeficiente binomial que determina o número de modos de arranjos de n_i em N_i elétrons.

$$\binom{N_i}{n_i} = C_{n_i}^{N_i} = \frac{N_i!}{n_i!(N_i - n_i)!} \quad (6-4)$$

6.2.2

Teoria de Densidade Funcional (DFT-Based, *Density Functional Theory Based*)

A teoria de densidade funcional pode ser vista como uma reformulação da mecânica quântica baseada, não em funções de onda, mas sim na densidade eletrônica. A DFT também pode ser usado como método para investigar a estrutura

eletrônica, principalmente no estado fundamental, de sistemas de muitos corpos. P. Hohenberg e W. Kohn [65] desenvolveram um método, para descrever sistemas atômicos e moleculares, baseados em um trabalho de Thomas-Fermi³, que descreve a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ central como um líquido clássico. O método desenvolvido por Hohenberg-Kohn considera a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ como variável de uma função. Nesse princípio, $n(\mathbf{r})$ é inserida em uma função universal $F[n(\mathbf{r})]$, que é aplicada à todos os sistemas eletrônicos no estado fundamental, não importando qual a energia potencial externa [65].

6.2.3

O Método Gerador de Bases

O método gerador de bases (*Basis Generator Method* BGM) expande as soluções para partículas em termos de bases que, dinamicamente, se adaptam ao processo da colisão em estudo. Esta característica permite uma representação adequada para os orbitais de propagação, incluindo suas superposições no contínuo, com um conjunto finito de funções. A representação via BGM da solução para uma partícula também permite a separação entre ionização e captura e entre o estado fundamental e o estado excitado do projétil em uma faixa grande de energias de colisão. Portanto, o modelo BGM é uma aproximação que utiliza a mecânica quântica para descrever colisões entre íons e moléculas. O modelo de partículas independentes (IPM – *Independent Particle Model*) é utilizado como suporte para a aplicação do BGM.

Na colisão entre próton com a molécula H_2O , o método BGM leva em conta que:

- as funções de onda moleculares são uma expansão dos orbitais atômicos em termos da teoria de densidade funcional (DFT-Based, *Density Functional Theory Based*);
- para as energias de impacto consideradas, as colisões ocorrem tão rapidamente que nem a rotação nem a vibração da molécula alvo são relevantes durante o período de tempo de interação com o projétil.

O método BGM é utilizado para calcular a seção de choque para a remoção de elétrons da molécula alvo seja por:

- captura simples por parte do projétil ($\sigma_{1,0}$);
- ionização simples da molécula alvo ($\sigma_{0,1}$);
- captura simples pelo projétil e ionização simples da molécula alvo ($\sigma_{1,1}$);

³Para uma revisão deste trabalho leia a referência [71]

- dupla ionização da molécula alvo ($\sigma_{0,2}$);
- captura simples pelo projétil e ionização dupla da molécula alvo ($\sigma_{1,2}$);
- ionização tripla da molécula alvo ($\sigma_{0,3}$).

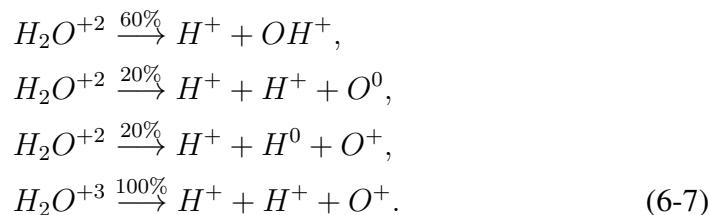
Com isso é possível obter a seção de choque para a retirada simples (σ_S), dupla (σ_D) e tripla (σ_T) de elétrons da molécula em questão. Portanto, temos:

$$\begin{aligned}\sigma_S &= \sigma_{1,0} + \sigma_{0,1} \\ \sigma_D &= \sigma_{1,1} + \sigma_{0,2} \\ \sigma_T &= \sigma_{1,2} + \sigma_{0,3}\end{aligned}\tag{6-5}$$

Com base nas Eqs.6-5 e em analogia aos trabalhos apresentados por Tan e colaboradores[23] e C. Illescas e colaboradores [66], as razões de fragmentação utilizadas por Murakami [19] promovem as seguintes equações para a obtenção da seção de choque para cada fragmento da molécula H_2O :

$$\begin{aligned}\sigma_{H_2O^+} &= 0,68\sigma_S, \\ \sigma_{OH^+} &= 0,16\sigma_S + 0,6\sigma_D \\ \sigma_{H^+} &= 0,13\sigma_S + 1,2\sigma_D + 1,0\sigma_T \\ \sigma_{O^+} &= 0,03\sigma_S + 0,2\sigma_D + 0,5\sigma_T\end{aligned}\tag{6-6}$$

Para obter as seções de choque de fragmentos com no mínimo dois íons carregados, oriundos de ionizações duplas e triplas, Murakami sugere as seguintes proporções:



Com base nas equações mostradas acima, podemos extrair os resultados que serão comparados com os nossos dados. Além disso, utilizamos esses resultados no modelo semi-empírico que será apresentado na próxima seção.

6.3

Modelo Semi-Empírico

Nesta seção se faz necessária uma pequena introdução sobre o gráfico ternário que será essencial para a análise e interpretação dos resultados desta tese.

6.3.1

Gráfico ternário

O modelo de um gráfico ternário é apresentado na Figura 6.1. Neste tipo de gráfico os pontos A, B, C, D, E e F correspondem a eventos estudados experimentalmente e são os locais de partida para a leitura nos eixos 1, 2 e 3. A direção de leitura em cada eixo está representada pelas setas em negrito acima dos pontos. Cada seta aponta para o local de leitura no eixo escolhido.

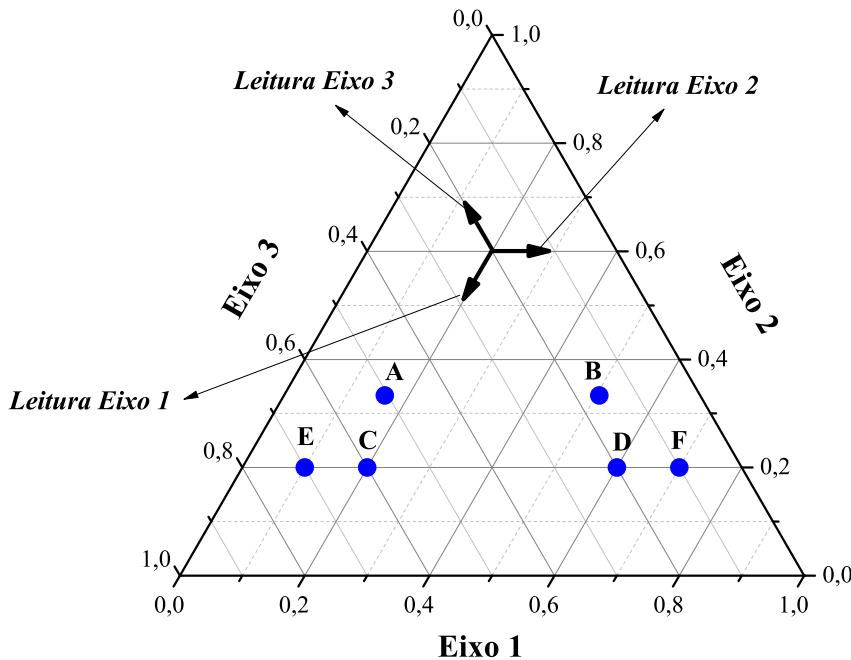


Figura 6.1: Modelo de um gráfico ternário.

A Tabela 6.1 apresenta os valores primários (V_p) e a Tabela 6.2 apresenta os valores secundários (V_s) de cada ponto. Consideramos como primários os valores anteriores ao cálculo que produz os valores secundários (V_s). Os valores secundários são usados para montar o gráfico ternário. Como exemplo, o valor $V_{s-Eixo1}$ é obtido da seguinte maneira:

$$V_{s-Eixo1} = \frac{V_{p-Eixo1}}{V_{p-Eixo1} + V_{p-Eixo2} + V_{p-Eixo3}} \quad (6-8)$$

Tabela 6.1: Valores primários (V_p) que foram usados para o cálculo dos valores secundários (V_s).

Ponto	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3
<i>A</i>	17	33	50
<i>B</i>	50	33	16
<i>C</i>	20	20	60
<i>D</i>	60	20	20
<i>E</i>	10	20	70
<i>F</i>	70	20	10

Tabela 6.2: Valores secundários (V_s) que foram usados para construir o gráfico da Figura 6.1. Para cada ponto a relação $V_{s-Eixo1} + V_{s-Eixo2} + V_{s-Eixo3} = 1$ é verificada.

Ponto	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3
<i>A</i>	0,17	0,33	0,50
<i>B</i>	0,50	0,33	0,16
<i>C</i>	0,2	0,2	0,6
<i>D</i>	0,6	0,2	0,2
<i>E</i>	0,1	0,2	0,7
<i>F</i>	0,7	0,2	0,1

Este gráfico utiliza a interlocução entre os componentes de cada eixo com uma origem em comum. No caso deste trabalho, a princípio, os interlocutores são os fragmentos OH^+ , O^+ e H^+ . Esse grupo de fragmentos possui uma origem em comum, isto é 2 orbitais da molécula da água. Portanto esse tipo de gráfico é útil para mostrar a interdependência entre um grupo determinado de fragmentos. Veremos a seguir que a partir desse modelo apresentado é possível visualizar e discernir mecanismos presentes na fragmentação da água.

6.3.2

O modelo semi-empírico

Em 2009 Montenegro [67] apresentou um modelo semi-empírico que usa como suposição a independência da remoção simples e dupla de elétrons devido a processos colisionais. A partir dessa suposição o modelo permite obter, através do padrão de fragmentação da água em medidas de coincidência simples, seção de choque para a remoção de dois elétrons. Montenegro e colaboradores utilizaram resultados sobre a fragmentação da água obtidos por Tan e colaboradores [23]. Estes foram capazes de determinar valores assintóticos para as frações de fragmentação associadas às vacâncias produzidas nos orbitais moleculares $1b_1$ (12,6 eV), $3a_1$ (14,84 eV), $1b_2$ (18,78 eV) e $2a_1$ (32,61 eV) da água. Essas frações não discriminam as contribuições dos diferentes canais de fragmentação originadas de uma ionização simples ou dupla.

Com base nas frações de fragmentação apresentada por Tan [23] é possível a construção de um esquema onde pode ser representada a contribuição de cada orbital para a produção de um determinado fragmento.

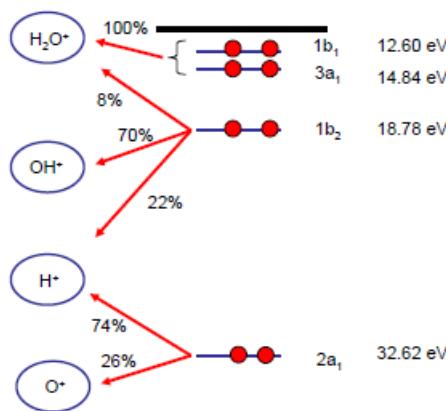


Figura 6.2: Esquema construído a partir das frações de fragmentação fornecidas por Tan e colaboradores [23]. Figura retirada da referência [67].

O esquema apresentado na Figura 6.2 representa os caminhos para a fragmentação da água, isso em sistemas onde as medidas não possuem separação entre ionização simples (íon mais neutro) e dupla (íon mais íon). O fragmento pode, portanto, ser oriundo de uma ionização simples, dupla, captura ou de algum efeito pós-collisional. Montenegro [67] sugere a construção de um esquema onde esses caminhos de fragmentação são levados em conta.

Ao invés de serem utilizadas as frações mostradas na Fig. 6.2 foram consideradas frações indeterminadas, como mostrado na Figura 6.3. A partir desse esquema torna-se fácil a construção de um conjunto de equações que correlacionam cada orbital com a produção de um ou mais fragmentos.

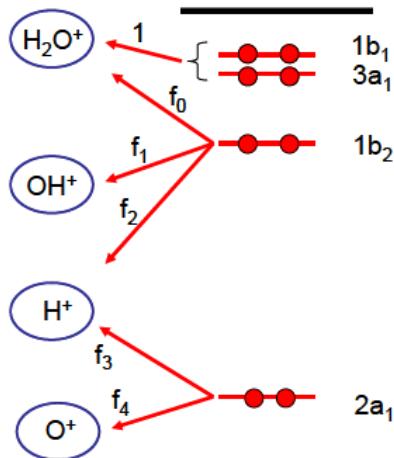


Figura 6.3: Esquema construído com frações de fragmentação indeterminadas f_i para cada orbital da molécula da água onde $i = 0..4$. Figura retirada da referência [67].

A partir do esquema mostrado na Figura 6.3 é possível construir as equações abaixo com base nas frações parciais de fragmentação f_i para cada orbital da molécula da água, onde $i = 0..4$.

$$\sigma_{H_2O+} = \sigma_{1b1} + \sigma_{3a1} + f_0\sigma_{1b2} \quad (6-9)$$

$$\sigma_{OH+} = f_1\sigma_{1b2} \quad (6-10)$$

$$\sigma_{H+} = f_2\sigma_{1b2} + f_3\sigma_{2a1} \quad (6-11)$$

$$\sigma_{O+} = f_4\sigma_{2a1} \quad (6-12)$$

$$(6-13)$$

Com base nas equações acima podemos obter facilmente:

$$\sigma_{1b2} = \frac{\sigma_{OH+}}{f_1} \quad (6-14)$$

$$\sigma_{2a1} = \frac{\sigma_{O+}}{f_4} \quad (6-15)$$

$$(6-16)$$

portanto ao substituir as equações 6-16 na equação referente a σ_{H+} se tem:

$$\sigma_{H+} = f_2 \frac{\sigma_{OH+}}{f_1} + f_3 \frac{\sigma_{O+}}{f_4} \quad (6-17)$$

$$(6-18)$$

a partir da equação 6-18 facilmente se chega a equação abaixo

$$f_1 f_4 \sigma_{H+} = (1 - f_1 - f_0) f_4 \sigma_{OH+} + f_1 (1 - f_4) \sigma_{O+} \quad (6-19)$$

Como pode ser observado no esquema mostrado na Figura 6.3 e na Equação 6-19, os fragmentos OH^+ , O^+ e H^+ são originados pela vacância gerada em dois orbitais da molécula da água. Essa origem em comum produz uma dependência em termos de razão de fragmentação. A construção de um gráfico ternário com os dados de seção de choque disponíveis na literatura, fornece uma visão do comportamento da razão de fragmentação destes três fragmentos.

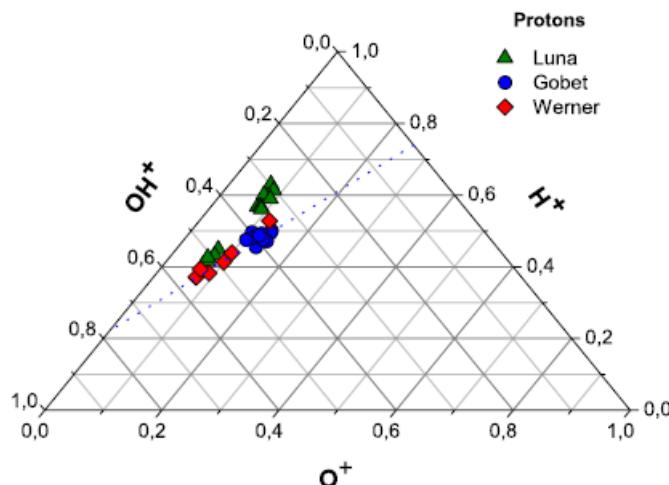


Figura 6.4: Gráfico ternário construído para obter as frações f_4 e f_0 . Exp.: Referências [5], [42] e [68]. Figura retirada da referência [67].

Na Figura 6.4 além dos dados de seção de choque foi acrescentada uma reta traçejada que liga o eixo H^+ ao eixo OH^+ . Essa reta age como um identificador de valor tanto no eixo H^+ como no eixo OH^+ . Nessa mesma figura pode ser observado que alguns valores de seção de choque, fornecidos por Luna e colaboradores [5], estão distribuídos distantes da reta traçejada. Isto se deve ao fato que esses valores são referentes a seções de choque para energias do projétil muito baixas (<150 keV/u). O valor em cada eixo é obtido através das equações 6-19 e 6-20:

$$V_{H+} + V_{OH+} + V_{O+} = 1 \quad (6-20)$$

Onde os valores V_{H+} , V_{OH+} e V_{O+} são obtidos através da equação 6-8 onde são utilizados valores de seção de choque para cada energia medida, como mostrado abaixo.

$$V_{H+} = \frac{\sigma_{H+}}{\sigma_{H+} + \sigma_{OH+} + \sigma_{O+}} \quad (6-21)$$

$$V_{OH+} = \frac{\sigma_{OH+}}{\sigma_{H+} + \sigma_{OH+} + \sigma_{O+}} \quad (6-22)$$

$$V_{O+} = \frac{\sigma_{O+}}{\sigma_{H+} + \sigma_{OH+} + \sigma_{O+}} \quad (6-23)$$

A linha traçejada ao interceptar o eixo, por exemplo, H^+ representa o valor V_{H+} naquele ponto. Para os valores V_{OH+} e V_{O+} vale a forma de leitura de um gráfico ternário apresentada na Figura 6.1. Dessa forma o valor de V_{OH+} é igual a zero. Portanto tem-se para a equação 6-20 que:

$$V_{H+} + V_{O+} = 1 \quad (6-24)$$

Como a relação da equação 6-24 com a seção de choque é direta, como mostrada nas equações 6-21, 6-22 e 6-23 pode-se escrever:

$$\sigma_{OH+} = 0 \quad (6-25)$$

$$\sigma_{O+} = 1 - \sigma_{H+} \quad (6-26)$$

Ao substituir as equações 6-25 e 6-26 na equação 6-19 obtem-se o valor para o ponto onde a reta intercepta o eixo H^+ , $(1 - f_4)$, e o eixo OH^+ , $1/(1 - f_0)$. A partir dos valores obtidos no gráfico ternário para as frações f_4 e f_0 torna-se possível obter as demais frações.

Um problema que ainda persiste, no esquema da Figura 6.3, é a falta de alguns caminhos de fragmentação. Estes caminhos ausentes representam a participação, tanto da remoção dupla de elétrons como de efeitos pós-colisionais na produção dos fragmentos detectados. é necessário introduzir um novo esquema onde as frações de fragmentação para os caminhos ausentes possam ser representados e obtidos.

Na Figura 6.5 podem ser observadas as frações f_{0-4} , presentes na Figura 6.2, e as frações complementares que incluem a remoção de dois elétrons e efeitos pós-colisionais como por exemplo o efeito Auger.

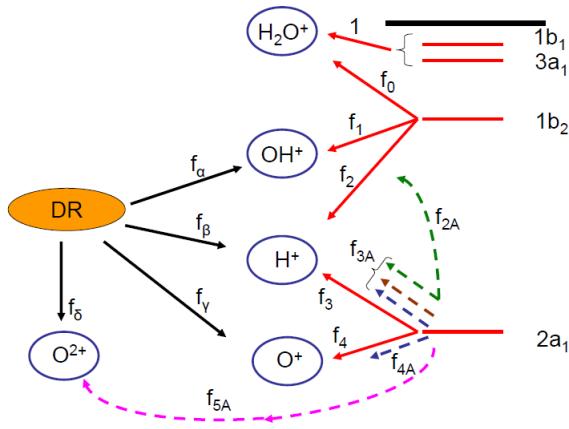


Figura 6.5: Novo esquema construído com a inclusão de efeitos pós-colisionais e a remoção de dois elétrons. Figura retirada da referência [67].

Para evitar as diversas alternativas devido à remoção de 2 elétrons, essas probabilidades são incluídas em uma seção de choque referente à Dupla Remoção (σ_D).

