

Eliton Popovicz Seidel

**EXCITAÇÃO ROVIBRACIONAL DE DÍMEROS DE GASES  
NOBRES POR IMPACTO DE ELÉTRONS**

Dissertação submetido ao Programa de Pós-  
Graduação em Física para a obtenção do  
Grau de Mestre.

Orientador

Universidade Federal de Santa Catarina:

Prof. Dr. Felipe Arretche

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Popovicz Seidel, Eliton

Excitação rovibracional de dímeros de gases nobres  
por impacto de elétrons / Eliton Popovicz Seidel ;  
orientador, Felipe Arretche, 2019.  
127 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e  
Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física,  
Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Física. 2. Espalhamento de Elétrons. 3.  
Acoplamento rovibracional. 4. método Zero Range  
Potential. I. Arretche, Felipe. II. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação  
em Física. III. Título.

Eliton Popovicz Seidel

**EXCITAÇÃO ROVIBRACIONAL DE DÍMEROS DE GASES  
NOBRES POR IMPACTO DE ELÉTRONS**

Esta Dissertação foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.

Florianópolis, de 2019.

---

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold  
Coordenador  
Universidade Federal de Santa Catarina

**Banca Examinadora:**

---

Dr. Felipe Arretche  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Dr. Pawel Klimas  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Dr. Jeferson Lima Tomazelli  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Dr. Edgard Pacheco Moreira Amorim  
Universidade do Estado de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais.



## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, ao meu orientador Felipe Arretche, que, além de ter sido um ótimo orientador de mestrado, tem me ensinado muita física desde 2011.

Um agradecimento especial aos meus pais Zilma Popovicz Seidel e Geraldo Seidel e ao meu irmão Guilherme Popovicz Seidel. Sem o apoio deles eu não teria condições de chegar até aqui.

Agradecimentos especiais para os membros da banca, que tiraram um tempo para ler e avaliar meu trabalho.

Gostaria de agradecer aos meus colegas de laboratório e amigos: Marcos Barp e Adolfo Scheidt. Juntos nós mudamos a história do laboratório de Física Atômica e Molecular da UFSC, e pretendemos mudar ainda mais.

Gostaria de agradecer à Danielle da Silva, pelo apoio e compreensão durante esses dois anos em que estive focado em meu trabalho.

Agradecimentos a todos os meus colegas de mestrado, que sempre proporcionaram ótimos momentos de descontração.

Gostaria de agradecer as todas as pessoas que me ajudaram, de alguma forma, a concluir esta importante etapa da vida acadêmica que é o mestrado.

Por fim, gostaria de agradecer ao CNPq pelo apoio financeiro.





Métodos aproximados práticos de aplicação da Mecânica Quântica devem ser desenvolvidos, os quais podem levar a explicações das principais características de sistemas atômicos complexos sem muita computação.

(P. A. M. Dirac, 1929)



## RESUMO

Neste trabalho, estudamos o espalhamento de elétrons por dímeros de gases nobres utilizando o método Potencial de Alcance Zero (do inglês Zero Range Potential - ZRP). Além do ZRP tradicional, consideramos uma formulação alternativa que leva em conta a polarização atômica, inspirada na teoria modificada de alcance efetivo. Os cálculos de espalhamento são reportados nas aproximações de núcleo fixo, rotor rígido e rovibracional, sendo as duas primeiras analíticas. Uma expressão para o comprimento de espalhamento elétron-molécula foi obtida. O estudo revelou que as interações de curto alcance são o mecanismo dominante para transições rotacionais no espalhamento de elétrons por dímeros de gases nobres, enquanto que as interações de longo alcance podem ser desconsideradas. Os resultados mostram como as seções de choque elástica, rotacional e rovibracional dependem do comprimento de espalhamento elétron-átomo, dos parâmetros moleculares, e, também, da inclusão dos efeitos de polarização. Por fim, mostramos que o acoplamento rovibracional afeta consideravelmente a seção de choque rotacional quando o valor da constante rotacional é comparável com o valor da constante vibracional do dímero em questão.

**Palavras-chave:** Seção de choque. Espalhamento. Elétron. Dímero. Rovibracional.



## ABSTRACT

Electron scattering by rare-gas dimers is studied for very low incident energies using the zero range potential (ZRP) method. Beyond the traditional ZRP, we consider an alternative formulation accounting for the atomic polarization, inspired in the modified effective range theory. The scattering calculations are reported in fixed nuclei, rigid rotor, and rovibrational approximations, the first two being analytical. An expression for the electron-molecule scattering length is obtained. We find that short-range interactions are the dominant mechanism for rotational transition in electron scattering by rare-gas dimers, while the long-range interactions may be neglected. Our results show how the elastic, rotational and rovibrational cross sections depend on the electron-atom scattering length, on the molecular parameters, and also on the inclusion of polarization effects. Finally, we show that the rovibrational coupling considerably affects the rotational cross sections when the rotational constant becomes comparable to the vibrational constant

**Keywords:** Cross Section. Scattering. Electron. Dimer. Rovibrational.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Painel (a): função de onda calculada via ZRP (curva tracejada) comparada com a exata (curva sólida) para 10 meV. A linha vertical marca o valor do comprimento de espalhamento  $A = -0,557$ . Painel (b): comparação do deslocamento de fase da onda S calculado na aproximação ZRP (curva tracejada) e a solução exata (curva sólida). Os parâmetros são  $R_a = 1,0$ ,  $U = 1,0$  e  $A = -0,557$ . . . . . 40
- Figura 2 Deslocamento de fase como função da energia incidente do elétron. Painel (a): resultado para espalhamento elétron-Ne com  $A$  (comprimento de espalhamento elétron-átomo) = 0,206. Painel (b): mesmo que o painel (a), mas para elétron-Xe com  $A = -5,13$ . Os valores para a polarizabilidade usada para cada átomo estão presentes na tabela 3. Curva tracejada com triângulo: resultados do modelo ZRP; curva sólida com quadrados: resultados para o modelo ZRPP; curva traço-ponto com círculos: resultados ajustados pela MERT para descrever medidas experimentais em baixas energias (KUROKAWA et al., 2011; SHIGEMURA et al., 2014). . . . . 43
- Figura 3 Representação artística da molécula  $H_2$  (superior) e do dímero de  $Kr_2$  (inferior). As esferas opacas representam o volume de Van der Waals de cada átomo, formando o volume ocupado pela molécula. . . . . 45
- Figura 4 Seção de choque rotacional  $0 \rightarrow 2$  para elétron- $Ar_2$  com os parâmetros dados na tabela 3 e 4, no capítulo 3. Legendas são: curva tracejada representa o resultado obtido pelo ZRP puro (expressão (2.72)); curva sólida é o resultado obtido pelo ZRP multiplicado pelo fator de escala presente na tabela 1, este modelo é chamado de ZRP-reescalonado; triângulos são os resultados obtidos pelo modelo adiabático, chamado de ZRP-AD; quadrados são os resultados dados pelo modelo exato de OSTROVSKY e USTIMOV (1983), chamado de ZRP-EX. . . . . 59
- Figura 5 Seção de choque de desexcitação para a transição rotacional  $2 \rightarrow 0$  para elétron- $Kr_2$  calculada com o modelo ZRPP comparado com a calculada via PBD para baixas energias (onde  $k_2 \neq k_0$ ). Curva contínua: seção de choque ZRPP; curva traço-traço-ponto: ZRPP calculado via PBD; curva tracejada: seção de choque ZRPP-AD (aproximação adiabática); curva pontilhada: ZRPP+AD calculado via PBD. A faixa de energia considerada nesta figura vai de  $\approx 2,0 \times 10^{-4}$  meV ( $k_2/k_0 = 0,1$ ) até  $\approx 0,08$  meV ( $k_2/k_0 = 0,9$ ). . . . . 62
- Figura 6 Seção de choque de excitação rotacional para transição  $0 \rightarrow 2$

em colisões elétron-Kr <sub>2</sub> . Legendas são: curva tracejada: seção de choque ZRP (expressão (2.72)); curva contínua: ZRP-reescalado (expressão (2.72) combinada com a expressão (2.80)); curva traço-ponto: modelo de Gerjuoy-Stein (GS) (eq. (2.90)). Todos os resultados foram obtidos na ARR. Os parâmetros usados estão na tabela 2 (GS) e tabelas 3 e 4 (ZRP).	64
Figura 7 Painel (a): a curva sólida é a curva potencial para Ne <sub>2</sub> ; a linha sólida horizontal representa a energia de ponto zero; curva tracejada representa o potencial na aproximação harmônica; linha horizontal tracejada representa a energia de ponto zero na aproximação harmônica. Painel (b): mesmo que o painel (a), mas para o dímero Xe <sub>2</sub> .	72
Figura 8 Seção de choque elástica para elétron-dímero de neônio calculada na ARV. Os resultados obtidos na ANF são similares. Curva tracejada com triângulos: modelo ZRP; curva sólida com quadrados: modelo ZRPP.	75
Figura 9 Seções de choque rovibracionais para elétron-Ne <sub>2</sub> . Curva sólida com triângulos e com quadrados são os resultados para a transição vibracional 00 → 10 obtidos pelos modelos ZRP e ZRPP, respectivamente. Curva tracejada com triângulos e com quadrados são os resultados para a transição rotacional 00 → 02 obtidos pelos modelos ZRP e ZRPP, respectivamente. Curva traço-ponto com triângulos e com quadrados são os resultados para a transição rovibracional 00 → 12 obtidos pelos modelos ZRP e ZRPP, respectivamente.	76
Figura 10 Seção de choque elástica para elétron-Ne <sub>2</sub> calculado na ARV. Curva sólida com triângulos e curva sólida com quadrados são resultados obtidos pelos modelos ZRP e ZRPP, respectivamente, utilizando o comprimento de espalhamento $A = -5,13 a_0$ . Curva tracejada com triângulos e curva tracejada com quadrados são resultados obtidos pelos modelos ZRP e ZRPP, respectivamente, usando o comprimento de espalhamento $A = -6,09 a_0$ .	78
Figura 11 Painel (a): mesmo que a figura 9, porém considerando o espalhamento de elétron por Xe <sub>2</sub> com $A = -5,13 a_0$ . Painel (b): mesmo que o painel (a), mas considerando $A = -6,09 a_0$ .	79
Figura 12 Seção de choque para a transição vibracional 00 → 10 considerando diferentes massa reduzidas para o Kr <sub>2</sub> , calculado na prescrição ZRP. Curva traço-ponto: massa reduzida $0,1\mu \approx 7,64 \times 10^3$ ; curva tracejada: massa reduzida $0,5\mu \approx 3,82 \times 10^4$ ; curva sólida: resultado considerando a massa reduzida original do Kr <sub>2</sub> ; curva pontilhada: massa reduzida $2,0\mu \approx 1,53 \times 10^5$ ; curva traço-ponto-ponto: massa reduzida $10\mu \approx 7,64 \times 10^5$ .	81
Figura 13 Resultados para a seção de choque para a transição 00 → 02,	



calculadas no modelo ZRP, para a ARR (curvas com círculos) e a ARV (curvas com diamantes) considerando diferentes valores para  $R_0$  para um dímero modelo. Os parâmetros usados para o dímero modelo são: massa reduzida  $\mu=1,0 \times 10^4$ , constante vibracional  $\omega_v = 1,0 \times 10^{-4}$ , e comprimento de espalhamento elétron-átomo  $A=5,0$ . Curvas sólidas: resultados para  $R_0 = 2,0$ ; curvas tracejadas: resultados para  $R_0 = 3,0$ ; curvas pontilhadas: resultados para  $R_0=4,0$ . . . . . 83



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Valores numéricos do fator de escala $g_{0J}$ para $J=2$ (primeira linha) e $J=4$ (segunda linha) para os dímeros de gases nobres. Os parâmetros usados na expressão (2.80) estão listados nas tabelas 3 e 4, no capítulo 3. Os valores para o $\text{Xe}_2$ foram calculados com $A = -5,13$ e $A = -6,09$ respectivamente. ....	58
Tabela 2	Momentos de quadruplo para os dímeros em unidade atômicas ( $ea_0^2$ ). Todos os valores foram retirados de DONCHEV (2007), exceto para o $\text{Xe}_2$ , como discutido no texto. ....	64
Tabela 3	Parâmetros para átomos de gases nobres. O comprimento de espalhamento $A$ é dado em unidade de $a_0$ e a polarizabilidade $\alpha_d$ é reportada em unidade de $a_0^3$ . Os comprimentos de espalhamento foram obtidos de experimentos de feixes reportados na literatura. Para He e Ne, os valores são do trabalho de SHIGEMURA et al. (2014); para Ar, Kr e Xe os valores são provenientes do artigo de KUROKAWA et al. (2011). Para Xe, consideramos, também, o comprimento de espalhamento obtido no experimento de enxame de HUNTER, CARTER e CHRISTOPHOROU (1988). Todas as polarizabilidades atômicas foram obtidas do artigo de MILLER e BEDERSON (1978). ....	69
Tabela 4	Parâmetros para os dímeros de van der Waals em unidade atômicas: massa reduzida $\mu/10^3$ ; posição de equilíbrio $R_0$ ; constante vibracional $\omega_v/10^{-5}$ , calculada através das curvas potenciais (veja as expressões (3.1) e (3.2)); e a constante rotacional $B_r/10^{-7}$ .....	71
Tabela 5	Comprimentos de espalhamento elétron-dímero $A_m$ em unidade atômicas, calculados pela (2.56) para todos os dímeros de gases nobres. ....	74
Tabela 6	Conversão de unidades atômicas (u.a.) para unidades do Sistema Internacional (SI). ....	97



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

He	Hélio
Ne	Neônio
Ar	Argônio
Kr	Criptônio
Xe	Xenônio
ZRP	Zero Range Potential
u.a.	unidades atômicas
ERT	Effective Range Theory
MERT	Modified Effective Range Theory
ZRPP	Zero Range Potential com Polarização
ANF	Aproximação de Núcleo Fixo
ARR	Aproximação de Rotor Rígido
ARV	Aproximação Rovibracional
PBD	Princípio do Balanço Detalhado
GS	Gerjuoy-Stein
CG	Clebsch-Gordan



## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	Comprimento de espalhamento elétron-átomo
$\alpha_d$	Polarização atômica dipolar
$\mu$	Massa reduzida
$R_0$	Distância de equilíbrio internuclear
$\omega_v$	Constante vibracional
$B_r$	Constante rotacional
$\kappa$	Parâmetro do método ZRP
$A_m$	Comprimento de espalhamento elétron-molécula
$m_e$	Massa do elétron





## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	27
1.1	OBJETIVOS .....	30
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	30
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	30
<b>2</b>	<b>TEORIA</b> .....	33
2.1	APROXIMAÇÃO DE POTENCIAL DE ALCANCE ZERO....	33
2.2	ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR ÁTOMOS .....	40
2.3	ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR DÍMEROS DE GA- SES NOBRES .....	44
<b>2.3.1</b>	<b>Aproximação de Núcleo Fixo</b> .....	48
<b>2.3.2</b>	<b>Aproximação de Rotor Rígido</b> .....	50
2.3.2.1	Comparação com outros modelos de rotor rígido .....	53
2.3.2.2	Princípio do Balanço Detalhado .....	58
2.3.2.3	Efeitos de curto-alcance versus efeitos de longo-alcance .....	63
<b>2.3.3</b>	<b>Modelo rovibracional</b> .....	65
<b>3</b>	<b>PARÂMETROS DO MODELO</b> .....	69
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	73
4.1	ELÉTRON-NE <sub>2</sub> .....	74
4.2	ELÉTRON-XE <sub>2</sub> .....	77
4.3	COMPARAÇÕES ENTRE AS APROXIMAÇÕES DE ROTOR RÍGIDO E ROVIBRACIONAL .....	79
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	85
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	89
	<b>APÊNDICE A – Unidades Atômicas</b> .....	97
	<b>APÊNDICE B – Aproximação da função de onda</b> .....	101
	<b>APÊNDICE C – Cálculo da seção de choque na ARR</b> .....	105
	<b>APÊNDICE D – Cálculo da seção de choque no modelo adiabático</b> .....	111
	<b>APÊNDICE E – ZRP vs Aproximação adiabática</b> .....	117
	<b>APÊNDICE F – Elemento de matriz rovibracional</b> .....	121
	<b>APÊNDICE G – Prova da identidade da função de Bessel com argumentos negativos</b> .....	127



## 1 INTRODUÇÃO

Quando um ambiente composto por átomos de gases nobres, como o, Hélio (He), Neônio (Ne), Argônio (Ar), Criptônio (Kr) e Xenônio (Xe), encontra condições termodinâmicas apropriadas, existe a probabilidade destes átomos interagirem entre si, formando os respectivos dímeros  $\text{He}_2$ ,  $\text{Ne}_2$ ,  $\text{Ar}_2$ ,  $\text{Kr}_2$  e  $\text{Xe}_2$  (MARKS, Alison J. ; MURREL, John N. ; STACE, Anthony J. , 1991; KALUS, René, 1998). O estado ligado entre os átomos de gases nobres que formam os dímeros se deve à força de Van der Waals. Para os dímeros de gases nobres, a força de Van de Waals é a força resultante de todas as interações entre os dois átomos quando estes estão suficientemente próximos, a ponto de induzir momentos de dipolo entre si (DEMTRÖDER, 2006). A principal característica dos dímeros em questão é que a energia de ligação entre os átomos é muito menor do que a encontrada em moléculas usuais como  $\text{H}_2$ , e  $\text{N}_2$ . Mesmo sendo fracamente ligados, os dímeros apresentam estados vibracionais e rotacionais bem definidos, que podem ser calculados via técnicas teóricas ou medidos experimentalmente (BLANEY; EWING, 1976).

Os dímeros de gases nobres foram tema de amplos estudos de espectroscopia como os realizados por Tanaka e Yoshino para o  $\text{He}_2$ ,  $\text{Ne}_2$  e  $\text{Ar}_2$  (TANAKA, Y.; YOSHINO, K., 1969, 1972, 1970), por TANAKA, Y.; YOSHINO, K.; FREEMAN, D. E. (1973) para  $\text{Kr}_2$  e por FREEMAN, D. E.; YOSHINO, K.; TANAKA, Y. (1974) para  $\text{Xe}_2$ . Desde então, continuam como tema de investigação teórica com os objetivos de determinar potenciais que descrevam as propriedades moleculares adequadamente e compreender as interações de Van der Waals (JERABEK, Paul; SMITS, Odile; PAHL, Elke; SCHWERDTFEGGER, Peter, 2018; TANG; TOENNIES, 2003). Estas tarefas têm se mostrado difíceis, pois, para o  $\text{He}_2$ , por exemplo, CYBULSKI e TOCZYŁOWSKI (1999) reportaram um potencial que não é profundo o suficiente para suportar um estado ligado vibracional, enquanto que este existe para o potencial calculado por JANZEN e AZIZ (1997).

Apesar do interesse em estudos com dímeros de gases nobres discutidos acima, existem poucos trabalhos de espalhamento sobre elétrons usando os dímeros como alvo. ALLAN (1993), por exemplo, reportou resultados de uma investigação de estados excitados e ressonâncias de dímeros de xenônio usando espectroscopia de impacto por elétrons de baixa energia. Mais recentemente, BLANCO e GARCÍA (2013) calcularam seções de choque de espalhamento de elétrons por dímeros de Argônio para energias de 1 até 500 eV, usando a aproximação de átomos independentes. Esta técnica é capaz de calcular as seções de choque elástica e inelástica, mas não leva em conta o caráter rovibracional do alvo. Por fim, encontramos trabalhos de espalhamento de elétrons por dímeros de gases nobres ionizados, estudando a recombinação dissociativa:  $e^- + R_2^+ \rightarrow R + R + \text{energia cinética}$  (ROYAL; OREL, 2005; NGASSAM; OREL, 2006; ROYAL; OREL, 2006; LUKÁ et al., 2012; IVANOV; PRIKHODJKO, 1991).

Devido à escassez de estudos de espalhamento de elétrons por dímeros de gases nobres ( $e^- + X_2$ , com X= He, Ne, Ar, Kr e Xe), uma investigação teórica considerando esta classe de moléculas é convidativa. Diversos métodos bem estabelecidos na literatura poderiam ser empregados para esta tarefa, como por exemplo o método da Matriz-R (TENNYSON, 2010) e o método variacional Kohn Complexo (SCHNEIDER; RESCIGNO, 1988). O cálculo para a seção de choque elétron-molécula é especialmente difícil para elétrons com baixas energias, principalmente no que diz respeito à incorporação dos efeitos de correlação-polarização, além de calcular apropriadamente os acoplamentos vibracionais e rotacionais.

Considerando o espalhamento no regime de energias muito baixas, encontramos um método conhecido como Potencial de Alcance Zero, ou ZRP, do inglês Zero Range Potential (DEM KOV, Yu. N., 1964). Nesta abordagem, o efeito do potencial de espalhamento é reduzido a uma condição de contorno. A maior vantagem de utilizar a aproximação ZRP é que os cálculos são fortemente simplificados quando comparados a tratamentos mais sofisticados, e expressões analíticas podem ser encontradas para casos particulares. Este funciona como um método semi-empírico, pois as expressões de traba-

lho para as seções de choque dependem de parâmetros como o comprimento de espalhamento elétron-átomo, ou da polarização do alvo, de tal maneira que é possível investigar como as seções de choque variam com diferentes valores dos parâmetros atômicos e moleculares.

O ZRP é uma metodologia de razoável sucesso que tem sido aplicada no estudo de espalhamento de elétrons por moléculas. DRUKAREV e YUROVA (1977), por exemplo, usaram tal método, combinado com a aproximação adiabática, para o cálculo de seções de choque rotacionais e vibracionais para espalhamento de elétrons por  $H_2$ ,  $Li_2$ ,  $Na_2$  e  $K_2$ . De maneira similar, OSTROVSKY e USTIMOV (1983) obtiveram a solução exata do problema de espalhamento de partículas por moléculas diatômicas modeladas como rotores-rígidos, tendo como cenário a formulação ZRP. Mais tarde, GRIBAKIN (2002), usando o ZRP, demonstrou que a taxa de aniquilação de pósitrons por moléculas pode ser significativamente aumentada devido a ressonâncias vibracionais de Feshbach. Por fim, o método foi aplicado para calcular seções de choque de transições eletrônicas  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$  para a molécula de  $H_2$  por impacto de elétrons por LEBLE e YALUNIN (2002) e LEBLE e YALUNIN (2003).

Neste trabalho, consideramos a metodologia tradicional do ZRP, como apresentado na literatura (DEMKOV, Yu. N., 1964), e propomos uma generalização, na qual o efeito de polarização atômica é explicitamente considerado. Esta generalização foi inspirada na Teoria de Alcance Efetivo Modificada (O'MALLEY; SPRUCH; ROSENBERG, 1961), originalmente concebida para tratar o espalhamento elétron-átomo. A descrição do alvo é tratada em três níveis de aproximação. A primeira delas, e a mais simples, desconsidera qualquer movimento nuclear, o que permite exclusivamente o cálculo da seção de choque elástica. Seguindo, o grau de liberdade rotacional é levado em conta. Nesta aproximação o dímero encontra-se em um estado rotacional inicial caracterizado pelos números quânticos  $J_i$  e  $M_i$ , e, no processo de colisão, pode sofrer uma transição para o estado rotacional  $J$  e  $M$ . Neste modelo, seções de choque de transições rotacionais podem ser calculadas, bem como a seção de choque elástica tomando  $J = J_i$ . Por fim, a descrição mais completa

do alvo ocorre quando, além dos estados rotacionais, os estados vibracionais do alvo são considerados. Nesta aproximação, seções de choque de transição puramente rotacionais, puramente vibracionais e rovibracionais são calculadas, de forma que é possível visualizar como os diferentes graus de liberdade afetam as respectivas seções de choque.

## 1.1 OBJETIVOS

Nesta seção descrevemos o objetivo geral e os objetivos específicos tratados ao longo desta dissertação.

### 1.1.1 Objetivo Geral

O problema de espalhamento de elétrons por sistemas moleculares contém vários ingredientes de difícil tratamento teórico, como, por exemplo, a natureza de muitos corpos e o fato de não ser um problema de potencial central. Face a isto, modelos baseados em aproximações simples que permitam calcular expressões analíticas são de grande importância, uma vez que estes trazem uma rica interpretação física do fenômeno. Temos, portanto, como objetivo geral desenvolver um modelo matemático, baseado na aproximação ZRP, para calcular o espalhamento de elétrons por dímeros que leve em conta os acoplamentos rotacionais, vibracionais e rovibracionais moleculares.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

O ZRP permite calcular seções de choque elétron-molécula incorporando explicitamente os graus de liberdade vibracionais e rotacionais do alvo.

Com isso, um objetivo pertinente é, adaptando o método ZRP tradicional, analisar como as seções de choque elástica e de transições rovibracionais respondem aos efeitos de polarização do alvo.

Uma importante grandeza ao tratar problemas de espalhamento no regime de baixas energias é o “comprimento de espalhamento”. Esta grandeza é o principal dado de entrada no modelo ZRP. Temos como objetivos estudar a dependência das seções de choque com o comprimento de espalhamento elétron-átomo, bem como calcular os respectivos comprimentos de espalhamento elétron-molécula para os dímeros de gases nobres.

