

## UM ESPECTRÔMETRO DE MASSAS DE TEMPO-DE-VÔO PARA O ESTUDO DA IONIZAÇÃO DE AMOSTRAS GASOSAS POR ELÉTRONS RÁPIDOS (0,5 – 1,0 KEV)

Aldo S. Cardoso, Frederico C. Pontes e Gerardo Gerson B. de Souza

Instituto de Química da UFRJ, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, 21949-900 Rio de Janeiro - RJ

María Suely Pedrosa Mundim

Instituto de Física da UFBA, Campus de Ondina, 40210-340 Salvador - BA

Recebido em 14/1/00; aceito em 6/10/00

A TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETER FOR HIGH ENERGY (0.5 – 1.0 KEV) ELECTRON IONIZATION OF GASES. A simple and inexpensive time-of-flight mass spectrometer, dedicated to the study of gas-phase ionization processes induced by high energy electrons (0.5 – 3.0 keV), is described. The spectrometer design is based on the Wiley-McLaren principle, with a total length of about 18 cm. As a demonstration of the performance of the apparatus, mass spectra for Ar, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, and SF<sub>6</sub>, obtained at 1 keV electron energy, are presented.

Keywords: time-of-flight mass spectrometer; electron ionization; multiply-charged ions of argon.

### INTRODUÇÃO

Nos últimos quinze anos, a técnica de espectrometria de massas pela análise do tempo-de-vôo ganhou significativa relevância técnica e científica ao ser aplicada no estudo dos processos de fragmentação iônica induzidos em gases tanto pela interação com elétrons quanto com luz<sup>1</sup>. No caso do emprego da luz, em particular, forte impulso para a utilização desta técnica resultou da disponibilidade de fontes de luz síncrotron e pelo conseqüente acesso à excitação de elétrons tanto de camadas externas (valência) quanto internas<sup>2</sup> (caroço). Técnicas espectroscópicas modernas, baseadas na utilização de lasers e de espectrômetros de tempo-de-vôo também têm sido relevantes<sup>3</sup>.

Em nosso grupo, temos nos interessado pelo estudo da fragmentação iônica de moléculas poliatômicas, empregando a técnica de tempo-de-vôo e a luz síncrotron como agente de ionização. Diversos compostos de silício foram, por exemplo, estudados nas regiões de valência e de camada interna (Si 2p)<sup>4</sup>, utilizando inicialmente a luz gerada pelos anéis de armazenamento ("storage rings") ACO e SUPERACO, localizados em Orsay, França. Estes trabalhos tiveram prosseguimento<sup>5</sup> com o emprego da luz síncrotron gerada no Center for Advanced Microstructures and Devices (Baton Rouge, Louisiana, EUA). A partir de 1998, iniciamos uma série de medidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, Campinas, SP. Em paralelo com estes estudos, construímos no Laboratório de Impacto de Fótons e Elétrons (LIFE), no Rio de Janeiro, um espectrômetro baseado na mesma técnica e dirigido para estudos semelhantes, mas calcados no emprego de uma fonte de elétrons como agente ionizante. O emprego deste tipo de fonte apresenta, entre outras vantagens, um baixo custo e expressiva facilidade de construção. A descrição deste aparelho e de sua operação constituem-se no objetivo principal do presente artigo. Tendo em vista o interesse em ampliar a utilização desta técnica, apresentaremos também uma visão geral do princípio de funcionamento de um espectrômetro de massa por tempo-de-vôo (TOF) exemplificando-o com alguns dos nossos resultados.

### PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

A filosofia de trabalho de um TOF consiste na análise e identificação de íons através da medida do intervalo de

tempo gasto para percorrerem a distância do ponto de sua geração até um detetor. Os íons são caracterizados por suas relações massa/carga  $m/z$  onde  $m$  é a massa e  $z$  a carga. Dentre os diversos aparelhos com este tipo de funcionamento, seguimos a metodologia de Wiley & McLaren<sup>6</sup>, onde um espectrômetro de tempo-de-vôo genérico é constituído, basicamente, por três regiões de simetria cilíndrica, nas quais são aplicados campos elétricos. Na primeira região, íons são gerados pela interseção do agente ionizante com a amostra gasosa. Em nosso caso (Figura 1), os íons são formados na região I através da interação perpendicular de um feixe pulsado de elétrons com um jato gasoso, atômico ou molecular, que efunde através da agulha. Esta região está submetida a uma diferença de potencial (ddp)  $V_s$ , aplicada de forma pulsada entre a primeira e a segunda grade, separadas por uma distância de  $2s_0$ , resultando num campo elétrico  $E_s$ . A agulha está localizada na região central desta região e é mantida num potencial igual à metade de  $V_s$  minimizando assim as distorções do campo elétrico.