Para aplicar o modelo apresentado acima, os parâmetros associados ao decaimento Auger, oriundos do orbital molecular $2a_1$, são obtidos a partir de valores assintóticos da razão entre a ionização simples e dupla. Essas razões foram obtidas através de dados de impacto de elétrons, e de equações obtidas através do algebrismo realizado a partir de informações extraídas do esquema da Figura 6.5 e apresentadas na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Valores das frações de fragmentação obtidas a partir do gráfico ternário para impacto de elétrons.

f_0	f_1	f_2	f_3	f_4	f_{2A}	f_{3A}	f_{4A}	f_{5A}
0,08	0,70	0,22	0,68	0,20	0,11	0,54	0,10	0,007

Deve-se aqui mencionar que essas frações de fragmentação correspondem ao impacto de elétrons com a molécula de água. A partir dessas frações torna-se

possível determinar a seção de choque para a produção de pares de íons como $H^+ + OH^+$ ou $H^+ + H^0 + O^+$.

6.3.3

Seção de choque para produção total de fragmentos

Nas figuras abaixo, os dados de seção de choque para produção total dos fragmentos obtidos são comparados com dados disponíveis na literatura e com resultados teóricos referentes ao mesmo tipo de fragmento. É importante notar que os valores calculados por Murakami [19], e apresentado nas figuras dessa seção, são a soma das seções de choque para ionização e captura.

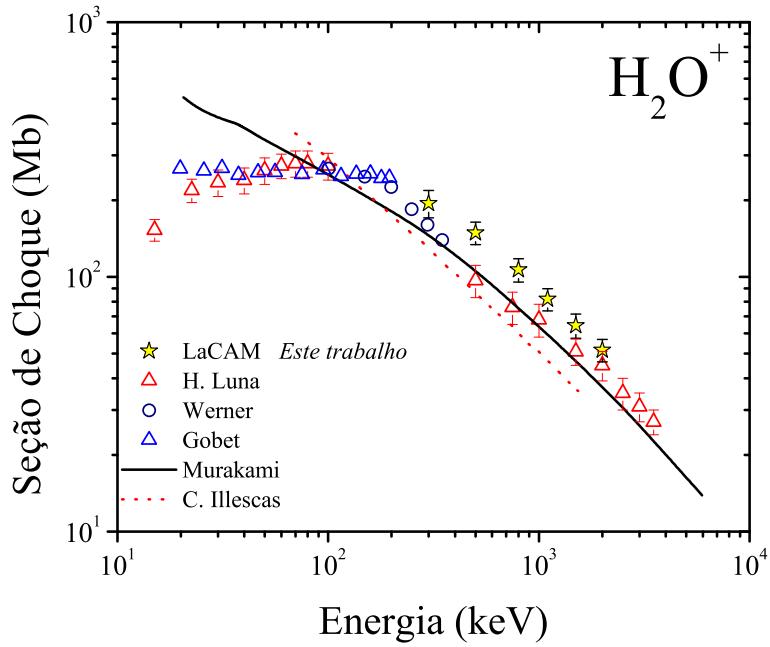


Figura 6.6: Seção de choque em Mb para produção do fragmento H_2O^+ devido o impacto de próton com a molécula H_2O . Na figura Werner [42], Gobet [83], H. Luna [5], Murakami [19], C. Illescas [66].

Nos resultados que são apresentados a seguir foi considerada que o valor mostrado nos gráficos, das figuras que seguem, é igual a soma entre a seção de choque para a produção do fragmento iônico, acompanhado de fragmento(s) neutro(s), e a seção de choque para a produção do fragmento precedido do íon H^+ .

No gráfico da Figura 6.7 é mostrada uma concordância satisfatória entre os dados obtidos e os da literatura. No intervalo de energia que vai de 600 a 2000 keV os valores de seção de choque fornecidos por H. Luna e colaboradores [5] estão abaixo dos obtidos neste trabalho.

Para o fragmento O^+ os dados deste trabalho estão ligeiramente acima dos demais nos valores de energia que vão de 300–1000 keV, apesar disso mostram

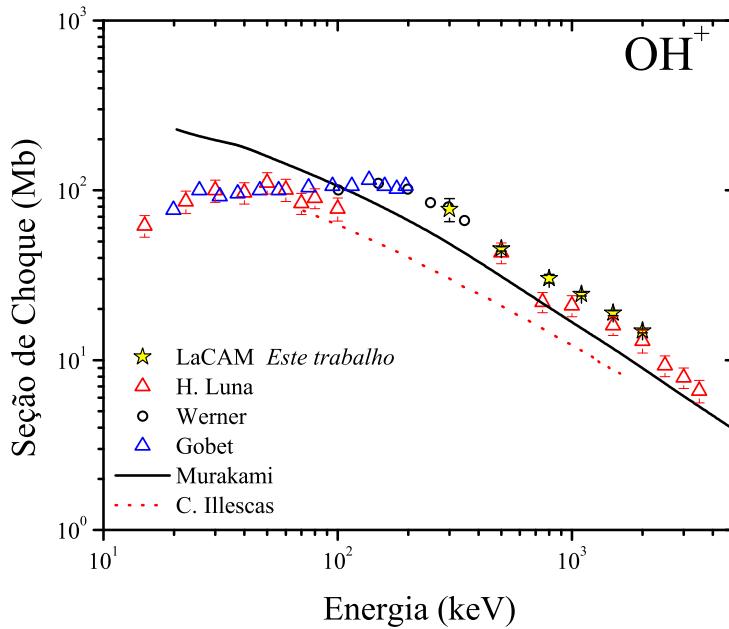


Figura 6.7: Seção de choque em Mb para produção do fragmento OH^+ devido o impacto de próton com a molécula H_2O . Na figura Werner [42], Gobet [83], H. Luna [5], Murakami [19], C. Illescas [66].

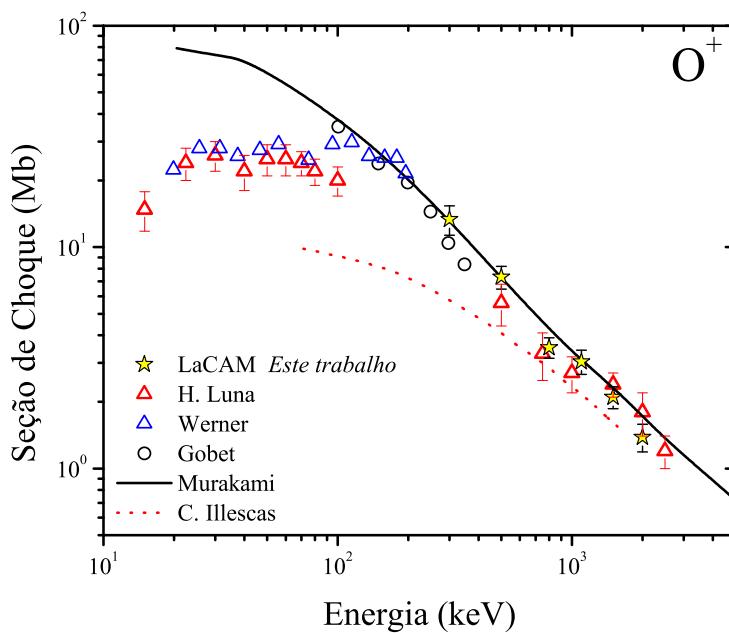


Figura 6.8: Seção de choque em Mb para produção do fragmento O^+ devido ao impacto de próton com a molécula H_2O . Na figura Werner [42], Gobet [83], H. Luna [5], Murakami [19], C. Illescas [66].

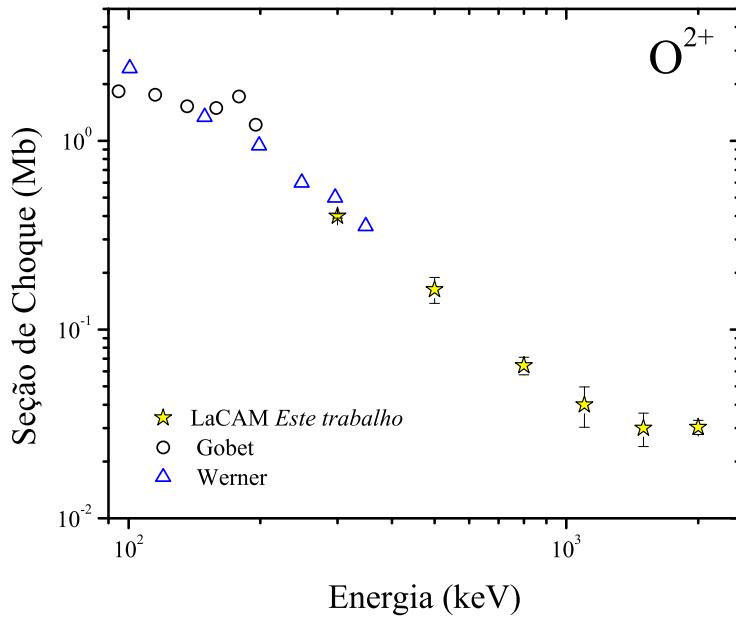


Figura 6.9: Seção de choque em Mb para produção do fragmento O^{2+} devido ao impacto de próton com a molécula H_2O . Na figura Werner [42], Gobet [83].

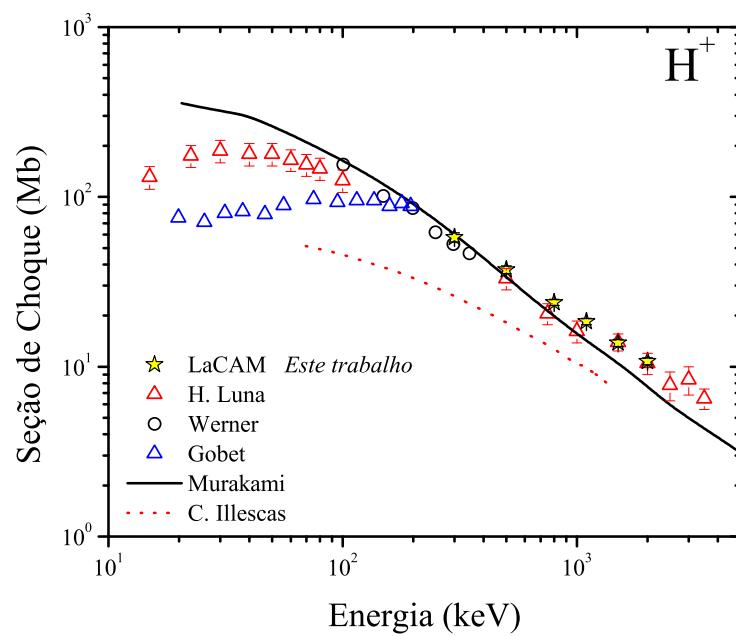


Figura 6.10: Seção de choque em Mb para produção do fragmento H^+ devido ao impacto de próton com a molécula H_2O . Na figura Werner [42], Gobet [83].

comportamento semelhante aos demais dados. No caso do fragmento O^{2+} são apresentados somente dados experimentais e é evidente o mesmo comportamento nos três experimentos. Os dados do fragmento H^+ , o mais rápido entre os medidos, possuem comportamento semelhante aos demais dados disponíveis na literatura.

A figura 6.11 apresenta a participação de cada fragmento na produção total de íons positivos. Para o fragmento H_2O^+ a variação foi de 53-67% a medida que a energia do próton incidente aumentava. Para os fragmentos OH^+ , O^+ e H^+ as variações foram de 23-19%, 4-2% e 18-14% respectivamente.

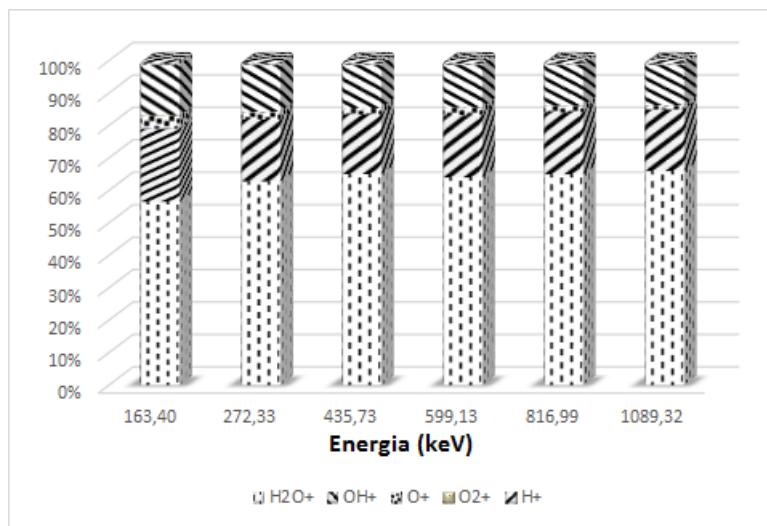


Figura 6.11: Porcentagem da participação de cada fragmento na produção total de íons positivos na colisão do íon H^+ com vapor de água.

6.3.4

Seção de choque para produção simultânea de dois fragmentos ionizados

As figuras a seguir apresentam os gráficos referentes aos valores de seção de choque para produção de dois fragmentos ionizados. Estas seções de choque foram apresentadas na tabela A.4.

Estes valores foram comparados com os cálculos fornecidos por Murakami e colaboradores [19], onde os autores utilizam as proporções apresentadas nas equações 6-7.

Nas figuras 6.12, 6.13 os resultados de impacto de elétrons são usados para comparação com dados obtidos neste trabalho e os resultados fornecidos por Murakami. Como elétrons e prótons possuem a mesma carga em módulo e os tipos de interações com o alvo para a faixa de velocidade medida são semelhantes, torna-se possível a comparação dos resultados obtidos com os íons leves e pesados. Os dados para elétrons foram determinados por Montenegro e colaboradores [73]. As comparações são apresentadas em função da velocidade do projétil.

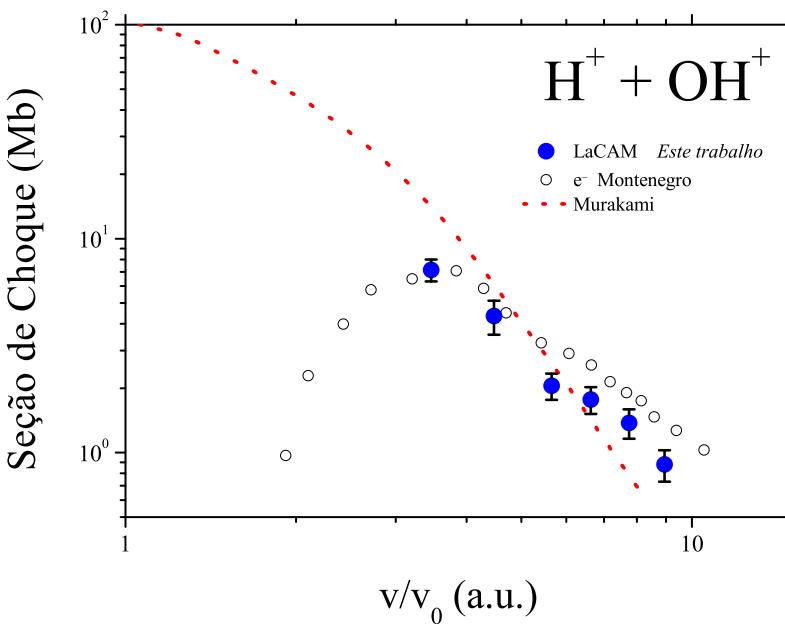


Figura 6.12: Seção de choque em Mb para produção do conjunto de fragmentos $H^+ + OH^+$ devido ao impacto de próton com a molécula H_2O . Na figura os resultados teóricos são de Murakami [19] e os dados experimentais são os deste trabalho e das medidas com elétrons realizadas por Montenegro [73].

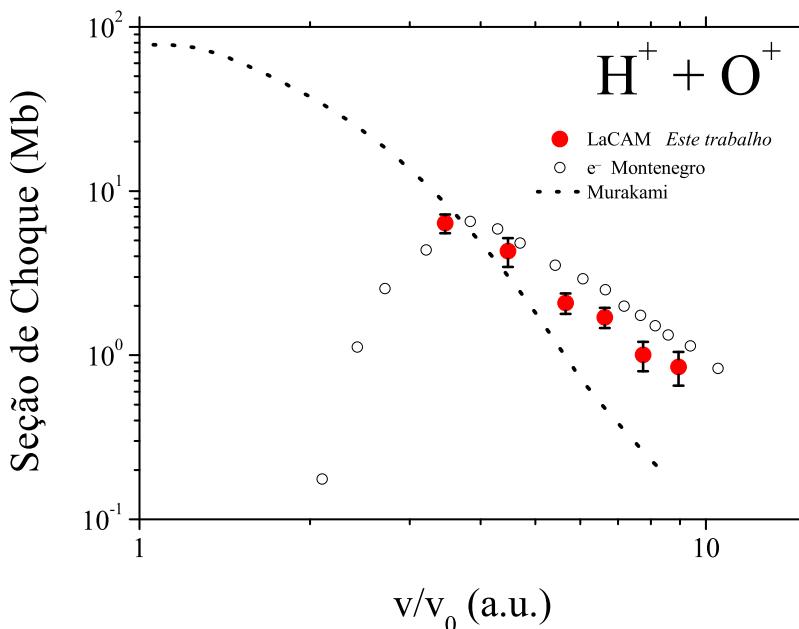


Figura 6.13: Seção de choque em Mb para produção do conjunto de fragmentos $H^+ + O^+$ devido o impacto de próton com a molécula H_2O . Na figura os resultados teóricos são de Murakami [19] e os dados experimentais são os deste trabalho e das medidas com elétrons feitos por Montenegro [73].

Nas medidas realizadas neste trabalho não foi possível separar detecções de $H^+ + H^0 + O^+$ das detecções de $H^+ + H^+ + O^+$; assim os valores apresentados na Figura 6.13 são a soma daqueles relativos aos dois processos.

Com relação aos resultados de Murakami e colaboradores [19] utilizados na comparação mostrada na Figura 6.13, a soma das duas últimas proporções indicadas nas Equações 6-7 é apresentada. Em contraste, os dados de Werner e colaboradores [42] referem-se apenas às seções de choque de produção do conjunto $H^+ + H^+ + O^+$.

Nas Figuras 6.12 e 6.13 é possível observar uma concordância entre os dados deste trabalho com os de impacto de elétrons fornecidos por Montenegro e colaboradores [73]. As curvas propostas por Murakami interceptam as funções que descrevem os dados de prótons e os de elétrons; este cruzamento ocorre entre as velocidades 4 a 6 v/v_0 , no caso dos fragmentos $H^+ + OH^+$, e entre as velocidades 3 a 4 v/v_0 para os fragmentos $H^+ + O^+$. Para as comparações entre os valores experimentais realizados com elétrons e prótons com a teoria, quanto maior velocidade do projétil, maior a discrepância entre os experimentos e a teoria. Essa falta de concordância no regime de altas velocidades se deve ao fato que os valores previstos por Murakami não levaram em consideração o efeito Auger. Para uma comparação adequada entre experimento e teoria, as seções de choque para esses fragmentos teriam que levar em conta os efeitos pós-colisionais, principalmente o efeito Auger.

Na Seção 5.4 apresentamos um modelo semi-empírico que utiliza frações de fragmentação retiradas a partir de um gráfico ternário; o modelo fornece as seções de choque para a produção de fragmentos cuja origem está na dupla ionização da molécula da água. O objetivo em questão é obter seções de choque para fragmentos duplos a partir de seções de choque teóricas para produção de fragmentos.

Como explicado na Seção 5.4 o uso do gráfico ternário com seções de choque para a produção total dos fragmentos OH^+ , O^+ e H^+ é útil para a análise desejada. O gráfico da Figura 6.14 contém os dados obtidos e os das referências usadas anteriormente.

A Tabela 6.4 apresenta os valores obtidos para as frações de fragmentação obtidas neste trabalho e os valores obtidos por Montenegro [67]. Pode ser observado que as frações apresentadas na Tabela 6.3 não diferem muito das obtidas através do gráfico na Figura 6.14. É importante lembrar que as frações obtidas por Montenegro foram determinadas a partir de medidas por impacto de elétrons e não de prótons.

