

Universidade Federal de Juiz de Fora
Pós Graduação em Física

Helen Silva Marinho

APLICAÇÃO DO NOVO MÉTODO DE FLUXO RELATIVO NA
DETERMINAÇÃO DAS SEÇÕES DE CHOQUE
DIFERENCIAIS ELÁSTICAS PARA O ESPALHAMENTO DE
ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA POR ÁLCOOIS E PELA
ÁGUA

Juiz de Fora

2009

HELEN SILVA MARINHO

APLICAÇÃO DO NOVO MÉTODO DE FLUXO RELATIVO NA
DETERMINAÇÃO DAS SEÇÕES DE CHOQUE
DIFERENCIAIS ELÁSTICAS PARA O ESPALHAMENTO DE
ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA POR ÁLCOOIS E PELA
ÁGUA

Tese de doutorado apresentada ao
Curso de Doutorado do Programa de
Pós Graduação em Física: área de
concentração em Física Atômica e
Molecular Experimental da
Universidade Federal de Juiz de Fora,
como requisito parcial para obtenção
do Grau de Doutor em Física.

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes

Co-orientador: Prof. Dr. Murtadha A. Khakoo

Juiz de Fora

2009

Helen Silva Marinho

Aplicação do Novo Método de Fluxo Relativo na Determinação das Seções de Choque Diferenciais Elásticas para o Espalhamento de Elétrons de Baixa Energia por Álcoois e pela Água

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós Graduação em Física: área de concentração em Física Atômica e Molecular Experimental da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Física.

Banca Examinadora

Prof^a. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes (Orientadora) - DF - UFJF

Prof. Dr. Ismael Lima Menezes Sobrinho – DF - UFV

Prof. Dr. Milton Massumi Fugimoto - DF – UFPR

Prof. Dr. Luiz Felipe de Souza Coelho – IF - UFRJ

Prof. Dr. Wilson de Souza Melo - DF – UFJF

Dedico aos meus pais, Heleno e Maria Ester e à minha querida irmã Heveline pelo
incentivo, apoio e carinho.

E ao meu grande amor Sergio pela compreensão, paciência, grande ajuda e infinito
amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, pois sem Ele esta jornada não seria cumprida.

A minha orientadora *Maria Cristina Andreolli Lopes*, que sempre acreditou em meu potencial, apoiou, incentivou e proporcionou grandes oportunidades.

Ao meu co-orientador *Dr. Murtadha A. Khakoo* por me acolher tão bem em seu laboratório e em sua família.

Aos colegas do laboratório pela colaboração, apoio, conversas e amizade.

Aos novos colegas e amigos do departamento de física da CSUF, principalmente *John* pela companhia e ajuda na coleta e análise de dados, também aos amigos da *380 class*.

Aos colegas do mestrado e doutorado pelo coleguismo.

Aos *professores do Departamento de Física da UFJF* pelos bons conselhos, instruções e esclarecimentos.

A coordenação da pós-graduação.

Ao secretário da pós-graduação *Domingos* que sempre esteve pronto a ajudar com eficiência e disposição.

A minha querida irmã *Heveline*, que sempre me encorajou, aconselhou e apoiou em todas as horas, sempre com uma palavra de incentivo e esclarecimento.

Ao meu querido *Sergio*, pelo amor, carinho, paciência, companheirismo, incentivo e dedicação sempre.

Aos meus *queridos pais, Maria Ester e Heleno*, pelo amor, apoio, incentivo e principalmente pelas orações. A eles dedico inteiramente este trabalho.

A toda *minha família*, que mesmo à distância, esteve presente em todos os momentos.

Ao *Francisco*, funcionário da oficina mecânica do DF - ICE, pelos serviços prestados para a construção do aparelho de medidas.

A *Universidade Federal de Juiz de Fora* e ao *Departamento de Física*.

Aos órgãos financiadores do projeto, *CNPq, FAPEMIG, CAPES e UFJF*.

"O que prevemos raramente ocorre; o que menos esperamos geralmente acontece."

Benjamin Disraeli

"Se um dia tiver que escolher entre o mundo e o amor... Lembre-se. Se escolher o mundo ficará sem o amor, mas se escolher o amor com ele você conquistará o mundo."

Albert Einstein

RESUMO

Neste trabalho foram realizadas medidas de Seção de Choque Diferencial Elástica (SCDE) para o espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas poliatômicas, utilizando uma nova versão do Método de Fluxo Relativo (MFR) associado a uma fenda acoplada a um tubo móvel como fonte de gás. Tal técnica foi desenvolvida por M. A. Khakoo *et al.* Neste novo MFR, as SCDEs são obtidas sem nenhum conhecimento prévio do diâmetro molecular cinético dos gases estudados. Esta modificação permite que o novo MFR seja mais preciso e rápido do que o MFR convencional e também capaz ser aplicado a uma série de compostos que não eram possíveis de serem estudados anteriormente. As medidas da SCDE foram obtidas para as moléculas dos álcoois metanol, etanol, *n*-propanol e *n*-butanol, cujos diâmetros cinéticos não são conhecidos na literatura, gerando dados inéditos sobre estes alvos. A região energética trabalhada foi entre 1 e 100 eV e os ângulos de espalhamento entre 5 e 130°. Medidas adicionais de SCDE foram obtidas para as moléculas de H₂ e N₂ a fim ratificar o novo MFR utilizado. Os dados dessas duas moléculas mostraram-se em ótima concordância com dados da literatura, tanto teóricos quanto experimentais, evidenciando a excelência da nova técnica e o desempenho do espectrômetro. Em um teste adicional para o MFR, medidas de SCDE para o vapor de água também foram registradas. Porém, as medidas encontradas se mostraram em grande desacordo quantitativo com experimentos realizados no passado, que utilizaram o MFR convencional. Esta discrepância encontrada levou ao questionamento das medidas de SCDE da água publicadas anteriormente na literatura, sugerindo à comunidade científica que dados de SCDE para moléculas da água fossem revisados, uma vez que o diâmetro cinético encontrado por estes experimentos realizados se mostraram substancialmente maiores (1,8 vezes) àqueles utilizados para medidas anteriormente publicadas.

Palavras-chave: 1. Seção de choque diferencial. 2. Fluxo relativo. 3. Elétrons.

ABSTRACT

In this work were performed measurements of Elastic Differential Cross Section (EDCS) for low energy by polyatomic molecules electron scattering using a new version of Relative Flow Method (RFM) associated to an aperture coupled in a movable tube as a source of gas. This technique was developed by M. A. Khakoo et al. In this new RFM the EDCSs are obtained without any previous information about kinetic molecular diameter of the gas in study. That modification allowed us apply the new RFM more accurately and faster than the conventional RFM and also, apply it to several compounds which were not possible to be studied previously. The measurements of EDCS were obtained for alcohols molecules as methanol, ethanol, *n*-propanol e *n*-butanol, whose molecular diameters were not published in the literature, generating new information about these targets. The energetic range worked was from 1 to 100 eV and the scattering angles from 5 to 130°. Additional measurements of EDCS were obtained for H₂ e N₂ to provide a excellent test to the new RFM. The data for these molecules are in excellent agreement with compared data from literature, thus theoretical as experimental showing the excellence of the new technique and the performance of spectrometer. In an additional test for the RFM, measurements of EDCS for water vapor were registered. However, these measurements are in a big quantitative disagreement with experiments developed in the past witch applied the conventional RFM. This discrepancy took to questioning of the measurements of EDCS previously published for water in the literature suggesting to the scientific community that EDCS data for water be revised despite the kinetic molecular diameter found in our experiment showed bigger (1.8 times) than those published in the past.

Key words: 1. Differential cross section. 2. Relative flow. 3. Electrons.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1:** Interação de um fluxo de partículas com um potencial espalhador____29
- Figura 2.2:** Espalhamento de um pacote de ondas planas incidentes gerando ondas esféricas após a interação com o potencial espalhador_____35
- Figura 2.3:** Definição de parâmetros para o cálculo aproximado da distância $|\vec{r} - \vec{r}'|$ _____47
- Figura 2.4:** Vetor troca de momento \vec{K} , vetor de onda incidente \vec{k}_i e vetor da onda espalhada \vec{k}_d _____49
- Figura 3.1:** Desenho esquemático da região de colisão. $J(\theta)$ é o fluxo de moléculas/s.sr em um ângulo polar ϕ . $dI_s(E_0, \theta)$ representa o número de elétrons elasticamente espalhados dentro do ângulo sólido $d\Omega$ e em um ângulo θ em relação à direção do feixe_____56
- Figura 3.2:** Desenho esquemático do Espectrômetro acoplado às linhas de gás. 1: gás Y; 2: medidor de pressão; 3: gás X; 4: gás Z (conexão extra de gás); 5: bombeamento; 6: válvula de segurança; 7: válvulas eletrônicas; 8: para o alvo; 9: background; Abaixo: canhão de elétrons; Acima: sistema analisador_____57
- Figura 3.3:** Descrição geométrica da região de colisão, onde I_0 é o número de elétrons/s que chegam à região de colisão, I_s é o número de elétrons espalhados/s que alcançam o detector, l é o caminho percorrido pelo feixe incidente na presença de gás e θ é o ângulo de espalhamento _____63
- Figura 4.1:** Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons construído no laboratório da CSUF_____69
- Figura 4.2:** Canhão de elétrons de baixa energia utilizado para espalhamento elástico. 1: acelerador; 2 e 3: Seletores hemisféricos de energia; 4: desacelerador; 5: catodo; 6: blindagem_____71

Figura 4.3: Sistema analisador de energia de elétrons. 1: Lentes eletrostáticas cilíndricas desaceleradoras e focalizadoras; 2: seletores hemisféricos de energia duplos; 3: detector de elétrons; 4: blindagem _____ 72

Figura 4.4: Esquema do analisador de energia hemisférico 180° [5] _____ 74

Figura 4.5: Arranjo típico de eletrodos de um Tubo de Multiplicador de Elétrons (EMT) mostrando o ganho de elétrons em cada placa sucessivamente. O ganho é de até 10⁸ dependendo do número de diodos [6] _____ 75

Figura 4.6: Diagrama do Espectrômetro de elétrons utilizado pra medidas de SCDE para o espalhamento de elétrons de baixa energia numa região angular de 5 a 130°. 1: Canhão de elétrons(fixo); 2: Seletores hemisféricos de energia; 3: Região de Colisão (feixe de gás saindo da página); 4: Analisador 9gira em torno de 3); 5: Blindagem; 6: Elétrons incidentes; 7: Elétrons espalhados _____ 76

Figura 4.7: Método (a) $\Delta\Omega_a$ permanece constante _____ 78

Figura 4.8: Método (b) $\Delta\Omega_b$ varia com θ _____ 78

Figura 4.9: Distribuição angular do perfil do feixe de gás por Rugamas et al. [7], produzido por uma fenda de 0,2 mm de diâmetro e 0,05 mm de espessura com uma curva de ajuste feita com a função $\cos \theta$ _____ 80

Figura 4.10: 1: Circuito rampa; 2: Circuito de controle do canhão; 3: Circuito de controle do analisador; 4: Leitores de corrente e da bandeira de Faraday; 5: Contador de elétrons; 6: Fonte de alta voltagem do detetor e frequencímetro; 7: Controle da posição angular do analisador; 8: Fontes de alimentação _____ 81

Figura 4.11: Esquema da fonte de gás móvel acoplada ao motor (*Airtronics Incorporated*) [9] _____ 83

Figura 4.12: Fonte de gás móvel em relação ao feixe de elétrons incidente. O ponto azul está saindo da página _____ 85

Figura 4.13: Intensidade relativa de S pela equação 4.8 para a fonte de gás móvel [4] _____ 85

Figura 4.14: As razões do sinal/*background* são: S/B = 2/1 (θ pequeno) e 50/1 (θ grande). Nos gráficos acima, os pontos com picos maiores são a soma de sinal +

background, os picos menores são apenas *background* e os picos ligados por linha cheia são apenas os sinais sem *background*_____ 86

Figura 4.15: Linhas de gás: 1: gás de calibragem (He neste caso); 2: gás em estudo; 3: parte opcional para amostras líquidas; 4 e 5: válvulas abre e fecha dos gases padrão e em estudo; 6: medidor de pressão; 7 e 8: válvulas agulhas dos respectivos gases; 9: válvula para a bomba; 10: válvula de segurança; 11: válvula eletrônica do alvo; 12: válvula eletrônica para o *background*; 13: Interior da câmara de vácuo_____ 88

Figura 4.16: Suporte para as linhas de gás e válvulas. Destaque para a amostra líquida acoplada às linhas de gás no canto esquerdo inferior_____ 89

Figura 4.17: Esquema do sistema de aquisição de dados_____ 91

Figura 4.18: Este *template* é uma ilustração de um dos passos para os cálculos e determinação das SCDEs_____ 92

Figura 4.19: 1. Bomba Mecânica; 2. Válvula de proteção; 3. Termopar; 4. Filtro; 5. Bomba difusora; 6. Válvula borboleta; 7. Válvula Bayard Alpert; 8. Câmara de vácuo_____ 93

Figura 4.20: Esquema das linhas de gás. Válvulas V_y e V_x dos gases utilizados no experimento, sendo Y o gás padrão e X o gás em estudo; P é o medidor de pressão (Baratrom MKS); C a válvula anterior à bomba mecânica; V_s é a válvula de segurança; A e B são válvulas eletônicas para injeção de gás para o alvo e para o Background respectivamente_____ 95

Figura 4.21: Determinação da pressão (P_s) dirigida da fonte de gás em (a), onde $P \times t$ possui comportamento assintótico; e em (b) a dP/dt . Ambos para o Hélio_____ 96

Figura 4.22: Pressão na fonte de gás versus T_{FR} para o Hélio_____ 96

Figura 5.1: Gráfico da $P \times t$ com comportamento assintótico onde P atinge a estabilidade em P_s para o Metanol e Etanol_____ 105

Figura 5.2: Representação da variação da pressão com o tempo por um crescimento linear _____ 105

Figura 5.3: $P_s \times T_{FR}$ para o Metanol e Etanol. Com um ajuste polinomial de segunda ordem_____ 106

Figura 5.4a: SCDE para o espalhamento de elétrons pelo Metanol para energias 1, 2, 5 e 10 eV comparadas com os cálculos teóricos_____	109
Figura 5.4b: SCDE para o espalhamento de elétrons pelo Metanol para energias 15, 20, 30, 50 e 100 eV comparadas com os cálculos teóricos_____	110
Figura 5.5a: SCDE para o espalhamento de elétrons pelo Etanol para energias 1, 2, 5 e 10 eV comparadas com os cálculos teóricos_____	111
Figura 5.5b: SCDE para o espalhamento de elétrons pelo Etanol para energias 15, 20, 30 50 e 100 eV comparadas com os cálculos teóricos_____	112
Figura 5.6: Gráfico comparativo da SCDE para as energias do metanol e do etanol _____	114
Figura 5.7: SCI para o espalhamento elástico do CH ₃ OH: (●) presente; (●) Szymtkowski [17]; (●) Zecca com espalhamento de pósitron [43]_____	115
Figura 5.8: SCI para o espalhamento elástico do C ₂ H ₇ OH. [linha cheia] SMCM <i>static exchange</i> com polarização; [traço longo e curto] SMCMPP <i>static exchange</i> com polarização; [traço curto] SMCMPP <i>static exchange</i> _____	116
Figura 5.9: Gráfico da $P \times t$ com comportamento assintótico onde P atinge a estabilidade em P_s para o Propanol e Butanol_____	118
Figura 5.10: Variação da pressão como tempo expressa por um crescimento linear_____	118
Figura 5.11: $P_s \times T_{FR}$ com um ajuste polinomial de segunda ordem_____	119
Figura 5.12a: SCDE <i>n</i> -propanol de 1 a 10 eV comparada aos dados teóricos____	121
Figura 5.12b: SCDE <i>n</i> -propanol de 20 a 100 eV comparada aos dados teóricos_____	122
Figura 5.13a: SCDE <i>n</i> -butanol para energias de 1 a 20 eV comparadas aos cálculos teóricos_____	123
Figura 5.13b: SCDE <i>n</i> -butanol para energias de 30 a 100 eV comparadas aos cálculos teóricos_____	124
Figura 5.14: Gráfico comparativo da SCDE para as energias do propanol e do butanol_____	125

- Figura 5.15:** SCI Elástica C_3H_7OH e C_4H_9OH [24]_____ 127
- Figura 5.16:** Gráfico comparativo dos álcoois para a energia de 20 eV e 100 eV _____ 127
- Figura 5.17:** Gráfico da $P \times t$ com comportamento assintótico onde P atinge a estabilidade em P_s para N_2 _____ 129
- Figura 5.18:** Variação da pressão como tempo expressa por um crescimento linear _____ 129
- Figura 5.19:** $P_s \times T_{FR}$ para o H_2 e N_2 . Com um ajuste polinomial de segunda ordem _____ 130
- Figura 5.20a:** SCDE para o espalhamento de elétrons pelo H_2 . (●) Presente ; (●) Brunger et al. [44]; (●) Shyn e Sharp [46]; (●) Srivastava [2]; (○) Shyn e Cho [55] _____ 132
- Figura 5.20b:** SCDE para o espalhamento de elétrons pelo H_2 . (●) Presente; (●) Khakoo e Trajmar [32]; (●) Shyn e Sharp [46]; (●) Srivastava [2]; (○) Shyn e Cho [55] _____ 133
- Figura 5.21a:** SCDE para o espalhamento de elétrons pelo N_2 para energias de 1 a 5 eV: (●) Presente [49]; (●) Sohn et al. (x 1,5) [50]; (●) Shi et al. [47]; (●) Srivastava [54]; (●) Brennan et al [53]; (●) Shyn e Cho [55] _____ 134
- Figura 5.21b:** SCDE para o espalhamento de elétrons pelo N_2 para energias de 7 a 30 eV: (●) Presente [49]; (●) Shi et al. [47]; (●) Nickel et al. [51]; (●) Gote e Ehrhardt [52]; (●) Brennan et al [53]; (●) Srivastava [54] (●) Shyn e Cho [55] _____ 135
- Figura 5.22:** SCI para o espalhamento elástico de elétrons para o H_2 . (●) Presente; (●) Itikawa [58]; (●) Szymtkowski [59]; (●) Jain [60] _____ 138
- Figura 5.23:** SCI para o espalhamento elastic de electrons pelo N_2 . (●) Presente; (○) Sohn e cols. [50]; (●) SCT de Srivastava e cols. [54] (●) Szymtkowski [59]; (●) Itikawa [61] _____ 138
- Figura 5.24:** Comparação entre todas as energias do H_2 _____ 139
- Figura 5.25:** Comparação entre todas as energias do N_2 _____ 140