Um problema que ainda gera certa discussão na comunidade é a determinação do mecanismo dominante para a transição rotacional. O modelo de maior sucesso até o presente momento considera as interações de longo alcance, mediadas pelo potencial de quadrupolo do alvo, como fundamentais, enquanto que as interações de curto alcance são negligenciadas. Uma vez que o modelo ZRP considera apenas as interações de curto alcance e não leva em conta o potencial de quadrupolo, temos como objetivo comparar ambas teorias para esclarecer quais interações serão predominantes para o cálculo da seção de choque rotacional.





## 2 TEORIA

### 2.1 APROXIMAÇÃO DE POTENCIAL DE ALCANCE ZERO

Um dos problemas de espalhamento mais triviais é o poço quadrado esférico de potencial atrativo finito. Para este caso, soluções analíticas exatas existem e são facilmente calculadas. Tal potencial é descrito como

$$V(r) = \begin{cases} 0, & \text{para } r > R_a \\ -U/2, & \text{para } r \leq R_a \end{cases} \quad (2.1)$$

onde  $R_a$  representa o alcance do potencial e  $U/2$  é a profundidade do mesmo ( $U > 0$ ).

A equação de Schroedinger é dada por:

$$-\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{r^2} \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) + V(r) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.2)$$

onde  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  é a função de onda que descreve o elétron. É importante observar que, a partir da equação acima, unidades atômicas (u.a.) são usadas. Tais unidades são adotadas ao longo deste trabalho todo, e as conversões para o sistema internacional encontram-se no apêndice A.  $L^2$  é o quadrado do operador momento angular, dado por:

$$L^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (2.3)$$

tal que:

$$L^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.4)$$

onde  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos. A função de onda é expandida

através da seguinte função tentativa:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm}(k) R_l(k, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.5)$$

onde  $k = \sqrt{2E}$  é o momento do elétron incidente. Substituindo a função de onda (2.5) na equação (2.2), obtemos a equação de Schroedinger radial:

$$-\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l(k, r) + V(r) R_l(k, r) = E R_l(k, r) \quad (2.6)$$

Reescrevendo a solução como:

$$\phi_l(k, r) = r R_l(k, r) \quad (2.7)$$

obtemos a equação:

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - 2V(r) \right] \phi_l(k, r) = 0 \quad (2.8)$$

A equação de Schroedinger radial para o espalhamento pela onda  $S$  (isto é, a contribuição dominante para espalhamento em baixas energias ocorre para  $l=0$ ) é:

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + U\theta(R_a - r) + k^2 \right] \phi_0(k, r) = 0, \quad (2.9)$$

onde a função degrau  $\theta(x)$  vale 1 caso  $x \geq 0$  e 0 caso  $x < 0$ . A solução exata da equação (2.9) no estado do contínuo é

$$\phi_0(k, r) = \begin{cases} \frac{\sin(kR_a + \delta_0(k))}{\sin(KR_a)} \sin(Kr), & \text{para } r \leq R_a; \\ \sin(kr + \delta_0(k)), & \text{para } r > R_a. \end{cases} \quad (2.10)$$

onde  $K = \sqrt{k^2 + U}$  e  $\delta_0(k)$  é o deslocamento de fase de espalhamento da onda  $S$ , necessário para calcular a seção de choque. Utilizando a condição de sua-vidade da primeira derivada da função de onda em  $r = R_a$ , obtemos o resultado exato:

$$\tan(\delta_0(k)) = \frac{k \tan(KR_a) - K \tan(kR_a)}{K + k \tan(kR_a) \tan(KR_a)}. \quad (2.11)$$

Nos problemas de espalhamento, um importante parâmetro é o comprimento de espalhamento “ $A$ ”. Esta grandeza foi primeiramente discutida por Fermi e Marshall (1947), e possui importantes implicações. A seção de choque, por exemplo, para  $k \rightarrow 0$  é proporcional à  $A^2$ . Este parâmetro pode ser calculado a partir da expressão (2.11), através da definição (JOACHAIN, 1975):

$$A \equiv - \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\sin(\delta_0(k))}{k}, \quad (2.12)$$

que resulta em:

$$A(U, R_a) = -R_a \left( \frac{\tan(\sqrt{U}R_a)}{\sqrt{U}R_a} - 1 \right), \quad (2.13)$$

de forma que, ao expandirmos a expressão (2.11) até primeira ordem de  $k$ , visto que, por hipótese,  $kR_a \ll 1$ , obtemos

$$\tan(\delta_0(k)) \approx kR_a \left( \frac{\tan(\sqrt{U}R_a)}{\sqrt{U}R_a} - 1 \right) = -A(U, R_a)k. \quad (2.14)$$

Para desenvolver o método ZRP utilizamos, da teoria de espalhamento, a condição que garante a suavidade da função de onda e sua primeira derivada (JOACHAIN, 1975):

$$\left. \frac{d \ln [r \psi_{in}(\vec{r})]}{dr} \right|_{r \rightarrow R_a^-} = \left. \frac{d \ln [r \psi_{ex}(\vec{r})]}{dr} \right|_{r \rightarrow R_a^+}, \quad (2.15)$$

sendo  $\psi_{in}$  a função de onda de espalhamento interna ao alcance do potencial, enquanto que  $\psi_{ex}$  é a análoga, porém, externa ao alcance do potencial.

O lado direito da condição de contorno (2.15), utilizando a função de onda externa ao potencial dada por (2.10), resulta em:

$$\left. \frac{d \ln [r \psi_{ex}(\vec{r})]}{dr} \right|_{r \rightarrow R_a^+} = k \cot(\delta_0(k)). \quad (2.16)$$

O lado direito da equação acima é reescrito fazendo uso da expressão exata (2.11):

$$k \cot(k) = k \frac{K + k \tan(kR_a) \tan(KR_a)}{k \tan(KR_a) - K \tan(kR_a)}. \quad (2.17)$$

Observando que, por hipótese  $kR_a \ll 1$  a relação acima é expandida em série de Taylor até segunda ordem:

$$k \cot(k) \approx -\frac{1}{A(U, R_a)} + h(U, R_a) R_a^2 k^2, \quad (2.18)$$

sendo  $A(U, R_a)$  dado pela relação (2.13) e:

$$h(U, R_a) = \frac{2(UR_a^2)^{3/2} + 3\sqrt{UR_a^2}(\tan^2(\sqrt{UR_a^2}) - 1) + 3\tan(\sqrt{UR_a^2})(1 - 2UR_a^2)}{6R_a[(UR_a^2)^{3/2} - 2\tan(\sqrt{UR_a^2})UR_a^2 + \tan^2(\sqrt{UR_a^2})\sqrt{UR_a^2}]} \quad (2.19)$$

Portanto, a condição de contorno (2.16) é reescrita a partir da expansão (2.18):

$$\left. \frac{d \ln[r \Psi_{ex}(\vec{r})]}{dr} \right|_{r \rightarrow R_a^+} \approx -\frac{1}{A(U, R_a)} + h(U, R_a) R_a^2 k^2. \quad (2.20)$$

Para calcular o lado direito da condição de contorno acima, tanto a função de onda interna quanto externa precisam ser conhecidas, uma vez que estas são necessárias para determinar as expressões para  $A(U, R_a)$  e  $h(U, R_a)$ .

No caso do poço de potencial atrativo, tanto a função de onda interna quanto a externa são conhecidas. Para potenciais mais sofisticados, entretanto, o cálculo da função de onda de espalhamento interna aumenta consideravelmente de dificuldade, e, na maioria das vezes, soluções analíticas não são encontradas. Entretanto, no regime de baixas energias, tal que  $kR_a \ll 1$ , a aproximação Potencial de Alcance Zero (ZRP, do inglês Zero Range Potential) pode ser utilizada, uma vez que o comprimento de onda de de Broglie da partícula incidente é muito maior do que o alcance do potencial ( $\lambda \gg R_a$ ). Esta aproximação é baseada nos seguintes fundamentos:

1. O comprimento de espalhamento passa a ser um parâmetro do modelo. Uma vez que  $A$  entra como um “dado de entrada”, ele deve ser determinado a partir de cálculos de primeiro princípios, ou obtido a partir de medidas experimentais.
2. O alcance do potencial,  $R_a$ , é negligenciado desde que  $\lambda \gg R_a$  (ou  $kR_a \ll 1$ ). Matematicamente,  $R_a \rightarrow 0$ , de forma que a função de onda

externa ao potencial passa a ser válida para todo o espaço.

Para o caso do poço de potencial quadrado esférico atrativo,  $A(U, R_a)$  e  $h(U, R_a)$  são funções do alcance do potencial. Entretanto, quando a aproximação Potencial de Alcance Zero é tomada, o valor de  $A(U, R_a) \equiv A$  e  $h(U, R_a) \equiv h$  devem manter o seu valor original (isto é, o valor calculado considerando o alcance do potencial original) mesmo quando o limite  $R_a \rightarrow 0$  é tomado. A condição de contorno (2.20) considerando a aproximação ZRP torna-se:

$$\left. \frac{d \ln [r \psi_{ex}(\vec{r})]}{dr} \right|_{r \rightarrow 0} = -\frac{1}{A}. \quad (2.21)$$

O lado direito da condição de contorno acima deixou de depender do momento da partícula incidente quando o limite  $R_a \rightarrow 0$  foi tomado, mesmo mantendo  $h$  constante. Por conta disto, toda a informação sobre o potencial é mantida no modelo através do parâmetro comprimento de espalhamento  $A$ . Por exemplo, caso o potencial descrito pela função (2.1) apresente valores numéricos de  $U = 1,0$  u.a. e  $R_a = 1,0$  u.a., o comprimento de espalhamento, determinado a partir da expressão analítica (2.13), calculada a partir do resultado exato, resulta em  $A = -0,557$ . Este é o valor que deve ser utilizado no lado direito da condição de contorno (2.21).

A condição de contorno (2.21) revela que a função de onda de espalhamento interna  $\psi_{in}$  simplesmente não precisa ser conhecida para o cálculo de espalhamento quando a aproximação de potencial de alcance zero é utilizada, desde que o comprimento de espalhamento  $A$  seja conhecido. Este método se baseia em uma aproximação conveniente, uma vez que a parte mais complicada do problema, o cálculo de  $\psi_{in}$ , é contornado tendo o conhecimento de um simples parâmetro. O comprimento de espalhamento, por sua vez, é um parâmetro bastante discutido na literatura e tem interpretações físicas importantes. Por exemplo, o valor absoluto de  $A$  pode ser entendido como o raio efetivo do alvo, representado por uma esfera, para momento incidente  $k \rightarrow 0$ . Além disto, o sinal algébrico do valor de  $A$  pode determinar se estados ligados da partícula incidente com o potencial podem existir ou não.

No modelo ZRP, toda a interação da partícula incidente com o alvo é descrita por uma condição de contorno simples, dado por (2.21). Esta condição de contorno, uma vez que é a base do método ZRP e será amplamente utilizada, é reescrita como:

$$\frac{1}{r\psi(\vec{r})} \left. \frac{d[r\psi(\vec{r})]}{dr} \right|_{r \rightarrow 0} \equiv -\kappa, \quad (2.22)$$

onde  $\psi = \psi_{ex}$ .  $\kappa$  é chamado de parâmetro do ZRP e é o recíproco do comprimento de espalhamento  $\kappa = 1/A$ .

Nos problemas de espalhamento a função de onda deve obedecer uma condição de contorno quando a partícula está distante do potencial espalhador, isto é  $r \rightarrow \infty$  (JOACHAIN, 1975). Esta condição de contorno, dentro da aproximação discutida até aqui, passa a ser a própria função de onda de espalhamento para todo o espaço. Portanto, para um potencial espalhador central, temos que

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (2.23)$$

onde  $\vec{k}$  é o vetor de onda da partícula incidente. O primeiro termo do lado direito da expressão (2.23) representa a partícula incidente como uma onda plana, enquanto que o segundo termo representa uma onda esférica espalhada pela interação da partícula com o potencial espalhador, modulada pela amplitude de espalhamento  $f_k(\theta, \phi)$ , onde  $\theta$  e  $\phi$  são os ângulos de espalhamento. Utilizando a função de onda (2.23) na condição de contorno (2.22), chegamos em

$$f_k(\theta, \phi) = -\frac{1}{(ik + \kappa)}. \quad (2.24)$$

Portanto, utilizando a aproximação de potencial de alcance zero, temos uma expressão para a amplitude de espalhamento analítica e de forma matemática simples, modelada pelo parâmetro  $\kappa$ . Notamos que para baixas energias, como a aproximação exige, a amplitude de espalhamento é isotrópica. Isto se deve ao fato de que para este regime de energia a onda S ( $l = 0$ ) da partícula incidente é a dominante. Por conta disto, a notação é simplificada escrevendo  $f_k(\theta, \phi) = f_k$ .

No caso do poço de potencial, podemos calcular o deslocamento de fase utilizando o modelo ZRP para comparar com o resultado exato obtido previamente. Para tanto, usamos a função de onda para  $r > R_a$  de (2.10) na condição de contorno do ZRP (2.22), obtendo

$$\tan(\delta_0^Z(k)) = -Ak, \quad (2.25)$$

onde o índice Z indica que este é o deslocamento de fase calculado via método ZRP. Desta maneira, encontramos a relação entre o deslocamento de fase e o comprimento de espalhamento, que é conhecido pelo resultado exato apresentado na expressão (2.13).

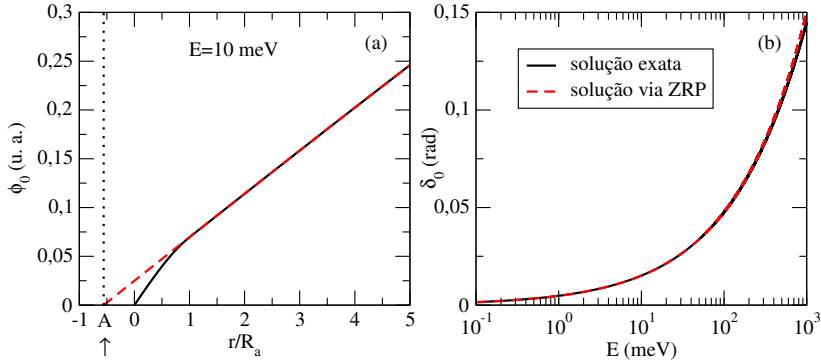
Logo, comparando as expressões (2.14) e (2.25), concluímos que

$$\delta_0(k) \approx \delta_0^Z(k). \quad (2.26)$$

Este resultado mostra que o ZRP prevê deslocamentos de fase tão precisos quanto os exatos para baixas energias. O mesmo vale para problemas com potenciais mais complicados. Para estes, o comprimento de espalhamento pode ser calculado via métodos *ab initio*, ou, ainda, inferido a partir de medidas experimentais.

A figura 1 mostra no painel (a) a comparação da função de onda de espalhamento exata (curva sólida) com a calculada pelo ZRP (curva tracejada) para a energia de 10 meV (onde  $kR_a \approx 2,7 \times 10^{-2}$ ). A linha horizontal pontilhada mostra o valor do comprimento de espalhamento considerando  $U=1,0$  e  $R_a=1,0$ , resultando em  $A=-0,557$ . Notamos, pela figura, que o valor do comprimento de espalhamento ajusta a função de onda ZRP para que esta esteja de acordo com o resultado exato para a região fora do alcance do potencial ( $r/R_a > 1$ ). Já o painel (b) mostra o deslocamento de fase da onda S calculada de maneira exata (curva sólida) e calculada via ZRP (curva tracejada). Como demonstrado na expressão (2.26), os resultados são muito próximos mesmo para energias até 1 eV (onde  $kR_a \approx 2,7 \times 10^{-1}$ ). Uma vez que a seção de choque é calculada a partir do deslocamento de fase, as seções de choque elásticas produzidas pelo método exato e pelo método ZRP são semelhantes.

Figura 1 – Painel (a): função de onda calculada via ZRP (curva tracejada) comparada com a exata (curva sólida) para 10 meV. A linha vertical marca o valor do comprimento de espalhamento  $A = -0,557$ . Painel (b): comparação do deslocamento de fase da onda S calculado na aproximação ZRP (curva tracejada) e a solução exata (curva sólida). Os parâmetros são  $R_a = 1,0$ ,  $U = 1,0$  e  $A = -0,557$ .



## 2.2 ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR ÁTOMOS

O objetivo deste trabalho é estudar o espalhamento de elétrons por dímeros de gases nobres levando em conta os graus de liberdade rovibracionais, utilizando, para tanto, o método ZRP. Sendo assim, é de grande importância, primeiramente, testar o método para calcular o espalhamento de elétrons por átomos de gases nobres. Para baixas energias, a interação elétron-átomo é descrita pela condição de contorno (2.22), onde o átomo, representado pelo potencial de alcance zero, está localizado na origem do sistema de coordenadas. A função de onda de espalhamento na aproximação ZRP é

$$\psi(r) = \frac{\sin(kr + \delta_0)}{r}. \quad (2.27)$$

Usando a condição de contorno, (2.22), obtemos:

$$k \cot(\delta_0) = -\kappa = -\frac{1}{A}, \quad (2.28)$$



onde, neste caso,  $A$  é o comprimento de espalhamento elétron-átomo. Este resultado é condizente com o fornecido pela teoria de alcance efetivo, ou, ERT, do inglês Effective Range Theory, desenvolvida por BLATT e JACKSON (1949) e BETHE (1949). Este modelo trata o espalhamento de nêutrons por prótons considerando que a interação entre eles possui um alcance efetivo  $R_a$ . Deste modelo, temos

$$k \cot(\delta_0^{ERT}) \approx -\frac{1}{A} + \frac{1}{2}k^2 R_a \quad (2.29)$$

onde  $R_a$  é o alcance efetivo do potencial. Como no ZRP o alcance efetivo do potencial é reduzido à zero, notamos a convergência entre os dois métodos comparando as expressões (2.29) e (2.28).

Embora a ERT tenha sido um método de sucesso no contexto da física nuclear, ele não é adequado para o cálculo de espalhamento de elétrons por átomos. Como discutido por O'MALLEY, SPRUCH e ROSENBERG (1961), o método falha uma vez que a interação elétron-átomo possui o efeito de polarização, que gera um potencial de longo alcance. O potencial assintótico de polarização é (BRANSDEN; JOACHAIN; PLIVIER, 2003)

$$V(r \rightarrow \infty) = -\frac{\alpha_d}{2r^4}, \quad (2.30)$$

onde  $\alpha_d$  é a polarizabilidade dipolar do átomo. Tendo em vista este problema, O'MALLEY, SPRUCH e ROSENBERG (1961) desenvolveram a teoria de alcance efetivo modificada (MERT, do inglês Modified Effective Range Theory). Nesta teoria, a expansão (2.29) é reescrita como

$$k \cot(\delta_0^{MERT}) \approx -\frac{1}{A} + \frac{\pi\alpha_d}{3A^2}k + \frac{4\alpha_d}{3A}k^2 \ln(k). \quad (2.31)$$

Uma vez que o parâmetro  $\kappa$  do ZRP depende do comportamento do deslocamento de fase, como observado em (2.28), podemos generalizar este parâmetro, supondo que o mesmo depende de  $k$  e tem a forma funcional inspirada na MERT:

$$\kappa(k) = \frac{1}{A} - \frac{\pi\alpha_d}{3A^2}k - \frac{4\alpha_d}{3A}k^2 \ln(k). \quad (2.32)$$

Desta maneira, os efeitos de polarização do alvo podem ser incorporados no

método. DEMKOV, Yu. N. (1964) chamam a atenção para o fato de que utilizar um parâmetro  $\kappa$  que dependa do momento do elétron, como sugerido na expressão acima, pode gerar uma função de onda do ZRP não-ortogonal entre si. No entanto, utilizar o parâmetro  $\kappa(k)$  não impacta na ortogonalidade dos estados do contínuo. Ou seja, a não-ortogonalidade da função de onda, comentada por DEMKOV, Yu. N. (1964), deve ocorrer apenas quando o método ZRP é aplicado para cálculos de estados ligados.

Para diferenciar esta nova prescrição do ZRP tradicional, onde o parâmetro é uma simples constante, chamaremos a condição de contorno (2.22) aliado com o  $\kappa(k)$  fornecido pela expressão (2.32) de ZRP com Polarização, ou, ZRPP. Uma importante característica do parâmetro  $\kappa(k)$ , fornecido na expressão acima, é que se  $\alpha_d = 0$ , isto é, o alvo não sofre polarização, o parâmetro passa a independe da energia, recuperando assim o modelo ZRP tradicional, como esperado.

Uma vez que o parâmetro  $\kappa(k)$  está bem determinado, podemos seguir com o cálculo da seção de choque pela equação

$$\sigma(k) = \int |f(\vec{k})|^2 d\hat{k}, \quad (2.33)$$

onde a amplitude de espalhamento é dada pela expressão (2.24), e  $\kappa$  depende do momento na prescrição ZRPP. Nesta integral,  $d\hat{k}$  representa o diferencial de um ângulo sólido:  $d\hat{k} = d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ . Logo, obtemos

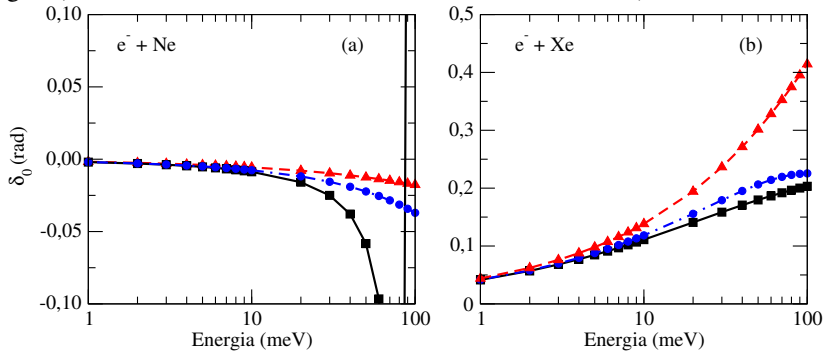
$$\sigma(k) = \frac{4\pi}{k^2 + \kappa^2(k)}. \quad (2.34)$$

Uma vez que  $k \ll 1$ , podemos expandir a seção de choque em uma série de Taylor:

$$\sigma(k) \approx 4\pi A^2 \left( 1 + \frac{2\pi\alpha_d}{3A} k + \frac{8\pi\alpha_d}{3} \ln(k) k^2 + \dots \right). \quad (2.35)$$

Expressões similares são reportadas por O'MALLEY (1963) e MITROY (2002), o que indica que adotar o modelo ZRPP melhora os resultados para espalhamento elétron-átomo e os deixam próximos dos resultados obtidos pela MERT.

Figura 2 – Deslocamento de fase como função da energia incidente do elétron. Painel (a): resultado para espalhamento elétron-Ne com  $A$  (comprimento de espalhamento elétron-átomo) = 0,206. Painel (b): mesmo que o painel (a), mas para elétron-Xe com  $A = -5,13$ . Os valores para a polarizabilidade usada para cada átomo estão presentes na tabela 3. Curva tracejada com triângulo: resultados do modelo ZRP; curva sólida com quadrados: resultados para o modelo ZRPP; curva traço-ponto com círculos: resultados ajustados pela MERT para descrever medidas experimentais em baixas energias (KUROKAWA et al., 2011; SHIGEMURA et al., 2014).



A figura 2 mostra o deslocamento de fase da onda S para elétron espalhado por átomos de Ne e Xe, considerando os modelos ZRP e ZRPP. Os resultados são comparados com a melhor curva ajustada, a partir da MERT, para descrever a seção de choque experimental obtidas por SHIGEMURA et al. (2014), para elétron-Ne e KUROKAWA et al. (2011), para elétron-Xe. Como esperado, a inclusão da polarização do alvo melhora os resultados do deslocamento de fase da onda S.

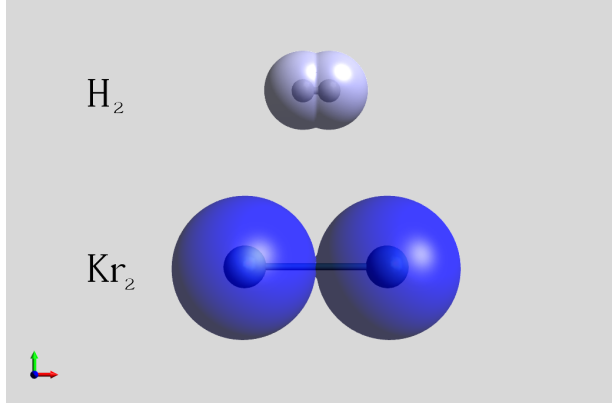
Para elétron-Ne (painel (a) da figura 2), o deslocamento de fase apresenta uma divergência, uma vez que o valor numérico do parâmetro ZRPP  $\kappa_0(k)$  vai a zero em  $\pi\alpha_d k/3A^2 \approx 1/A$  (veja a expressão (2.32)). Os efeitos de tal divergência se tornam consideráveis a partir de energia de  $\approx 15$  meV. Por conta disto, os resultados serão apresentados considerando uma energia máxima de 10 meV para este sistema. Esta característica não foi observada para os demais dímeros.

