



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

Programa de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

**Espectrometria de átomos neutros lentos
por tempo de voo**

Italo Prazeres do Nascimento Dias

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Espectrometria de átomos neutros lentos por tempo de voo

Italo Prazeres do Nascimento Dias

Orientadora: Aline Medina dos Santos

Coorientador: Nelson Velho de Castro Faria

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Salvador-BA, 2017

Espectrometria de átomos neutros lentos por tempo de voo

Por Italo Prazeres do Nascimento Dias

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física.

Data de aprovação: 07/03/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a. Aline Medina dos Santos (Orientadora)

Universidade Federal da Bahia

Prof. Nelson Velho de Castro Faria (Co-Orientador)

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Mirco Ragni

Universidade Estadual de Feira de Santana

Prof. Denis Gilbert Francis David

Universidade Federal da Bahia

RESUMO

Espectrometria de átomos neutros lentos por tempo de voo

Italo Prazeres do Nascimento Dias

Orientadora: Aline Medina dos Santos

Coorientador: Nelson Velho de Castro Faria

Resumo da dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Esta dissertação envolve o projeto de dois aparatos experimentais para espectrometria de átomos neutros lentos por tempo de voo para o Laboratório de Espectroscopia Molecular e Filmes Finos (LEMFF) do IF-UFBA e o Laboratório de Átomos Gêmeos (LAG) do IF-UFRJ. Com o equipamento construído no LAG, foram obtidos espectros de tempo de voo de átomos de hidrogênio metaestáveis, $H(2s)$, oriundos da dissociação do hidrogênio molecular induzida por elétrons com energias entre 50 e 100 eV. A detecção foi feita de forma indireta após *quenching* entre os estados $2s-2p$ induzido por um campo elétrico. Foram utilizadas curvas de potencial da molécula para simular a contribuição dos estados de interesse e comparar com o espectro experimental. A motivação para esta dissertação é estudar a dissociação de uma molécula diatômica em um par de átomos neutros, os chamados átomos gêmeos, como proposto por David Bohm baseado no famoso artigo de Einstein, Podolsky e Rosen. Mas o aparato projetado também poderá ser utilizado para o estudo da espectrometria de outros átomos neutros e lentos, abrindo, assim, duas novas linhas de pesquisa em ambos os laboratórios.

Palavras-chave: hidrogênio, H_2 , metaestáveis, TOF.

Salvador, Março de 2017

ABSTRACT

Time-of-flight spectrometry of neutral slow atoms

Italo Prazeres do Nascimento Dias

Advisor: Aline Medina dos Santos

Co-advisor: Nelson Velho de Castro Faria

Abstract da dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

This dissertation involves the design of two experimental apparatuses for slow neutron atom time-of-flight spectrometry for the Laboratório de Espectroscopia Molecular e Filmes Finos (LEMFF) in IF-UFBA and the Laboratório de Átomos Gêmeos (LAG) in IF-UFRJ. With the equipment constructed in the LAG, time-of-flight spectra were obtained for metastable hydrogen atoms, H(2s), derived from the dissociation of molecular hydrogen induced by electrons with energies between 50 and 100 eV. The detection was done indirectly after quenching between the 2s and 2p states induced by an electric field. Potential curves of the molecule were used to simulate the contribution of the states of interest and to compare with the experimental spectrum. The motivation for this dissertation is to study the dissociation of a diatomic molecule in a pair of neutral atoms, the so-called twin atoms, as proposed by David Bohm based on the famous article by Einstein, Podolsky and Rosen. But the projected apparatus can also be used to study the spectrometry of other neutral and slow atoms, thus opening two new lines of research in both laboratories.

Keywords: hydrogen, H₂, metastable, TOF.

Salvador, Março de 2017

*Dedico este trabalho a
Aline Medina.*

AGRADECIMENTOS

Núbia Prazeres, minha mãe, por todo amor, carinho e dedicação, por me apoiar e por compreender minha ausência em alguns momentos juntamente à minha família e amigos, em especial Nair Prazeres (Dai), Rita de Cássia Prazeres e Paloma Prazeres.

Aline Medina por me “abraçar”, motivar e me orientar nessa dura jornada desde a iniciação científica, servindo de exemplo.

Amanda Alencar por ser uma verdadeira companheira e me aturar.

Nelson V. de Castro Faria por compartilhar suas sábias palavras e vasta experiência e por possibilitar o desenvolvimento deste trabalho juntamente a Ginette Jalbert, Fabio Zappa, Carlos Renato, François Impens, Marcelo Goulart, Leonardo Santos e Sérgio Varella.

Meus colegas e amigos da UFBA que colaboraram com meu desenvolvimento como pessoa e pesquisador.

Agradeço ao suporte financeiro e científico dado pelo CNPQ, UFBA e pelo programa Casadinho/PROCAD da CAPES.

Sumário

Sumário	iii
1 Introdução	1
2 Aparato experimental para estudo de átomos neutros	7
2.1 Fontes de excitação	7
2.1.1 Canhão de elétrons	8
2.1.2 Fonte de íons	10
2.1.3 Fonte VUV	11
2.2 Alvos moleculares	13
2.2.1 Célula gasosa com bombeamento diferencial	13
2.2.2 Jato efusivo	15
2.2.3 Jato supersônico	16
2.3 Detectores	18
2.3.1 Copo de Faraday	18
2.3.2 Channeltron	20
2.3.3 Microchannel Plate	22
2.4 Métodos de detecção	24

2.4.1	Ionização	25
2.4.2	Quenching	25
2.5	Espectrometria por tempo de voo (TOF)	26
2.6	Medida em coincidência	28
2.6.1	Posicionamento dos detectores	28
2.6.2	Montagem experimental do LAG e do LEMFF	30
3	Hidrogênio	33
3.1	Descrição Molecular	33
3.2	Processo de dissociação	41
4	Análise do H(2s)	45
4.1	Descrição experimental	46
4.1.1	Detecção do H(2s)	51
4.2	Espectros de tempo de voo	55
4.3	Comparação com as curvas de potencial do H ₂	59
5	Proposta de experimento	64
5.1	Medida de coincidência	65
5.2	Interferômetro Stern-Gerlach longitudinal	67
5.2.1	Análise do emaranhamento de Átomos Gêmeos	69
6	Conclusões	71
	Referências Bibliográficas	73

Capítulo 1

Introdução

No final do século XIX, novas descobertas científicas, teóricas e experimentais, demonstraram que a física precisava ser reformulada. Foi assim com o desenvolvimento da teoria da relatividade restrita. Sobre outro tema discutido na época, Max Planck, em 1900, sugeriu que a radiação emitida por um corpo negro era composta por valores discretos de energia. Baseado nesta ideia e tentando explicar o efeito fotoelétrico, em 1905, Albert Einstein postulou que a luz era quantizada, ou seja, era composta por partículas sem massa, que mais tarde foram chamadas de fótons. Será que elétrons, normalmente considerados partículas, poderiam ter um comportamento semelhante ao de uma onda?

A proposta da existência da chamada onda da matéria foi sugerida pelo físico Louis de Broglie em 1924; à teoria que se seguiu, foi dado o nome de Mecânica Quântica. Nela, o movimento de um objeto não era mais descrito por sua posição e momento, mas sim por uma função determinada por uma equação postulada por Schrödinger. Finalmente, Max Born deu uma interpretação a esse função de onda: não se é capaz de saber onde uma partícula está localizada, mas apenas saber qual a probabilidade de encontrá-la em determinada região.

Em 1935, Einstein, Podolsky e Rosen (EPR) publicaram o artigo “Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete?” [1], onde questionavam se a descrição da realidade por uma função de onda seria completa. Após definirem o que eles consideravam uma teoria completa, ou seja, a condição que “todo elemento da realidade

física deve ter um correspondente na teoria física”, para exemplificar, foram considerados dois sistemas hipotéticos que interagem por um determinado tempo e depois se separavam, deixando de interagir. Não é possível determinar através de cálculos qual o estado de cada sistema após a interação. De acordo com a mecânica quântica, é necessária alguma medida. Se medirmos, no primeiro sistema, duas grandezas físicas correspondentes a operadores que não comutam, encontraremos estados com funções de onda diferentes no segundo sistema. E como no momento da medida não existe mais interação entre os sistemas, uma mudança do segundo sistema não pode ser causada por uma medida no primeiro. Seria como se as duas grandezas físicas só fossem elementos da mesma realidade se medidas simultaneamente. Caso contrário, a realidade das duas grandezas do segundo sistema dependeria do processo de medida no primeiro. Mais tarde, esta questão foi comparada à uma “ação fantasmagórica à distância”, que ocorria quando dois sistemas, após serem separados, carregavam informações um do outro, mesmo quando à distâncias macroscópicas, violando assim a visão de realidade física local. Posteriormente, essa questão ficou conhecida como paradoxo EPR e o vínculo entre os sistemas foi denominado por Schrödinger de emaranhamento.

Na discussão do EPR, as grandezas físicas consideradas eram posição e momento. Em 1951, David Bohm, em seu livro didático “Quantum Theory” [2], propôs um experimento similar, onde as grandezas físicas consideradas eram componentes de spin em diferentes direções, que assim como posição e momento, não comutam. Nele, os dois sistemas interagentes eram “uma molécula composta de dois átomos”, que deixavam de interagir após a dissociação molecular. Supondo que a dissociação não muda o momento angular do sistema, ou seja, que não há torque durante a separação da molécula, mesmo após não existir mais interação, o par de átomos mantêm um vínculo entre si, o momento angular de spin do sistema permanece o mesmo. Considerar que o spin total da molécula é zero e saber que o spin de um átomo é $\hbar/2$ significa, de forma simplificada, que o spin de cada partícula aponta em direção oposta. Assim, se medimos que o spin de um dos átomos é $\hbar/2$ em uma dada direção, inferimos que o spin do outro átomo será $-\hbar/2$ na mesma direção.

Um aparato que possibilita a medição do momento magnético do átomo, que é proporcional ao spin do elétron, é o aparato de Stern-Gerlach [3], onde um feixe é separado

macroscopicamente em função dos spins das partículas que o constituem, na direção do gradiente do campo magnético no aparato. Assim, pode-se preparar um feixe de partículas com certo valor de spin efetuando uma filtragem. Mas, ao fazer passar o feixe assim preparado (selecionado em spin) por um segundo aparato de Stern-Gerlach, orientado perpendicularmente com respeito à direção do spin do feixe, efetua-se uma segunda filtragem. Utilizando um terceiro Stern-Gerlach orientado segundo a direção originária do spin ao sair do primeiro aparato, nota-se que a preparação inicial é perdida. Dotados desta ideia, em 1988, Englert, Schwinger e Scully publicaram uma série de três artigos [4–6] propondo o uso de um aparato do tipo Stern-Gerlach para separar macroscopicamente um feixe previamente preparado de partículas de spin $1/2$ e depois efetuar a união dele, sem medição, na tentativa de verificar se seria possível reconstruir o estado original do feixe.

Por outro lado, a teoria exposta por EPR só foi colocada realmente em dúvida pelo trabalho publicado por John Bell em 1964 [7] e, principalmente, pela experiência realizada por Alain Aspect em 1982 [8, 9].

Alguns trabalhos já foram bem sucedidos em fazer medidas de emaranhamento com fótons [10–14], fragmentos de condensados de Bose Einstein [15] e fônons aprisionados em íons [16]. No caso dos fótons gêmeos, o par emaranhado é criado após um fóton atravessar um cristal ótico não linear.

Do contexto exposto, surgiu a motivação para esta dissertação. Queremos estudar a dissociação de uma molécula diatômica em um par de átomos neutros, os chamados átomos gêmeos. A existência desse par foi demonstrada teoricamente [17] e experimentalmente [18]. Propomos, como perspectiva futura, um método para demonstrar o emaranhamento [19] utilizando dois interferômetros Stern-Gerlach em paralelo, que serão utilizados em sua versão longitudinal [20, 21]. O uso de um par desses interferômetros para analisar o emaranhamento dos átomos gêmeos é um experimento inédito e esta dissertação é um passo nesta direção.

Note então que o emaranhamento entre dois átomos que provieram de uma molécula excitada, após dissociação “espontânea”, embora intrinsecamente mais complexo do que o emaranhamento dos fótons gêmeos, por possuir estrutura interna, experimentalmente pode ser mais simples do que o estudo do emaranhamento de fragmentos de condensados de Bose-

Einstein, pois estes não são simples de fabricar, o que só um grupo conseguiu no Brasil [22–24]. Mesmo assim, o estudo dos átomos gêmeos possui limitações tanto na produção quanto na verificação do emaranhamento, pois é necessário que a molécula, que dissocia nos átomos, tenha momento angular total nulo e também que os fragmentos passem por um aparato para investigar quantitativamente a coerência de momento angular. A configuração experimental proposta permite distinguir claramente uma fragmentação que mantém coerência de spin de uma que não o faz e pode permitir estimar a pureza da matriz de densidade medindo a assimetria do sinal detectado. Este aparato pode ser visto como um análogo atômico de um interferômetro de fótons gêmeos e pode ser usado para investigar se o processo de dissociação molecular é adequado para a óptica coerente de átomos gêmeos [19].

Para estudar o emaranhamento de átomos neutros provenientes de uma mesma molécula, a primeira pergunta a se fazer é: qual molécula estudar? Por simplicidade a molécula de hidrogênio foi escolhida. Mas, para atravessar o interferômetro, é necessário manipular os átomos, então se torna necessário trabalhar com estados de vida média longa, como são os metaestáveis. Dentre os estados excitados da molécula de hidrogênio, o que se dissocia em dois átomos metaestáveis é o estado $Q_2 \ ^1\Sigma_g^+$, que fragmenta no par $H(2s) + H(2s)$ [17, 18]. Mas, devido à regra de seleção, este estado do H_2 não pode ser alcançado pela excitação por fótons, por isso escolhemos excitar a molécula por um feixe de elétrons. Produzir este par de átomos com intensidade suficiente para analisar seu emaranhamento não é trivial e nunca foi feito, já que este estado tem baixa probabilidade de excitação. Além destas dificuldades, o produto desta dissociação são dois átomos neutros e lentos, o que impossibilita sua detecção direta, já que eles não tem energia suficiente para arrancar elétrons da parede do detector. Assim, a detecção desses átomos neutros e lentos deve ser feita de maneira indireta, como por exemplo através da mistura (*quenching*) [25] do estado metaestável $2s$ com o estado $2p$ produzida por um campo elétrico. Esse estado $2p$ tem tempo de vida da ordem de nanosegundo e decai emitindo um fóton, que poderá ser detectado.

Para confirmar a produção do par de metaestáveis $H(2s)$ provenientes da mesma molécula, devemos detectá-los em coincidência. Os detectores devem ser posicionados de acordo com a dinâmica da interação elétron-molécula e da dissociação, já que neutros não

podem ser acelerados por uma diferença de potencial. Além disso, para evitar coincidências aleatórias, precisamos diferenciar os $H(2s)$ provenientes do $Q_2 \ ^1\Sigma_g^+$ dos $H(2s)$ que dissociam em pares $H(2s) + H(nl)$ provenientes de estados com outras simetrias. Para isso, realizamos um estudo do $H(2s)$ pela técnica de espectrometria por tempo de voo.

Na literatura, existem poucos artigos sobre o estudo de TOF de fragmentos neutros [26–28], apesar do seu estudo ser de grande importância para várias áreas da física. Nos processos de colisão são usualmente analisadas as partículas carregadas, porém, em muitos casos a maior parte dos fragmentos são neutros, o que já justifica a importância do seu estudo. Nesta técnica, os fragmentos neutros são separados de acordo com o tempo que levam para percorrer a trajetória entre a região de colisão e o detector, ou seja, de acordo com sua energia. Geralmente, esta técnica é aplicada à fragmentos carregados e, neste caso, eles são acelerados por uma diferença de potencial aplicada na região de produção, entram em uma região livre de campos e são separados em função da sua razão massa/carga [29,30]. No caso dos neutros, não precisamos de eletrodos de extração; os átomos metaestáveis percorrem uma região de voo livre de campos até o detector.

Esta dissertação é um resultado da colaboração entre pesquisadores dos Institutos de Física da Universidade Federal da Bahia (IF-UFBA) e da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IF-UFRJ). Com a motivação do estudo dos átomos $H(2s)$ gêmeos, foram analisadas as condições experimentais para medir pares de átomos neutros provenientes de uma mesma molécula. Após considerar diferentes fontes de excitação, tipos de alvo molecular e sistemas de detecção, foram projetados dois aparatos experimentais para medir átomos neutros em coincidência, um para o Laboratório de Espectroscopia Molecular e Filmes Finos (LEMFF) do IF-UFBA, e outro para o novo Laboratório de Átomos Gêmeos (LAG) do IF-UFRJ. Os aparatos projetados também permitem o estudo de átomos neutros pela técnica de espectrometria por tempo de voo utilizando um único detector. Dessa forma poderemos analisar os átomos neutros produzidos em processos de colisão de diferentes projéteis com diferentes alvos moleculares, abrindo uma nova e pouco explorada linha de pesquisa em ambos os laboratórios. Estes projetos são discutidos no capítulo 2.

No aparato projetado para a UFRJ, foram realizadas medidas de espectros de tempo

de voo do hidrogênio no estado 2s após a colisão com um feixe de elétrons pulsado. No capítulo 3, são descritas as características da molécula de Hidrogênio necessárias à interpretação dos resultados experimentais apresentados no capítulo 4. Nos espectros obtidos, foi possível analisar um grupo de átomos lentos provenientes da excitação da molécula para estados simplesmente excitados que dissociam em $H(2s) + H(1s)$ e um grupo de átomos mais rápidos, resultado da dissociação da molécula duplamente excitada. Entre os rápidos, temos os pares $H(2s) + H(nl)$, e, entre eles, o par de átomos gêmeos $H(2s) + H(2s)$.

No capítulo 5 apresentamos uma proposta para medir o par de átomos gêmeos em coincidência e verificar seu emaranhamento utilizando dois interferômetros Stern-Gerlach longitudinais.

Finalmente, no capítulo 6, apresentamos a conclusão desta dissertação.

Capítulo 2

Aparato experimental para estudo de átomos neutros

Neste capítulo, serão apresentados os equipamentos utilizados no projeto do aparato experimental para o estudo de átomos neutros, produzidos após dissociação molecular, pelas técnicas de espectrometria por tempo de voo e medidas em coincidência. Primeiro, são descritas as possíveis fontes de excitação, depois, os tipos de alvos moleculares que podem ser utilizados e os detectores. As escolhas foram feitas de acordo com os equipamentos disponíveis no LAG e com os recém adquiridos pelo LEMFF.

As especificidades do aparato utilizado para as medidas dos átomos H(2s) apresentadas nesta dissertação serão explicitadas no capítulo 4.

2.1 Fontes de excitação

A escolha da fonte é determinada a partir da escolha da molécula a ser estudada. No caso analisado nesta dissertação, o canhão de elétrons foi escolhido, pois além de estar disponível, tanto no LEMFF quanto no LAG, excitar a molécula de hidrogênio para o estado em que a dissociação leva a dois átomos metaestáveis não é possível com fótons devido à regra de seleção. Mas, futuramente, o aparato experimental projetado será utilizado para

o estudo de outros átomos neutros, que podem ser gerados por outras fontes de ionização, abrindo uma nova linha de pesquisa em ambos os laboratórios. No LEMFF, utilizaremos uma fonte de fótons na faixa do ultravioleta e, no LAG, uma fonte de íons. Além do canhão de elétrons, ambas também serão descritas a seguir.

2.1.1 Canhão de elétrons

Na montagem experimental, tanto do LAG quanto do LEMFF, é usado um sistema de fonte de elétrons pulsada de baixa energia. O canhão de elétrons é o modelo ELG-2 da Kimball Physics Inc. [31], que gera um feixe de elétrons com energia de 1 eV a 2 keV. Este canhão de elétrons é montado em um nipple CF 40 e possui um sistema de focalização e deflexão eletrostática. A energia, intensidade e colimação do feixe são ajustáveis independentemente em amplas faixas (energia de 1 eV a 2 keV; corrente: 1 nA até 10 μ A; diâmetro do feixe focalizado: 0,5 mm a 5 mm a uma distância de 20 mm; região de trabalho: de 5 mm a 100mm). O catodo pode ser usado com pressão de 10^{-11} Torr até 10^{-5} Torr.

O canhão de elétrons é pulsado por um gerador de pulsos de ultra alta velocidade modelo AVR-E2-C-P da Avtech Electrosystems. A largura dos pulsos pode variar de 20 ns a 100 μ s e a frequência máxima é de 100 kHz.

Os elétrons são produzidos por efeito termoiônico no catodo, que é formado por um disco de tântalo e um filamento produzindo um feixe plano quando o filamento é aquecido.

O sistema de deflexão eletrostática está esquematizado na figura 2.1. Ele é formado por um conjunto de grade, eletrodos cilíndricos e placas paralelas que servem para defletir e focalizar o feixe de elétrons após sua produção no catodo.

O feixe de elétrons é pré-acelerado entre a grade e o anodo e depois focado e acelerado ou desacelerado na seção de lentes de zoom que é constituída da grade, anodo, do foco e do terra. A seguir será feito um breve comentário sobre esses componentes.

Quando se aplica na grade uma tensão negativa em relação ao catodo, os elétrons podem não ter energia suficiente para atravessar esta barreira de potencial. Esta tensão negativa pode ser aplicada periodicamente pelo gerador de pulsos, de forma a pulsar o feixe

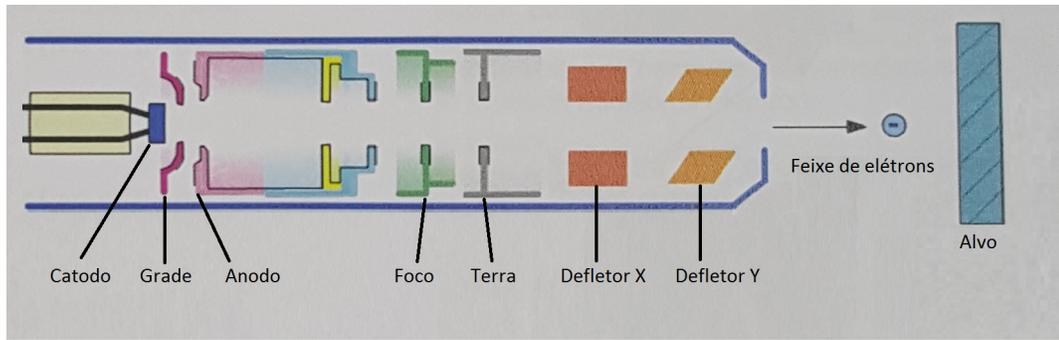


Figura 2.1: Representação esquemática do canhão de elétrons.

de elétrons com a frequência e a duração definidas pelo gerador. A grade é uma estrutura tubular que envolve o catodo. Ao aplicarmos um potencial repulsivo nesta estrutura, apenas os elétrons próximos ao eixo central do canhão passarão pela grade, controlando a divergência do feixe. Podendo aplicar de 0 V até -50 V.

O feixe de elétrons que atravessa a grade é pré-acelerado pela diferença de potencial positiva entre a grade e o anodo, onde se pode aplicar de 0 V até 200 V. Depois, ele passa pelo foco, um eletrodo cilíndrico que controla o diâmetro e a posição do foco e pode ter tensão de 0 V até 2 kV. A melhor resolução depende da energia dos elétrons e outros parâmetros, podendo, inclusive, ser melhor para dois valores de tensão em uma mesma configuração. O fabricante garante, por exemplo, um feixe de 0,5 mm de diâmetro a 20 mm do sistema de eletrodos, onde a tensão pode ter valores iguais a 150 V ou 500 V. A energia final do feixe de elétrons é determinada pela diferença de potencial entre o primeiro anodo e o terra.

No final do canhão, há dois pares de placas paralelas defletoras, que geram campos transversais à direção de propagação do feixe. Estes últimos eletrodos do sistema desviam e alinham o feixe na direção do alvo molecular, que será descrito a seguir.

Para verificar o alinhamento e medir a intensidade do feixe de elétrons, utilizamos copos de Faraday. No LEMFF, temos um copo de Faraday móvel logo após as placas defletoras. No LAG, o copo de Faraday fica no final da linha experimental, após o alvo molecular. Em ambos os casos, manipulamos as tensões aplicadas no sistema de eletrodos de forma a maximizar a corrente de elétrons na energia escolhida.