Figura 5.26: Crescimento linear da $P \times t$ e gráfico da estabilização da pressão_____142

Figura 5.27: $T_{FR} = aP_s(1 + \epsilon P_s) P_s \times T_{FR}$ _____142

Figura 5.28a: SCDE para o espalhamento de elétrons pela água comparada aos dados experimentais de outros autores para energias de 1 a 10 eV: (●) Presente [78, 79]; (●) Shyn e Cho [67]; (●) Cho et al. [65]; (●) Danjo e Nishimura [66]; (●) Johnstone [68]_____144

Figura 5.28b: SCDE para o espalhamento de elétrons pela água comparada aos dados experimentais de outros autores para energias de 15 a 100 eV: (●) Presente [78, 79]; (●) Shyn e Cho [67]; (●) Cho et al. [65]; (●) Danjo e Nishimura [66]; (●) Johnstone [68]_____145

Figura 5.29: SCI para o espalhamento de elétrons pela água. (●) Presente (SCI); (●) SCT recomendada por Itikawa e Mason [42]; (★) SCT de Szmytkowski [74]; (●) Johnstone (SCI) [68]; (■) Shyn (SCI) [67]; (●) Sueoka (SCT) [16]; (●) Cho (SCI), [65]; (●) Danjo (SCI) [66]_____149

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros para a fenda como fonte para diferentes gases	97
Tabela 2.a: SCDE (10^{-16} cm ² /sr) para o metanol de 1 a 15 eV	107
Tabela 2.b: SCDE (10^{-16} cm ² /sr) para o metanol de 20 a 100 eV	107
Tabela 3.a: SCDE (10^{-16} cm ² /sr) para o etanol de 1 a 10 eV	108
Tabela 3.b: SCDE (10^{-16} cm ² /sr) para o etanol de 15 a 100eV	108
Tabela 4: Valores de SCT Integral para o espalhamento elástico de elétrons para o metanol e etanol. Valores entre parênteses são os erros experimentais	115
Tabela 5.a: SCDE (10^{-16} cm ² /sr) para o propanol de 1 a 10 eV	119
Tabela 5.b: SCDE (10^{-16} cm ² /sr) para o propanol de 15 a 100 eV	120
Tabela 6.a: SCDE (10^{-16} cm ² /sr) para o butanol de 1 a 15 eV	120
Tabela 6.b: SCDE (10^{-16} cm ² /sr) para o butanol de 20 a 100 eV	121
Tabela 7: Valores de SCT Integral para o espalhamento elástico de elétrons para o propanol e butanol. Valores entre parênteses são os erros experimentais	126
Tabela 8.a: SCDE (10^{-16} cm ² /sr) para o H ₂ de 1 a 8 eV	130
Tabela 8.b: SCDE (10^{-16} cm ² /sr) para o H ₂ de 10 a 30 eV	131
Tabela 9.a: SCDE (10^{-16} cm ² /sr) para o N ₂ de 1 a 10 eV	131
Tabela 9.b: SCDE (10^{-16} cm ² /sr) para o N ₂ de 15 a 100eV	132
Tabela 10: Valores de SCT Integral para o espalhamento elástico de elétrons para o H ₂ e N ₂	137
Tabela 11.a: SCDE (10^{-16} cm ² /sr) para a H ₂ O de 1 a 10 eV	143
Tabela 11.b: SCDE (10^{-16} cm ² /sr) para a H ₂ O de 10 a 100 eV	143
Tabela 12: SCl comparada com a SCT de Szymkowski para a H ₂ O	148

LISTA DE SIGLAS

CSUF	California State University Fullerton
CTBE	Centro de Ciência e Tecnologia do Bioetanol
EDCS	Elastic Differential Cross Section
EPEE	Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons
FWHM	Full Width at Half Maximum
MCSM	Multi-Channel Scaller Mode
MFR	Método de Fluxo Relativo
ProÁlcool	Programa Nacional do Álcool
RFM	Relative Flow Method
SC	Seção de Choque
SCA	Seção de Choque Absoluta
SCD	Seção de Choque Diferencial
SCDE	Seção de Choque Diferencial Elástica
SCDI	Seção de Choque Diferencial Inelástica
SCE	Seção de Choque Elástica
SCI	Seção de Choque Integral
SCT	Seção de Choque Total
SE	Static Exchange
SEP	Static exchange with polarization
SMCM	Schwinger Multi-Channel Method
SMCMPP	Schwinger Multi-Channel Method com <i>pseud-Potential</i>
TFR	Taxa de Fluxo Relativo
X	Gás em estudo
Y	Gás padrão de calibragem

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
REFERÊNCIAS	23
2 BASES TEÓRICAS	26
2.1 EXPERIMENTOS DE ESPALHAMENTO	27
2.2 AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO	30
2.3 SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL ELÁSTICA	35
2.4 EXPANSÃO DE ONDAS PARCIAIS	40
2.5 EQUAÇÃO DE LIPPMANN-SCHWINGER	44
2.6 SEÇÃO DE CHOQUE ELÁSTICA NA APROXIMAÇÃO DE BORN APLICADA À EQUAÇÃO DE LIPPMANN-SCHWINGER	49
REFERÊNCIAS	52
3 MÉTODO DE FLUXO RELATIVO	53
3.1 MÉTODO DE FLUXO RELATIVO CONVENCIONAL	54
3.2 NOVO MÉTODO DE FLUXO RELATIVO	61
REFERÊNCIAS	66
4 OBTENÇÃO DE MEDIDAS DE SCDE	68
4.1 ESPECTRÔMETRO DE PERDA DE ENERGIA DE ELÉTRONS	69
4.2 COLETA E ANÁLISE DE DADOS	87
REFERÊNCIAS	99
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	101
5.1 ÁLCOOIS	102
5.1.1 Metanol (CH ₃ OH) e Etanol (C ₂ H ₅ OH)	103
5.1.2 <i>n</i> -Propanol (C ₃ H ₇ OH) e <i>n</i> -Butanol (C ₄ H ₉ OH)	116
5.2 HIDROGÊNIO (H ₂) E NITROGÊNIO (N ₂)	128
5.3 MOLÉCULA DE VAPOR DE ÁGUA (H ₂ O)	140
REFERÊNCIAS	151
6 CONCLUSÕES	156
REFERÊNCIAS	158
Apêndices	159
Apêndice A - Teoria Cinética dos Gases	159

Apêndice B - Distribuição de Velocidades de Maxwell	162
Apêndice C - Livre Caminho Médio (Teoria Cinética)	167
REFERÊNCIAS	171
ARTIGOS PUBLICADOS	172

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, houve um progresso significativo no desenvolvimento de métodos experimentais e teóricos no que diz respeito ao estudo das colisões entre elétrons e moléculas [1 - 6]. Seções de Choque (SC) para excitações eletrônicas de moléculas através de impacto de elétrons com baixa energia são essenciais para o entendimento de diversos processos que ocorrem em várias áreas do conhecimento, como em atmosferas planetárias, astrofísica [7, 8], química com radiações, estudos biológicos como a quebra do DNA [9] e em várias aplicações industriais [10 - 12]. Como um exemplo, na indústria as exigências ambientais para uso de substâncias químicas na fabricação de semicondutores, que não sejam agressivas à atmosfera, têm levado ao uso de substâncias cada vez mais complexas cujas propriedades, como as SC, são ainda desconhecidas. Uma grande variedade de informações que envolvem dados de SC é necessária em diferentes áreas como, por exemplo, precipitações eletrostáticas provocadas por poluentes na atmosfera, como moléculas poliatômicas que até então não podiam ser estudadas pelo MFR convencional. Dados de SC são importantes, também, para verificar teorias de espalhamento e a precisão de dados existentes na literatura. Por outro lado, um estudo sistemático e compreensivo das SC é importante para encontrar correlações entre os elétrons espalhados e as propriedades físico-químicas das moléculas-alvo, que podem indicar o papel das propriedades deste alvo no processo de espalhamento. Conhecendo-se estas correlações, é possível propor fórmulas semi-

empíricas que possam descrever e estimar a SC, principalmente de alvos que são difíceis de se estudar experimentalmente, através de cálculos teóricos, como clusters e alguns íons.

Mesmo após décadas de estudos, a base de dados de SC existente ainda hoje é bastante fragmentada, inclusive para moléculas mais comuns, tais como H_2 , N_2 , e CO . Recentemente, Khakoo *et al.* realizaram medidas para excitação de diversos estados eletrônicos da molécula de N_2 [13,14], tentando entender sérias discrepâncias existentes entre as medidas efetuadas por diferentes grupos de pesquisa. Não há nenhuma medida de SCDE para o espalhamento de elétrons para a maioria das moléculas poliatômicas que possuem os diâmetros moleculares cinéticos desconhecidos, ou mesmo incertos, como por exemplo, os álcoois. Dentro deste contexto, no presente trabalho foram produzidos novos dados de SCDE, inexistentes na literatura. As medidas foram realizadas em um estágio de doutorado sanduíche no grupo de Dr. Murtadha A. Khakoo, na *California State University Fullerton* (CSUF), EUA, utilizando um novo MFR desenvolvido por ele e seus colaboradores [15, 18], O grupo do Dr. Khakoo da CSUF é reconhecido e respeitado mundialmente pelas contribuições e resultados obtidos na área.

O trabalho foi realizado com o objetivo central de obter valores de SCDE para as moléculas dos álcoois: metanol (CH_3OH), etanol (C_2H_5OH) [19], *n*-propanol (C_3H_7OH) e *n*-butanol (C_4H_9OH) [20]. Para ratificar a validade do novo MFR, foram estudados outros dois gases, o N_2 e H_2 , os quais possuem diversos resultados e cálculos na literatura [21 - 23]. Um estudo da molécula de água também foi efetuado [24, 25], com o objetivo de confirmar os dados produzidos, resultando em inesperados e surpreendentes dados que gerou uma publicação no *Physical Review Letters* [24].

O espalhamento de elétrons de baixa energia por metanol, etanol, propanol e butanol somente pode ser desenvolvido graças ao novo MFR. Até então, os estudos das SCDEs eram realizados através do MFR convencional, formulado por Srivastava *et al.* [15], o qual necessita do conhecimento prévio do diâmetro molecular cinético das moléculas, o que não é necessário no novo método.

A proposta de estudar os álcoois foi motivada pela inexistência de dados de suas SCDE e a necessidade de se conhecer suas propriedades fundamentais para o desenvolvimento de novas tecnologias. O conhecimento das SCDE é, por exemplo, necessário para a eficiente utilização dos álcoois, também como biocombustíveis, no modelamento do processo de ignição de motores veiculares por combustão interna, para produção de motores mais econômicos e menos poluentes.

A utilização dos biocombustíveis é uma estratégia que vem ganhando cada vez mais espaço no mercado automobilístico, com o advento do engenhoso motor *flex-fuel*, que permite aos automóveis funcionar a gasolina ou álcool, redimensionando o potencial destes combustíveis no país [26]. De fato, no século XXI, o Brasil descobriu-se candidato a potência energética. Além de encontrar enormes reservas de petróleo no fundo do mar, o país atingiu a maturidade na tecnologia de produção e consumo do etanol a partir da cana-de-açúcar, resultado de programas implementados pelo governo como o *Programa Nacional do Álcool (ProÁlcool* - desde a década de 80), do *Programa Nacional do Biodiesel* e mais recentemente, com a criação do *CTBE – Centro de Ciência e Tecnologia do Bioetanol*. Atualmente o álcool é a segunda maior fonte energética do país, responsável por 16% do total, à frente das hidrelétricas.

Todos estes avanços e estratégias para o aumento do consumo dos biocombustíveis foram motivados pela crescente preocupação com a poluição atmosférica provocada pela emissão de gases tóxicos. Esta poluição é gerada por três tipos de combustão: de veículos automotores, que emitem óxido de nitrogênio, monóxido e dióxido de carbono, dióxido de enxofre, derivados de hidrocarbonetos e chumbo, responsáveis por 40% da poluição atmosférica nas grandes cidades; de indústrias químicas, siderúrgicas, fábricas de cimento e papel e refinarias de petróleo; de queimadas e incineração de lixo doméstico e industrial, responsáveis por emissão de fumaça [27].

O motivo principal em se utilizar o álcool como combustível, não é, necessariamente, para se ter menos poluição, já que é tão poluente quanto o petróleo, uma vez que ele emite taxas semelhantes de poluentes na atmosfera, como o CO₂ durante a queimada da cana. Porém, uma das grandes vantagens em utilizá-lo, está no fato de que este CO₂ proveniente dos biocombustíveis é

reabsorvido pelas plantas do replantio através da fotossíntese, permitindo que se estabeleça um ciclo fechado de carbono no qual o CO_2 é absorvido quando a planta cresce, à medida que as safras são renovadas. Isso não ocorre com combustíveis gerados pelo petróleo, onde o CO_2 armazenado nas reservas subterrâneas a milhões de anos é emitido para atmosfera durante a combustão e não tem por onde serem reabsorvidos. Outra vantagem sobre os combustíveis fósseis se insere no fato que estes combustíveis são finitos, com reservas terrestres que tendem a diminuir e terminar. Isto não ocorre com os álcoois, que são considerados combustíveis alternativos, isto é, materiais biológicos que, quando em combustão, possuem a capacidade de gerar energia para realizar trabalhos, sendo a energia gasta para queimar, inferior à energia que gera posteriormente, consistindo uma fonte de energia renovável [28].

A tese será apresentada em 6 capítulos. O Capítulo 1 consiste da introdução. No Capítulo 2 será apresentada a fundamentação teórica da SCDE para o espalhamento de elétrons por moléculas, o Capítulo 3 é a descrição detalhada do MFR convencional [29, 30] proposta por Srivastava *et al.* [15] e do novo MFR desenvolvido por Khakoo *et al.* [19, 20]. O Capítulo 4 é apresentado o arranjo experimental utilizado para a obtenção da SCDE e metodologias aplicadas. As medidas de SCDE realizadas neste trabalho são apresentadas no Capítulo 5 e finalmente, o Capítulo 6 é dedicado à conclusão do trabalho. A tese apresenta ainda 4 apêndices que versam sobre conceitos básicos relacionados ao trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Zubek, B. Mielewska, G. C. King, *J. Phys. B: Mol. Opt. Phys.* **33** (2000) L527;
- [2] S. D. Parker, C. W. McCurdy, T. N. Rescigno, B. H. Lengsfeld III, *Phys. Rev. A* **43** (1991) 3514;
- [3] S. E. Branchett, J. Tennyson, L. A. Morgan, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **23** (1990) 4625;
- [4] M. A. P. Lima, T. L. Gibson, V. McKoy, W. M. Huo, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 4527;
- [5] B. I. Schneider, L. A. Collins, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **18** (1985) L857;
- [6] K. L. Baluja, C. J. Noble and J. Tennyson, *J. Phys. B* **18**, (1985) 851;
- [7] T. J. Millar, in: *Atomic and Molecular Data and Their Applications*, ed. K.A. Berrington and K. L. Bell, American Institute of Physics, **81**, New York (2001);
- [8] T. Shimazaki, in: *Molecular Processes in Space*, ed. T Watanabe et. al. (New York: PLenum) **173** (1990);
- [9] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels e L. Sanche, *Science* **287** (2000) 1658;
- [10] *Electron Molecule Interactions and Their Applications*, edited by L.G. Christophorou, Academic, New York, vols. **1 e 2** (1984);

- [11] *Molecule Processes in Space*, edited by T. Watanabe et al., Plenum, New York (1990);
- [12] *Plasma Processing of Materials: Scientific Opportunities and Technological Challenges*, Plasma Science Committee National Academy Press, Washington, D.C. (1991);
- [13] M. A. Khakoo, T. S. Wang, e S. Trajmar, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26** (1993) 4845;
- [14] M. A. Khakoo, P. V. Johnson, I. Ozkay, P. Yan, S. Trajmar and I. Kanik, *Phys. Rev. A*, **71** (2005) 062703;
- [15] S. K. Srivastava, A. Chutjian e S. Trajmar, *J. Chem Phys.* **63**, (1975) 2659;
- [16] M. J. Brunger e S. J. Buckman, *Phys. Rep.* **357** (2002) 215;
- [17] S. Trajmar, D. F. Register e A. Chutjian, *Phys. Rep.* **97** (1983) 219;
- [18] M. A. Khakoo, K. Keane, C. Campbell, N. Guzman and K. Hazlett, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40** (2007) 3601;
- [19] M. A. Khakoo, J. Blumer, K. Keane, C. Campbell, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, R. F. da Costa, L. G. Ferreira, M. A. P. Lima, and M. H. F. Bettega, *Phys. Rev. A*, **77** (2008) 042705;
- [20] M. A. Khakoo, J. Muse, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, E. M. de Oliveira, R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A*, **78** (2008) 062714;
- [21] M. Khakoo, S. Trajmar, *Phys. Rev. A*, **34** (1986) 1;
- [22] C. Winstead and V. McKoy, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **36** (1996) 183;
- [23] R. Panajotovic, M. Kitajima, H. Tanaka, M. Jelisavcic, J. Lower, L. Campbell, M. J. Brunger e S. J. Buckman, *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36** (2003) 1615;
- [24] H. Silva, J. Muse, M. C. A. Lopes, M. A. Khakoo, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 033201;
- [25] M. A. Khakoo, H. Silva, J. Muse, M. C. A. Lopes, *Phys. Rev. A* **78** (2008) 052710;

[26] Revista Veja, São Paulo, edição especial 40 anos, Editora Abril, p. 179, ano 41 (Veja 2077) set. 2008;

[27] *Poluição do Ar por Veículos Automotores*, J. L. A. Assumpção, O. L. G. Quelhas, G. B. A. Lima, O. E. de Souza - LATEC - Pós-Grad. em Engenharia de Segurança do Trabalho – Niterói – RJ;

[28] <<http://www.biologo.com.br/ecologia/ecologia8.htm>>;

[29] R. K. Nesbet, *Phys. Rev. A* **20** (1979) 58;

[30] D. F. Register, S. Trajmar e S. K. Srivastava, *Phys. Rev. A*, **21** (1980) 1134.

2 BASES TEÓRICAS

O tratamento clássico da colisão entre duas partículas é feito através da consideração de suas velocidades e parâmetros de impacto. Para o tratamento quântico, o resultado da colisão é obtido através de cálculos de probabilidade considerando o desvio (espalhamento) das partículas através de um ângulo qualquer [1].