### 2.3 ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR DÍMEROS DE GASES NOBRES

Nesta seção desenvolvemos o modelo ZRP aplicado para os dímeros de gases nobres  $\text{He}_2$ ,  $\text{Ne}_2$ ,  $\text{Ar}_2$ ,  $\text{Kr}_2$  e  $\text{Xe}_2$ . Para descrever os dímeros na aproximação ZRP, primeiramente, estudamos uma grandeza chamada raio de Van der Waals " $R_w$ ". Esta grandeza define o volume esférico (volume de Van der Waals) ocupado por átomos, e é importante para determinar quando átomos interagem entre si. Basicamente, se a distância internuclear entre dois átomos for menor do que a soma de seus respectivos valores de  $R_w$ , estes interagem via força de Van der Waals, podendo formar dímeros. O valor do dobro do  $R_w$  para o átomo de Kr, por exemplo, é de  $\approx 7,8$  u.a. (VOGT; ALVAREZ, 2014), enquanto que a distância internuclear de equilíbrio do respectivo dímero é de 7,6 u.a., conforme a tabela 4. Logo, a sobreposição entre os dois átomos, ocorre em um intervalo de  $\approx 0,2$  u.a., fazendo com que o dímero ganhe o aspecto geométrico de duas esferas interligadas. Este formato não ocorre no caso de moléculas usuais, como o  $\text{H}_2$ , por exemplo, onde a sobreposição cobre um intervalo de  $\approx 3,1$  u.a.. A figura 3 apresenta a comparação entre o dímero de  $\text{Kr}_2$  e a molécula de  $\text{H}_2$ , onde as esferas opacas representam o volume de Van der Waals de cada átomo, formando o volume ocupado pela molécula. Todos os demais dímeros estudados neste trabalho apresentam propriedade similar à discutida neste parágrafo para o  $\text{Kr}_2$ .

O fato de que cada átomo que compõe o dímero causar apenas uma pequena perturbação no outro, como discutido acima e ilustrado na figura 3, faz com que a aplicação da aproximação ZRP considerando estes alvos seja muito conveniente. Dentro da aproximação ZRP, podemos modelar o dímero como dois átomos "individuais" obedecendo o vínculo determinado pela distância internuclear da molécula:  $|\vec{R}| = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$ , onde o vetor  $\vec{R}_i$  localiza o  $i$ -ésimo núcleo. Isso faz com que a qualidade dos resultados dependa fundamentalmente da descrição do espalhamento elétron-átomo, o que ilustra a importância da seção 2.2. De fato, espera-se que as melhorias proporcionadas pelo modelo ZRPP nos resultados para espalhamento elétron-átomo reflitam

Figura 3 – Representação artística da molécula  $H_2$  (superior) e do dímero de  $Kr_2$  (inferior). As esferas opacas representam o volume de Van der Waals de cada átomo, formando o volume ocupado pela molécula.



positivamente na qualidade dos resultados para elétron-dímeros.

A função de onda de espalhamento para elétron-dímero, no modelo ZRP, é (GRIBAKIN; LEE, 2006; GRIBAKIN, 2002):

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_{v_i} \cdot \vec{r}} \Psi_{v_i}(\vec{R}) + \sum_{v'} A_{v'}^{v_i} \frac{e^{ik_{v'}|\vec{r}-\vec{R}_1|}}{|\vec{r}-\vec{R}_1|} \Psi_{v'}(\vec{R}) + \sum_{v'} B_{v'}^{v_i} \frac{e^{ik_{v'}|\vec{r}-\vec{R}_2|}}{|\vec{r}-\vec{R}_2|} \Psi_{v'}(\vec{R}) \quad (2.36)$$

onde  $\Psi_{v'}(\vec{R})$  é a função de onda molecular. O índice  $v'$  denota a configuração do estado quântico da molécula, enquanto que  $|\vec{R}|$  é a distância internuclear ( $|\vec{R}| = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$ ). O primeiro termo do lado direito da função representa o elétron com momento incidente  $\vec{k}_{v_i}$ , o qual, sem perda de generalidade, é fixado na direção  $\hat{z}$ , e a molécula no estado quântico inicial  $v_i$ . As somas representam os eventos de espalhamento que levam a molécula para os estados  $\{v'\}$ .

O momento final  $k_{v'}$  é calculado pela relação de conservação de energia

$$\frac{k_{v_i}^2}{2} + E_{v_i} = \frac{k_{v'}^2}{2} + E_{v'} \quad (2.37)$$

onde  $E_{v_i}$  e  $E_{v'}$  são as energias moleculares iniciais e finais, respectivamente.

Da relação acima, vemos que o momento  $k_{v'}$  é real para canais de espalhamento abertos e imaginário para os canais fechados.

A condição de contorno do ZRP para espalhamento por múltiplos centros é (DEMKOV, Yu. N., 1964)

$$\frac{1}{r\psi(\vec{r})} \left. \frac{d[r\psi(\vec{r})]}{dr} \right|_{\vec{r} \rightarrow \vec{R}_j} = -\kappa_j(k_v), \quad (2.38)$$

onde  $\vec{R}_j$  localiza o  $j$ -ésimo núcleo e  $\kappa_j(k_v)$  é o parâmetro do  $j$ -ésimo alvo tanto na prescrição ZRP (expressão (2.28)) quando na ZRPP (expressão (2.32)). Quando o modelo ZRPP é aplicado, o argumento do parâmetro  $\kappa$  é o menor valor entre  $k_{v_i}$  e  $k_v$  dada uma transição. A razão para esta escolha está conectada com o princípio do balanço detalhado e será discutida de maneira apropriada na subseção 2.3.2.2. Ao longo desta dissertação, por conveniência, considera-se  $v_i \rightarrow v$  um processo de excitação, tal que  $k_v < k_{v_i}$ . Para moléculas diatômicas homonucleares,  $\kappa_j(k_v)$  é o mesmo para ambos os centros de espalhamento, logo  $\kappa_j(k_v) = \kappa(k_v)$ . Como já discutido, as moléculas de van der Waals consideradas neste trabalho podem ser modeladas por dois átomos individuais sob o vínculo da distância internuclear. Portanto, melhorando a descrição do espalhamento de elétrons por um único átomo, o espalhamento de elétron pelo correspondente dímero também melhorará. Isto motiva utilizar a expressão (2.32) no lado direito da condição de contorno descrita por (2.38) e, como consequência, permite estudar os resultados obtidos por ambas os modelos: ZRP e ZRPP.

Substituindo a função (2.36) na condição de contorno (2.38) para  $\vec{R}_1$  e  $\vec{R}_2$  respectivamente, obtemos

$$\sum_{v'} A_{v'}^{v_i} \Psi_{v'}(\vec{R})(ik_{v'} + \kappa(k_v)) + \sum_{v'} B_{v'}^{v_i} \frac{e^{ik_{v'}R}}{R} \Psi_{v'}(\vec{R}) = -e^{i\vec{k}_{v_i} \cdot \vec{R}/2} \Psi_{v_i}(\vec{R}) \quad (2.39)$$

$$\sum_{v'} B_{v'}^{v_i} \Psi_{v'}(\vec{R})(ik_{v'} + \kappa(k_v)) + \sum_{v'} A_{v'}^{v_i} \frac{e^{ik_{v'}R}}{R} \Psi_{v'}(\vec{R}) = -e^{-i\vec{k}_{v_i} \cdot \vec{R}/2} \Psi_{v_i}(\vec{R}), \quad (2.40)$$

onde  $\vec{R}/2 = \vec{R}_1 = -\vec{R}_2$ , uma vez que a origem do referencial é fixado no centro de massa da molécula. Multiplicando ambas as expressões por  $\Psi_v^*(\vec{R})$  e

integrando em  $d^3\vec{R}$ , obtemos o seguinte sistema de expressões para os coeficientes  $A_V^{v_i}$  e  $B_V^{v_i}$

$$A_V^{v_i}(ik_v + \kappa(k_v)) + \sum_{v'} B_V^{v_i} \langle v | \frac{e^{ik_{v'}R}}{R} | v' \rangle = - \langle v | e^{i\vec{k}_{v_i} \cdot \vec{R}/2} | v_i \rangle \quad (2.41)$$

$$B_V^{v_i}(ik_v + \kappa(k_v)) + \sum_{v'} A_V^{v_i} \langle v | \frac{e^{ik_{v'}R}}{R} | v' \rangle = - \langle v | e^{-i\vec{k}_{v_i} \cdot \vec{R}/2} | v_i \rangle, \quad (2.42)$$

onde a ortonormalidade dos estados moleculares foi utilizada. Os elementos de matriz são

$$\langle v | \frac{e^{ik_{v'}R}}{R} | v' \rangle = \int \Psi_v^*(\vec{R}) \frac{e^{ik_{v'}R}}{R} \Psi_{v'}(\vec{R}) R^2 dR d\hat{R}, \quad (2.43)$$

$$\langle v | e^{\pm i\vec{k}_{v_i} \cdot \vec{R}/2} | v_i \rangle = \int \Psi_v^*(\vec{R}) e^{\pm i\vec{k}_{v_i} \cdot \vec{R}/2} \Psi_{v_i}(\vec{R}) R^2 dR d\hat{R}. \quad (2.44)$$

Uma vez que os coeficientes  $A_V^{v_i}$  e  $B_V^{v_i}$  são calculados, seguimos para o cálculo das seções de choque. A função de onda de espalhamento no caso multicanal tem o comportamento assintótico para  $r \rightarrow \infty$  dado por

$$\psi(\vec{r}) \approx e^{i\vec{k}_{v_i} \cdot \vec{r}} \Psi_{v_i}(\vec{R}) + \sum_{v'}^{\text{abertos}} f_{v'}(\hat{k}_{v'}) \frac{e^{ik_{v'}r}}{r}, \Psi_{v'}(\vec{R}) \quad (2.45)$$

onde a soma em  $v'$ , neste caso, deve ser realizada sobre todos os canais abertos. Tomando o limite  $r \rightarrow \infty$ , tal que  $R_i/r \ll 1$ , na função de onda (2.36) e notando que

$$\frac{e^{ik_{v'}|\vec{r}-\vec{R}_i|}}{|\vec{r}-\vec{R}_i|} \approx \frac{e^{ik_{v'}r}}{r} e^{ik_{v'}R\hat{R}_i \cdot \hat{r}/2}, \quad (2.46)$$

obtemos uma expressão semelhante à expressão (2.45) com:

$$f_{v'}(\hat{k}_{v'}) = A_V^{v_i} e^{-i\vec{k}_{v'} \cdot \hat{R}R/2} + B_V^{v_i} e^{i\vec{k}_{v'} \cdot \hat{R}R/2} \approx A_V^{v_i} + B_V^{v_i} \quad (2.47)$$

onde foi usado que  $k_{v'}R \ll 1$ . A seção de choque para a transição  $v_i \rightarrow v$  é, portanto, calculada usando a expressão

$$\sigma_{v_i \rightarrow v} = \frac{k_v}{k_{v_i}} \int |f_v(\hat{k}_v)|^2 d\hat{k}_v \approx 4\pi \frac{k_v}{k_{v_i}} |A_V^{v_i} + B_V^{v_i}|^2 \quad (2.48)$$

A expressão (2.48) associada com a função de onda (2.36) permite o cálculo em três níveis de aproximações em relação aos graus de liberdade moleculares: Aproximação de Núcleo Fixo (ANF), onde os graus de liberdade rotacionais e vibracionais não são considerados; Aproximação de Rotor Rígido (ARR), onde apenas os estados rotacionais moleculares são considerados; e a Aproximação Rovibracional (ARV), onde ambos os estados rotacionais e vibracionais são levados em conta.

### 2.3.1 Aproximação de Núcleo Fixo

O caso mais simples a ser estudado através dos modelos ZRP e ZRPP para dímeros descrito na seção 2.3 é a aproximação de núcleo fixo. Nesta aproximação, a função de onda molecular não apresenta os graus de liberdade rovibracionais, e a molécula permanece em uma configuração fixa, com a distância internuclear de equilíbrio descrita pelo vetor  $\vec{R}_0$ . Sob estas condições, o produto entre a função de onda molecular no estado  $v'$  com o complexo conjugado no estado  $v_i$  que reduz os elementos de matriz ((2.43) e (2.44)) na ANF, é escrito como

$$\Psi_v(\vec{R})\Psi_{v_i}^*(\vec{R}) = \frac{\delta(R-R_0)}{R^2} \delta(\hat{R}) \delta_{vv_i} \quad (2.49)$$

onde  $\delta(x)$  é a função delta de Dirac e  $\delta_{\alpha\beta}$  é a delta de Kronecker. As funções delta de Dirac nesta expressão traduzem o fato de que na ANF o alvo não sofre vibração e nem rotação. Portanto, a molécula permanece na sua geometria internuclear de equilíbrio  $R_0$  e em sua orientação espacial representada pelo versor  $\hat{R}$ . A delta de Kronecker impõe o cenário físico onde transições associadas aos graus de liberdade nucleares são completamente desconsiderados. Da relação de conservação de energia obtemos  $k_v = k_{v_i}$ .

Utilizando a função de onda (2.49), os elementos de matriz resultam



em:

$$\langle \mathbf{v} | \frac{e^{ik_{\nu'} R}}{R} | \mathbf{v}' \rangle = \delta_{\mathbf{v}\mathbf{v}'} \frac{e^{ik_{\nu'} R_0}}{R_0}, \quad (2.50)$$

$$\langle \mathbf{v} | e^{\pm i\vec{k}_{v_i} \cdot \vec{R}/2} | \mathbf{v}_i \rangle = \delta_{\mathbf{v}\mathbf{v}_i} e^{\pm i\vec{k}_{v_i} \cdot \vec{R}_0/2}. \quad (2.51)$$

e o sistema de equações torna-se:

$$A'(ik + \kappa(k)) + B' \frac{e^{ikR_0}}{R_0} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_0/2}, \quad (2.52)$$

$$B'(ik + \kappa(k)) + A' \frac{e^{ikR_0}}{R_0} = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_0/2}, \quad (2.53)$$

onde os índices  $\nu$  e  $\nu_i$  são desconsiderados uma vez que apenas a seção de choque elástica pode ser calculada na ANF. Resolvendo este sistema, os coeficientes são

$$A' = -\frac{\cos(\vec{k} \cdot \vec{R}_0/2)}{(\kappa(k) + ik) + e^{ikR_0}/R_0} - i \frac{\sin(\vec{k} \cdot \vec{R}_0/2)}{(\kappa(k) + ik) - e^{ikR_0}/R_0} \quad (2.54)$$

e  $B' = \text{Re}(A') - i\text{Im}(A')$ . Devido ao fato de que  $kR_0 \ll 1$ , as aproximações  $\cos(\vec{k} \cdot \vec{R}_0/2) \approx 1$  e  $\sin(\vec{k} \cdot \vec{R}_0/2) \approx 0$  podem ser realizadas no numerador dos coeficientes A e B sem perda significativa na qualidade dos resultados. O mesmo não é válido para o denominador, entretanto, uma vez que nele existem termos de ordem  $k$  e superiores. Logo, a aproximação da exponencial  $e^{ikR_0}$  deve considerar tais ordens de  $k$  para preservar a qualidade dos resultados. Portanto, utilizando os coeficientes  $A'$  e  $B'$  e a equação (2.48) a seção de choque elástica é

$$\sigma^{elas}(k) = \frac{16\pi}{(3 - \kappa(k)R_0)k^2 + (\kappa(k) + 1/R_0)^2}. \quad (2.55)$$

Utilizando os coeficientes  $A'$  e  $B'$  e a expressão (2.47), calculamos o comprimento de espalhamento elétron-molécula  $A_m$  a partir da definição:

$$A_m \equiv -\lim_{k \rightarrow 0} f(k) = \frac{2R_0}{\frac{R_0}{A} + 1}, \quad (2.56)$$

tal que

$$\sigma^{elas}(k=0) = 4\pi A_m^2. \quad (2.57)$$

O valor do comprimento de espalhamento elétron-molécula  $A_m$  possui implicações interessantes. O sinal algébrico pode ser tanto positivo quanto negativo, dependendo do valor do comprimento de espalhamento elétron-átomo  $A$ :  $-R_0 < A < 0$  implica em  $A_m < 0$ ;  $A > 0$  ou  $A < -R_0$  implica em  $A_m > 0$ . Este último mostra que a composição de dois valores de  $A$  negativos podem resultar em um  $A_m$  positivo, e, nesta situação, um estado ligado pode existir.

Para compreender o comportamento da seção de choque com o momento do elétron, para baixas energias, a seção de choque (2.55) é expandida até a ordem  $k^2$ . Para momento suficientemente pequeno no modelo ZRPP, obtemos

$$\sigma_{ZRPP}^{elas}(k) \approx 4\pi A_m^2 \left( 1 + \frac{\pi\alpha_d}{3A^2} A_m k + \left[ \frac{4\alpha_d \ln(k)}{3A_m A} + \frac{1}{3} \left( \frac{\pi\alpha_d}{2A^2} \right)^2 + \frac{R_0}{2A_m} - 1 \right] A_m^2 k^2 \right), \quad (2.58)$$

enquanto que no modelo ZRP ( $\alpha_d = 0$ ), obtemos

$$\sigma_{ZRP}^{elas}(k) \approx 4\pi A_m^2 \left( 1 + \left[ \frac{R_0}{2A_m} - 1 \right] A_m^2 k^2 \right). \quad (2.59)$$

Tais expressões deixam claro os efeitos de considerar a polarização atômica no modelo para elétron-dímeros. De forma similar à expansão (2.35), o modelo ZRPP gera uma dependência linear em  $k$ , que não existe no modelo ZRP. Este fato gera um efeito considerável nos resultados para a seção de choque elástica.

### 2.3.2 Aproximação de Rotor Rígido

Na ARR, apenas os graus de liberdade rotacionais são considerados. Para moléculas diatômicas, a função de onda rotacional são os Harmônicos Esféricos  $Y_{JM}(\hat{R})$ , sendo  $J$  e  $M$  os números quânticos rotacionais (DEMTRÖDER, 2006). Neste caso, o produto efetivo da função de onda molecular com

o complexo conjugado da mesma é

$$\Psi_{v=JM}^*(\vec{R})\Psi_{v'=J'M'}(\vec{R}) = \frac{\delta(R-R_0)}{R^2} Y_{JM}(\hat{R}) Y_{J'M'}^*(\hat{R}). \quad (2.60)$$

Nesta aproximação, o alvo pode ser excitado para outro estado quântico rotacional, descrito por  $v_i = J_i M_i \rightarrow v = JM$ . As autoenergias do rotor rígido são descritas pela relação

$$E_J = J(J+1)B_r \quad (2.61)$$

onde  $B_r$  é a constante vibracional.

É importante observar que a função de onda de espalhamento, (2.36), é aproximada quando os graus de liberdade rotacionais são considerados. Utilizando esta função de espalhamento, apenas a componente esférica da seção de choque de transição rotacional é calculada, como demonstrado no apêndice B. Adaptar a função de onda de espalhamento para o caso mais geral impossibilita encontrar um sistema de equações semelhante às equações (2.41) e (2.42). Esta aproximação terá consequências que serão discutidas futuramente nesta seção.

Os elementos de matriz, expressões (2.43) e (2.44), a partir da função (2.60), são dados por:

$$\langle JM | \frac{e^{ik_J R}}{R} | J' M' \rangle = \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0} \delta_{JJ'} \delta_{MM'}, \quad (2.62)$$

$$\langle JM | e^{\pm i \vec{k}_{J_i} \cdot \vec{R}/2} | J_i M_i \rangle = \int Y_{JM}^*(\hat{R}) e^{\pm i \vec{k}_{J_i} \cdot \vec{R}_0/2} Y_{J_i M_i}(\hat{R}) d\hat{R}. \quad (2.63)$$

Para resolver o elemento de matriz (2.63), utilizamos a expansão da onda plana em coordenadas esféricas:

$$e^{\pm i \vec{k}_{J_i} \cdot \vec{R}_0/2} = 4\pi \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M_L=-L}^L (\pm i)^L j_L \left( \frac{k_{J_i} R_0}{2} \right) Y_{LM_L}^*(\hat{k}_{J_i}) Y_{LM_L}(\hat{R}), \quad (2.64)$$

onde  $j_a(x)$  é a função esférica de Bessel de ordem  $a$ . Usaremos o resultado

(VARSHALOVICH; MOSKALEV; KHERSONSKII, 1988):

$$\int Y_{JM}^*(\hat{R})Y_{LM_L}(\hat{R})Y_{J_iM_i}(\hat{R})d\hat{R} = \left( \frac{(2L+1)(2J_i+1)}{4\pi(2J+1)} \right)^{1/2} \langle J_i0L0|J0 \rangle \langle J_iM_iLM_L|JM \rangle. \quad (2.65)$$

onde  $\langle J_1M_1J_2M_2|J_3M_3 \rangle$  são os coeficientes de Clebsch-Gordan (CG). Obtemos

$$\begin{aligned} C_{J_iM_iJM}^\pm &= \langle JM|e^{\pm i\vec{k}_{J_i}\cdot\vec{R}/2}|J_iM_i\rangle = 4\pi \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M_L=-L}^L (\pm i)^L j_L \left( \frac{k_{J_i}R_0}{2} \right) Y_{LM_L}^*(\hat{k}_{J_i}) \\ &\times \left( \frac{(2L+1)(2J_i+1)}{4\pi(2J+1)} \right)^{1/2} \langle J_i0L0|J0 \rangle \langle J_iM_iLM_L|JM \rangle, \end{aligned} \quad (2.66)$$

e o sistema de equações (2.41) e (2.42) torna-se:

$$A_{JM}^{J_iM_i} [ik_J + \kappa(k_J)] + B_{JM}^{J_iM_i} \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0} = -C_{J_iM_iJM}^+, \quad (2.67)$$

$$B_{JM}^{J_iM_i} [ik_J + \kappa(k_J)] + A_{JM}^{J_iM_i} \frac{e^{ik_J R}}{R} = -C_{J_iM_iJM}^-, \quad (2.68)$$

resultando em

$$A_{JM}^{J_iM_i} = - \frac{[ik_J + \kappa(k_J)]C_{J_iM_iJM}^+ - \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0} C_{J_iM_iJM}^-}{[ik_J + \kappa(k_J)]^2 - \left( \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0} \right)^2}, \quad (2.69)$$

$$B_{JM}^{J_iM_i} = - \frac{[ik_J + \kappa(k_J)]C_{J_iM_iJM}^- - \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0} C_{J_iM_iJM}^+}{[ik_J + \kappa(k_J)]^2 - \left( \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0} \right)^2}. \quad (2.70)$$

Conforme demonstrado no apêndice C, a partir dos coeficientes  $A_{JM}^{J_iM_i}$  e  $B_{JM}^{J_iM_i}$  obtidos acima, a seção de choque de uma transição rotacional  $J_i \rightarrow J$  para baixas energias é dada por:

$$\begin{aligned} \sigma_{J_i \rightarrow J}(k_{J_i}) &\approx \frac{k_J}{k_{J_i}} \frac{4\pi(2J+1)}{(3 - \kappa(k_J)R_0)k_J^2 + (\kappa(k_J) + 1/R_0)^2} \\ &\times \sum_{L=J-J_i}^{J+J_i} \left[ \frac{1 + (-1)^L}{(2L+1)!!} \left( \frac{k_{J_i}R_0}{2} \right)^L \langle J_i0J0|L0 \rangle \right]^2. \end{aligned} \quad (2.71)$$

A expressão (2.71) revela características importantes do problema de excitação rotacional de dímeros por impacto de elétrons. Observamos que, se  $J_i + J$  for um número ímpar, os coeficientes de Clebsch-Gordan serão diferentes de zero apenas para valores de  $L$  ímpares. Neste caso, entretanto, o termo  $(1 + (-1)^L)$  resulta em zero, o que zera a seção de choque de transição. Desta forma, concluímos que apenas transições que conservam a paridade dos números quânticos rotacionais  $J_i$  e  $J$  são possíveis, enquanto que transições que quebram a paridade são proibidas. Esta condição traduz a regra de seleção para transições rotacionais e é consequência da conservação de momento angular.

Se o dímero estiver inicialmente no estado rotacional fundamental, isto é,  $J_i = 0$ , a seção de choque para a transição  $0 \rightarrow J$  é

$$\sigma_{0 \rightarrow J}(k_0) \approx \frac{k_J}{k_0} \left[ \frac{(k_0 R_0)^J}{2^J (2J+1)!!} \right]^2 \frac{16\pi(2J+1)}{(3 - \kappa(k_J)R_0)k_J^2 + (\kappa(k_J) + 1/R_0)^2}. \quad (2.72)$$

Desta expressão, observamos que se  $J = 0$  a seção de choque elástica (2.55) é reobtida. Isto é esperado, uma vez que nesta situação não existe excitação alguma e a seção de choque é puramente elástica.

### 2.3.2.1 Comparação com outros modelos de rotor rígido

Nesta seção comparamos os resultados obtidos na seção 2.3.2 com formulações similares encontradas na literatura para espalhamento de partículas por rotor rígido. Mais especificamente, comparamos nosso modelo com o modelo exato apresentado por OSTROVSKY e USTIMOV (1983) e com os resultados provenientes da aproximação adiabática. DRUKAREV e YUROVA (1977) estudaram a excitação rovibracional de moléculas diatômicas ordinárias por impacto de elétrons aplicando a aproximação adiabática para a amplitude de espalhamento calculada na ANF. A aproximação adiabática se baseia no fato de que, devido a razão entre a massa do elétron e do dímero, a velocidade do elétron é muito maior do que a do dímero. Nesta circunstância,

o elétron “atravessa” o campo molecular sem que a molécula tenha sofrido variação notável em sua orientação espacial.