A partir das frações apresentadas na Tabela 6.4, novas curvas teóricas são obtidas; neste procedimento, foram utilizadas seções de choque para valores assintóticos de energia, para a produção dos fragmentos apresentados nas Figuras 6.12 e 6.13. Nos cálculos destas novas curvas, levou-se em conta o efeito Auger. A uti-

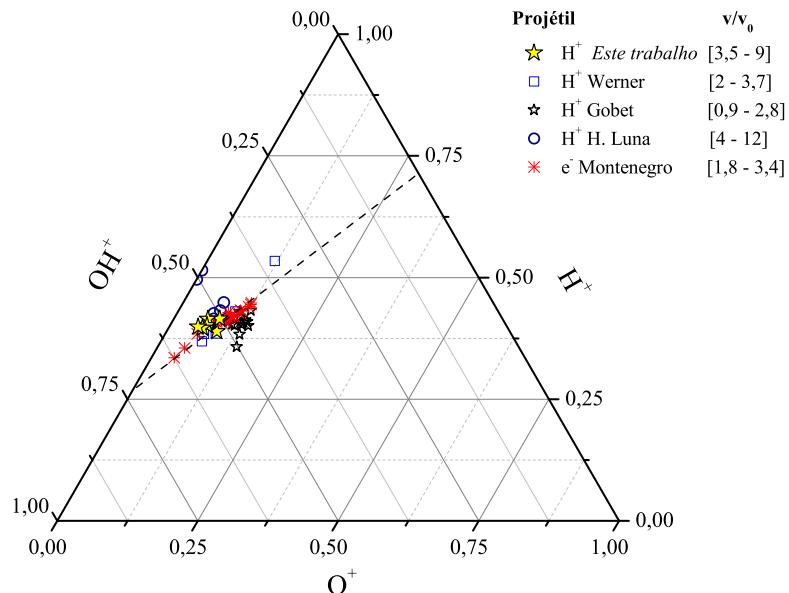


Figura 6.14: Gráfico ternário da fragmentação da água. Os dados representam medidas de prótons feitas por Werner [42], Gobet [83], H. Luna [5] e de elétrons por Montenegro [73].

Tabela 6.4: Valores das frações de fragmentação obtidas por Montenegro [67] e neste trabalho.

Fonte	f_0	f_1	f_2	f_3	f_4	f_{2A}	f_{3A}	f_{4A}	f_{5A}
Elétrons [67]	0,08	0,70	0,22	0,68	0,20	0,11	0,54	0,10	0,007
Esta Tese	0,12	0,64	0,24	0,68	0,20	0,11	0,54	0,10	0,007

lização de resultados de seção de choque teóricas no modelo semi-empírico de Montenegro [67] será chamado doravante de Método K-M (Kirchner-Montenegro).

Nas figuras 6.15 e 6.16 são apresentados os resultados da utilização do método K-M. Pode ser observada a concordância entre os resultados deste método e os valores obtidos através de medidas realizadas tanto por prótons como por elétrons.

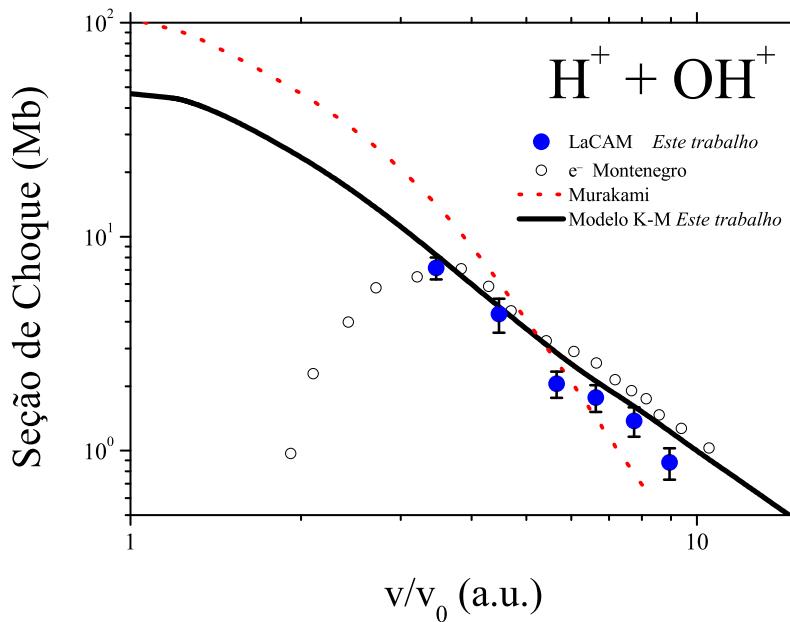


Figura 6.15: Seção de choque em Mb para produção do conjunto de fragmentos $H^+ + OH^+$ com a utilização do método K-M. Os resultados de Murakami [19] são teóricos, e os dados experimentais são os deste trabalho e das medidas com elétrons realizadas por Montenegro [73].

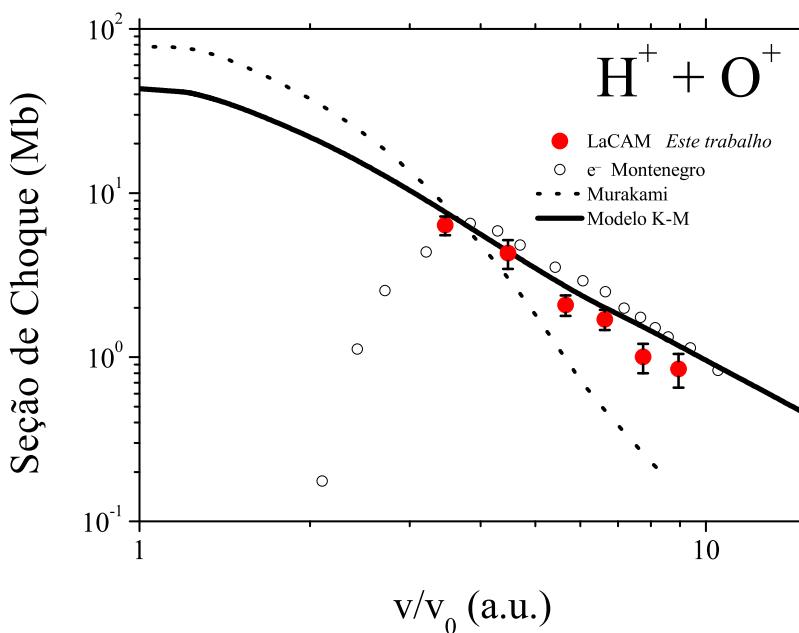


Figura 6.16: Seção de choque em Mb para produção do conjunto de fragmentos $H^+ + O^+$ com a utilização do método K-M. Os resultados de Murakami [19] são teóricos, e os dados experimentais são os deste trabalho e das medidas com elétrons realizadas por Montenegro [73].

6.4

Analise dos dados obtidos

Os valores de seção de choque total de ionização obtidos para colisão H^+ com vapor de água são apresentados na figura 6.17. Nesse gráfico os valores obtidos são comparados também com dados de seção de choque total de ionização para o impacto de elétrons [73].

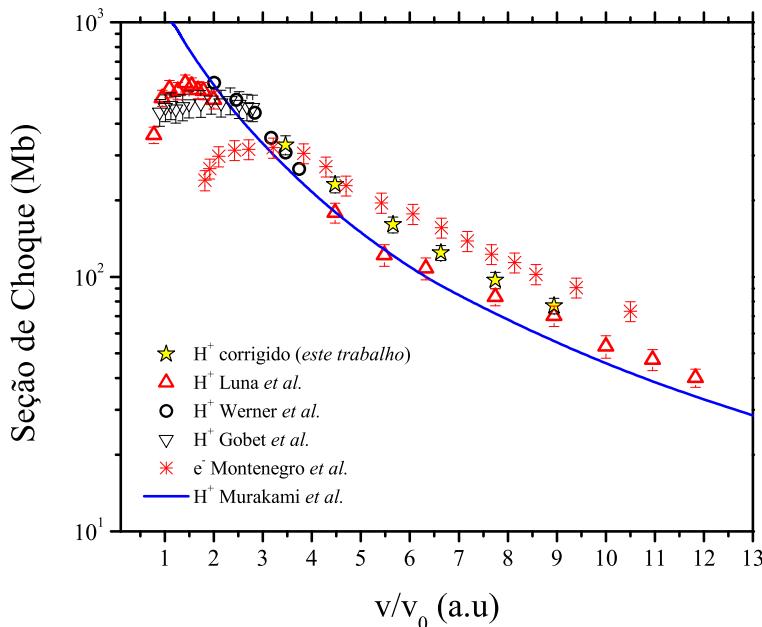


Figura 6.17: Seção de choque total de ionização para vapor de água. Resultados teóricos são de Murakami [19]. Os dados experimentais são os deste trabalho, das medidas com elétrons de Montenegro [73] e medidas com H^+ são de H. luna [5], Werner [42], Gobet [68].

Para o intervalo de velocidades que vai de 4,5-8 v/v_0 os dados deste trabalho ficam 14-23% superiores em relação aos obtidos por Luna *et al.*. Na comparação com os dados obtidos para o impacto de elétrons, no intervalo de velocidade de 5,5-9 v/v_0 , os dados deste trabalho ficam de 18-21% abaixo dos valores apresentados por Montenegro *et al.*. A figura 6.17 mostra claramente que os dados deste trabalho e os valores de seção de choque total de ionização disponíveis na literatura são consistentes na região de alta energia.

Comparações entre as razões de σ_{02}/σ_{01} foram realizadas, onde σ_{02} é a soma de todos os fragmentos ou pares iônicos que possuam estado de carga total igual a +2 e σ_{01} é a soma de todos os fragmentos que possuam estado de carga +1. Na figura 6.18 é apresentada a razão σ_{02}/σ_{01} dos nossos dados e dos experimentos e cálculos teóricos disponíveis na literatura. Pode ser observado que os dados deste trabalho, com a correção mencionada anteriormente, e os dados para impacto com

elétrons concordam razoavelmente com as previsões teóricas. Os dados corrigidos estão 86% acima dos dados sem correção. Os dados de Werner e colaboradores [42] estão 62% abaixo dos valores deste trabalho. O dado de σ_{02} de Werner é composto pelos valores de seção de choque para a produção do fragmento O^{2+} e do par iônico $H^+ + H^+ + O^0$.

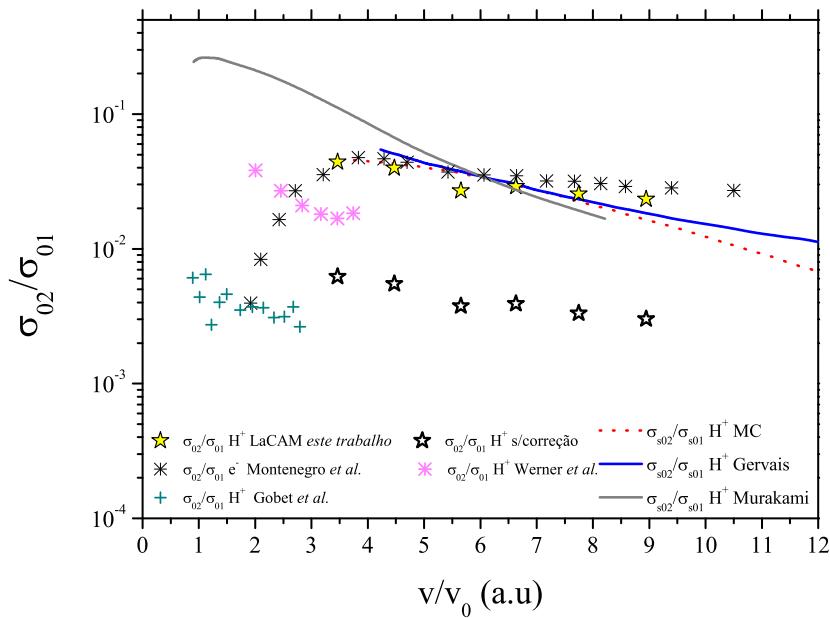


Figura 6.18: Razão σ_{02}/σ_{01} para vapor de água. Resultados de Murakami [19], Gervais e colaboradores [77], MC [69] são teóricos. Os dados experimentais são os deste trabalho, medidas com elétrons de Montenegro [73] e medidas com H^+ de Werner [42], Gobet [68].

No capítulo 8 é feita uma comparação entre os dados apresentados nesse capítulo com os apresentados no capítulo 5 e 7.

7

Fragmentação da molécula de vapor de água por feixe de Li^{3+}

Os objetivos das medidas realizadas com o projétil Li^{3+} foram: i) obter valores de seção de choque total e parcial (ionização e captura simples) para a produção de íons e pares de íons; ii) analisar a importância da correção do número de eventos da produção de pares de íons no total de íons produzidos. Os valores de seção de choque obtidos através dessas medidas são pioneiros. O intervalo de energia medido com o feixe de Li^{3+} foi de 750-5800 keV.

Neste capítulo são apresentados: i) os tipos de processos possíveis entre o projétil Li^{3+} e a molécula de vapor de água; ii) as seções de choque obtidas para cada tipo de colisão; iii) a comparação dos presentes dados com dados disponíveis na literatura de fragmentação da molécula H_2O por íons pesados. As tabelas com os valores de seção de choque apresentados nos gráficos nesse capítulo estão no apêndice.

7.1

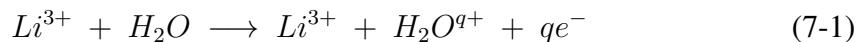
Tipos de interações possíveis entre Li^{3+} com o vapor de água

Em colisões entre íons pesados desnudos com átomos ou moléculas neutras, existem canais disponíveis atuando simultaneamente. A ação desses canais pode resultar em transições simples ou múltiplas de elétrons entre os participantes desse sistema [70].

No capítulo 6, referente à interação de prótons com o vapor de água, foi tratado somente a ionização devido à interação que os prótons têm principalmente com os elétrons da molécula de vapor de água. Essa interação dá-se pelo campo coulombiano entre o próton e todos os elétrons da molécula para a região de velocidade escolhida. No caso do Li^{3+} , além da interação devido à ionização descrita acima, existe também a captura eletrônica de elétrons do alvo pelo projétil. Para os íons desnudos na região de baixas velocidades, o canal principal é o de captura de elétrons do alvo pelo projétil. Na região de velocidades baixas para intermediárias, existe uma superposição dos canais de captura e ionização. Já na transição entre a região intermediária e a alta, dependendo do estado de carga do projétil, o canal principal é o de ionização. Para o regime de velocidade tratado

nesse trabalho, as interações possíveis para o Li^{3+} com a molécula de vapor de água são:

ionização



captura



Na próxima seção serão apresentadas seções de choque obtidas para estes tipos de interação.

7.2

Seções de choque para a interação Li^{3+} com o vapor de água

Após serem aplicados os procedimentos descritos no capítulo 4 sobre Metodologia Experimental, foram obtidos os valores de seção de choque para a interação do Li^{3+} com a molécula de vapor de água. As seções de choque serão apresentadas na seguinte ordem: i) seção de choque total de ionização e captura; ii) seção de choque de ionização para produção total de cada fragmento; iii) seção de choque de ionização para produção dos pares iônicos $H^+ + OH^+$, $H^+ + O^{q+}$ onde $q = 1,2$; iv) seção de choque de ionização simples, dupla e tripla.

7.2.1

SCT - Seção de Choque Total - Ionização e Captura

A figura 7.1 apresenta a comparação entre os valores de seção de choque total de ionização com os valores de seção de choque total para captura simples da interação Li^{3+} com a molécula de vapor de água. Os valores de seção de choque apresentados na figura 7.1 foram obtidos a partir do método apresentado por Wolff e colaboradores [53] e transcrito na seção 4.4.

É possível notar o decréscimo da probabilidade de ocorrência da captura simples a medida que a velocidade do projétil aumenta. Na região de velocidades abaixo de 200 keV/u existe a concorrência entre os dois canais prováveis, de ionização e captura.

7.2.2

Ionização

As seções de choque totais de ionização e captura eletrônica pelo projétil estão apresentadas na figura 7.1. Após obter a participação de cada fragmento no processo referente a ionização, é possível construir um gráfico que apresente a produção

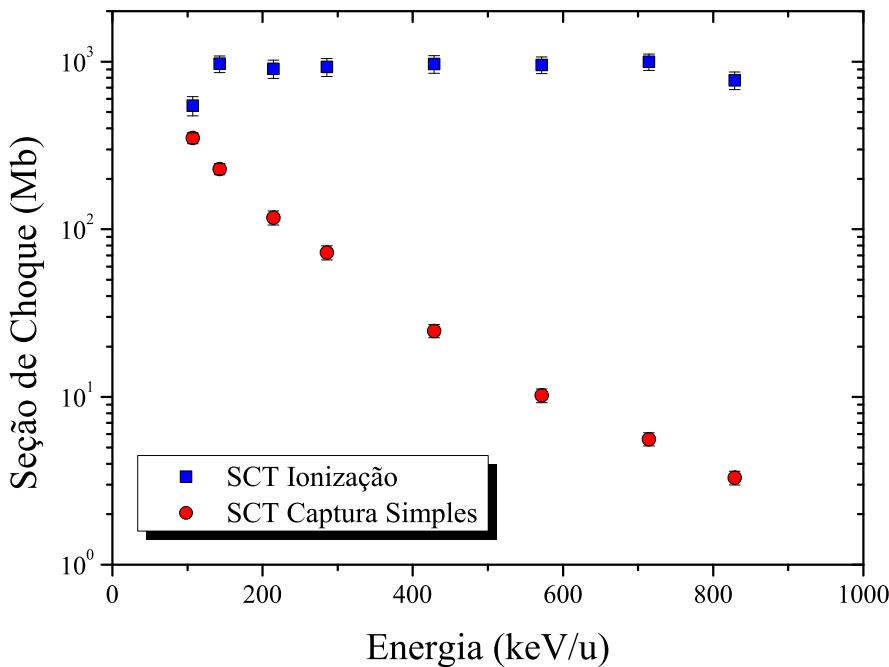


Figura 7.1: Comparação entre a Seção de Choque Total (SCT) de ionização com a SCT de captura simples na colisão entre Li^{3+} e a molécula de vapor de água.

total de cada fragmento. Essa produção é composta de fragmentos oriundos tanto da fragmentação íon-neutro como da íon-íon. A equação 7-3 apresenta o caso do fragmento OH^+ :

$$\sigma_{OH^+}^{prod} = \sigma_{OH^+} + \sigma_{(H^+ + OH^+)} \quad (7-3)$$

Como mostra a figura 7.2, a produção do fragmento H_2O^+ é 37% superior à produção do íon H^+ na região de velocidade correspondente a 100-450 keV/u; porém essa diferença entre os valores de seção de choque desses dois fragmentos aumenta para 56% na região de energia superior a 450 keV/u.

No caso dos valores de seção de choque para a produção dos fragmentos OH^+ , O^+ e O^{2+} , a contribuição dos pares iônicos $H^+ + OH^+$, $H^+ + O^+$ e $H^+ + O^{2+}$ é significativa. Os valores de SCT de produção dos fragmentos OH^+ , O^+ e O^{2+} aumentam na região de velocidades baixas onde a contribuição da produção de pares iônicos é maior e diminuem na região de velocidade onde essa contribuição é menor.