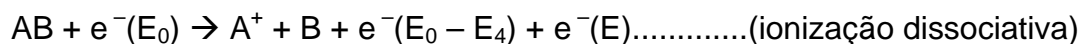
Este capítulo constará das bases teóricas introdutórias para o cálculo da Seção de Choque Diferencial (SCD) evidenciando o espalhamento elástico, em que o estado interno da partícula-alvo não é afetado. O problema de colisão entre duas partículas, como qualquer problema de dois corpos, pode ser tratado através do espalhamento de uma única partícula fictícia de massa reduzida μ , espalhada devido a ação de um potencial centrado na origem do sistema de coordenadas.

A SCDE pode ser obtida utilizando a definição da amplitude de espalhamento, onde a Aproximação de Born é aplicada à equação de Lippmann-Schwinger sob a condição assintótica. Neste capítulo também é apresentada a expressão para a SC em termos dos deslocamentos de fase obtida pelo Método de Ondas Parciais que analisa a equação de Schrödinger para o cálculo desta expressão.

2.1 EXPERIMENTOS DE ESPALHAMENTO

Um grande número de trabalhos experimentais em física envolve o espalhamento de um feixe incidente de elétrons através da colisão com átomos ou moléculas. Esse tipo de experimento comprova teorias de espalhamento e fornece informações sobre a natureza do processo de colisão, através das partículas espalhadas detectadas segundo suas características.

Em se tratando de colisões entre elétrons e alvos gasosos, as partículas incidentes podem ser espalhadas em diferentes direções e conduzir a diferentes reações. Numa colisão com espalhamento elástico, a energia cinética total da partícula incidente não muda podendo ocorrer apenas troca de momento. Num espalhamento inelástico, essa energia varia, sendo que a energia cedida ao alvo pode ser utilizada para excita-lo, ionizá-lo, até mesmo dissociá-lo, quando este alvo for composto por moléculas:



A descrição teórica do processo de colisão atômica ou molecular é feita em termos da evolução da função de onda associada à partícula incidente sob a influência de sua interação com a partícula do alvo. Assim, o espalhamento é não relativístico e a interação é feita através de um potencial. Numa descrição simplificada do problema, pode-se considerar as seguintes hipóteses [2]:

- Que as partículas envolvidas na colisão não possuem spin;
- Possíveis espalhamentos múltiplos são negligenciados. Neste experimento, esta hipótese pode ser considerada devido a utilização de feixe gasoso suficientemente fino, em regime de baixíssima pressão, ou seja, em regime

de fluxo molecular, onde não há interação entre as moléculas do alvo e a possibilidade de espalhamento múltiplo poder ser desprezada;

- São negligenciadas quaisquer interações entre as partículas incidentes;
- São negligenciados possíveis efeitos de coerência das ondas espalhadas;
- O fluxo de partículas detectadas é simplesmente a soma do fluxo de partículas espalhadas por cada uma das partículas do alvo;
- Assume-se que as interações entre as partículas envolvidas na colisão podem ser descritas por uma energia potencial $V(\vec{r})$, que depende somente da posição relativa $\vec{r} = (r, \theta, \phi)$ das partículas. Assim, o problema é tratado em termos do referencial de massa reduzida μ destas partículas com massas m_1 e m_2 respectivamente:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (2.1)$$

Seja Oz a direção de incidência das partículas de massa μ como mostra a Figura 2.1 e $V(\vec{r})$ o potencial localizado ao redor da origem O do sistema de coordenadas.

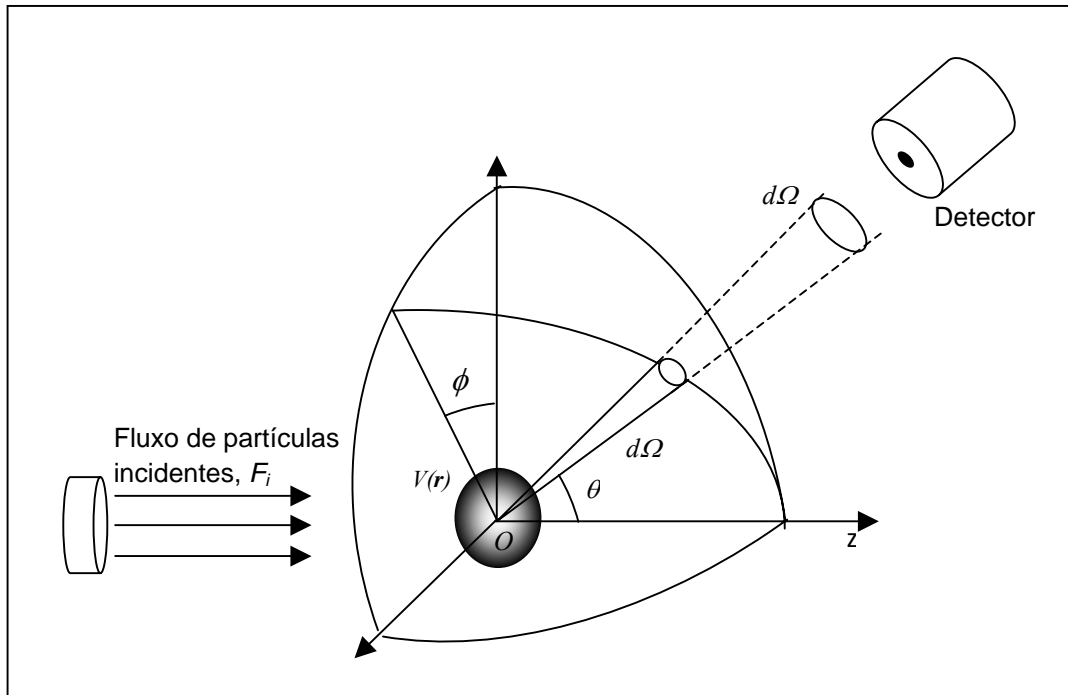


Figura 2.1: Interação de um fluxo de partículas com um potencial espalhador.

De modo geral, F_i é o fluxo de partículas incidentes, isto é, o número de partículas por unidade de tempo que atravessa uma unidade de área perpendicular a Oz . O fluxo F_i é considerado como sendo pequeno o suficiente para que se possa negligenciar a interação entre as partículas do feixe incidente, isto representa trabalhar em condições onde o feixe eletrônico não seja distorcido devido aos efeitos de cargas espaciais.

Coloca-se um detector distante da região de influência do potencial e numa direção fixada pelo ângulo polar θ e pelo ângulo azimutal ϕ , com um parâmetro de abertura O que subtende o ângulo sólido $d\Omega$. O número dn ($[T^{-1}]$) de partículas espalhadas por unidade de tempo, dentro do ângulo sólido $d\Omega$ na direção (θ, ϕ) é proporcional a $d\Omega$ e ao fluxo incidente F_i ($[L^2 T]^{-1}$):

$$dn = F_i \frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} d\Omega \quad (2.2)$$

onde a constante de proporcionalidade é a SCD de espalhamento $\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega}$ ($[L^2]$ - possui dimensões de superfície), uma das mais importantes quantidades a ser determinada em experimentos de espalhamento.

Como o número de partículas dn por unidade de tempo que alcança o detector é igual ao número de partículas que cruza a superfície $\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} d\Omega$, localizada perpendicularmente a Oz do feixe incidente, a Seção de Choque Total (SCT) σ_{tot} é obtida integrando sobre toda a região de ângulo sólido ($d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$):

$$\sigma_{tot} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} \sin\theta d\theta d\phi \quad (2.3)$$

Esta definição se aplica a todas as variedades de espalhamento, incluindo os elásticos e inelásticos, além dos espalhamentos com ionização, excitação, etc.

2.2 AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO

Para descrição teórica de experimentos de espalhamentos envolvendo feixe de partículas incidentes, primeiramente, é necessário representar este feixe matematicamente. Uma descrição mecânico-quântica rigorosa do espalhamento de uma dada partícula incidente por um potencial $V(\vec{r})$ envolve a evolução no tempo de um pacote de onda representando o estado da partícula. A evolução do pacote de onda associado ao feixe incidente pode ser obtida se ele for descrito como uma superposição de estados estacionários. Não será aqui levado em conta a possibilidade de ocorrer mudanças na estrutura interna das partículas do alvo devido ao processo de colisão e, portanto, será tratado apenas os processos de espalhamento elástico. Seja um problema de espalhamento por um potencial independente do tempo que relaciona as partículas com a massa reduzida μ , e com momento $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ bem definido [5].

A descrição deste sistema é feita pelo Hamiltoniano:

$$H = H_o + V(\vec{r}), \quad (2.4)$$

onde H é a energia total do sistema, $V(\vec{r})$ é uma pequena perturbação se comparado com $H_o = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$ representando a energia cinética das partículas.

A função de onda associada à partícula que interage com um campo potencial $V(\vec{r})$ satisfaz a equação de Schrödinger do sistema:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.5)$$

Mais precisamente, o espalhando consiste no estudo de como as soluções da equação diferencial (ondas) que se propagam livremente a partir de um ponto antes da interação sob uma condição contorno, se propagam após a interação para um ponto distante. Para esse tipo de experimento, pode-se basear a discussão na solução independente do tempo da equação de Schrödinger que descreve a evolução da partícula incidente sob influência do potencial $V(\vec{r})$ cuja solução é assumida ser igual a:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\varphi(t) \quad (2.6)$$

A função de onda estacionária é representada por $\psi(\vec{r})$ e descreve o movimento de uma partícula sob a ação do potencial $V(\vec{r})$. Substituindo a equação 2.6 na equação de Schrödinger dependente do tempo (equação 2.5) e aplicando o processo de separação de variáveis, será gerada a equação independente do tempo que descreve a dependência espacial da função de onda como segue:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\psi(\vec{r})} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) = \frac{i\hbar}{\varphi(t)} \frac{d\varphi(t)}{dt}. \quad (2.7)$$

Esta equação possui uma função somente da distância no primeiro membro e uma função dependente somente do tempo no segundo membro. E para se

determinar a parte dependente do tempo $\varphi(t)$, deve-se resolver a equação diferencial ordinária, $i\hbar \frac{d\varphi(t)}{dt} = E\varphi(t)$, cuja solução será igual a:

$$\varphi(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (2.8)$$

Logo, a solução geral da equação de Schrödinger 2.5, que descreve a evolução da partícula incidente sob influência do potencial $V(\vec{r})$ tem solução igual a:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar} \quad (2.9)$$

A função da densidade de probabilidade independente do tempo se origina desta última equação:

$$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi(\vec{r})|^2 \quad (2.10)$$

Classicamente, o potencial independe do tempo e a energia total do sistema é uma constante de movimento. Quanticamente, os estados estacionários são autoestados do Hamiltoniano e são caracterizados pelas energias bem definidas dada por $E = \hbar\omega$. A definição 'estado estacionário' é devido à densidade de probabilidade (equação 2.10) não ter dependência temporal. Reescrevendo a equação de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = \hbar\omega\psi(\vec{r}) \quad (2.11)$$

Estamos interessados nas soluções para energias positivas (que para o espalhamento elástico é conservada durante a colisão). Devido ao número infinito de soluções $\psi(\vec{r})$ com soluções $E > 0$, deve-se encontrar uma solução particular que satisfaça as condições de contorno do problema em interesse [4, 5]:

- O potencial $V(\vec{r})$ decresce mais rapidamente que $1/r$ quando r aproxima de infinito ($r \rightarrow \infty$, condição de contorno assintótica);

- Para grandes valores negativos de t , a partícula incidente é livre e seu estado pode ser representado por um pacote de ondas planas cujo momento linear é único para todas as ondas e igual a $\vec{p} = \vec{k}\hbar$, onde \vec{k} é o vetor de onda incidente;
- A função de onda da partícula contém um termo $e^{ikz} = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$ que é a solução da equação (2.11) e possui valores positivos para a energia $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$;
- O momento inicial e final da partícula são representados, respectivamente por \vec{k}_i e \vec{k}_f , os quais são também chamados vetores de onda, sendo o módulo representado por $k = |\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$.

Define-se, então o potencial $V(\vec{r})$ em termos do potencial reduzido da seguinte forma:

$$V(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2\mu} U(\vec{r}), \quad (2.12)$$

que permite escrever a equação estacionária 2.11 como se segue:

$$\left[\vec{\nabla}^2 + k^2 - U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = 0 \quad (2.13)$$

Quando o pacote de ondas chega à região na qual ele está sob influência do potencial $V(\vec{r})$, sua estrutura é profundamente modificada e a descrição de sua evolução é mais complicada. Para grandes valores positivos de t , ele deixa a região de interação do potencial ($V \approx 0$) e novamente assume uma forma simples, dividindo-se em um pacote de onda transmitida (plana), $e^{ikz} = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$, e um pacote de onda espalhada (esférica). Conseqüentemente a função de onda $\psi(\vec{r})$ que representa o estado de espalhamento estacionário associado com a dada energia $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$, irá ser obtida da superposição de uma onda plana e^{ikz} e uma onda espalhada em direção específica (θ, ϕ) , com dependência radial da forma $\frac{e^{ikr}}{r}$. Em se tratando de

espalhamentos elásticos, a onda divergente tem a mesma energia da onda incidente. Logo $(\vec{\nabla}^2 + k^2) \frac{e^{ikr}}{r} = 0$ para $r \geq r_0$ onde r_0 é um número positivo.

O espalhamento não é geralmente isotrópico e a amplitude da onda que se afasta depende da direção dos ângulos polares $\Omega = (\theta, \phi)$. Finalmente, para um potencial $V(\vec{r})$ de curto alcance ($V(\vec{r}) \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$), a função de onda $\psi(\vec{r})$ associada com um estado estacionário é por definição a solução da equação de Schrödinger $[\vec{\nabla}^2 + k^2 - U(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = 0$, a qual tem comportamento assintótico, que pode ser escrito como a composição de uma onda plana incidente e uma onda esférica espalhada da seguinte forma:

$$\psi(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \left[e^{ikz} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (2.14)$$

onde $f(\theta, \phi)$ é a amplitude de espalhamento para a direção de ângulo sólido $\Omega \equiv (\theta, \phi)$ definido pelos ângulos polares θ e ϕ . A amplitude de espalhamento descreve a amplitude de uma onda esférica se afastando da interação em relação à onda plana incidente. Desde que a amplitude da onda esférica varia com $1/r$, onde r é a distância até o ponto de espalhamento, a unidade da amplitude de espalhamento inclui a unidade de comprimento em relação à onda incidente.

Em suma, a equação 2.14 descreve a teoria quântica de espalhamento para uma partícula, cuja onda incidente associada está viajando na direção z a qual encontra um potencial espalhador e produz uma onda esférica espalhada (Figura 2.2) [1, 4].

Para a determinação da SCD será considerado a densidade de probabilidade de corrente associada com a equação de Schrödinger a qual se dá avaliando-se o espalhamento da onda incidente pelo potencial $V(\vec{r})$. Isto pode ser feito baseando o raciocínio em termos de estados de espalhamento estacionários que descreva esta probabilidade das correntes incidente e espalhada [2], o que será apresentado na próxima seção.

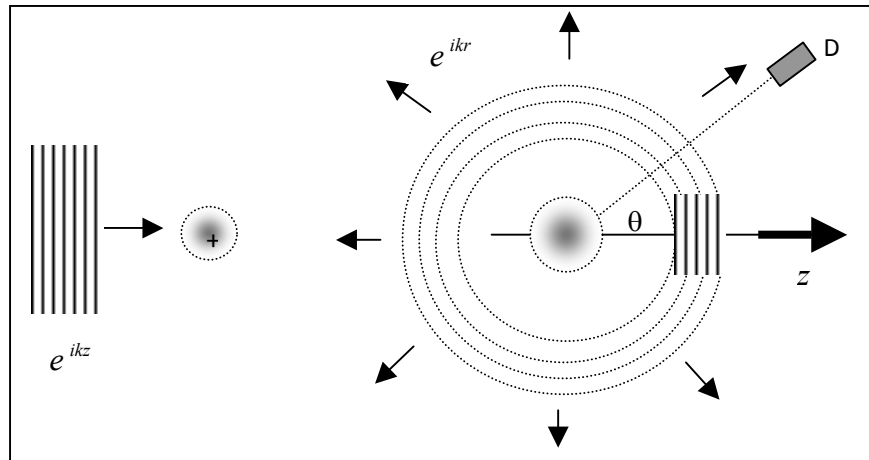


Figura 2.2: Espalhamento de um pacote de ondas planas incidentes gerando ondas esféricas após a interação com o potencial espalhador.

2.3 SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL ELÁSTICA

Uma das mais importantes quantidades determinadas em qualquer tipo de experimento de espalhamento é a SC que pode ter duas variações: SCD e Seção de Choque Integral (SCI). Ambas serão definidas nesta seção.