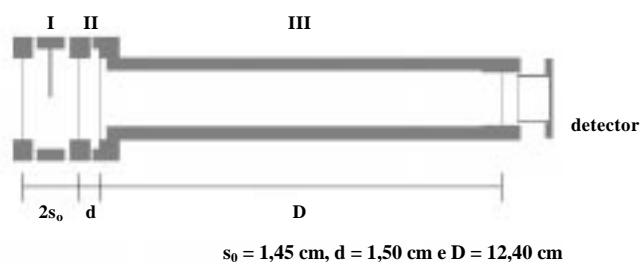


Figura 1. Espectrômetro de massas por tempo-de-vôo (TOF).

Na região II, aplica-se uma ddp contínua e igual a  $V_d$  entre as grades separadas por um espaçamento  $d$ , dando origem ao campo elétrico  $E_d$ . Após a dupla aceleração, os íons penetram na região III, formada por um tubo metálico de comprimento  $D$ . O campo elétrico se anula em seu interior devido ao efeito de blindagem das grades em suas extremidades.

As diferenças de potencial são aplicadas durante um intervalo de tempo necessário para que os íons viajem até o detetor, sendo então identificados pela ordem de chegada. Os de menor valor  $m/z$  são naturalmente os primeiros a chegar.

Seguindo a análise clássica de Wiley e McLaren<sup>6</sup>, o tempo  $T_{m/z}$  que um íon leva para alcançar o detetor é dado por:

$$T_{m/z} = 1,02 \left( \frac{m}{2U_t} \right)^{1/2} \left( 2k_0^{1/2} s_0 + \frac{2k_0^{1/2}}{k_0^{1/2} + 1} d + D \right)$$

com  $T_{m/z}$  em  $\mu$ s, distâncias em cm,  $m$  em unidades de massa atômica (u),  $z$  em unidades de carga, potenciais e campos elétricos em V e V/cm.  $U_t = z s_0 E_s + z d E_d$  é a energia cinética adquirida por intermédio dos campos,  $k_0 = (s_0 E_s + d E_d) / s_0 E_s$  e  $s_0$  está situado no centro da região de ionização.

Consideramos que um TOF opera sob “condição de foco espacial” quando impomos a condição de que íons de mesma massa, gerados em torno do ponto  $s_0$  cheguem ao detetor num mesmo instante. Esta imposição leva à relação:

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

Determinando-se  $k_0$  pela equação acima, a relação entre  $V_s$  e  $V_d$  torna-se:

$$V_s = \frac{2}{k_0 - 1} V_d$$

Esta equação é obedecida na operação do TOF descrito neste trabalho. O valor teórico obtido para  $k_0$  foi 2,59. Através da otimização experimental de  $V_s$  e  $V_d$ , buscando-se melhores valores para a resolução em massas e da relação sinal ruído, obteve-se um valor experimental para  $k_0$  igual a 2,88.

O TOF tem como vantagens fundamentais sua facilidade de construção e rapidez na obtenção de espectros de massas, pois a detecção dos íons não se baseia no emprego de fendas nem na varredura de campos elétricos e/ou magnéticos. Em contrapartida, uma desvantagem é normalmente imputada a este tipo de espectrômetro - a baixa resolução. Com a adoção de lentes eletrostáticas de retardamento e reflexão dos íons este problema tende a se extinguir. Aparelhos de tempo-de-vôo baseados nestes princípios são conhecidos sob o nome genérico de reflectrons<sup>1</sup>.

No presente trabalho, conforme salientado anteriormente, pretendeu-se desenvolver um espectrômetro para o estudo da fragmentação iônica de compostos de baixo peso molecular, mantendo-se uma separação aproximada de uma unidade de  $m/z$  na faixa de 1-50 u. Descrevemos a seguir a montagem do espectrômetro.