Para o fragmento H^+ a contribuição para o valor da SCT de ionização é maior na região de velocidades baixas. A produção total desse fragmento, em especial, tem a contribuição da seção de choque oriunda de cada conjunto de par iônico produzido. Similar a relação descrita pela equação 7-3, a seção de choque para

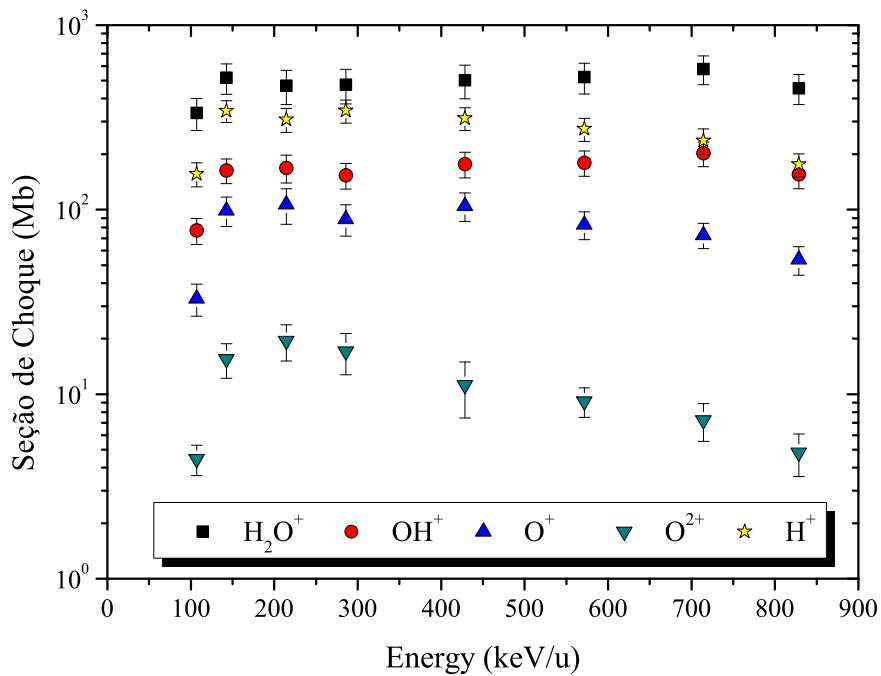


Figura 7.2: Comparação entre as seções de choque de ionização para produção dos fragmentos H_2O^+ , OH^+ , O^+ , O^{2+} e H^+ . Somente para o fragmento H_2O^+ não foi utilizada uma equação semelhante a equação 7-3.

produção total de H^+ é dada pela equação 7-4:

$$\sigma_{H+}^{prod} = \sigma_{H+} + \sigma_{(H+ + OH+)} + \sigma_{(H+ + O+)} + \sigma_{(H+ + O2+)} \quad (7-4)$$

No intervalo de velocidade medido, existe variação da porcentagem dos fragmentos na participação da SCT de ionização. A participação do fragmento H_2O^+ variou entre 43,5% a 55,2%, a do fragmento OH^+ variou entre 12,8% a 18,4%, Já a do fragmento O^+ variou entre 5,4% a 9,9%, a do fragmento O^{2+} variou entre 0,57% a 1,8% e a do fragmento H^+ variou entre 20,8% a 31,8%. Essas variações podem ser vistas na figura 7.3

As medidas da produção de pares iônicos foram realizadas através do sistema apresentado na seção 3.3 sobre Técnicas de Multicoincidência. A figura 7.4 apresenta a evolução das seções de choque de produção de cada um dos pares iônicos.

Foi observado que houve um aumento da produção do par $H^+ + O^+$ em relação ao par $H^+ + OH^+$. A figura 7.5 apresenta a participação de cada par iônico medido no total de duplas coincidências obtidas.

A produção do par iônico $H^+ + O^+$ pode ir de 52% até 63% do total de duplas coincidências produzidas no intervalo de velocidade medido. Para o par

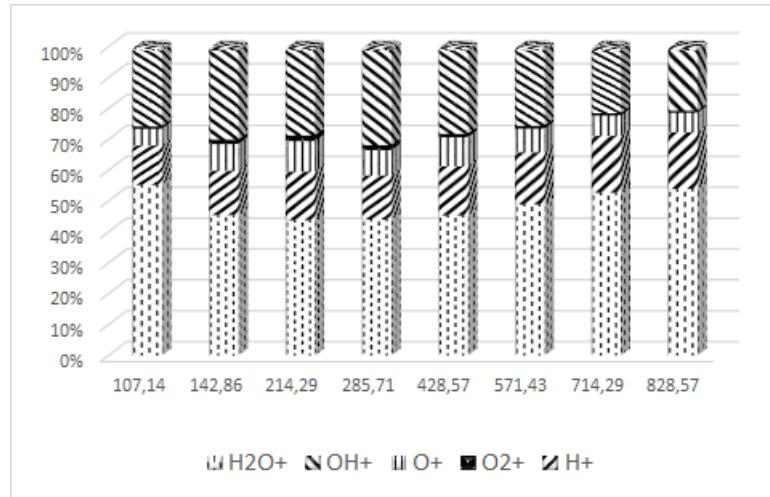


Figura 7.3: Porcentagens da participação de cada fragmento na SCT de ionização.

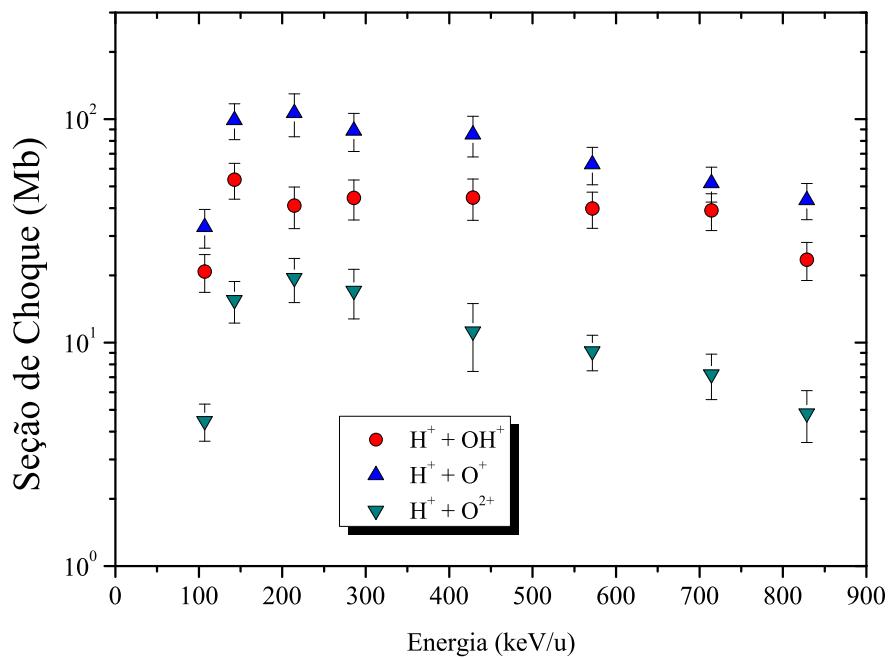


Figura 7.4: Comparação entre as seções de choque para produção dos pares iônicos $H^+ + OH^+$, $H^+ + O^+$, $H^+ + O_2^+$.

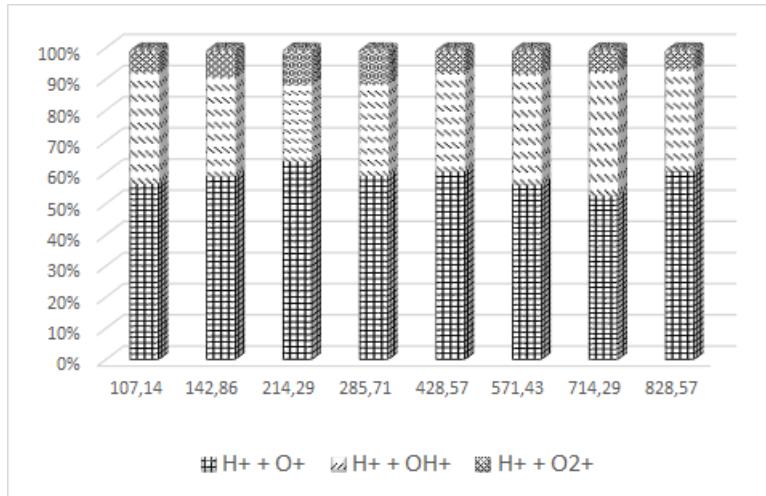


Figura 7.5: Comparação entre a participação de cada par iônico medido no total de duplas coincidências obtidas para a ionização.

iônico $H^+ + OH^+$, a participação no valor total da seção de choque para produção de pares iônicos, é menor e pode variar de 24% a 39%. Já o par $H^+ + O_2^+$ teve sua produção variando entre 6,7% a 11,6% do total de duplas coincidências medidas.

Com as informações sobre as seções de choque para produção total de cada fragmento e de cada par iônico produzido, é possível construir o gráfico da figura 7.6 que apresenta os valores de seção de choque para ionização simples, dupla e tripla da molécula de vapor de água em colisão com o íon Li^{3+} .

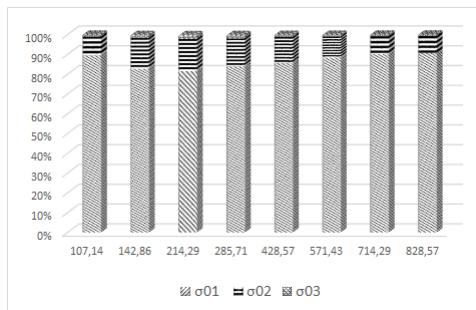


Figura 7.6: Comparação entre os os valores de seção de choque de fragmentação para ionizações simples, dupla e tripla da molécula de vapor de água em colisão com o íon Li^{3+} .

A porcentagem da participação de cada tipo de ionização (simples, dupla e tripla) é mostrada no gráfico da figura 7.7. A ionização simples, σ_{01} , domina todo o intervalo de velocidade medido podendo variar desde 80% até 90,7% do total. A ionização dupla, σ_{02} , pode variar de 8% a 16% e a ionização tripla, σ_{03} pode variar de 0,6% a 2,6%.

Essa supremacia da ionização simples sobre as demais mostra que a interação do projétil com a molécula de vapor de água, ocorre principalmente nos elétrons de valência ($1b_1$, $3a_1$ e $1b_2$) para o regime de velocidade medido.

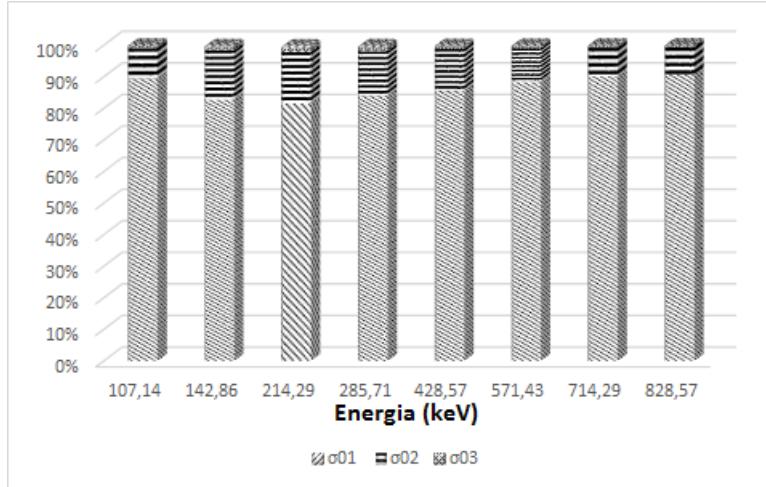


Figura 7.7: Comparação entre as porcentagens da produção de ionizações simples, dupla e tripla da molécula de vapor de água em colisão com o íon Li^{3+} .

7.2.3 Captura

Da mesma forma que as curvas para cada fragmento da ionização foram obtidas a partir da SCT de ionização, as curvas que representam os valores de seção de choque para cada fragmento na captura simples também foram obtidas através da SCT de captura apresentada na figura 7.1. Seguindo o procedimento da ionização, a seção de choque para a produção total de um determinado fragmento segue a equação 7-3. Os valores de seção de choque para produção total dos fragmentos H_2O^+ , OH^+ , O^+ , O^{2+} e H^+ para captura eletrônica simples são apresentados na figura 7.8.

A redução do valor da seções de choque para todos os fragmentos a medida que a velocidade do projétil aumenta é notória. É interessante notar na figura 7.8 que a produção do fragmento H^+ é superior ao do fragmento H_2O^+ em média 30%. A figura 7.9 apresenta uma comparação da porcentagem para a produção de cada fragmento na captura simples no intervalo de velocidade medido.

A produção de pares de íons também foi obtida utilizando o mesmo procedimento aplicado no estudo da ionização. A figura 7.10 apresenta a curva construída a partir dos valores de seção de choque para a produção de pares de íons. Nessa figura podemos notar que a diferença relativa entre a produção do par $\text{H}^+ + \text{O}^{2+}$ e o par $\text{H}^+ + \text{OH}^+$ aumenta de 40% para 71% conforme a velocidade do projétil aumenta.

A produção do par iônico $\text{H}^+ + \text{OH}^+$ varia, com relação ao total de pares de íons produzidos e medidos, de 8,2% a 13,5%. A produção do par iônico $\text{H}^+ + \text{O}^+$ foi a que teve menor variação de porcentagem, de 61,3% a 65,3%, com relação a produção total de duplas coincidências. Já o par de íons $\text{H}^+ + \text{O}^{2+}$ foi o que teve a maior variação percentual no intervalo de velocidade medida, variou de 22,9% a

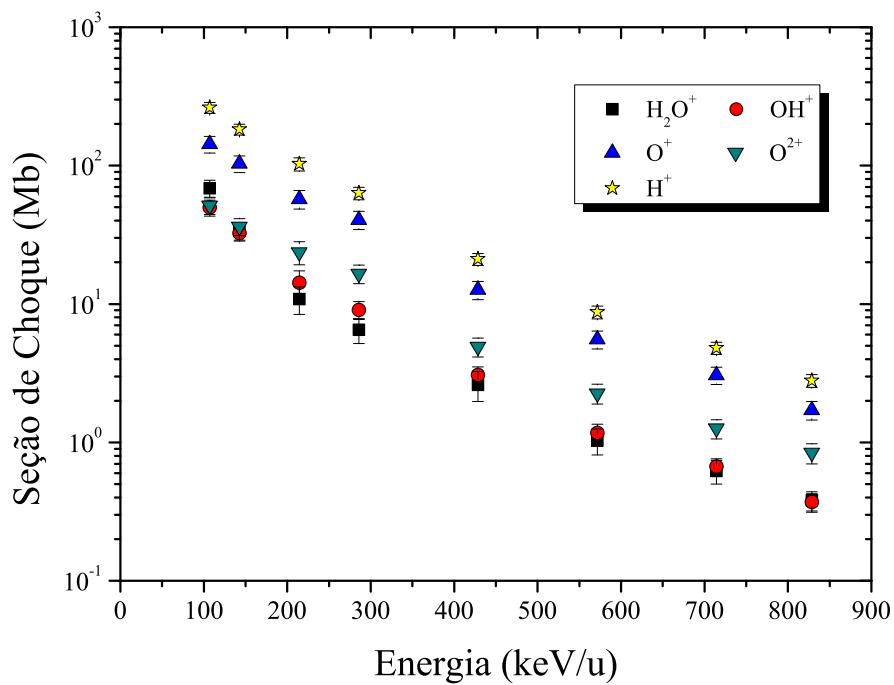


Figura 7.8: Comparação entre as seções de choque de captura simples para produção dos fragmentos H_2O^+ , OH^+ , O^+ , O^{2+} e H^+ . Somente para o fragmento H_2O^+ não foi utilizada uma equação semelhante a equação 7-3.

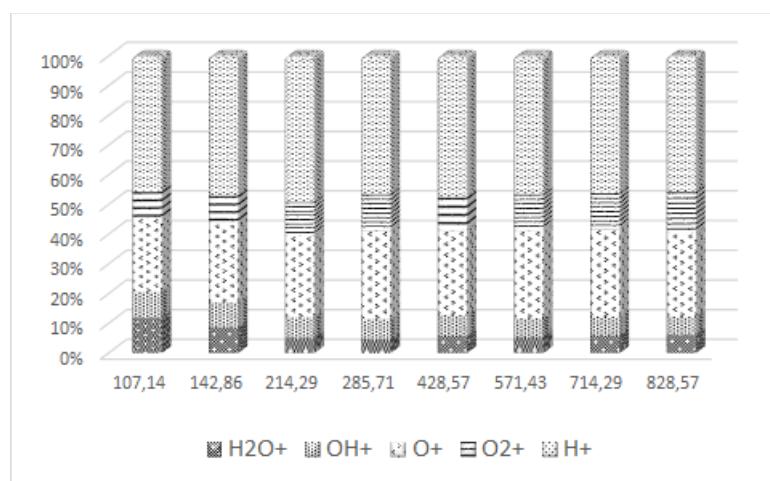


Figura 7.9: Porcentagens da participação de cada fragmento na SCT de captura.

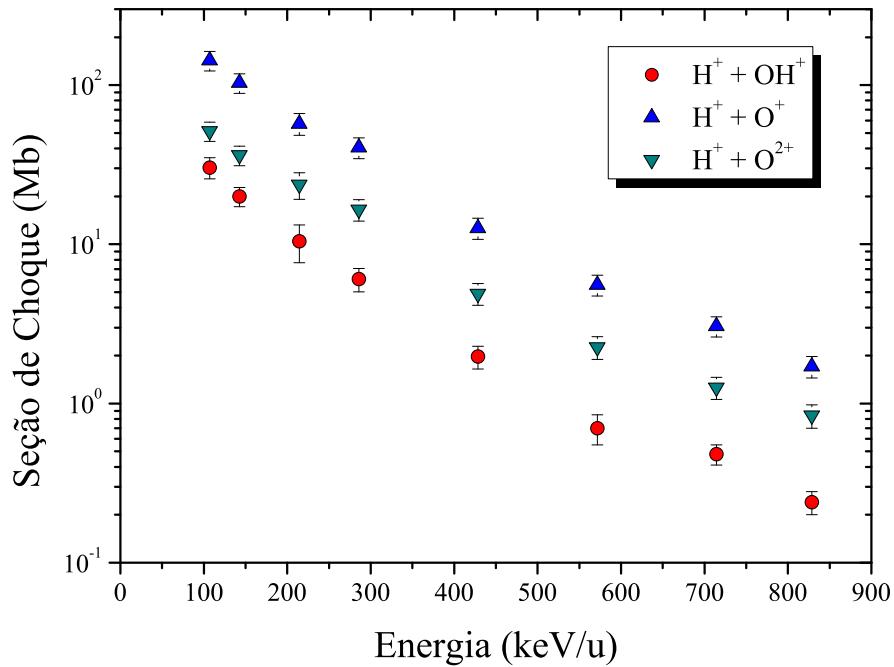


Figura 7.10: Comparação entre as seções de choque de captura simples para produção dos pares iônicos $H^+ + OH^+$, $H^+ + O^+$, $H^+ + O^{2+}$.

30,1%. A figura 7.11 apresenta o gráfico construído com as porcentagens obtidas para esses pares de íons.

Com os dados das seções de choque da captura simples para a produção de cada fragmento, inclusive dos pares iônicos, foi possível construir curvas referentes a σ_{nq} onde $n = 1$ é o número de elétrons capturado da molécula alvo e $q = 0, 1, 2$ o número total de elétrons retirados da molécula alvo. A figura 7.12

A figura 7.13 apresenta a porcentagem da participação para cada σ_{nq} . Para a captura simples, a retirada total de dois elétrons é o evento mais provável. A porcentagem de σ_{11} na participação do total pode variar entre 49,4% a 64,1%. A participação de σ_{10} e σ_{12} no total pode variar de 13-36% e 15-25% respectivamente.

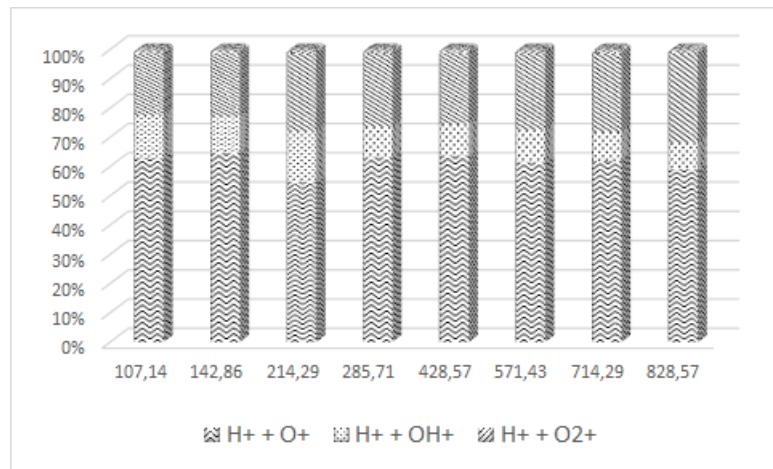


Figura 7.11: Comparação entre a participação de cada par iônico medido no total de duplas coincidências obtidas para a captura simples.