A definição geral de SC é a razão do número de colisões por unidade de tempo e por unidade de área de espalhamento definida pelo fluxo de partículas incidentes F_i (Figura 2.1). Já a SCD, $\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega}$, varia com a orientação do detector em relação ao feixe incidente e é dada pelo fluxo de partículas espalhadas através de uma esfera por unidade de ângulo sólido, dividido pelo fluxo incidente:

$$\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} = \frac{F_e r^2 d\Omega}{F_i d\Omega} \quad (2.15)$$

Para o cálculo da SCD, considera-se o fluxo da densidade de probabilidade de corrente associada à equação de Schrödinger do estado estacionário (função de onda) [6]. Para calcular as contribuições das ondas, tanto da incidente quanto da

espalhada, para a corrente de probabilidade, em um estado estacionário considera-se inicialmente a densidade de corrente associada com uma função de onda $\psi(\vec{r})$:

$$\vec{j} = \frac{1}{2i} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) \quad (2.16)$$

A densidade de corrente é a medida da densidade de fluxo de carga conservada, logo, a equação acima satisfaz a equação da continuidade, e, além do mais, foi considerado que $\hbar = \mu = 1$:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (2.17)$$

onde ρ é a densidade de carga por unidade de volume. Para um estado estacionário, o gradiente do fluxo de corrente é nulo, isto é, o fluxo de corrente que cruza uma unidade de área seccional não varia com o tempo:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad (2.18)$$

A representação do gradiente de uma função qualquer em coordenadas esféricas polares é:

$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial r} \hat{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \hat{\theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \hat{\phi} \quad (2.19)$$

Considerando a equação 2.14, escrevendo o seu complexo conjugado (c.c.), levando em conta o gradiente em coordenadas esféricas polares, substituindo em 2.16 e usando $z = r \cos \theta$, tem-se o resultado para a parte radial do fluxo de corrente que se afasta do centro de interação através de uma unidade de área perpendicular a \hat{r} :

$$\vec{j} \cdot \hat{r} = \frac{1}{2i} \left(e^{-ikr \cos \theta} + f^*(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr}}{r} \right) \times \frac{\partial}{\partial r} \left(e^{ikr \cos \theta} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right) + c.c. \quad (2.20)$$

De 2.20, tem-se o fluxo da onda plana que se aproxima, $e^{ikr \cos \theta}$ (onda incidente), através de uma unidade de área perpendicular à direção z :

$$\vec{j}_{inc} \cdot \hat{k}_i = k \quad (2.21)$$

e o fluxo da onda esférica espalhada, em coordenadas esféricas polares possui componente radial igual a:

$$\vec{j}_{out} \cdot \hat{r} = \frac{1}{2i} f^*(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] + c.c. \quad (2.22)$$

O mesmo tipo de cálculo é realizado para as outras componentes resultando numa expressão proporcional a r^{-3} , porém, estamos interessados em contribuições assintóticas, por isso considera-se somente a parte radial [6]. Resolvendo a equação acima, considerando $r \rightarrow \infty$ e negligenciando termos de ordens superiores para o gradiente, chega-se a:

$$\vec{j}_{out} \cdot \hat{r} = \frac{k}{2r^2} |f(\theta, \phi)|^2 \quad (2.23)$$

Após a definição do fluxo de corrente incidente e espalhado, a equação 2.20 pode ser reescrita:

$$\vec{j} \cdot \hat{r} = (\vec{j}_{inc} + \vec{j}_{out} + \vec{j}_{int}) \cdot \hat{r} \quad (2.24)$$

onde tem-se o fluxo de corrente incidente \vec{j}_{inc} , o fluxo de corrente espalhada \vec{j}_{out} e a interação entre ambos \vec{j}_{int} . Sendo que a interação entre a onda plana incidente e a onda que se espalha é encontrada através da equação 2.20 com o produto cruzado entre os termos:

$$\vec{j}_{int} \cdot \hat{r} = \frac{1}{2i} \left[e^{-ikr \cos \theta} \frac{\partial}{\partial r} \left(f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right) + f^*(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} e^{ikr \cos \theta} \right] + c.c. \quad (2.25)$$

Desconsiderando os termos de ordens superiores, a equação acima é reescrita como:

$$\vec{j}_{int} \cdot \hat{r} = \frac{k}{2r} f(\theta, \phi) e^{ikr(1-\cos \theta)} + \frac{k}{2r} \cos \theta f^*(\theta, \phi) e^{-ikr(1-\cos \theta)} + c.c. \quad (2.26)$$

O termo de interferência deve ser ignorado se o mesmo oscilar muito rapidamente em função de r quando r é grande. Assim, pode-se calcular o fluxo incidente e o espalhado separadamente. Logo, usando a equação 2.23, o fluxo de partículas espalhadas que atravessa uma unidade de área $r^2 d\Omega$, considerando a condição assintótica para grandes valores de r , é dado por:

$$\vec{j}_{out} = k |f(\theta, \phi)|^2 d\Omega \quad (2.27)$$

O número de partículas que chega ao detector por tempo é igual ao fluxo de partículas espalhadas que atravessa uma determinada área. Assim, de acordo com a definição de SCD na equação 2.15, se dividirmos o fluxo de corrente espalhado da equação 2.27 pelo fluxo de corrente incidente (equação 2.21) dentro de um ângulo sólido $d\Omega$ obtém-se a SCD através da definição básica feita pela amplitude de espalhamento:

$$\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} = |f(\theta, \phi)|^2 \quad (2.28)$$

A equação 2.28 é a quantidade em interesse desse trabalho experimental e é igual ao quadrado absoluto da amplitude de espalhamento (obtida pela resolução da equação de Schrödinger através da densidade do fluxo de correntes) [1 - 6].

A SCT, muito semelhante à equação 2.3 é obtida resolvendo a integração sobre todos os ângulos de espalhamento da equação 2.28:

$$\sigma_{tot} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta |f(\theta, \phi)|^2 d\theta \quad (2.29)$$

A colisão é completamente descrita pela amplitude de espalhamento $f(\theta, \phi)$. Considerando o espalhamento na mesma direção da onda incidente, isto é, para espalhamento a ângulo $\theta = 0$, o termo de interferência não pode ser negligenciado. Neste caso, integrando a equação 2.26 sobre toda região angular pequena $\delta\Omega$ centrada em torno da direção z encontra-se:

$$r^2 \int \vec{j}_{\text{int}} \cdot \hat{r} d\Omega = -4\pi \text{Im} f(\theta = 0) \quad (2.30)$$

A partir de agora, seguem-se alguns passos para se chegar ao resultado final da SCT (equação 2.29) através da amplitude de espalhamento:

a) A corrente através de uma superfície pode ser calculada integrando a equação 2.18 – expressão para a conservação do fluxo de probabilidade sobre a esfera em torno da origem:

$$r^2 \int d\Omega \vec{j} \cdot \hat{r} = 0 \quad (2.31)$$

b) Substitui o fluxo total de corrente descrito pela equação 2.24 na equação 2.31 acima:

$$r^2 \int d\Omega (\vec{j}_{\text{inc}} + \vec{j}_{\text{out}} + \vec{j}_{\text{int}}) \cdot \hat{r} = 0 \quad (2.32)$$

c) Integra-se o fluxo de corrente incidente para todos os ângulos:

$$\int d\Omega \vec{j}_{\text{inc}} \cdot \hat{r} = 0 \quad (2.33)$$

d) Substitui a equação 2.30 em 2.32 levando em conta a equação integral do fluxo de corrente incidente (equação 2.33):

$$r^2 \int d\Omega \vec{j}_{\text{out}} \cdot \hat{r} - 4\pi \text{Im} f(\theta = 0) = 0 \quad (2.34)$$

e) Pela condição assintótica, $r \rightarrow \infty$, levando em conta a equação 2.23 do fluxo de corrente espalhado e a equação 2.28 da SCD, encontra-se a relação do teorema óptico [7]:

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{4\pi}{k} \text{Im} f(\theta = 0) \quad (2.35)$$

Em física, o teorema óptico é uma lei geral da teoria de espalhamento que relaciona a amplitude de espalhamento na direção da onda incidente com a SCT de espalhamento. Onde tem-se que $f(\theta = 0)$ é a amplitude de espalhamento a ângulo

zero. Devido o teorema óptico ser obtido a partir da conservação da probabilidade de corrente, ele possui uma vasta aplicação, e em mecânica quântica, a σ_{tot} inclui os espalhamentos elásticos e inelásticos. Este teorema nos diz que $f(\theta = 0)$ não pode ser real em todas as direções e que em particular, a amplitude $f(\theta = 0)$ tem uma parte imaginária positiva na direção de espalhamento da onda incidente (*forward direction*).

Este problema se tornará mais claro com a discussão de ondas parciais. Contudo, as seções que se seguem serão apresentadas algumas técnicas para se calcular a amplitude de espalhamento: análise através da expansão de ondas parciais e a Aproximação de Born [2,6].

2.4 EXPANSÃO DE ONDAS PARCIAIS

Este tratamento é adequado a um potencial central $V(\vec{r})$, com simetria esférica, onde o potencial espalhador introduz um deslocamento de fase δ_l entre a onda esférica livre com momento bem definido k [2, 4, 6]. A SCT é encontrada a partir da combinação de todos os deslocamentos de fase δ_l .

Uma partícula que interage com este tipo de potencial e espalha-se elasticamente possui momento angular orbital l conservado durante a colisão em relação à partícula do alvo. Assim, para simplificar o problema, expande-se a função de onda de espalhamento estacionário $\psi(\vec{r})$ e a amplitude de espalhamento em um conjunto completo de funções de mesma base. Uma escolha natural para este problema de potencial central é a expansão utilizando ondas esféricas, mas só porque os estados são independentes de ϕ e possuem simetria cilíndrica em torno da direção de \vec{k}_i , portanto a influência do potencial é somente sobre a dependência radial [4]. Seja a equação radial de Schrödinger definida por:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)\hbar^2}{r^2} \right] \chi_l(r) = 0 \quad (2.36)$$

Será considerada a solução da equação de Schrödinger para o espalhamento de uma onda plana na direção z por um potencial central localizado na origem, tal que a forma assintótica do estado estacionário de espalhamento da equação 2.14 pode ser reescrita como:

$$\psi(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i k r \cos \theta} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{i k r}}{r} \quad (2.37)$$

onde a onda plana $e^{i k z}$ foi reescrita como $e^{i k r \cos \theta}$. Assim, esta onda plana pode ser expandida como uma soma sobre ondas esféricas, em termos dos polinômios de Legendre:

$$e^{i k z} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta) \quad (2.38)$$

O interesse está somente nas ondas esféricas se afastando que originaram do espalhamento pelo potencial. As funções radiais $j_l(kr)$ que aparecem na expansão acima são as funções de Bessel esféricas. A simetria rotacional azimutal da onda plana com o potencial esférico em torno da direção da onda incidente comprova a dependência angular da função de onda somente por $P_l(\cos \theta)$. O coeficiente $i^l(2l+1)$ é deduzido em diversos livros de quântica [1 - 8].

A onda plana $e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}$ é a solução trivial da equação de Schrödinger com potencial nulo e, além disso, $P_l(\cos \theta)$ forma um conjunto linearmente independente, onde cada termo $j_l(kr) P_l(\cos \theta)$ individualmente deve ser solução da equação de Schrödinger e é chamado de Estado de Espalhamento Estacionário da Onda Parcial e o primeiro objetivo é encontrar a equação que satisfaz este produto. O termo $j_l(kr)$ satisfaz a equação radial dada pela equação 2.36. Cada uma é solução da equação de Schrödinger, e após ter resolvido estas equações individuais, a reconstrução da função de onda global pode ser feita somando-se as soluções individuais. Assim, o problema de espalhamento é simplificado e separado em diversos outros pequenos problemas de espalhamento, onde cada um deles é representado por um momento angular individual l .

Esta aproximação é chamada de Análise de Ondas Parciais para o estado de espalhamento estacionário, com momento angular bem definido. Do mesmo modo, a decomposição de f é uma análise de onda parcial da amplitude de espalhamento.

Para expressar a equação de SC em termos da diferença de fase, deve-se encontrar uma superposição linear de ondas parciais com comportamento assintótico (equação 2.39 abaixo).

No caso de um potencial central, o cálculo é simétrico com rotação em torno do eixo z definido pelo feixe incidente, fazendo com que a função de onda do espalhamento estacionário $\psi(\vec{r})$ seja independente do ângulo azimutal ϕ [9].

A função radial para a onda parcial distante da origem, considerando potencial nulo é:

$$j_l(kr) \rightarrow \frac{1}{kr} \operatorname{sen}\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) = \frac{1}{2ik} \left(\frac{e^{+i(kr-l\pi/2)}}{r} - \frac{e^{-i(kr-l\pi/2)}}{r} \right) \quad (2.39)$$

Se o potencial é diferente de zero com simetria esférica, a única mudança possível para a solução de onda estacionária na região assintótica, distante da origem onde o potencial é nulo é através da adição de uma diferença de fase δ :

$$\operatorname{sen}\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) \rightarrow \operatorname{sen}\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l(k)\right) \quad (2.40)$$

Assim, a função de onda assintótica deve ter a seguinte equação:

$$\frac{1}{2ik} \left(\frac{e^{+i(kr-l\pi/2)}}{r} - \frac{e^{-i(kr-l\pi/2)}}{r} \right) \rightarrow \frac{1}{2ik} \left(\frac{S_l(k)e^{+i(kr-l\pi/2)}}{r} - \frac{e^{-i(kr-l\pi/2)}}{r} \right) \quad (2.41)$$

a qual introduz a matriz de espalhamento (matriz S):

$$S_l(k) = e^{2i\delta_l(k)} \quad (2.42)$$

Pela conservação da probabilidade, se não existir espalhamento, da equação 2.42, $|S|=1$, o que significa que a diferença de fase é considerada ser zero e a matriz S unitária.

Logo, utilizando estas últimas considerações 2.40, 2.41 e 2.42, pode-se reescrever a expansão da onda plana:

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_l i^l (2l+1) \frac{1}{2ik} \left(\frac{e^{+i(kr-l\pi/2)}}{r} - \frac{e^{-i(kr-l\pi/2)}}{r} \right) P_l(\cos \theta) \quad (2.43)$$

O fator de diferença de fase da onda se afastando da origem é:

$$\frac{e^{-i(kr-l\pi/2)}}{r} \rightarrow \frac{S_l(k) e^{+i(kr-l\pi/2)}}{r} \quad (2.44)$$

Assim, o espalhamento pelo potencial é a diferença entre esses dois termos. A função de onda na região assintótica, incluindo a onda plana incidente é representada por:

$$\psi(r, \theta) = e^{ikr \cos \theta} + \left(\sum_l (2l+1) \frac{(S_l(k)-1)}{2ik} P_l(\cos \theta) \right) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (2.45)$$

O fator i^l cancelou o $e^{-l\pi/2}$. O (-1) em $(S_l(k)-1)$ é representado pela ausência de espalhamento, e a matriz $S=I$ é unitária. A equação mostra que não há dependência com o ângulo azimutal.

A equação 2.37 para a forma assintótica do espalhamento estacionário possui a amplitude de espalhamento. Comparando 2.45 com a equação 2.37 encontra-se uma expressão para a amplitude de espalhamento em termos do fator diferença de fase da onda parcial (para potencial com simetria esférica):

$$f(\theta) = \sum_l (2l+1) \frac{(S_l(k)-1)}{2ik} P_l(\cos \theta) = \sum_l (2l+1) f_l(k) P_l(\cos \theta), \quad (2.46)$$

onde a amplitude de espalhamento da onda parcial, ou simplesmente amplitude da onda parcial é:

$$f_l(k) = \frac{(S_l(k)-1)}{2ik} = \frac{1}{k} e^{i\delta_l(k)} \text{sen } \delta_l(k) \quad (2.47)$$

A soma das amplitudes da onda parcial é a amplitude de espalhamento total:

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_l (2l+1) e^{i\delta_l(k)} \text{sen } \delta_l(k) P_l(\cos \theta) \quad (2.48)$$

A partir desta amplitude se escreve a SCT:

$$\begin{aligned} \sigma &= \int |f(\theta)|^2 d\Omega = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \text{sen } \theta d\theta = \\ &= 2\pi \int_0^\pi \left| \frac{1}{k} \sum_l (2l+1) e^{i\delta_l(k)} \text{sen } \delta_l(k) P_l(\cos \theta) \right|^2 \text{sen } \theta d\theta \end{aligned} \quad (2.49)$$

Utilizando a normalização dos polinômios de Legendre [2]:

$$\int_0^\pi P_l^2(\cos \theta) \text{sen } \theta d\theta = \frac{2}{2l+1} \quad (2.50)$$

Finalmente a SCT é a soma de cada SC para cada valor de l :

$$\sigma = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |f_l(k)|^2 = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \text{sen}^2 \delta_l \quad (2.51)$$

Para provar o teorema óptico para o espalhamento por um potencial simétrico, basta pegar a parte imaginária de cada lado da equação 2.48 [6, 7].

Considerando $\theta = 0$ e $P_l(1) = 1$:

$$\text{Im } f(\theta = 0) = \frac{1}{k} \sum_l (2l+1) \text{sen}^2 \delta_l(k) \quad (2.52)$$

Comparando esta equação com 2.51:

$$\text{Im } f(0) = \frac{k}{4\pi} \sigma \quad (2.53)$$

2.5 EQUAÇÃO DE LIPPMANN-SCHWINGER

Será mostrado aqui que a função $\psi(\vec{r})$ é também a solução da equação integral do espalhamento a qual incorpora a condição de contorno do problema de

espalhamento. Isto se deve à presença da função de Green nas fórmulas que serão descritas [2, 6].

A equação Lippmann-Schwinger tem por solução, estados de espalhamento estacionários, cuja solução assintótica é da forma da função de onda da equação 2.14.

Seja a equação de autovalor $[\vec{\nabla}^2 + k^2 - U(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = 0$ escrita da forma:

$$[\vec{\nabla}^2 + k^2]\psi(\vec{r}) = U(\vec{r})\psi(\vec{r}). \quad (2.54)$$

Onde utilizou-se o potencial reduzido definido pela equação 2.9. Supondo a existência de uma função $G(\vec{r})$, tal que:

$$[\vec{\nabla}^2 + k^2]G(\vec{r}) = \delta(\vec{r}), \quad (2.55)$$

onde $G(\vec{r})$ é a função de Green do operador diferencial $[\vec{\nabla}^2 + k^2]$, e a solução geral da equação 2.54 é dada pela equação integral abaixo:

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) + \int d^3r' G(\vec{r} - \vec{r}')U(\vec{r}')\psi(\vec{r}'), \quad (2.56)$$

onde $\psi_0(\vec{r})$ é uma solução da equação homogênea e a função de Green pode ser chamada de propagador [7]:

$$[\vec{\nabla}^2 + k^2]\psi_0(\vec{r}) = 0, \quad (2.57)$$

que obedece a equação 2.28. Assumindo que o operador pode se mover dentro da integral, ele agirá somente sobre a variável r .

$$\begin{aligned} [\vec{\nabla}^2 + k^2]\psi(\vec{r}) &= 0 + \int d^3r' [\vec{\nabla}^2 + k^2]G(\vec{r} - \vec{r}')U(\vec{r}')\psi(\vec{r}') = \\ & \int d^3r \delta(\vec{r} - \vec{r}')U(\vec{r}')\psi(\vec{r}') = U(\vec{r})\psi(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.58)$$

Considerando a relação conhecida da função delta $\vec{\nabla}^2\left(\frac{1}{r}\right) = -4\pi\delta(\vec{r})$, quando $G(\vec{r})$ se aproxima da origem, ele se comporta como $-\frac{1}{4\pi r}$, e isso implica que:

$$G_{\pm}(r) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr}}{r} \quad (2.59)$$

são soluções de 2.55 pois,

$$\vec{\nabla}^2 G_{\pm}(r) = e^{\pm ikr} \vec{\nabla}^2\left(-\frac{1}{4\pi r}\right) - \frac{1}{4\pi r} \vec{\nabla}^2(e^{\pm ikr}) + 2\left[\vec{\nabla}\left(-\frac{1}{4\pi r}\right)\right] \cdot \left[\vec{\nabla}e^{\pm ikr}\right] \quad (2.60)$$

resultando em:

$$\vec{\nabla}^2 G_{\pm}(\vec{r}) = -k^2 G_{\pm}(\vec{r}) + \delta(\vec{r}). \quad (2.61)$$

As funções G_+ e G_- são chamadas, respectivamente funções de Green da onda se afastando e da onda se aproximando do centro do potencial espalhador. De fato a forma da autofunção de 2.14 sugere a escolha de e^{ikz} para $\psi_o(\mathbf{r})$ e a escolha da função de Green para a onda se afastando $G_+(\mathbf{r})$ para $G(\mathbf{r})$. Logo a 'equação integral de espalhamento', também chamada de equação de Lippmann-Schwinger [8] pode ser escrita como:

$$\psi(\vec{r}) = e^{ikz} + \int d^3r' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \psi(\vec{r}'), \quad (2.62)$$

a qual tem por solução assintótica a equação 2.14. Esta equação corresponde à equação de Schrödinger incorporadas as condições de contorno inerentes à função de Green.