2.1.2 Fonte de íons

Na montagem experimental do LAG, é possível utilizar, além do canhão de elétrons, uma fonte de íons negativos modelo SNICS II (*Source of Negative Ions by Cesium Sputtering*), produzida pela National Electrostatics Corp (NEC) [32]. Essa é uma fonte muito versátil, pois produz feixes de todos os elementos que formam um íon negativo estável.

Fontes de íons por *sputtering* caracterizam-se por arrancar partículas neutras ou iônicas de uma amostra, no catodo, pelo bombardeamento de partículas energéticas. Na fonte do LAG, representada na figura 2.2, essas partículas são íons de Césio (Cs^+).

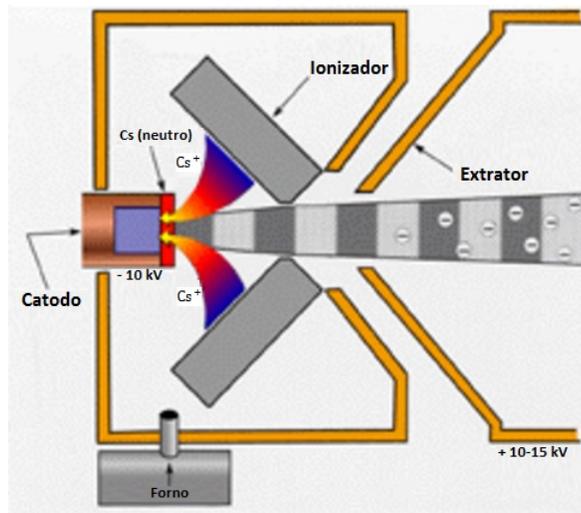


Figura 2.2: A fonte de íons SNICS II do LAG.

O Césio é armazenado em um forno que, quando aquecido, evapora-o para uma câmara que possui um catodo resfriado e uma superfície aquecida. Parte do Césio é adsorvida na superfície do catodo frio e parte é ionizada pela superfície quente. Os íons de Césio são acelerados em direção ao catodo por uma diferença de potencial de até 10 kV, arrancando, após colisão, partículas do catodo através da superfície fria do Césio condensado.

As partículas arrancadas do catodo podem ser neutras ou iônicas. Como o Césio é o elemento menos eletronegativo, tem o elétron de valência fracamente ligado, as partículas positivas e neutras arrancadas da amostra tem grande probabilidade de capturar um elétron ao atravessar o filme de Césio depositado na superfície do catodo. Dessa forma, junto com as partículas negativas arrancadas, temos um feixe de íons negativos saindo do catodo e

acelerado pelo potencial de 10 kV a 15 kV aplicado no extrator (ver figura 2.2). Assim é produzido um feixe de íons com energia de até 25 keV.

A temperatura do forno é regulada de modo que a camada depositada sobre o catodo não seja muito espessa, caso contrário, as partículas da amostra do catodo não conseguirão ultrapassar o filme depositado e não haverá feixe extraído. Durante o experimento, a pressão na câmara da fonte é da ordem de 10^{-6} Torr.

O feixe produzido pode conter diversas espécies iônicas, dependendo da composição escolhida para o catodo. Para selecionar a massa de interesse, os íons negativos passam por um *Filtro de Wien*, que consiste de um ímã e placas paralelas que produzem um campo elétrico e um campo magnético perpendiculares entre si e ao feixe. Depois, o feixe é alinhado e focalizado por lentes eletrostáticas.

O laboratório dispõe de um acelerador de íons Tandem do tipo Pelletron modelo 5SDH, também da NEC. Nele, existem dois estágios de aceleração, com diferença de potencial de até 1,7 MV em cada um. Na região central existe um *stripper*, onde pode ser inserido um gás para troca de cargas. Com este aparato podemos obter feixes de íons, tanto positivos quanto negativos, com energias que dependem da carga da partícula em cada estágio de aceleração.

Planejamos, futuramente, utilizar um feixe de prótons (H^+) para dissociar a molécula de H_2 e produzir os mesmos metaestáveis $H(2s)$ estudados nesta dissertação após o impacto de elétrons.

2.1.3 Fonte VUV

Na montagem experimental do LEMFF, também será possível trabalhar com uma fonte de fótons na faixa do ultravioleta, o modelo UVLS (*Microwave Ultraviolet Light Source*) produzido pela *SPECS Surface Nano Analysis GmbH* [33]. A fonte pode ser vista na figura 2.3.

Essa fonte não possui filamento, utiliza micro-ondas para gerar plasma altamente estável a partir de gases como H e He, e também gases mais pesados como Ar, Xe ou Ne.

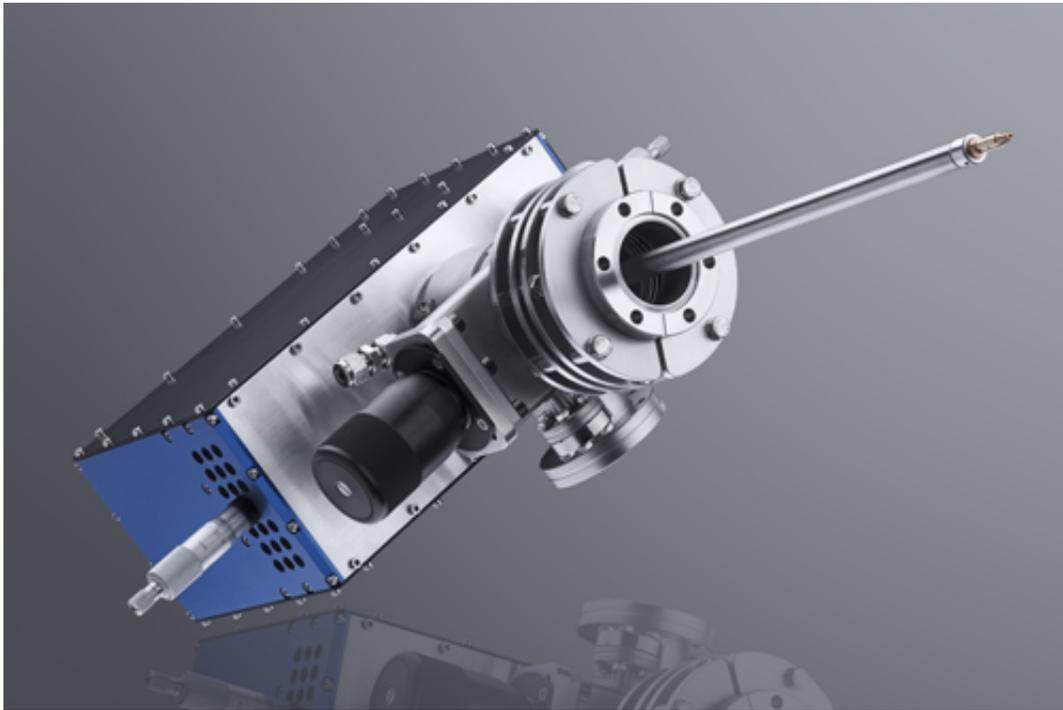


Figura 2.3: Foto da fonte de radiação ultravioleta do LEMFF.

Gera corrente de até 40 nA e fluxo de $1,0 \times 10^{17}$.

A energia do feixe de fótons depende do gás utilizado. Por exemplo, os espectros de emissão do hidrogênio e do neônio podem ser visto na figura 2.4 [34].

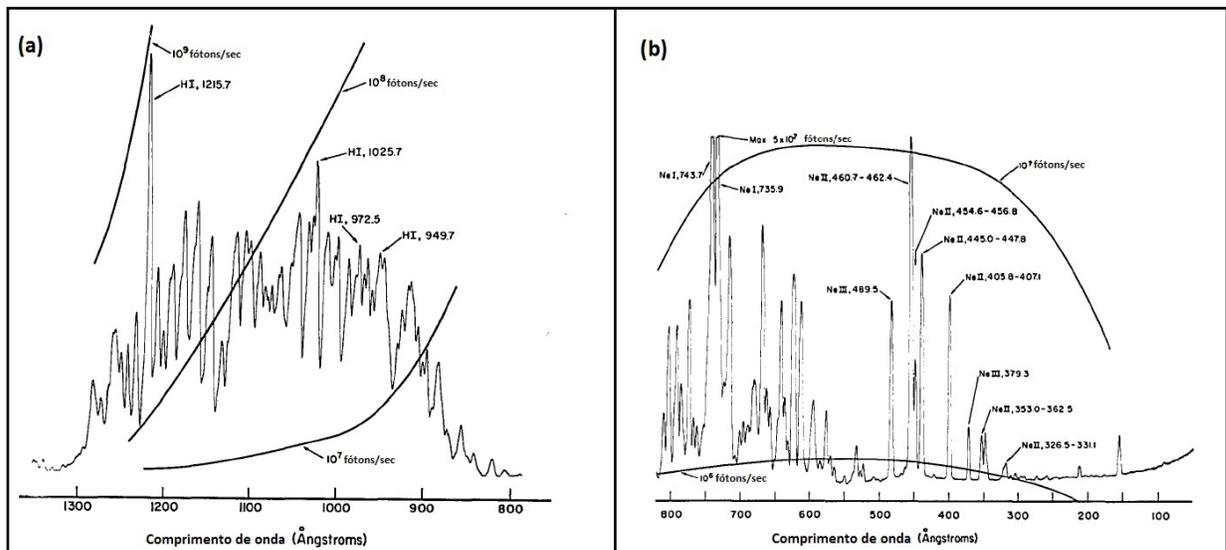


Figura 2.4: Espectros de emissão do (a) hidrogênio e do (b) neônio.

Esta fonte possui um monocromador composto por uma grade de difração e um espelho toroidal, que possibilita escolher a energia da radiação emitida para a câmara experimental. A escolha do gás depende das frequências de emissão necessárias para o experimento.

Tanto com o canhão de elétrons quanto com a fonte de íons, a energia transferida para o alvo depende da energia do projétil e do parâmetro de impacto da colisão, não podendo ser bem definida. A grande vantagem da fonte de fótons é poder definir a energia transferida para a molécula em estudo, maximizando a produção dos fragmentos de interesse. Por outro lado, devido às regras de seleção, nem todos os estados moleculares poderão ser excitados. No caso do H_2 , estudado nesta dissertação, a regra de seleção não permite a produção dos átomos neutros de interesse.

2.2 Alvos moleculares

Vimos que podemos utilizar elétrons, íons ou fótons como projéteis nos experimentos de espectrometria por tempo de voo de fragmentos neutros realizados no LEMFF e no LAG. Nestes laboratórios, também estão disponíveis diferentes tipos de alvos moleculares.

No aparato experimental em uso no LAG, é utilizada uma célula gasosa com bombeamento diferencial. Mas também podemos utilizar um jato efusivo ou um jato supersônico. Descreveremos a seguir estes três possíveis alvos moleculares.

2.2.1 Célula gasosa com bombeamento diferencial

A célula gasosa do LAG está montada no flange superior da câmara experimental, conforme pode ser visto na figura 2.5. Nesta foto, o flange está invertido e apoiado em uma superfície. Podemos observar dois tubos transparentes que ligam a mangueira externa da entrada de gases ao interior da célula.

Nesta célula é inserido o gás de forma a manter uma pressão interna da ordem de 10^{-1} Torr, enquanto a câmara experimental permanece com a pressão da ordem de 10^{-5} Torr durante o experimento, configurando assim um alvo de bombeamento diferencial. Essa



Figura 2.5: Célula gasosa da câmara experimental do LAG.

diferença de pressão é mantida por conta da configuração da célula gasosa e da potência da bomba turbomolecular.

O esquema da célula gasosa, que projetei utilizando o software COMSOL Multiphysics [35], é apresentado na figura 2.6. A célula possui formato de paralelepípedo, com cortes vazados no formato de dois pares de cones perpendiculares entre si, como visto na figura 2.6. Os cortes para conexão dos dois tubos da entrada do gás também podem ser observados. Eles estão ligados ao par de cones onde é armazenado o gás a ser estudado. Nas extremidades destes cones (na lateral do paralelepípedo) existem dois orifícios, por onde entram e saem os projéteis que irão interagir com a amostra do gás. Na figura 2.5 podemos observar a presença de dois cilindros que envolvem estes orifícios, antes e depois da célula, inseridos para evitar a presença dos projéteis no entorno da célula e possíveis colisões com os fragmentos neutros a serem estudados. Pelo outro par de cones, saem os fragmentos resultantes da interação do projétil com a molécula do gás. O sistema de detecção será posicionado na direção destas aberturas.

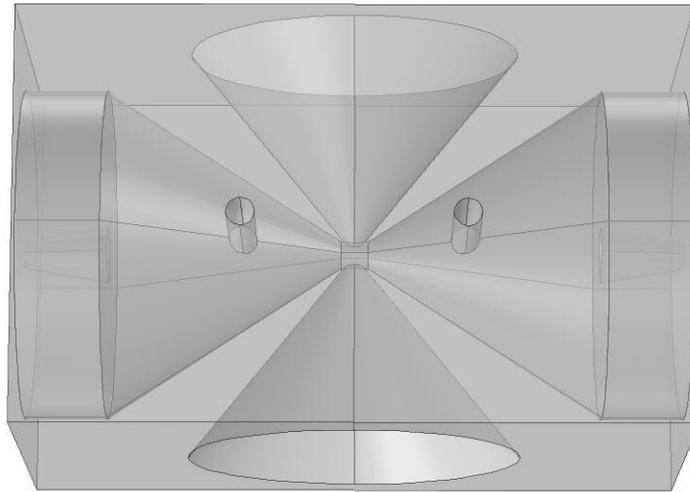


Figura 2.6: Projeto da célula gasosa da câmara experimental do LAG, realizado no software COMSOL Multiphysics [35]

O formato da célula gasosa foi pensado para aumentar a precisão do local onde ocorrerá a colisão do projétil com as moléculas estudadas. Devido à diminuição do diâmetro do reservatório do gás no centro da célula, a densidade da amostra é maior nessa parte, diante dos cones de saída, gerando uma região com maior probabilidade de interação entre os projéteis e o alvo. Além disso, apenas os fragmentos produzidos nessa região central sairão diretamente através dos cones de saída. Assim, podemos considerar que os fragmentos neutros medidos são gerados após colisões dos projéteis com o alvo na região central da célula, que tem volume aproximado de 7 mm^3 .

2.2.2 Jato efusivo

O jato efusivo é um aparato composto de um tubo longo e estreito que libera amostra em forma de gás na câmara de vácuo. Geralmente é utilizada uma agulha hipodérmica como tubo. Ele pode ser orientado perpendicularmente ou coaxialmente [36] em relação à direção de propagação do projétil. Ambas representações estão ilustradas na figura 2.7. A orientação perpendicular permite definir melhor a região de interação entre o projétil e o alvo. A orientação coaxial geralmente é utilizada quando o objetivo é aumentar o tempo de interação

entre o alvo e o projétil.

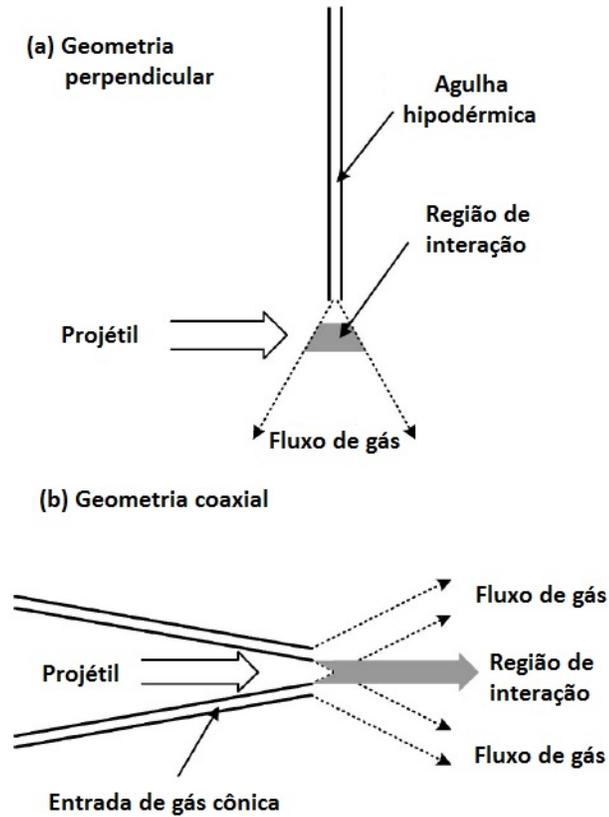


Figura 2.7: Tipos de jatos efusivos

Quanto menor a região de interação, menor a incerteza no comprimento da trajetória percorrida pelos fragmentos até o detector. Conseqüentemente, a resolução dos espectros de tempo de voo obtidos é melhorada. O jato efusivo se expande após sair do tubo, gerando um feixe em formato de cone. Então, para diminuir a região de interação e otimizar nossos espectros experimentais, utilizaremos a orientação perpendicular, com o feixe dos projéteis bem colimado e próximo da saída do jato efusivo.

2.2.3 Jato supersônico

O jato supersônico aqui descrito é do tipo *Campargue* [37,38]. Este alvo molecular é mais complexo do que os outros dois descritos anteriormente. Seu aparato, representado na figura 2.8, é constituído de duas câmaras com diferentes pressões, *skimmers* e colimadores

com geometrias bem específicas.

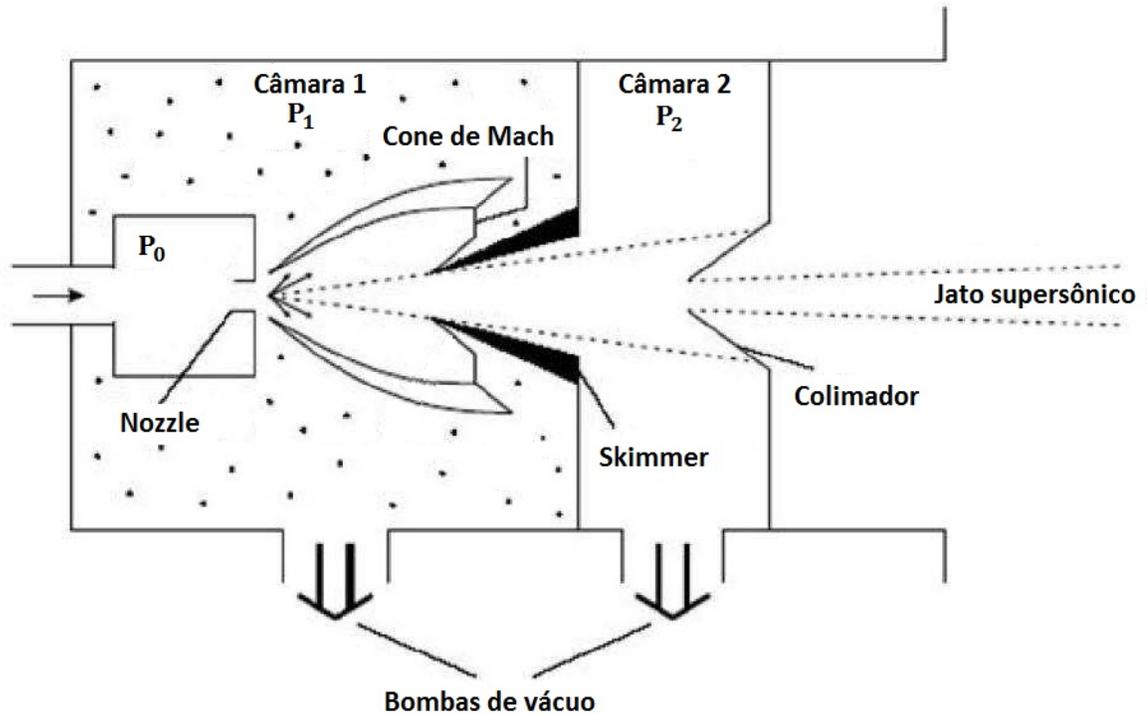


Figura 2.8: Jato supersônico tipo Campargue

O gás é mantido a alta pressão, P_0 , e é inserido na primeira câmara, em vácuo, através de um bocal com diâmetro da ordem de 10^{-6} m (*nozzle*), muito superior ao livre caminho médio das moléculas. Ao passar pelo bocal, o gás sofre uma expansão adiabática e esfria, transformando sua energia interna em energia de translação na direção do eixo do jato. Esfriar significa, do ponto de vista microscópico, a redução no movimento aleatório das partículas. Devido à alta velocidade translacional, é formado uma zona de Mach que impede o gás residual de interagir com o jato formado

Um *skimmer* leva para a segunda câmara apenas o gás frio da zona de Mach, sem alterar suas propriedades. Essa última câmara se encontra a uma pressão P_2 inferior a P_1 . O jato, composto de moléculas com velocidades translacionais supersônicas, atravessa um colimador que direciona o feixe para a câmara experimental.

Resumindo, o aparato é construído de forma a transformar praticamente toda a energia interna do gás, energia relativa aos movimentos de translação, vibração e rotação, em

energia de translação na direção do eixo do jato. Dessa forma, as moléculas do feixe produzido tem uma estreita distribuição de velocidades e estarão no nível vibracional fundamental e nos níveis rotacionais mais baixos.

A definição do estado inicial das moléculas do alvo é importante para a análise dos espectros obtidos, pois nos permite identificar os estados de energia que foram excitados, conforme será discutido no quarto capítulo. Por isso, o jato supersônico se mostra a melhor opção de alvo molecular.

2.3 Detectores

Detectores como Copo de Faraday, *Channeltron* e *Microchannel Plate* são amplamente utilizados no estudo de espectrometria de massa por tempo de voo para detecção direta de fótons, elétrons, íons e fragmentos neutros de alta energia. Discutiremos a seguir o funcionamento desses detectores, encontrados no LEMFF e no LAG, e como eles podem ser utilizados na detecção de fragmentos neutros de baixa energia, objeto de estudo desta dissertação.

2.3.1 Copo de Faraday

Quando partículas carregadas colidem com uma superfície metálica, a superfície adquire uma pequena carga efetiva. Pode-se então descarregar esse metal e medir a corrente, que será proporcional ao número de partículas carregadas incidentes. Este é o princípio do funcionamento de um copo de Faraday (detector que carrega esse nome em homenagem ao físico inglês Michael Faraday (1791-1867)).

Em formato de copo e feito de um condutor metálico, esse detector é muito versátil, apesar de pouco sensível quando comparado com os detectores multiplicadores de elétrons discutidos a seguir. É necessário um alto fluxo de portadores de carga para gerar uma corrente mensurável.

Esse detector traz uma relação direta entre a medida da corrente de descarga e

o número de elétrons ou íons incidentes. Então, considerando que a partícula carregada troca apenas uma unidade de carga na colisão com o metal, pode-se encontrar o número de portadores de carga que chegaram ao copo através da medição da corrente elétrica (número de portadores de carga que fluem através do circuito por segundo):

$$I = \frac{eN}{t} \rightarrow N = \frac{It}{e} \quad (2.1)$$

onde N é o número de portadores de carga em um intervalo de tempo t , I é a corrente elétrica e e é a carga elementar.

Porém, é possível que uma partícula mais energética arranque um ou mais elétrons na colisão com a superfície do copo de Faraday. Acontecendo essa emissão secundária, é necessário utilizar uma espécie de escudo para impedir que os elétrons secundários escapem do copo. Esse escudo pode ser composto de um eletrodo externo ligado ao terra e uma tensão de polarização na entrada do copo, como esquematizado na figura 2.9 [39].

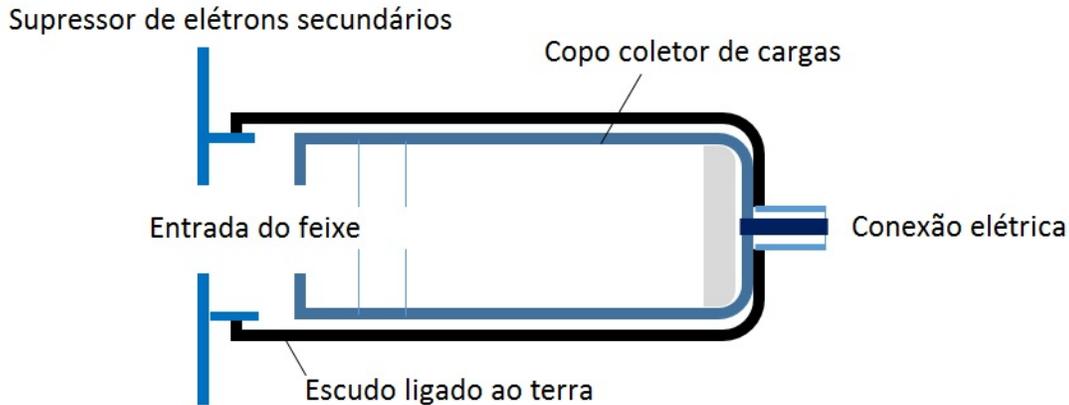


Figura 2.9: Ilustração do copo de Faraday com eletrodos que evitam a saída dos elétrons secundários.