A amplitude de espalhamento adiabática é calculada usando a expressão

$$f_{J_i M_i \rightarrow JM}^{(AD)}(\vec{k}_{J_i}, \vec{k}_J) = \int Y_{JM}^*(\hat{R}) f(\vec{k}_{J_i}, \vec{k}_J, \vec{R}) Y_{J_i M_i}(\hat{R}) d\hat{R} \quad (2.73)$$

onde  $f(\vec{k}_{J_i}, \vec{k}_J, \vec{R})$  é a amplitude de espalhamento do ZRP calculada na ANF, ou seja, expressão (2.47) em conjunto com os coeficientes A e B dados pela expressão (2.54). Tomando a média sobre as projeções  $M_i$  e somando sobre  $M$  obtemos a seção de choque de transição  $J_i \rightarrow J$  via aproximação adiabática:

$$\begin{aligned} \sigma_{J_i \rightarrow J}^{AD}(k_{J_i}) &= 16\pi \frac{k_J}{k_{J_i}} (2J+1) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{L=|l-J_i|}^{l+J_i} \sum_{l'=|L-J|}^{L+J} \left| \frac{j_l(k_{J_i} R_0/2) j_{l'}(k_J R_0/2)}{ik_J + \kappa(k_J) + (-1)^l \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0}} \right|^2 \\ &\quad \frac{(2l+1)(2l'+1)}{2L+1} \langle J0l'0|L0 \rangle^2 \langle J_i 0l0|L0 \rangle^2. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Os passos algébricos para chegar a este resultado são apresentados no apêndice D.

Por outro lado, o modelo exato apresentado por OSTROVSKY e US-TIMOV (1983) resulta em

$$\begin{aligned} \sigma_{J_i \rightarrow J}^{EX}(k_{J_i}) &= 16\pi \frac{k_J}{k_{J_i}} (2J+1) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{L=|l-J_i|}^{l+J_i} \sum_{l'=|L-J|}^{L+J} \left| \frac{j_l(k_{J_i} R_0/2) j_{l'}(k_J R_0/2)}{ik_J + \kappa(k_J) + (-1)^l \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0} + \beta_L^{EX}} \right|^2 \\ &\quad \frac{(2l+1)(2l'+1)}{2L+1} \langle J0l'0|L0 \rangle^2 \langle J_i 0l0|L0 \rangle^2, \end{aligned} \quad (2.75)$$

onde

$$\begin{aligned} \beta_L^{EX} &= 2i \sum_{m>0}^{\infty} \sum_{n=|L-m|}^{L+m} \frac{(2n+1)(2m+1)}{2L+1} \langle m0n0|L0 \rangle^2 \left( 1 + \frac{2m_e}{\mu} \right) \\ &\quad \times \left[ k_m j_n \left( \frac{k_m R_0}{2} \right) h_n^{(1)} \left( \frac{k_m R_0}{2} \right) - k_{J_i} j_n \left( \frac{k_{J_i} R_0}{2} \right) h_n^{(1)} \left( \frac{k_{J_i} R_0}{2} \right) \right], \end{aligned} \quad (2.76)$$

sendo  $h_n^{(1)}(x)$  a função esférica de Henkel de primeira ordem. O índice  $m$  respeita a paridade do número quântico inicial  $J_i$  e o índice  $n$  respeita a paridade de  $L+J_i$ . Notamos que  $(1 + 2m_e/\mu) \approx 1$ , uma vez que  $m_e$  é a massa

do elétron e  $\mu$  a massa reduzida do dímero.

Comparando as expressões (2.74) e (2.75) concluímos que o modelo exato introduz um fator de correção em relação ao modelo adiabático. Tal fator é representado por  $\beta_L^{EX}$ . Entretanto, para o caso em que  $k_m/k_{J_i} \approx 1$  obtemos  $\beta_L^{EX} \approx 0$ , e a solução adiabática é recuperada.

Os valores das constantes rotacionais são pequenos para os dímeros de gases nobres, como pode ser conferido na tabela 4, presente no capítulo 3. Devido a isto, a diferença entre os resultados obtidos pela aproximação adiabática e a ordem dominante do modelo exato se tornam visíveis apenas na região de energia muito baixa ( $E < 0,1$  meV), onde  $k_m \neq k_{J_i}$ . A característica mais importante presente no modelo exato, quando comparado com a aproximação adiabática, é que uma ressonância rotacional existe caso  $\kappa(k_J) \approx Re\left(\frac{e^{ik_J R_0}}{R_0} + \beta_L^{EX}\right)$ . Entretanto, como discutido por OSTROVSKY e USTIMOV (1983), esta condição somente será obedecida se o valor do comprimento de espalhamento elétron-átomo  $A$  for muito próximo da posição de equilíbrio  $R_0$  da molécula diatômica homonuclear. Mesmo quando esta condição é respeitada, a ressonância rotacional deve aparecer nas ondas parciais que não apresentam contribuição significativa para a seção de choque rotacional, tornando o comportamento ressonante imperceptível. Portanto, o comportamento de ressonância rotacional é improvável, e, de fato, não é observado para os dímeros de gases nobres.

Em um primeiro momento, para comparar nosso modelo com o adiabático consideramos o dímero no estado fundamental rotacional  $J_i = 0$ . Desta maneira, a expressão (2.74) fica:

$$\sigma_{0 \rightarrow J}^{AD}(k_0) = 16\pi \frac{k_J}{k_0} (2J+1) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=|l-J|}^{l+J} \left| \frac{j_l(k_0 R_0/2) j_{l'}(k_J R_0/2)}{ik_J + \kappa(k_J) + (-1)^l \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0}} \right|^2 (2l'+1) \langle J0l'0|J0 \rangle^2. \quad (2.77)$$

Considerando apenas a componente esférica do espalhamento ( $l' = 0$ ),

obtemos

$$\begin{aligned}
 \sigma_{0 \rightarrow J}^{AD(l'=0)}(k_0) &= 16\pi \frac{k_J}{k_0} (2J+1) \left| \frac{j_J(k_0 R_0/2) j_0(k_J R_0/2)}{ik_J + \kappa(k_J) + \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0}} \right|^2 \\
 &\approx \frac{k_J}{k_0} \left[ \frac{(k_0 R_0)^J}{2^J (2J+1)!!} \right]^2 \frac{16\pi (2J+1)}{(3 - \kappa(k_J) R_0) k_J^2 + (\kappa(k_J) + 1/R_0)^2}. \\
 \sigma_{0 \rightarrow J}^{AD(l'=0)}(k_0) &\approx \sigma_{0 \rightarrow J}(k_0) \tag{2.78}
 \end{aligned}$$

onde  $\sigma_{0 \rightarrow J}(k_0)$  é a expressão (2.72). Este resultado é esperado, uma vez que apenas  $l' = 0$  é considerado na função de onda (2.36) como discutido previamente. Portanto, todas as contribuições além de  $l' = 0$  não são computadas no método ZRP apresentado na expressão (2.72). Para contornar este problema, comparamos a expressão (2.77) com a (2.72) para analisar as diferenças entre os resultados obtidos neste trabalho e os fornecidos pela aproximação adiabática. Conforme demonstrado no apêndice E, considerando  $k_J \approx k_0 \ll 1$ , concluímos que

$$\sigma_{0 \rightarrow J}^{AD}(k_0) \approx g_{0J} \sigma_{0 \rightarrow J}(k_0), \tag{2.79}$$

onde

$$g_{0J} = \sum_{l=0}^J \left[ \frac{\sqrt{2(J-l)+1} (2J+1)!! \langle J0(J-l)0|l0 \rangle (R_0+A)}{(2l+1)!! (2[J-l]+1)!! (R_0+(-1)^l A)} \right]^2. \tag{2.80}$$

As expressões (2.79) e (2.80) revelam características importantes do modelo ZRP baseado na função de onda aproximada. Ao compararmos nosso modelo com os resultados fornecidos pelo modelo adiabático concluímos que nossos resultados são menores em magnitude por um fator de escala  $g_{0J}$ . O fator de escala nada mais é do que o efeito das ondas parciais superiores que não são descritas pela função de onda (2.36) em conjunto com a função de onda molecular (2.60).

Como demonstrado no apêndice E, o fator de escala não depende do momento do elétron no regime de energia estudado. Portanto, a dependência da seção de choque de transição rotacional com o momento do elétron é si-



milar em ambos os modelos. Logo, a seção de choque de transição dada pela expressão (2.72) associada com o fator de correção (2.80) fornece resultado idêntico ao modelo adiabático. A exceção é para a faixa de energia em que  $k_0 \neq k_J$ , uma vez que para o cálculo do fator de correção  $g_{0J}$  foi utilizada a aproximação  $k_0 \approx k_J$ . Esta aproximação é justificada para o caso dos dímeros de gases nobres, uma vez que, como mostra a tabela 4 do capítulo 3, a constante de rotação  $B_r$  é muito pequena para tais dímeros e  $k_0 \neq k_J$  acontece apenas para energias menores que  $\approx 0,1$  meV.

O fator de escala mostra, ainda, que apenas as ondas parciais  $l = 0, \dots, J$  contribuem significativamente para a seção de choque de transição rotacional, enquanto que as ondas parciais de ordem superior à  $J$  podem ser negligenciadas. O comportamento de ressonância rotacional presente no modelo exato calculado por OSTROVSKY e USTIMOV (1983) foi observado apenas para ondas parciais superiores à  $J$ . Devido a isto, como discutido por OSTROVSKY e USTIMOV (1983), o comportamento ressonante não se manifesta na seção de choque de transição total. Isto faz com que o modelo exato provenha resultados muito semelhantes ao modelo adiabático, mesmo na presença de ressonâncias rotacionais, que é o grande diferencial entre os dois modelos.

A tabela 1 mostra os valores numéricos do fator de escala  $g_{0J}$  para os dímeros de gases nobres. Tanto para  $J = 2$  quanto para  $J = 4$ , os valores de  $g_{0J}$  decrescem conforme o número de elétrons do dímero aumenta. Isto acontece devido à razão  $(R_0 + A)/(R_0 - A)$ , quanto menor for o resultado desta razão, menor será o fator de correção. Observamos também que os valores de  $g_{04}$  são maiores que  $g_{02}$  em praticamente uma ordem de grandeza. A razão para isto é que quanto maior for o estado rotacional molecular final  $J$ , maior é o número de ondas parciais que contribuem significativamente para a seção de choque que foram desconsideradas, e, conseqüentemente, maior será o fator de correção.

A figura 4 apresenta os resultados para a seção de choque rotacional  $0 \rightarrow 2$  considerando o espalhamento de elétrons por  $\text{Ar}_2$ . Como previamente

Tabela 1 – Valores numéricos do fator de escala  $g_{0J}$  para  $J=2$  (primeira linha) e  $J=4$  (segunda linha) para os dímeros de gases nobres. Os parâmetros usados na expressão (2.80) estão listados nas tabelas 3 e 4, no capítulo 3. Os valores para o  $Xe_2$  foram calculados com  $A = -5,13$  e  $A = -6,09$  respectivamente.

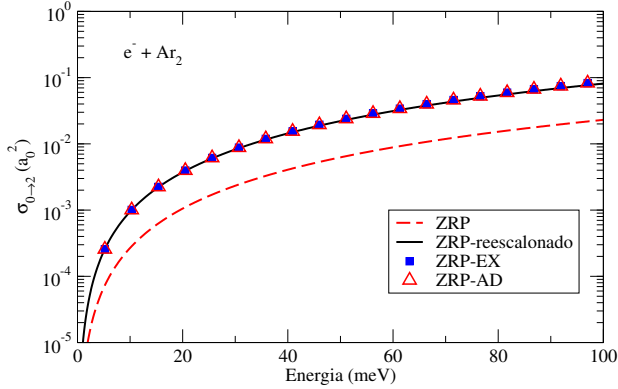
	He <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub>	Ar <sub>2</sub>	Kr <sub>2</sub>	Xe <sub>2</sub>
$g_{02}$	9,90	5,83	3,53	2,60	2,18/2,07
$g_{04}$	84,0	54,8	38,2	31,5	28,5/27,6

discutido, o modelo exato (quadrados) gera resultados similares ao modelo adiabático (triângulos). Uma vez que esta característica é observada para todos os dímeros estudados, concluímos que o fator de correção  $\beta_L^{EX}$ , expressão (2.76), calculado por OSTROVSKY e USTIMOV (1983) é pequeno e seu impacto sobre a seção de choque rotacional é insignificante, ao menos no caso de espalhamento de elétrons por dímeros de gases nobres. O resultado obtido por nosso modelo (curva tracejada) através da expressão (2.72) é, como discutido nesta seção, menor em magnitude em relação aos modelos exato e adiabático. O modelo ZRP-reescalado (curva sólida) calculado pela expressão (2.72) em conjunto com (2.79), entretanto, apresenta resultados em concordância com ambos os modelos adiabático e exato.

### 2.3.2.2 Princípio do Balanço Detalhado

O Princípio do Balanço Detalhado (PBD) estabelece uma relação bem definida entre as seções de choque de excitação e de desexcitação para um estado inicial e final. Matematicamente, o PBD é derivado a partir da matriz-T para uma dada transição  $a \leftrightarrow b$ . Fisicamente, o PBD é consequência da reversibilidade microscópica de reações físicas, matematicamente representado pela relação:  $T_{a \rightarrow b} = T_{b \rightarrow a}$  (veja, por exemplo, o capítulo 16 de (JOACHAIN, 1975)). A relevância para aplicações práticas está no fato de que a seção de choque de desexcitação pode ser prontamente calculada a partir da seção de choque de excitação fazendo uso do PBD reduzindo, desta maneira, o tempo

Figura 4 – Seção de choque rotacional  $0 \rightarrow 2$  para elétron- $\text{Ar}_2$  com os parâmetros dados na tabela 3 e 4, no capítulo 3. Legendas são: curva tracejada representa o resultado obtido pelo ZRP puro (expressão (2.72)); curva sólida é o resultado obtido pelo ZRP multiplicado pelo fator de escala presente na tabela 1, este modelo é chamado de ZRP-reescalonado; triângulos são os resultados obtidos pelo modelo adiabático, chamado de ZRP-AD; quadrados são os resultados dados pelo modelo exato de OSTROVSKY e USTIMOV (1983), chamado de ZRP-EX.



de computação.

Nesta subseção, o PBD é analisado no contexto da ARR, uma vez que nesta aproximação os resultados podem ser diretamente comparados com a teoria de espalhamento por um rotor rígido de ARTHURS e DALGARNO (1960). Desta referência, sabemos que o PBD é rigorosamente respeitado se a seguinte relação é válida:

$$k_{J_i}^2 (2J_i + 1) \sigma_{J_i \rightarrow J} = k_J^2 (2J + 1) \sigma_{J \rightarrow J_i}. \quad (2.81)$$

Na prescrição do ZRPP, recalculando a seção de choque  $\sigma_{J \rightarrow 0}$ , de maneira similar à descrita no apêndice C, e comparando com a expressão (2.72) ficamos com

$$k_0^2 \sigma_{0 \rightarrow J} = (2J + 1) k_J^2 \sigma_{J \rightarrow 0} f(k_0, k_J) \quad (2.82)$$

onde:

$$f(k_0, k_J) = \left( \frac{k_0}{k_J} \right)^{2J} \frac{(3 - \kappa_0(k_J)R_0)k_J^2 + (\kappa_0(k_J) + 1/R_0)^2}{(3 - \kappa_0(k_J)R_0)k_0^2 + (\kappa_0(k_J) + 1/R_0)^2}. \quad (2.83)$$

Para que o PBD fosse estritamente obedecido, deveríamos ter  $f(k_0, k_J) = 1$ . Portanto, pelas expressões (2.82) e (2.83) concluímos que o PBD não é respeitado nos modelos ZRP e ZRPP, uma vez que para qualquer transição inelástica temos necessariamente que  $k_J \neq k_0$ . Em um cenário longe do limiar de abertura do canal rotacional, onde  $k_0 \approx k_J$ , obtemos que  $f(k_0, k_J) \approx 1$  e o PBD passa a ser aproximadamente respeitado nos modelos ZRP e ZRPP.

Uma vez que o PBD não é válido para o modelo proposto neste trabalho quando  $k_J \neq k_0$ , é razoável investigar como ele se comporta no modelo adiabático. Neste modelo, as expressões da seção de choque para a transição  $0 \rightarrow J$  e o equivalente para a transição  $J \rightarrow 0$ , calculado conforme o apêndice D, são, respectivamente

$$\sigma_{0 \rightarrow J}^{AD} = 16\pi \frac{k_J}{k_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} \frac{j_l^2(k_0 R_0/2) j_{l'}^2(k_J R_0/2) (2l+1)(2l'+1) \langle l0l'0|J0 \rangle^2}{k_J^2 [1 + (-1)^l (2 - \kappa_0(k_J)R_0)] + (\kappa_0(k_J) + (-1)^l/R_0)^2}, \quad (2.84)$$

$$\sigma_{J \rightarrow 0}^{AD} = \frac{16\pi k_0}{(2J+1)k_J} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} \frac{j_l^2(k_0 R_0/2) j_{l'}^2(k_J R_0/2) (2l+1)(2l'+1) \langle l0l'0|J0 \rangle^2}{k_0^2 [1 + (-1)^{l'} (2 - \kappa_0(k_J)R_0)] + (\kappa_0(k_J) + (-1)^{l'}/R_0)^2}. \quad (2.85)$$

Comparando ambas as expressões, concluímos que o PBD é satisfeito se

$$k_J^2 [1 + (-1)^l (2 - \kappa_0(k_J)R_0)] + (\kappa_0(k_J) + (-1)^l/R_0)^2 = k_0^2 [1 + (-1)^{l'} (2 - \kappa_0(k_J)R_0)] + (\kappa_0(k_J) + (-1)^{l'}/R_0)^2. \quad (2.86)$$

Desta expressão, notamos que, de forma similar quando consideramos os modelos ZRP e ZRPP, o PBD não é matematicamente respeitado quando  $k_J \neq k_0$ . Entretanto, diferentemente dos modelos ZRP e ZRPP, mesmo quando a condição  $k_J \neq k_0$  o PBD é numericamente respeitado. Isto ocorre devido ao fato de que o limiar energético de abertura do canal rotacional é pequeno. Sendo assim, para que  $k_J \neq k_0$  os valores numéricos de  $k_J$  e  $k_0$  são praticamente iguais a zero, e, portanto, termos de ordem quadrática ou superiores de  $k_0$  e  $k_J$  podem ser negligenciados neste regime de energia. Quando estes termos

passam a ter influência na expressão acima, a condição  $k_J \approx k_0$  já é satisfeita, e o PBD continua numericamente válido.

A expressão (2.86) mostra que a escolha do argumento do parâmetro do ZRP,  $\kappa$ , é importante para determinar a validade do PBD. Percebemos que tanto para uma reação de excitação  $0 \rightarrow J$  quanto de desexcitação  $J \rightarrow 0$ , o argumento de  $\kappa$  deve ser o mesmo. Precisamos, portanto, determinar qual é o valor de momento  $k$  mais adequado para o argumento em questão:  $k_J$  ou  $k_0$ . Em uma reação de desexcitação, por exemplo, esperamos que quando  $k_J$ , que neste caso é a energia do elétron incidente, se aproxime de zero, os resultados obtidos pelos modelos ZRP e ZRPP devam ser muito próximos. Matematicamente, temos que

$$\sigma_{J \rightarrow 0}^{ZRP}(k_J \rightarrow 0) = \sigma_{J \rightarrow 0}^{ZRPP}(k_J \rightarrow 0), \quad (2.87)$$

o que leva à

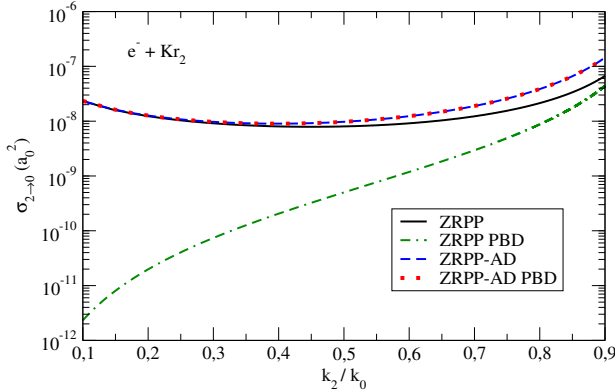
$$(3 - \kappa R_0)k_0^2 + (\kappa + 1/R_0)^2 = \lim_{k_J \rightarrow 0} (3 - \kappa(k_{J;0})R_0)k_0^2 + (\kappa(k_{J;0}) + 1/R_0)^2. \quad (2.88)$$

Para que esta relação seja respeitada, observando a forma funcional de  $\kappa(k)$  dada pela função (2.32), o argumento do parâmetro  $\kappa$  no modelo ZRPP deve depender de  $k_J$ , pois  $k_0 \neq 0$  em uma reação de desexcitação. Portanto, devido a isto e para garantir a validade numérica do PBD, no modelo ZRPP, temos que  $\kappa \equiv \kappa(k_J)$  tanto para uma reação de excitação  $J_i \rightarrow J$  quanto para uma reação de desexcitação  $J \rightarrow J_i$  (onde é considerado que  $J_i < J$ ). Fisicamente, o parâmetro do ZRPP depende da energia do elétron espalhado em uma reação de excitação, enquanto que, o mesmo depende da energia do elétron incidente em uma reação de desexcitação.

Como um exemplo ilustrativo da discussão presente nesta subseção, apresentamos na figura 5 a seção de choque de desexcitação para transição  $2 \rightarrow 0$  considerando elétron-Kr<sub>2</sub>. Apenas a região de energia até  $\approx 0,08$  meV é considerada, onde  $k_2 \neq k_0$ . Percebemos que a seção de choque calculada pelo modelo ZRPP (curva sólida) é muito diferente da obtida pelo PBD (curva traço-traço-ponto), como visto pelas expressões (2.82) e (2.83). Como dis-

cutido, quando a aproximação adiabática é considerada, as seções de choque de desexcitação calculadas pelo método puro e pelo PBD são indistinguíveis (curvas tracejada e pontilhada respectivamente).

Figura 5 – Seção de choque de desexcitação para a transição rotacional  $2 \rightarrow 0$  para elétron-Kr<sub>2</sub> calculada com o modelo ZRPP comparado com a calculada via PBD para baixas energias (onde  $k_2 \neq k_0$ ). Curva contínua: seção de choque ZRPP; curva traço-traço-ponto: ZRPP calculado via PBD; curva tracejada: seção de choque ZRPP-AD (aproximação adiabática); curva pontilhada: ZRPP+AD calculado via PBD. A faixa de energia considerada nesta figura vai de  $\approx 2,0 \times 10^{-4}$  meV ( $k_2/k_0 = 0,1$ ) até  $\approx 0,08$  meV ( $k_2/k_0 = 0,9$ ).



O fato do modelo ZRPP não respeitar o PBD é uma consequência de que apenas ondas esféricas são produzidas no canal de espalhamento final. Por outro lado, na aproximação adiabática todas as ondas parciais estão presentes, produzidas pelas exponenciais presentes na expressão (2.47). De fato, no contexto dos modelos ZRPP e ZRP para a transição  $0 \rightarrow J$ , o PBD “efetivo” que leva em conta correções das ondas parciais ausentes, pode ser reescrito a partir das relações (2.82) e (2.83), para momento suficientemente pequeno:

$$k_0^{2(1-J)} \sigma_{0 \rightarrow J} \approx (2J+1) k_J^{2(1-J)} \sigma_{J \rightarrow 0}. \quad (2.89)$$

### 2.3.2.3 Efeitos de curto-alcance versus efeitos de longo-alcance

Uma das teorias de maior destaque na literatura que trata da excitação rotacional de moléculas homonucleares por impacto de elétrons de baixa energia é o modelo de Gerjuoy-Stein (GS) (GERJUOY; STEIN, 1955). Este modelo trabalha com a hipótese de que tal transição é mediada principalmente pela interação de longo-alcance entre o elétron e o alvo, sendo na prática governada pelo momento de quadrupolo da molécula, enquanto que as interações de curto alcance são negligenciadas. Nesta aproximação, a seção de choque rotacional, para uma transição  $J \rightarrow J + 2$ , é

$$\sigma_{J \rightarrow J+2}^{GS} = \frac{k_{J+2}}{k_J} \frac{8\pi}{15} Q^2 \frac{(J+2)(J+1)}{(2J+3)(2J+1)}, \quad (2.90)$$

que depende da magnitude do momento de quadrupolo  $Q$  da molécula.

Uma vez que os modelos ZRP e ZRPP negligenciam as interações de longo-alcance, é importante comparar estes modelos com o modelo de GS para determinar qual é o mecanismo dominante para a excitação rotacional para colisões elétron-dímero. Para tanto, tomamos do modelo *ab initio* (MP2) presente no trabalho de DONCHEV (2007), os valores do momento de quadrupolo  $Q$  para os dímeros de gases nobres, com exceção do  $\text{Xe}_2$ . Para o  $\text{Xe}_2$ , o valor de  $Q$  foi calculado fazendo uso do software *GAMESS*, apresentado em SCHMIDT et al. (1993), usando o conjunto de base “aug-cc-pVTZ” desenvolvido por PETERSON et al. (2003). Esta base foi escolhida inspirado no artigo teórico devotado ao estudo do potencial de interação entre os átomos para formar o respectivo dímero (JERABEK, Paul; SMITS, Odile; PAHL, Elke; SCHWERDTFEGGER, Peter, 2018). Os valores do quadrupolo estão listados na tabela 2.