Porém a equação 2.62 ainda contém a função $\psi(\vec{r}')$ desconhecida, e portanto, não tem solução exata. Sua solução pode, entretanto ser encontrada através da Aproximação de Born.

Considera-se o ponto M localizado na posição \vec{r} , muito longe de qualquer ponto P localizado na posição \vec{r}' próxima a zona de influência do potencial, cuja dimensão linear é da ordem de L , onde $r \gg L$ e $r' \lesssim L$ conforme mostra a Figura 2.3:

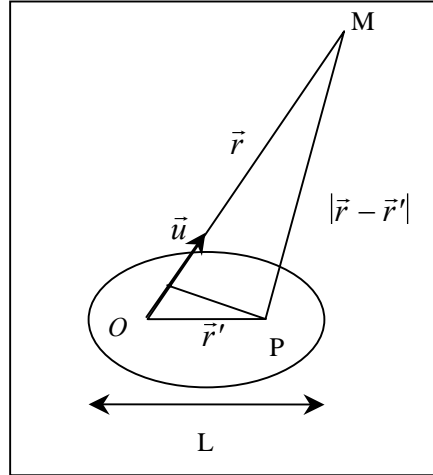


Figura 2.3: Definição de parâmetros para o cálculo aproximado da distância $|\vec{r} - \vec{r}'|$.

Desde que o ângulo entre MO e MP seja muito pequeno, o comprimento MP é igual à projeção de MP sobre MO :

$$|\vec{r} - \vec{r}'| \sim r - \vec{u} \cdot \vec{r}', \quad (2.63)$$

onde \vec{u} é o vetor unitário na direção de \vec{r} . Logo, para um grande valor de r tem-se::

$$G_+(r - r') = -\frac{1}{4\pi r} \frac{e^{ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} e^{-ik\vec{u} \cdot \vec{r}'}. \quad (2.64)$$

Substituindo esta equação na 2.62, obtém-se o comportamento assintótico de $\psi(\vec{r})$:

$$\psi(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3 r' e^{-ik\vec{u} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi(\vec{r}'). \quad (2.65)$$

Comparando com $\psi(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{ikz} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$:

$$f(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3\vec{r}' e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi(\vec{r}'), \quad (2.66)$$

que mostra que as soluções da equação integral de espalhamento são de fato estados de espalhamento estacionários. A amplitude de espalhamento 2.66 depende do potencial e dos ângulos de espalhamento θ e ϕ . Esta quantidade está diretamente relacionada com a SCD na equação 2.28.

Seja o vetor de onda incidente \vec{k}_i , um vetor de módulo k dirigido ao longo do eixo Oz do feixe incidente como mostra a Figura 2.4, tal que,

$$e^{ikz} = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \quad (2.67)$$

e o vetor \vec{k}_d com o mesmo módulo k , cuja direção é fixada pelos ângulos θ e ϕ , denominado vetor da onda espalhada:

$$k_d = k \cdot \vec{u}. \quad (2.68)$$

O vetor da onda espalhada na direção (θ, ϕ) ou *vetor troca de momento* é dado pela diferença entre \vec{k}_i e \vec{k}_d :

$$\vec{K} = \vec{k}_d - \vec{k}_i \quad (2.69)$$

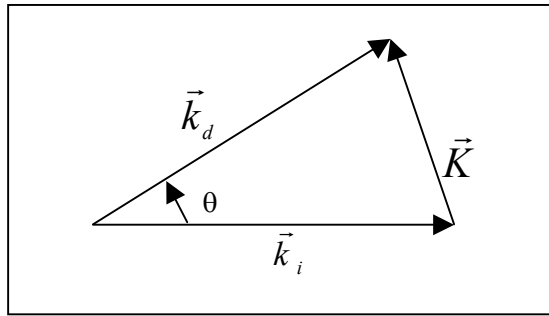


Figura 2.4: Vetor troca de momento \vec{K} , vetor de onda incidente \vec{k}_i e vetor da onda espalhada \vec{k}_d .

2.6 SEÇÃO DE CHOQUE ELÁSTICA NA APROXIMAÇÃO DE BORN APLICADA À EQUAÇÃO DE LIPPMANN SCHWINGER

A Aproximação de Born consiste em um método simples, utilizado no cálculo da SC de problemas de espalhamento elásticos [2, 4, 6]. É um método preciso se o potencial espalhador é suficientemente pequeno e onde há espalhamento de elétrons de altas energias, ou seja, colisões rápidas.

Escrevendo o termo da onda incidente em termos do vetor troca de momento a equação integral de espalhamento (Lippmann-Schwinger) assume a forma:

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int d^3r' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \psi(\vec{r}'). \quad (2.70)$$

O problema relacionado a esta equação é que não se conhece o valor de $\psi(\vec{r}')$, então não há como resolver a integral e encontrar $\psi(\vec{r})$. A Aproximação de Born é dada pela solução aproximada da equação integral de espalhamento 2.70, através de um método iterativo no tratamento do potencial reduzido $U(\vec{r})$ como uma pequena perturbação, que será descrito a seguir:

Assim, pode-se formar uma equação para $\psi(\vec{r}')$ mudando-se a notação de $(\vec{r} \Rightarrow \vec{r}'; \vec{r}' \Rightarrow \vec{r}'')$ permitindo-se escrever:

$$\psi(\vec{r}') = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} + \int d^3 r'' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}'') \psi(\vec{r}''). \quad (2.71)$$

Inserindo esta expressão em 2.70 obtém-se:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int d^3 \vec{r}' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} + \\ &+ \int d^3 \vec{r}' \int d^3 \vec{r}'' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') G_+(\vec{r}' - \vec{r}'') U(\vec{r}'') \psi(\vec{r}''). \end{aligned} \quad (2.72)$$

Os dois primeiros termos do lado direito da equação acima são conhecidos, somente o terceiro deles é uma função desconhecida, então, repetimos o mesmo procedimento e trocamos ($\vec{r} \Rightarrow \vec{r}'$; $\vec{r}' \Rightarrow \vec{r}''$):

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int d^3 \vec{r}' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} + \\ &+ \int d^3 \vec{r}' \int d^3 \vec{r}'' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') G_+(\vec{r}' - \vec{r}'') U(\vec{r}'') e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}''} + \\ &+ \int d^3 \vec{r}' \int d^3 \vec{r}'' \int d^3 \vec{r}''' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') G_+(\vec{r}' - \vec{r}'') U(\vec{r}'') G_+(\vec{r}'' - \vec{r}''') U(\vec{r}''') \psi(\vec{r}'''). \end{aligned} \quad (2.73)$$

onde os três primeiros termos são conhecidos e o quarto desconhecido. Dessa maneira pode-se construir a expansão de Born para $\psi(\vec{r})$, passo a passo.

A utilidade da expansão de Born é que cada termo sucessivo na expansão tem somente uma potência mais alta em U se comparada com o termo anterior e se o potencial é suficientemente fraco, os termos sucessivos se tornam cada vez menores e a expansão pode ser limitada apenas ao primeiro termo que substituído na equação 2.66 fornece a 'Aproximação de Born' para amplitude de espalhamento:

$$f^B(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3 \vec{r}' e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}'), \quad (2.74)$$

onde \vec{K} é o vetor troca de momento definido pela equação 2.69 e Figura 2.4. Note que na aproximação de Born a amplitude de espalhamento $f^B(\theta, \varphi)$ é proporcional à transformação de Fourier para o potencial $U(\vec{r})$ com relação a \vec{K} . Se o potencial possui simetria esférica, $U(\vec{r}) = U(r)$ e a equação 2.74 será simplificada tomando \vec{K} como o eixo polar e integrando sobre $d\Omega'$. Assim:

$$f^B(\theta) = -\frac{2\mu}{\hbar^2 K} \int_{-\infty}^{\infty} \text{sen}(Kr) r V(r) dr \quad (2.75)$$

e o módulo da transferência de momento é dado por $K = 2k \text{sen}(\theta/2)$ e $k = |k_f| = |k_i|$ de acordo com a Figura 5 [4, 5].

Considerando que $V(r) = \frac{\hbar^2}{2\mu} U(r)$, a equação 2.28 para a SCDE, a equação 2.75 para a Amplitude de Espalhamento de Born e integrando sobre todos os ângulos, obtém-se a SCDE na aproximação de Born dada pela transformada de Fourier do potencial:

$$\sigma_k^{(B)}(\theta, \phi) = \frac{\mu^2}{4\pi^2 \hbar^4} \left| \int d^3\vec{r} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} V(\vec{r}) \right|^2. \quad (2.76)$$

Como a direção e o módulo do vetor troca de momento \vec{K} depende do módulo k de \vec{k}_i e \vec{k}_d e da direção de espalhamento, então para uma dada direção θ e ϕ a *Seção de Choque de Born* varia com k , isto é, com a energia do feixe incidente. Da mesma forma, para dada energia, $\sigma^{(B)}$ varia com θ e ϕ . Em resumo, a Aproximação de Born troca a equação do estado de espalhamento estacionário $\psi(\vec{r})$ por uma onda plana $e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}}$ numa expressão para a amplitude de espalhamento. Porém é importante fixar que isso é feito para um caso particular em que se considera a perturbação fraca o suficiente gerada por um potencial esfericamente centralizado na origem.

REFERÊNCIAS

- [1] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, 2nd ed, Prentice Hall, 2005;
- [2] C. C. Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, “*Quantum Mechanics*”, vl. II, John Wiley & Sons, New York – London – Sydney – Toronto – (1977);
- [3] J. Simons, J. Nichols, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1997;
- [4] P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd Ed., Oxford University Press, (1996);
- [5] Y. Peleg, R. Onini, E. Zaarur, *Theory and Problems of Quantum Mechanics*, McGraw-Hill (1998);
- [6] Philip G. Burke, Charles J. Joachain, *Theory of Electron-Atom Collisions – Part 1: Potential Scattering*, Plenum Press – New York and London, (1995);
- [7] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, revised edition, Addison-Wesley Publishing Company, Hawaii, 1994; [8] J. Schwinger, *Phys. Rev.* **72**, 742 (1947);
- [9] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Course of Theoretical Physics, Quantum Mechanics*, vol 3, 3^o ed, Pergamon Press, Oxford, 1977;

3 MÉTODO DE FLUXO RELATIVO

A obtenção de medidas normalizadas de SCD para o espalhamento elástico de elétrons tem sido largamente realizada nas últimas décadas, através de um método formulado por Srivastava *et al.* [1, 2], o qual é denominado Método de Fluxo Relativo (MFR), empregado para energias baixas e intermediárias, entre 1 e 100 eV. Esta técnica foi bastante revolucionária na época, devido à existência de pouquíssimos valores absolutos de SCD, como era o caso do Hidrogênio e o Hélio [3 - 5]. Várias dificuldades experimentais estavam associadas à determinação de Seções de Choque Absolutas (SCA) ou até mesmo a normalização das SC para a escala absoluta através de métodos indiretos, que dependiam da técnica utilizada.

O MFR convencional emprega a razão da SCDE de um gás em estudo para um gás padrão, utilizando a geometria de feixes cruzados [6, 7] em que as densidades relativas dos respectivos alvos são determinadas por medidores de fluxo calibrados. Os valores absolutos da SCD do gás em estudo são obtidos multiplicando estas razões das densidades relativas pela SCD do gás padrão. Contudo, as pressões de ambos os gases dentro do reservatório devem ser ajustadas de acordo com o livre caminho médio λ de cada molécula do gás que depende diretamente do tamanho da mesma para que as pressões estejam, também em razão: $P_y/P_x = \delta_x^2/\delta_y^2$, onde $\delta^2 \propto 1/\lambda$.

Seguindo o método de Srivastava et al., Hughes et al. [7] incorporou uma fonte de gás móvel ao experimento de fluxo relativo para uma melhor determinação do sinal de elétrons espalhados pelo *background*. Posteriormente, Khakoo et al. [9], inovou a versão convencional do MFR, propondo um novo método onde não há a necessidade de se conhecer o diâmetro molecular cinético para se alcançar a razão das pressões, trocando a agulha injetora de gás por uma fenda. Esta é uma das principais vantagens dessa nova versão em comparação ao método convencional, construída no laboratório de Dr. Khakoo, onde foi realizado o estágio de doutorado sanduíche. Ambos os MFRs (convencional e o novo método proposto por Khakoo et al) serão detalhados e comparados a seguir.

3.1 MÉTODO DE FLUXO RELATIVO CONVENCIONAL

Esta seção foi baseada no tratamento teórico e experimental do MFR original primeiramente formulado por Srivastava et al. [1] para uma melhor descrição da técnica para se obter a SCDE. O MFR tem sido muito utilizado nos últimos 40 anos para se determinar a SCD [10, 12], tanto elástica quanto inelástica de diversos alvos.

O experimento de SCD envolve a colisão de um feixe de elétrons com um alvo gasoso de partículas atômicas ou moleculares, empregando a geometria de feixes cruzados [6]. Para espalhamento elástico de elétrons de baixa energia, a SCD que é normalmente utilizada é obtida da interação elétron-Hélio, a qual tem sido medida extensivamente [2 - 5]. Será chamado aqui de X o gás em estudo e de Y o gás padrão de calibragem, que neste caso é o Hélio. As densidades dos gases são precisamente determinadas por medidas de fluxo, calibradas para o gás Y. O método transforma as medias relativas de SCD em escala absoluta pela razão entre a SCD do gás Y e o gás X. Um resultado importante dessas medidas é que, uma vez tendo a SCD elástica absoluta, a SCD inelástica absoluta [14] pode ser obtida medindo a intensidade das razões da inelástica pela elástica.

Em um experimento de espalhamento diferencial de elétrons, o feixe de gás é produzido efusivamente por uma agulha ou arranjo capilar e os elétrons provenientes do canhão, após se chocarem com as moléculas do alvo são

espalhados em todas as direções. As medidas experimentais consistem em determinar a energia e a distribuição angular destes elétrons espalhados em função da energia de impacto. A quantidade obtida experimentalmente é o número de elétrons espalhados por segundo de uma energia particular, dentro de um ângulo θ , o qual é medido em relação à direção do feixe incidente. Esta quantidade é a SCD para o processo em estudo, elástico ou inelástico.

Os elétrons provenientes do canhão possuem uma direção perpendicular à direção do feixe de moléculas, cuja velocidade molecular é negligenciável se comparada com a velocidade dos elétrons do feixe incidente. Cada elemento de volume da região de colisão contribuirá para o espalhamento de elétrons. Assumindo esse espalhamento ser simples, o número de elétrons detectados por segundo que foram espalhados por um elemento de volume $d\tau$ dentro de um elemento de ângulo sólido $d\Omega$ é dado por:

$$dI_s(E_0, \theta) = k \frac{d\sigma(E_0, \theta)}{d\Omega} I_e n d\Omega d\tau \quad (3.1)$$

onde $\frac{d\sigma(E_0, \theta)}{d\Omega}$ é a SCD em unidades de área/sr; I_e é o número de elétrons por segundo que cruzam uma unidade de área dentro de $d\tau$, n é a densidade de moléculas em $d\tau$; k é a constante de eficiência do sistema analisador.

A Figura 3.1 mostra um desenho esquemático da região de colisão em detalhes para um experimento convencional de fluxo relativo e a Figura 3.2 do espectrômetro acoplado às linhas de gás do experimento atual.