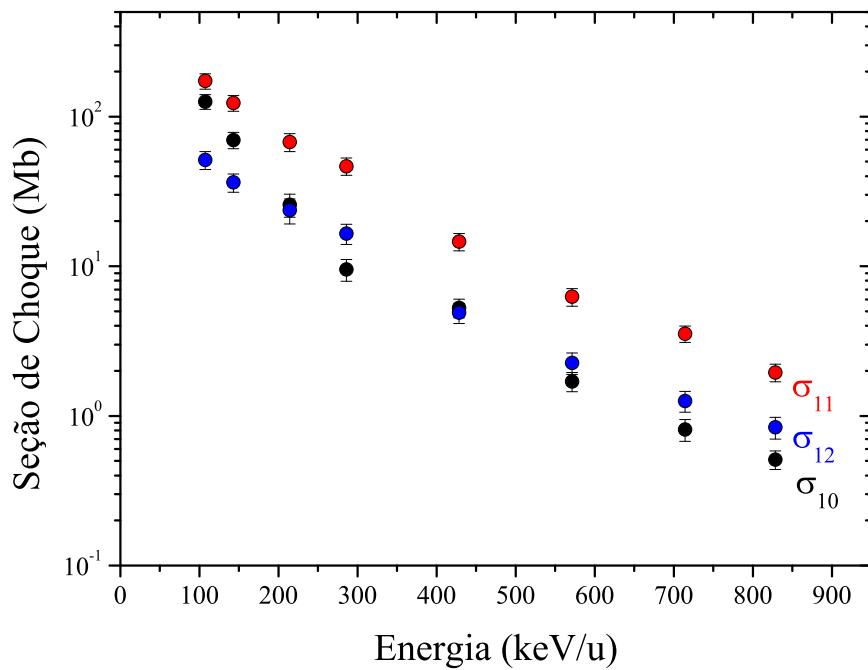


Figura 7.12: Comparação entre os valores de seção de choque para captura simples, com retirada total de 1, 2 e 3 elétrons da molécula de vapor de água em colisão com o íon Li^{3+} .

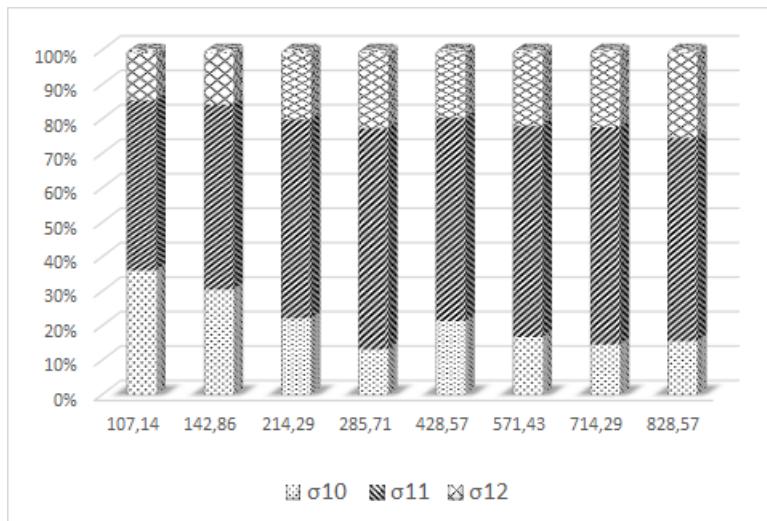


Figura 7.13: Comparação entre as porcentagens para captura simples, com retirada total de 1, 2 e 3 elétrons da molécula de vapor de água em colisão com o íon Li^{3+} .

7.3

Análise dos resultados obtidos para o projétil Li^{3+}

A figura 7.14 apresenta a comparação dos valores de seção de choque total de ionização obtidos para a molécula de vapor de água por diferentes espécies de íons pesados. Dos quatro tipos de projéteis apresentados na figura 7.14 somente o Li^{3+} não possui elétrons orbitando (blindando) o seu núcleo. O projétil C^{3+} possui o mesmo estado de carga que o Li^{3+} e uma blindagem em seu núcleo proporcionada pelos três elétrons restantes. Os dois íons de oxigênio usados como projéteis possuem diferentes estados de carga, que promovem valores diferentes para a blindagem em seu núcleo, e assim valores diferentes para a seção de choque total de ionização. Os valores de seção de choque total para os íons C^{3+} , O^{5+} e O^+ apresentados por H. Luna e Montenegro [7] são para a produção total de cada fragmento medido e não foram realizadas medidas de produção de pares de íons. Portanto, essas medidas não sofreram correções dos valores da participação dos pares iônicos produzidos no total medido.

Os valores de seção de choque total de ionização (corrigidos) obtidos para Li^{3+} estão 20-43%, 14% e 66% superiores aos dados de C^{3+} , O^{5+} e O^+ respectivamente. O fato dos valores de seção de choque obtidos para o Li^{3+} estarem superiores aos demais apresentados não é algo esperado pois os demais projéteis possuem uma quantidade maior de canais disponíveis para produzir fragmentação no alvo.

A comparação da razão entre σ_{02} (soma dos fragmentos com estado de carga +2 no total) e σ_{01} (soma dos fragmentos com estado de carga +1 no total) com resultados teóricos, disponíveis na literatura, fornece informações importantes a respeito da participação de fragmentos duplamente carregados e de pares de íons na seção de choque total de ionização. Essa comparação pode ser vista na figura 7.15.

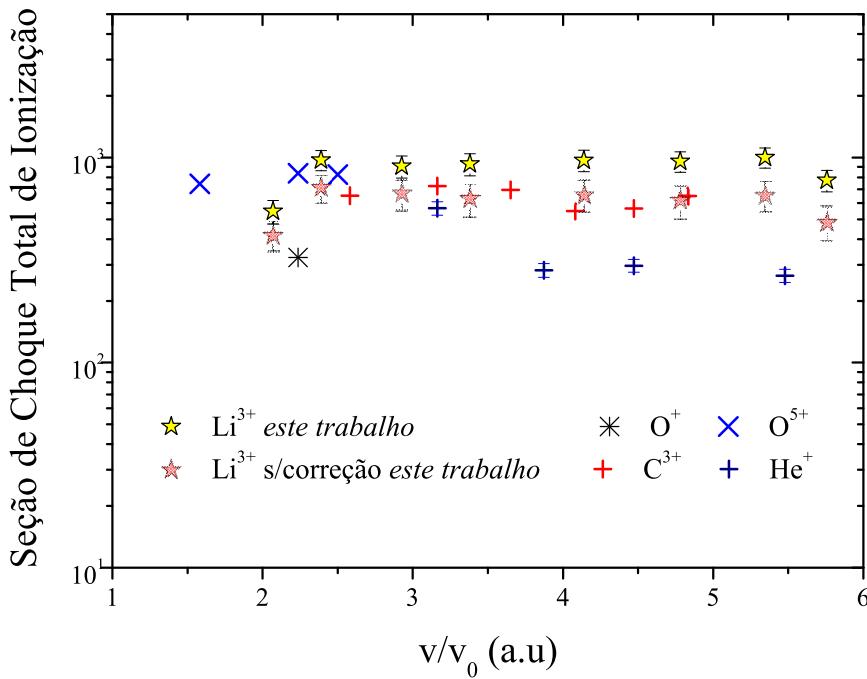


Figura 7.14: Comparação entre os valores de seção de choque total de ionização para os projéteis Li^{3+} (este trabalho) e os projéteis C^{3+} , O^{5+} e O^+ [7] e He^+ [84].

Os resultados teóricos são cálculos Método de Monte Carlo apresentado por [69].

Na figura 7.15, pode ser visto que os valores da razão σ_{02}/σ_{01} para os dados do Li^{3+} corrigidos estão acima dos demais dados experimentais para os outros projéteis e entre os resultados teóricos para C^{6+} e He^{2+} . Já os dados de Li^{3+} sem correção estão em média 74% abaixo do valor teórico para He^{2+} na mesma região de velocidades.

No capítulo 8, Resultados e Discussão, será utilizado o gráfico ternário para comparar a produção de íons da molécula de vapor de água devido ao feixe de fótons, H^+ e Li^+ .

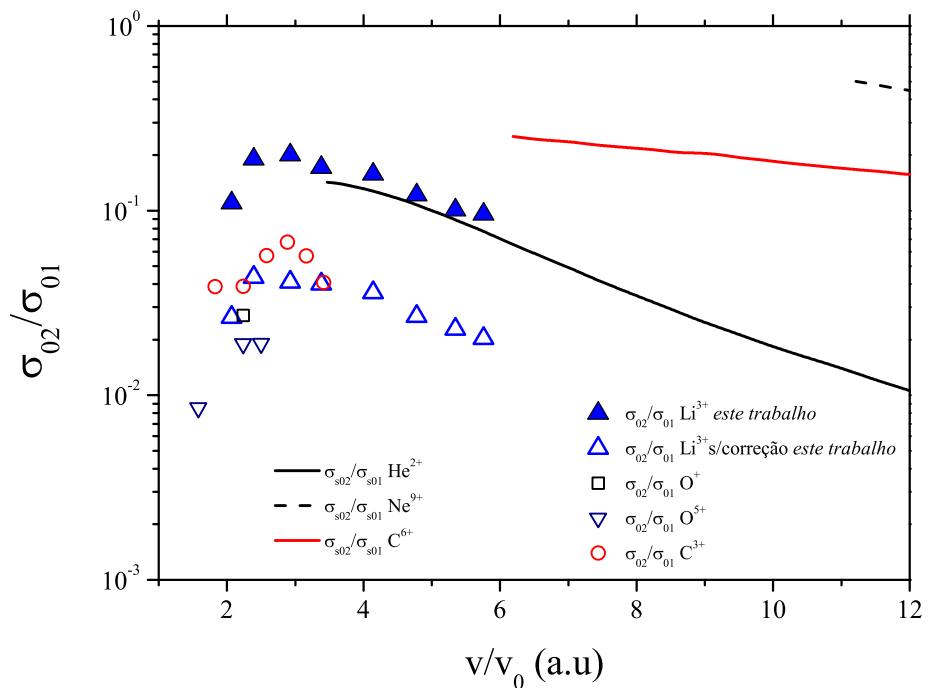


Figura 7.15: Comparaçāo entre a razāo σ_{02}/σ_{01} . Dados experimentais: Li^{3+} (com e sem correção) este trabalho, C^{3+} , O^{5+} e O^+ [7]; Resultados teóricos: He^{2+} , C^{6+} e Ne^{9+} .

8

Resultados e discussão

Este capítulo tem por finalidade reunir, comparar e analisar os dados obtidos neste trabalho. Os projéteis utilizados variaram de agentes ionizantes (fóton, íon leve e íon pesado), estado de carga e energia. A comparação entre os projéteis com massa e os fótons será realizada através de gráficos ternários. Com este tipo de gráfico é possível comparar proporções de produção de fragmentos originados por vacâncias geradas em um mesmo conjunto de orbitais.

8.1

Comparação entre os resultados obtidos para os feixes de H^+ e Li^{3+}

Na figura 8.1, é mostrada a comparação entre os diferentes estados de ionização formados através do impacto dos projéteis H^+ e Li^{3+} com uma molécula isolada de água. Para a região de velocidades compreendidas entre 3,5 e 6 v/v_0 , os valores de seção de choque para $\sigma_{01}^{Li^{3+}}$ são de 60% a 78% superiores aos valores para $\sigma_{01}^{H^+}$. Já os valores para $\sigma_{02}^{Li^{3+}}$, na mesma região de velocidade, estão em média 93% superiores aos de $\sigma_{02}^{H^+}$. A figura 8.1 mostra também que os valores de seção de choque para $\sigma_{03}^{Li^{3+}}$ são próximos aos obtidos para $\sigma_{02}^{H^+}$, sendo que os valores para Li^{3+} são em média 15% superiores aos valores apresentados para H^+ . A disparidade entre os resultados mencionados acima é uma evidência da capacidade superior de fragmentação do íon Li^{3+} em relação ao íon H^+ à mesma velocidade.

A figura 8.2 apresenta uma comparação da produção de cada fragmento, com relação ao total produzido, entre os projéteis H^+ e Li^{3+} no mesmo intervalo de velocidades. Para as colisões com os dois projéteis existe uma redução gradual na produção dos fragmentos H^+ , O^{2+} e O^+ . No caso do fragmento OH^+ , os dados mostram um aumento de 3% e uma redução de 4% para o impacto dos projéteis Li^{3+} e H^+ respectivamente. A produção de H_2O^+ aumenta a medida que as velocidades aumentam. É importante frisar que o aumento na produção de H_2O^+ e a redução na produção de H^+ , O^{2+} e O^+ possuem o mesmo comportamento para os dois projéteis em função de suas velocidades. Esse fato é um indicador que quantidades iguais de energia são transferidas para os mesmos orbitais moleculares pelos dois projéteis à mesma velocidade.

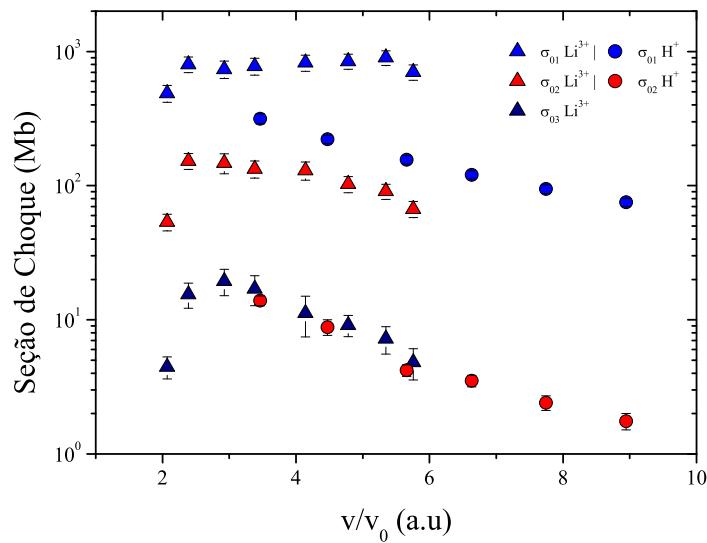


Figura 8.1: Comparação entre os valores de $\sigma_{01,02,03}$ e de $\sigma_{01,02}$ devido ao impacto de Li^{3+} e de H^+ , respectivamente, com a molécula de água.

8.2

Análise dos resultados obtidos a partir de gráficos ternários

O gráfico ternário, apresentado na seção 6.3, permite visualizar a correlação entre as produções de fragmentos devido às vacâncias geradas em um conjunto de orbitais específico. A tabela 8.1 mostra a relação entre o orbital molecular, a energia de ligação deste orbital e a sua natureza. O orbital $1b_1$ possui a forma da componente $2p_x$ que fica fora do plano da molécula. Os orbitais $3a_1$ e $1b_2$ são os de ligação O-H. Já os orbitais $1a_1$ e $2a_1$ são basicamente os orbitais atômicos $1s$ e $2s$, respectivamente, do oxigênio.

Tabela 8.1: Orbitais atômicos, suas energias de ligação e a correspondência com orbitais atômicos.

Orbital	Energia (eV)[Ref.]	Natureza [46]
$1b_1$	12, 6 [23]	$(2p_x)$ O
$3a_1$	14, 7[23]	O-H ($2p_z$) O; ($1s$) H(1)
$1b_2$	18, 5[23]	O-H ($2p_y$) O; ($1s$) H(2)
$2a_1$	32, 2[23]	O-H ($2s$) O
$1a_1$	532[30]	$(1s)$ O

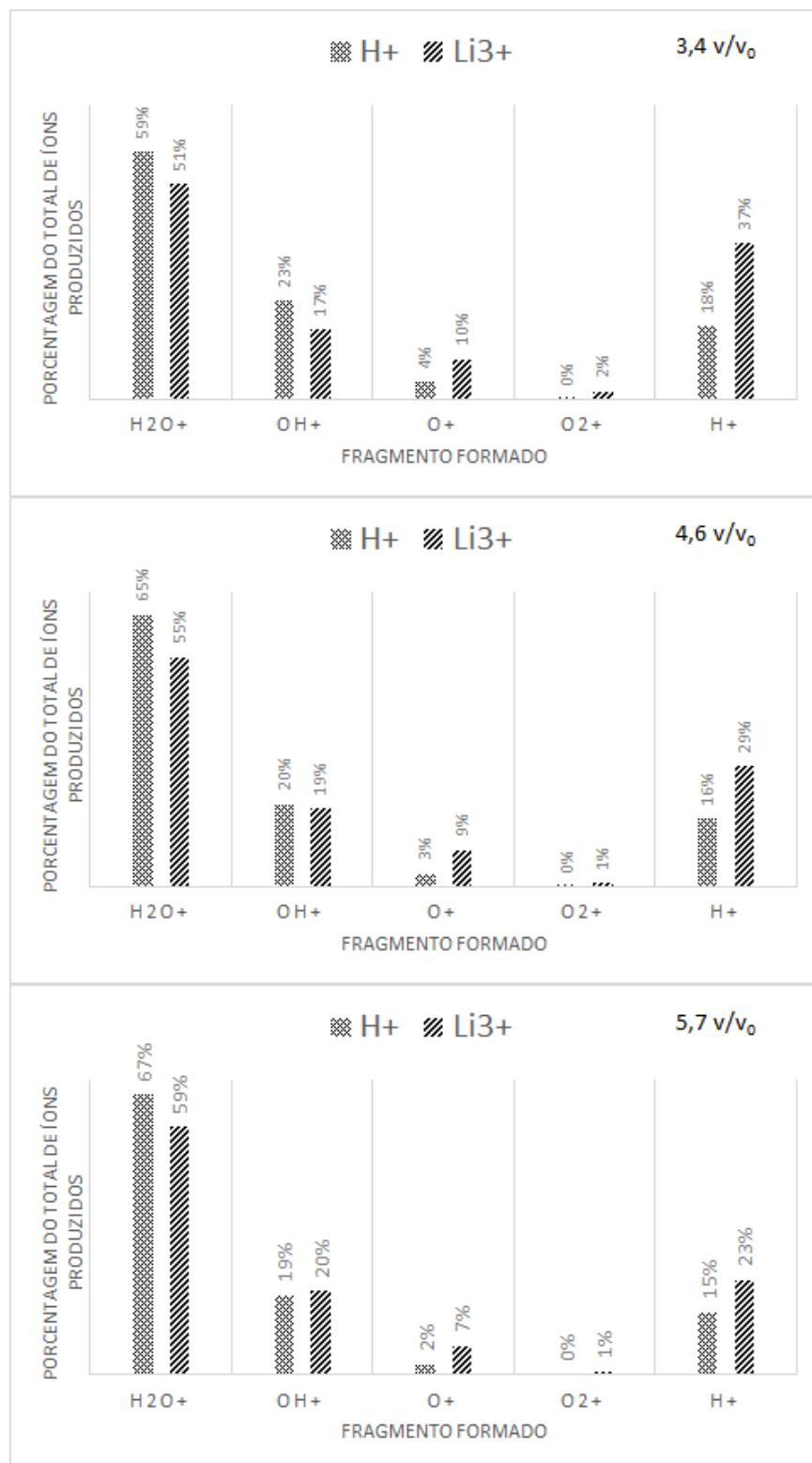


Figura 8.2: Comparação entre a produção relativa para cada fragmento com relação ao valor total gerado pelo impacto de H^+ e Li^{3+} com a molécula de água na mesma região de velocidades.