Esses elétrons secundários se tornam úteis para a detecção de fragmentos neutros com alta energia ou fótons, pois eles só geram carga efetiva ao superar a função trabalho do material, arrancando elétrons dessa superfície. Nesse caso, é necessária a mudança do formato de copo para um disco, deixando os elétrons secundários escaparem e medindo a corrente relativa à emissão desses. Átomos neutros e lentos não podem ser detectados diretamente por um copo de Faraday pois possuem energia inferior à função trabalho do metal do copo.

Outra possível configuração de um Copo de Faraday pode ser vista na figura 2.10. Neste caso, o Copo de Faraday tem comprimento maior e a corrente de fuga é minimizada por uma sequência de potenciais. Esta é a melhor configuração para baixas correntes.

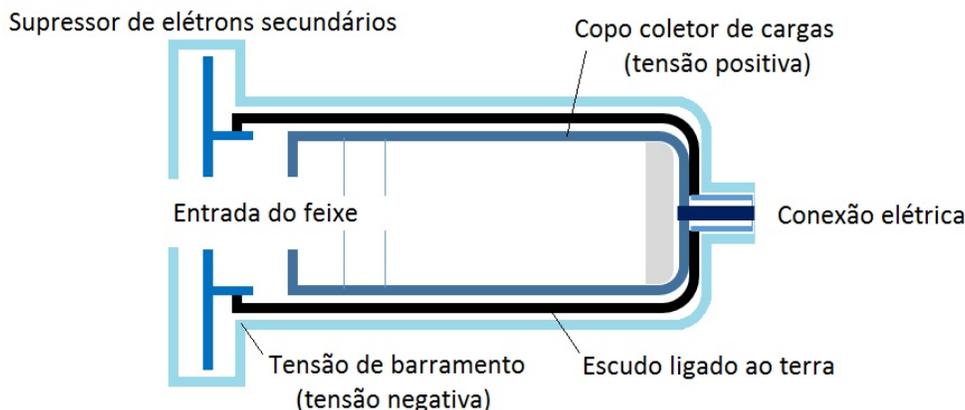


Figura 2.10: Ilustração do copo de Faraday com sequencias de potenciais

Em nosso projeto, o copo de Faraday é utilizado para medir a intensidade dos feixes emitidos pelo canhão de elétrons e pela fonte de íons negativos. Essa medida é muito importante, pois permite a normalização dos espectros de tempo de voo pela corrente incidente no alvo. Além disso, também utilizamos essa medida para o alinhamento do feixe em relação ao alvo molecular.

2.3.2 Channeltron

A ideia do funcionamento dos detectores denominados *Channeltron* data de 1930 [40], mas só em 1958 os primeiros *Channeltrons* bem-sucedidos foram fabricados, por Godrich e Wiley [41]. Os primeiros dispositivos foram projetados para aplicações científicas no espaço, por isso o tamanho e exigência de energia são pequenos. Em meados da década de 1970, o uso destes detectores tornou-se significativo como instrumentos de análise em laboratório, principalmente em espectrômetros de massa, devido à sua durabilidade, já que resistem à exposição frequente à atmosfera sem degradação e queda de desempenho.

O *Channeltron* é um detector multiplicador de elétrons de único canal, eficiente na detecção de íons, elétrons e fótons. A grande maioria é feita de um tubo de vidro em

vácuo, embora alguns sejam construídos a partir de materiais cerâmicos altamente resistentes ou uma combinação de vidro e cerâmica. Aplicando um potencial entre suas extremidades, a superfície resistiva forma um dinodo contínuo. Um dinodo tem a propriedade de emitir elétrons secundários quando partículas primárias incidem sobre ele. A figura 2.11 ilustra a estrutura básica e o funcionamento do *Channeltron* [42].

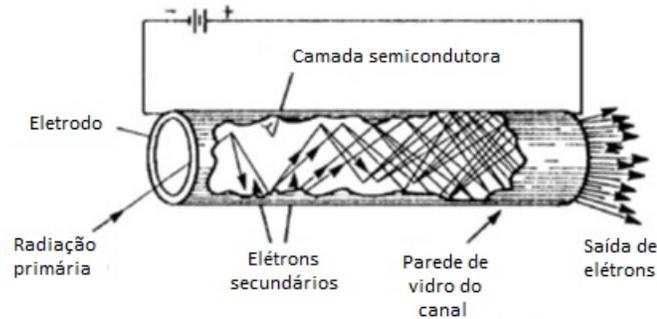


Figura 2.11: Ilustração da estrutura básica e o funcionamento do *Channeltron*.

Quando as partículas primárias atingem o eletrodo de entrada do *Channeltron*, produzem tipicamente dois ou três elétrons secundários que são acelerados para o canal por uma diferença de potencial positiva. Para íons positivos, a entrada é geralmente a um potencial negativo de 1200 a 3000 volts e a saída está no terra. Já para a detecção de íons negativos, a entrada é geralmente em terra e a saída em uma alta tensão positiva. Se a tensão total sobre o dispositivo é alta o suficiente, os elétrons secundários atingem as paredes do canal produzindo elétrons adicionais (e assim por diante), desencadeando um processo de avalanche. Para cada partícula incidente é gerado um pulso contendo de 10^7 a 10^8 elétrons na extremidade de saída, com uma duração de cerca de 8 ns (considerando a largura à meia altura) que pode ser facilmente medido por um osciloscópio ou contadores, permitindo assim a detecção de até mais de 5 milhões de partículas por segundo. Para aumentar o ganho, geralmente esses detectores possuem o tubo em forma de espiral, tanto para aumentar o número de colisões dos elétrons com a parede do detector quanto para aumentar o comprimento do tubo mantendo as dimensões do detector.

É possível utilizar *Channeltrons* para medir fragmentos neutros [43], mas apenas quando possuem energia cinética suficiente para vencer a função trabalho da superfície que

compõe a parede do detector, ejetando um elétron e iniciando a reação em cascata. O *Channeltron* não é sensível a fragmentos neutros com poucos elétrons-Volt de energia cinética.

O detector utilizado no experimento realizado no LAG é um *Channeltron* modelo KBL1010 da SJUTS Optotechnik [44] que pode ser visto na figura 2.12. Mas como os átomos neutros medidos eram de baixa energia, foi necessário um método de detecção indireto.

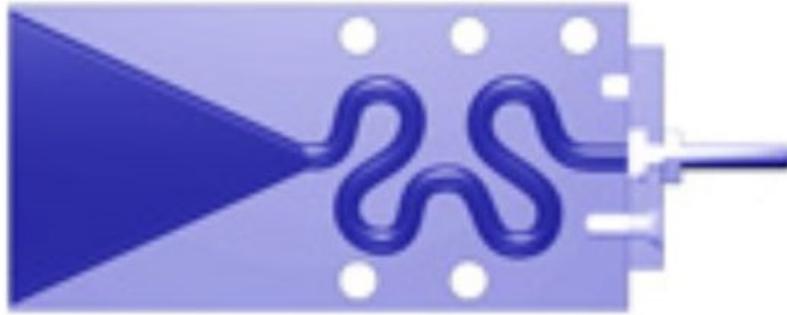


Figura 2.12: Esquema do *Channeltron* usado no LAG.

2.3.3 Microchannel Plate

O *Microchannel Plate* (MCP) é semelhante a um *Channeltron*, pois intensifica o sinal de entrada a partir da multiplicação de elétrons por emissão secundária, podendo também detectar elétrons, íons, fótons e fragmentos neutros de alta energia. O MCP é uma matriz periódica bidimensional que tem vários milhões de canais independentes em paralelo, cada um agindo como um dinodo de único canal contínuo e independente. Também é fabricado usando um material resistivo em vidro. O esquema da estrutura do MCP pode ser visto na figura 2.13 [45].

Assim como no *Channeltron*, o primeiro elétron é arrancado de um eletrodo na entrada dos canais, provocando uma avalanche de elétrons no dinodo. Existe um eletrodo de saída onde é aplicada uma diferença de potencial positiva, da ordem de 1000V, para acelerar os elétrons secundários. Existem duas configurações principais possíveis: o eletrodo de saída pode estar em contato elétrico com todos os canais, medindo simplesmente a corrente total de

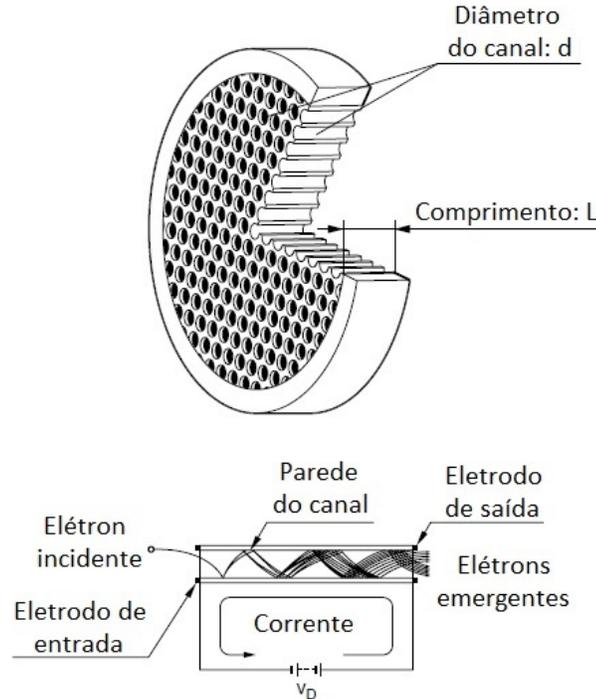


Figura 2.13: Esquema da estrutura de um *Microchannel Plate*(MCP)

elétrons secundários; ou cada canal pode ser monitorado de forma independente, fornecendo a corrente em função da posição e formando uma imagem do sinal detectado.

Para maior ganho e também para evitar que elétrons ou íons passem sem desencadear o processo de emissão secundária, os canais formam um pequeno ângulo com a superfície ($\approx 8^\circ$ em relação à normal).

O MCP tem maior área de superfície em comparação com o *Channeltron*. Por ter alto ganho e alta resolução temporal, pode ser utilizado numa grande variedade de aplicações, espectroscopia de elétrons e microscopia, espectrometria de massa, astronomia, estudos de colisão atômica e molecular etc. Porém, o MCP também não é indicado para o estudo de fragmentos neutros com baixa energia.

No LEMFF, utilizaremos detectores MCP do modelo F4655-13 da Hamamatsu [45], como o mostrado na figura 2.14.

Este detector é indicado para espectrometria de massa por tempo de voo devido à sua alta resolução. Ele tem área efetiva de 14,5 mm de diâmetro, canais com diâmetro de 4



Figura 2.14: MCP modelo F4655-13

μm , ganho mínimo de 10^6 e largura do pulso de saída da ordem de 500 ps.

2.4 Métodos de detecção

Experimentos de espectrometria, como o deste trabalho, usualmente visam o estudo de elétrons e íons. Isto ocorre principalmente devido a facilidade na detecção destas partículas pelos detectores mencionados na seção anterior. Existem poucos estudos de detecção de fragmentos neutros [27, 28], apesar deles serem amplamente gerados em colisões. Para detectar partículas neutras com boa eficiência elas precisam ter energia da ordem de centenas de elétrons-Volt [28], impedindo medidas diretas dos átomos neutros e lentos que queremos investigar.

E escolha da técnica de medida indireta depende do fragmento a ser medido. É preciso levar em conta seus estados de energia e sua eletronegatividade, por exemplo. Então, agora vamos discutir sobre os métodos indiretos que usaremos no LAG e no LEMFF para medir os fragmentos neutros de baixa energia.

2.4.1 Ionização

A ideia mais simples para possibilitar a detecção de um fragmento neutro lento é transformá-lo em uma partícula carregada. Existem diversas formas para ionizar um átomo ou uma molécula neutra. Pode-se cruzar o feixe de fragmentos neutros com um feixe de partículas com energia maior ou igual a energia de ligação do elétron mais fracamente ligado do fragmento neutro. Esse feixe de radiação ionizante pode ser composto de elétrons [46] ou um laser [47], por exemplo. Outra possibilidade seria fazer com que o feixe de partículas neutras atravessasse um filme fino, onde ele também trocava carga com o material. A escolha do material do filme é feita de acordo com a eletronegatividade dos átomos envolvidos. É também possível provocar ionização através da aplicação de campos elétricos ou magnéticos.

Após a ionização, geralmente se aplica uma diferença de potencial para acelerar a nova partícula carregada na direção do detector, aumentando a eficiência de detecção.

Por exemplo, na referência [48], foi utilizado uma folha de carbono.

2.4.2 Quenching

A energia das linhas espectrais de átomos e moléculas é deslocada na presença de campos elétricos ou magnéticos. Este fenômeno é denominado efeito Stark ou efeito Zeeman, respectivamente. O Hamiltoniano do fragmento neutro será modificado, podendo “misturar” com outro estado, ou seja, deixar o átomo ou a molécula em uma combinação linear dos dois estados. No caso de átomos e moléculas neutras metaestáveis, pode ocorrer a mistura com estados de tempo de vida mais curto, que decaem rapidamente emitindo um fóton. Este fóton que será detectado. Este processo é denominado *quenching* [49].

Após o *quenching*, o fóton é emitido isotropicamente. Não podemos acelerar um fóton na direção do detector com a aplicação de uma diferença de potencial, porém, podemos utilizar espelhos para maximizar a eficiência do experimento.

O método de detecção depende do fragmento a ser medido. Neste trabalho, in-

vestigamos átomos de hidrogênio metaestáveis e escolhemos detectá-los após o quenching produzido por um campo elétrico. Na proposta de experimento apresentada no capítulo 5, com um outro aparato experimental, sugerimos detectar estes mesmos metaestáveis após o quenching induzido por um campo magnético.

2.5 Espectrometria por tempo de voo (TOF)

A espectrometria de massa por tempo de voo (TOF-MS) é uma técnica analítica para identificar o espectro de fragmentos emitidos em uma reação de acordo com suas massas, fornecendo informações sobre as propriedades químicas e estruturais de moléculas.

Espectrômetros desse tipo são usualmente utilizados para identificar os fragmentos atômicos ou moleculares gerados a partir de uma reação química ou física na amostra de interesse. A sua técnica de análise consiste em separar os fragmentos de acordo com o tempo que eles levam entre a região da reação e o detector, o chamado tempo de voo. Para isso, é necessário medir a diferença de tempo entre o instante da reação, ou *start*, e o momento em que o fragmento atinge o detector, ou *stop*. O instante da reação pode ser dado, aproximadamente, pelo início do pulso do projétil causador da reação, ou pela detecção de um elétron arrancado da amostra. Um software de aquisição de dados gera um espectro da contagem de fragmentos em função do tempo de voo, que é proporcional à massa.

Podemos analisar fragmentos carregados ou neutros. Devido principalmente à facilidade da produção e detecção, experimentos envolvendo espectrometria de massa de íons positivos são muito mais frequentes na literatura [29,30]. Nestes experimentos, muitas vezes o íon positivo é formado pela interação da amostra com uma radiação ionizante, e o *start* é dado pela detecção do elétron arrancado no processo de ionização.

Quando são produzidos íons na reação, precisamos utilizar lentes eletrostáticas para acelerar e focalizar o feixe na direção do detector. Esse sistema de eletrodos geralmente é composto por uma grade de extração, onde se aplica um potencial suficiente para acelerar os íons na direção do tubo de voo, e lentes Einzel, para focalizar o feixe no detector. O tubo de voo é uma região livre de campos, composta normalmente por um eletrodo cilíndrico, onde

os íons irão percorrer seu comprimento livremente. Como a energia dos íons que chegam ao detector depende apenas da diferença de potencial aplicada no espectrômetro, as velocidades serão inversamente proporcionais à razão massa/carga (m/q). Ou seja, os íons com menor m/q chegam mais rápido no detector. Então, considerando que o íon esteja inicialmente em repouso e somente sob ação da força elétrica devida ao campo elétrico, \vec{E} , gerado pela diferença de potencial V entre as grades de extração que se encontram separadas por uma distância d :

$$F = ma = qE \rightarrow a = \frac{qE}{m} \rightarrow a = \frac{qV}{md} \quad (2.2)$$

a relação entre a distância l percorrida pelo íon no tubo e o tempo de voo (t_{TOF}) é dada por:

$$l = \frac{a(t_{TOF})^2}{2} = \frac{qV}{md} \frac{(t_{TOF})^2}{2} \rightarrow t_{TOF} = \sqrt{\frac{2ld}{V}} \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (2.3)$$

Assim, podemos transformar a coordenada t_{TOF} do espectro de tempo de voo em m/q :

$$\frac{m}{q} = \frac{V}{2ld} (t_{TOF})^2. \quad (2.4)$$

Porém, no presente trabalho, os fragmentos em estudo são neutros. Nesse caso, não podemos aplicar potenciais para acelerar ou focalizar os fragmentos. O tubo de tempo de voo será um espaço livre entre a região da reação e o detector. Como não existe elétron liberado na reação, o *start* precisa ser dado por uma fonte externa. Normalmente é utilizada uma fonte de projéteis pulsada, e o *start* é dado pelo início do pulso.

O espectro de TOF de fragmentos neutros não é apenas dependente da massa, mas também da energia cinética inicial dos fragmentos. Desta forma, também podemos obter informações sobre os níveis de energia da amostra em estudo. Por exemplo, nesta dissertação apresentaremos espectros do hidrogênio obtidos após a dissociação da molécula de H_2 . Nos espectros de TOF obtidos, podemos identificar picos relativos à diferentes energias cinéticas iniciais, que refletem os diferentes níveis de energia potencial que foram excitados na molécula.

2.6 Medida em coincidência

Para analisar mais de um fragmento neutro oriundo da dissociação molecular, precisamos primeiro garantir que eles foram gerados a partir da mesma molécula. A solução mais simples é utilizar a técnica de espectrometria por tempo de voo para medi-los em coincidência. Para isso, temos duas opções. Ou utilizamos um feixe do projétil pulsado, sendo o início do pulso o *start*, e detectamos múltiplos *stop*, que podem ser medidos em um único ou em diferentes detectores. Ou utilizamos a detecção do fragmento mais rápido como *start* e medimos os outros como *stop*.

Como não é possível acelerar os fragmentos neutros em direção ao detector pela aplicação de campos elétricos ou magnéticos, para medir fragmentos neutros gerados de uma mesma molécula, é necessário posicionar os detectores com precisão considerando a cinemática do processo de colisão. Para tal, precisamos primeiro considerar o momento e a energia transferidos para a molécula pelo projétil, ou seja, o recuo da molécula. Depois, consideramos que os fragmentos saem com velocidades opostas em relação ao centro de massa da molécula, de forma a conservar a energia e o momento durante todo o processo. Assim, para medir pares de fragmentos neutros, como no caso analisado experimentalmente neste trabalho, ao posicionar um detector, o outro, que irá detectar o par correspondente, precisa ser fixado na posição exata que satisfaz a conservação de momento e energia. Isso possibilita a detecção da coincidência e minimiza a contagem de eventos não correlacionados.

2.6.1 Posicionamento dos detectores

A interação de interesse entre o projétil e o alvo se dá por uma colisão inelástica. Isso é refletido na conservação de energia por conta da variação na energia interna da molécula. Porém, solucionar o problema de conservação de energia e momento torna-se complicado no caso onde a velocidade inicial da molécula não é definida. Esta velocidade depende do tipo de alvo molecular utilizado, como já discutido.

No experimento realizado no LAG, foi utilizada uma célula gasosa com bombeamento diferencial. Ainda não foram obtidos resultados satisfatórios das medidas em coin-

cidência, mas a seguir discutimos o cálculo realizado para posicionar os detectores nesta montagem experimental.

Utilizando a célula gasosa não é possível afirmar qual a velocidade da molécula no momento da colisão, mas considerando que as velocidades iniciais das moléculas obedecem a uma distribuição de Maxwell-Boltzmann podemos afirmar que, em média, esta velocidade é igual à zero. Também não podemos prever o parâmetro de impacto da colisão, mas em média a colisão será frontal.

Para o caso simples onde a velocidade inicial da molécula é igual a zero e ocorrendo uma colisão frontal, temos, considerando:

- E_e e E'_e são as energias cinética inicial e final do elétron
- E'_A é a energia cinética final da amostra
- ΔE é a variação de energia interna relativa ao processo de fragmentação molecular
- \vec{p}_e e \vec{p}'_e são os momentos inicial e final do elétron
- \vec{p}'_A é o momento final da amostra

que, por conservação de energia e momento:

$$E_e = E'_e + E'_A + \Delta E \quad (2.5)$$

$$\vec{p}_e = \vec{p}'_e + \vec{p}'_A \quad (2.6)$$

ou:

$$\frac{m_e v_e^2}{2} = \frac{m_e v_e'^2}{2} + \frac{m_A v_A'^2}{2} + \Delta E \quad (2.7)$$

$$m_e \vec{v}_e = m_e \vec{v}'_e + m_A \vec{v}'_A \quad (2.8)$$

A partir de substituições simples, e solucionando a equação de segundo grau resultante, chegamos à velocidade de recuo da molécula da amostra:

$$v'_A = \frac{\sqrt{2m_e E_e} \pm \sqrt{2m_e E_e - 2\Delta E \left(\frac{m_e^2}{m_A} + m_e\right)}}{m_e + m_A} \quad (2.9)$$

O processo de dissociação molecular é particular para cada molécula, visto que sua geometria interfere na conservação da energia e do momento. Porém é possível simular um espectro de tempo de voo utilizando um *software* considerando não apenas a geometria da molécula mas também todas as possibilidades de velocidades dentro da distribuição de Maxwell-Boltzmann, como será discutido no capítulo quatro.

Ainda assim, a velocidade de recuo encontrada nos dá informações relevantes para o posicionamento dos detectores, pois a partir dela podemos comparar com a velocidade relacionada à dissociação molecular e verificar quanto o recuo influenciará na direção final dos átomos, como será discutido no capítulo quatro.

2.6.2 Montagem experimental do LAG e do LEMFF

A direção dos fragmentos depende da geometria molecular e da cinemática da colisão. Dessa forma, a posição dos detectores pode não ser simétrica em relação à região de interação. Considerando este fato, projetei os suportes dos detectores do LAG e do LEMFF utilizando o software COMSOL Multiphysics [35]

LAG

O aparato experimental do LAG está em funcionamento. Neste laboratório, utilizamos um canhão de elétrons como projétil e uma célula gasosa como alvo molecular. Como detectores, temos um copo de Faraday para o feixe de elétrons e *Channeltrons* para medir os átomos neutros lentos indiretamente. No capítulo 4 discutiremos em detalhes as medidas do H(2s), onde foi utilizado *quenching* como método de detecção.

No aparato construído no LAG para medir pares de átomos neutros, podemos variar a posição dos detectores em um plano, conforme mostrado na figura 2.15. Para as medidas apresentadas no capítulo 4, utilizamos apenas um dos detectores. Mas, futuramente, iremos realizar medidas em coincidência utilizando os dois *Channeltrons*.

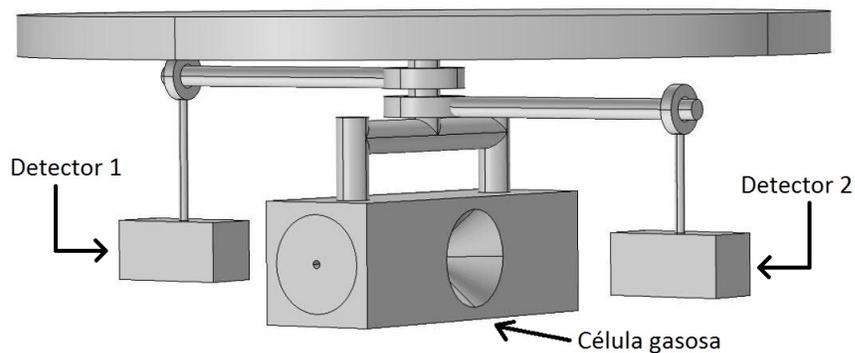


Figura 2.15: Projeto do aparato experimental construído no LAG para medida em coincidência.