O número de elétrons por segundo $I_s(E_0, \theta)$, espalhados pela interação com o volume V e detectados em um ângulo θ dentro de um ângulo sólido Ω é obtido integrando a equação 3.1:

$$I_s(E_0, \theta) = k \int_V \int_{\Omega} \frac{d\sigma(E_0, \theta)}{d\Omega} I_e n d\Omega d\tau \quad (3.2)$$

Assumindo que se pode usar uma média da SC, $\frac{d\sigma(E_0, \theta)}{d\Omega}$, sobre todo o elemento de volume e todo elemento de ângulo sólido, a equação 3.2 pode ser reescrita como:

$$I_s(E_0, \theta) = k \frac{d\sigma(E_0, \theta)}{d\Omega} \int_{V} \int_{\Omega} I_e n d\Omega d\tau \quad (3.3)$$

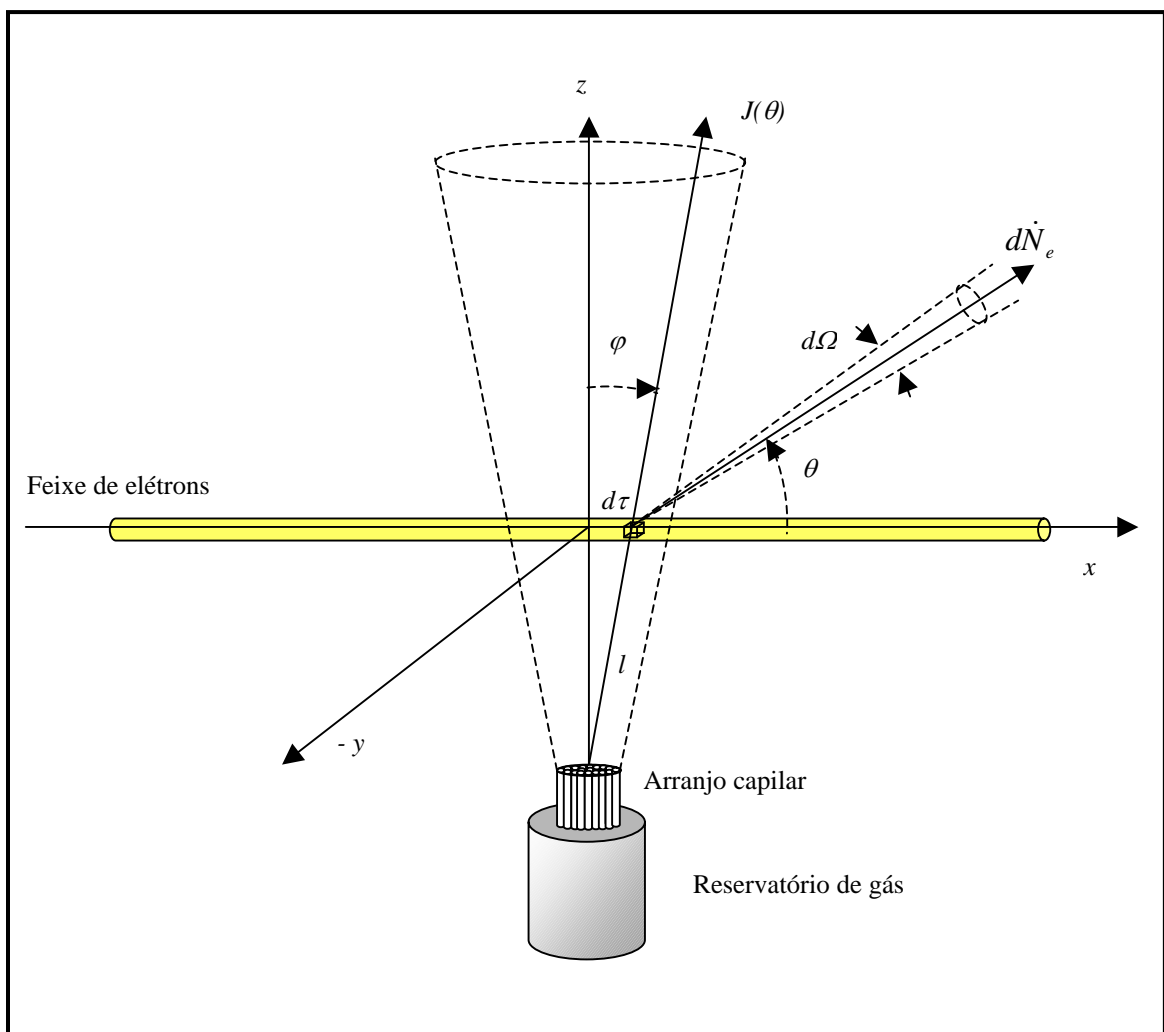


Figura 3.1: Desenho esquemático da região de colisão. $J(\theta)$ é o fluxo de moléculas/s.sr em um ângulo polar ϕ , $dI_s(E_0, \theta)$ representa o número de elétrons elasticamente espalhados dentro do ângulo sólido $d\Omega$ e em um ângulo θ em relação à direção do feixe.

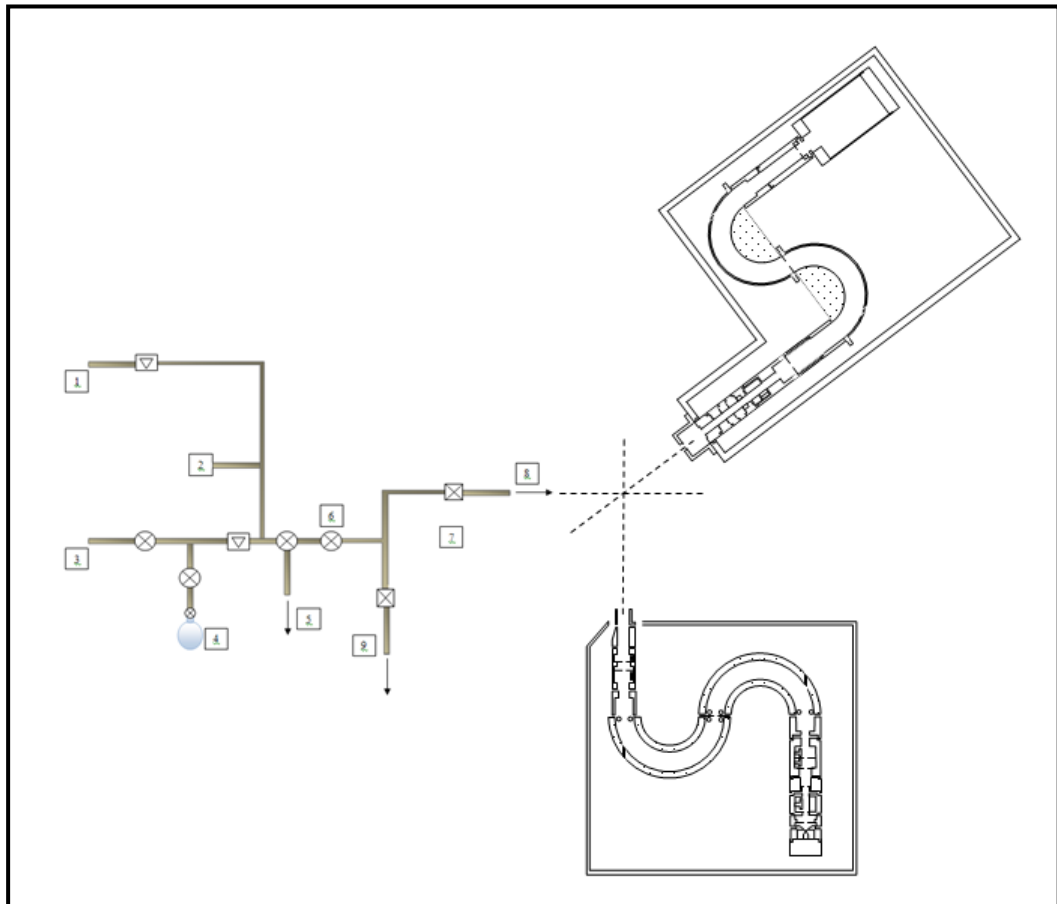


Figura 3.2: Desenho esquemático do Espectrômetro acoplado às linhas de gás. 1: gás Y; 2: medidor de pressão; 3: gás X; 4: gás Z (conexão extra de gás); 5: bombeamento; 6: válvula de segurança; 7: válvulas eletrônicas; 8: para o alvo; 9: background; Abaixo: canhão de elétrons; Acima: sistema analisador.

Outra quantidade necessária para os cálculos é a velocidade média das moléculas \bar{v}_m , que se relaciona com o número de moléculas por segundo que cruzam uma unidade de área dado por F (fluxo) da seguinte forma:

$$n = \frac{F}{\bar{v}_m} \quad (3.4)$$

Substituindo 3.4 em 3.3:

$$I_s(E_0, \theta) = k \frac{d\sigma(E_0, \theta)}{d\Omega} \frac{1}{\bar{v}_m} \int_V \int_{\Omega} I_e F d\Omega d\tau \quad (3.5)$$

A fim de simplificar a notação, daqui por diante a integral dupla do produto dos fluxos das partículas alvo e dos elétrons incidentes dentro do volume V e ângulo sólido Ω será denotada β . Logo, a equação 3.5 se torna:

$$I_s(E_0, \theta) = k \frac{d\sigma(E_0, \theta)}{d\Omega} \frac{1}{\bar{v}_m} \beta \quad \rightarrow \quad \frac{d\sigma(E_0, \theta)}{d\Omega} = \frac{I_s(E_0, \theta) \bar{v}_m}{k \beta} \quad (3.6)$$

De acordo com a equação 3.6, para se determinar a SCDE absoluta, basta encontrar valores absolutos para k , β e \bar{v}_m , o que não é uma tarefa simples. Uma boa estratégia é realizar medidas experimentais para o número de elétrons espalhados para dois diferentes alvos moleculares, $I_s(E_0, \theta)_X$ e $I_s(E_0, \theta)_Y$, garantindo, contudo, que o feixe de elétrons incidente, a eficiência do detector e a geometria de espalhamento não mudem durante as medidas experimentais. Será denotado daqui por diante, a fim de simplificar a notação das equações, a SCD, $\frac{d\sigma(E_0, \theta)}{d\Omega}$, por $\sigma(\theta)$. Assim, os fatores desconhecidos da equação 3.5, k , Ω , I_e serão os mesmos para ambos os gases e se cancelarão na razão entre as duas SCDEs, que será dada pela relação:

$$\frac{\sigma_X(\theta)}{\sigma_Y(\theta)} = \frac{I_s(E_0, \theta)_X (\bar{v}_m)_X \beta_Y}{I_s(E_0, \theta)_Y (\bar{v}_m)_Y \beta_X} \quad (3.7)$$

Para se obter esta razão, Olander et al. [14 - 17] obtiveram a expressão para a velocidade média, onde a distribuição de fluxo angular de moléculas que deixam um dos tubos do arranjo capilar é dada por:

$$J(\phi) = \frac{v_s}{\pi} \pi a^2 j(\phi) \quad (3.8)$$

onde $J(\phi)$ é o fluxo de moléculas/s.sr dispersas em um ângulo polar ϕ a partir do eixo do tubo (Figura 3.1), v_s é a taxa à qual as moléculas do reservatório de gás entram em uma unidade de área do tubo capilar, a é o raio do tubo e $j(\phi)$ define a

função distribuição para o fluxo molecular no feixe. Na Figura 3.1, em um ponto $d\tau$ dentro do volume de interação, o fluxo molecular devido a um tubo do arranjo capilar que cruza uma unidade de área por segundo é $J(\phi)/l^2$ onde l é a distância do elemento de volume $d\tau$ ao tubo capilar. O fluxo total que cruza uma unidade de área por segundo em um elemento de volume será a soma de todas as contribuições de cada tubo do arranjo capilar e pode ser representado um fator B multiplicado pelo fluxo de um único tubo:

$$F = B \frac{J(\phi)}{l^2} = B \frac{v_s}{\pi} \pi a^2 \frac{j(\phi)}{l^2} \quad (3.9)$$

Na equação 3.9, os fatores B , a , l e $j(\phi)$ são funções que dependem puramente da geometria do arranjo capilar e não dependem do tipo de gás. Com isso, para ambos os gases, X e Y, substituindo F em β_X/β_Y a razão na equação 3.7 será dada por:

$$\frac{\beta_Y}{\beta_X} = \frac{(v_s)_Y}{(v_s)_X} \quad (3.10)$$

onde v_s se relaciona com a taxa de fluxo total \dot{N}_g do gás que passa através do arranjo capilar por:

$$\dot{N}_g = K_p v_s A \quad (3.11)$$

onde K_p é a probabilidade de transmissão do arranjo capilar e A é a área total e ambos dependem somente da geometria do arranjo capilar e serão cancelados na razão 3.10, chegando a:

$$\frac{\beta_Y}{\beta_X} = \frac{(\dot{N}_g)_Y}{(\dot{N}_g)_X} \quad (3.12)$$

A expressão para a velocidade média \bar{v}_m do feixe de partículas foi derivada por Olander et al. [16]:

$$\bar{v}_m = \alpha \frac{\int_0^{\infty} z^3 f(z) dz}{\int_0^{\infty} z f(z) dz} \quad (3.13)$$

onde $\alpha = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ é a velocidade mais provável do gás com temperatura na fonte T e m é a massa molecular das partículas do gás, k é a constante de Boltzmann, z é a velocidade reduzida das moléculas dada por v/α sendo v a velocidade da molécula no feixe de gás e $f(z)$ é a distribuição normalizada da velocidade da densidade numérica do centro da linha do feixe. Usando a equação 3.13, a razão $(\bar{v}_m)_X / (\bar{v}_m)_Y$ necessária em 3.7, e assumindo que a temperatura no reservatório de gás é a mesma para ambos os gases e que a velocidade das moléculas do feixe é muito baixa, por se tratar de regime molecular:

$$\frac{(\bar{v}_m)_X}{(\bar{v}_m)_Y} = \sqrt{\frac{m_Y}{m_X}} \quad (3.14)$$

Substituindo as equações 3.12 e 3.14 em 3.7:

$$\frac{\sigma_X(\theta)}{\sigma_Y(\theta)} = \frac{\dot{N}_X}{\dot{N}_Y} \sqrt{\frac{m_Y}{m_X}} \frac{(\dot{N}_g)_Y}{(\dot{N}_g)_X} \quad (3.15)$$

As equações 3.8, 3.11 e 3.13 são válidas somente sobre certas condições. Uma delas é pressão no reservatório de gás ser baixa o suficiente tal que o fluxo de gás total através do arranjo capilar não seja hidrodinâmico, tal que:

$$K_{nD} = \frac{\lambda}{D} \geq 1 \quad (3.16)$$

onde K_{nD} é o número de Knudsen, D é o diâmetro do tubo e λ é o livre caminho médio das moléculas dentro do reservatório de gás. O procedimento de fluxo relativo requer que a SCDE seja obtida sobre condições experimentais idênticas além de valores fixos para a energia incidente e ângulo de espalhamento. Se a pressão

dirigida da fonte para ambos os gases são escolhidas, tais que os livres caminhos médios de ambos os gases sejam idênticos, essas condições são alcançadas.

A taxa de fluxo total de gás \dot{N}_b através do arranjo capilar é diretamente proporcional à pressão no reservatório do gás:

$$PV = NkT$$

$$\frac{dP}{dt} = kT \frac{dN}{dt} \rightarrow \dot{N} = \frac{1}{kT} \frac{dP}{dt} \quad (3.17)$$

Para a obtenção de valores da SCD usa-se a equação 3.15 a qual será válida somente se a pressão no interior do reservatório de gás estiver na seguinte razão:

$$\frac{P_{He}}{P_X} = \frac{\delta_X^2}{\delta_{He}^2} \quad (3.18)$$

Além disso, deve satisfazer a condição do livre caminho médio das moléculas dentro do reservatório de gás, que depende da densidade n e do diâmetro molecular cinético δ do gás, dado pela seguinte equação:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n \delta^2} \quad (3.19)$$

3.2 NOVO MÉTODO DE FLUXO RELATIVO

O tópico principal deste trabalho de tese foi o aprendizado de uma nova técnica experimental de fluxo relativo a qual não leva em conta a condição de livre caminho médio das moléculas do alvo (equações 3.16, 3.18 e 3.19). Isso só é possível modificando a fonte de gás, trocando o arranjo capilar ou a agulha por uma fenda que não é dependente da pressão da fonte de gás sobre uma grande faixa de pressão, pois o livre caminho médio do gás dentro do tubo é sempre maior que as dimensões da fenda (condição 3.16). Este método foi amplamente testado utilizando os gases como He, N₂ [18] e o etileno [9], sendo que este último possui dados de

SCDE teóricos publicados na literatura, de dois grupos de pesquisadores diferentes, os quais estão em desacordo com os resultados experimentais, porém concordam entre si [20, 21].

O último parágrafo da seção anterior evidencia a dependência do MFR convencional pela condição do livre caminho médio das moléculas dentro do reservatório de gás, o que é relacionado diretamente com a variação da pressão dentro deste. Isto é uma dificuldade adicional para a realização do experimento quando se quer alcançar as mesmas condições experimentais para o perfil do feixe de elétrons incidente, para a geometria de espalhamento, etc., as quais são necessárias para a validade dos dados.

Com a nova versão do MFR, as medidas foram obtidas sem qualquer conhecimento prévio do livre caminho médio, o qual está relacionado com o diâmetro molecular cinético do gás dado pela equação 3.19 e depende da SC cinética do gás σ ($[L^2]$), representada por $\pi\delta^2$, onde $\sqrt{2}$ é o fator geométrico que surge do ângulo médio de todos os espalhamentos possíveis dentro da esfera rígida entre moléculas na fase de gás.

Portanto, para a aplicação do MFR convencional é necessário conhecer o diâmetro molecular cinético δ para obter a razão das pressões que satisfaça a equação 3.18. Certamente, este fato impõe limitações na aplicação deste método uma vez que é difícil a determinação de δ para muitas moléculas poliatômicas, principalmente aquelas altamente polares, não estando disponíveis na literatura.

Essa restrição foi removida depois de trocar a agulha ou arranjo capilar por uma fenda acoplada à extremidade de um tubo cilíndrico colimado e móvel servindo de fonte de gás (Figura 4.9 – Capítulo 4). Este novo método é bem mais preciso e mais rápido para se trabalhar. Como foi detalhado na primeira seção deste capítulo, o MFR é desenvolvido para medir taxas de fluxos normalizadas para ambos os gases e envolve a comparação do sinal dos elétrons espalhados de um gás desconhecido X com um gás padrão Y (equação 3.15), cujas SCDs são bem conhecidas (como é o caso do He aqui utilizado) devido a inúmeros resultados experimentais e teóricos [21, 22]. Do mesmo modo que o MFR de Srivastava et. al.

[1], o número de elétrons espalhados por segundo $I_s(E_0, \theta)/s$, dentro de um elemento de ângulo sólido $d\Omega$, com uma determinada energia incidente fixa E_0 e um ângulo θ é dada em termos do fluxo de elétrons incidentes que cruzam um elemento de volume dentro da região de colisão por segundo $I_o(E_0, \theta)/s \cdot \text{área}$ através da equação 3.2 da seção anterior.

A Figura 3.3 exhibe esta fenda acoplada ao tubo – o tamanho da fenda na figura não é proporcional ao tamanho real, a figura é meramente ilustrativa para melhor visualização.

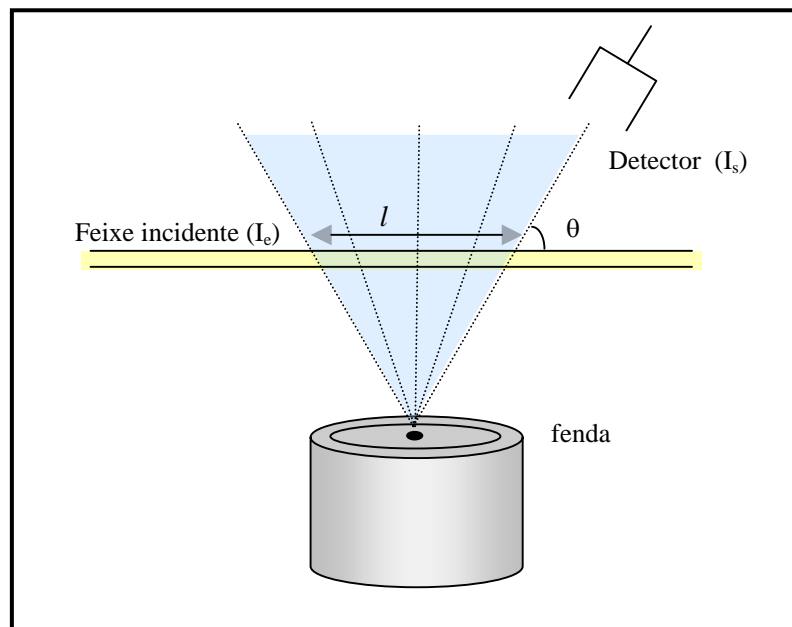


Figura 3.3: Descrição geométrica da região de colisão, onde I_e é o número de elétrons/s que chegam à região de colisão, I_s é o número de elétrons espalhados/s que alcançam o detector, l é o caminho percorrido pelo feixe incidente na presença de gás e θ é o ângulo de espalhamento.