Dos valores presentes na tabela 2, nota-se que, com exceção do  $\text{Xe}_2$ , o potencial de longo-alcance de quadrupolo, dado pela forma assintótica

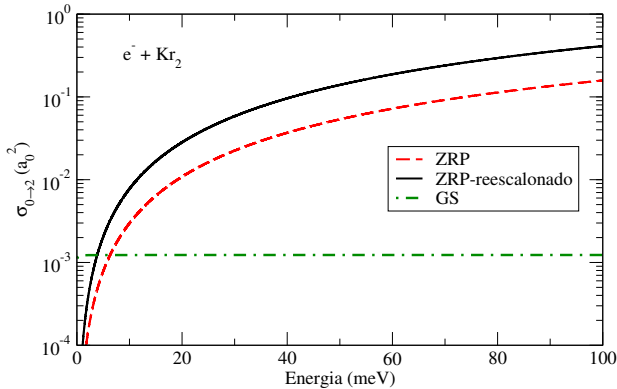
$$V(r \rightarrow \infty) = -\frac{QP_2(\cos \theta)}{r^3}, \quad (2.91)$$

Tabela 2 – Momentos de quadruplo para os dímeros em unidade atômicas ( $ea_0^2$ ). Todos os valores foram retirados de DONCHEV (2007), exceto para o  $Xe_2$ , como discutido no texto.

	$He_2$	$Ne_2$	$Ar_2$	$Kr_2$	$Xe_2$
$Q$	-0,0012	-0,0022	-0,0186	-0,0332	16,67

onde  $P_2(x)$  é o polinômio de Legendre de grau 2, possui uma magnitude consideravelmente pequena quando comparada ao respectivo potencial para moléculas diatômicas típicas, como  $H_2$  ( $Q \approx 0,5$  u.a.) e  $N_2$  ( $Q \approx -1,0$  u.a.).

Figura 6 – Seção de choque de excitação rotacional para transição  $0 \rightarrow 2$  em colisões elétron- $Kr_2$ . Legendas são: curva tracejada: seção de choque ZRP (expressão (2.72)); curva contínua: ZRP-reescalado (expressão (2.72) combinada com a expressão (2.80)); curva traço-ponto: modelo de Gerjuoy-Stein (GS) (eq. (2.90)). Todos os resultados foram obtidos na ARR. Os parâmetros usados estão na tabela 2 (GS) e tabelas 3 e 4 (ZRP).



Na figura 6, temos a seção de choque proveniente do modelo GS comparada com as seções de choque obtidas pelo modelo ZRP e ZRP-reescalado para o espalhamento de elétrons por  $Kr_2$ . Devido ao valor do momento de quadrupolo do  $Kr_2$  ser pequeno, a seção de choque GS apresenta magnitude significativamente menor do que as calculadas via ZRP e ZRP-reescalado (exceto para energias próximas ao limiar de abertura do canal rotacional).



Este resultado é bastante significativo, uma vez que sugere que, apesar da existência de um efeito de longo-alcance devido à interação de quadrupolo, o potencial de curto-alcance pode ser o mecanismo dominante para a dinâmica de excitações rotacionais no espalhamento de elétrons por dímeros de gases nobres. Resultados idênticos ao reportado na figura 6 foram encontrados para os dímeros He<sub>2</sub>, Ne<sub>2</sub> e Ar<sub>2</sub>. O dímero Xe<sub>2</sub> é, claramente, uma exceção a esta afirmação, uma vez que o momento de dipolo  $Q$  para tal dímero é muito maior do que os valores de  $Q$  para os demais. Entretanto, ainda assim serão apresentados resultados para este sistema para futura referência em investigações relacionadas.

### 2.3.3 Modelo rovibracional

A inclusão dos estados vibracionais da molécula é muito importante para uma descrição apropriada da fenomenologia dos processos de espalhamento. Uma molécula descrita como um rotor rígido, por exemplo, não respeita o princípio da incerteza de Heisenberg, uma vez que a energia de ponto zero associada ao movimento nuclear não é levada em conta. Incluir os graus de liberdade vibracionais, além de corrigir este fato, nos permite estudar como o acoplamento rovibracional molecular afeta as seções de choque.

Para incluir os estados rotacionais e vibracionais, a função de onda molecular é escrita como

$$\Psi_{v=nJM}(\vec{R}) = \frac{\Phi_n(R)}{R} Y_{JM}(\hat{R}). \quad (2.92)$$

Seguindo aplicações preliminares do ZRP para o espalhamento de partículas por moléculas diatômicas, consideramos a aproximação harmônica para descrever os estados vibracionais moleculares, tal que  $\Phi_n(R)$  é a solu-

ção do oscilador quântico harmônico:

$$\Phi_n(R) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left( \frac{\mu \omega_v}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\mu \omega_v x^2 / 2} H_n(\sqrt{\mu \omega_v} x), \quad (2.93)$$

onde  $\omega_v$  é a constante vibracional da molécula,  $\mu$  é a massa reduzida e  $x = R - R_0$ . Assumimos que as moléculas estão, inicialmente, no estado vibracional fundamental.

Usando a função (2.92) no elemento de matriz (2.43), ficamos com:

$$\langle nJM | \frac{e^{ik_{n'J'R}}}{R} | n'J'M' \rangle = \langle n | \frac{e^{ik_{n'J'R}}}{R} | n' \rangle \delta_{J'J} \delta_{M'M}, \quad (2.94)$$

onde o termo em  $|n\rangle$  e  $|n'\rangle$  do lado direito da expressão depende apenas da função de onda vibracional. Este elemento de matriz foi resolvido até a ordem dominante por GRIBAKIN (2002), e resulta em:

$$\langle n | \frac{e^{ik_{n'J'R}}}{R} | n' \rangle \approx \frac{e^{ik_{n'J'R_0}} (-1)^{|n-n'|}}{R_0 (R_0 \sqrt{2\mu \omega_v})^{|n-n'|}} \sqrt{\frac{\max(n, n')!}{\min(n, n')!}} \sum_{l=0}^{|n-n'|} \frac{(-ik_{n'J})^l}{l!}, \quad (2.95)$$

onde  $\max(a, b)!$  resulta no fatorial do maior valor entre  $a$  e  $b$ , enquanto que  $\min(a, b)!$  resulta no fatorial do menor valor.

O elemento de matriz (2.44), por outro lado, considerando a função de onda molecular (2.92), torna-se uma integral que depende tanto da distância internuclear quanto da orientação espacial da molécula. Por conta disto, o acoplamento dos estados vibracionais e rotacionais moleculares, presente neste modelo, está representado neste elemento de matriz. Como demonstrado no apêndice F, o elemento de matriz resulta em

$$\begin{aligned} \langle nJM | e^{i\vec{k}_{0J_i} \cdot \vec{R}/2} | 0J_i M_i \rangle &\approx (4\pi)^2 \sum_{c=0}^{\infty} \sum_{d=-c}^c \sum_{\gamma=0}^{\infty} \sum_{\nu=-\gamma}^{\gamma} i^{c+\gamma} j_{\nu} \left( \frac{k_{0J_i} R_0}{2} \right) \\ &\times Y_{cd}^*(\hat{k}_{0J_i}) Y_{\nu\gamma}(\hat{k}_{0J_i}) G_{JM\nu\gamma}^{J_i M_i c d} I_n^{0c}, \end{aligned} \quad (2.96)$$

sendo

$$G_{JM\gamma\nu}^{J_i M_i cd} = \sum_{A=|J_i-c|}^{J_i+c} \sum_{B=-A}^A \left[ \frac{(2J+1)(2\gamma+1)(2J_i+1)(2c+1)}{(4\pi)^2(2A+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \langle J_0\gamma_0|A0\rangle \langle JM\gamma\nu|AB\rangle \langle J_i0c0|A0\rangle \langle J_i M_i cd|AB\rangle \quad (2.97)$$

e

$$I_n^{0c} \approx \frac{1}{2} [1 + (-1)^{c+n}] \left( \frac{k_{0J_i}}{2\sqrt{\mu\omega_\nu}} \right)^c \frac{\sqrt{k_{0J_i}\pi}}{(2c+1)!!} \left( \frac{\mu\omega_\nu n!}{2^n k_{0J_i}} \right)^{\frac{1}{2}} \times \sum_{l=0}^{\frac{n-\xi_n}{2}} \frac{(-1)^{\frac{n-\xi_n}{2}-l} (2\sqrt{\mu\omega_\nu})^{2l+\xi_n}}{(2l+\xi_n)! \left(\frac{n-\xi_n}{2}-l\right)! [\mu\omega_\nu]^{\frac{2l+\xi_n+1}{2}}} \Gamma\left(\frac{2l+c+\xi_n+1}{2}\right) \quad (2.98)$$

onde  $\Gamma(x)$  é a função gama e  $\xi_n$  vale 0 para  $n$  par e 1 para  $n$  ímpar.

A seção de choque rovibracional é calculada fazendo uso da expressão

$$\sigma_{0J_i \rightarrow nJ}(k_{nJ_i}) = \frac{1}{2J_i+1} \sum_{M_i=-J_i}^{J_i} \sum_{M=-J}^J \sigma_{0J_i M_i \rightarrow nJM}(k_{nJ_i}) \quad (2.99)$$

sendo que  $\sigma_{0J_i M_i \rightarrow nJM}$  é calculado pela equação (2.48) a partir dos coeficientes  $A_{nJM}^{0J_i M_i}$  e  $B_{nJM}^{0J_i M_i}$ , que são obtidos numericamente da solução do sistema de equações (2.41) e (2.42), que para este caso fica:

$$A_{nJM}^{0J_i M_i}(ik_{nJ} + \kappa(k_{nJ})) + \sum_{n'} B_{n'JM}^{0J_i M_i} \langle n | \frac{e^{ik_{n'}R}}{R} | n' \rangle = - \langle nJM | e^{i\vec{k}_{0J_i} \cdot \vec{R}/2} | 0J_i M_i \rangle, \quad (2.100)$$

$$B_{nJM}^{0J_i M_i}(ik_{nJ} + \kappa(k_{nJ})) + \sum_{n'} A_{n'JM}^{0J_i M_i} \langle n | \frac{e^{ik_{n'}R}}{R} | n' \rangle = - \langle nJM | e^{-i\vec{k}_{0J_i} \cdot \vec{R}/2} | 0J_i M_i \rangle. \quad (2.101)$$

Para o cálculo numérico dos coeficientes, a soma presente nas expressões acima deve ser truncada em um valor  $n'_{max}$ . Para tanto fixamos  $n'_{max} = 20$ , uma vez que para valores de  $n$  acima deste os coeficientes  $A_{nJM}^{0J_i M_i}$  e  $B_{nJM}^{0J_i M_i}$  são praticamente zero. Se considerarmos  $n'_{max} = 0$  a ARV se reduz à ARR, uma que vez que, neste caso não há transição vibracional alguma.

Por fim, da conservação de energia, relação (2.37), obtemos

$$k_{nJ} = \sqrt{k_{0J_i}^2 - 2n\omega_\nu - 2B_r[J(J-1) - J_i(J_i-1)]}. \quad (2.102)$$



### 3 PARÂMETROS DO MODELO

Neste capítulo, apresentamos os parâmetros necessários para o cálculo de seções de choque elástica, rotacionais, vibracionais e rovibracionais. Considerando os átomos de gases nobres, existem dois parâmetros que precisam ser conhecidos para o cálculo do parâmetro do ZRPP ( $\kappa(k_v)$ ), dado pela expressão (2.32): o comprimento de espalhamento elétron-átomo  $A$  e a polarização atômica dipolar  $\alpha_d$ . Estes são mostrados na tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros para átomos de gases nobres. O comprimento de espalhamento  $A$  é dado em unidade de  $a_0$  e a polarizabilidade  $\alpha_d$  é reportada em unidade de  $a_0^3$ . Os comprimentos de espalhamento foram obtidos de experimentos de feixes reportados na literatura. Para He e Ne, os valores são do trabalho de SHIGEMURA et al. (2014); para Ar, Kr e Xe os valores são provenientes do artigo de KUOKAWA et al. (2011). Para Xe, consideramos, também, o comprimento de espalhamento obtido no experimento de enxame de HUNTER, CARTER e CHRISTOPHOROU (1988). Todas as polarizabilidades atômicas foram obtidas do artigo de MILLER e BEDERSON (1978).

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$A$	1,194 <sup>a</sup>	0,206 <sup>a</sup>	-1,365 <sup>b</sup>	-3,06 <sup>b</sup>	-5,13 <sup>b</sup> /-6,09 <sup>c</sup>
$\alpha_d$	1,383	2,67	11,1	16,8	27,3

<sup>a</sup> ref. (SHIGEMURA et al., 2014);

<sup>b</sup> ref. (KUOKAWA et al., 2011);

<sup>c</sup> ref. (HUNTER; CARTER; CHRISTOPHOROU, 1988);

No que se refere aos dímeros de gases nobres, existem três parâmetros moleculares exigidos pelo modelo. Estes são: massa reduzida  $\mu$ , a distância de equilíbrio internuclear  $R_0$  e a constante de vibração  $\omega_v$ . A constante rotacional é também necessária, mas esta pode ser calculada a partir da massa reduzida e pela configuração de equilíbrio pela expressão  $B_r = 1/2\mu R_0^2$ . Todos os parâmetros moleculares são apresentados na tabela 4.

Uma vez que a aproximação harmônica é usada para descrever os esta-

dos vibracionais moleculares neste trabalho, a constante vibracional é calculada pela relação  $\omega_v = \sqrt{U''(R_0)/\mu}$ , onde o potencial é escrito para todos os dímeros, exceto  $\text{Xe}_2$ , pela expressão (CYBULSKI; TOCZYŁOWSKI, 1999; HALEY; CYBULSKI, 2003):

$$U(R) = A_p e^{-\alpha R + \beta R^2} + \sum_{n=3}^8 f_{2n}(R, b) \frac{C_{2n}}{R^{2n}}. \quad (3.1)$$

Para  $\text{Xe}_2$ , a expressão utilizada foi (JERABEK, Paul; SMITS, Odile; PAHL, Elke; SCHWERDTFEGGER, Peter, 2018):

$$U(R) = e^{-\alpha R} \sum_{p=-1}^3 A_p R^p + \sum_{n=3}^8 f_{2n}(R, b) \frac{C_{2n}}{R^{2n}}, \quad (3.2)$$

onde, em ambas as expressões,  $A_p$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $b$  são parâmetros ajustáveis,  $C_{2n}$  são os coeficientes de dispersão, e  $f_{2n}(R, b)$  é a função de amortecimento:

$$f_{2n}(R, b) = 1 - e^{-bR} \sum_{k=0}^{2n} \frac{(bR)^k}{k!}. \quad (3.3)$$

Os parâmetros e coeficientes de dispersão são encontrados nas respectivas referências.

O dímero de  $\text{He}_2$  configura um caso especial, uma vez que seu potencial é muito raso. Alguns potenciais *ab initio* não são profundos o suficiente para suportar um estado vibracional ligado (CYBULSKI; TOCZYŁOWSKI, 1999). Potenciais mais precisos, como o calculado por JANZEN e AZIZ (1997), entretanto, revelam que o estado vibracional é possível, e que a energia de ponto zero está muito próxima do limiar de dissociação do dímero ( $D_e \approx 10^{-4}$  meV). Este fato leva a apenas um estado ligado rovibracional para tal dímero, como discutido em FOCSA e COLIN (1998), e, portanto, cálculos da seção de choque de excitação rovibracionais não fariam sentido para este sistema.

Para o dímero de  $\text{Ne}_2$ , dois estados ligados vibracionais são encontrados (CYBULSKI; TOCZYŁOWSKI, 1999). Por esta razão, apenas as transições  $n_i = 0 \rightarrow n = 1$  e  $J_i = 0 \rightarrow J = 2$  são consideradas. Para os dímeros restantes,

Ar<sub>2</sub>, Kr<sub>2</sub> e Xe<sub>2</sub>, o potencial é suficientemente profundo e suporta diversos estados ligados vibracionais (HALEY; CYBULSKI, 2003; JERABEK, Paul; SMITS, Odile; PAHL, Elke; SCHWERDTFEGER, Peter, 2018).

Tabela 4 – Parâmetros para os dímeros de van der Waals em unidade atômicas: massa reduzida  $\mu/10^3$ ; posição de equilíbrio  $R_0$ ; constante vibracional  $\omega_v/10^{-5}$ , calculada através das curvas potenciais (veja as expressões (3.1) e (3.2)); e a constante rotacional  $B_r/10^{-7}$ .

	$\mu/10^3$	$R_0$	$\omega_v/10^{-5}$	$B_r/10^{-7}$
He <sub>2</sub>	3,67	5,62 <sup>a</sup>	14,86	43,3
Ne <sub>2</sub>	18,4	5,86 <sup>a</sup>	12,97	7,93
Ar <sub>2</sub>	33,0	7,10 <sup>b</sup>	14,73	3,00
Kr <sub>2</sub>	76,4	7,60 <sup>b</sup>	10,74	1,14
Xe <sub>2</sub>	99,1	8,24 <sup>c</sup>	10,40	0,731

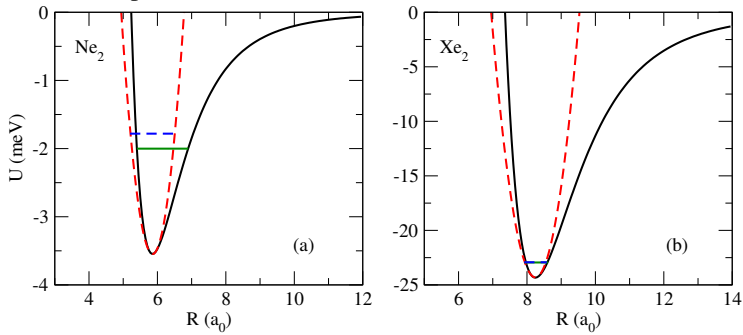
<sup>a</sup> ref. (CYBULSKI; TOCZYŁOWSKI, 1999);

<sup>b</sup> ref. (HALEY; CYBULSKI, 2003);

<sup>c</sup> ref. (JERABEK, Paul; SMITS, Odile; PAHL, Elke; SCHWERDTFEGER, Peter, 2018)

A figura 7 mostra as superfícies potenciais obtidas da expressão (3.1) para o dímero Ne<sub>2</sub> e (3.2) para o Xe<sub>2</sub>, comparado com a respectiva curva potencial da aproximação harmônica. As energias de ponto zero para ambos os potenciais também são evidenciadas. Para o Ne<sub>2</sub>, tal energia na aproximação harmônica é relativamente maior do que o valor de referência. Ainda assim, consideramos esta aproximação razoável, pois utilizar uma aproximação mais completa para a descrição dos estados vibracionais dos dímeros, como o potencial de Morse, por exemplo, leva a complicações no cálculo das seções de choque rovibracionais. A utilização do potencial harmônico, neste caso, terá influência direta nos resultados, mas estes ainda são considerados neste trabalho para referências futuras. Para o Xe<sub>2</sub>, por outro lado, a energia de ponto zero é praticamente a mesma para ambos os potenciais. Por fim, uma vez que os parâmetros atômicos e moleculares estão apresentados nesta seção, seguimos para a análise dos demais resultados.

Figura 7 – Painel (a): a curva sólida é a curva potencial para  $\text{Ne}_2$ ; a linha sólida horizontal representa a energia de ponto zero; curva tracejada representa o potencial na aproximação harmônica; linha horizontal tracejada representa a energia de ponto zero na aproximação harmônica. Painel (b): mesmo que o painel (a), mas para o dímero  $\text{Xe}_2$ .





## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados para as seções de choque elásticas, rotacionais, vibracionais e rovibracionais para dímeros selecionados. Escolhemos como sistemas representativos os dímeros  $\text{Ne}_2$  e  $\text{Xe}_2$  para ilustrar os resultados obtidos pelos modelos ZRP e ZRPP. Os átomos de argônio, criptônio e xenônio possuem o comprimento de espalhamento negativo (veja a tabela 3). Por conta disso, elegemos o dímero de  $\text{Xe}_2$  para apresentar os resultados de um dímero com comprimento de espalhamento negativo. Outra razão para esta escolha é o fato de que existe uma discrepância entre os valores do comprimento de espalhamento reportados na literatura para este dímero, o que permite estudar como os resultados dependem deste parâmetro. Por outro lado, o sistema  $\text{Ne}_2$  foi escolhido para representar os dímeros que possuem o comprimento de espalhamento  $A$  positivo, uma vez que, como discutido no capítulo 3, o dímero de  $\text{He}_2$  suporta apenas o estado vibracional fundamental.

Resultados para os outros dímeros já foram apresentados neste trabalho. O dímero de  $\text{Ar}_2$  foi escolhido, na seção 2.3.2.1, para comparar os resultados produzidos pelo ZRP e ZRP reescalado com os modelos exato e adiabático. Em contrapartida, o dímero de  $\text{Kr}_2$  foi considerado para estudar a conexão do modelo ZRP com o princípio do balanço detalhado na seção 2.3.2.2 e, também, para estudar, na seção 2.3.2.3, os efeitos de curto alcance comparados com os de longo alcance na seção de choque de excitação rotacional.

Um importante resultado que o modelo ZRP permite apresentar é o comprimento de espalhamento elétron-dímero de gás nobre, representado pela grandeza  $A_m$ . O valor deste parâmetro é calculado pela definição (2.56) dentro da aproximação de núcleos fixos, e depende explicitamente da distância de equilíbrio internuclear e do comprimento de espalhamento elétron-

átomo. Por depender da distância internuclear, quando a ARV é considerada o valor de  $A_m$  deve sofrer alteração em relação ao calculado na ANF. Entretanto, após comparar as seções de choque elásticas calculadas em ambos os níveis de aproximação para energias próximas à zero, concluímos que a diferença entre o comprimento de espalhamento calculado em cada aproximação é praticamente nula.

A tabela 5 traz o valor do comprimento de espalhamento para cada dímero calculado pela definição (2.56). Embora estes valores sejam calculados a partir de uma expressão simples, acreditamos que os valores presentes em tal tabela devem ser próximos de valores calculados via modelos *ab initio*, ou, se possível, obtidos experimentalmente. A mesma relação, entretanto, não é precisa para moléculas fortemente ligadas, como  $H_2$  e  $N_2$ , por exemplo. Isto se deve ao fato de que, no modelo ZRP, a molécula é modelada como dois átomos individuais fixados em uma distância internuclear  $\bar{R}$ . Este nível de modelo falha na descrição da correlação para moléculas fortemente ligadas, uma vez que representar a molécula como dois átomos individuais não é uma aproximação razoável neste caso.

Tabela 5 – Comprimentos de espalhamento elétron-dímero  $A_m$  em unidade atômicas, calculados pela (2.56) para todos os dímeros de gases nobres.

	He <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub>	Ar <sub>2</sub>	Kr <sub>2</sub>	Xe <sub>2</sub>
$A_m$	1,97	0,398	-3,38	-10,24	-27,18/-46,68

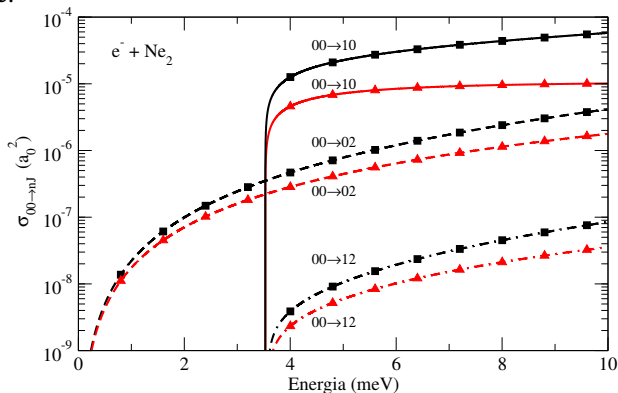
#### 4.1 ELÉTRON-NE<sub>2</sub>

A figura 8 mostra a seção de choque para elétron-Ne<sub>2</sub> calculada na ARV, considerando a prescrição ZRP e ZRPP. Desta figura observamos que a seção de choque elástica calculada no modelo ZRP (curva tracejada com triângulos) é praticamente constante. Isto é uma característica dos sistemas que possuem os valores de  $A$  pequenos, que é, também, o caso do dímero de He<sub>2</sub>. Quando os efeitos de polarização são considerados, isto é, o modelo ZRPP,



seção de choque  $00 \rightarrow 10$  é observada para os resultados do modelo ZRP a partir de energias  $\approx 6$  meV, e tal comportamento não é visto no modelo ZRPP nas energias reportadas. É importante observar que o resultado para a seção de choque com transições rotacionais na ARV leva em conta apenas a componente esférica da seção de choque. Logo, como discutido na seção 2.3.2.1, a magnitude de tais seções de choque é menor do que a magnitude quando todas as ondas parciais são consideradas. Para  $\text{Ne}_2$ , a magnitude da seção de choque  $00 \rightarrow 02$  e  $00 \rightarrow 12$  deve ser aproximadamente 5 vezes maior do que a reportada na figura, conforme a tabela 1.