## MONTAGEM EXPERIMENTAL

O TOF foi acoplado a uma câmara de vácuo, disposto perpendicularmente a um canhão de elétrons. Seu corpo foi construído em alumínio, tendo as três regiões sob a ação de campos elétricos separadas entre si por quatro grades, com transmissão óptica individual de 67% (valor determinado a partir da razão entre as intensidades da luz transmitida e incidente através da grade). O sistema foi mantido a uma pressão de fundo da ordem de  $2,0 \times 10^{-7}$  torr.

A admissão da amostra gasosa é feita através de um conjunto de válvulas de precisão e de uma agulha hipodérmica fina acoplada a um sistema de posicionamento XYZ. O canhão de elétrons emite um feixe com energia ajustável na faixa de 0,5 a 3,0 keV. O feixe de elétrons com diâmetro em torno de 1 mm é focalizado sobre o feixe molecular a uma distancia de 1 ou 2 mm abaixo da agulha.

Utiliza-se um feixe de elétrons pulsado (até 50 kHz),

obtendo-se desta forma, a cada pulso, uma base temporal para a medida dos tempos de vôo, com o emprego de um Conversor Tempo-Amplitude (Time to Amplitude Converter - TAC). Em outras palavras, a geração do pulso de elétrons fornece o sinal de inicialização (start) para o TAC; enquanto o término da medida do tempo (stop) está associado com o recebimento de um pulso originário do detetor de íons. A detecção dos íons é feita através do emprego de um par de placas microcanal (Microchannel Plate, MCP). A visualização do espectro é efetuada com o emprego de um Analisador Multicanal (“Multichannel Analyser, MCA”) operando em modo de análise de altura de pulsos (“Pulse Height Analysis, PHA”). Maiores detalhes do esquema seqüencial são apresentados no Apêndice 1.

A resolução em massa pode ser definida como o maior valor em massa para o qual se obtém a separação entre dois íons adjacentes<sup>6</sup> e separados de uma unidade de  $m/z$ , sendo limitada pelos seguintes fatores:

- Focalização espacial do feixe eletrônico - associada ao volume efetivo de colisão ou especificamente à seção reta do feixe de elétrons, localizada abaixo da agulha. Uma diferença de tempo é produzida entre dois íons de mesmo valor  $m/z$  gerados nos extremos da região de colisão, cerca de 1,0 mm de diâmetro.
- Focalização temporal e da eletrônica de aquisição - depende essencialmente da eletrônica associada ao experimento e pode por sua vez estar relacionada aos seguintes fatores:
  - Largura do pulso de elétrons - contribui, a priori, para um erro mínimo correspondente ao seu tempo de duração (0-100 ns), na medida do tempo de vôo.
  - O pulso de extração é ativado após 1  $\mu$ s do pulso de elétrons - durante este período os íons deslocam-se em direções aleatórias, dispersando-se da região de colisão, o que reforça o problema de focalização espacial.
- Distribuição de energia cinética inicial dos íons - os íons possuem um valor de energia cinética inicial relacionado tanto à temperatura quanto ao processo de fragmentação (moléculas). Ambos os fatos refletem-se em alargamento dos picos.

A resolução experimental efetiva no nosso TOF, determinada a partir de um espectro de argônio foi  $R = m/\Delta m = 50$ , onde  $R$  é dado pela relação entre a massa do íon  $Ar^+$  e a meia-largura ( $\Delta m$ ) do pico correspondente.

## RESULTADOS

Com o objetivo de demonstrar o desempenho do TOF, foram medidos espectros de um conjunto de gases, abrangendo-se uma faixa de  $m/z$  de 1 a 146. A energia do feixe de elétrons, em todos os casos, foi mantida em 1,0 keV.

Os gases foram obtidos comercialmente, com grau de pureza de 99,9% (dado pelo fabricante) e admitidos sob a forma de uma expansão efusiva. A pressão no interior da câmara de vácuo, mantida em geral em torno de  $10^{-7}$  torr, evoluía para valores da ordem de  $1,0 \times 10^{-6}$  torr durante a aquisição de dados. A análise dos gases residuais (pressão de fundo) mostra a presença de  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $O_2$ . A presença destes contaminantes acontece, usualmente, em sistemas de vácuo sem aquecimento para desorção de gases residuais. Por estarem contidos em todos os espectros, estes sistemas auxiliam nas atribuições dos tempos de vôo.