LEMFF

O aparato experimental do LEMFF ainda está em fase de implementação. Neste laboratório, temos disponíveis o canhão de elétrons e a fonte VUV como projétil. Como alvo molecular, será usado um jato efusivo, e os detectores serão dois *Microchannel Plate*.

Como a câmara experimental deste laboratório é maior, nos permitirá variar a posição dos detectores em todo o espaço, conforme pode ser visto na a figura 2.16.

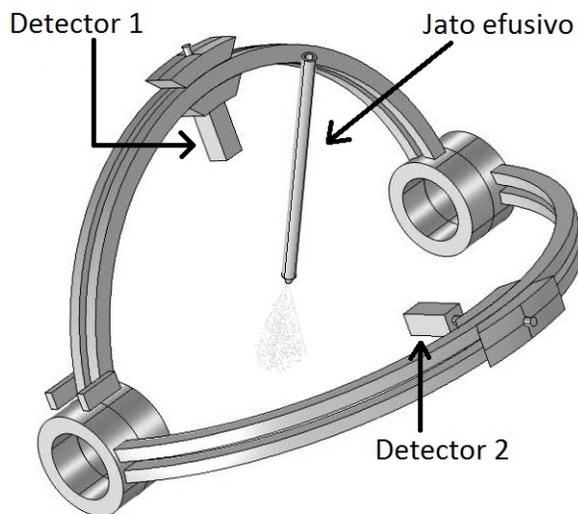


Figura 2.16: Projeto do aparato experimental do LEMFF para medida em coincidência.

Nestes dois aparatos, futuramente será introduzido o interferômetro Stern-Gerlach, discutido no capítulo 5. Dessa forma poderemos realizar experimentos de interferometria atômica de átomos neutros e também estudar os átomos gêmeos, que é a motivação desta dissertação.

Capítulo 3

Hidrogênio

Henry Cavendish, em 1766 [50], foi o primeiro a examinar o gás de certa reação ácido-metal que quando queimado produzia uma chama azul e tinha água como produto da queima. A ele, Henry Cavendish, geralmente é dado o crédito pela sua descoberta como um elemento químico, mas este só foi identificado como tal e nomeado como hidrogênio por Lavoisier, em 1783. E só em 1811 foi mostrado, por Avogadro [51], que as moléculas de hidrogênio são constituídas de dois átomos.

O hidrogênio é o mais abundante dos elementos químicos, mas é relativamente raro na Terra em sua forma elementar. Ele é geralmente encontrado em sua forma molecular, seja como um gás diatômico inflamável, incolor, inodoro e insolúvel em água (o H_2), na forma de compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos, ou na água.

A seguir serão discutidos alguns pontos para melhor compreensão do processo de excitação, dissociação e o porquê da escolha do átomo de hidrogênio no estado 2s para estudo, como comentado na introdução.

3.1 Descrição Molecular

A estrutura atômica do átomo de hidrogênio é relativamente simples. No modelo descrito por Bohr, ele é formado somente de um próton e um elétron “orbitando-o”, análogo

a Terra orbitando o Sol, sendo que as forças atrativas entre eles se diferem por serem eletromagnéticas ao invés de gravitacionais. Mas Bohr postulou que o momento angular deveria ser discreto, diferente do modelo planetário, e como consequência o elétron só poderia ocupar certas distâncias do próton, e portanto, somente certas energias são permitidas. Esses níveis de energia são calculados com uma boa precisão, e o estado fundamental do elétron de um átomo de hidrogênio tem energia igual a $-13,6$ eV.

Uma descrição mais precisa do átomo de hidrogênio parte de um tratamento puramente mecânico quântico que utiliza a equação de Schrödinger ou a equivalente integração funcional de Feynman para calcular a densidade de probabilidade do elétron perto do próton. Sendo este o único átomo neutro pelo qual a Equação de Schrödinger pode ser resolvida analiticamente.

Já a molécula é um problema de quatro corpos, dois prótons mais dois elétrons, não sendo possível obter uma solução analítica exata da equação de Schrodinger para esse sistema. Mas é possível descrevê-lo a partir de aproximações que possibilitam inferir algum tipo de comportamento para esse sistema.

A aproximação de Born-Oppenheimer [52] trata os movimentos nucleares e eletrônicos separadamente, pois considera o tempo relativo a seus movimentos muito distintos.

A seguir será feita uma discussão qualitativa dessa aproximação, para o caso geral, baseado no livro *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* de Attila Szabo e Neil S. Ostlund [53].

Já que a aproximação de Born-Oppenheimer desacopla os movimentos eletrônicos e nucleares, podemos iniciar com a solução do problema eletrônico.

Pode-se considerar que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, assim, eles se movem mais lentamente, permanecendo quase-estáticos, ou seja, em um pequeno movimento dos núcleos os elétrons reajustam seu movimento rapidamente e o sistema permanece em equilíbrio. Assim, para uma boa aproximação, pode-se considerar que os elétrons em uma molécula estão se movendo no campo de núcleos fixos.

O hamiltoniano que descreve o movimento de N elétrons no campo de M cargas

pontuais é dado, em unidades atômicas, por:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{\vec{r}_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\vec{r}_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{r}_{AB}}, \quad (3.1)$$

onde os dois primeiros termos são referentes às energias cinéticas eletrônicas e nucleares, respectivamente, e os três últimos às energias potenciais referentes à atração elétron-núcleo, repulsão elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo, respectivamente.

Considerando a aproximação em que elétrons movem-se em campos com os núcleos fixos, a energia cinética nuclear pode ser negligenciada e a energia potencial por repulsão entre os núcleos pode ser considerada constante. Assim, o hamiltoniano pode ser reescrito como:

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{\vec{r}_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\vec{r}_{ij}}, \quad (3.2)$$

já que qualquer constante adicionada a um operador só é adicionada aos autovalores do operador e não tem efeito sobre suas autofunções.

A equação de Schrödinger é:

$$\hat{H}_{ele} \Phi_{ele} = \epsilon_{ele} \Phi_{ele}. \quad (3.3)$$

A função de onda eletrônica Φ_{ele} descreve o movimento dos elétrons e depende explicitamente das coordenadas eletrônicas, além de depender parametricamente das coordenadas nucleares, assim como a energia eletrônica ϵ_{ele} . Por uma dependência paramétrica queremos dizer que, para diferentes arranjos dos núcleos, ϕ_{ele} é uma função diferente das coordenadas eletrônicas.

Já a energia total para núcleos fixos deve também incluir a repulsão nuclear constante:

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{r}_{AB}}. \quad (3.4)$$

As equações [3.2 - 3.4] constituem o problema eletrônico.

Uma vez resolvido o problema eletrônico, é possível encontrar a solução para o movimento dos núcleos utilizando as mesmas suposições. Assim, como os elétrons se movem muito mais rápido que os núcleos, é uma aproximação razoável substituir as coordenadas eletrônicas por seus valores médios ponderados pela função de onda eletrônica. Isso então gera um hamiltoniano nuclear para o movimento dos núcleos em um potencial de campo médio dos elétrons, ou seja,

$$\hat{H}_{nucl} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 + \left\langle - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{\vec{r}_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\vec{r}_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{r}_{AB}} \quad (3.5)$$

$$\hat{H}_{nucl} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 + \epsilon_{ele}(\{r_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{\vec{r}_{AB}}, \quad (3.6)$$

$$\hat{H}_{nucl} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 + \epsilon_{tot}(\{r_A\}). \quad (3.7)$$

Assim, a energia total $\epsilon_{tot}(\{r_A\})$ fornece uma função para o movimento nuclear que constitui uma superfície de energia potencial, como mostrado esquematicamente na figura 3.1. Ou seja, os núcleos, na aproximação de Born-Oppenheimer, movem-se sobre uma superfície de energia potencial obtida pela solução do problema eletrônico.

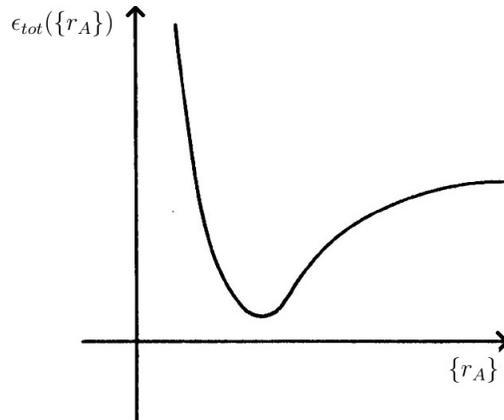


Figura 3.1: Ilustração de uma superfície de energia potencial.

Já as soluções para a equação de Schrödinger nuclear descrevem a vibração, a rotação e a translação de uma molécula.

Resumindo, o tratamento da mecânica quântica para o movimento molecular é feito em duas partes. Primeiro é resolvido a equação de Schrödinger para uma série de coordenadas nucleares fixas e, uma vez que $\epsilon_{ele}(\{r_A\})$ é conhecida, é resolvida a equação nuclear.

Nas moléculas, os estados excitados tendem a evoluir rapidamente para o menor nível de energia potencial. Assim, considerando que as curvas obtidas a partir da aproximação de Born-Oppenheimer nos fornecem superfícies de energia potencial em um gráfico de energia total da molécula versus a distância interatômica, a evolução de um dado estado leva os átomos das moléculas a se afastarem, ou aproximarem, tendendo ao mínimo de energia dessas curvas, que pode ser um mínimo local (poço de potencial) ou o limite assintótico desta.

Possuindo um poço de potencial, existem dois casos para estudo: o caso em que esse poço é um mínimo local e o caso em que o poço é um mínimo absoluto. Sendo um mínimo local, o sistema pode permanecer confinado no poço ou ultrapassar a barreira de potencial, em busca do mínimo de energia. Já se for um mínimo absoluto, o sistema deve permanecer em equilíbrio estável permanecendo os átomos oscilando em torno do mínimo do poço caracterizando a “união” dos átomos, ou um estado ligado. O estado fundamental de uma molécula é um exemplo de um estado ligado.

Caso a superfície de energia potencial não possua um poço, a evolução do estado para o um mínimo de energia levará ao limite assintótico da curva caracterizada por uma distância interatômica infinita, ou seja, esse estado excitado é repulsivo e não permite a estabilidade molecular o que significa que haverá a dissociação da molécula.

Representados qualitativamente na figura 3.2, estão curvas de potencial para diferentes estados excitados: o estado fundamental, um estado eletrônico excitado ligado e um estado eletrônico repulsivo. A distância internuclear r_e representa o mínimo da função energia potencial do estado fundamental. As linhas horizontais na figura representam os níveis de energia vibracional dos estados eletrônicos. D_0 representa a energia de dissociação, que é a diferença entre o valor assintótico $\epsilon_{tot}(\{r_A\})$ para $r_A \rightarrow \infty$ e o mais baixo nível rovibracional do estado fundamental.

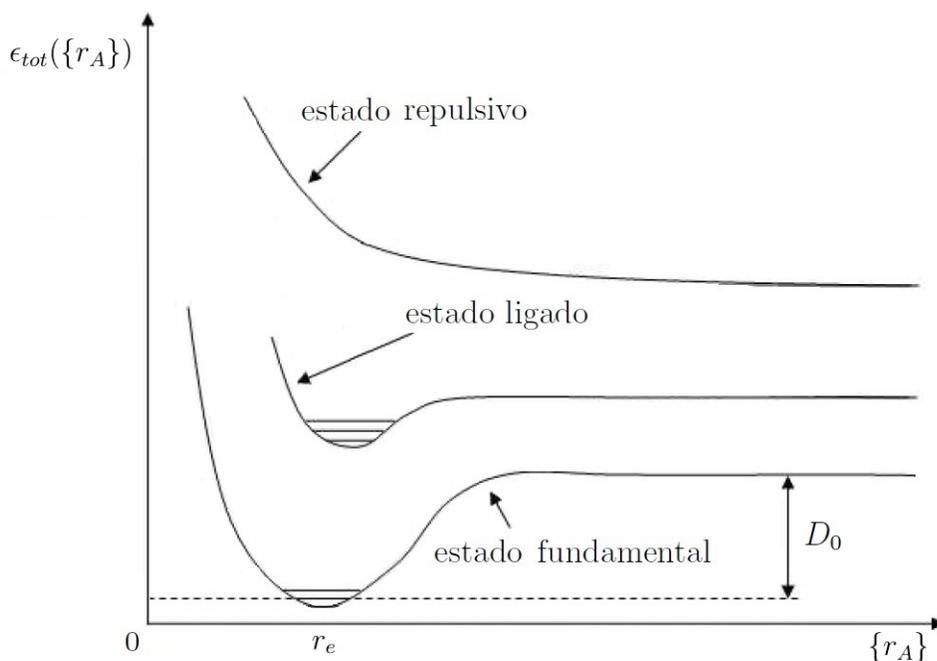


Figura 3.2: Diagrama qualitativo de curvas de energia potencial.

A molécula de hidrogênio foi o primeiro sistema no qual a energia de dissociação foi corretamente prevista por cálculos da mecânica quântica [54] antes dessa grandeza ser medida experimentalmente [55].

Os estados simplesmente excitados da molécula de hidrogênio foram calculados por T. E. Sharp que resumiu, em 1971, todos os estados eletrônicos e vibracionais da molécula de hidrogênio calculados e medidos até aquele momento [56]. Esses resultados continuam sendo citados como referência em casos onde não é necessária alta precisão, apesar de algumas correções já terem sido calculadas a partir de métodos iterativos. Já os estados duplamente excitados foram calculados por Guberman [57], porém cálculos recentes diferem muito dos níveis calculados nessa época.

Kouchi, Ukai e Hatano, em 1997 [58], revisaram as técnicas experimentais e os resultados obtidos sobre ionização e dissociação via estados duplamente excitados, mas não obtiveram informação quantitativa acurada sobre as posições das curvas de energia potencial dessa molécula.

Experimentos de fotoabsorção como o de Browning e Fryar [59], propiciaram o

estudo de muitos estados excitados da molécula de H_2 [60–66], mas experimentos de excitação por impacto de elétrons possibilitam o estudo tanto desses estados como os não atingidos por fótons [18, 67–69].

Martín, inicialmente com Sánchez [70, 71] e posteriormente com Fernandez [72], estudou os estados duplamente excitados usando uma aproximação teórica baseada no método do projetor de Feshbach [73] usando funções L 2 B-Spline [74] para descrever os estados ressonantes e não ressonantes do contínuo (figura 3.3).

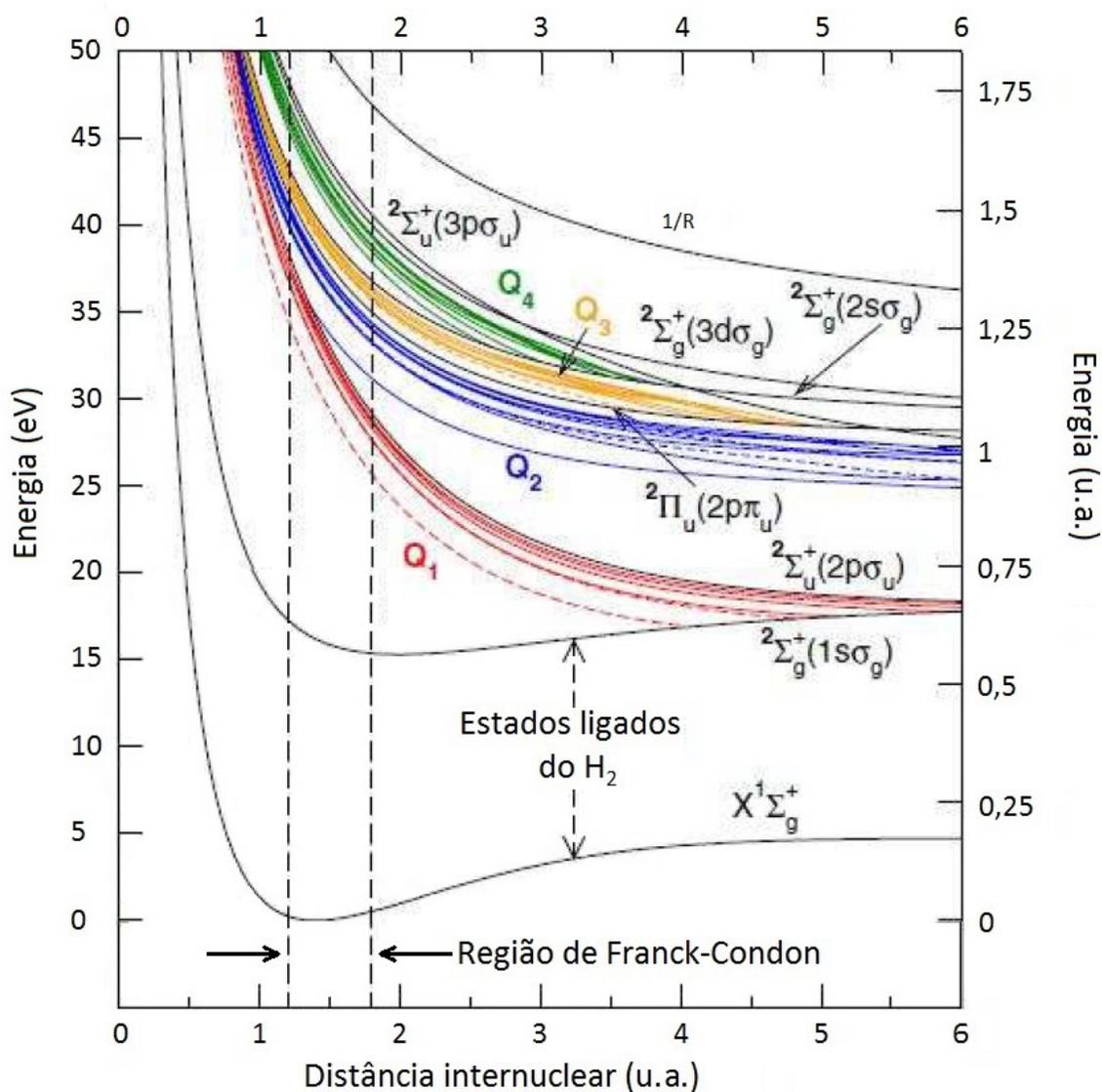


Figura 3.3: Curvas de energia potencial dos estados Q_i [70–72].

Estudos teóricos desses estados também foram feitos pelo grupo de Dalgarno [75] em 2006, mas até hoje os estados eletrônicos e vibracionais do H_2 não são completamente conhecidos, apesar de que nos últimos anos muitos avanços nesse sentido foram realizados por métodos tanto teóricos quanto experimentais.

Cálculos de curvas de estados excitados desta molécula, mais especificamente os de interesse dessa dissertação, foram recém calculadas por L. O. Santos [17], onde foi feito um estudo utilizando interação de configuração de multireferência baseado em orbitais multiconfiguracionais de campo autoconsistente.

Aos estados simplesmente e duplamente excitados é empregado um símbolo contendo uma letra, um símbolo espectroscópico e designações do orbital molecular. O primeiro estado excitado que leva à ionização dissociativa da molécula de hidrogênio está no limite que separa os estados simplesmente excitados dos duplamente excitados e são também chamados de estados ressonantes. Os estados duplamente excitados são classificados como Q_i e denotam as séries de ressonâncias construídas a partir do estado ionizado i do H_2 (Um estado Q_i pode ser considerado um estado de Rydberg com energia associada convergente à energia do estado ionizado i). Os estados Q_1 são associados ao primeiro limite de ionização do H_2^+ , $^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g)$, os estados Q_2 são associados ao segundo limite de ionização, $^2\Sigma_u^+(2p\sigma_u)$, e assim seguem os estados Q_3, Q_4, \dots . O símbolo espectroscópico dá a multiplicidade de spin ($2S+1$). Uma letra grega, $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$, representa o momento angular sobre o eixo internuclear (Λ) correspondendo, respectivamente a $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ (seguindo a notação s, p, d, ...). Um subscrito g (gerade) ou u (ungerade) indica simetria par ou ímpar, respectivamente, sob inversão da função de onda através do centro da molécula. Um sobrescrito + ou - indica simetria par ou ímpar, respectivamente, sob reflexão da função de onda em qualquer plano passando por ambos os núcleos.

No capítulo 4 serão utilizadas as curvas de potencial de três estados duplamente excitados calculadas por L. O. Santos [17], mais especificamente as dos estados $^1\Sigma_g^+, ^1\Pi_u$ e $^2\Pi_u$, para comparar com o espectro experimental obtido.

3.2 Processo de dissociação

Ao interagir com radiação ou com uma partícula, uma molécula pode absorver energia e sofrer uma transição para um estado excitado. Esse fenômeno tem uma interpretação semiclássica baseada nos trabalhos originais de Franck [76] e Condon [77–79].

O hoje chamado princípio de Franck-Condon parte do pressuposto de que transições eletrônicas são essencialmente instantâneas em comparação com a escala de tempo dos movimentos nucleares devido à grande diferença entre as massas eletrônica e nuclear. Assim, durante o tempo em que a transição eletrônica ocorre, não há mudanças nas posições dos núcleos, ou seja, a transição para um estado excitado é indicada por uma região vertical no gráfico da figura 3.3, já que as coordenadas nucleares permanecem constantes durante a transição.

Uma vez que os núcleos se movem sobre diferentes superfícies de energia potencial para diferentes estados eletrônicos, a transição eletrônica geralmente é acompanhada por uma mudança subsequente nas posições de equilíbrio dos núcleos levando a excitação simultânea de estados eletrônicos e rovibracionais.

No artigo “Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules” [79] de Condon, a formulação quântica do princípio diz que a probabilidade da molécula ir para um nível vibracional particular é proporcional ao quadrado da integral de sobreposição entre as funções de onda vibracionais dos dois estados envolvidos na transição. Caso a molécula seja excitada por uma partícula, todos os canais de excitação são possíveis. Porém, as regras de seleção da mecânica quântica relacionadas a mudanças de simetria e a mudanças na multiplicidade de spin podem diminuir a probabilidade de uma transição ou proibi-la completamente, caso a excitação seja por um fóton.

Os possíveis canais de excitação podem levar a um estado que permaneça ligado ou a um estado que evolua para a dissociação molecular. Caso o estado final da transição seja um estado ligado, ele evolui para o menor nível de vibração do estado excitado, podendo decair para o estado fundamental eletrônico via emissão de fóton. Caso leve à dissociação molecular, esta pode ser de forma direta ou indireta.

Sendo o estado final repulsivo, como esquematizado na figura 3.4 caso (a), há a dissociação molecular de forma direta, como já explicado na seção anterior. Já se a evolução do estado excitado for descrita por uma superfície de energia potencial que contem um poço, pode também ocorrer dissociação de forma direta caso a energia total da molécula esteja no nível vibracional do contínuo desse estado eletrônico, como mostrado esquematicamente na figura 3.4 caso (b).

No caso de haver excitação para um estado ligado onde há um acoplamento com um estado repulsivo, como ilustrado na figura 3.4 caso (c), pode ocorrer a dissociação molecular de forma indireta, dependendo do grau do acoplamento entre esses estados. Dessa forma, a dissociação molecular ocorre em um estado diferente do inicialmente excitado, processo chamado de pré-dissociação eletrônica ou pré-dissociação de Herzberg tipo I [80]. Outro caso de dissociação molecular de forma indireta está representado na figura 3.4 caso (d) onde há o tunelamento do estado excitado na barreira de potencial que separa o estado ligado, o qual se encontra inicialmente, e o estado dissociativo. Sendo o tempo de vida da molécula dependente da taxa de tunelamento.

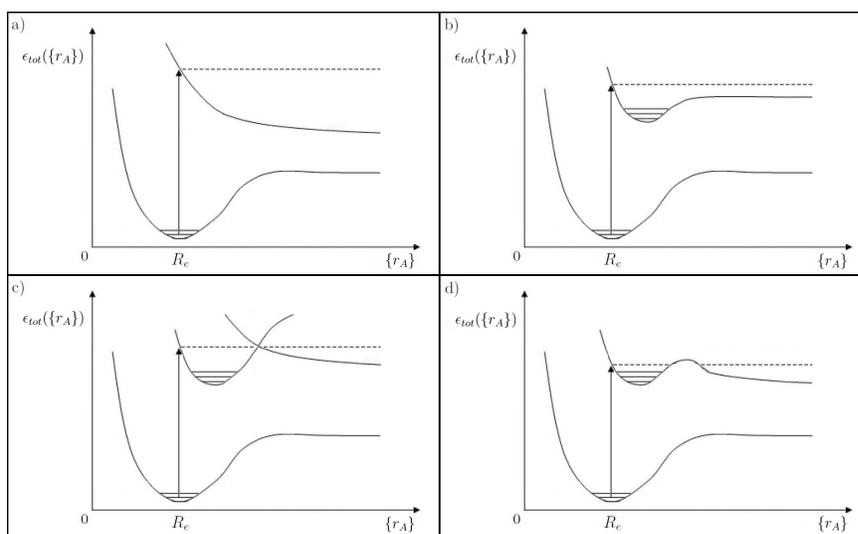


Figura 3.4: Curvas de energia potencial no caso em que há dissociação molecular.