Figura 9 – Seções de choque rovibracionais para elétron- $\text{Ne}_2$ . Curva sólida com triângulos e com quadrados são os resultados para a transição vibracional  $00 \rightarrow 10$  obtidos pelos modelos ZRP e ZRPP, respectivamente. Curva tracejada com triângulos e com quadrados são os resultados para a transição rotacional  $00 \rightarrow 02$  obtidos pelos modelos ZRP e ZRPP, respectivamente. Curva traço-ponto com triângulos e com quadrados são os resultados para a transição rovibracional  $00 \rightarrow 12$  obtidos pelos modelos ZRP e ZRPP, respectivamente.



Uma observação importante para o dímero de  $\text{Ne}_2$  é que a energia de excitação vibracional não excede  $\approx 2$  meV se o potencial anarmônico é considerado, enquanto que a energia do primeiro estado vibracional excitado na aproximação harmônica é maior que 3 meV. Este detalhe pode afetar a validade dos resultados para este dímero. O nível de confiabilidade da aproximação harmônica, para este caso, é questionável e constitui um ponto de

investigação futura. Ainda assim, continuamos reportando os resultados obtidos no modelo estudado neste trabalho dentro das limitações dos modelos adotados.

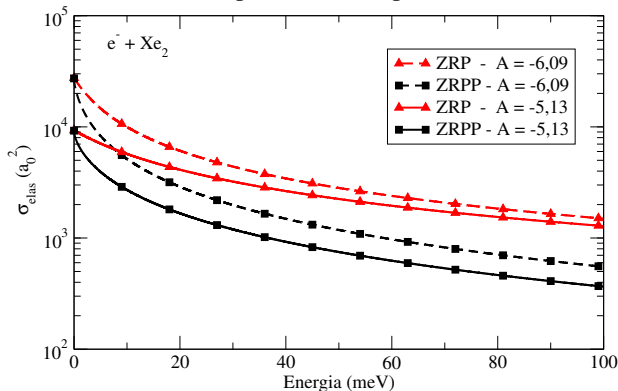
## 4.2 ELÉTRON-XE<sub>2</sub>

Os resultados para a seção de choque elástica do espalhamento de elétrons por Xe<sub>2</sub> são apresentados na figura 10. Devido à discrepância do comprimento de espalhamento dado por KUROKAWA et al. (2011) e por HUNTER, CARTER e CHRISTOPHOROU (1988), calculamos a seção de choque para ambos os valores com o objetivo de estudar a dependência da seção de choque com este parâmetro. De imediato percebemos que a seção de choque é bastante sensível em relação ao valor de  $A$ . Para entender esta característica recorreremos a expressão (2.56). Desta expressão, concluímos que quando o comprimento de espalhamento elétron-átomo é negativo e seu valor absoluto se aproxima da posição de equilíbrio, a magnitude do comprimento de espalhamento elétron-molécula  $A_m$  aumenta rapidamente. Este é o caso do dímero de Xe<sub>2</sub>, uma vez que os valores reportados para  $A$  são  $-5,13 a_0$  e  $-6,09 a_0$ , os quais fornecem  $A_m$  de  $-27,18 a_0$  e de  $-46,68 a_0$ , respectivamente, como mostrado na tabela 5.

A figura 10 explicita, também, que a inclusão dos termos relacionados à polarização no parâmetro do ZRP faz com que a seção de choque elástica diminua de magnitude em relação ao resultado considerando o parâmetro  $\kappa$  constante. Isto é consistente com a expressão (2.58), onde observa-se que o termo linear em  $k$  contribui negativamente, o que é consequência do comprimento de espalhamento  $A_m$  negativo. Comportamento semelhante a este é encontrado para os dímeros Ar<sub>2</sub> e Kr<sub>2</sub> quando a polarização é contabilizada.

Na figura 11 as seções de choque para a transição vibracional  $00 \rightarrow 10$ , rotacional  $00 \rightarrow 02$  e a rovibracional  $00 \rightarrow 12$  são reportadas para ambos os valores do comprimento de espalhamento elétron-átomo  $A$  (veja a tabela 3).

Figura 10 – Seção de choque elástica para elétron-Ne<sub>2</sub> calculado na ARV. Curva sólida com triângulos e curva sólida com quadrados são resultados obtidos pelos modelos ZRP e ZRPP, respectivamente, utilizando o comprimento de espalhamento  $A = -5,13 a_0$ . Curva tracejada com triângulos e curva tracejada com quadrados são resultados obtidos pelos modelos ZRP e ZRPP, respectivamente, usando o comprimento de espalhamento  $A = -6,09 a_0$ .



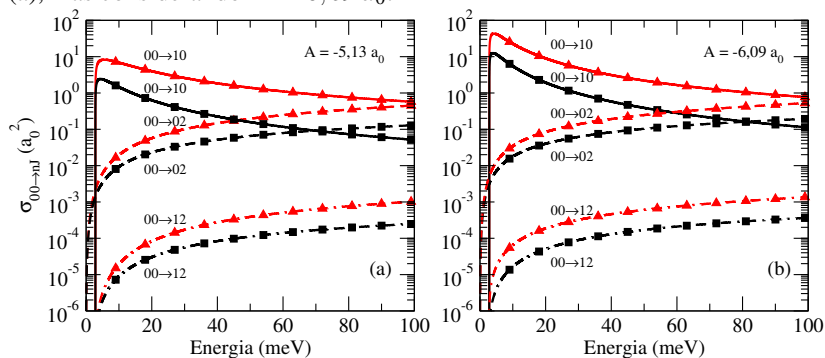
Como mostra a figura, as seções de choque obtidas pelo modelo ZRPP possuem magnitude menor do que as calculadas na prescrição ZRP, semelhantemente ao comportamento observado na seção de choque elástica. De fato a presença dos efeitos de polarização diminui a magnitude da seção de choque vibracional  $00 \rightarrow 10$  no ponto de máximo, ao mesmo tempo que causa uma variação com a energia mais abrupta em relação ao resultado obtido quando a polarização é desconsiderada. Além disso, a figura revela que a seção de choque de transição vibracional  $00 \rightarrow 10$  é a que apresenta a maior sensibilidade em relação ao parâmetro  $A$ , onde a diferença é notável na região de energias próximas do limiar de abertura do canal vibracional (de  $\approx 2$  meV até  $\approx 20$  meV).

De maneira análoga ao discutido na seção de resultados para elétron-dímero de Ne<sub>2</sub>, as seções de choque que envolvem transições rotacionais ( $00 \rightarrow 02$  e  $00 \rightarrow 12$ ) não contabilizam as ondas parciais além da esférica. Portanto, as seções de choque presentes na figura 11 possuem metade da magnitude, conforme a tabela 1, da seção de choque que contabiliza todas

as contribuições das ondas parciais superiores. Como observado na figura, se comparado à transição  $00 \rightarrow 10$ , tais seções de choque apresentam variações sutis quando o comprimento de espalhamento  $A$  é variado.

Por fim, notamos que, de maneira semelhante, quando considerado o espalhamento elétron- $\text{Ne}_2$  (figura 9), a seção de choque rovibracional  $00 \rightarrow 12$  apresenta magnitude significativamente menor do que as demais transições presentes nas figuras. Este resultado sugere que a probabilidade do alvo sofrer uma excitação rovibracional (rotacional e vibracional simultânea) é menor do que a probabilidade de sofrer uma transição puramente vibracional ou puramente rotacional.

Figura 11 – Paineis (a) e (b): mesmo que a figura 9, porém considerando o espalhamento de elétron por  $\text{Xe}_2$  com  $A = -5,13 a_0$ . Paineis (a) e (b): mesmo que o painel (a), mas considerando  $A = -6,09 a_0$ .



#### 4.3 COMPARAÇÕES ENTRE AS APROXIMAÇÕES DE ROTOR RÍGIDO E ROVIBRACIONAL

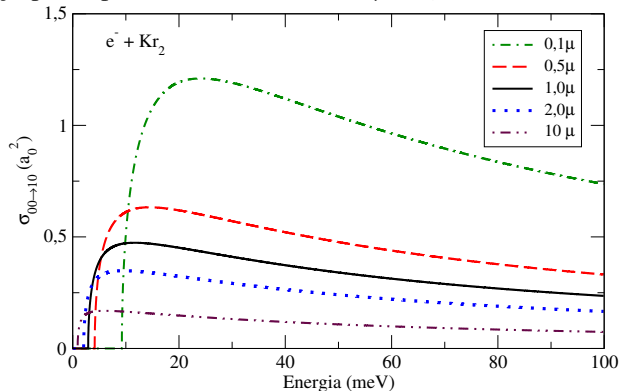
Uma vantagem dos modelos desenvolvidos neste trabalho é a possibilidade de estudar como a seção de choque depende dos parâmetros moleculares. Da expressão (2.55), por exemplo, percebemos que a seção de choque elástica não depende da massa do dímero. Por outro lado, a expressão (2.71) revela que a seção de choque de transição rotacional tem uma dependência

não explícita na massa do rotor rígido em  $k_J$ , sendo que a constante rotacional  $B_r$  varia com a massa reduzida do dímero. O impacto desta dependência na seção de choque está principalmente na posição de abertura do canal rotacional. Longe do limiar de abertura do canal, entretanto, uma vez que  $k_0 \approx k_J$ , a seção de choque rotacional é praticamente insensível à massa do dímero. A figura 12 apresenta a seção de choque para a transição vibracional  $00 \rightarrow 10$  no modelo ZRP considerando diversos valores de massa para o dímero  $\text{Kr}_2$  (os valores da massa reduzida estão indicados na figura). Como a constante vibracional  $\omega_v$  depende da massa reduzida do dímero, como discutido no capítulo 3, a posição onde o canal vibracional torna-se acessível é diferente para cada massa considerada. Diferentemente do caso rotacional, a massa do dímero impacta significativamente na seção de choque de transição vibracional, como sugere a figura 12. Estes resultados podem ser entendidos através dos elementos de matriz (2.95) e (2.96), onde notamos que ambos dependem explicitamente da massa reduzida  $\mu$  do dímero em questão. Esta dependência aparece quando a função de onda molecular que descreve os estados vibracionais é levada em conta, e, isto causa a dependência da seção de choque no parâmetro  $\mu$ . A figura sugere que quanto menor o valor da massa reduzida do dímero, maior será a magnitude da seção de choque de transição  $00 \rightarrow 10$ . Interpretando este resultado fisicamente, concluímos que quanto mais leve é o dímero maior é a probabilidade de uma excitação vibracional ocorrer no processo de colisão, enquanto que as probabilidades de espalhamento elástico e excitações puramente rotacionais permanecem praticamente as mesmas.

Como desenvolvemos modelos em diferentes níveis de sofisticação, com foco especial para a ARR e ARV, um estudo de quando tais aproximações resultam em seções de choque similares pode ser feito. Em outras palavras, quando os acoplamentos vibracionais não devem ser ignorados no cálculo da seção de choque rotacional? De fato, é esperado que o acoplamento entre os estados vibracionais e rotacionais impactem na transição rotacional. Para os dímeros estudados neste trabalho, entretanto, a diferença entre os resultados obtidos dentro da ARR e da ARV são menores que  $\approx 0,5\%$ . Logo, nesta situação, a descrição dos estados moleculares vibracionais é opcional se o objetivo



Figura 12 – Seção de choque para a transição vibracional  $00 \rightarrow 10$  considerando diferentes massa reduzidas para o  $\text{Kr}_2$ , calculado na prescrição ZRP. Curva traço-ponto: massa reduzida  $0,1\mu \approx 7,64 \times 10^3$ ; curva tracejada: massa reduzida  $0,5\mu \approx 3,82 \times 10^4$ ; curva sólida: resultado considerando a massa reduzida original do  $\text{Kr}_2$ ; curva pontilhada: massa reduzida  $2,0\mu \approx 1,53 \times 10^5$ ; curva traço-ponto-ponto: massa reduzida  $10\mu \approx 7,64 \times 10^5$ .



é calcular seções de choque de transições puramente rotacionais.

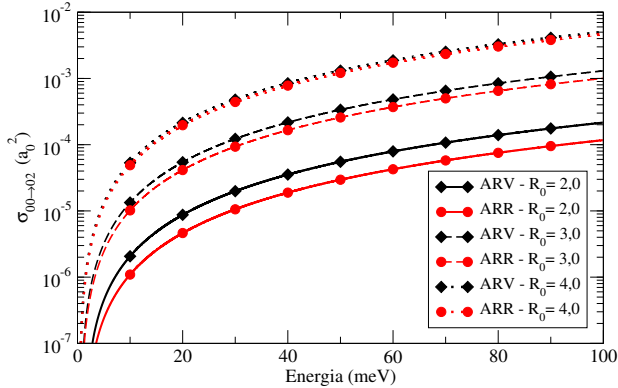
Para visualizar sobre quais circunstâncias o acoplamento pode afetar os resultados consideravelmente, calculamos a seção de choque rotacional  $00 \rightarrow 02$  considerando um dímero modelo. Para tanto, escolhemos valores típicos dos dímeros de gases nobres (veja tabelas 3 e 4). São eles:  $1,0 \times 10^4$  para a massa reduzida  $\mu$ ,  $1,0 \times 10^4$  para a constante vibracional  $\omega_v$  e 5,0 para o comprimento de espalhamento elétron-átomo  $A$ . A distância  $R_0$  e, por conta disto, a constante rotacional  $B_r$  são os parâmetros livres.

A figura 13 mostra os resultados obtidos na ARR e ARV, tomando diferentes valores para os parâmetros livres. O primeiro valor da distância internuclear de equilíbrio considerada é  $R_0 = 4,0$  que resulta em  $B_r = 3,31 \times 10^{-6}$ , um valor duas ordens de magnitude menor do que o valor considerado para a constante vibracional  $\omega_v$ . A figura 13 revela que os resultados obtidos dentro da ARR e ARV são praticamente indistinguíveis para este valor de  $R_0$  (curvas pontilhadas). Na sequência, consideramos valores para  $R_0$  menores para

testar o comportamento das curvas quando o valor de  $B_r$  se aproxima de  $\omega_v$ . Os resultados para  $R_0=2,0$  (curvas sólidas) e  $3,0$  (curvas tracejadas), que fornecem  $B_r = 1,25 \times 10^{-5}$  e  $5,56 \times 10^{-6}$  respectivamente, calculados nas ARR e ARV são mostrados na figura 13. Destes percebemos que as diferenças entre as seções de choque ficam cada vez mais notáveis conforme a distância de equilíbrio diminui. Isto sugere fortemente que o acoplamento rovibracional torna-se cada vez mais importante quando o valor de  $B_r$  se aproxima do de  $\omega_v$ . Portanto, conclui-se que se  $B_r \approx \omega_v$  o acoplamento rovibracional deve ser incorporado no modelo para cálculos com maior precisão.

Matematicamente, a razão para os resultados da seção de choque rotacional poderem diferir quando diferentes níveis de aproximações são considerados está no sistema de equações (2.41) e (2.42). Quando a ARR é considerada, este sistema se reduz às equações (2.67) e (2.68), obtendo duas equações para duas variáveis. Nesta situação, o cálculo dos coeficientes  $A_{JM}^{J_i M_i}$  e  $B_{JM}^{J_i M_i}$  é trivial, como mostram as equações (2.69) e (2.70). Por outro lado, quando os estados vibracionais são considerados, o sistema possui  $2(n'_{max} + 1)$  equações para o mesmo número de variáveis, como mostram as equações (2.100) e (2.101). Neste caso, o coeficiente  $A_{0JM}^{0J_i M_i}$ , por exemplo, sofre perturbação de todos os outros coeficientes ligados aos estados vibracionais superiores. Em outras palavras, o coeficiente  $A_{0JM}^{0J_i M_i}$  depende de todos os coeficientes  $A_{n'JM}^{0JM}$  e  $B_{n'JM}^{0JM}$ , onde  $n' = 0, \dots, n'_{max}$ . Logo, comparando os coeficientes calculados na ARR e na ARV, para uma transição rotacional pura  $J_i \rightarrow J$ , temos que  $A_{JM}^{J_i M_i} \neq A_{0JM}^{0J_i M_i}$ . Conseqüentemente, a seção de choque rotacional, rigorosamente falando, sempre sofrerá efeitos de acoplamento com os estados vibracionais moleculares, como visto na figura 13.

Figura 13 – Resultados para a seção de choque para a transição  $00 \rightarrow 02$ , calculadas no modelo ZRP, para a ARR (curvas com círculos) e a ARV (curvas com diamantes) considerando diferentes valores para  $R_0$  para um dímero modelo. Os parâmetros usados para o dímero modelo são: massa reduzida  $\mu=1,0 \times 10^4$ , constante vibracional  $\omega_v = 1,0 \times 10^{-4}$ , e comprimento de espalhamento elétron-átomo  $A=5,0$ . Curvas sólidas: resultados para  $R_0 = 2,0$ ; curvas tracejadas: resultados para  $R_0 = 3,0$ ; curvas pontilhadas: resultados para  $R_0=4,0$ .





## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, o método potencial de alcance zero (ZRP) foi empregado para investigar seções de choque elástica, rotacional, vibracional e ro-vibracional para espalhamento de elétrons por dímeros de gases nobres, formados pela interação de van der Waals. Os dímeros são descritos como dois átomos individuais sujeitos a um vínculo caracterizado pela distância internuclear. A interação elétron-molécula foi descrita através de uma condição de contorno, caracterizando a aproximação de alcance zero.

Com o objetivo de ir além da prescrição original do ZRP, efeitos de polarização foram incluídos no modelo reescrevendo a condição de contorno inspirada pela teoria de alcance efetivo modificada. Esta nova prescrição foi chamada de ZRP com polarização, ou simplesmente ZRPP, e sua aplicação melhorou os resultados para espalhamento elétron-átomo quando comparados com outros reportados na literatura. Esta é uma melhoria importante, uma vez que a qualidade dos resultados obtidos para o espalhamento elétron-dímeros depende da qualidade dos resultados elétron-átomo.

Considerando os graus de liberdade do alvo, três níveis de aproximações foram consideradas. A mais simples é a aproximação de núcleos fixos (ANF). Esta permite o cálculo de uma expressão analítica para a seção de choque elástica para elétron-dímero. Implicações interessantes foram observadas neste cenário, tal como a dedução de uma expressão para o comprimento de espalhamento elétron-molécula  $A_m$ , dada pela expressão (2.56), que depende da posição de equilíbrio do dímero e do comprimento de espalhamento elétron-átomo. Quando comparamos o modelo ZRP com o modelo ZRPP dentro desta aproximação, percebemos, pela expressão (2.58), que a polarização gera uma dependência linear em  $k$ , a qual não está presente no resultado para o modelo ZRP puro. Isto causa variações mais abruptas nas seções de choque ZRPP quando comparadas com as ZRP, como mostram as

figuras 9 e 11.

O segundo caso considerado foi a aproximação de rotor rígido (ARR). Semelhante ao caso da aproximação de núcleos fixos, a seção de choque de transição rotacional  $J_i \rightarrow J$  pode ser calculada analiticamente, como observado na expressão (2.71). A comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os resultados exatos calculados por OSTROVSKY e USTIMOV (1983) e com a aproximação adiabática nos levou a concluir que, devido ao fato de utilizar uma função de onda aproximada, os resultados obtidos pelo modelo ZRP empregado neste trabalho possuem magnitude menor quando comparados com os modelos mais sofisticados. Esta diferença entre os resultados se deve ao fato de que a função de onda utilizada é capaz de descrever somente a componente esférica da onda espalhada. No entanto, uma expressão analítica para o fator de correção  $g_{0J}$ , dado pela expressão (2.80), que leva em conta as contribuições das ondas parciais superiores a esférica foi obtida, gerando o modelo ZRP reescalado. Uma vez que o fator de escala  $g_{0J}$  não depende da energia, concluímos que o ZRP resulta em expressões que respeitam a mesma dependência na energia que os demais modelos presentes na literatura. Isto mostra que as ordens superiores da seção de choque rotacional, que foram negligenciadas, contribuem apenas para a magnitude da mesma. De fato, a seção de choque de transição rotacional (2.72) associada com o fator de escala (2.80) fornece resultados semelhantes ao modelo exato, ao mesmo tempo em que apresenta expressões matemáticas muito mais simples e de fácil interpretação física.

Ainda na aproximação de rotor rígido, encontramos que os modelos ZRP e ZRPP não respeitam o princípio do balanço detalhado (PBD), devido ao caráter aproximado da função de onda de espalhamento. Quando a aproximação adiabática é considerada, contudo, o PBD é aproximadamente respeitado, uma vez que neste modelo todas as ondas parciais da seção de choque rotacional estão presentes. O modelo adiabático revela, também, que o argumento do parâmetro do ZRPP deve ser o menor valor entre  $k_{J_i}$  e  $k_J$  para que o PBD continue sendo numericamente válido e para que o modelo ZRPP se aproxime do modelo ZRP para energias próximas do limiar de abertura do ca-

nal de excitação. Fisicamente, concluímos que em uma reação de excitação o parâmetro do ZRPP depende da energia do elétron espalhado, enquanto que, em uma reação de desexcitação, o parâmetro depende da energia do elétron incidente.

A teoria melhor aceita para estimar seções de choque rotacionais elétron-moléculas diatômicas é o modelo de quadrupolo (GS), proposto por GERJUOY e STEIN (1955). Comparando os resultados obtidos pelo ZRP com os resultados obtidos pelo modelo GS, observamos que as seções de choque rotacionais calculadas pelo ZRP são maiores em magnitude, exceto para o dímero  $\text{Xe}_2$ . Como o ZRP descreve apenas interações de curto alcance, enquanto que o GS considera apenas interações de longo alcance, os resultados sugerem que, diferentemente de moléculas usuais como  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$ , as interações de curto alcance são as dominantes para transições rotacionais em colisões elétron-dímeros de gases nobres.

Por último, desenvolvemos os cálculos na aproximação rovibracional (ARV). Embora o cálculo da seção de choque de transição rovibracional seja calculada numericamente, o elemento de matriz que descreve o acoplamento rovibracional, essencial para este modelo, possui solução analítica. Dentro desta aproximação, os resultados sugerem que a seção de choque de transição vibracional  $0J_i \rightarrow nJ_i$  é a que apresenta maior sensibilidade aos efeitos da polarização quando comparada com transições puramente rotacionais  $0J_i \rightarrow 0J$  e rovibracionais  $0J_i \rightarrow nJ$ . As seções de choque de excitação puramente vibracional são, também, as de maior magnitude para energias abaixo de  $\approx 50$  meV. Isto nos leva a concluir que, para tais energias, a probabilidade do elétron induzir uma excitação vibracional é maior do que uma excitação rotacional. Para energias maiores, os canais passam a competir ficando com magnitudes próximas. Uma excitação rovibracional  $0J_i \rightarrow nJ$ , entretanto, deve ocorrer em uma taxa muito inferior se comparada a excitações vibracional e rotacional puras.

A natureza do método ZRP permite investigar como as seções de choque variam conforme os parâmetros moleculares. Desta maneira, observamos

que, de forma geral, apenas as seções de choque com alguma transição vibracional variam significativamente com a massa do dímero. Notamos ainda que quanto maior a massa, menor será a seção de choque vibracional. Este comportamento está relacionado com a dependência direta da função de onda vibracional com a massa do dímero, o que influencia diretamente no cálculo dos elementos de matriz que descrevem o acoplamento rovibracional.

Comparando os resultados calculados nas aproximações de rotor rígido e rovibracional para todos os dímeros, encontramos que as diferenças entre os resultados para a seção de choque rotacional, calculada em cada nível de aproximação, são menores que 0,5%. Portanto, para uma boa descrição da seção de choque rotacional, a aproximação de rotor rígido já é adequada para todos os dímeros. Por outro lado, usando um dímero modelo com parâmetros moleculares típicos concluímos que o acoplamento rovibracional fica cada vez mais importante quando a constante rotacional  $B_r$  se aproxima da constante vibracional  $\omega_v$ . Nesta situação, o modelo rovibracional oferece seções de choque rotacionais com maior precisão.

Uma perspectiva futura para melhorar o modelo é descrever os estados vibracionais utilizando os autoestados do potencial de Morse. Esta é uma aproximação mais sofisticada para a descrição da vibração molecular do que a aproximação harmônica utilizada, e, por conta disto, deve gerar resultados mais precisos para seções de choque vibracionais. A aplicação do modelo para espalhamento pósitron-dímero adaptando o modelo para calcular taxas de aniquilação é, também, um objetivo futuro.

Por fim, este trabalho foi adaptado e publicado como um artigo regular pelo periódico *Physical Review A*, sob o título “Rovibrational excitation of rare-gas dimers by electron impact” (SEIDEL; ARRETCHE, 2018).