Utilizamos inicialmente o argônio como padrão para análise da performance do aparelho. Como exemplos de sistemas mais complexos, com espectros bem conhecidos na literatura, utilizamos o dióxido de carbono,  $CO_2$ ; o metano,  $CH_4$  e o hexafluoreto de enxofre,  $SF_6$ . Os resultados mais significativos estão comentados a seguir. Ressaltamos desde logo, entretanto, que a quase totalidade dos espectrômetros de massas

comerciais baseia-se no emprego de elétrons com energia variável entre 10-15 a 100 eV. A utilização de energias superiores a 500 eV, no presente caso, baseou-se em nosso interesse em observar outros fragmentos iônicos, decorrentes basicamente de processos de ionização múltipla. Estes processos podem, por sua vez, ser freqüentemente associados com a ejeção de elétrons de camadas internas.

#### a) Argônio - Ar

Os processos de ionização são resultado de reações do tipo:



Na Figura 2 podemos observar íons com  $z \leq 5$ , o que exemplifica claramente a capacidade do espectrômetro TOF para a detecção e identificação de íons de carga múltipla. Em geral espectros deste gás, obtidos em espectrômetros convencionais, apresentam apenas os íons de carga simples e dupla<sup>7</sup>.

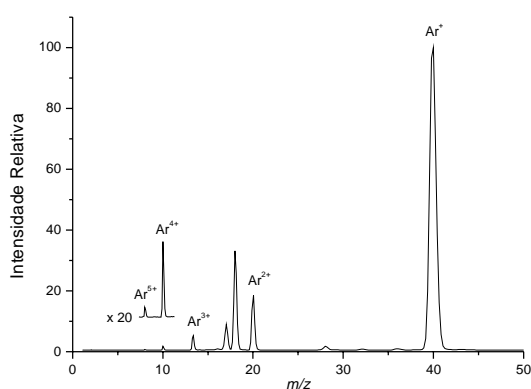


Figura 2. Espectro de Massas do Argônio obtido por EI a 1 keV.

#### b) CO<sub>2</sub>

Na Figura 3 podemos ver claramente a presença de íons moleculares de carga dupla e estáveis, CO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, além dos demais íons comumente observados em energias mais baixas (C<sup>+</sup>, O<sup>+</sup>, CO<sup>+</sup> e CO<sub>2</sub><sup>+</sup>).

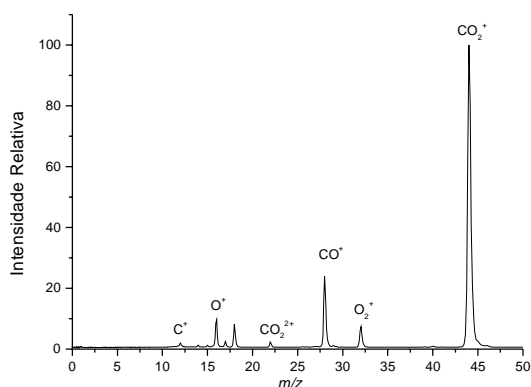


Figura 3. Espectro de Massas do Dióxido de Carbono obtido por EI a 1 keV.

#### c) CH<sub>4</sub>

Observe-se a presença dos íons CH<sub>n</sub><sup>+</sup> (n = 0,1...4) separados entre si por uma unidade de m/z e a expressiva intensidade dos íons H<sup>+</sup> e H<sub>2</sub><sup>+</sup> (Figura 4).

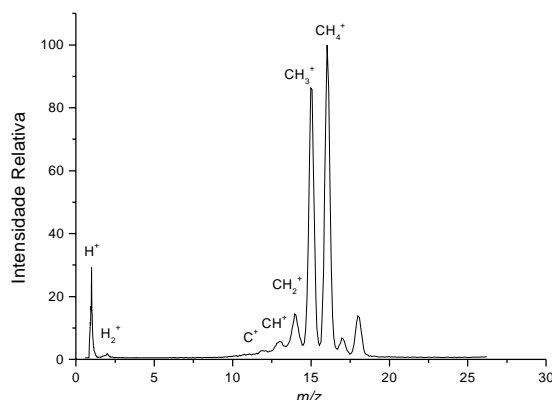


Figura 4. Espectro de Massas do Metano obtido por EI a 1 keV.