Em todos os casos citados em que ocorre a dissociação molecular, parte da energia absorvida na excitação, E_{abs} , é destinada à quebra da ligação molecular, ou seja, a energia equivalente ao limite assintótico da curva de potencial, D , e parte é destinada a energia

cinética dos átomos produzidos, KER (*kinetic energy release*), com referencial ao centro de massa do sistema, ou seja:

$$KER = E_{abs} - D \quad (3.8)$$

Dependendo do estado inicial da molécula e do canal de excitação ao qual ela foi levada, os fragmentos resultantes da dissociação molecular podem ter mais ou menos energia cinética (KER). Como a KER é referenciada no centro de massa do sistema, ela é dividida igualmente entre os dois fragmentos.

Assim, no estudo de espectrometria por tempo de voo do átomo de hidrogênio, os átomos mais lentos são provenientes dos estados simplesmente excitados do H_2 , por possuírem em suas superfícies de energia potencial um poço. Já os átomos mais rápidos são gerados pela excitação para estados duplamente excitados, que são estados repulsivos. Esquematizado na figura 3.5 estão o estado fundamental, um estado simplesmente excitado e um estado duplamente excitado.

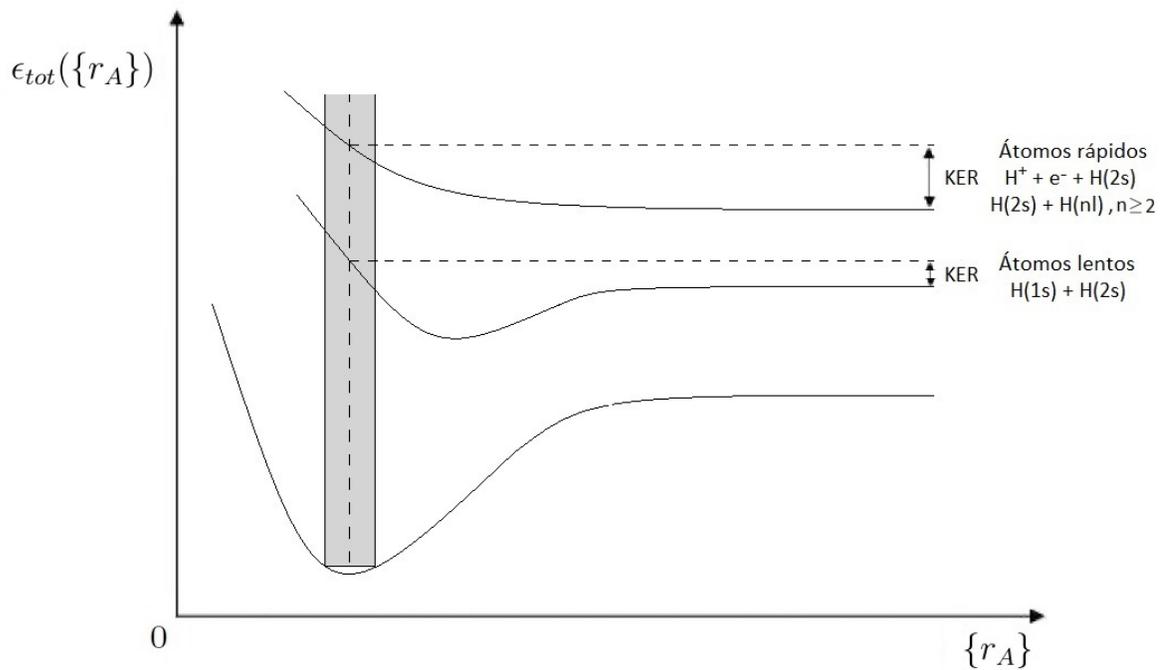


Figura 3.5: Diagrama qualitativo de curvas de energia potencial que levam a átomos rápidos e lentos. A região sombreada é a região de Franck-Condon.

Além da dissociação molecular, a interação com fótons ou partículas pode ionizar a molécula. Podendo simplesmente ocorrer uma ionização não-ressonante, cujo produto é um elétron mais o íon H_2^+ , ou uma ionização dissociativa, onde também possui um elétron como produto, mas o íon formado dissocia em um próton mais um átomo. Cada estado possível desse átomo corresponde a uma curva de energia potencial associada a um estado ionizado.

Dos possíveis canais dissociativos do H_2 , os de interesse nessa dissertação são os canais que produzem átomos neutros no estado 2s. Dentro dos estados simplesmente excitados o de interesse é o estado que dissocia em $H(1s)+H(2s)$, já dos estados duplamente excitados se tem $H^+ + e^- + H(2s)$ e $H(2s)+H(nl)$, sendo desse último, o produto $H(2s)+H(2s)$ de maior interesse.

A existência do estado que leva à dissociação em $H(2s)+H(2s)$ foi comprovada experimentalmente, em 2013, por J. Robert [18]. Foi verificado que essa dissociação era proveniente dos estados Q_2 .

Em 2015, L. O. Santos [17] calculou diversas curvas de potencial correspondentes ao estados Q_2 . Foi verificado que é o estado $^1\Sigma_g^+$ que dissocia no par $H(2s)+H(2s)$. Esse estado foi calculado por ele desde a região de Franck Condon até o limite dissociativo, tornando possível a determinação da KER.

Será feito uma análise, no quarto capítulo, da contribuição de três estados duplamente excitado, $^1\Sigma_g^+$, $^1\Pi_u$ e $^2\Pi_u$, calculados por L. O. Santos, no espectro experimental.

Capítulo 4

Análise do H(2s)

O aparato experimental específico para as medidas dos átomos metaestáveis, H(2s), utiliza um feixe de elétrons, produzido em um canhão pulsado de alta intensidade, como projétil, e uma célula gasosa com bombeamento diferencial, com hidrogênio molecular, como alvo. Após a colisão, a molécula é excitada na região de Franck-Condon, sendo o estado final definido a partir da energia transferida do projétil. Os fragmentos neutros produzidos são analisados pela técnica de tempo de voo a partir da detecção de Lyman- α .

O espectro de tempo de voo de átomos metaestáveis H(2s) provenientes da dissociação da molécula de hidrogênio via colisão com elétrons foi primeiramente estudado por Leventhal, Robiscoe e Lea [67]. No espectro obtido, foram detectado dois grupos de metaestáveis com energias cinéticas distintas. Denominados de lentos, os átomos com menor energia cinética (em torno de 0,3 eV) foram interpretados como provenientes das transições para estados simplesmente excitados. Já os de maior energia (em torno de 4,7 eV), denominados de rápidos, foram interpretados como provenientes das transições para estados repulsivos duplamente excitados. Diversos experimentos utilizando a técnica de TOF analisando a dissociação do H₂ foram realizados posteriormente [81–85] confirmando esse resultado. Além de verificar essa separação no espectro [86,87], foi confirmada a produção do par H(2s) + H(2s) experimentalmente, em 2013 [18], e teoricamente, em 2015 [17].

No trabalho que deu origem a esta dissertação, foi medida a produção dos átomos

lentos e rápidos oriundos da dissociação do hidrogênio molecular induzida por elétrons com energias entre 50 e 100 eV. A resolução experimental permitiu distinguir os dois grupos de metaestáveis. Foi realizada uma simulação do espectro de tempo de voo dos metaestáveis rápidos a partir das curvas de potencial dos estados Q_2 que dissociam em pelo menos um H(2s), calculadas recentemente pelo Leonardo O. Santos [17]. A comparação dos espectros experimentais e simulados nos permitiu identificar a contribuição dos estados Q_2 no pico experimental dos rápidos.

4.1 Descrição experimental

A linha experimental do LAG pode ser vista na figura 4.1. Podemos observar o canhão de elétrons pulsado montado na extremidade de uma cruzeta CF63, seguido de uma cruzeta de seis saídas (*six-way cross*) CF40, que é usada no processo de alinhamento descrito a seguir. Depois temos uma válvula que separa o canhão de elétrons da câmara experimental, que é utilizada para preservar o vácuo na região do filamento do canhão quando a câmara é aberta. Na parte superior da câmara experimental vemos o sistema de entrada de gases. Na saída lateral temos uma cruzeta CF40 de quatro saídas onde está montado o sistema de detecção. Temos também um copo de Faraday no flange posterior, de frente para o canhão de elétrons.

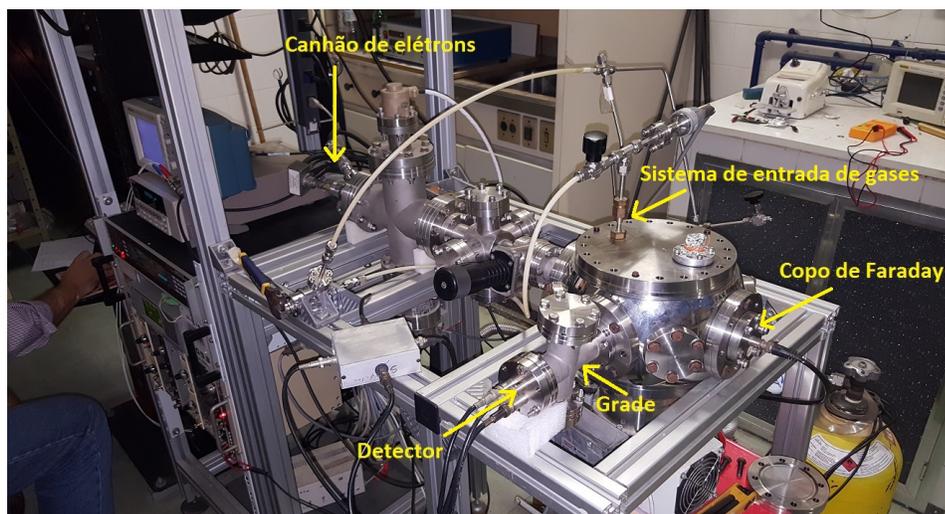


Figura 4.1: Linha experimental do LAG.

A foto apresentada na figura 4.2 foi tirada a partir do flange lateral da câmara. Nela vemos a célula gasosa, que foi projetada para este experimento e descrita no capítulo 2. No centro da foto vemos o cone da saída dos átomos neutros, que é perpendicular à trajetória do feixe de elétrons. À direita desta foto é possível observar o laser utilizado no alinhamento, posicionado no flange que permanece com o copo de Faraday durante o experimento.

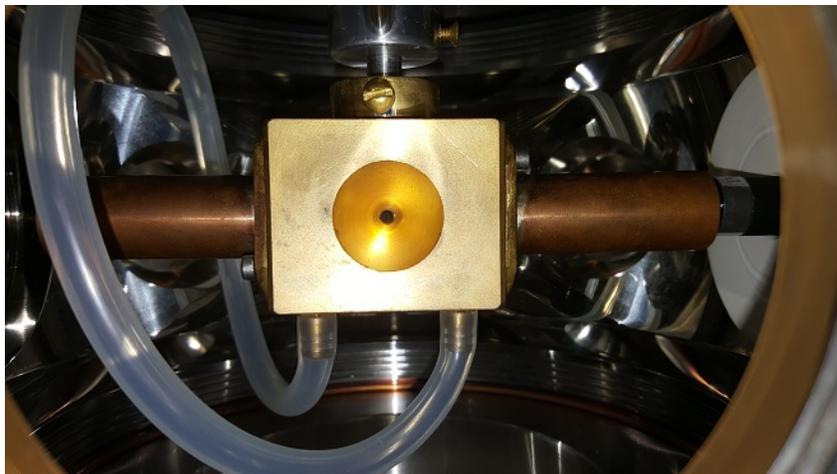


Figura 4.2: Foto da célula gasosa montada no aparato experimental do LAG.

Nesse experimento, o alinhamento da célula gasosa em relação ao canhão de elétrons e ao detector é crucial. Este alinhamento possui duas etapas e é feito manualmente com o auxílio de um laser montado no centro de um suporte, como mostra a figura 4.3, que pode ser encaixado nos flanges da câmara.

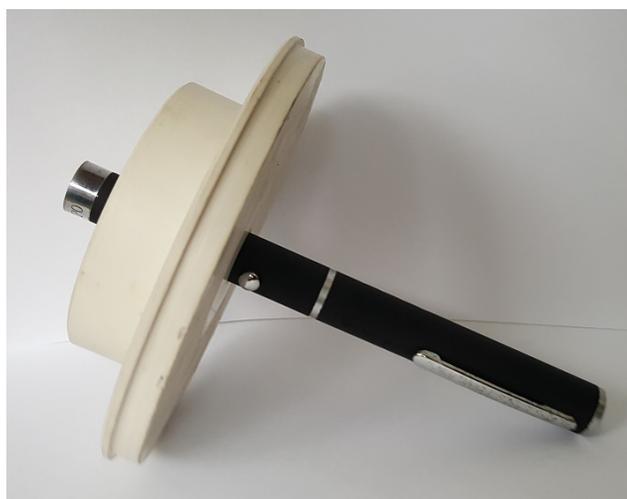


Figura 4.3: Suporte com laser.

A primeira etapa é a verificação do alinhamento em respeito ao canhão de elétrons, que é feita colocando o aparato com o laser no flange posterior da câmara e um espelho na cruzeta que se encontra no meio da linha, como mostra a figura 4.4. O laser, ao ser ligado, deve passar pelo centro da câmara e atingir o espelho, confirmando o alinhamento da célula nesta direção.

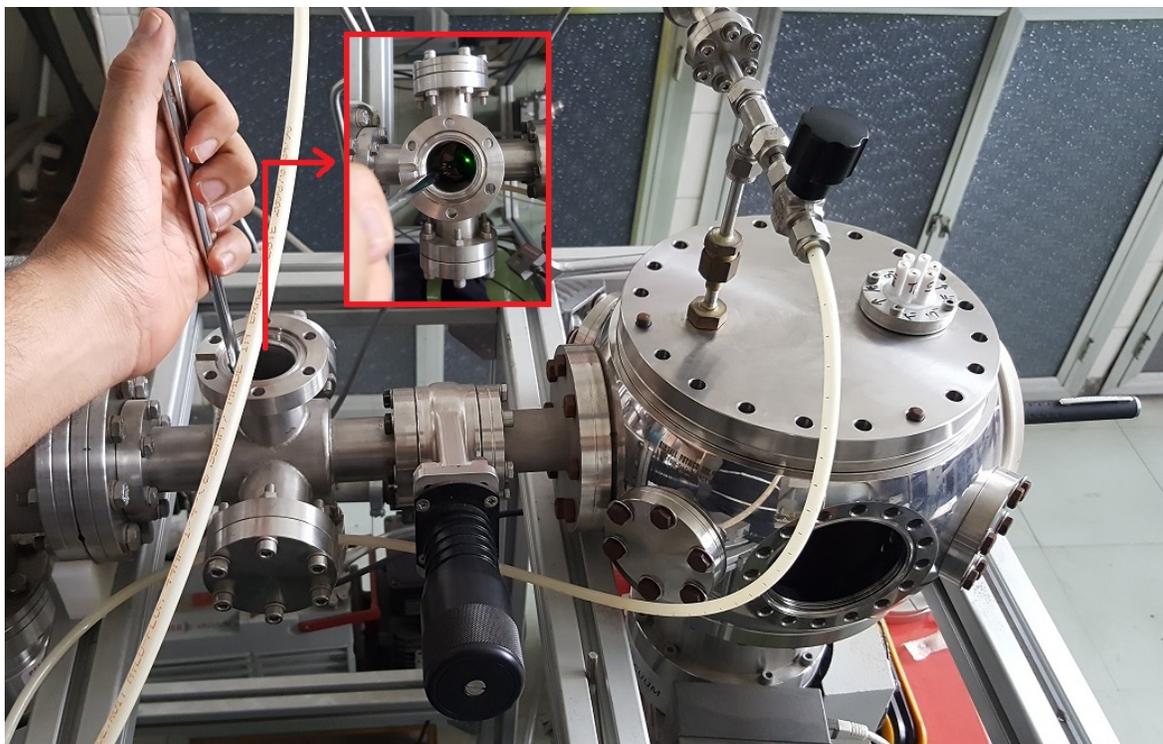


Figura 4.4: Alinhamento da célula gasosa em relação ao canhão de elétrons.

A segunda etapa é a verificação do alinhamento em respeito ao detector, que é feita colocando o aparato com o laser no flange lateral da câmara, onde ficará o detector, e observando se o feixe de luz atinge o centro do outro flange, como mostra a figura 4.5.

Após estes alinhamentos, recoloca-se o flange de saída com o copo de Faraday e a cruzeta com o sistema de detecção, conforme visto na figura 4.1. Ambos os flanges possuem *feedthroughs* para a conexão de tensões e correntes. O sistema de detecção para medida de espectrometria por tempo de voo possui um único detector *Channeltron*, de 1 cm² de abertura, que pode ser visto na foto apresentada na figura 4.6. Para medidas de coincidência, será colocado um outro detector idêntico no flange oposto.

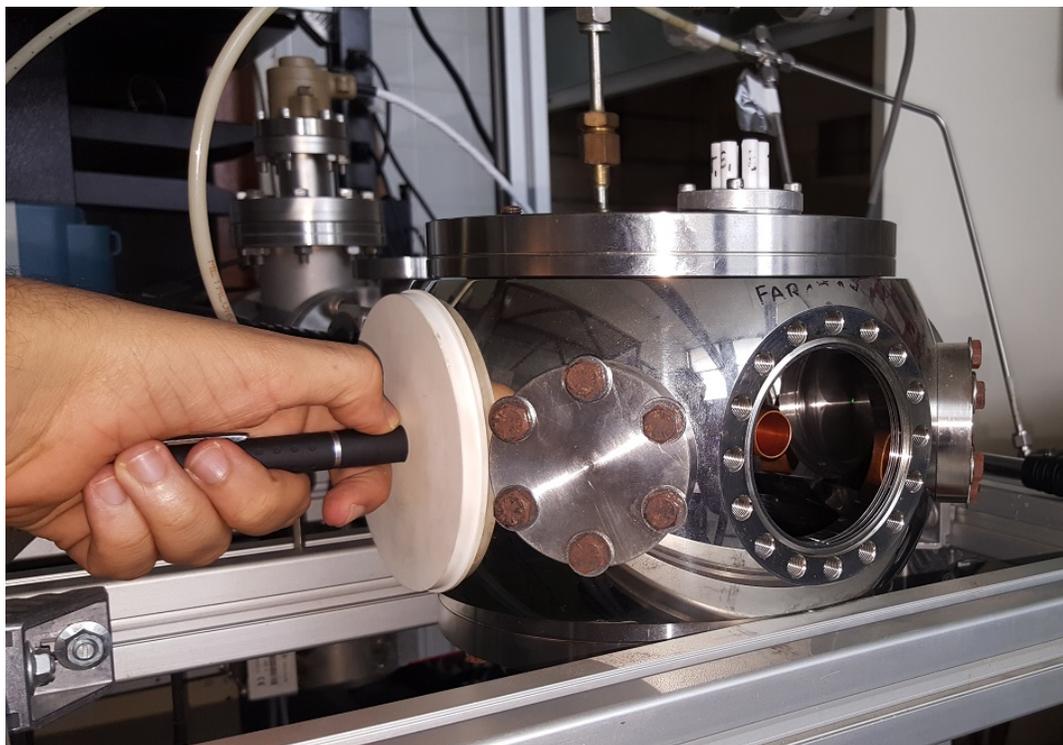


Figura 4.5: Alinhamento da célula gasosa em relação ao detector.

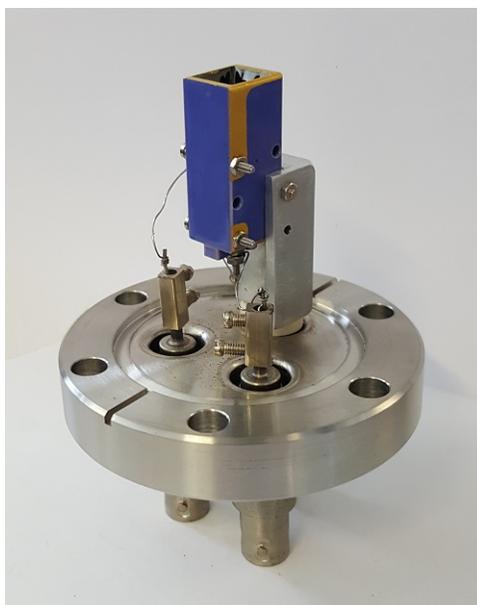


Figura 4.6: Detector *Channeltron* utilizado no aparato do LAG.

Em seguida, deve-se ligar as bombas para atingir alto vácuo tanto na linha quanto na câmara experimental. O sistema é equipado com uma bomba mecânica que faz um pré-vácuo, atingindo uma pressão da ordem de 10^{-3} Torr, e com duas bombas turbomoleculares

que fazem a pressão no sistema chegar à ordem de 10^{-7} Torr.

Após estabilização da pressão, deve-se ligar o canhão de elétrons, escolhendo a energia dos elétrons e aplicando uma tensão no filamento, tipicamente 1,5 V. Deve-se realizar o processo de alinhamento fino do feixe, já que o alinhamento manual feito anteriormente entre o canhão de elétrons e a célula gasosa não garante que o feixe de elétrons esteja devidamente alinhado, pois fatores como campos elétricos podem desviar o feixe. Então é aplicada uma tensão no foco e nos defletores do canhão de elétrons a fim de maximizar a leitura de corrente no copo de Faraday, que se encontra no final da linha. O máximo dessa leitura fornece o máximo de alinhamento visto que a célula gasosa se encontra mecanicamente alinhada entre os dois.

Garantido o alinhamento é ligado o pulsador, que é um dispositivo que controla a tensão na grade do canhão de elétrons tornando o feixe pulsado, como comentado no segundo capítulo desta dissertação. Nesse experimento o pulso eletrônico é aproximadamente quadrado, com largura à meia altura (FWHM) de 25 ns e período de 200 μ s. O início do pulso é responsável pelo *start* na contagem do tempo de voo dos fragmentos.

Após esses procedimentos, é aberta a válvula agulha que irá liberar gás suficiente para manutenção da pressão desejada na célula gasosa, da ordem de 10^{-1} Torr. É também aplicada uma tensão de - 2 kV na entrada do detector para iniciar as medidas.

Na célula gasosa, há a colisão inelástica do elétron com o H₂, podendo resultar em sua excitação e posterior dissociação em átomos neutros e lentos. Desta interação serão produzidos átomos de hidrogênio nos estados 1s, 2s e 2p, e também H⁺, conforme foi apresentado no capítulo 3.

O sistema de detecção é perpendicular à direção do feixe de elétrons. A contagem do tempo de voo se inicia (*start*) pelo pulso eletrônico e é finalizada (*stop*) na detecção indireta do átomo de hidrogênio excitado, conforme discutido a seguir.

4.1.1 Detecção do H(2s)

O átomo metaestável H(2s) é neutro e possui baixa energia cinética, por isso não pode ser medido diretamente por um detector do tipo multiplicador de elétrons, como descrito no segundo capítulo. Mas, em 1976, S. Czuchlewski, S.R.Ryan, and W. H. Wing [25] propuseram um método para medir um feixe de átomos de hidrogênio no estado 2s com um *Channeltron*.

O método consistia em adicionar placas paralelas de um material condutor na direção do feixe, como mostra a figura 4.7, aplicando nelas uma diferença de potencial, gerando assim um campo elétrico perpendicular ao feixe.