A figura 8.3 apresenta o gráfico ternário da produção dos fragmentos O^+ , OH^+ e H^+ . Estes três íons são produzidos a partir de vacância(s) gerada(s) em um, ou mais orbitais $3a_1$, $1b_2$ ou $2a_1$. As setas roxa e vermelha mostram a direção e o sentido do aumento da energia incidente dos projéteis Li^{3+} e fótons. Nesta figura, as energias utilizadas nas medidas com fótons foram separadas em três grupos, representados por $h\nu 1$, $h\nu 2$ e $h\nu 3$, com energias que vão de 38-52 eV, 60-100 eV e 120-170 eV respectivamente. O aumento da energia dos fótons e do projétil Li^{3+} geram frações de fragmentação cuja a evolução possuem sentidos opostos. Ao contrário dos outros projéteis, os valores destas frações obtidas para o feixe de H^+ estão concentrados em uma região bem determinada.

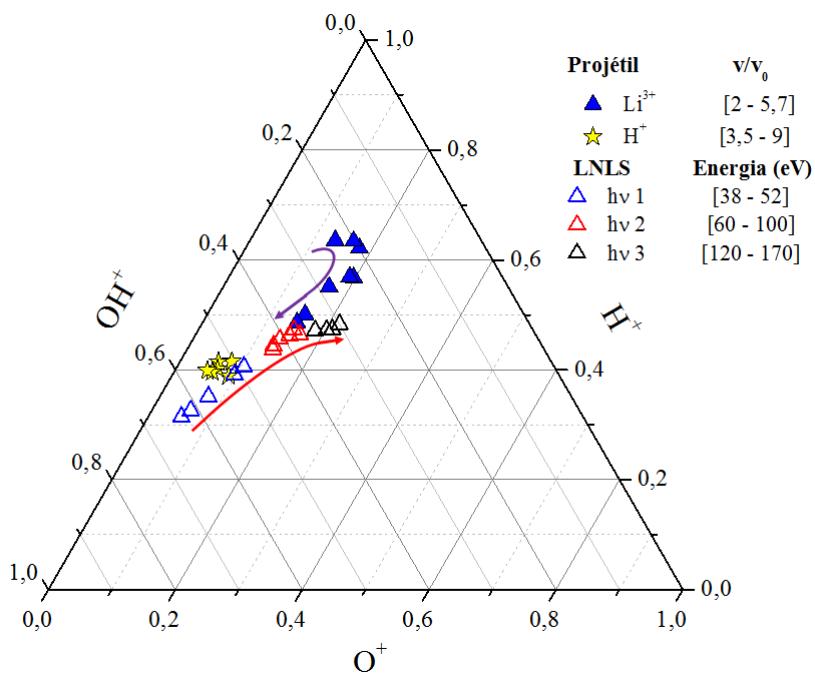


Figura 8.3: Gráfico ternário das seções de choque obtidas neste trabalho. As setas indicam a direção e o sentido do aumento da energia e velocidade.

Para facilitar a visualização, foram colocadas linhas que guiam cada ponto ao seu valor respectivo no eixo do rendimento de fragmentos relativos ao íon O^+ . É possível notar que os valores de rendimento de fragmentos relativos ao íon O^+ produzidos por fótons, cuja energia está no intervalo 38 a 52 eV, estão na mesma região que a dos valores produzidos por feixes de H^+ com energias que variam de 300 a 2000 keV. Já para os fótons com energias entre 60 a 170 eV, os valores de rendimento de fragmentos relativos ao íon O^+ estão na mesma região que os valores obtidos através do feixe de Li^{3+} com energias de 750 a 5800 keV.

Os dados mostrados na figura 8.4, para água no estado gasoso, indicam uma convergência entre os valores de rendimento produzidos pelos fótons com energias entre 38-52 eV e pelos prótons com energia entre 300-2000 keV. Para averiguar se

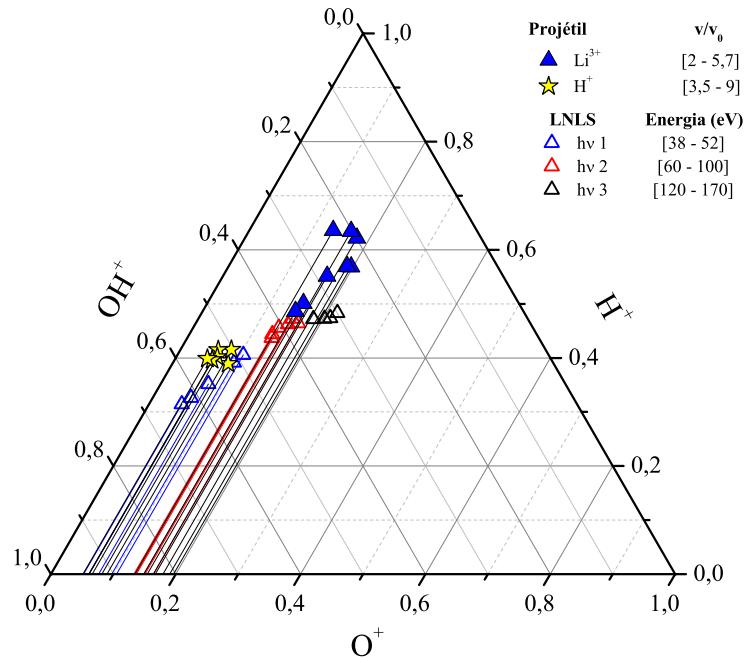


Figura 8.4: Gráfico ternário da figura 8.3 com linhas que ligam o ponto até aos valores no eixo referente ao rendimento de fragmentos relativos ao íon O^+ .

esses valores realmente convergem, será feita uma comparação entre o rendimento de cada fragmento produzido pelo impacto de fótons e de prótons. Serão utilizados também os dados para elétrons determinados por Montenegro e colaboradores [73].

8.3

Análise dos resultados para produção dos fragmentos OH^+ , O^+ e H^+ com base em gráficos de rendimento

A figura 8.5 apresenta valores de rendimento [$Y(OH^+)$, $Y(O^+)$ e $Y(H^+)$] referentes às medidas realizadas neste trabalho com fótons e prótons e às medidas realizadas com elétrons por Montenegro e colaboradores [73]. Em ambas as figuras, os rendimentos são comparados em função do momento da partícula incidente, em unidades atômicas. Pode ser observado que, para os fótons com momento equivalente a 2,5 u.a. existe um cruzamento entre os valores de $Y(OH^+)$ e de $Y(H^+)$. Para os elétrons ocorre uma sobreposição entre as curvas $Y(OH^+)$ e $Y(H^+)$ no intervalo de momento de 3 a 5 u.a..

A forma das curvas de $Y(OH^+)$ e $Y(H^+)$ para fótons e elétrons é a mesma para valores de momento abaixo de 3 u.a.. Esse comportamento similar entre fótons e elétrons indica que as quantidades de energia transferidas para os mesmos orbitais moleculares podem ser similares. Para os valores de $Y(OH^+)$ e $Y(H^+)$ produzidos por fótons com momento acima de 2 u.a., o comportamento é o inverso

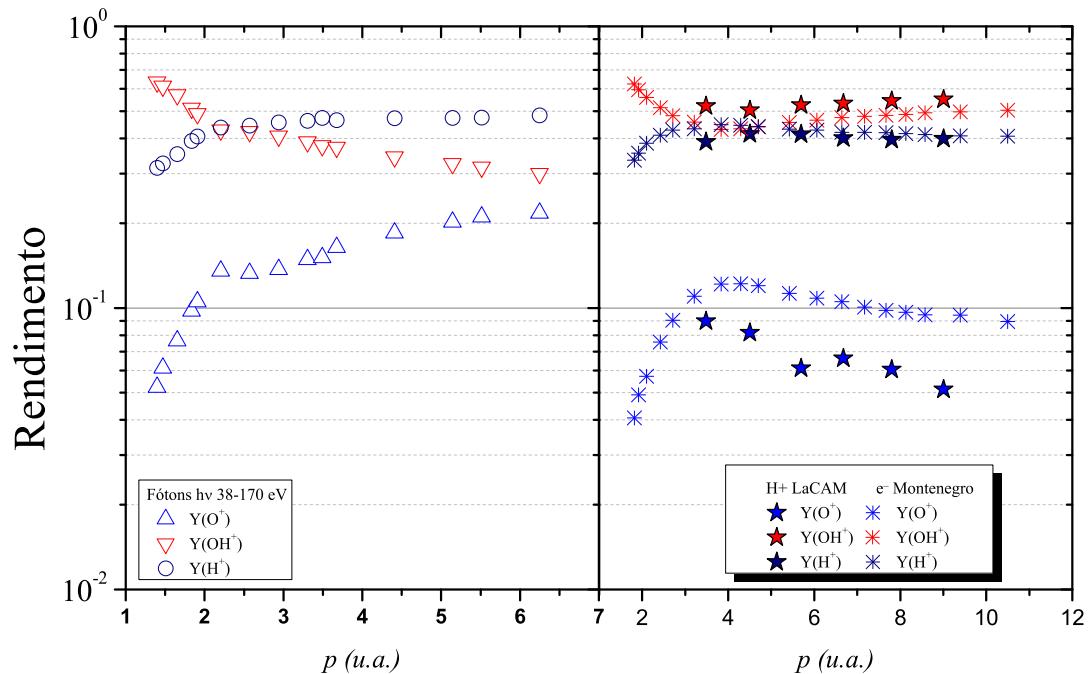


Figura 8.5: Comparação entre (à esquerda) os valores de rendimento devido ao impacto de fótons e à direita os valores de rendimento produzidos pelo impacto de prótons e os valores obtidos através do impacto de elétrons determinados por Montenegro e colaboradores [73].

daquele apresentado pelos elétrons. Enquanto que para os fótons a curva de $Y(OH^+)$ decresce significativamente, para os elétrons ela tende a crescer. Esse decréscimo na curva $Y(OH^+)$, e o aumento proporcional na curva $Y(O^+)$ por parte dos fótons, indica que novos caminhos para a dissociação da molécula H_2O são acessados a medida que o momento do fóton aumenta.

Na figura 8.5 nota-se um aumento de $Y(O^+)$ a medida que o momento do fóton incidente aumenta. A derivada desta curva diminui a partir de 2.2 u.a.. Winkoun [27] e Truong [74] mostraram em seus respectivos trabalhos que fótons com energia a partir de 41,4 eV são capazes de produzir tanto $H^+ + O^+$ como $H^+ + OH^+$. Os dois pares iônicos surgem da dissociação do estado duplamente ionizado H_2O^{2+} . Winkoun afirma que um dos caminhos possíveis para a formação dos pares iônicos mencionados acima possui dois passos. O primeiro passo consiste na ejeção de um elétron para produção do estado satélite H_2O^{*+} ; em um segundo passo, esse estado satélite é autoionizado e ejeta um elétron. Após a ejeção desse segundo elétron, o estado satélite H_2O^{2+} tem a possibilidade de ficar em dois estados dissociativos; 3B_1 (para a produção de $H^+ + OH^+$) e 1A_1 (para a produção do par $H^+ + O^+$).

Comparando as curvas de $Y(OH^+)$ e $Y(H^+)$ produzidos por elétrons e pró-

tons, pode ser observada uma convergência para valores de momento acima de 4 u.a.. Em 1964, S. Wexler [75] notou o mesmo comportamento em moléculas maiores (metano, acetileno, etileno, etano, propano e *n*-butano) para valores iguais de momento para prótons e elétrons como prevê a primeira aproximação de Born. Mais recentemente W. Wolff e colaboradores [53] observaram equivalência na produção de fragmentos da pirimidina ($C_4H_4N_2$) devido ao impacto de elétrons e prótons para valores de velocidade a partir de 3,5 (u.a.).

Os valores de $Y(O^+)$ medidos neste trabalho através do feixe de H^+ e os obtidos a partir do impacto com elétrons não apresentam o mesmo comportamento visto para $Y(OH^+)$ e $Y(H^+)$. Mesmo para valores de momento, 4 u.a., onde a aproximação de Born deveria valer, não existe convergência entre os valores de $Y(O^+)$ obtidos através do impacto de prótons, obtidos neste trabalho, e de elétrons. Os valores de $Y(O^+)$ produzidos por feixe de prótons estão em média 37% abaixo dos valores obtidos através de feixe de elétrons. Essa média foi calculada a partir da região onde a primeira aproximação de Born deveria valer ($\geq 3,4 v/v_0$). Na figura 8.6 é possível observar também que para as medidas realizadas com feixe de H^+ , o máximo da produção de $Y(O^+)$ ocorre em uma velocidade, $2 v/v_0$, abaixo do valor máximo medido com feixe de elétrons, $4 v/v_0$.

Os valores de $Y(O^+)$, obtidos a partir dos resultados teóricos apresentados por Murakami [19], apontam para um máximo na região entre 1,5 a 2 v/v_0 . Para projéteis com velocidades acima de $4 v/v_0$, os resultados teóricos de $Y(O^+)$ convergem para os dados de produção medidos com feixe de elétrons.

Para os valores de $Y(OH^+)$ e $Y(H^+)$ produzidos por feixe de prótons houve convergência entre os dados obtidos neste trabalho e as disponíveis na literatura para valores de velocidade acima de $3,5 v/v_0$. Para velocidades abaixo de $3,5 v/v_0$, as curvas construídas a partir dos valores de $Y(OH^+)$ e $Y(H^+)$ disponíveis na literatura apresentam cruzamento semelhante ao presente nos dados para feixe de elétrons. É interessante notar que após o cruzamento entre as curvas dos valores de $Y(OH^+)$ e $Y(H^+)$, existe uma inversão do que foi observado para o feixe de elétrons. Para valores da velocidade do próton incidente decrescentes e abaixo de $3,5 v/v_0$, o valor de $Y(H^+)$ aumenta e o valor de $Y(OH^+)$ diminui. Essa mesma correlação, entre o aumento de produção de um fragmento e a redução da produção de um outro fragmento abaixo de um determinado valor de velocidade do projétil, também foi observado no trabalho mencionado acima sobre a fragmentação por prótons e elétrons da molécula pirimidina [53]. A mudança de proporção ocorreu a partir do mesmo valor de velocidade tanto para a molécula da água (H_2O) como para a molécula mais complexa ($C_4H_4N_2$). No caso da molécula da água, no estado gasoso, a razão dessa mudança de proporção está no fato que para o elétron, o valor da velocidade para o máximo da seção de choque de produção de H^+ e OH^+ está

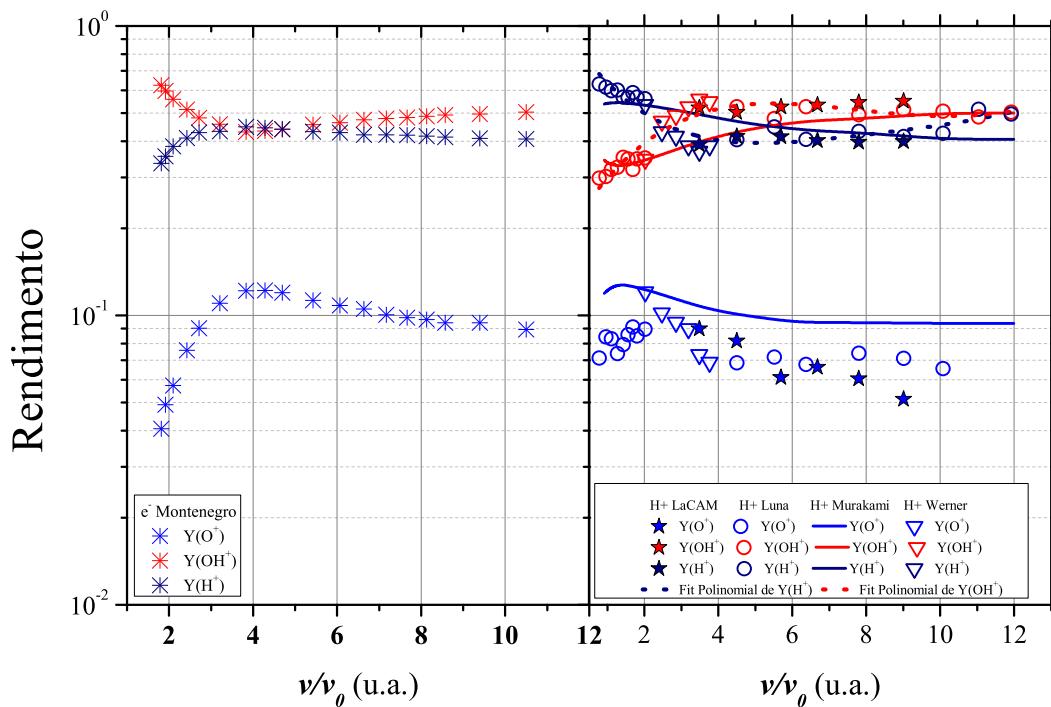


Figura 8.6: Comparação entre os valores de rendimento produzidos pelo impacto de elétrons e de prótons. Nos gráficos os dados de elétrons são de Montenegro e colaboradores [73] (à esquerda), os dados de prótons são de LaCAM (este trabalho), H. Luna [5], Werner [42] e os resultados teóricos para prótons são de Murakami [19] (à direita).

acima de $3,5 v/v_0$ e abaixo de $3,5 v/v_0$ respectivamente. Para o feixe de prótons ocorre justamente o contrário, o máximo da seção de choque para produção de H^+ e OH^+ está abaixo de $3,5 v/v_0$ e acima de $3,5 v/v_0$ respectivamente. Para os resultados teóricos apresentados por Murakami [19], o cruzamento entre as curvas para valores de $Y(OH^+)$ e $Y(H^+)$ só ocorre para velocidades em torno de 4,5 u.a..

Na figura 8.7 é apresentada a comparação entre os valores de $Y(OH^+)$, $Y(O^+)$ e $Y(H^+)$ para o impacto de elétrons, de prótons (disponíveis na literatura e os obtidos neste trabalho) e de Li^{3+} (obtidos neste trabalho) em função da razão de velocidade v/v_0 . A diferença é significativa entre os valores de $Y(OH^+)$ e $Y(H^+)$ para o impacto de Li^{3+} . No intervalo de velocidade que vai de 2 a 4,2 v/v_0 , os valores de $Y(H^+)$ estão em média 50% superiores aos valores $Y(OH^+)$. Já para o intervalo de velocidade que vai de 4,5 a 5,7 v/v_0 a diferença entre os valores de $Y(OH^+)$ e $Y(H^+)$ diminui e chega até 13%. O comportamento das curvas de $Y(OH^+)$ e $Y(H^+)$, produzidas pelo feixe de Li^{3+} no intervalo de velocidade que vai de 2 a 5,7 v/v_0 , indicam que o cruzamento visto para os dados de prótons também ocorre para o feixe de Li^{3+} . O máximo da seção de choque para produção do íon H^+ , através do impacto de Li^{3+} , ocorre para velocidades abaixo de 3,4 v/v_0 . Já o

máximo da seção de choque para produção de $Y(OH^+)$ ocorre para o intervalo de velocidades que vai de 4,10 a 5,75 v/v_0 . Os valores de $Y(O^+)$ possuem um máximo no intervalo de velocidade que vai de 2,4 a 4,8 v/v_0 . Pode ser observado que o mesmo comportamento existente para os valores de $Y(O^+)$ encontrado nos dados para feixe de prótons existe para o feixe de Li^{3+} , isto é, o máximo ocorre antes da região onde os dados de $Y(OH^+)$ e $Y(H^+)$ se cruzam e o declínio aparece na região após a intercessão das curvas que representam os dados.