## REFERÊNCIAS

- ALLAN, M. Low energy electron impact spectra of the van der waals clusters  $\text{Xe}_2$  and  $\text{Xe}_n$  ( $n \approx 3,4$ ). **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 26, n. 3, p. L73, 1993.
- ARFKEN, G. B.; WEBER, H. J. **Mathematical methods for physicists**. [S.l.]: AAPT, 1999.
- ARTHURS, A.; DALGARNO, A. The theory of scattering by a rigid rotator. **Proc. R. Soc. Lond. A**, The Royal Society, v. 256, n. 1287, p. 540–551, 1960.
- BETHE, H. A. Theory of the effective range in nuclear scattering. **Physical Review**, APS, v. 76, n. 1, p. 38, 1949.
- BLANCO, F.; GARCÍA, G. Electron interactions with Ar clusters and liquid Ar. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 438, n. 1, p. 012012, 2013.
- BLANEY, B. L.; EWING, G. E. Van der waals molecules. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 553–584, 1976. Disponível em: <<https://doi.org/10.1146/annurev.pc.27.100176.003005>>.
- BLATT, J. M.; JACKSON, J. D. On the interpretation of neutron-proton scattering data by the schwinger variational method. **Physical Review**, APS, v. 76, n. 1, p. 18, 1949.
- BRANDSEN, B. H.; JOACHAIN, C. J.; PLIVIER, T. J. **Physics of atoms and molecules**. [S.l.]: Pearson Education India, 2003.
- BREWSTER, R.; FRANSON, J. Generalized delta functions and their use in quantum optics. **Journal of Mathematical Physics**, AIP Publishing, v. 59, n. 1, p. 012102, 2018.
- CYBULSKI, S. M.; TOCZYŁOWSKI, R. R. Ground state potential energy curves for he 2, ne 2, ar 2, he–ne, he–ar, and ne–ar: a coupled-cluster study. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 111, n. 23, p. 10520–10528, 1999.
- DEM KOV, Yu. N. Detachment of electrons in slow collisions between negative ions and atoms. **J. Exptl. Theoret. Phys**, **46**, **1126**, v. 46, p. 1126, 1964.

DEMTRÖDER, W. **Atoms, Molecules, and Photons**. [S.l.]: Springer, 2006.

DONCHEV, A. G. Ab initio correlated calculations of rare-gas dimer quadrupoles. **Physical Review A**, APS, v. 76, n. 4, p. 042713, 2007.

DRUKAREV, G.; YUROVA, I. Y. Multiple-scattering approach to the vibrational-rotational excitation of molecules by slow electrons. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, IOP Publishing, v. 10, n. 17, p. 3551, 1977.

FERMI, E.; MARSHALL, L. Interference phenomena of slow neutrons. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 71, p. 666–677, May 1947. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.666>>.

FOCSA, P. B. C.; COLIN, R. **J. Mol. Spectrosc.**, v. 191, p. 209, 1998.

FREEMAN, D. E.; YOSHINO, K.; TANAKA, Y. Vacuum ultraviolet absorption spectrum of the van der waals molecule Xe<sub>2</sub>. i. ground state vibrational structure, potential well depth, and shape. **J. Chem. Phys.**, v. 61, p. 4880, 1974.

GERJUOY, E.; STEIN, S. Rotational excitation by slow electrons. **Physical Review**, APS, v. 97, n. 6, p. 1671, 1955.

GRADSHTEYN, I. S.; RYZHIK, I. M. **Table of integrals, series, and products**. [S.l.]: Academic press, 2014.

GRIBAKIN, G. Enhancement of positron annihilation on molecules due to vibrational feshbach resonances. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Elsevier, v. 192, n. 1-2, p. 26–39, 2002.

GRIBAKIN, G.; LEE, C. Positron annihilation in molecules by capture into vibrational feshbach resonances of infrared-active modes. **Physical review letters**, APS, v. 97, n. 19, p. 193201, 2006.

HALEY, T. P.; CYBULSKI, S. M. Ground state potential energy curves for he–kr, ne–kr, ar–kr, and kr<sub>2</sub>: coupled-cluster calculations and comparison with experiment. **The Journal of chemical physics**, AIP, v. 119, n. 11, p. 5487–5496, 2003.

HUNTER, S.; CARTER, J.; CHRISTOPHOROU, L. Low-energy electron drift and scattering in krypton and xenon. **Physical Review A**, APS, v. 38, n. 11, p. 5539, 1988.

IVANOV, V. A.; PRIKHODJKO, A. S. Dissociation of  $Xe_2$  + molecular ions by electrons in plasma. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 24, n. 18, p. L459, 1991.

JANZEN, A.; AZIZ, R. An accurate potential energy curve for helium based on ab initio calculations. **The Journal of chemical physics**, AIP, v. 107, n. 3, p. 914–919, 1997.

JERABEK, Paul; SMITS, Odile; PAHL, Elke; SCHWERDTFEGER, Peter. A relativistic coupled-cluster interaction potential and rovibrational constants for the xenon dimer. **Mol. Phys.**, v. 116, p. 1, 2018.

JOACHAIN, C. J. Quantum collision theory. 1975.

KALUS, René. Formation of argon dimers in ternary monomer collisions—a classical trajectory study. **J. Chem. Phys.**, v. 109, p. 8289, 1998.

KOEKOEK, R.; SWARTTOUW, R. F. The askey-scheme of hypergeometric orthogonal polynomials and its q-analogue. **arXiv preprint math/9602214**, 1996.

KOPALEISHVILI, T. **Collision theory: a short course**. [S.l.]: World Scientific Publishing Company, 1995.

KUROKAWA, M. et al. High-resolution total-cross-section measurements for electron scattering from ar, kr, and xe employing a threshold-photoelectron source. **Physical Review A**, APS, v. 84, n. 6, p. 062717, 2011.

LEBLE, S.; YALUNIN, S. Zero-range potentials in multi-channel diatomic molecule scattering. **Physics Letters A**, v. 306, n. 1, p. 35 – 44, 2002. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960102014718>>.

LEBLE, S.; YALUNIN, S. Generalized zero range potentials and multi-channel electron?molecule scattering. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 68, n. 1, p. 181 – 186, 2003. ISSN 0969-806X. Proceedings of the 2nd Conference on Elementary Processes in Atomic Systems, CEPAS 2002. Gdansk, Poland, 2-6 September 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X03002779>>.

LUKÁ, P. et al. Dependence of the dissociative recombination coefficient of molecular ions  $Kr_2^+$  with electrons on the electron and gas temperatures. **Plasma Sources Sci. T.**, v. 21, n. 6, p. 065002, 2012.

- MARKS, Alison J. ; MURREL, John N. ; STACE, Anthony J. . Computer simulation of xenon dimer formation in a dense inert-gas environment. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 87, p. 831, 1991.
- MILLER, T. M.; BEDERSON, B. Atomic and molecular polarizabilities? a review of recent advances. **Adv. Atom. Mol. Phys.**, v. 13, p. 1–55, 1978.
- MITROY, J. Effective range description of annihilating collisions. **Physical Review A**, APS, v. 66, n. 2, p. 022716, 2002.
- NGASSAM, V.; OREL, A. E. Dissociative recombination of  $\text{Ne}_2^+$  molecular ions. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 73, p. 032720, Mar 2006.
- O'MALLEY, T. F. Extrapolation of electron-rare gas atom cross sections to zero energy. **Physical Review**, APS, v. 130, n. 3, p. 1020, 1963.
- O'MALLEY, T. F.; SPRUCH, L.; ROSENBERG, L. Modification of effective-range theory in the presence of a long-range ( $r^{-4}$ ) potential. **Journal of Mathematical Physics**, AIP, v. 2, n. 4, p. 491–498, 1961.
- OSTROVSKY, V.; USTIMOV, V. Exact solution of the particle-rigid-rotor scattering problem. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, IOP Publishing, v. 16, n. 6, p. 991, 1983.
- PETERSON, K. A. et al. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. ii. small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16–18 elements. **The Journal of chemical physics**, AIP, v. 119, n. 21, p. 11113–11123, 2003.
- ROYAL, J.; OREL, A. E. Dissociative recombination of  $\text{He}_2^+$ . **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 72, p. 022719, Aug 2005.
- ROYAL, J.; OREL, A. E. Dissociative recombination of  $\text{Ar}_2^+$ . **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 73, p. 042706, Apr 2006.
- SCHMIDT, M. W. et al. General atomic and molecular electronic structure system. **Journal of computational chemistry**, Wiley Online Library, v. 14, n. 11, p. 1347–1363, 1993.
- SCHNEIDER, B.; RESCIGNO, T. Complex kohn variational method: Application to low-energy electron-molecule collisions. **Physical Review A**, APS, v. 37, n. 10, p. 3749, 1988.
- SEIDEL, E. P.; ARRETICHE, F. Rovibrational excitation of rare-gas dimers by electron impact. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 98, p. 052707, Nov 2018. Disponível em:  
<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.98.052707>>.

SHIGEMURA, K. et al. Total cross sections for electron scattering from he and ne at very low energies. **Physical Review A**, APS, v. 89, n. 2, p. 022709, 2014.

TANAKA, Y.; YOSHINO, K. Absorption spectrum of the He<sub>2</sub> molecule in the 510 - 611 angstrom range. **J. Chem. Phys.**, v. 50, p. 3087, 1969.

TANAKA, Y.; YOSHINO, K. Absorption spectrum of the argon molecule in the vacuum-uv region. **J. Chem. Phys.**, v. 53, p. 2012, 1970.

TANAKA, Y.; YOSHINO, K. Absorption spectra of Ne<sub>2</sub> and HeNe molecules in the vacuum-uv region. **J. Chem. Phys.**, v. 57, p. 2964, 1972.

TANAKA, Y.; YOSHINO, K.; FREEMAN, D. E. Vacuum ultraviolet absorption spectra of the van der waals molecules Kr<sub>2</sub> and ArKr. **J. Chem. Phys.**, v. 59, p. 5160, 1973.

TANG, K.; TOENNIES, J. The van der waals potentials between all the rare gas atoms from he to rn. **The Journal of chemical physics**, AIP, v. 118, n. 11, p. 4976–4983, 2003.

TENNYSON, J. Electron–molecule collision calculations using the r-matrix method. **Physics Reports**, Elsevier, v. 491, n. 2-3, p. 29–76, 2010.

VARSHALOVICH, D. A.; MOSKALEV, A. N.; KHERSONSKII, V. K. **Quantum theory of angular momentum**. [S.l.]: World Scientific, 1988.

VOGT, J.; ALVAREZ, S. van der waals radii of noble gases. **Inorganic chemistry**, ACS Publications, v. 53, n. 17, p. 9260–9266, 2014.



## **APÊNDICE A – Unidades Atômicas**





A tabela 6 apresenta os fatores  $X$  de conversão entre unidades atômicas (u.a.) e unidades do Sistema Internacional (SI), tal que o valor de qualquer grandeza física  $q$  no SI é relacionado com seu valor em u.a.  $q'$  por:

$$q = Xq'. \quad (\text{A.1})$$

Tabela 6 – Conversão de unidades atômicas (u.a.) para unidades do Sistema Internacional (SI).

Grandeza física	Fator de conversão X	Valor de X (SI)
Comprimento	$a_0$	$5,2918 \times 10^{-11} \text{ m}$
Massa	$m_e$	$9,1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Carga	$e$	$1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
Energia	$E_h$	$4,3598 \times 10^{18} \text{ J}$
Momento angular	$\hbar$	$1,0546 \times 10^{-34} \text{ Js}$
Campo elétrico	$E_h e^{-1} a_0^{-1}$	$5,1423 \times 10^{11} \text{ Vm}^{-1}$
Polarizabilidade dipolar	$a_0^3$	$1,4818 \times 10^{-31} \text{ m}^3$
Momento de dipolo elétrico	$ea_0$	$8,4784 \times 10^{-30} \text{ Cm}$
Momento de quadrupolo elétrico	$ea_0^2$	$4,4865 \times 10^{-40} \text{ Cm}^2$
Função de onda	$a_0^{-3/2}$	$2,5978 \times 10^{15} \text{ m}^{-3/2}$

A unidade de energia utilizada neste trabalho para apresentar os resultados é o meV. Este se relaciona com a unidade atômica de energia pela relação:

$$E_h = 27,2114 \text{ eV} = 27,2114 \times 10^3 \text{ meV}. \quad (\text{A.2})$$



## **APÊNDICE B – Aproximação da função de onda**



Este apêndice tem como objetivo discutir a função de onda de espalhamento utilizada neste trabalho para descrever processos de espalhamento considerando excitações rotacionais moleculares.

De acordo com a teoria de espalhamento por um rotor rígido, proposta por ARTHURS e DALGARNO (1960), a função de onda de espalhamento no limite assintótico ( $r \rightarrow \infty$ ) é dada por

$$\psi'(\vec{r}) \approx e^{i\vec{k}_{J_i} \cdot \vec{r}} Y_{J_i M_i}(\hat{R}) + \sum_{J'} \sum_{M'=-J'}^{J'} \frac{e^{ik_{J'} r}}{r} Y_{J' M'}(\hat{R}) q_{J' M'}^{J_i M_i}(\hat{r}), \quad (\text{B.1})$$

onde

$$q_{J' M'}^{J_i M_i}(\hat{r}) = \sum_{l'} \sum_{m_l=-l'}^{l'} f_{J_i M_i \rightarrow J' M'}^{l' m_l} Y_{l' m_l}(\hat{r}) \quad (\text{B.2})$$

é a amplitude de espalhamento para uma transição  $J_i M_i \rightarrow J' M'$ . A função de onda considerada no ZRP para  $r \rightarrow \infty$ , expressada em (2.45), onde as funções de onda que descrevem os estados rotacionais moleculares são os harmônicos esféricos, como discutido na seção 2.3.2, é:

$$\psi(\vec{r}) \approx e^{i\vec{k}_{J_i} \cdot \vec{r}} Y_{J_i M_i}(\hat{R}) + \sum_{J'} \sum_{M'=-J'}^{J'} \frac{e^{ik_{J'} r}}{r} Y_{J' M'}(\hat{R}) f_{J_i M_i \rightarrow J' M'}. \quad (\text{B.3})$$

Comparando a função de onda (B.1) com (B.3), concluímos que a função de onda no ZRP é um caso especial da função de onda de ARTHURS e DALGARNO (1960). Na função de onda ZRP, apenas  $l' = 0$  está presente, de modo que:

$$f_{J_i M_i \rightarrow J' M'} = f_{J_i M_i \rightarrow J' M'}^{l'=0 \ m_l=0} \quad (\text{B.4})$$

Com isto, o modelo ZRP, proposto neste trabalho, apresenta apenas o espalhamento esférico quando seções de choque de transições rotacionais são consideradas, tanto na aproximação de rotor rígido quanto na aproximação rovibracional.

Adaptar a função de onda (2.36) para levar em conta as ordens superiores de  $l'$  leva à complicações para o cálculo dos coeficientes  $A_{JM}^{J_i M_i}$  e  $B_{JM}^{J_i M_i}$ , após o uso da condição de contorno do ZRP.



## **APÊNDICE C – Cálculo da seção de choque na ARR**





Este apêndice é dedicado ao cálculo da seção de choque de transição rotacional na ARR, conforme descrito na seção 2.3.2.

A seção de choque é calculada pela equação (2.48). No caso da ARR, os coeficientes são dados pelas expressões (2.69) e (2.70), onde os elementos de matriz  $C_{J_i M_i J M}^{\pm}$  são dados pela expressão (2.66). Portanto

$$\sigma_{J_i M_i \rightarrow J M}(k_{J_i}) = 4\pi \frac{k_J}{k_{J_i}} \left| A_{JM}^{J_i M_i} + B_{JM}^{J_i M_i} \right|^2 = 4\pi \frac{k_J}{k_{J_i}} \left| -\frac{C_{J_i M_i J M}^+ + C_{J_i M_i J M}^-}{ik_J + \kappa(k_J) + \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0}} \right|^2. \quad (C.1)$$

Sabemos, por (2.66), que

$$\begin{aligned} C_{J_i M_i J M}^+ + C_{J_i M_i J M}^- &= 4\pi \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M_L=-L}^L [1 + (-1)^L] i^L j_L \left( \frac{k_J R_0}{2} \right) Y_{LM_L}^*(\hat{k}_{J_i}) \\ &\times \left( \frac{(2L+1)(2J_i+1)}{4\pi(2J+1)} \right)^{1/2} \langle J_i 0 L 0 | J 0 \rangle \langle J_i M_i L M_L | J M \rangle. \end{aligned} \quad (C.2)$$

Com isso, obtemos

$$\begin{aligned} \sigma_{J_i M_i \rightarrow J M}(k_{J_i}) &= 4\pi \frac{k_J}{k_{J_i}} \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M_L=-L}^L \sum_{L'=0}^{\infty} \sum_{M_{L'}=-L'}^{L'} \frac{4\pi(2J_i+1)}{2J+1} \frac{[1 + (-1)^L][1 + (-1)^{L'}]}{\left| ik_J + \kappa(k_J) + \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0} \right|^2} \\ &\times \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} (-1)^{L'} i^{L+L'} j_L \left( \frac{k_J R_0}{2} \right) \\ &\times j_{L'} \left( \frac{k_J R_0}{2} \right) Y_{LM_L}^*(\hat{k}_{J_i}) Y_{L'M_{L'}}(\hat{k}_{J_i}) \\ &\times \langle J_i 0 L 0 | J 0 \rangle \langle J_i 0 L' 0 | J 0 \rangle \langle J_i M_i L M_L | J M \rangle \langle J_i M_i L' M_{L'} | J M \rangle \end{aligned} \quad (C.3)$$

Uma vez que a energia é degenerada em  $M_i$  e  $M$ , para que o resultado teórico seja consistente com o medido em um eventual experimento, deve ser tomada uma média sobre os estados iniciais  $M_i$  e uma soma sobre todos os estados finais  $M$  possíveis. Matematicamente, temos

$$\sigma_{J_i \rightarrow J}(k_{J_i}) = \frac{1}{2J_i+1} \sum_{M_i=-J_i}^{J_i} \sum_{M=-J}^J \sigma_{J_i M_i \rightarrow J M}(k_{J_i}) \quad (C.4)$$

Fazendo uso da propriedade de simetria dos coeficientes de Clebsch-Gordan

(CG) (VARSHALOVICH; MOSKALEV; KHERSONSKII, 1988):

$$\langle J_i M_i L M_L | J M \rangle = (-1)^{J_i - M_i} \sqrt{\frac{2J+1}{2L+1}} \langle J_i M_i J - M | L - M_L \rangle, \quad (C.5)$$

e da relação de ortogonalidade:

$$\sum_{M_i = -J_i}^{J_i} \sum_{M = -J}^J \langle J_i M_i J M | L M_L \rangle \langle J_i M_i J M | L' M_{L'} \rangle = \delta_{LL'} \delta_{M_L M_{L'}}, \quad (C.6)$$

obtemos a seção de choque para a transição rotacional  $J_i \rightarrow J$ :

$$\begin{aligned} \sigma_{J_i \rightarrow J}(k_{J_i}) &= (4\pi)^2 (2J+1) \frac{k_J}{k_{J_i}} \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M_L=-L}^L \frac{[1 + (-1)^L]^2}{\left| i k_J + \kappa(k_J) + \frac{e^{i k_J R_0}}{R_0} \right|^2} \\ &\times j_L^2 \left( \frac{k_{J_i} R_0}{2} \right) Y_{LM_L}^*(\hat{k}_{J_i}) Y_{LM_L}(\hat{k}_{J_i}) \frac{\langle J_i 0 J 0 | L 0 \rangle^2}{2L+1}. \end{aligned} \quad (C.7)$$

Analisando o coeficiente de CG da expressão acima, percebemos que o somatório em  $L$  é limitado, uma vez que os coeficientes são diferentes de zero apenas para os valores de  $L$  que obedecem a condição:  $J - J_i \leq L \leq J + J_i$ . Uma vez que fixamos  $\hat{k}_{J_i} = \hat{z}$ , podemos utilizar a propriedade:

$$Y_{LM_L}(\hat{z}) = \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} \delta_{M_L 0}, \quad (C.8)$$

para reescrever a expressão (C.7) como

$$\begin{aligned} \sigma_{J_i \rightarrow J}(k_{J_i}) &= \frac{k_J}{k_{J_i}} \frac{4\pi(2J+1)}{k_J^2 + \kappa^2(k_J) + R_0^{-2} + 2R_0^{-1} [k_J \sin(k_J R_0) + \kappa(k_J) \cos(k_J R_0)]} \\ &\times \sum_{L=J-J_i}^{J+J_i} [1 + (-1)^L]^2 j_L^2 \left( \frac{k_{J_i} R_0}{2} \right) \langle J_i 0 J 0 | L 0 \rangle^2. \end{aligned} \quad (C.9)$$

Uma vez que  $k_J, k_{J_i} \ll 1$ , e sabendo que (JOACHAIN, 1975):

$$j_a(x) \approx \frac{x^a}{(2a+1)!!} \quad (C.10)$$

a seção de choque de transição rotacional simplificada para baixas energias é

$$\sigma_{J_i \rightarrow J}(k_{J_i}) \approx \frac{k_J}{k_{J_i}} \frac{4\pi(2J+1)}{(3 - \kappa(k_J)R_0)k_J^2 + (\kappa(k_J) + 1/R_0)^2} \times \sum_{L=J-J_i}^{J+J_i} \left[ \frac{1 + (-1)^L}{(2L+1)!!} \left( \frac{k_{J_i}R_0}{2} \right)^L \langle J_i 0 J 0 | L 0 \rangle \right]^2. \quad (\text{C.11})$$

Observamos da expressão acima que:

1. O rótulo  $L$  representa a composição dos momentos angulares  $J_i$  e  $J$  associados aos estados rotacionais inicial e final do dímero molecular;
2. As regras de seleção para as transições rotacionais são explicitamente carregadas pelo coeficiente de CG  $\langle J_i 0 J 0 | L 0 \rangle$ , uma vez que este é diferente de zero se, e somente se,  $J_i + J + L$  resulta em um número par.



## **APÊNDICE D – Cálculo da seção de choque no modelo adiabático**



Este apêndice apresenta o cálculo da seção de choque de transição rotacional para um rotor rígido no contexto da aproximação adiabática.