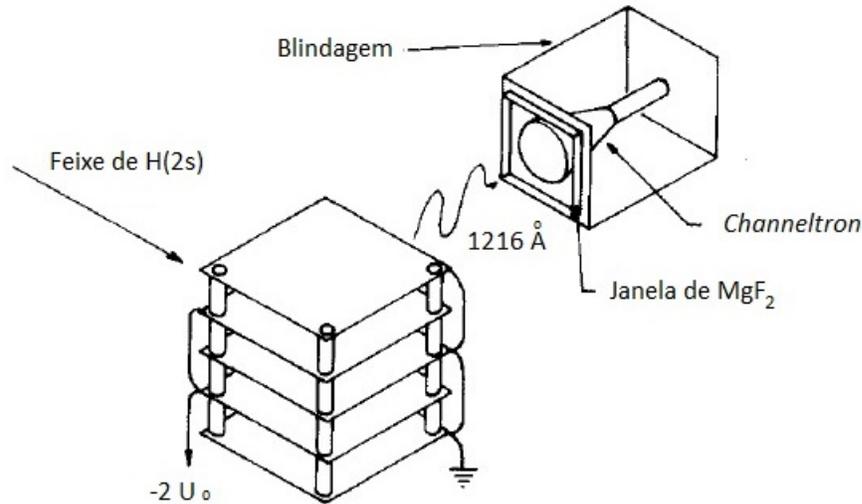


Figura 4.7: Método para detecção do átomo de hidrogênio no estado 2s.

Esse campo produzido modifica o Hamiltoniano do átomo de hidrogênio e essa perturbação, que tem um elemento de matriz não nula entre os estados 2s e 2p, “mistura” os dois estados permitindo uma transição radiativa do estado 2s para o 1s. Assim, a detecção é feita pelo *quenching* dos estados 2s com 2p, pelo efeito Stark, onde o resultado dessa mistura será um átomo neutro no estado fundamental e um fóton Lyman- α (1216 Å), esse sim detectado pelo *Channeltron*.

No espectro de tempo de voo, o tempo necessário para o átomo percorrer o espaço até o local que ocorre o *quenching* está intimamente ligado à energia cinética que ele possui

e, conseqüentemente, a caracterização do seu estado. Assim, definir o local do *quenching* é importante, pois é a partir do decaimento com liberação de um fóton que ocorre à detecção desses átomos, fechando a janela de tempo (*stop*) e sinalizando uma contagem no espectro de tempo de voo. Quando maior esta região de *quenching*, mais largo serão os picos do espectro.

No experimento realizado no LAG, o campo elétrico é gerado pela diferença de potencial entre a frente do detector, que está a -2 kV, e uma grade de inox, aterrada, posicionada à sua frente, conforme a foto apresentada na figura 4.8. A grade aterrada mantém o tubo de voo livre de campos e fica a 185 mm da região de dissociação, já o *Channeltron* fica a 210 mm.

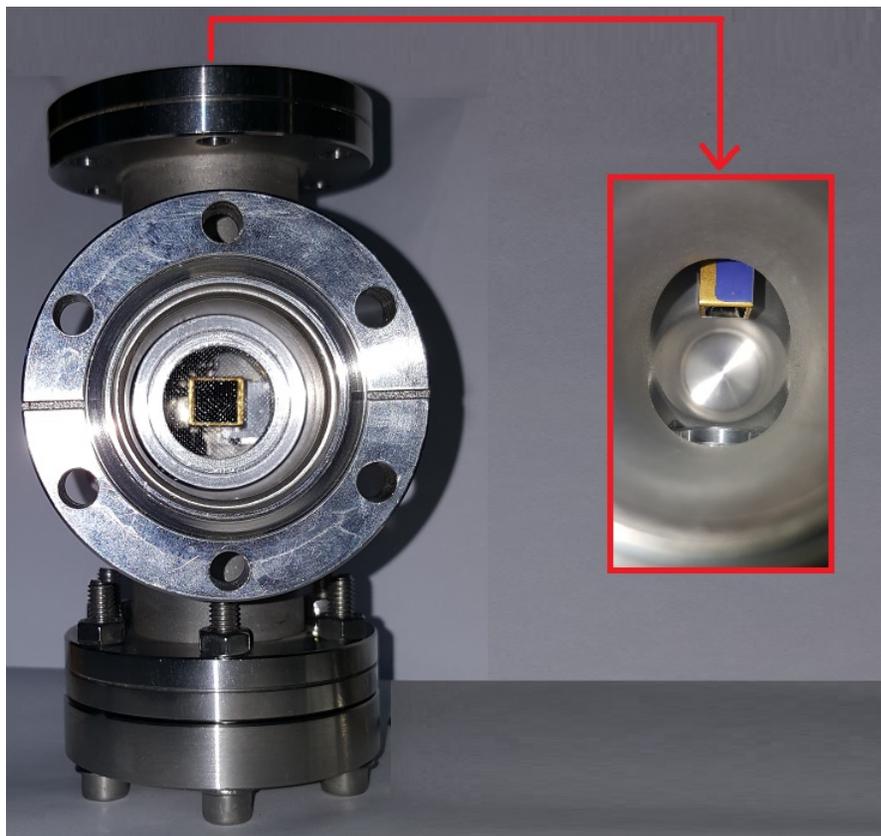


Figura 4.8: O detector e a grade posicionada à sua frente.

Considerando que a fração de átomos de hidrogênio no estado 2s que sofre *quenching* devido à radiação é dada por [88]:

$$\Phi = 1 - \exp\left(\frac{-l}{v\tau_S}\right), \quad (4.1)$$

onde l é a distância percorrida pelo átomo, v é a velocidade dos átomos e τ_S é a taxa de decaimento ou tempo de vida. Temos, considerando o tempo de vida dos átomos de hidrogênio no estado 2s evoluindo em uma região de campo elétrico [87]:

$$\tau_S = \frac{A}{E^2}, \quad (4.2)$$

sendo A uma constante igual a $3,5 \times 10^{-2} sV^2m^{-2}$ e E a intensidade do campo elétrico. Então

$$\Phi = 1 - \exp\left(\frac{-lE^2}{vA}\right). \quad (4.3)$$

O fato das duas superfícies serem paralelas e de dimensões semelhantes faz com que na região central os efeitos de borda sejam minimizados e a diferença de potencial produza uma região de campo que pode ser aproximada por um campo no interior de um capacitor de placas paralelas com distância r entre elas. Assim, sendo V a diferença de potencial entre a grade e o detector, temos:

$$\Phi = 1 - \exp\left(\frac{-lV^2}{vAr^2}\right). \quad (4.4)$$

Para $V = 2$ kV, $v = 40$ km/s e $r = 4$ cm (uma configuração utilizada no experimento), foi calculada que a parcela de átomos que sofrerá o *quenching* é superior a 99% no primeiro milímetro após atravessar a grade. Logo, podemos afirmar a distância percorrida pelo átomo antes de ser detectado, levando à sua caracterização.

O gráfico da figura 4.9 foi obtido no *software Wolfram Mathematica* [89]. Ele mostra a dependência da fração de átomos que sofrem *quenching* até percorrer uma distância de 0,1 mm após atravessar a grade com a diferença de potencial entre a grade e a frente do detector.

Como demonstrado na subseção 2.6.1, a velocidade final de recuo da molécula após a colisão inelástica com os elétrons é, considerado o H_2 como alvo, dada por:

$$v'_{H_2} = \frac{\sqrt{2m_e E_e} \pm \sqrt{2m_e E_e - 2\Delta E \left(\frac{m_e^2}{m_{H_2}} + m_e\right)}}{m_e + m_{H_2}} \quad (4.5)$$

A energia dos elétrons em nosso experimento é máxima em $E_e = 100$ eV. Vamos considerar

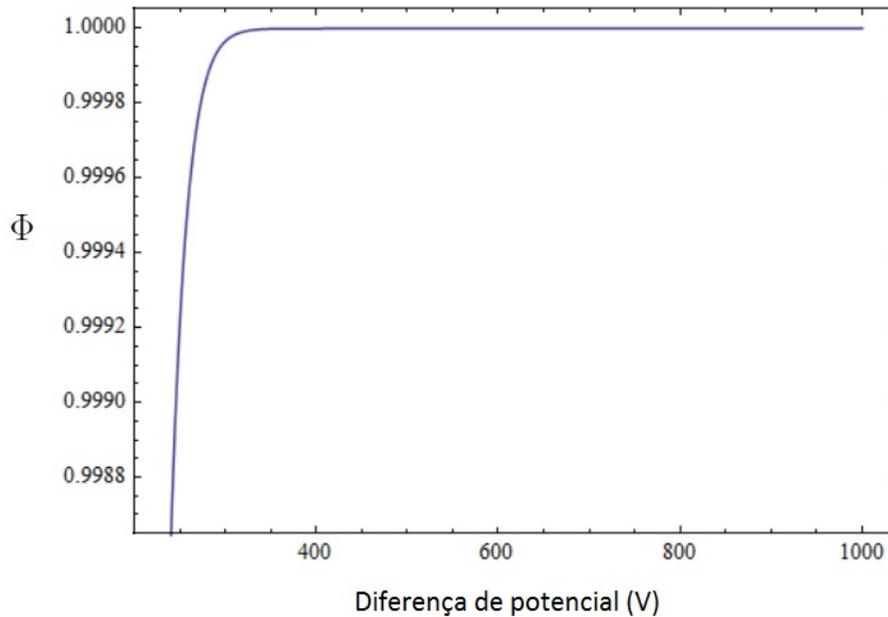


Figura 4.9: Gráfico fração de átomos que sofrem *quenching versus* diferença de potencial entre a grade e a frente do detector.

que a variação de energia interna do hidrogênio é $\Delta E = 35$ eV, que é a média da diferença de energia entre o estado fundamental e as energias dos estados Q_2 duplamente excitados na região de Franck Condon, que vão de 32 eV e 38 eV. E $m_{H_2} = 3674 m_e$. Assim, temos:

$$v'_{H_2} = \frac{0,42}{\sqrt{m_{H_2}}} \rightarrow E_{RecuoH_2} = 0,088eV, \quad (4.6)$$

na direção do feixe de elétrons.

Considerando que, em relação ao estado fundamental, a energia do estado excitado considerado é igual a 33 eV e a energia do limite dissociativo dos estados duplamente excitados é 24,88 eV, temos que a energia cinética de cada átomo de hidrogênio será igual a $(33 - 24,88)/2 = 4,06$ eV, no referencial do centro de massa, que será igual a do laboratório, já que a distribuição de velocidade das moléculas é isotrópica no centro da célula gasosa, o que equivale a dizer que em média a molécula está parada antes da colisão.

Sendo assim, a relação entre a energia de recuo de molécula e a energia cinética de cada átomo no limite dissociativo é muito baixa.

Dessa forma, considerando que a dissociação ocorre de forma isotrópica, o recuo da molécula não interfere significativamente na direção da dissociação. Sendo conveniente então fixar o detector a 90° em relação à direção do feixe de elétrons. Assim, fixar o *Channeltron* no centro do flange da cruzeta na lateral da câmara é a forma mais simples de garantir o alinhamento.

4.2 Espectros de tempo de voo

O primeiro espectro de tempo de voo de átomos metaestável H(2s) provenientes da dissociação da molécula de hidrogênio via colisão com elétrons, figura 4.10, foi obtido por Leventhal, Robiscoe e Lea [67] em 1967. Nesse espectro foi possível distinguir dois grupos de metaestáveis: os rápidos e os lentos. Os grupos dos rápidos e dos lentos possuem máximo em $3,2 \pm 0,3 \mu\text{s}$ e $10,5 \pm 0,6 \mu\text{s}$, respectivamente, para uma distância percorrida de 10 cm. A partir deste espectro, foi possível verificar que os rápidos e os lentos possuem energias cinéticas no referencial do laboratório centradas em $4,7 \pm 0,7 \text{ eV}$ e $0,32 \pm 0,05 \text{ eV}$, respectivamente.

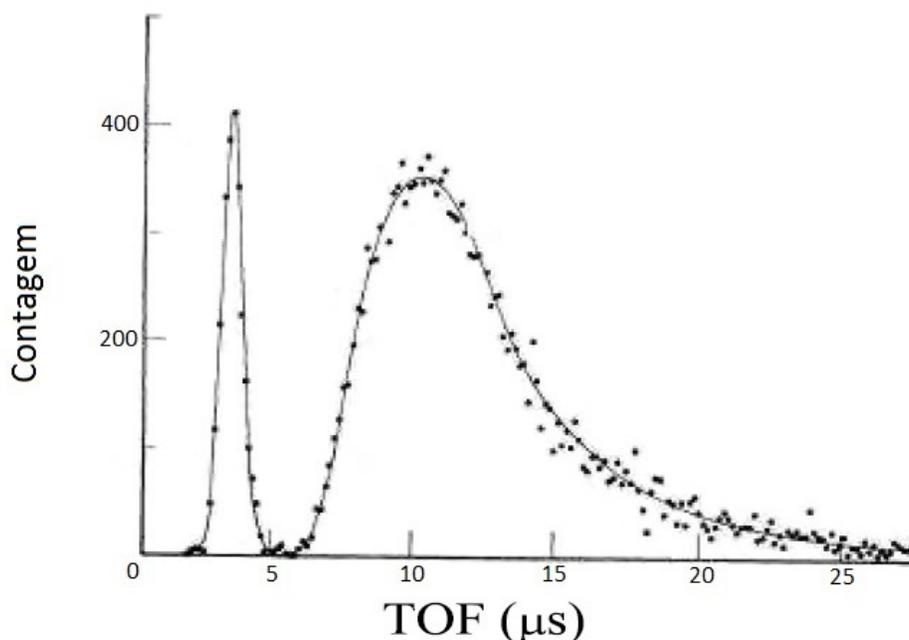


Figura 4.10: Primeiro espectro de tempo de voo obtido via colisão com elétrons de energia igual a 60 eV com moléculas de H₂ [67].

A partir da variação da energia dos elétrons e do limiar de aparecimento de cada pico, foi interpretado que os rápidos são provenientes das transições para estados repulsivos duplamente excitados e os lentos de transições para os estados simplesmente excitados.

Posteriormente, em 1971, Czarnik e Fairchild [82] obtiveram espectro semelhante após o bombardeamento de H₂ esfriado a 50 K por elétrons. A diferença de energia entre os picos dos rápidos e dos lentos era a mesma, mas conseguiram observar uma estrutura no pico dos lentos, o que indicava pré-dissociação através de estados ligados.

Recentemente, A. Medina *et al.* obtiveram um espectro (figura 4.11) com boa resolução a partir de um feixe de hidrogênio frio, colimado, gerado por um jato supersônico e perpendicular ao feixe de elétrons e à direção do feixe de átomos detectados. Nesse espectro, foi possível determinar com precisão os níveis vibracionais dos lentos [86] e também definir o pico correspondente aos H(2s) provenientes do nível repulsivo H(2s)+H(2s) que se encontra no interior dos rápidos [87]. O espectro foi obtido com o detector a uma distância de 25,4 cm. O grupo dos rápidos, neste caso, possui máximo em $8,0 \pm 0,125\mu\text{s}$.

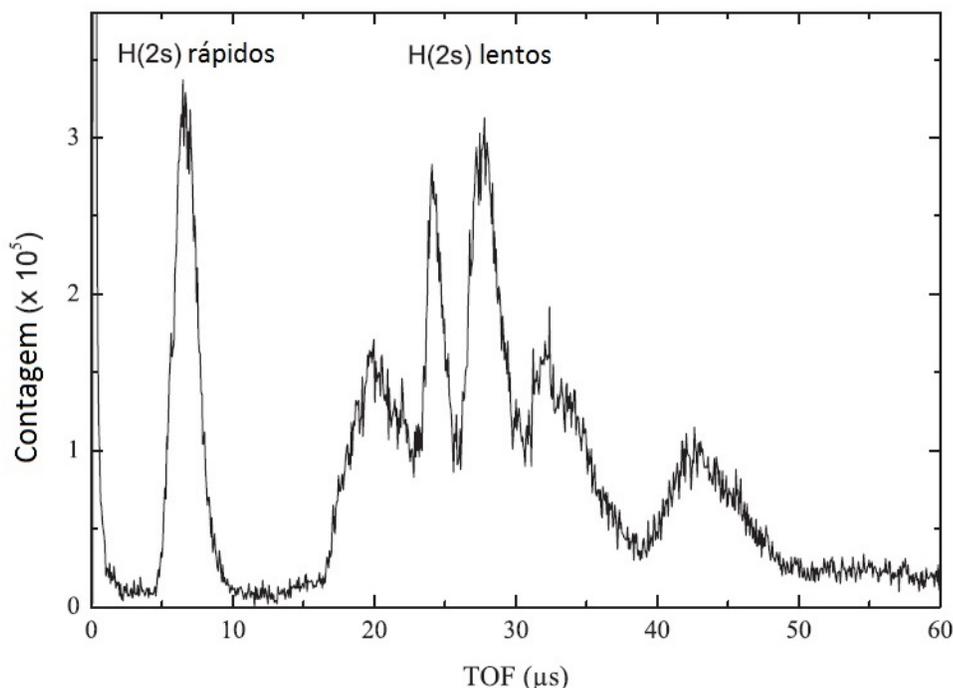


Figura 4.11: Espectro de tempo de voo com boa resolução obtido por A. Medina *et al.* [86,87].

Na figura 4.12 podemos ver um dos primeiros espectros obtidos no LAG após a montagem da versão preliminar do aparato experimental. Inicialmente não havia grade, e o *quenching* poderia ocorrer em qualquer região entre a célula e o detector. Além disso, não tínhamos a cruzeta na lateral da câmara, e com isso, o detector ficava mais próximo da célula gasosa, diminuindo o percurso percorrido pelos metaestáveis.

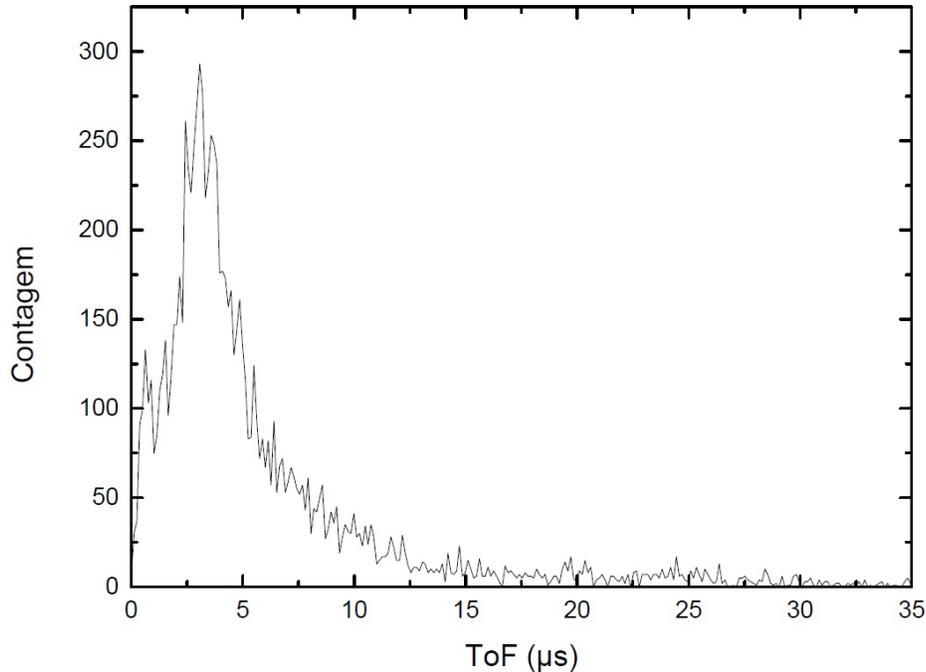


Figura 4.12: Um dos primeiros espectros de tempo de voo no LAG.

Afastamos o sistema de detecção incluindo a cruzeta na lateral da câmara, colocamos a grade a 185 mm, e otimizamos o processo de alinhamento, que foi descrito na seção anterior. Como resultado, obtivemos o espectro apresentado na figura 4.13. Nele é possível identificar os dois grupos de metaestáveis: rápidos e lentos. Quando comparado com os dois espectros anteriormente citados, o de Leventhal *et al.* e o de A. Medina *et al.*, é possível verificar que o grupo dos rápidos se encontra entre os valores dessas referências, com máximo em $5,76\mu\text{s}$ (entre $3,2\mu\text{s}$ e $8,0\mu\text{s}$), o que é esperado visto que o sistema de detecção se encontra a uma distância da região de dissociação intermediária e igual a 18,5 cm (entre 10 cm e 25,4 cm), mantendo a razão entre posição do pico e a distância do detector aproximadamente constante. Já o grupo dos lentos não possui resolução como o de A. Medina *et al.*, mas se encontra em uma região equivalente quando comparado ao de Leventhal *et al.*.

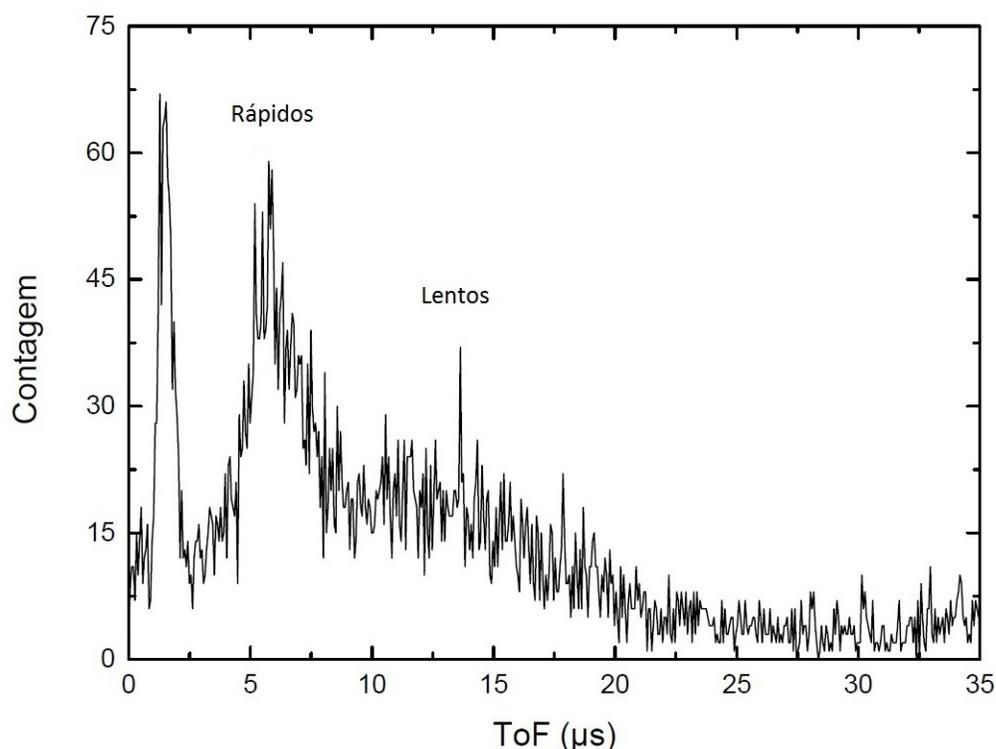


Figura 4.13: Espectro de tempo de voo com sistema de detecção a 185 mm de distância do alvo.

É possível identificar um pico próximo do tempo zero, que foi interpretado como uma soma equivalente aos átomos que dissociam no estados 2p, elétrons e prótons (H^+). Os H(2p) possuem tempo de vida curto (cerca de $1,7\text{ ns}$) e decaem rapidamente para o estado 1s liberando um fóton, que será detectado. Os elétrons podem ser produzidos por espalhamento na colisão com a célula gasosa ou podem ser provenientes dos estados ionizados que sofrem dissociação.

Nos espectros da figura 4.14 observamos as mudanças no espectro quando variamos a energia dos elétrons. Há uma diminuição esperada na altura do pico inicial quando a energia diminui, visto que estados excitados com produto elétron e/ou próton possuem energias elevadas na região de Franck Condon. Os espectros apresentados na figura evidenciam essa diminuição. Eles foram obtidos com energia dos elétrons iguais a 50, 80 e 100 eV, mantendo a posição do detector fixa. Também podemos observar o aumento esperado do pico dos rápidos conforme aumentamos a energia dos elétrons.