#### d) SF<sub>6</sub>

No espectro deste gás (Figura 5) observamos, em adição aos íons comumente observados a 70 eV (SF<sub>5</sub><sup>+</sup>, SF<sub>4</sub><sup>+</sup>, SF<sub>3</sub><sup>+</sup>, SF<sub>2</sub><sup>+</sup>, SF<sup>+</sup>, S<sup>+</sup>, SF<sub>4</sub><sup>2+</sup> e SF<sub>2</sub><sup>2+</sup>), a presença de F<sup>+</sup>, SF<sub>3</sub><sup>2+</sup> e SF<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

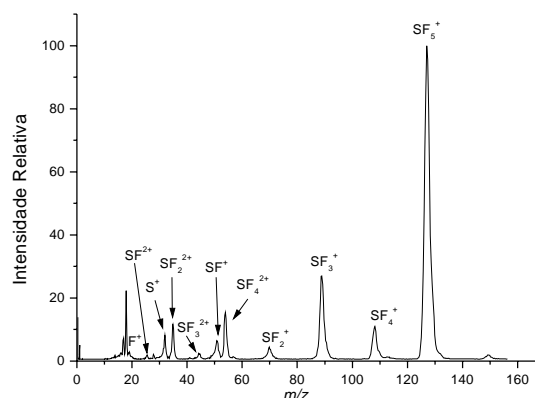


Figura 5. Espectro de Massas do Hexafluoreto de Enxofre obtido por EI a 1 keV.

## CONCLUSÕES

Descrevemos neste trabalho um espectrômetro de massas por tempo de vôo, destinado ao estudo de processos de ionização de gases leves por elétrons de energia variável (0,5 – 3,0 keV). Como exemplo da sua performance foram apresentados espectros para diversos gases atômicos e moleculares, obtidos a 1,0 keV. Em todos os casos foram observados íons associados com processos de alta energia e que por conseguinte não são passíveis de observação em espectrômetros convencionais, nos quais costuma-se empregar elétrons de energia variável entre 10-15 a 100 eV. O espectrômetro apresenta uma resolução em massa da ordem de 50, sendo capaz de detectar e identificar íons de carga múltipla. Simulações feitas a partir do programa SIMION<sup>8</sup> mostram uma eficiência de coleção de 100% para íons gerados com energia cinética igual ou inferior a 0,2 eV. Pode-se aumentar a eficiência de coleção para íons de maior energia cinética, reduzindo-se a limites mínimos a largura do pulso de elétrons (100 ns) e o tempo em que o pulso de extração é ativado (1 μs), ou ainda aumentando a amplitude do pulso de extração de íons (> 100 V). O TOF pode ser utilizado para o estudo da dinâmica da fragmentação molecular bem como para a determinação de seções de choque de ionização.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPERJ, FINEP e FUJB pelo importante apoio financeiro. Agradecem ainda aos responsáveis pelo desenvolvimento do programa SIMION pela autorização para sua utilização no trabalho de simulação de trajetórias iônicas.

## APÊNDICE 1: ESQUEMA SEQÜENCIAL DE OPERAÇÕES NO TOF

Um diagrama completo do sistema de espectrometria de massas, pode ser visto na Figura 6. O sistema é composto essencialmente pelo canhão de elétrons, do TOF, de um conjunto de detectores MCP e por um sistema eletrônico de aquisição de dados.

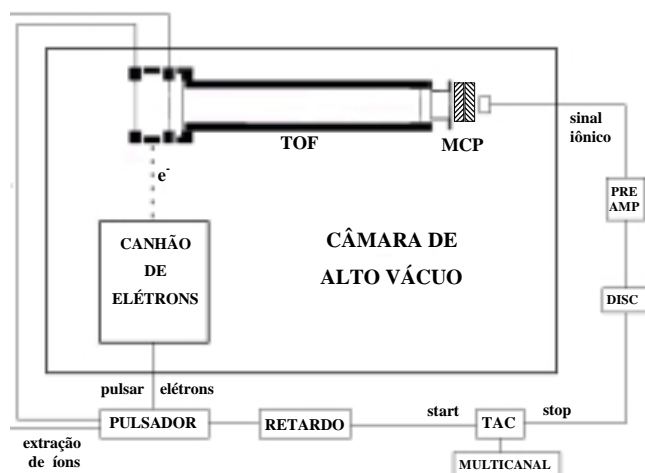


Figura 6. Esquema Experimental.