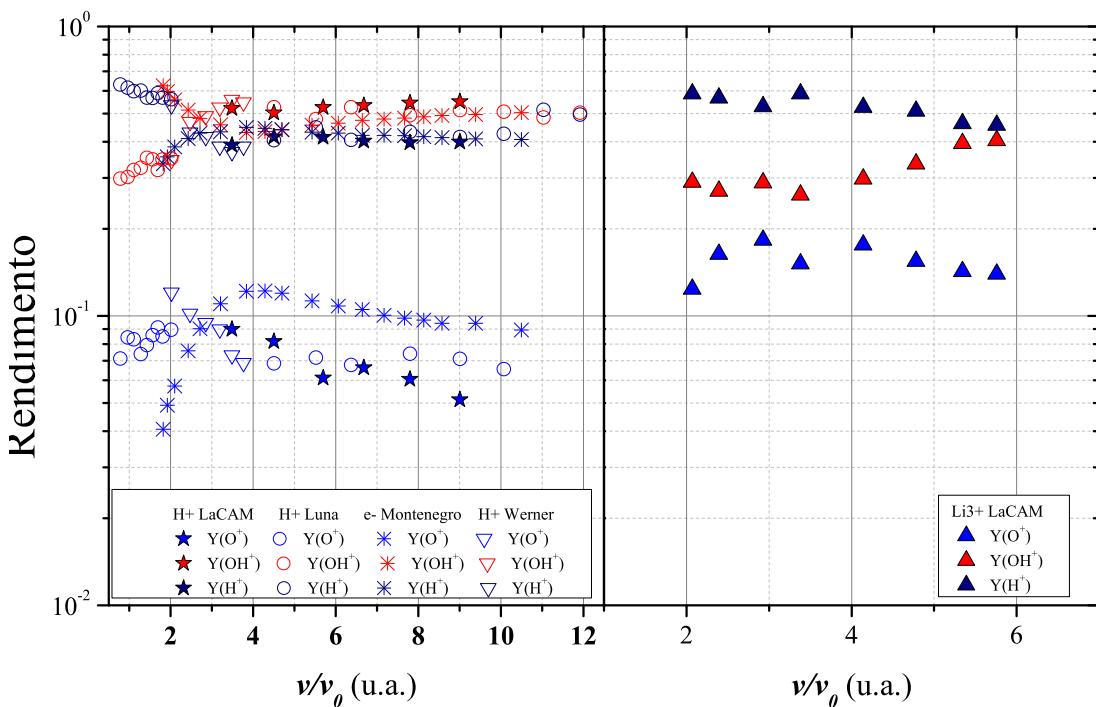


Figura 8.7: Comparação entre os valores de rendimento produzidos pelo impacto de Li^{3+} , prótons e elétrons. Os dados de elétrons são de Montenegro e colaboradores [73], os dados de Li^{3+} e prótons são de LaCAM (este trabalho). Demais dados de prótons são H. Luna [5], Werner [42].

8.4

Análise dos resultados de produção de pares iônicos e de produção fragmento O^{2+} com base em gráficos de rendimento

Na figura 8.8 é apresentada a comparação dos valores de $Y(H^+ + OH^+)$, de $Y(H^+ + O^+)$ e de $Y(O^{2+})$; os dados foram obtidos neste trabalho através dos feixes de fôtons e de H^+ , os dados para feixe de elétrons foram determinados por Montenegro [73]. Pode ser observado que para os dados obtidos com o feixe de fôtons existe uma intercessão entre os valores de $Y(H^+ + OH^+)$ e de $Y(H^+ + O^+)$ para o intervalo de momento de 4,25 a 4,75 u.a.. No caso do feixe de elétrons, essa intercessão ocorre somente para projéteis com valor de momento acima de 3,5 u.a..

Para o feixe de H^+ essa intercessão ocorre para valores abaixo da menor energia imposta ao feixe neste trabalho. Pode ser notado também que a curva $Y(O^{2+})$, para o feixe de fôtons, aumenta significativamente para valores de momento acima de 4 u.a.. Com a comparação entre as curvas $Y(O^{2+})$ e $Y(H^++O^+)$, para fôtons com valor de momento acima de 4 (u.a.), pode ser afirmado que o aumento relativo é superior para os valores de $Y(O^{2+})$ do que para os valores de $Y(H^++O^+)$.

Para as curvas dos valores de $Y(H^++OH^+)$ e de $Y(H^++O^+)$, obtidos com o feixe de H^+ , não foi observado o cruzamento visto nos dados produzidos com o feixe de fôtons.

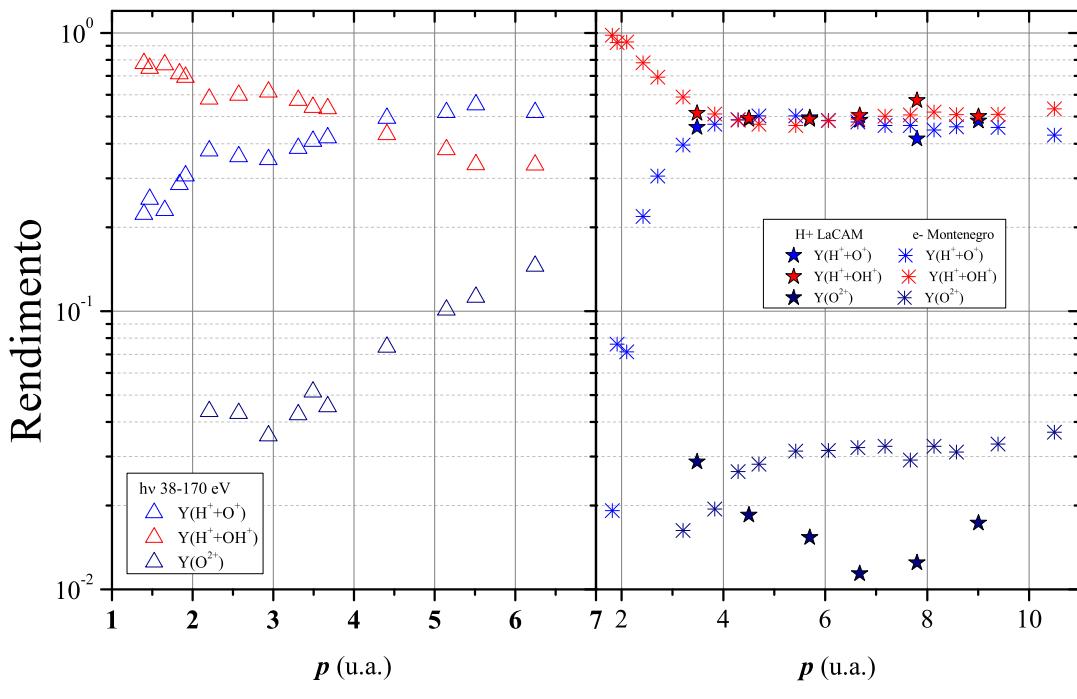


Figura 8.8: Comparação entre os valores de rendimento produzidos pelo impacto dos feixes de fôtons, H^+ e de elétrons. Os dados de elétrons foram obtidos por Montenegro e colaboradores [73], os dados dos feixes de fôtons e H^+ são resultados deste trabalho.

No gráfico da figura 8.9, os valores de $Y(H^+ + OH^+)$, de $Y(H^+ + O^+)$ e de $Y(O^{2+})$, obtidos neste trabalho com o feixe iônico de Li^{3+} , são apresentados juntamente com os dados para o feixe de H^+ e para o feixe de elétrons já mostrados na figura 8.7. Para todo o intervalo de velocidades medido, os valores de $Y(H^+ + O^+)$ estão acima dos obtidos para $Y(H^+ + OH^+)$. Para os valores de $Y(H^+ + OH^+)$ existe um mínimo na região de velocidades entre 2,4 a 4,1 v/v_0 ; em contrapartida, existe um máximo na mesma região de velocidades para os valores de $Y(O^{2+})$. Na comparação entre os valores de $Y(H^+ + OH^+)$, de $Y(H^+ + O^+)$ e de $Y(O^{2+})$ obtidos para os projéteis Li^{3+} , H^+ e elétrons, fica evidente a maior eficiência do projétil Li^{3+} em fragmentar a molécula de água.

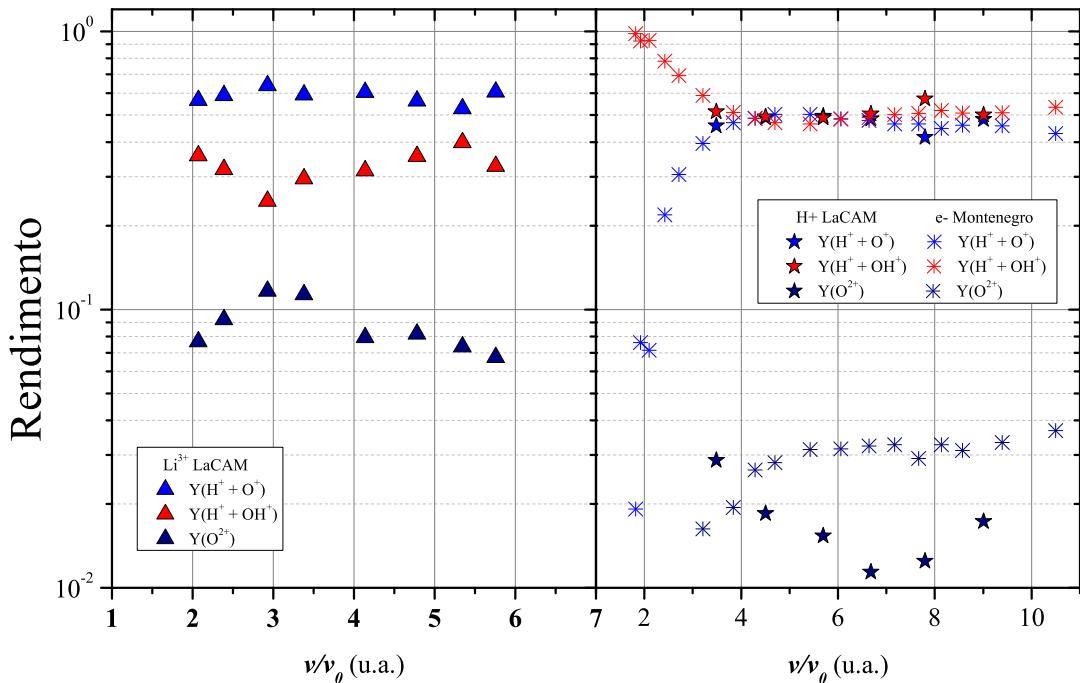


Figura 8.9: Comparação entre os valores de rendimento produzidos pelo impacto dos feixes de Li^{3+} , de H^+ e de elétrons. Os dados de elétrons foram obtidos por Montenegro e colaboradores [73], os dados para feixe de H^+ e Li^{3+} são resultados deste trabalho.

9

Conclusões e trabalhos futuros

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre os processos da fragmentação molecular de água no estado gasoso pelo impacto de feixes de fótons e de de H^+ e de Li^{3+} . Foram obtidos valores para as seções de choque absoluta de ionização da água, para os feixes de Li^{3+} , H^+ e fótons, e de captura, para o feixe de Li^{3+} . O intervalo de energia utilizado nas medidas com o feixe de Li^{3+} foi de 750 a 5800 keV. Para o feixe de H^+ , o intervalo de energia é entre 300 a 2000 keV. No caso dos fótons as fragmetações foram medidas no intervalo de energia de 38 a 170 eV.

Medidas de duplas coincidências foram realizadas. Devido a possibilidade de falso negativo na detecção de duplas, foi desenvolvida uma metodologia para a correção do número de eventos duplos ($H^+ + OH^+$, $H^+ + O^+$, $H^+ + O^{2+}$) e simples (H_2O^+ , $H^0 + OH^+$, $2H^0 + O^+$, $H^+ + OH^0$ e $H^+ + O^0 + H^0$). Essa metodologia está baseada na hipótese que todo sinal medido do fragmento O^{2+} , através de captura eletrônica simples, necessariamente é precedido por um sinal do fragmento H^+ . Para o projétil Li^{3+} , as seções de choque absolutas para captura eletrônica simples e ionização da água foram determinadas através do método de *crescimento* e são medidas pioneiras. Para o feixe de H^+ a seção de choque total de ionização foi obtida a partir de normalização com dados disponíveis na literatura.

A partir do número corrigido de eventos únicos e de pares iônicos, foram obtidos valores de seção de choque parcial de ionização e de captura eletrônica da água devido a interação com o projétil Li^{3+} . Com as seções de choque parciais foi possível obter a seção de choque para ionização simples (σ_{01}), dupla (σ_{02}) e no caso do projétil Li^{3+} , tripla (σ_{03}). As razões $(\sigma_{02}/\sigma_{01})^{Li^{3+}}$ e $(\sigma_{02}/\sigma_{01})^{H^+}$ apresentaram boa concordância quando comparadas com resultados teóricos disponíveis na literatura. Isso indica que a metodologia para a correção do número de eventos medidos foi eficiente. Foram determinados valores de frações de fragmentação para o impacto de prótons. Com esses valores foram desenvolvidas curvas teóricas de seção de choque para produção dos pares iônicos $H^+ + OH^+$ e $H^+ + O^+$. É importante frisar que os resultados obtidos de seção de choque de ionização de pares iônicos, foram determinados a partir dos resultados teóricos apresentados por Murakami e colaboradores [19] de seções de choque de ionização para a produção dos fragmentos OH^+ , O^+ e H^+ . Os resultados foram comparados e concordam com os valores expe-

rimentais obtidos neste trabalho e com dados para impacto de elétrons disponíveis na literatura.

Através de gráfico ternário foi possível comparar entre si as frações de produção dos fragmentos OH^+ , O^+ e H^+ gerados pelos três projéteis utilizados neste trabalho. Nessa comparação foi observado que a produção relativa do fragmento O^+ , tanto por feixe de fótons com energia entre 38 a 52 eV quanto por feixe de H^+ com energias no intervalo de 300 a 2000 keV, possuem valores semelhantes.

Com relação ao projétil Li^{3+} foi observado que a produção de pares iônicos é superior às medidas com projéteis H^+ e elétrons de mesma velocidade. Isso indica que orbitais mais internos são acessados provocando vacância e posterior rearranjo dos elétrons.

Dados pioneiros de seção de choque de ionização e captura para a produção de pares iônicos foram fornecidos. A inclusão desses dados no cálculo da seção de choque de produção para cada íon pertencente ao par se mostrou imprescindível. Uma característica interessante dos dados obtidos para fótons incidentes com valor de momento abaixo de 2,2 u.a. (52 eV) é que, quando comparados com dados disponíveis na literatura para elétrons com valores de momento abaixo de 3,2 u.a. (140 eV), foi observado que as curvas rendimento para a produção dos fragmentos OH^+ e H^+ possuem a mesma forma e o mesmo comportamento.

Como continuidade ao estudo da fragmentação da molécula de água em vapor pelos projéteis utilizados neste trabalho, duas medidas podem ser realizadas. A primeira medida é a da σ_i , de $\sigma_i^{s,X}$ e de $\sigma_i^{d,X+Y}$, produzida por feixe de H^+ com velocidade abaixo de $3 v/v_0$. Essa medida viabilizá a comparação com os dados disponíveis na literatura para impacto de elétrons. A segunda medida é a determinação das σ_i , de $\sigma_i^{s,X}$ e de $\sigma_i^{d,X+Y}$ para o impacto do projétil Li^{3+} com energias acima de 5800 keV. Essa medida possibilitá a constatação da intercessão entre os valores de $Y(\text{H}^+)$ e $Y(\text{OH}^+)$ apresentados na figura 8.7. A verificação desta intercessão revelaria um comportamento similar entre a produção de fragmentos para o impacto de feixes de elétrons, prótons e de Li^{3+} .

Referências Bibliográficas

- [1] David L. Nelson, Michael M. Cox, *Principles of Biochemistry* (W. H. Freeman and Company, New York, 2008). 2
- [2] I. Linert, M. Dampc, B. Mielewska and M. Zunek, *Eur. Phys. J. D* **66**, 20 (2012). 1
- [3] G. Vall–Ilosera *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom.* **275**, 55 (2008). 1
- [4] G. Vall–Ilosera *et al.*, *J. Chem. Phys.* **128**, 044316 (2008). 1
- [5] H. Luna *et al.*, *Phys. Rev. A* **75**, 042711 (2007). (document), 1, 1.2, 6.1, 6.4, 6.3.2, 6.6, 6.3.3, 6.7, 6.8, 6.14, 6.17, 8.6, 8.7
- [6] D.T. Hall, D.F. Strobel, P.D. Feldman, M.A. McGrath and H.A. Weaver, *Nature* **373**, 677 (1995). 1
- [7] H. Luna and E.C. Montenegro, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 043201 (2005). (document), 1, 1.2, 7.3, 7.14, 7.15
- [8] F. Alvarado, R. Hoekstra and T. Schlathölter, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38** 4085. 1
- [9] John J. Coen *et al.* *Int. J. Radiation Oncology Biol. Phys.*, Vol. 82, No. 2, 201, (2012). 1
- [10] Anna Nikoghosyan *et al.* *Int. J. Radiation Oncology Biol. Phys.*, Vol. 58, No. 1, 89, (2004). 1
- [11] Annie W. Chan and Nobert J. Liebsch, *Journal of Surgical Oncology* **97**, 697, 2008. 1
- [12] Janneke P.C. Grutters *et al.* *Radiotherapy and Oncology* **95**, 32, (2010). 1
- [13] Tadaaki Miyamoto *et al.* *Journal of Thoracic Oncology*, Vol. 2 No. 10, 2007. 1
- [14] Raymond Miralbell, *Int. J. Radiation Oncology Biol. Phys.*, Vol. 54, No. 3, 824, (2002). 1

- [15] Marília Tavares Christóvão, Radiol. Bras. **43** (4), 249 (2010). 1
- [16] Joakim Laksman *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys., **15**, 19322, (2013). 1, 1.1
- [17] M. M. Sant'Anna, H. Luna, A. C. F. Santos, C. McGrath, M. B. Shsh, E. G. Cavalcanti, G. M. Sigaud, and E. C. Montenegro, Physica Scripta. Vol. T110, 374–378, 2004. 1
- [18] J. H. McGuire, Phys. Rev. Letters **49**, 1153 (1982). 1
- [19] M. Murakami, T. Kirchner, M. Horbatsch and H. J. Lüdde, Phys. Rev. A **85**, 052713 (2012). (document), 1, 6.2, 6.2.3, 6.3.3, 6.6, 6.7, 6.8, 6.3.4, 6.12, 6.13, 6.3.4, 6.15, 6.16, 6.17, 6.18, 8.3, 8.6, 9
- [20] K. Kato *et al.*, Phys. Rev. A **86**, 014702 (2012). 1
- [21] Katsuyuki Nobusada and Kiyoshi Tanaka, Journal of Chemical Physics, **112**, 17, 2000. 1
- [22] B. Gervais, E. Giglio, L. Adoui, A. Cassimi, D. Duflot and M. E. Galassi, The Journal of Chemical Physics, **131**, 024302, 2009. 1
- [23] K.H. Tan, C.E. Brion, P.E. Van der Leeuw, and M.J. Van der Wiel, Chem. Phys. **29**, 299 (1978). (document), 1.1, 5.1, 5.3, 5.5, 5.3, 6.2.3, 6.3.2, 6.2, 8.1
- [24] G.N. Haddad and James A.R Samson J. Chem. Phys. **84**, (12) (1986). 1.1, 4.2, 5.3
- [25] M.S. Banna, B.H. McQuaide, R Malutzki and V. Schmidt, J. Chem. Phys. **84** (9) (1986). (document), 1.1, 5.3, 5.5, 5.3
- [26] John H.D. Eland, Chemical Physics **323**, 391, (2006). 1.1, 5.2
- [27] D. Winkoun, G. Dujardin, L. Hellner and M. J. Besnard, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **21** 1385 1988. 1.1, 8.3
- [28] P.L. Kronebusch and J. Berkowitz, Int. Journal of Mass Spect. and Ion Physics, **22**, 283 (1976). 1.1
- [29] P.J. Richardson, J.H.D. Eland, P.G. Fournier, D.L. Cooper, Journal of Chemical Physics, **84**, 6, 1986. 1.1
- [30] A. Naves de Brito, R. Feifel, A. Mocellin, A.B. Machado, S. Sundin, I. Hjelte, S.L. Sorensen, O. Björneholm, Chemical Physics Letters **309**, 377 (1999). 1.1, 8.1