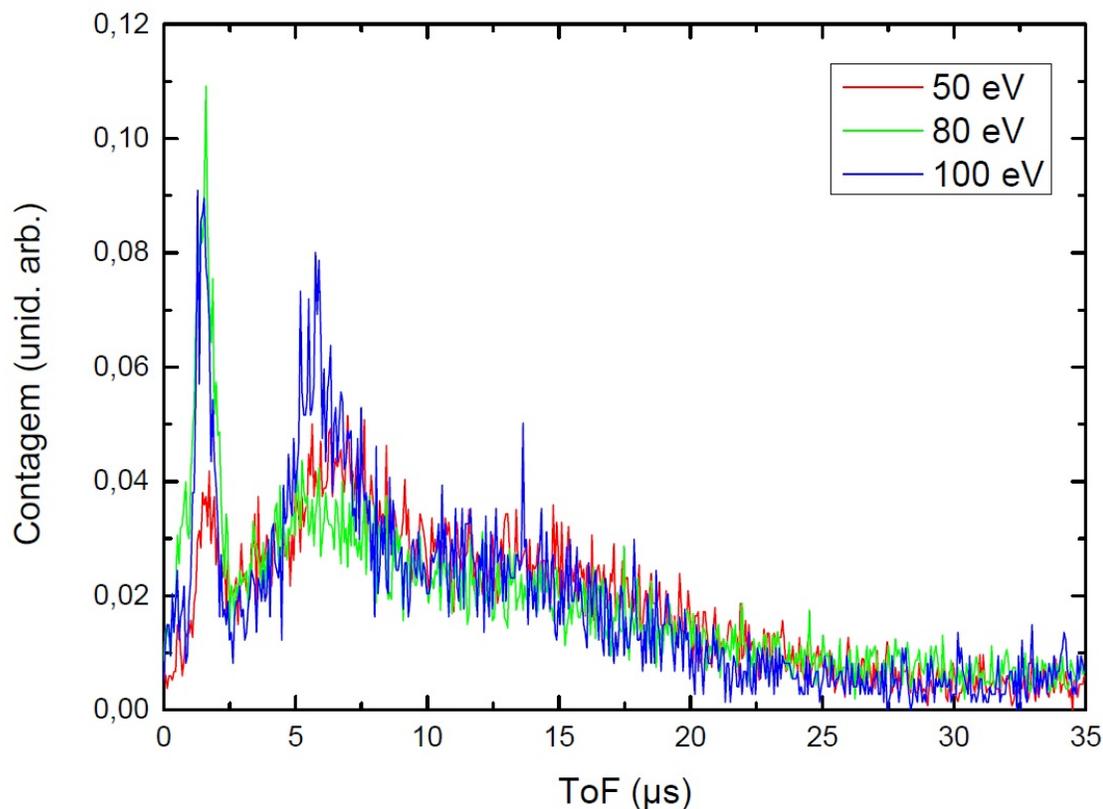


Figura 4.14: Espectros de tempo de voo do H(2s) após colisão do H₂ com elétrons de energia 50, 80 e 100 eV.

Contudo, a classificação dos grupos de metaestáveis em rápidos e lentos é evidente nos espectros obtidos, tornando capaz o estudo comparativo com as curvas de potencial de interesse do H₂, feita no próximo tópico.

Todos os espectros de tempo de voo obtidos foram registrados em um computador com uma placa PCI FAST ComTec P7888-2E 266 e o software cross-correlation P7888 MCDWIN [90].

4.3 Comparação com as curvas de potencial do H₂

Nos espectros de tempo de voo de átomos neutros, a caracterização do espectro se dá pela diferença entre as energias cinéticas dos fragmentos resultantes da dissociação molecular, sendo estas dependentes do estado de excitação ao qual a molécula foi levada.

A transição para um estado excitado é indicada por uma transição vertical no gráfico das curvas de potencial da molécula em função da distância interatômica (figura 3.3), seguindo o princípio de Franck Condon, com largura que depende da função de onda do estado vibracional inicial da molécula, conforme visto na figura 4.15. A função de onda do primeiro nível vibracional do estado fundamental, apresentada na referência [91], juntamente a cálculos da curva de energia potencial do estado fundamental da molécula de hidrogênio, feitos com alta precisão em 2006 [92], limitam essa região.

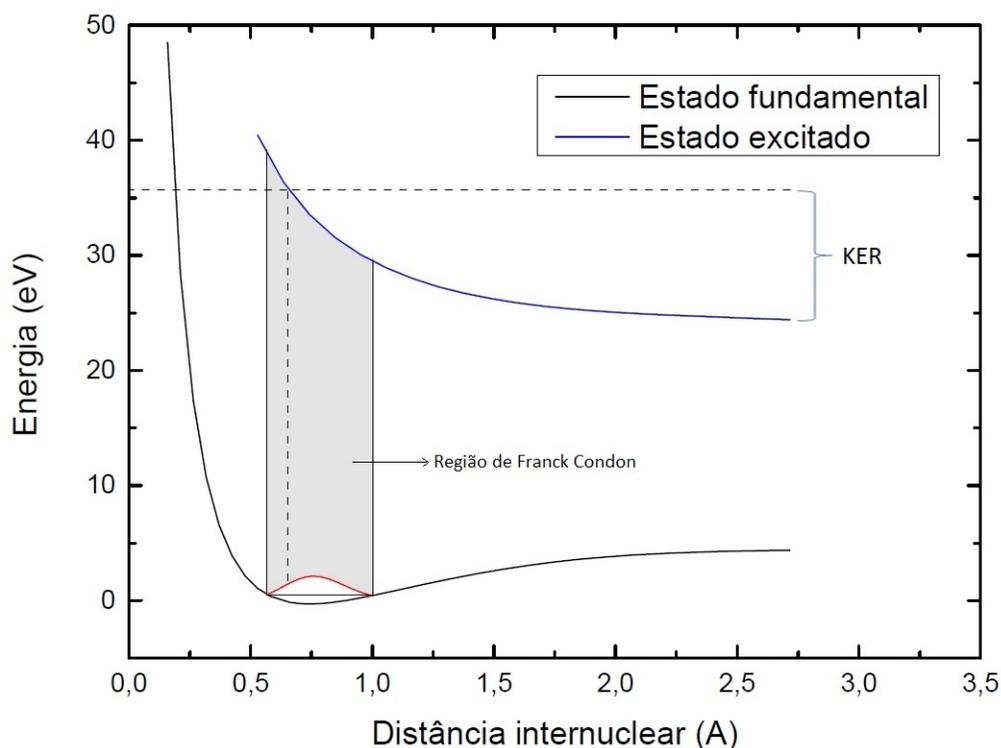


Figura 4.15: Esquema das curvas de energia potencial do H₂ em função da distância internuclear, ilustrando a transição entre estados para uma dada distância internuclear e a energia cinética dos átomos após a dissociação (KER).

Apenas recentemente as curvas de potencial dos estados que dissociam nos H(2s) foram calculadas desde a região de Franck Condon até o limite dissociativo. Este cálculo foi feito por L. O. Santos [17], também participante do projeto dos Átomos Gêmeos. Seu resultado mais importante foi a confirmação teórica inédita que o par de átomos H(2s) é realmente produzido, e o estado Q₂ duplamente excitado $^1\Sigma_g^+$ é o responsável pela produção desses que chamamos os átomos gêmeos.

Com o objetivo de identificar a contribuição dos estados Q_2 em nosso espectro experimental, utilizamos o programa de simulação pelo método Monte Carlo feito por M. Goulart, ainda não publicado, com o software LabVIEW [93]. Simulamos o espectro gerado pelas curvas de potencial dos estados duplamente excitados Q_2 $^1\Sigma_g^+$, $^1\Pi_u$ e $^2\Pi_u$ calculadas pelo L. O. Santos (figura 4.16). Segundo ele, estes estados dissociam, respectivamente, nos pares H(2s)+H(2s), H(2s)+H(2p) e H(2s)+H⁺. Consideramos a distância da região de colisão à região do *quenching* do nosso aparato experimental, igual a 185 mm.

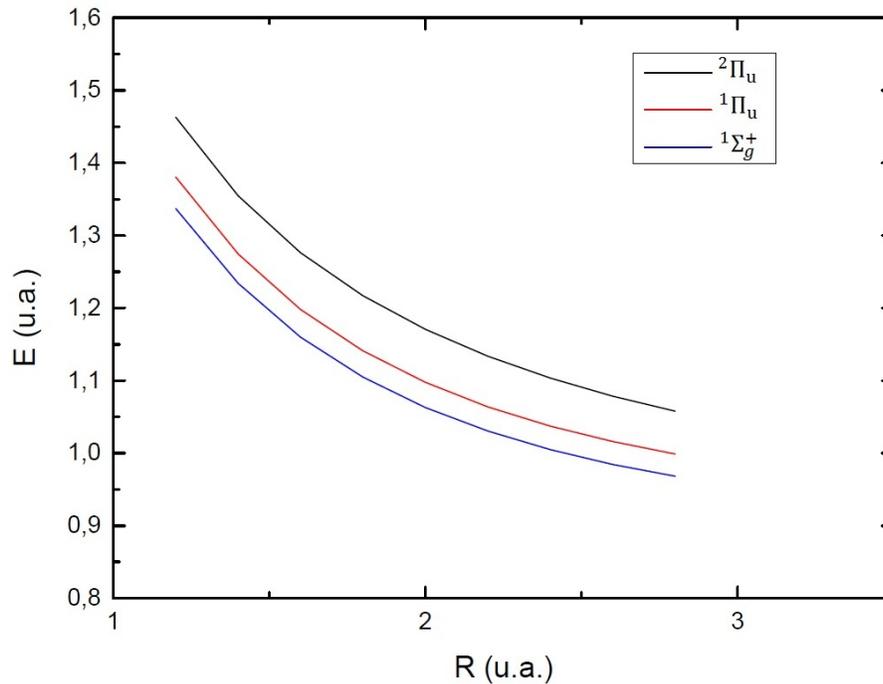


Figura 4.16: Curvas de energia potencial dos estados Q_2 $^1\Sigma_g^+$, $^1\Pi_u$ e $^2\Pi_u$ calculadas por L. O. Santos [17].

As velocidades iniciais das moléculas foram consideradas aleatórias com magnitudes sorteadas com um peso obedecendo a uma distribuição de Maxwell-Boltzmann e sentidos sorteados dentro de uma esfera centrada no ponto de colisão. Escolhida uma velocidade, foi sorteada a distância internuclear na molécula de H₂ dentro da função de onda do primeiro nível vibracional (gaussiana, representada na figura 4.15). Essa distância está associada a uma energia diferente para cada estado excitado da molécula, obedecendo ao princípio de Franck Condon (como representado para certo estado na figura 4.15). Foi sorteada para qual estado a molécula foi levada dentre os três estados, com um peso de acordo com a

seção de choque de excitação da molécula por colisão com um elétron, também calculada na referência [17].

A partir da energia do estado sorteado foram definidas as magnitudes das velocidades (KER) dos átomos no referencial do centro de massa, pela diferença dessa energia com o limite dissociativo dos estados Q_2 , sendo o seu sentido definido aleatoriamente. Após definição das velocidades dos átomos no referencial do laboratório, foi verificado se pelo menos um dos átomos colidia com o detector de 1 cm^2 .

Essa simulação gerou um espectro de tempo de voo representando a contribuição total dos estados $^1\Sigma_g^+$, $^1\Pi_u$ e $^2\Pi_u$. A curva ajustada a esse espectro simulado foi comparada ao espectro experimental obtido para essa mesma distância, exibindo boa concordância, como mostrado na imagem 4.17.

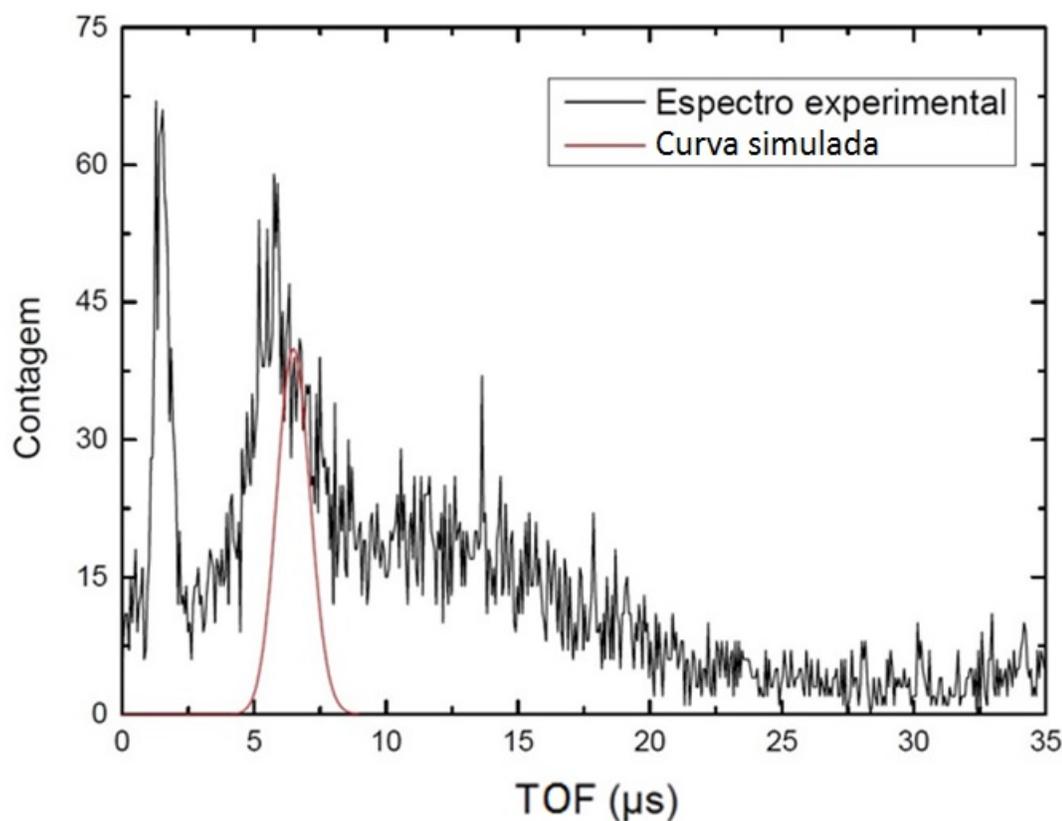


Figura 4.17: Espectro de tempo de voo experimental e simulado do H(2s) após colisão com elétrons a 100 eV e com distância de voo de 185 mm. Na simulação foram considerados os estados Q_2 $^1\Sigma_g^+$, $^1\Pi_u$ e $^2\Pi_u$.

É possível observar, na figura 4.17, que o pico dos rápidos experimental é mais largo que o simulado, tendo uma importante contribuição na região de menor tempo de voo em relação ao pico dos Q_2 simulado. Este resultado é esperado, considerando os estados Q_1 , que são duplamente excitados mas dissociam na mesma faixa de energia dos simplesmente excitados, conforme pode ser visto na figura 3.3. Estes estados podem dissociar no par H(2s)+H(1s). Então, os H(2s) gerados pelos estados Q_1 tem maior energia cinética e menor tempo de voo, o que está de acordo com o espectro obtido.

Com este resultado foi dado mais um passo na busca pelos átomos gêmeos. Apesar de preliminar, esse estudo norteia os estudos em busca desses átomos. Este resultado será utilizado como base para o próximo passo dessa busca, que é a medida em coincidência do par H(2s) com intensidade suficiente para poder analisar o emaranhamento destes átomos por interferometria Stern-Gerlach.

Além do estudo dos átomos gêmeos, este resultado também mostra que o novo equipamento que projetei para o LAG poderá ser utilizado para o estudo da espectrometria de outros átomos neutros e lentos, abrindo a nova linha de pesquisa que planejamos.

Capítulo 5

Proposta de experimento

O aparato experimental projetado e apresentado nesta dissertação poderá ser usado em duas linhas de pesquisa diferentes. A primeira é o estudo de átomos neutros e lentos, gerados após a dissociação de uma molécula no estado gasoso, pela técnica de espectrometria por tempo de voo. A segunda linha é a continuação da busca pela comprovação do emaranhamento entre os átomos gêmeos.

Como primeiro teste do aparato desenvolvido, fizemos medidas do espectro de tempo de voo do H(2s) após a fragmentação da molécula de H₂ por elétrons. Estas medidas estão inseridas nas duas linhas de pesquisa, já que os átomos neutros e lentos H(2s) são também os átomos propostos para o estudo dos átomos gêmeos.

A perspectiva imediata de trabalho no LAG é na linha dos átomos gêmeos. Neste capítulo apresentamos a proposta de experimento. Lembrando que o experimento de pensamento de David Bohm, formulado em 1951 em seu livro didático [2], propõe usar um par de átomos provenientes de uma dissociação molecular para testar a não-localidade quântica, o paradoxo EPR [1]. No final dos anos 60, Clauser *et al.* [94] transpuseram a análise de Bell do experimento de pensamento de Bohm [7] a sistemas envolvendo fótons em vez de partículas massivas. Finalmente, quase 50 anos após a formulação inicial do paradoxo EPR, a não-localidade quântica foi demonstrada no domínio óptico graças aos célebres experimentos de Aspect *et al.* [8, 9].

Com o aparato descrito nesta dissertação, é possível continuar os estudos rumo à análise do emaranhamento entre partículas com massa, como proposto por Bohm. Na discussão a seguir, o experimento é dividido em duas etapas: medida de coincidência e análise do emaranhamento por interferometria atômica do tipo Stern-Gerlach, que, combinados ao experimento descrito nessa dissertação, se acredita serem os próximos passos para a análise do emaranhamento de Átomos Gêmeos, ainda não realizada experimentalmente.

5.1 Medida de coincidência

O próximo experimento que será realizado com nosso aparato experimental para espectrometria por tempo de voo é a medida em coincidência, já previamente discutida no segundo capítulo.

Para obter a melhor resolução na medida em coincidência temporal entre os dois átomos provenientes da mesma molécula de hidrogênio, os detectores devem ser posicionados de acordo com a dinâmica da interação elétron-molécula e a dissociação posterior da mesma, como foi explicado no capítulo 2, e devem ser fixados a distâncias diferentes do alvo molecular para evitar falsas coincidências, pois ruídos podem chegar simultaneamente em ambos os detectores.

O ideal, no caso do estudo do par de átomos metaestáveis $H(2s) + H(2s)$, seria orientar previamente o eixo molecular, pois a dissociação ocorre na direção desse eixo, já que esta é uma molécula linear. Assim, a contagem da detecção simultânea dos fragmentos nessa direção aumentaria, visto que os detectores estariam em posições privilegiadas.

O software de aquisição deve considerar o início do pulso de elétrons como *start* e o primeiro átomo medido em cada detector como *stop*₁ e *stop*₂. Para analisar os dados, devem ser considerados somente os pares de átomos onde os dois pulsos estão na região do pico dos rápidos. Devem ser desconsiderados todos os outros pares de pulsos, que são causados principalmente por fragmentos provenientes de moléculas diferentes.

Átomos $H(2s)$ nunca foram medidos em coincidência no país. Esse experimento

foi feito no Laboratoire Aimé Cotton, da Université Paris Sud, e publicado unicamente na referência [18], onde foi medido coincidência de átomos $H(2s) + H(2s)$, obtendo o espectro da figura 5.1. Porém não havia referências sobre qual curva de potencial dissocia em $H(2s) + H(2s)$ no momento que foi obtido esse espectro, apenas se sabia que estes estados eram originados a partir dos estados Q_2 . Hoje bem conhecido e calculado, o estado que leva a essa dissociação pode ser encontrado na referência [17]. Vale salientar que tanto o resultado teórico quanto o experimental foram obtidos por participantes do nosso projeto dos Átomos Gêmeos.

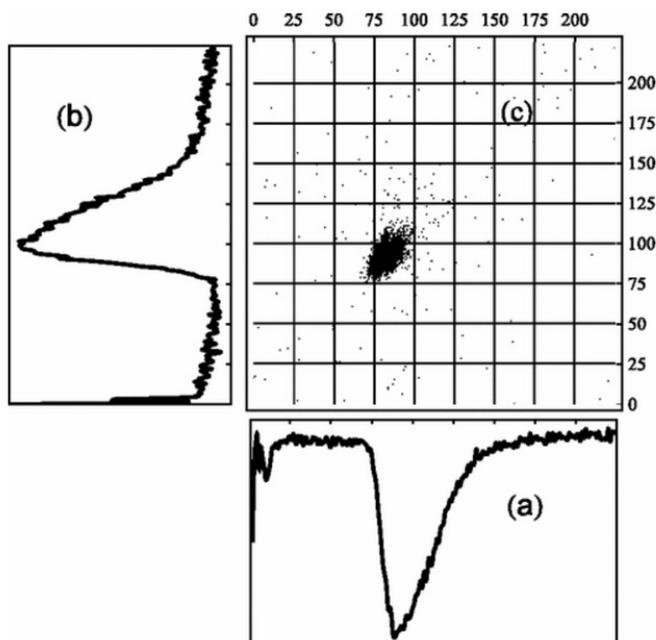


Figura 5.1: (a) Espectro de tempo de voo para o detector 1 a 58mm. (b) Espectro de tempo de voo para o detector 2 a 67mm. (c) Espectro de coincidência. A energia dos elétrons foi de 200 eV e o pulso com duração de 100 ns.

Na montagem atual, pode ser feito um aprimoramento substituindo os *Channeltrons* por *Micro channel plates*, por suas áreas de detecção serem maiores além de poderem ser sensível à posição melhorando a análise da medida de coincidência.

5.2 Interferômetro Stern-Gerlach longitudinal

O próximo passo, depois da medida em coincidência, é a introdução de dois interferômetros Stern-Gerlach longitudinais, um em cada braço do experimento, entre a região de colisão e cada detector, para manipular os estados de estrutura hiperfina dos dois átomos de hidrogênio provenientes de uma mesma molécula a fim de determinar o emaranhamento entre eles.

A interferometria consiste em produzir várias ondas coerentes a partir de uma onda incidente, ou seja, com diferenças de fase bem definidas entre si, tendo sido essa diferença causada pelo fenômeno que se deseja estudar, sendo essas defasagens controláveis experimentalmente, em seguida produzir uma onda que é a soma das precedentes e, finalmente, determinar características do fenômeno causador da diferença de fase através da medida do grau de interferência na amplitude da onda resultante. No caso específico da interferometria atômica, essas ondas são as ondas associadas ao movimento externo dos átomos e à posição dos seus centros de massa.

No aparato tradicional Stern-Gerlach, os átomos sentem uma força proporcional ao gradiente do campo magnético e à projeção do momento angular ao longo do eixo do campo. Se o gradiente do campo é transversal, como na clássica experiência de Otto Stern e Walther Gerlach de 1922, a força sentida pelos átomos de um feixe que atravesse o aparato agirá de forma a separar o feixe inicial em tantos feixes quanto houverem projeções possíveis de momento angular para os átomos que o compõe na direção do gradiente do campo. Já se o gradiente do campo é longitudinal, essa força não vai alterar as trajetórias atômicas de forma apreciável, mas isso não implica que os movimentos externos não são afetados, alterando a velocidade com que os átomos passam pelo interferômetro. Em tal condição, a desejada reunião do feixe original é mais simples de ser alcançada do que no caso de o aparato Stern-Gerlach contar com um gradiente de campo transversal.

Um interferômetro de polarização adequado para estimar quantitativamente a coerência de momento angular de fragmentos emitidos a partir de uma dissociação molecular foi proposto na referência [19], em que são utilizados dois interferômetros longitudinais Stern-

Gerlach, como pode ser visto na figura 5.2. Porém está condicionado à existência de fragmentos atômicos de longa duração e a um controle eficiente de seus graus internos de liberdade, que são garantidos para os estados metaestáveis de interesse, o $H(2s)$.

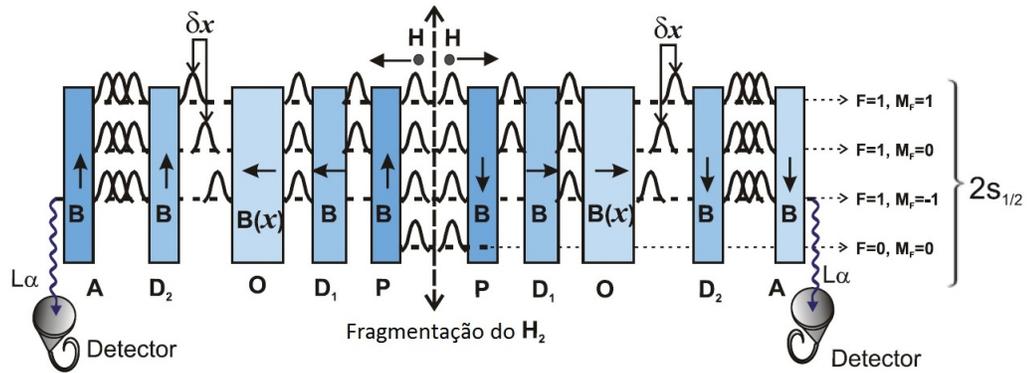


Figura 5.2: Representação de um duplo interferômetro Stern-Gerlach

Em cada interferômetro, o feixe atômico passa por um polarizador, uma região com campo magnético transversal e constante e que define a direção do eixo de quantização, efetuando uma filtragem eliminando dois dos quatro estados de estrutura hiperfina do $H(2s)$, via *quenching*. Este dispositivo é seguido por um gradiente de campo magnético que funciona como um objeto de fase, induzindo um atraso entre os pacotes de ondas atômicas de acordo com seus diferentes momentos magnéticos. Porém é necessário utilizar uma transição Majorana, ou seja, uma transição onde a direção do campo magnético muda abruptamente (evolução súbita ou não-adiabática), entre o polarizador e o objeto de fase, de modo que o estado quântico atômico não seja alterado entre esses dispositivos. Essa mudança abrupta pode ser vista como o análogo atômico de um divisor de feixe óptico.