Após sua formação os íons são extraídos através da aplicação de uma diferença de potencial adequada e inicia-se, após um retardo temporal, a medição dos tempos de voo. A introdução deste retardo é necessária pois observa-se que o circuito de polarização do MCP sofre forte interferência causada pela variação brusca (subida e descida) do campo  $E_s$ . O controle seqüencial de todo o processo é feito através da utilização de um módulo pulsador (PULSADOR), construído em nosso laboratório, e que possibilita a emissão programada de pulsos de potenciais para o canhão de elétrons, primeira e segunda grades do TOF e para o módulo de atraso (RETARDO). A seqüência de aplicação destes três pulsos pode ser vista na Figura 7. A operação do espectrômetro pode ser descrita da seguinte forma:



Figura 7. Seqüência de pulsos de controle.

Primeiramente o canhão de elétrons é posto em funcionamento, em condição de emissão contínua, focalizado abaixo da agulha hipodérmica, e a forma do feixe (foco, astigmatismo) é ajustada com o auxílio de um anteparo recoberto com sulfeto de zinco, ZnS (o qual permite a sua visualização). A seguir, determina-se uma condição de corte do feixe, pela aplicação de uma tensão negativa  $V_{gf}$  entre a grade e o filamento. A cada  $50 \mu s$  o pulsador superpõe a  $V_{gf}$  um pulso de 10 V de amplitude e 100 ns de duração. Cada um destes pulsos corresponde a um pulso de elétrons, cuja intensidade dependerá do valor ajustado de  $V_{gf}$ .

O pulso de extração de íons é aplicado em anticoincidência com o feixe pulsado de elétrons. O campo  $E_s$  é nulo enquanto o feixe de elétrons passa pela região de ionização (para evitar sua deflexão) e é ativado logo a seguir. Este campo pulsado também tem um período de  $50 \mu s$ , sendo o intervalo de tempo no estado baixo igual a  $2 \mu s$ .

O valor da altura do pulso  $V_s$  é controlado por uma fonte de alimentação externa, podendo variar de 5 a 100 V, com tempo de subida de aproximadamente 10 ns. Após a passagem dos elétrons, o pulso de extração é mantido na sua amplitude máxima pelos  $48 \mu s$  restantes. Este tempo deve ser suficientemente grande para garantir que os íons de maior  $m/z$  cheguem ao detector antes da geração de outros íons pela passagem do próximo pulso de elétrons.

O valor do tempo de retardo do pulso que inicia a medição dos tempos de voo é determinado experimentalmente, sendo função da amplitude de  $V_s$ . Após a aplicação do retardo este pulso dá início a um processo de conversão tempo-amplitude (start do TAC<sup>9</sup>).

A conversão é terminada pela chegada do pulso relativo ao primeiro íon detectado (stop do TAC como descrito adiante). A polarização da primeira face do detector (MCP), é de  $-1900$  V, sendo suficiente para repelir possíveis elétrons espalhados na direção dos MCP e acelerar os íons positivos que saem do tubo do TOF. Esta aceleração é necessária para aumentar a eficiência do detector. Esta montagem também permite que o pré-amplificador fique polarizado em baixa tensão já que as faces de cada detector MCP (com  $\sim 1$ mm de espessura) estão polarizadas por uma diferença de potencial de 900 V. O sinal do íon detectado transita pelo MCP por um tempo  $< 1$ ns, visto que o campo elétrico aplicado aos mesmos é da ordem de  $9000$  V/cm. Os dois MCPs montados em série resultam numa amplificação da ordem de  $10^6$ .

O sinal proveniente da detecção do íon passa por um amplificador (PRE AMP) com tempo de subida  $< 1,5$  ns sendo amplificado por 10 e enviado para um discriminador (DISC) que fornece um pulso de 5 V de amplitude e 500 ns de duração. A saída do discriminador é enviada ao TAC servindo como sinal de finalização da medida de tempo (stop). O TAC fornece um pulso cuja amplitude é proporcional à diferença de tempo entre os pulsos start/stop, que fornecido a um analisador multicanal (MULTICANAL), gera um histograma (contagem vs. canal) de até 1024 pontos correspondente ao espectro de massas. Este espectro de massas pode ser transmitido para um computador por uma linha serial (RS232) para futura análise.