- [31] M.N. Piancastelli, A. Hempelmann, F. Heiser, O. Gessner, A. Rüdel and U. Becker, *Physical Review A* **59**, 300 (1999). 1.1
- [32] U. Werner, K. Beckord, J. Becker, and H.O. Lutz, *Nuclear Inst. and Methods in Phys. Research B* **98**, 385 (1995). 1, 1.2
- [33] I. Ben-Itzhak, S.G. Ginter, and K.D. Carnes, *Nuclear Inst. and Methods in Phys. Research B* **66**, 401 (1992). 1
- [34] G. Dujardin, D. Winkoun and Sydney Leach, *Physical Review A* **31**, 3027 (1985). 1
- [35] M. Simon, T. LeBrum, P. Morin, M. Lavollée, J.L. Maréchal, *Nucl. Instrum. Methods B* **62** 167 (1991). 1, 4.1.1
- [36] I. Ben-Itzhak *et al.*, *Nuclear Inst. and Methods in Phys. Research B* **233**, 284 (2005). 1, 1.2
- [37] G.H. Oliveira, C. Caraby, P. Jardin, A. Cassimi, L. Adoui and B. Gervais, *Phys. Med. Biol.* **43**, 2347, 1998. 1, 1.2
- [38] M.E. Rudd, A. Itoh and T.V. Goffe, *Phys. Rev. A* **32**, 2128 (1985). 1.2
- [39] M.E. Rudd, A. Itoh and T.V. Goffe, *Phys. Rev. A* **32**, 2499 (1985). 1.2
- [40] Jyoti Rajput, C.P. Safvan, *Physical Review A* **84**, 052704 (2011). 1.2
- [41] P. Sobocinski, *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38**, 2495 (2005). 1.2
- [42] U. Werner, K. Beckord, J. Becker, and H.O. Lutz, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1962 (1995). (document), 1.2, 6.4, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9, 6.10, 6.3.4, 6.14, 6.17, 6.4, 6.18, 8.6, 8.7
- [43] L.H. Toburen, M.Y. Nakai, and R.A. Langley, *Phys. Rev.* **171**, 114 (1968). 1.2
- [44] A.L.F. Barros, J. Lecointre, H. Luna, M.B. Shah and E.C. Montenegro, *Physical Review A* **80**, 012716 (2009). 1.2
- [45] E.C. Montenegro, M.B. Shah, H. Luna, S.W.J. Scully, A.L.F. de Barros, J.A. Wyer and J. Lecointre, *Physical Review Letters* **99**, 213201 (2007). 1.2
- [46] M.N. Piancastelli, R. Sankari, S. Sorensen, A. De Fanis, H. Yoshida, M. Kitajima, H. Tanaka and K. Ueda, *Physical Review A* **71**, 010703 (2005). (document), 2.1, 8.1

- [47] Wolfgang Demtröder, **Molecular Physics** Theoretical Principles and Experimental Methods. (2005) WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA Weinheim. (document), 2.1.2, 2.3
- [48] R. Middleton, "A Negative Ion Cookbook", october 1989. (Revised February 1990). Disponível na internet via www.pelletron.com/cookbook.pdf Arquivo consultado em Dezembro de 2014. 3.1.1
- [49] Alcantara, Katiane Fernandes de. Estudo da Fragmentação da molécula de CH_2Cl_2 por impacto de fótons e de prótons. 2014. 147fls. Tese Doutorado. Instituto de Física - UFRJ. Fevereiro de 2014. (document), 3.6, 3.15, 3.3, 4.1, 4.1.1
- [50] Ihani Junger de Souza Dissertação de Mestrado - Ionização Múltipla de Neônio Induzida pelos Projéteis Li^{3+} e C^{3+} . (document), 3.1.5, 3.11, 3.12
- [51] L.H. Toburen and M.Y. Nakai, Phys. Rev. **177**, 191 (1969). 3.1.7
- [52] P. Atkins and R. Friedman (2011), *Molecular Quantum Mechanics* quinta edição, Oxford University Press, Oxford, UK.
- [53] W. Wolff, Ihani J. de Souza, André C. Tavares, G.F.S de Oliveira and H. Luna, Rev. Sci. Instrum. **83**, 123107 (2012). (document), 3.10, 4.4.1, 7.2.1, 8.3, 8.3
- [54] D.A. Dahl, J.E. Delmore and A.D. Appelhans, Rev. Sci. Instrum. **61**, 607 (1990). 3.1.7
- [55] F. Burmeister, L.H. Coutinho, R.R.T. Marinho, M.G.P. Homem, M.A.A. de Moraes, A. Mocellin, O. Björneholm, S.L. Sorense, P.T. Fonseca, A. Lindgren, A. Naves de Brito, J. Elec. Spec. Rel. Phen. **180**, 6 (2010). (document), 3.2, 4.1.1, 4.1.1, 4.1
- [56] A.C.F Santos, C.A Lucas, G.G.B. de Souza, Chemical Physics **282** 315 (2002). 4.1.1
- [57] K.F. Alcantara, W. Wolff, A.H.A. Gomes, L. Sigaud, S. Soriano, V. Oliveira, A.B Rocha and A.C.F Santos, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **44** 165205. 4.1.1
- [58] James A.R. Samson, T. Masuoka, P.N. Pareek, and G.C. Angel, J. Chem. Phys. **86** 6128 (1987). (document), 4.1.1, 4.1

- [59] I. Ben-Itzhak, S.G. Ginther, and K.D. Carnes, Phys. Rev. A **47**, 2827 (1993). 4.1.2, 4.1.4
- [60] W. Wolff (*Private Communication*). 4.1.2
- [61] M.E. Rudd, T.V. Goffe, R.D. DuBois, and L.H. Toburen, Phys. Rev. A **31**, 492 (1985). 4.3
- [62] H. Tawara and A. Russek, Rev. Mod. Phys. **45**, 178 (1973). 4.4.1
- [63] Attix, Frank H. *Introduction to radiological physics and radiation dosimetry* (A Wiley-Interscience publication) John Wiley and Sons 1986. 5.1
- [64] J.H. McGuire, *Electron Correlation Dynamics in Atomic Collisions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997). 6.2.1
- [65] P. Hohenberg and W. Kohn, Physical Review **136**, 3B (1964). 6.2.2
- [66] C. Illescas, L.F. Errea, L. Méndez, B. Pons, I. Rabadán and A. Riera, Phys. Rev. A, **83**, 052704 (2011). (document), 6.2.3, 6.6, 6.7, 6.8
- [67] E.C. Montenegro, Journal of Physics: Conference Series **194**, 012049 (2009). (document), 6.3.2, 6.2, 6.3.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.3.4, 6.4, 6.3.4
- [68] F. Gobet *et al.*, Phys. Rev. A **70**, 062716 (2004). (document), 6.4, 6.17, 6.18
- [69] Y. Hatano, Y. Katsumura, A. Mozumder, *Charged Particle and Photon Interactions with Matter* CRC Press Taylor and Francis Group (2011). (document), 6.18, 7.3
- [70] W.S. Melo, M.M. Sant'Anna, A.C.F Santos, G.M. Sigaud, and E.C. Montenegro Phys. Rev. A **60**, 1124 (1999). 7.1
- [71] N.H. March, Advan. Phys. 6, 1 (1957) 3
- [72] U. Werner, J. Becker, T. Farr and H.O. Lutz, Nuclear Inst. and Methods in Phys. Research B. **124**, 298 (1997).
- [73] E.C. Montenegro, S.W.J. Scully, J.A. Wyer, V. Senthil, M.B. Shah, J. Elec. Spec. Rel. Phen. **155**, 81 (2007). (document), 6.3.4, 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16, 6.4, 6.17, 6.18, 8.2, 8.3, 8.5, 8.6, 8.7, 8.4, 8.8, 8.9
- [74] S.Y. Truong, A.J. Yencha, A.M. Juarez, S.J. Cavanagh, P. Bolognesi, G.C. King, Chemical Physics Letters **474**, 41 (2009). 8.3

- [75] S. Wexler, *The Journal of Chemical Physics* **41**, 2781 (1964). 8.3
- [76] Raj Singh, Pragya Bhatt, Namita Yadav and R Shanker, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **46** 085203 2013.
- [77] B. Gervais, M. Beuve, G.H. Oliveira, M.E. Galassi, *Radiation Physics and Chemistry* **75**, 493, (2006). (document), 6.18
- [78] C.A. Tachino, J.M. Monti, O.A. Fojón, C. Champion and R.D. Rivarola, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **47** 035203 2014.
- [79] E.C. Montenegro, W.E. Meyerhof, J.H. McGuire, *Advan. in Atomic Mol. and Oopt. Phys.*, vol. **34**, 249, (1994).
- [80] Coutinho, Lúcia Helena. Estudos espectroscópicos em átomos e moléculas: cálculos de forças de osciladores e tempos de vida para íons de Si, medidas de momento de recuo de íons em átomos de Cs resfriados a laser e medidas de multicoincidência em moléculas de N₂ e O₂. 2003. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".
- [81] N. Yamamoto *et al.*, *Lung Cancer* **42**, 87 (2003).
- [82] A. Nikoghosyan *et al.*, *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* **58**, 89 (2004).
- [83] F. Gobet *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3751 (2001). (document), 6.6, 6.7, 6.8, 6.9, 6.10, 6.14
- [84] P.M.Y. Garcia *et al.*, *Phys. Rev. A*, **77**, 052708 (2008). (document), 7.14
- [85] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M.A. Huels and L. Sanche, *Science* **287**, 1658 (2000).
- [86] www.ortec-online.com .
- [87] www.fastcom.com .
- [88] E.C. Montenegro, G. M. Sigaud and W. E. Meyerhof, *Phys. Rev. A* **45**, 1575 (1992).
- [89] W. Wolf *et al.*, *Phys. Rev. A* **80**, 032703 (2009).
- [90] L. Sigaud *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43**, 105203 (2010).
- [91] W.C. Wiley and I.H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).

A

Tabelas com os valores de seção de choque em Mb.

Neste apêndice são apresentados as tabelas com os valores de seção de choque dados obtidos nas medidas de fragmentação da molécula de água por impacto dos projéteis utilizados neste trabalho. Os valores de SC em Mb são apresentados nas seções A.1, A.2, A.4.

A.1

Valores de seção de choque de ionização para a colisão de fótons de energia 38-170 eV com vapor de água.

Tabela A.1: Valores de seção de choque de ionização em Mb para a produção de fragmentos devido ao impacto de fótons com a molécula de água.

Energia (eV)	H_2O^+	OH^+	O^+	$O^{2+}(10^3)$	H^+
38	$7,96 \pm 0,05$	$2,86 \pm 0,04$	$0,23 \pm 0,01$	—	$1,42 \pm 0,01$
40	$6,52 \pm 0,06$	$2,33 \pm 0,04$	$0,23 \pm 0,01$	—	$1,24 \pm 0,02$
45	$5,24 \pm 0,04$	$1,87 \pm 0,04$	$0,25 \pm 0,01$	—	$1,15 \pm 0,02$
50	$4,13 \pm 0,05$	$1,51 \pm 0,05$	$0,29 \pm 0,01$	—	$1,16 \pm 0,03$
52	$3,76 \pm 0,05$	$1,39 \pm 0,06$	$0,30 \pm 0,01$	—	$1,15 \pm 0,03$
60	$2,66 \pm 0,03$	$1,01 \pm 0,05$	$0,32 \pm 0,01$	$3,2 \pm 0,3$	$1,02 \pm 0,02$
70	$1,93 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,01$	$2,2 \pm 0,2$	$0,77 \pm 0,01$
80	$1,46 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,01$	$1,4 \pm 0,2$	$0,61 \pm 0,01$
90	$1,16 \pm 0,02$	$0,43 \pm 0,02$	$0,17 \pm 0,01$	$1,3 \pm 0,1$	$0,51 \pm 0,01$
95	$1,04 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,01$	$1,5 \pm 0,1$	$0,48 \pm 0,01$
100	$0,96 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,01$	$1,7 \pm 0,2$	$0,46 \pm 0,01$
120	$0,73 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,01$	$2,8 \pm 0,2$	$0,40 \pm 0,01$
140	$0,64 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$	$3,5 \pm 0,2$	$0,38 \pm 0,01$
150	$0,60 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,02$	$0,17 \pm 0,01$	$3,5 \pm 0,2$	$0,38 \pm 0,01$
170	$0,54 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	$4,5 \pm 0,3$	$0,39 \pm 0,01$

Tabela A.2: Valores de seção de choque de ionização em Mb para a produção de dois fragmentos carregados devido ao impacto de fóton com a molécula de água.

Energia (eV)	$H^+ + OH^+(10^2)$	$H^+ + O^+(x10^3)$
38	1,77±0,13	5,10 ± 0,07
40	1,88±0,16	6,36 ± 0,09
45	3,15±0,16	9,44 ± 0,09
50	4,26±0,20	17,03 ± 1,49
52	5,03±0,21	22,30 ± 1,86
60	4,29±0,18	27,85 ± 1,45
70	3,03±0,14	18,23 ± 1,06
80	2,36±0,12	13,50 ± 0,88
90	1,74±0,09	11,68 ± 0,79
95	1,57±0,09	11,86 ± 0,77
100	2,03±0,10	15,94 ± 0,92
120	1,60±0,09	18,35 ± 1,00
140	1,32±0,06	17,90 ± 0,75
150	1,05±0,12	17,21 ± 1,52
170	1,04±0,09	16,14 ± 1,12

A.2

Valores de seção de choque de ionização para a colisão entre H^+ com energia de 300-2000 keV com vapor de água.

Tabela A.3: Valores de seção de choque de ionização em Mb para a produção de fragmentos devido ao impacto de próton com a molécula de água.

Energia (keV)	H_2O^+	OH^+	O^+	O^{2+}	H^+
300	194,45±24	77,43 ± 12	13,34 ± 2,01	0,4 ± 0,1	57,8 ± 7
500	149,06±15	45,22 ± 1,4	7,32 ± 0,9	0,2 ± 0,1	37,3 ± 3
800	106,67±11	30,25 ± 1,7	3,52 ± 0,4	0,1 ± 0,1	23,8 ± 2
1100	81,72±8	24,48 ± 0,6	3,04 ± 0,4	< 0,1	18,4 ± 2
1500	64,44±7	18,93 ± 0,6	2,11 ± 0,2	< 0,1	13,8 ± 1
2000	51,59±5	14,86 ± 0,4	1,38 ± 0,2	< 0,1	10,8 ± 1

Tabela A.4: Valores de seção de choque de ionização em Mb para a produção de dois fragmentos carregados devido ao impacto de próton com a molécula de água.

Energia (keV)	$H^+ + OH^+$	$H^+ + O^+$	$H^+ + O^{2+}$
300	7,1±0,8	6,4 ± 0,8	< 0,1
500	4,3±0,8	4,3 ± 0,9	< 0,1
800	2,1±0,3	2,1 ± 0,3	< 0,1
1100	1,8±0,2	1,7 ± 0,2	< 0,1
1500	1,4±0,2	1,0 ± 0,2	< 0,1
2000	0,8±0,1	0,8 ± 0,2	< 0,1

A.3

Valores de seção de choque de ionização para a colisão entre Li^{3+} com energia de 750-5800 keV com vapor de água.

Tabela A.5: Valores de seção de choque de ionização em Mb para a produção de fragmentos devido ao impacto de Li^{3+} com a molécula de água.

Energia (keV)	H_2O^+	OH^+	O^+	O^{2+}	H^+
750	334,01±65	77,15 ± 12	32,94 ± 6	4,46 ± 1	155,95 ± 23
1000	518,67±97	163,34 ± 24	99,06 ± 18	15,49 ± 3	343,11 ± 46
1500	470,24±99	168,51 ± 29	106,63 ± 23	19,46 ± 4	308,19 ± 46
2000	475,85±101	153,71 ± 24	88,95 ± 17	17,04 ± 4	343,98 ± 49
3000	503,26±103	176,77 ± 27	104,75 ± 18	11,21 ± 3	313,19 ± 44
4000	523,27±99	179,78 ± 28	82,97 ± 14	9,14 ± 2	273,63 ± 38
5000	578,35±102	202,07 ± 30	72,88 ± 11	7,22 ± 2	236,53 ± 37
5800	455,98±85	155,40 ± 25	53,63 ± 10	4,83 ± 1	175,56 ± 25

Tabela A.6: Valores de seção de choque de ionização em Mb para a produção de dois fragmentos carregados devido ao impacto de Li^{3+} com a molécula de água.

Energia (keV)	$\text{H}^+ + \text{OH}^+$	$\text{H}^+ + \text{O}^+$	$\text{H}^+ + \text{O}^{2+}$
750	32,94±6	20,78 ± 4	4,46 ± 1
1000	99,06±18	53,65 ± 10	15,49 ± 3
1500	106,63±23	41,05 ± 8	19,46 ± 4
2000	88,95±17	44,38 ± 9	17,04 ± 4
3000	85,41±17	44,62 ± 9	11,21 ± 4
4000	62,87±12	39,81 ± 7	9,14 ± 2
5000	51,75±9	39,11 ± 7	7,22 ± 2
5800	43,45±8	23,51 ± 5	4,83 ± 1

A.4

Valores de seção de choque de captura eletrônica simples para a colisão entre Li^{3+} com energia de 750-5800 keV com vapor de água.

Tabela A.7: Valores de seção de choque de captura eletrônica simples em Mb para a produção de fragmentos devido ao impacto de Li^{3+} com a molécula de água.

Energia (keV)	H_2O^+	OH^+	O^+	O^{2+}	H^+
750	68,68±9	49,76 ± 7	142,84 ± 20	51,33 ± 7	262,35 ± 23
1000	33,87±5	32,62 ± 4	103,26 ± 14	36,29 ± 5	182,62 ± 16
1500	10,84±2	14,27 ± 3	57,29 ± 9	23,70 ± 4	102,57 ± 11
2000	6,50±1	9,06 ± 1	40,59 ± 6	16,55 ± 2	63,18 ± 7
3000	2,61±0,6	3,08 ± 0,4	12,66 ± 2	4,9 ± 1	21,09 ± 2
4000	1,03±0,2	1,17 ± 0,2	5,56 ± 0,8	2,26 ± 0,4	9,72 ± 1
5000	0,62±0,1	0,67 ± 0,1	3,06 ± 0,4	1,26 ± 0,2	4,80 ± 0,5
5800	0,38±0,1	0,37 ± 0,06	1,71 ± 0,3	0,84 ± 0,1	2,79 ± 0,3

Tabela A.8: Valores de seção de choque de captura eletrônica simples em Mb para a produção de dois fragmentos carregados devido ao impacto de Li^{3+} com a molécula de água.

Energia (keV)	$\text{H}^+ + \text{OH}^+$	$\text{H}^+ + \text{O}^+$	$\text{H}^+ + \text{O}^{2+}$
750	142,84±20	30,34 ± 5	51,53 ± 7
1000	103,26±14	19,95 ± 3	36,29 ± 5
1500	57,29±8	10,44 ± 3	23,70 ± 4
2000	40,59±6	6,04 ± 1	16,55 ± 2
3000	12,66±2	1,97 ± 0,3	4,9 ± 1
4000	5,56±1	0,7 ± 0,15	2,26 ± 0,4
5000	3,06±0,4	0,48 ± 0,1	1,26 ± 0,2
5800	1,71±0,3	0,24 ± 0,04	0,84 ± 0,14

B**Trabalhos publicados no decorrer da tese****B.1****Electron energy loss in liquid water**

Journal of Physics: Conference Series **388** (2012) 052006

B.2**Electron-recoil ion and recoil ion-projectile coincidence techniques applied to obtain absolute partial collision cross section**

Review of Scientific Instruments **83**, 123107 (2012)

B.3**Influence of inner-shell electron removal on the multiple ionization of Kr and Xe by protons**

J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **47** (2014) 045201

B.4**Absolute total and partial dissociative cross sections of pyrimidine at electron and proton intermediate impact velocities**

The Journal of Chemical Physics **140**, 064309 (2014)

B.5**Double ionization of water molecules induced by swift protons**

Physical Review A **92**, 032714 (2015)