Para calcular a amplitude de espalhamento adiabática, dado pela expressão (2.73), no modelo ZRP utilizamos a expressão (2.47) em conjunto com os coeficientes  $A'$  e  $B'$  calculados na ANF. A partir de (2.54), estes coeficientes podem ser reescritos como

$$A' = \frac{\frac{e^{ik_J R_0}}{R_0} e^{-i\vec{k}_{J_i} \cdot \vec{R}_0/2} - [ik_J + \kappa(k_J)] e^{i\vec{k}_{J_i} \cdot \vec{R}_0/2}}{[ik_J + \kappa(k_J)]^2 + \left(\frac{e^{ik_J R_0}}{R_0}\right)^2}, \quad (\text{D.1})$$

$$B' = \frac{\frac{e^{ik_J R_0}}{R_0} e^{i\vec{k}_{J_i} \cdot \vec{R}_0/2} - [ik_J + \kappa(k_J)] e^{-i\vec{k}_{J_i} \cdot \vec{R}_0/2}}{[ik_J + \kappa(k_J)]^2 + \left(\frac{e^{ik_J R_0}}{R_0}\right)^2}. \quad (\text{D.2})$$

Substituindo os coeficientes acima na expressão (2.73) e utilizando a expansão da onda plana dada pela expressão (2.64), obtemos

$$f(\vec{k}_{J_i}, \vec{k}_J, \vec{R}) = -(4\pi)^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} i^{l+l'} j_l \left(\frac{k_J R_0}{2}\right) j_{l'} \left(\frac{k_J R_0}{2}\right) \times Y_{lm}^*(\hat{k}_{J_i}) Y_{l'm'}(\hat{k}_J) Y_{lm}(\hat{R}) Y_{l'm'}^*(\hat{R}) \frac{(-1)^{l'} + (-1)^l}{ik_J + \kappa(k_J) + (-1)^l \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0}}. \quad (\text{D.3})$$

Usando esta expressão na amplitude de espalhamento na aproximação adiabática, expressão (2.73), obtemos a integral

$$I = \int Y_{JM}^*(\hat{R}) Y_{l'm'}^*(\hat{R}) Y_{lm}(\hat{R}) Y_{J_i M_i}(\hat{R}) d\hat{R}. \quad (\text{D.4})$$

Para a solução desta integral, usamos a relação (VARSHALOVICH; MOSKALEV; KHERSONSKII, 1988):

$$Y_{ab}(\hat{R}) Y_{\alpha\beta}(\hat{R}) = \sum_{A=|a-\alpha|}^{a+\alpha} \sum_{B=-A}^A \left[ \frac{(2a+1)(2\alpha+1)}{4\pi(2A+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \langle a0\alpha0|A0 \rangle \langle ab\alpha\beta|AB \rangle Y_{AB}(\hat{R}), \quad (\text{D.5})$$

e, com isso, obtemos:

$$I = \sum_{L=\max(|J-l'|, |J_i-l|)}^{\min(J+l', J_i+l)} \sum_{M_L=-L}^L \left[ \frac{(2J+1)(2l'+1)(2J_i+1)(2l+1)}{(4\pi)^2(2L+1)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \times \langle J0l'0|L0 \rangle \langle JMl'm'|LM_L \rangle \langle J_i0l0|L0 \rangle \langle J_iM_i l m | LM_L \rangle. \quad (D.6)$$

Portanto, a amplitude de transição rotacional adiabática é

$$\begin{aligned} f_{J_i M_i \rightarrow JM}^{(AD)}(\vec{k}_{J_i}, \vec{k}_J) &= -(4\pi)^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} i^{l+l'} j_l \left( \frac{k_{J_i} R_0}{2} \right) j_{l'} \left( \frac{k_J R_0}{2} \right) \\ &\times Y_{lm}^*(\hat{k}_{J_i}) Y_{l'm'}(\hat{k}_J) \frac{(-1)^{l'} + (-1)^l}{ik_J + \kappa(k_J) + (-1)^l \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0}} \\ &\times \sum_{L=\max(|J-l'|, |J_i-l|)}^{\min(J+l', J_i+l)} \sum_{M_L=-L}^L \left[ \frac{(2J+1)(2l'+1)(2J_i+1)(2l+1)}{(4\pi)^2(2L+1)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &\times \langle J0l'0|L0 \rangle \langle JMl'm'|LM_L \rangle \langle J_i0l0|L0 \rangle \langle J_iM_i l m | LM_L \rangle. \quad (D.7) \end{aligned}$$

Para o cálculo da seção de choque de transição rotacional, precisamos do módulo quadrado da amplitude de espalhamento:

$$\begin{aligned} \left| f_{J_i M_i \rightarrow JM}^{(AD)}(\vec{k}_{J_i}, \vec{k}_J) \right|^2 &= (4\pi)^4 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \sum_{\lambda'=0}^{\infty} \sum_{\mu'=-\lambda'}^{\lambda'} i^{l+l'+\lambda+\lambda'} \\ &\times (-1)^{\lambda+\lambda'} j_l \left( \frac{k_{J_i} R_0}{2} \right) j_{l'} \left( \frac{k_J R_0}{2} \right) j_{\lambda} \left( \frac{k_{J_i} R_0}{2} \right) j_{\lambda'} \left( \frac{k_J R_0}{2} \right) \\ &\times \frac{(-1)^{l'} + (-1)^l}{ik_J + \kappa(k_J) + (-1)^l \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0}} \frac{(-1)^{\lambda'} + (-1)^{\lambda}}{ik_J + \kappa(k_J) + (-1)^{\lambda} \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0}} \\ &\times Y_{lm}^*(\hat{k}_{J_i}) Y_{l'm'}(\hat{k}_J) Y_{\lambda\mu}(\hat{k}_{J_i}) Y_{\lambda'\mu'}^*(\hat{k}_J) \\ &\times \sum_{L=\max(|J-l'|, |J_i-l|)}^{\min(J+l', J_i+l)} \sum_{M_L=-L}^L \left[ \frac{(2J+1)(2l'+1)(2J_i+1)(2l+1)}{(4\pi)^2(2L+1)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &\times \langle J0l'0|L0 \rangle \langle JMl'm'|LM_L \rangle \langle J_i0l0|L0 \rangle \langle J_iM_i l m | LM_L \rangle \\ &\times \sum_{\Lambda=\max(|J-\lambda'|, |J_i-\lambda|)}^{\min(J+\lambda', J_i+\lambda)} \sum_{\mu_{\Lambda}=-\Lambda}^{\Lambda} \left[ \frac{(2J+1)(2\lambda'+1)(2J_i+1)(2\lambda+1)}{(4\pi)^2(2\Lambda+1)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &\times \langle J0\lambda'0|\Lambda0 \rangle \langle JM\lambda'\mu'|\Lambda\mu_{\Lambda} \rangle \langle J_i0\lambda0|\Lambda0 \rangle \langle J_iM_i \lambda \mu |\Lambda\mu_{\Lambda} \rangle. \quad (D.8) \end{aligned}$$



A seção de choque rotacional para a transição  $J_i M_i \rightarrow JM$  é calculada pela expressão

$$\sigma_{J_i M_i \rightarrow JM}^{(AD)} = \frac{1}{4\pi} \frac{k_J}{k_{J_i}} \int \int \left| f_{J_i M_i \rightarrow JM}^{(AD)}(\vec{k}_{J_i}, \vec{k}_J) \right|^2 d\hat{k}_{J_i} d\hat{k}_J \quad (D.9)$$

onde uma média foi tirada sobre a orientação inicial do elétron incidente. Devido ao fato que as integrais atuam apenas sobre os harmônicos esféricos presentes na expressão (D.8), a integração é trivial e resulta em quatro deltas de Kronecker:  $\delta_{i\lambda} \delta_{m\mu} \delta_{l'\lambda'} \delta_{m'\mu'}$  Logo:

$$\begin{aligned} \sigma_{J_i M_i \rightarrow JM}^{(AD)} &= 4\pi \frac{k_J}{k_{J_i}} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} j_l^2 \left( \frac{k_J R_0}{2} \right) j_{l'}^2 \left( \frac{k_J R_0}{2} \right) \\ &\times (2J+1)(2J_i+1) \frac{[(-1)^{l'} + (-1)^l]^2}{\left| ik_J + \kappa(k_J) + (-1)^l \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0} \right|^2} \\ &\times \sum_{L=\max(|J-l'|, |J_i-l|)}^{\min(J+l', J_i+l)} \sum_{\Lambda=\max(|J-l'|, |J_i-l|)}^{\min(J+l', J_i+l)} \frac{(2l'+1)(2l+1)}{(2L+1)(2\Lambda+1)} \\ &\times \langle J0l'0|L0\rangle \langle J0l'0|\Lambda0\rangle \langle J_i0l0|L0\rangle \langle J_i0l0|\Lambda0\rangle \\ &\times \sum_{M_L=-L}^L \sum_{\mu_\Lambda=-\Lambda}^{\Lambda} \langle JMl'm'|LM_L\rangle \langle J_i M_i l m|LM_L\rangle \\ &\times \langle JMl'm'|\Lambda\mu_\Lambda\rangle \langle J_i M_i l m|\Lambda\mu_\Lambda\rangle. \end{aligned} \quad (D.10)$$

Usando a expressão (C.4), obtemos a seção de choque para a transição  $J_i \rightarrow J$

$$\begin{aligned} \sigma_{J_i \rightarrow J}^{(AD)}(k_{J_i}) &= 4\pi (2J+1) \frac{k_J}{k_{J_i}} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} j_l^2 \left( \frac{k_J R_0}{2} \right) j_{l'}^2 \left( \frac{k_J R_0}{2} \right) \\ &\times \frac{(2l'+1)(2l+1)[(-1)^{l'} + (-1)^l]^2}{\left| ik_J + \kappa(k_J) + (-1)^l \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0} \right|^2} \\ &\times \sum_{L=\max(|J-l'|, |J_i-l|)}^{\min(J+l', J_i+l)} \sum_{\Lambda=\max(|J-l'|, |J_i-l|)}^{\min(J+l', J_i+l)} \frac{1}{(2L+1)(2\Lambda+1)} \\ &\times \langle J0l'0|L0\rangle \langle J0l'0|\Lambda0\rangle \langle J_i0l0|L0\rangle \langle J_i0l0|\Lambda0\rangle C_{L\Lambda} \end{aligned} \quad (D.11)$$

sendo

$$C_{L\Lambda} = \sum_{M_L=-L}^L \sum_{\Lambda} \sum_{M_i=-J_i}^{J_i} \sum_{m=-l}^l \langle J_i M_i l m | L M_L \rangle \langle J_i M_i l m | \Lambda \mu_\Lambda \rangle \\ \times \sum_{M=-J}^J \sum_{m'=-l'}^{l'} \langle J M l' m' | L M_L \rangle \langle J M l' m' | \Lambda \mu_\Lambda \rangle. \quad (D.12)$$

Usando a relação de ortogonalidade dos coeficientes de CG (C.6) obtemos

$$C_{L\Lambda} = \sum_{M_L=-L}^L \sum_{\mu_\Lambda=-\Lambda}^{\Lambda} \delta_{L\Lambda} \delta_{M_L \mu_\Lambda} = \delta_{L\Lambda} \sum_{M_L=-L}^L 1 = \delta_{L\Lambda} (2L+1), \quad (D.13)$$

a expressão (D.11) é reescrita como

$$\sigma_{J_i \rightarrow J}^{(AD)}(k_{J_i}) = 4\pi(2J+1) \frac{k_J}{k_{J_i}} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} j_l^2 \left( \frac{k_{J_i} R_0}{2} \right) j_{l'}^2 \left( \frac{k_J R_0}{2} \right) \\ \times \frac{(2l'+1)(2l+1)[(-1)^{l'} + (-1)^l]^2}{\left| ik_J + \kappa(k_J) + (-1)^l \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0} \right|^2} \\ \times \sum_{L=\max(|J-l'|, |J_i-l|)}^{\min(J+l', J_i+l)} \frac{\langle J_i 0 l 0 | L 0 \rangle^2 \langle J 0 l' 0 | L 0 \rangle^2}{2L+1}. \quad (D.14)$$

Uma vez que os coeficientes de CG presentes na expressão acima são diferentes de zero apenas para valores em que  $|J_i - l| \leq L \leq J_i + l$  e  $|J - l'| \leq L \leq J + l'$ , a expressão acima é equivalente à

$$\sigma_{J_i \rightarrow J}^{(AD)}(k_{J_i}) = 16\pi(2J+1) \frac{k_J}{k_{J_i}} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{L=|J_i-l|}^{J_i+l} \sum_{l'=|L-J|}^{L+J} j_l^2 \left( \frac{k_{J_i} R_0}{2} \right) j_{l'}^2 \left( \frac{k_J R_0}{2} \right) \\ \times \frac{(2l'+1)(2l+1)}{\left| ik_J + \kappa(k_J) + (-1)^l \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0} \right|^2} \frac{\langle J_i 0 l 0 | L 0 \rangle^2 \langle J 0 l' 0 | L 0 \rangle^2}{2L+1}. \quad (D.15)$$

onde, devido à regra de seleção usamos  $[(-1)^l + (-1)^{l'}]^2 = 4$ .

## **APÊNDICE E – ZRP vs Aproximação adiabática**



Neste apêndice, o cálculo do fator de escala  $g_{0J}$ , descrito na expressão (2.80), é demonstrado. Para tanto, partimos de (2.77) notando que, no caso em que  $x \ll 1$ ,  $j_a^2(x) \gg j_b^2(x)$  para  $b > a$ . Devido a isto, apenas a menor ordem de  $l'$  (neste caso  $l' = |l - J|$ ) de (2.77) contribui significativamente para a seção de choque, e os termos de ordem superior de  $l'$  podem ser negligenciados. Escrevemos, portanto

$$\sigma_{0 \rightarrow J}^{AD}(k_0) \approx 16\pi \frac{k_J}{k_0} (2J+1) \sum_{l=0}^{\infty} \left| \frac{j_l(k_0 R_0/2) j_{|l-J|}(k_J R_0/2)}{ik_J + \kappa(k_J) + (-1)^l \frac{e^{ik_J R_0}}{R_0}} \right|^2 (2|l-J|+1) \{J0(|l-J|)0|l0\}^2 \quad (\text{E.1})$$

Para os dímeros de gases nobres, uma vez que a constante rotacional é muito pequena, como mostra a tabela 4, consideramos aqui  $k_J \approx k_0$ . Com isso, escrevemos, usando a relação (C.10)

$$j_l^2(k_0 R_0/2) j_{|l-J|}^2(k_J R_0/2) \approx \frac{\left(\frac{k_0 R_0}{2}\right)^{2(l+|l-J|)}}{[(2l+1)!!(2|l-J|+1)!!]^2} \quad (\text{E.2})$$

Analisando a relação acima, percebemos que caso  $l \leq J$  temos  $(l + |l - J|) = J$ , caso  $l > J$ , temos  $(l + |l - J|) = (2l - J) > J$ . Ou seja, uma vez que  $(k_0 R_0/2) \ll 1$ , apenas os valores de  $l \leq J$  contribuem para a seção de choque (E.1) e, portanto, valores de  $l > J$  são negligenciados. Sendo assim, substituindo a expressão (E.2) em (E.1), e levando em conta as considerações descritas neste parágrafo, chegamos em

$$\begin{aligned} \sigma_{0 \rightarrow J}^{AD}(k_0) &\approx 16\pi \frac{k_J}{k_0} (2J+1) \left(\frac{k_0 R_0}{2}\right)^{2J} \sum_{l=0}^J \frac{\{J0(J-l)0|l0\}^2}{[(2l+1)!!(2(J-l)+1)!!]^2} \\ &\times \frac{(2(J-l)+1)}{[1 + (-1)^l (2 - \kappa(k_J)R_0)]k_J^2 + \left(\kappa(k_J) + \frac{(-1)^l}{R_0}\right)^2}. \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

Comparando a expressão acima com (2.72), concluímos:

$$\begin{aligned} \sigma_{0 \rightarrow J}^{AD}(k_0) &\approx \sigma_{0 \rightarrow J}(k_0) \sum_{l=0}^J \left[ \frac{\sqrt{(2(J-l)+1)}(2J+1)!! \langle J0(J-l)0|l0 \rangle}{(2l+1)!!(2(J-l)+1)!!} \right]^2 \\ &\times \frac{[3 - \kappa(k_J)R_0]k_J^2 + \left( \kappa(k_J) + \frac{1}{R_0} \right)^2}{[1 + (-1)^l(2 - \kappa(k_J)R_0)]k_J^2 + \left( \kappa(k_J) + \frac{(-1)^l}{R_0} \right)^2}. \end{aligned} \quad (\text{E.4})$$

Podemos, ainda, negligenciar os termos de  $k_J$  no último termo da expressão acima. Neste caso, o parâmetro do ZRP,  $\kappa$ , é o recíproco do comprimento de espalhamento  $A$ , e, a expressão é reescrita como

$$\sigma_{0 \rightarrow J}^{AD}(k_0) \approx \sigma_{0 \rightarrow J}(k_0) \sum_{l=0}^J \left[ \frac{\sqrt{(2(J-l)+1)}(2J+1)!! \langle J0(J-l)0|l0 \rangle (R_0+A)}{(2l+1)!!(2(J-l)+1)!!(R_0+(-1)^l A)} \right]^2, \quad (\text{E.5})$$

$$\sigma_{0 \rightarrow J}^{AD}(k_0) \approx \sigma_{0 \rightarrow J}(k_0) g_{0J}, \quad (\text{E.6})$$

tal que

$$g_{0J} = \sum_{l=0}^J \left[ \frac{\sqrt{(2(J-l)+1)}(2J+1)!! \langle J0(J-l)0|l0 \rangle (R_0+A)}{(2l+1)!!(2(J-l)+1)!!(R_0+(-1)^l A)} \right]^2. \quad (\text{E.7})$$

## **APÊNDICE F – Elemento de matriz rovibracional**





O elemento de matriz que descreve o acoplamento rovibracional do modelo é resolvido analiticamente neste apêndice. O problema foi atacado de duas maneiras: exata, e aproximada, observando que o problema é tratado no regime de baixas energias.

O elemento de matriz dado pela expressão (2.44) utilizando a expressão (2.92) como a função de onda molecular, é:

$$\langle nJM | e^{i\vec{k}_{0J_i} \cdot \vec{R}/2} | 0J_i M_i \rangle = \int \Phi_n^*(R) Y_{JM}^*(\hat{R}) e^{i\vec{k}_{0J_i} \cdot \vec{R}/2} \Phi_0(R) Y_{J_i M_i}(\hat{R}) dR d\hat{R}. \quad (\text{F.1})$$

onde  $\Phi_n(R)$  é dado pela função (2.93). Para desacoplar a parte radial e a parte angular da integral, reescrevemos a integral (F.1) como

$$\langle nJM | e^{i\vec{k}_{0J_i} \cdot \vec{R}/2} | 0J_i M_i \rangle = \int \Phi_n^*(R) Y_{JM}^*(\hat{R}) e^{i\vec{k}_{0J_i} \cdot \vec{R} R_0/2} e^{i\vec{k}_{0J_i} \cdot \vec{R} (R-R_0)/2} \Phi_0(R) Y_{J_i M_i}(\hat{R}) dR d\hat{R}. \quad (\text{F.2})$$

Na seqüência, ambas as exponenciais da expressão acima são expandidas usando a expansão da onda plana em coordenadas esféricas, dada pela expressão (2.64). Com isso, obtemos

$$\begin{aligned} \langle nJM | e^{i\vec{k}_{0J_i} \cdot \vec{R}/2} | 0J_i M_i \rangle &= (4\pi)^2 \sum_{c=0}^{\infty} \sum_{d=-c}^c \sum_{\gamma=0}^{\infty} \sum_{\nu=-\gamma}^{\gamma} i^{c+\gamma} j_{\gamma} \left( \frac{k_{0J_i} R_0}{2} \right) \\ &\times Y_{cd}^*(\hat{k}_{0J_i}) Y_{\gamma\nu}(\hat{k}_{0J_i}) G_{JM\gamma\nu}^{J_i M_i cd} I_n^{0c}, \end{aligned} \quad (\text{F.3})$$

onde a integral angular e a integral radial são, respectivamente:

$$G_{JM\gamma\nu}^{J_i M_i cd} = \int Y_{JM}^*(\hat{R}) Y_{\gamma\nu}^*(\hat{R}) Y_{cd}(\hat{R}) Y_{J_i M_i}(\hat{R}) d\hat{R}, \quad (\text{F.4})$$

$$I_n^{0c} = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_n^*(x) j_c \left( \frac{k_{0J_i} x}{2} \right) \Phi_0(x) dx, \quad (\text{F.5})$$

sendo  $x = R - R_0$ ,  $j_c(y)$  é a função esférica de Bessel de ordem  $c$ . Para calcular a integral angular (F.4), usamos a relação:

$$\begin{aligned} Y_{ab}(\hat{R}) Y_{\alpha\beta}(\hat{R}) &= \sum_{A=|a-\alpha|}^{a+\alpha} \sum_{B=-A}^A \left[ \frac{(2a+1)(2\alpha+1)}{4\pi(2A+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &\times \langle a\alpha 00 | A0 \rangle \langle a\alpha b\beta | AB \rangle Y_{AB}(\hat{R}), \end{aligned} \quad (\text{F.6})$$

que resulta em:

$$G_{JM\gamma\nu}^{J_i M_i c d} = \sum_{A=\max(|J-\gamma|, |J_i-c|)}^{\min(J+\gamma, J_i+c)} \sum_{B=-A}^A \left[ \frac{(2J+1)(2\gamma+1)(2J_i+1)(2c+1)}{(4\pi)^2(2A+1)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \times \langle J0\gamma0|A0 \rangle \langle JM\gamma\nu|AB \rangle \langle J_i0c0|A0 \rangle \langle J_i M_i c d|AB \rangle, \quad (\text{F.7})$$

Substituindo a expressão (2.93) em (F.5), a integral radial torna-se:

$$I_n^{0c} = \left( \frac{\mu\omega_\nu}{2^n \pi n!} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} j_c \left( \frac{k_0 J_i x}{2} \right) e^{-\mu\omega_\nu x^2} H_n(\sqrt{\mu\omega_\nu} x) dx. \quad (\text{F.8})$$

Para resolver esta integral, o primeiro passo é escrever os polinômios de Hermite como (KOEKOEK; SWARTTOUW, 1996):

$$H_n(\sqrt{\mu\omega_\nu} x) = n! \sum_{l=0}^{\frac{n-\xi_n}{2}} \frac{(-1)^{\frac{n-\xi_n}{2}-l} (2\sqrt{\mu\omega_\nu})^{2l+\xi_n}}{(2l+\xi_n)! \left( \frac{n-\xi_n}{2} - l \right)!} x^{2l+\xi_n}, \quad (\text{F.9})$$

onde:

$$\xi_n = \begin{cases} 0, & \text{para } n \text{ par;} \\ 1, & \text{para } n \text{ ímpar.} \end{cases} \quad (\text{F.10})$$

considerando, ainda, a relação:

$$j_c(y) = \sqrt{\frac{\pi}{2y}} J_{c+1/2}(y) \quad (\text{F.11})$$

onde  $J_a(y)$  é a função de Bessel, a integral radial, fazendo uso da expressão (F.9), é escrita como:

$$I_n^{0c} = \sum_{l=0}^{\frac{n+\xi_n}{2}} F_l^n \int_{-\infty}^{\infty} J_{c+\frac{1}{2}} \left( \frac{k_0 J_i x}{2} \right) e^{-\mu\omega_\nu x^2} x^{2l-\frac{(-1)^n}{2}} dx, \quad (\text{F.12})$$

com

$$F_l^n = \left( \frac{\mu\omega_\nu n!}{2^n k_0 J_i} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(-1)^{\frac{n-\xi_n}{2}-l} (2\sqrt{\mu\omega_\nu})^{2l+\xi_n}}{(2l+\xi_n)! \left( \frac{n-\xi_n}{2} - l \right)!}. \quad (\text{F.13})$$

Seguindo, utilizamos a identidade  $J_{a+1/2}(-x) = (-1)^a i J_{a+1/2}(x)$ , que é de-

mostrada no apêndice G, na expressão (F.12) para obter:

$$I_n^{0c} = \sum_{l=0}^{\frac{n+\xi_n}{2}} F_l^n [1 + (-1)^{n+c}] \int_0^\infty J_{c+\frac{1}{2}} \left( \frac{k_{0J_i} x}{2} \right) e^{-\mu\omega_v x^2} x^{2l - \frac{(-1)^n}{2}} dx. \quad (\text{F.14})$$

A integral apresentada na expressão acima possui solução analítica (GRADSH-TEYN; RYZHIK, 2014):

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty J_{c+\frac{1}{2}} \left( \frac{k_{0J_i} x}{2} \right) e^{-\mu\omega_v x^2} x^{2l - \frac{(-1)^n}{2}} dx = \\ & \frac{2\Gamma\left(\frac{1}{2}\left[c + \frac{1}{2} + 2l - \frac{(-1)^n}{2} + 1\right]\right)}{k_{0J_i} (\sqrt{\mu\omega_v}) \left(2l - \frac{(-1)^n}{2}\right) \Gamma\left(c + \frac{1}{2} + 1\right)} e^{-\frac{k_{0J_i}^2}{32\mu\omega_v}} M_{\frac{1}{2}\left(2l - \frac{(-1)^n}{2}\right), \frac{1}{2}\left(c + \frac{1}{2}\right)} \left( \frac{k_{0J_i}^2}{16\mu\omega_v} \right), \end{aligned} \quad (\text{F.15})$$

onde  $M_{\mu,\nu}(y)$  é a função de Whittaker do primeiro tipo, e  $\Gamma(y)$  é a função gama.

A solução da integral radial pode, ainda, ser simplificada usando a expressão assintótica da função esférica de Bessel para  $k_{0J_i} \ll 1$  na expressão (F.5), uma vez que o problema é estudado no regime de baixas energias. Neste caso, a expressão obtida é:

$$I_n^{0c} = \left( \frac{k_{0J_i}}{2\sqrt{\mu\omega_v}} \right)^c \frac{\sqrt{k_{0J_i}/\pi}}{(2c+1)!!} \sum_{l=0}^{\frac{n-\xi_n}{2}} \frac{F_l^n}{\sqrt{\mu\omega_v}^{2l+\xi_n+1}} I_n^{lc}, \quad (\text{F.16})$$

onde:

$$I_n^{lc} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2l+\xi_n+c} e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} [1 + (-1)^{c+n}] \Gamma\left(\frac{2l+c+\xi_n+1}{2}\right). \quad (\text{F.17})$$

Esta expressão apresenta resultados tão precisos quanto os obtidos pelo cálculo exato da integral (F.15) para o regime de energia estudado neste trabalho.



**APÊNDICE G – Prova da identidade da função de Bessel com  
argumentos negativos**



Neste apêndice, a identidade  $J_{c+1/2}(-x) = (-1)^c i J_{c+1/2}(x)$  utilizada no apêndice F é demonstrada. Para tanto, iniciamos definindo a função de Bessel como:

$$J_\alpha(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^\alpha \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m! \Gamma(m + \alpha + 1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2m}. \quad (\text{G.1})$$

Para o caso em que  $\alpha = c + 1/2$ , onde  $c = 0, 1, 2, 3, \dots$ , a expressão acima é reescrita como:

$$\begin{aligned} J_{c+1/2}(x) &= \left(\frac{x}{2}\right)^{c+1/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m! \Gamma(m + c + 1/2 + 1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2m}, \\ J_{c+1/2}(x) &= \frac{x^c \sqrt{x}}{2^{c+1/2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m! \Gamma(m + c + 1/2 + 1)} \left(\frac{x^2}{2^2}\right)^m. \end{aligned} \quad (\text{G.2})$$

Supomos agora que o argumento da expressão acima seja negativo. Para tanto escrevemos  $x$  como sendo  $-x$ , tal que  $x \geq 0$ . Desta maneira, obtemos:

$$J_{c+1/2}(-x) = \frac{(-x)^c \sqrt{-x}}{2^{c+1/2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m! \Gamma(m + c + 1/2 + 1)} \left(\frac{(-x)^2}{2^2}\right)^m. \quad (\text{G.3})$$

Simplificando:

$$\begin{aligned} J_{c+1/2}(-x) &= \frac{(-1)^c (x)^c i \sqrt{x}}{2^{c+1/2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m! \Gamma(m + c + 1/2 + 1)} \left(\frac{x^2}{2^2}\right)^m, \\ J_{c+1/2}(-x) &= (-1)^c i \left(\frac{x}{2}\right)^{c+1/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m! \Gamma(m + c + 1/2 + 1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2m}. \end{aligned} \quad (\text{G.4})$$

Comparando (G.4) com (G.2), concluímos que:

$$J_{c+1/2}(-x) = (-1)^c i J_{c+1/2}(x) \quad (\text{G.5})$$

para  $x \geq 0$  e  $c = 0, 1, 2, 3, \dots$