Após adquirirem a separação longitudinal por conta do gradiente de campo magnético no objeto de fase, o feixe passa por uma região com uma segunda mudança abrupta imediatamente após o objeto de fase, voltando para a mesma direção do eixo de quantização inicial. Essa segunda mudança abrupta desempenha o papel de um divisor de feixe de recombinação. Por último, o feixe passa por um analisador que fornece um sinal. Esse analisador é igual ao polarizador, sendo que nesse caso o fóton emitido no *quenching* será detectado.

5.2.1 Análise do emaranhamento de Átomos Gêmeos

Para analisar a coerência de spin de átomos metaestáveis oriundos da dissociação de uma molécula de momento angular total nulo, deve-se passar cada átomo por um interferômetro Stern-Gerlach com gradiente de campo magnético longitudinal, dispostos simetricamente e com eixos de quantização opostos nos polarizadores de cada interferômetro. Isso produzirá, de acordo com a referência [19], um padrão assimétrico de interferência atômica.

A configuração experimental proposta permitirá distinguir claramente pares de átomos emaranhados dos que estão apenas em uma mistura estatística e estimar a pureza da coerência dos estados medindo a assimetria da intensidade de fótons detectados em função da variação do campo magnético de um dos objetos de fase. Para tal, é preciso manter fixo o campo magnético no objeto de fase de um dos interferômetros e variar o campo magnético do objeto de fase do outro. A figura 5.3 mostra o perfil do sinal de detecção como uma função da fase (ϕ) impressa por um dos objetos de fase.

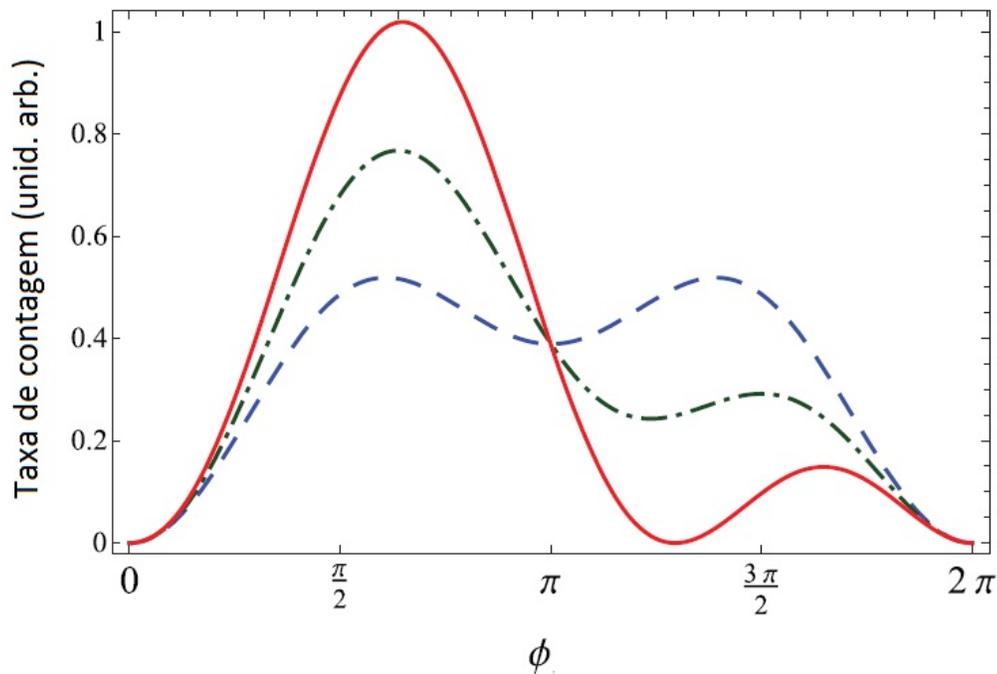


Figura 5.3: Perfis dos sinais de estado inicialmente incoerente (linha tracejada), totalmente coerente (linha preenchida) e parcialmente coerente (linha pontilhada e tracejada).

Para um estado inicialmente incoerente, deve-se obter uma superposição de dois picos independentes de mesma altura centrados em torno de $\pi/2$ e $3\pi/2$. Já para um estado totalmente coerente, deve-se obter um forte aumento do primeiro pico, enquanto o segundo pico é fortemente reduzido e deslocado para a direita. E para um estado inicial parcialmente coerente, deve-se obter uma supressão parcial do segundo pico.

Assim, se o resultado for igual à curva contínua em vermelho, significa que o par de átomos $H(2s) + H(2s)$ estava emaranhado.

Capítulo 6

Conclusões

Apesar da espectrometria por tempo de voo ser uma técnica com rica literatura, pouco se fez quando o objeto de estudo são átomos neutros lentos. O aparato projetado e construído no Laboratório de Átomos Gêmeos e o aparato projetado e em construção no Laboratório de Espectroscopia Molecular e Filmes Finos abrem uma nova área de pesquisas nesses laboratórios.

Com os aparatos é possível medir não só espectros de tempo de voo, mas também espectros em coincidência temporal, não sendo limitado o estudo a moléculas lineares, como no caso do hidrogênio, pois em ambos os laboratórios os detectores possuem graus de liberdade que se adequam as características da fragmentação e podem ser posicionados de forma independentes de acordo com o estudo da conservação do momento e energia na colisão entre o alvo e um dos três tipos de fontes disponíveis. Futuramente, esses aparatos também poderão ser aplicados para estudo de átomos neutros provenientes de amostras líquidas, como por exemplo, utilizando o jato líquido já disponível no LEMFF.

Após feito o projeto e a construção do aparato experimental do LAG, iniciou-se uma série de testes. Foi alterada a distância do detector na tentativa de aumentar a resolução dos espectros de tempo de voo, porém não foi alcançado êxito. A presença de campo elétrico na câmara experimental não permitia definir o local onde ocorria o *quenching*. Necessitou-se então aperfeiçoar o aparato construindo um sistema de detecção em que o tubo de tempo

de voo ficasse livre de campos elétricos e pudesse definir o local do *quenching*. Após essa construção, foi obtida resolução para separar os fragmentos rápidos dos lentos, conseguindo reproduzir espectros de acordo com a literatura.

O arcabouço teórico está bem fundamentado para detecção do par de átomos metaestáveis $H(2s)$, com a definição do estado excitado da molécula de hidrogênio que dissocia nesses átomos (o $Q_2 \ ^1\Sigma_g^+$) e sua curva de potencial, calculada desde a região de Franck Condon até o limite dissociativo. Foram usadas as curvas de potencial calculadas por L. O. Santos [17] para analisar o espectro experimental, que é inédito.

Com a motivação de medida de átomos gêmeos, o aparato foi construído com distância entre a região de fragmentação e o detector suficiente para implementação de dois interferômetros, um em cada braço do aparato. Porém, é necessária a produção de um feixe intenso e medida em coincidência com alta contagem antes dessa implementação. Esses próximos passos estão como proposta para minha tese de doutorado.

Referências Bibliográficas

- [1] Albert Einstein, Boris Podolsky, and Nathan Rosen. Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete? *Physical Review*, 47(10):777, 1935.
- [2] David Bohm. *Quantum Theory*. Courier Corporation, 1951.
- [3] W. Gerlach and O. Stern. Der experimentelle nachweis der richtungsquantelung im magnetfeld. *O. Z. Physik*, 9:349, 1922.
- [4] Berthold-Georg Englert, Julian Schwinger, and Marlan O Scully. Is spin coherence like humpty-dumpty? i. simplified treatment. *Foundations of Physics*, 18(10):1045–1056, 1988.
- [5] MO Scully, BG Englert, and J Schwinger. Is spin coherence like Humpty-Dumpty? II. general theory z. *Phys. D*, 10:135, 1988.
- [6] Marlan O Scully, Berthold-Georg Englert, and Julian Schwinger. Spin coherence and Humpty-Dumpty. III. the effects of observation. *Physical Review A*, 40(4):1775, 1989.
- [7] J. S. Bell. On the Einstein-Podolsky-Rosen Paradox. *Physics*, 1:195, 1964.
- [8] Alain Aspect, Philippe Grangier, and Gérard Roger. Experimental realization of Einstein-Podolsky-Rosen-Bohm gedankenexperiment: a new violation of Bell's inequalities. *Physical Review Letters*, 49(2):91, 1982.
- [9] Alain Aspect, Jean Dalibard, and Gérard Roger. Experimental test of Bell's inequalities using time-varying analyzers. *Physical Review Letters*, 49(25):1804, 1982.

- [10] Paul G Kwiat, Klaus Mattle, Harald Weinfurter, Anton Zeilinger, Alexander V Sergienko, and Yanhua Shih. New high-intensity source of polarization-entangled photon pairs. *Physical Review Letters*, 75(24):4337, 1995.
- [11] Alois Mair, Alipasha Vaziri, Gregor Weihs, and Anton Zeilinger. Entanglement of the orbital angular momentum states of photons. *Nature*, 412(6844):313–316, 2001.
- [12] Takashi Yamamoto, Masato Koashi, Şahin Kaya Özdemir, and Nobuyuki Imoto. Experimental extraction of an entangled photon pair from two identically decohered pairs. *Nature*, 421(6921):343–346, 2003.
- [13] M Barbieri, F De Martini, G Di Nepi, Paolo Mataloni, GM D’Ariano, and C Macchiavello. Detection of entanglement with polarized photons: experimental realization of an entanglement witness. *Physical Review Letters*, 91(22):227901, 2003.
- [14] GH Aguilar, A Valdés-Hernández, L Davidovich, SP Walborn, and PH Souto Ribeiro. Experimental entanglement redistribution under decoherence channels. *Physical Review Letters*, 113(24):240501, 2014.
- [15] Raphael Lopes, Almazbek Imanaliev, Alain Aspect, Marc Cheneau, Denis Boiron, and Christoph I Westbrook. Atomic Hong-Ou-Mandel experiment. *Nature*, 520(7545):66–68, 2015.
- [16] Kenji Toyoda, Ryoto Hiji, Atsushi Noguchi, and Shinji Urabe. Hong-Ou-Mandel interference of two phonons in trapped ions. *Nature*, 527(7576):74–77, 2015.
- [17] Leonardo O Santos, Alexandre B Rocha, Rodrigo F Nascimento, NV de Castro Faria, and Ginette Jalbert. Potential energy curves and generalized oscillator strength for doubly excited states of hydrogen molecule. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 48(18):185104, 2015.
- [18] J Robert, F Zappa, C R De Carvalho, Ginette Jalbert, R F Nascimento, A Trimeche, O Dulieu, Aline Medina, Carla Carvalho, and N V de Castro Faria. Experimental evidence of twin fast metastable H(2^2S) atoms from dissociation of cold H₂ induced by electrons. *Physical Review Letters*, 111(18):183203, 2013.

- [19] Carlos R de Carvalho, Ginette Jalbert, François Impens, J Robert, Aline Medina, F Zappa, and NV de Castro Faria. Toward a test of angular-momentum coherence in a twin-atom interferometer. *EPL (Europhysics Letters)*, 110(5):50001, 2015.
- [20] Alexander D Cronin, Jörg Schmiedmayer, and David E Pritchard. Optics and interferometry with atoms and molecules. *Reviews of Modern Physics*, 81(3):1051, 2009.
- [21] J. Baudon and J. Robert. *Interférométrie atomique*. ADCS, Paris, 2004.
- [22] KMF Magalhaes, SR Muniz, EAL Henn, RR Silva, LG Marcassa, and VS Bagnato. Achievement of quantum degeneracy in a Na-QUIC trap in Brazil: an *in situ* observation. *Laser Physics Letters*, 2(4):214, 2004.
- [23] EAL Henn, JA Seman, GB Seco, EP Olimpio, P Castilho, G Roati, Daniel Varela Magalhães, Kilvia Mayre Farias Magalhães, and Vanderlei Salvador Bagnato. Bose-Einstein condensation in ^{87}Rb : characterization of the Brazilian experiment. *Brazilian Journal of Physics*, 38(2):279–286, 2008.
- [24] VI Yukalov, AN Novikov, and VS Bagnato. Realization of inverse Kibble-Zurek scenario with trapped Bose gases. *Physics Letters A*, 379(20):1366–1371, 2015.
- [25] S Czuchlewski, SR Ryan, and WH Wing. Metastable hydrogen atom detector suitable for time-of-flight studies. *Review of Scientific Instruments*, 47(9):1026–1027, 1976.
- [26] D Hammer. Detection and energy analysis of neutral particles. *Vacuum*, 28(3):107–123, 1978.
- [27] Kenji Tobita, Hiroshi Takeuchi, Hironobu Kimura, Yoshinori Kusama, and Masahiro Nemoto. Absolute detection efficiency of a microchannel-plate detector for ions and neutrals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 26(3R):509, 1987.
- [28] TM Stephen and BL Peko. Absolute calibration of a multichannel plate detector for low energy O, O⁻, and O⁺. *Review of Scientific Instruments*, 71(3):1355–1359, 2000.
- [29] Manuela S Arruda, Aline Medina, Josenilton N Sousa, Luiz AV Mendes, Ricardo RT Marinho, and Frederico V Prudente. Ionization and fragmentation of formamide induced

- by synchrotron radiation in the valence region via photoelectron photoion coincidence measurements and density functional theory calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(41):10300–10308, 2015.
- [30] Manuela S Arruda, Aline Medina, Josenilton N Sousa, Luiz AV Mendes, Ricardo RT Marinho, and Frederico V Prudente. Ionization and fragmentation of DCOOD induced by synchrotron radiation at the oxygen 1s edge: The role of dimer formation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(27):5325–5336, 2016.
- [31] Kimball Physics Inc. <http://www.kimballphysics.com/>.
- [32] National Electrostatics Corp. <http://www.pelletron.com/>.
- [33] SPECS Surface Nano Analysis GmbH. <http://www.specs.de>.
- [34] F Paresce, S Kumar, and CS Bowyer. Continuous discharge line source for the extreme ultraviolet. *Applied Optics*, 10(8):1904–1908, 1971.
- [35] COMSOL Multiphysics. <https://br.comsol.com/>.
- [36] DP Seccombe, SA Collins, and TJ Reddish. The design and performance of an effusive gas source of conical geometry for photoionization studies. *Review of Scientific Instruments*, 72(6):2550–2557, 2001.
- [37] Roger Campargue. *Etude, par simple et double extraction de jets supersoniques purs ou dopés, des effets intervenant dans la formation d'un faisceau moléculaire de haute intensité et d'énergie comprise entre 0 et 25 eV*. PhD thesis, 1970.
- [38] R Campargue. Progress in overexpanded supersonic jets and skimmed molecular beams in free-jet zones of silence. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(20):4466–4474, 1984.
- [39] Jalil Ali Kashif Chaudhary, Syed Zuhaib Haider Rizvi. Plasma science and technology - progress in physical states and chemical reactions, 2016.
- [40] P.T. Farnsworth. Electron multiplier, 1930. US Patent 1,969,399.

- [41] GW Goodrich and WC Wiley. Continuous channel electron multiplier. *Rev. Sci. Instr.*, 33, 1962.
- [42] MJ Kristo and CG Enke. Channeltron electron multiplier handbook for mass spectrometry applications, 1991.
- [43] P Piseri, A Li Bassi, and P Milani. Time-of-flight analysis of neutral cluster beams through detection of charged particles produced by cluster impact on a Channeltron. *Review of Scientific Instruments*, 69(4):1647–1649, 1998.
- [44] SJUTS Optotechnik. <http://www.sjuts.com/>.
- [45] Hamamatsu. <http://www.hamamatsu.com>.
- [46] John Barrett Hasted. Physics of atomic collisions. 1972.
- [47] H Walther. Topics in applied physics, vol. 2. *Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules*, Edited by H. Walther (Springer-Verlag, New York), 1, 1976.
- [48] Herbert O Funsten, David J McComas, and Earl E Scime. Low-energy neutral-atom imaging techniques for remote observations of the magnetosphere. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 32(5):899–904, 1995.
- [49] VALERIE P Myerscough, G Peach, MRC McDowell, and EW McDaniel. *Case Studies in Atomic Collision Physics II*. North-Holland, Amsterdam, 1972.
- [50] Henry Cavendish. Three papers, containing experiments on factitious air, by the Hon. Henry Cavendish, F.R.S. *Philosophical transactions*, 56:141–184, 1766.
- [51] Amedeo Avogadro. *Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans les combinaisons*. 1811.
- [52] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.

- [53] Attila Szabo and Neil S Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 1989.
- [54] W Kolos and L Wolniewicz. Improved theoretical ground-state energy of the hydrogen molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 49(1):404–410, 1968.
- [55] G Herzberg. Dissociation energy and ionization potential of molecular hydrogen. *Physical Review Letters*, 23(19):1081, 1969.
- [56] TE Sharp. Potential-energy curves for molecular hydrogen and its ions. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 2:119–169, 1970.
- [57] Steven L Guberman. The doubly excited autoionizing states of H₂. *The Journal of Chemical Physics*, 78(3):1404–1413, 1983.
- [58] Noriyuki Kouchi, Masatoshi Ukai, and Yoshihiko Hatano. Dissociation dynamics of superexcited molecular hydrogen. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 30(10):2319, 1997.
- [59] R Browning and J Fryar. Dissociative photoionization of H₂ and D₂ through the 1s σ_g ionic state. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 6(2):364, 1973.
- [60] S Strathdee and R Browning. Dissociative photoionization of H₂ at 26.9 eV. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 9(16):L505, 1976.
- [61] S Strathdee and R Browning. Dissociative photoionisation of H₂: proton kinetic energy spectra. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 12(11):1789, 1979.
- [62] M Glass-Maujean. Photodissociation of doubly excited states of H₂, HD, and D₂. *The Journal of Chemical Physics*, 85(9):4830–4834, 1986.
- [63] YM Chung, E-M Lee, T Masuoka, and James AR Samson. Dissociative photoionization of H₂ from 18 to 124 eV. *The Journal of Chemical Physics*, 99(2):885–889, 1993.
- [64] CJ Latimer, KF Dunn, FP O’Neill, MA MacDonald, and N Kouchi. Photoionization of hydrogen and deuterium. *The Journal of Chemical Physics*, 102(2):722–725, 1995.

- [65] Kenji Ito, Richard I Hall, and Masatoshi Ukai. Dissociative photoionization of H₂ and D₂ in the energy region of 25–45 eV. *The Journal of Chemical Physics*, 104(21):8449–8457, 1996.
- [66] CJ Latimer, J Geddes, MA MacDonald, N Kouchi, and KF Dunn. The photodissociative ionization of hydrogen and deuterium in the VUV via states. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 29(24):6113, 1996.
- [67] M Leventhal, RT Robiscoe, and KR Lea. Velocity distribution of metastable H atoms produced by dissociative excitation of H₂. *Physical Review*, 158(1):49, 1967.
- [68] LJ Kieffer and Gordon H Dunn. Dissociative ionization of H₂ and D₂. *Physical Review*, 158(1):61, 1967.
- [69] Takeshi Odagiri, Norihiro Uemura, Kenji Koyama, Masatoshi Ukai, Noriyuki Kouchi, and Yoshihiko Hatano. Doubly excited states of molecular hydrogen as studied by coincident electron-energy-loss spectroscopy. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 29(9):1829, 1996.
- [70] I Sánchez and F Martín. The doubly excited states of the H₂ molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 106(18):7720–7730, 1997.
- [71] I Sánchez and F Martín. Doubly excited autoionizing states of H₂ above the second ionization threshold: the Q₂ resonance series. *The Journal of Chemical Physics*, 110(14):6702–6713, 1999.
- [72] J Fernández and F Martín. Autoionizing $^1\Sigma_u^+$ and $^1\Pi_u$ states of H₂ above the third and fourth ionization thresholds. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 34(21):4141, 2001.
- [73] Herman Feshbach. A unified theory of nuclear reactions. II. *Annals of Physics*, 19(2):287–313, 1962.
- [74] Fernando Martín. Ionization and dissociation using B-splines: photoionization of the hydrogen molecule. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 32(16):R197, 1999.

- [75] Yulian V Vanne, Alejandro Saenz, Alex Dalgarno, Robert C Forrey, Piotr Froelich, and Svante Jonsell. Doubly excited autoionizing states of H_2 converging to the $H(n = 2) + H(n' = 2)$ limit. *Physical Review A*, 73(6):062706, 2006.
- [76] James Franck and EG Dymond. Elementary processes of photochemical reactions. *Transactions of the Faraday Society*, 21(February):536–542, 1926.
- [77] Edward Condon. A theory of intensity distribution in band systems. *Physical Review*, 28(6):1182, 1926.
- [78] Edward Uhler Condon. Coupling of electronic and nuclear motions in diatomic molecules. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 13(6):462–466, 1927.
- [79] Edward U Condon. Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. *Physical Review*, 32(6):858, 1928.
- [80] Ii Dabrowski and G Herzberg. The absorption spectrum of D_2 from 1100 to 840 Å. *Canadian Journal of Physics*, 52(12):1110–1136, 1974.
- [81] R Clampitt and Amos S Newton. Metastable species produced by electron excitation of N_2 , H_2 , N_2O , and CO_2 . *The Journal of Chemical Physics*, 50(5):1997–2001, 1969.
- [82] JW Czarnik and CE Fairchild. New data on the velocity distribution of $H(2S)$ atoms produced by dissociative excitation of H_2 . *Physical Review Letters*, 26(14):807, 1971.
- [83] Martin Misakian and Jens C Zorn. Dissociative excitation of molecular hydrogen by electron impact. *Physical Review A*, 6(6):2180, 1972.
- [84] SR Ryan, JJ Spezeski, OF Kalman, WE Lamb Jr, LC McIntyre Jr, and WH Wing. Time-of-flight study of $H(2S)$ and $D(2S)$ produced by electron impact on H_2 , D_2 , and HD : Evidence for predissociation. *Physical Review A*, 19(6):2192, 1979.
- [85] JJ Spezeski, OF Kalman, and LC McIntyre Jr. Time-of-flight study of $H(2S)$ and $D(2S)$ produced by electron impact on H_2 and D_2 : Fast peaks. *Physical Review A*, 22(5):1906, 1980.

- [86] Aline Medina, G Rahmat, Ginette Jalbert, R Cireasa, F Zappa, CR de Carvalho, NV de Castro Faria, and J Robert. Slow metastable $H(2^2S_{1/2})$ from dissociation of cold H_2 induced by electrons. *The European Physical Journal D*, 66(5):134, 2012.
- [87] Aline Medina, G Rahmat, CR De Carvalho, Ginette Jalbert, F Zappa, RF Nascimento, R Cireasa, N Vanhaecke, Ioan F Schneider, NV de Castro Faria, et al. Collisional production of fast metastable hydrogen atoms from cold H_2 : toward twin atoms. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 44(21):215203, 2011.
- [88] Willis E Lamb Jr and Robert C Retherford. Fine structure of the hydrogen atom. Part I. *Physical Review*, 79(4):549, 1950.
- [89] Wolfram mathematica. <https://www.wolfram.com/mathematica/>.
- [90] FAST ComTec Communication Technology GmbH. <http://www.fastcomtec.com>.
- [91] W Kolos and Lech Wolniewicz. Potential-energy curves for the $X^1\Sigma_g^+$, $b^3\Sigma_u^+$, and $C^1\Pi_u$ states of the hydrogen molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 43(7):2429–2441, 1965.
- [92] James S Sims and Stanley A Hagstrom. High precision variational calculations for the Born-Oppenheimer energies of the ground state of the hydrogen molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 124(9):094101, 2006.
- [93] Labview - national instruments corporation. <http://www.ni.com/labview/pt/>.
- [94] John F Clauser, Michael A Horne, Abner Shimony, and Richard A Holt. Proposed experiment to test local hidden-variable theories. *Physical Review Letters*, 23(15):880, 1969.