Seguindo o mesmo procedimento para o MFR convencional, obtém-se a equação 3.15. Abaixo está representado as unidades relacionadas a cada grandeza da equação acima mencionada:

$$[I_e] = s^{-1}, [I_s] = s^{-1}, [n] = cm^{-3}, [l] = cm, [d\Omega] = sr, [\sigma(\theta)] = \frac{cm^2}{sr} \quad (3.20)$$

Assim, no MFR convencional, o gás em estudo X, cuja SCD se quer determinar é comparado ao gás padrão Y sobre 'condições experimentais idênticas'. Atingir essas condições significa ter o mesmo volume de interação, o mesmo perfil para o feixe de elétrons, o mesmo perfil para o feixe de gás, além do mesmo ângulo sólido de detecção para elétrons espalhados de ambos os gases (que juntos geram uma integral de volume que relaciona o sinal de elétrons espalhados com a SCD) [6, 24, 25]. Para isto, é preciso monitorar a corrente de elétrons que alcança/deixa a região de colisão sem modificar as propriedades do canhão e do analisador, podendo a corrente sofrer uma variação de no máximo 10%, assim, as 'condições idênticas' na região de colisão são alcançadas para ambos os gases, X e Y.

Como mostrado por Olander e Kruger [14], o perfil de um feixe de gás que origina de um tubo colimado ou arranjo capilar depende, principalmente, do livre caminho médio de colisão do gás, λ , sobre uma faixa de pressões dentro da câmara de vácuo, distante do tubo. A condição para o livre caminho médio produz distribuições angulares idênticas para o feixe de gás na região de colisão para diversos gases atômicos e moleculares [26]. Conseqüentemente, se quaisquer dois gases fluem separadamente pelo mesmo tubo com λ idênticos, seus perfis devem, também, permanecer idênticos [26]. O livre caminho médio é definido de acordo com a equação 3.19.

Para obter o mesmo livre caminho médio para gases com λ diferentes, segue-se o mesmo procedimento descrito na seção anterior onde a pressão dentro da câmara para o He (P_{He}) e para o gás X (P_X) devem estar de acordo com a equação 3.18 [24, 25]:

Os valores para δ são normalmente determinados através de experimentos de fluxo de gás que medem a viscosidade dos gases em condições de fluxo rarefeito. Sendo as condições experimentais para o livre caminho médio, idênticas, encontradas na equação 3.18 e da equação 3.15 para a comparação dos gases a SCDE do gás X, $\sigma_x(\theta)$, numa determinada energia de elétrons E_0 e num ângulo de espalhamento θ pode então ser determinada [23, 24].

Reescrevendo a equação 3.15, a mesma será representada da seguinte maneira:

$$\sigma_x(\theta) = \sigma_{He}(\theta) \frac{I_s(E_0, \theta)_x}{I_s(E_0, \theta)_{He}} \sqrt{\frac{m_{He}}{m_x} \frac{\dot{N}_{He}}{\dot{N}_x}} \quad (3.21)$$

onde $\sigma_{He}(\theta)$ é a SCDE do Hélio [21], a qual é bem conhecida, $I_s(E_0, \theta)_x$ e $I_s(E_0, \theta)_{He}$ são as taxas de elétrons espalhados para o gás em estudo e o Hélio, respectivamente, \dot{N}_x e \dot{N}_{He} são as taxas de fluxo relativo de cada gás, m_x e m_{He} são as massas moleculares, onde assumimos que a temperatura de ambos os gases são as mesmas.

Avanços recentes relacionados com técnicas de laboratório para determinar a intensidade do espalhamento relativo têm surgido desde a década de 70, porém o problema em medir SCA ou normalizadas através de medidas relativas para a escala absoluta ainda não eram satisfatoriamente resolvidas até então. O fato da dependência do conhecimento do diâmetro molecular cinético reduzia o número de moléculas para se realizar o experimento de Fluxo Relativo, sendo possível realizá-lo somente com moléculas cujos diâmetros eram conhecidos. Atualmente, pode-se determinar a SCDE ou inelástica de qualquer molécula independente de seu tamanho, pois com a utilização da fenda como fonte de gás, o perfil de distribuição de gás em torno da região de colisão será sempre o mesmo e não há a necessidade de se preocupar com a equação 3.18, como será mostrado no Capítulo 4.

REFERÊNCIAS

- [1] S. K. Srivastava, A. Chutjian e S. Trajmar, *J. Chem Phys.* **63**, (1975) 2659;
- [2] M. J. Brunger e S. J. Buckman, *Phys. Rep.* **357** (2002) 215;
- [3] D. Andrick and A. Bitsch, *J. Phys. B* **8** (1975) 393;
- [4] R. W. Labahn and J. Callaway, *Phys. Rev. A* **2** (1970) 366;
- [5] J. W. McConkey and J. A. Preston, *J. Phys. B* **8** (1975) 63;
- [6] S. Trajmar, D. F. Register, A. Chutjian, *Phys. Rep.* **97** (1983) 219]
- [7] J. C. Nickel, P. W. Zetner, G. Shen, S. Trajmar, *J Phys. E Scientific Instruments* **22** (1989) 730;
- [8] M. Hughes, K. E. James Jr., J. G. Childers and M. A. Khakoo, *Meas. Sci. Technol.* **14** (2003) 1;
- [9] M. A. Khakoo, K. Keane, C. Campbell, N. Guzman and K. Hazlett, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40**, (2007) 3601;
- [10] J. W. Hooper, W. C. Lineberger and F. M. Bacon, *Phys. Rev.* **141**, (1966) 165 ;
- [11] J. Kessler and D. Weichert, *Z. Phys.* **212**, (1968) 48;
- [12] G. C. Angel and R. A. Giles, *J. Phys. B* **5**, (1972) 80;
- [13] J. P. Bromberg, *J. Chem. Phys.* **50**, (1969) 9;

- [14] D. R. Olander and V. Kruger, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 2769;
- [15] D. R. Olander, *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 4650;
- [16] D. R. Olander, R. H. Jones and W. J. Sjekhaus, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 4388;
- [17] R. H. Jones, D. R. Olander and V. R. Kruger, *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 4641;
- [18] M. Khakoo, S. Trajmar, *Phys. Rev. A*, **34** (1986) 1;
- [19] C. Winstead and V. McKoy, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **36** (1996) 183;
- [20] R. Panajotovic, M. Kitajima, H. Tanaka, M. Jelisavcic, J. Lower, L. Campbell, M. J. Brunger and S. J. Buckman, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36** (2003) 1615;
- [21] R. K. Nesbet, *Phys. Rev. A* **20**, (1979) 58;
- [22] D. F. Register, S. Trajmar, S. K. Srivastava, *Phys. Rev. A* **21** (1980) 1134;
- [23] R. T. Brinkmann e S. Trajmar, *J. Phys. E: Rev. Sci. Instrum.* **41** (1981) 2769;
- [24] M. J. Brunger e S. J. Buckman, *Phys. Rep.* **357** (2002) 215;
- [25] S. Trajmar, D. F. Register e A. Chutjian, *Phys. Rep.* **97** (1983) 219;
- [26] F. Rugamas, D. Roundy, G. Mikaelian, G. Vitug, M. Rudner, J. Shih, D. Smith, J. Sagara e M. A. Khakoo, *Measurement Science and Technology*, **11** (2000) 1750.

4 OBTENÇÃO DE MEDIDAS DE SCDE

Este capítulo constará de descrições experimentais detalhadas do Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons (EPEE) de alta resolução construído na CSUF por Khakoo *et al.* [1] para a obtenção de valores de SCDE para elétrons incidentes de baixa energia usando a técnica de feixes cruzados [2].

Experimentos de espalhamentos que utilizam a técnica de feixes cruzados são bastante poderosos para investigações das interações entre partículas e para determinar SCD. Além disso, esta técnica apresenta as seguintes vantagens: o volume de colisão é reduzido ao mínimo; os choques intermoleculares e as colisões múltiplas são desprezíveis; dispensa-se correções no volume de colisão e no ângulo de espalhamento. Os elétrons que alcançam o detector geram sinais tratados por uma eletrônica usual de contagem de pulsos rápidos e armazenados na memória de um computador, o qual é responsável por controlar o processo de aquisição de dados do espectrômetro. A Figura 4.1 mostra uma visão geral d câmara de alto vácuo que contém o espectrômetro montado no laboratório da CSUF.

O EPEE foi construído para utilizar o MFR [3] com uma modificação inovadora na fonte de gás, que troca a agulha injetora por uma fenda [4] acoplada a um tubo que se move para dentro ou fora da região de colisão. Todo o aparelho de medidas é composto por um canhão de elétrons e um sistema analisador de energias em que

um feixe de elétrons incide perpendicularmente sobre o feixe gasoso, sendo a região de colisão definida pela interação entre esses dois feixes. Todos os componentes se encontram no interior de uma câmara de alto vácuo.



Figura 4.1: Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons construído no laboratório da CSUF.

Na seqüência, será apresentada uma descrição minuciosa do aparelho e do procedimento experimental utilizado para a obtenção de medidas de fluxo relativo e da análise de dados para a determinação de SCDE de diferentes moléculas.

4.1 ESPECTRÔMETRO DE PERDA DE ENERGIA DE ELÉTRONS

O espectrômetro utiliza uma fonte de elétrons a qual é um canhão de baixa energia, capaz de operar numa região que varia de 0,5 a 100 eV, constituído por um estágio extrator, lentes eletrostáticas cilíndricas desaceleradoras, seguidas por dois

seletores hemisféricos de energia e lentes eletrostáticas cilíndricas aceleradoras [5]. Os elétrons são produzidos por emissão termiônica através da passagem de corrente em um filamento de tungstênio comercial denominado catodo. Os elétrons são desacelerados antes de passarem pelos dois seletores hemisféricos de energia e acelerados ao saírem dos mesmos para atingir a região de colisão. A Figura 4.2 mostra um esquema do canhão de elétrons e seus elementos principais. A energia do feixe eletrônico assim formado é definida pelo potencial aplicado no catodo com relação ao potencial terra de referência. Os materiais utilizados na construção do canhão foram: latão, molibdênio e aço inoxidável. A fim de aferir a corrente de elétrons na região de colisão, o feixe de elétrons foi monitorado por uma bandeira coletora de Faraday móvel (*Faraday Flag*) feita de alumínio e recoberta por grafite aerossol controlada manualmente.

A voltagem de alimentação aplicada aos elementos do canhão é feita através de conexões banhadas a ouro e conectadas ao circuito eletrônico que controla os potenciais de acordo com a energia do feixe de elétrons. Todos os componentes do canhão estão dentro de uma caixa de aço inoxidável que protege todo o equipamento de elétrons secundários e campos elétricos e magnéticos espúrios.

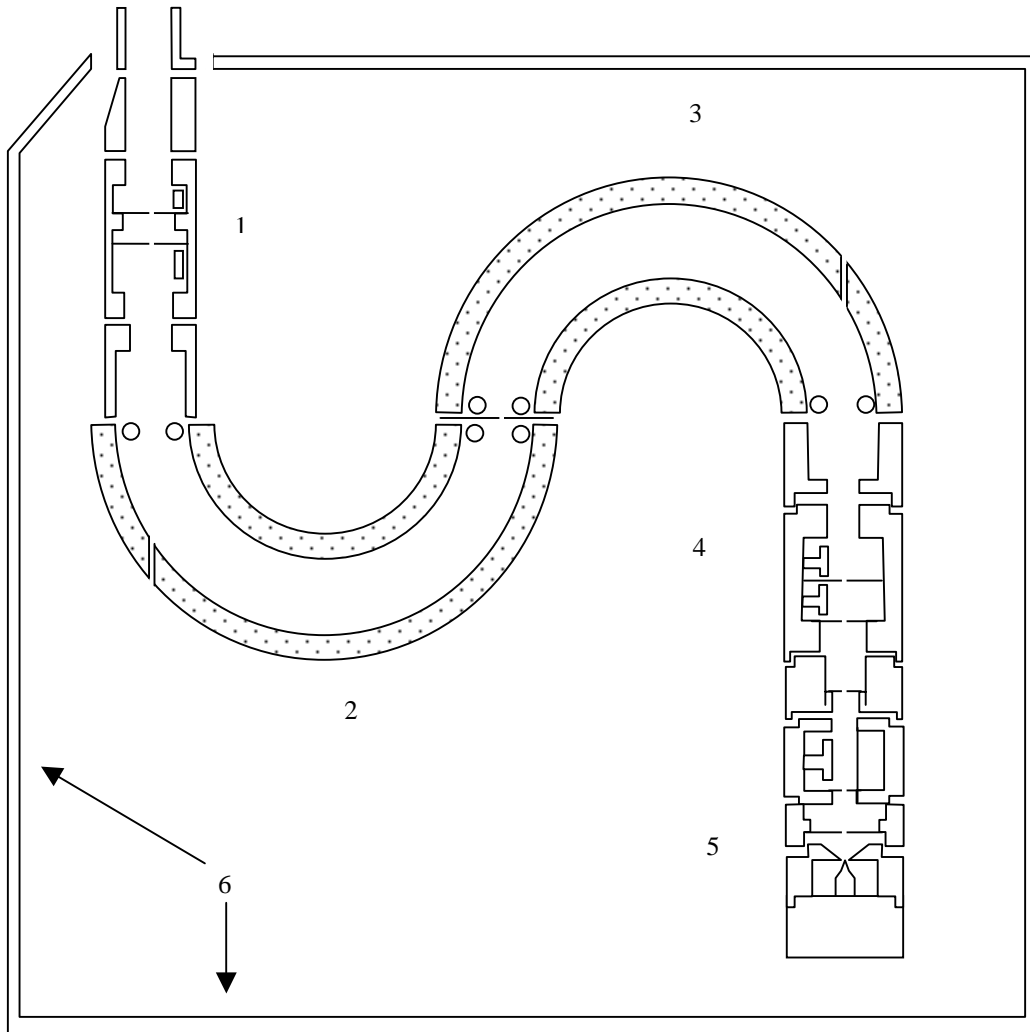


Figura 4.2: Canhão de elétrons de baixa energia utilizado para espalhamento elástico. 1: acelerador; 2 e 3: Seletores hemisféricos de energia; 4: desacelerador; 5: catodo; 6: blindagem.

Outra parte do espectrômetro, não menos importante que o canhão de elétrons é o sistema analisador, também constituído por lentes eletrostáticas de geometria cilíndrica e seletores de energia hemisféricos duplos com propriedades bem conhecidas [5]. A Figura 4.3 mostra um diagrama esquemático do sistema analisador.

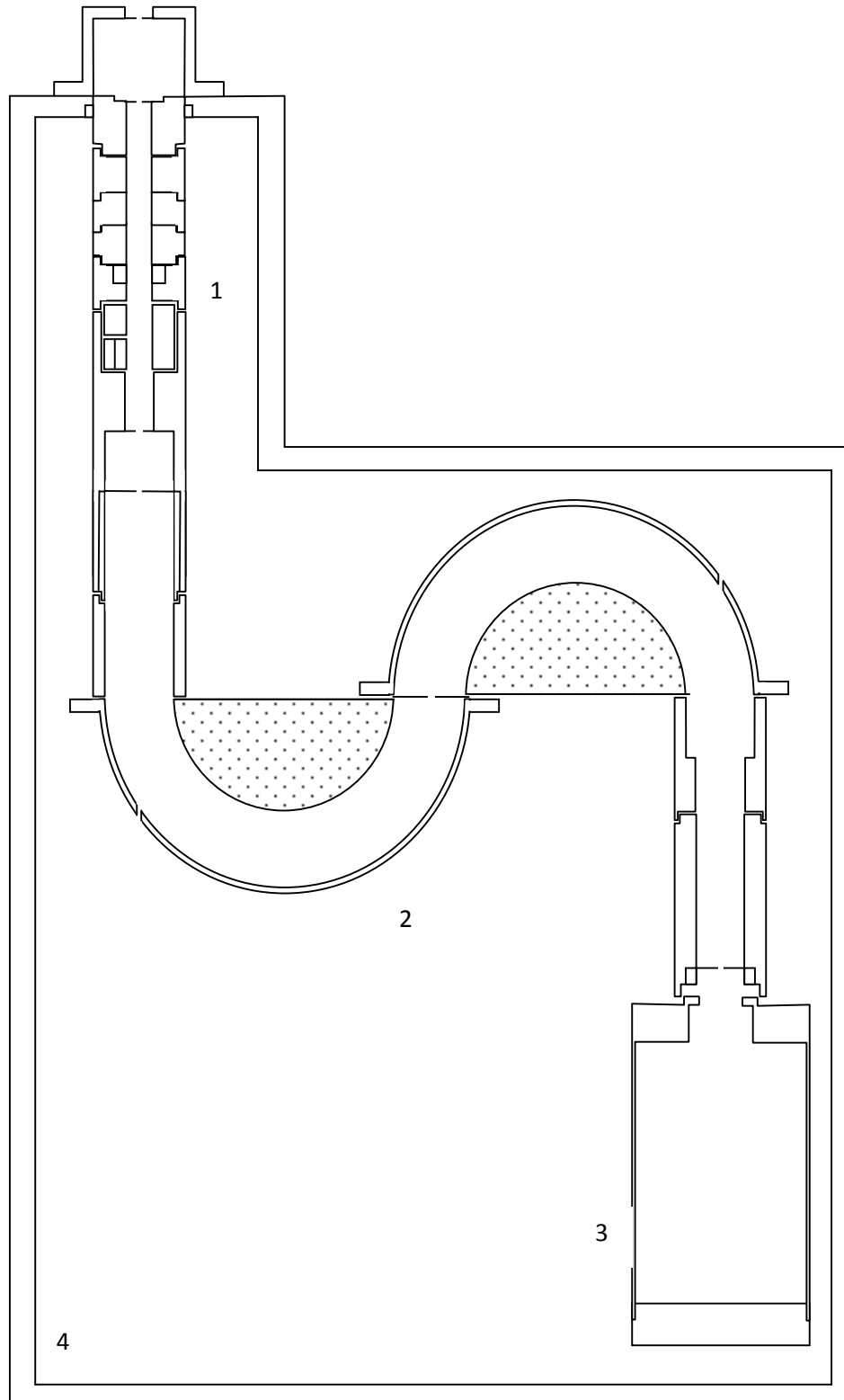


Figura 4.3: Sistema analisador de energia de elétrons. 1: Lentes eletrostáticas cilíndricas desaceleradoras e focalizadoras; 2: seletores hemisféricos de energia duplos; 3: detector de elétrons; 4: blindagem.