As relações massa/carga são identificadas pela equação auxiliar:

$$C_{m/z} = \alpha \sqrt{m/z} + \beta$$

onde  $C_{m/z}$  é o canal de  $m/z$  associado a  $T_{m/z}$ . A constante  $a$  está ligada aos valores das distâncias, massas, cargas, potenciais e campos elétricos e  $b$  ao retardo temporal produzido pelo módulo RETARDO. Para a calibração do espectrômetro toma-se as relações massa/carga e seus canais de dois picos extremos num espectro de massas conhecido. Com este sistema de equações montado, determina-se o valor de  $\alpha$ ,  $\beta$  e posteriormente  $m/z$  por:

$$m/z = \left( \frac{C_{m/z} - \beta}{\alpha} \right)^2$$

## APÊNDICE 2. ESTUDO DAS TRAJETÓRIAS ATRAVÉS DE TÉCNICAS DE SIMULAÇÃO

Ao serem gerados, a maioria dos íons possui uma energia cinética inicial igual ao valor da energia térmica residual (0,026 eV); no entanto, íons com valores de energia pelo menos duas ordens de grandeza superiores a este valor podem ser encontrados. Uma das preocupações básicas no projeto de um TOF, no estudo da fragmentação iônica, consiste justamente em garantir uma alta eficiência na coleta de íons caracterizados por uma ampla distribuição de energia cinética.

Grande importância deve ser dada à medida das distribuições de diferentes  $m/z$ . A eficiência de coleção de íons pelo TOF deve preferencialmente ser independente da energia dos elétrons incidentes, das razões  $m/z$  e da energia inicial do íon gerado<sup>10</sup>.

Como descrito no Apêndice 1, o pulso de elétrons com 100 ns passa pela região de ionização e 1  $\mu$ s depois,  $V_s$  volta a ser máximo. Desta maneira, com boa margem de segurança, após 1,1  $\mu$ s do início do pulso de elétrons, o valor de  $V_s$  é ativo. Para avaliar a trajetória dos íons durante o período em que  $V_s$  é nulo e verificar esta possível perda de sinal iônico utilizamos um programa simulador das trajetórias destes íons. Escolhemos os potenciais  $V_s = 90$  V e  $V_d = -85$  V, utilizados neste trabalho. As simulações feitas para íons  $Ar^{z+}$  ( $z=1,2...5$ ), que possuem apenas energia térmica, mostram que não há perda de sinal iônico neste caso. É possível observar que antes da aplicação de  $V_s$ , os íons formam uma esfera centrada no ponto de ionização. Estes íons tomam a direção do detector no instante em que  $V_s$  é ativo. Efeitos de borda são observados principalmente na região do detector pela mudança das trajetórias, o que mostra a importância destas simulações (figura 8).



Figura 8. Trajetórias dos íons de argônio (0,026 eV) no interior do TOF.

## REFERÊNCIAS

1. Cotter, R. J. In *Time-of-Flight Mass Spectrometry*; Cotter, R. J., Ed.; ACS Symposium Series 549, American Chemical Society; Washington, DC, 1994; p 16.
2. Nenner, I.; Beswick, A.; *Handbook on Synchrotron Radiation*; Marr, G.V., Ed.; North-Holland; Amsterdam, 1987. Vol. II, Cap. 6.
3. McLafferty, F.; Turecek, F.; *Interpretation of Mass Spectra*; 4<sup>th</sup> edition, University Science Books; California, 1993; p. 106.
4. Por exemplo, a) de Souza, G. G. B.; Morin, P.; Nenner, I.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 492; b) Morin, P.; de Souza, G. G. B.; Nenner, I.; Lablanquie, P.; *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 131; c) de Souza, G.G.B.; Morin, P.; Nenner, I.; *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 7071; d) Simon, M.; Lebrun, T.; Martins, R.; de Souza, G. G. B.; Nenner, I.; Lavollee, M.; Morin, P.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5228.
5. Quintella M. C.; de Souza, G.G.B.; Maciel, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 521.
6. Wiley, W. C.; McLaren, I. H.; *Rev. Sci. Instrum.* **1955**, *26*, 1150.
7. RGA200 Residual Gas Analyzer, Stanford Research Systems, Spectra Library.
8. Dahl, D. A.; *Simion 3D Version 6.0 User's Manual*, Idaho National Engineering Laboratory, 1995.
9. Time to Amplitude Converter, TAC, ORTEC 567.
10. Mark, T. D.; Dunn, G. H.; *Electron Impact Ionization*; 1<sup>st</sup> edition, Springer-Verlag; Wien, 1985, Cap. 5.1; p 137.