Como mostram as Figuras 4.2 e 4.3, o seletor de energia utilizado foi do tipo hemisférico 180° que é freqüentemente usado devido sua geometria compacta. Sua estrutura é formada por duas cascas metálicas esféricas concêntricas sobre uma chapa plana, possibilitando que o feixe de elétrons, em seu interior, faça a curva completa e saiam no orifício oposto (Figura 4.4). O princípio de funcionamento deste seletor consiste em permitir a passagem de elétrons com energias específicas através da seleção do potencial de dispersão entre as cascas metálicas. Assim, como qualquer setor esférico, existe uma diferença de potencial elétrico V entre a casca interna e externa, V_{outer} e V_{inner} para a transmissão de uma partícula de energia $E = qV$, que é dado por:

$$V_{outer} \cong V \left[2 \frac{R_0}{R_2} - 1 \right] \quad (4.1)$$

$$V_{inner} \cong V \left[2 \frac{R_0}{R_1} - 1 \right] \quad (4.2)$$

A resolução do analisador é calculada da seguinte forma:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\omega}{2R_0} + \frac{1}{2}(\Delta\alpha)^2 \quad (4.3)$$

onde E é a energia de passagem, ω é o tamanho da fenda de entrada, R_0 é o raio médio entre as cascas metálicas e $\Delta\alpha$ é o ângulo de aceitação do seletor. No caso do analisador utilizado neste experimento, o tamanho da fenda de entrada é de 1 mm, e o ângulo de aceitação de 2,5°. A energia para o raio médio está em torno de 3 eV e a FWHM (*Full Width at Half Maximum*) normalmente encontrada de 35 meV até 60 meV. Como mostrado na Figura 4.3, antes dos seletores hemisféricos, existe um conjunto de lentes eletrostáticas com a função de focalizar e desacelerar os elétrons.

O desvio máximo de uma trajetória do caminho central dentro do analisador é determinado por:

$$\frac{\omega_m}{R_0} \approx \frac{\Delta E}{E} + \Delta\alpha + \frac{1}{2\Delta\alpha} \left(\frac{\omega}{2R_0} + \frac{\Delta E}{E} \right)^2 \quad (4.4)$$

Porém, para setores esféricos em geral, a resolução é aproximadamente:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\omega}{R(1 - \cos \theta) + l \sin \theta} \quad (4.5)$$

A utilização deste tipo de analisador permite dois modos de operação. Um deles mantém a de energia de passagem dos elétrons inalterada, variando apenas o potencial das lentes. Assim, como não há variação da energia de passagem, a resolução representada pela equação 4.3 não se altera. No outro modo de operação as lentes são ajustadas para manter uma taxa fixa de desaceleração dos elétrons. Neste experimento foi utilizado o primeiro modo em que a energia de passagem dos elétrons não se altera durante o procedimento. Em se tratando do espalhamento elástico, tal energia de passagem deve ser idêntica à energia dos elétrons incidentes, originados no canhão de elétrons. Todas as estruturas da região de colisão, como fenda de saída do canhão de elétrons, fenda de entrada do analisador e fonte móvel de gás foram recobertas por fuligem de acetileno, a fim de minimizar a produção de elétrons secundários e garantir a homogeneidade das superfícies equipotenciais.

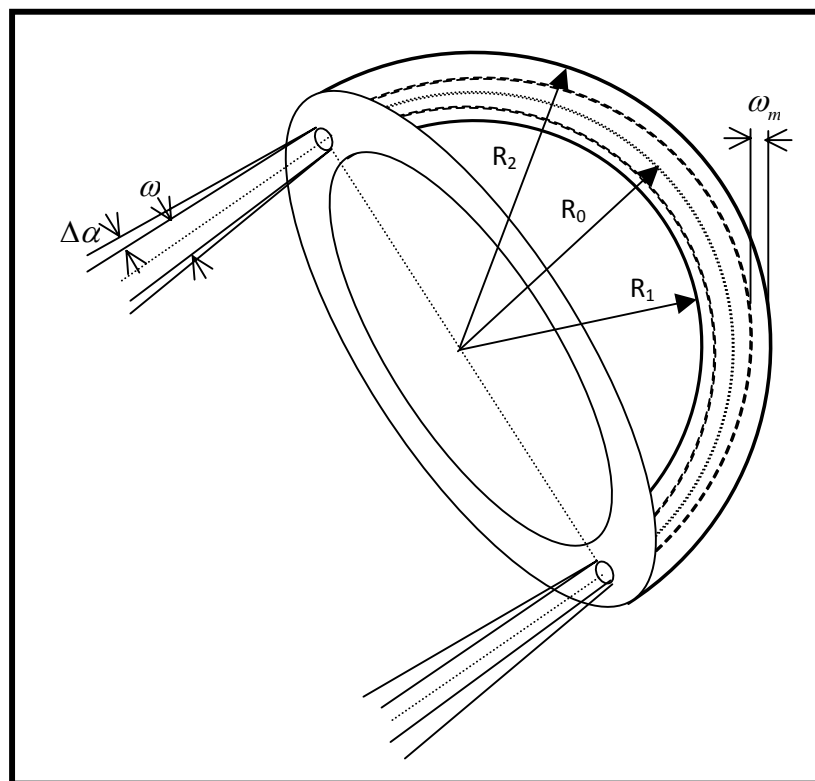


Figura 4.4: Analisador de energia hemisférico 180° [5].

Após passarem pelo analisador de energia, os elétrons chegam a um multiplicador de elétrons comercial (ETP – AF151) do tipo EMT - *Electrons Multiplier Tube* – um detector altamente sensível para captar partículas enérgicas como elétrons, fótons, ou íons, que opera sobre alta voltagem de 3,1 – 3,3 kV. O multiplicador de elétrons consiste em uma estrutura oca em formato de tubo que multiplica partículas carregadas incidentes. Em um processo chamado emissão secundária, um único elétron incidente sobre um metal deste tubo, pode induzir a emissão de até 3 elétrons, o que está representado na Figura 4.5. Se um potencial elétrico é aplicado entre uma placa metálica e outra, os elétrons emitidos serão acelerados até a placa seguinte e novamente induzir a emissão de outros elétrons secundários. Isto pode ser repetido várias vezes, resultando em uma avalanche de elétrons os quais serão coletados pelo anodo no estágio final da estrutura.

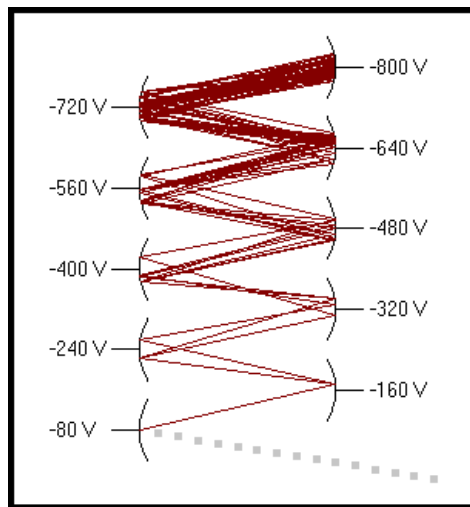


Figura 4.5: Arranjo típico de eletrodos de um Tubo de Multiplicador de Elétrons (EMT) mostrando o ganho de elétrons em cada placa sucessivamente. O ganho é de até 10^8 dependendo do número de diodos. [6].

Todos os elementos do EPEE como o canhão monocromatizado, a região de colisão e o sistema analisador são localizados dentro de uma câmara de alto vácuo (Figura 4.6).

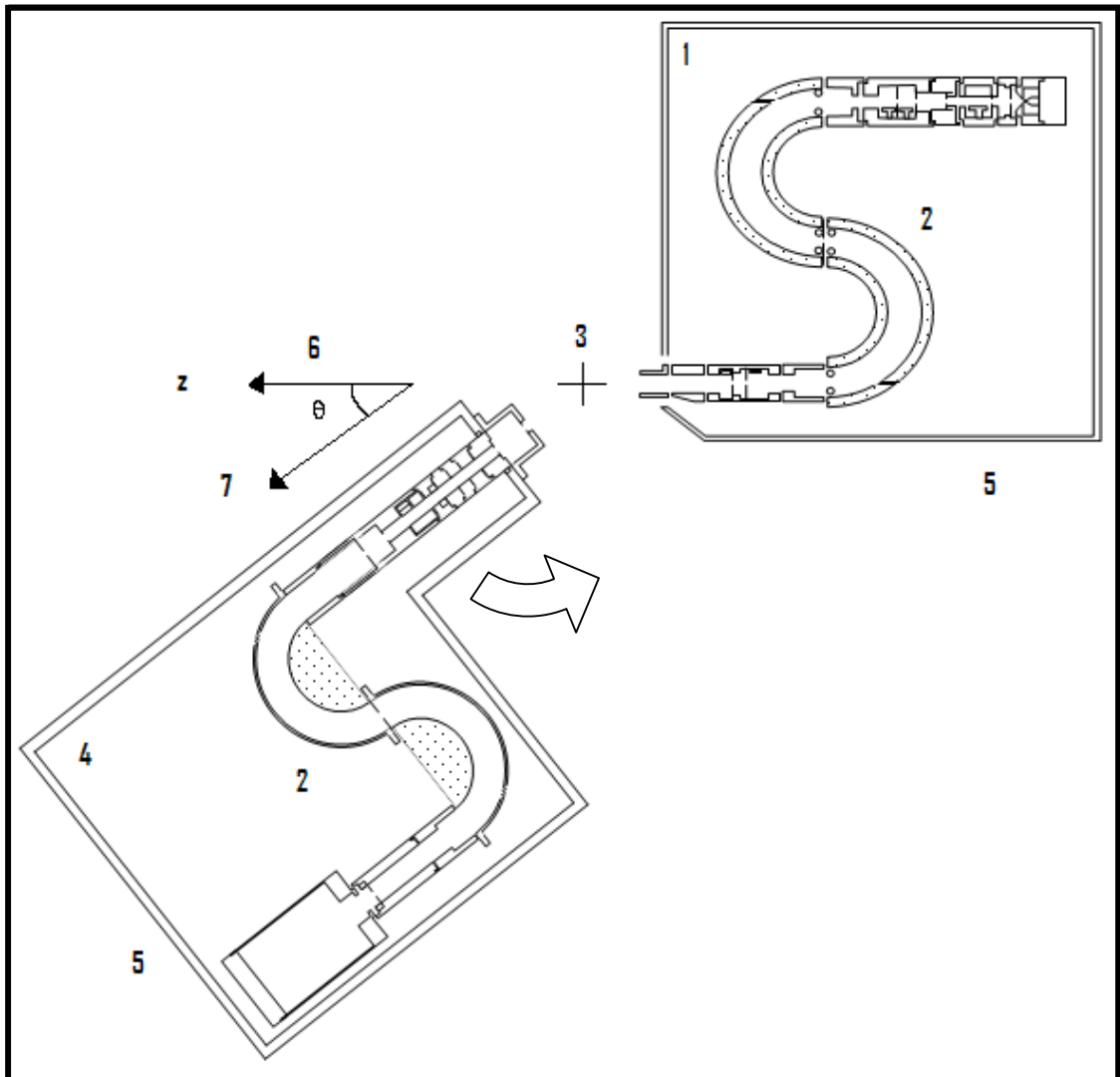


Figura 4.6: Diagrama do Espectrômetro de elétrons utilizado pra medidas de SCDE para o espalhamento de elétrons de baixa energia numa região angular de 5 a 130°.

1: Canhão de elétrons(fixo); 2: Seletores hemisféricos de energia; 3: Região de Colisão (feixe de gás saindo da página); 4: Analisador 9gira em torno de 3); 5: Blindagem; 6: Elétrons incidentes; 7: Elétrons espalhados.

A fonte de gás móvel recebeu outra modificação além do motor quando comparada com o MFR convencional: a troca da agulha ou arranjo capilar por uma fenda. Esta fenda possui 0,3 mm de diâmetro feita de um finíssimo disco de latão de 0,025 mm de espessura, preso na extremidade de um tubo de alumínio de 6,35 mm

de diâmetro externo e 4,3 mm de diâmetro interno que foi incorporado ao arranjo da fonte móvel localizada a 6 mm da região de colisão.

Como foi descrito no Capítulo 3, para se aplicar o MFR há a necessidade de atingir as mesmas condições experimentais, e uma dessas condições é a característica geométrica do perfil do feixe de gás que emana da fonte efusiva o qual depende diretamente do tamanho das moléculas e do livre caminho médio. O estudo para este perfil foi feito por Rugamas *et al.* [7] a fim de comprovar o excelente desempenho de uma fenda como fonte de gás, gerando o mesmo perfil de feixe para qualquer gás sem levar em conta a condição de livre caminho médio, dado que um mesmo perfil é conseguido quando o livre caminho médio de dois diferentes gases são os mesmos dentro de um reservatório qualquer.

O perfil do feixe depende da taxa de fluxo e da pressão do reservatório de gás. Existem dois métodos experimentais e geométricos para se medir o perfil do feixe de gás: (a) O perfil deve ser obtido por uma varredura angular do feixe de gás em função do ângulo θ (Figura 4.7) com a rotação do detector centrada em torno da saída de gás do tubo; (b) O perfil deve ser obtido varrendo-se espacialmente a intensidade do feixe de gás ao longo de um caminho linear que intercepta perpendicularmente o eixo do tubo de gás (Figura 4.8) [7].

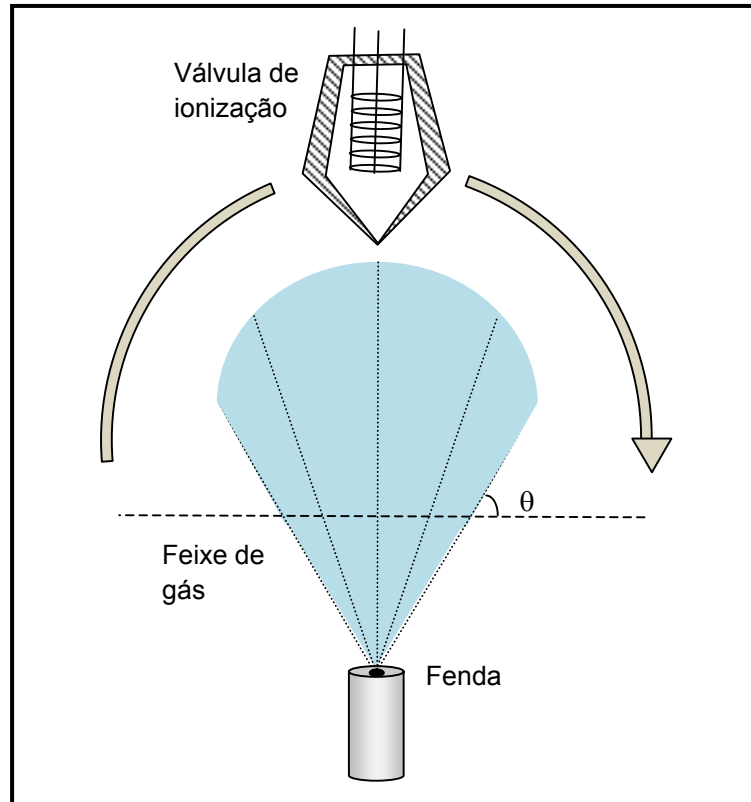


Figura 4.7: Método (a) $\Delta\Omega_a$ permanece constante.

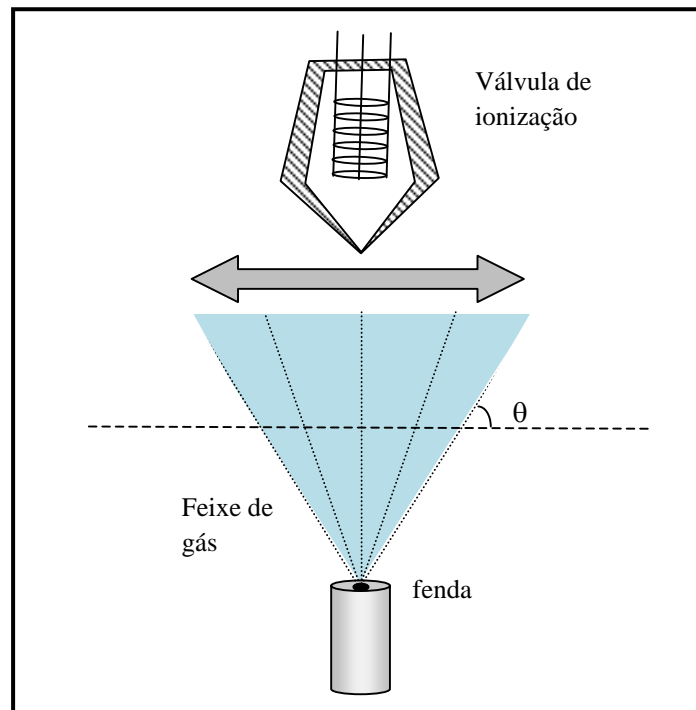


Figura 4.8: Método (b) $\Delta\Omega_b$ varia com θ .

No método (a), o ângulo sólido $\Delta\Omega_a$ subtendido a partir do detector à fonte permanece constante. Este pode ser relacionado com o ângulo sólido do detector $\Delta\Omega_b$, no método (b), que muda com θ , de acordo com a relação:

$$\Delta\Omega_b(\theta) = \Delta\Omega_a \cos^3(\theta) \quad (4.6)$$

Há duas vantagens distintas do método (a) comparado ao método (b). Primeiramente, em (a), um perfil real, $I(\theta)$, do feixe de gás é obtido desde que o sinal seja proporcional a $I(\theta)\Delta\Omega_a$, considerando que o método (b) forneça um sinal proporcional a $I(\theta)\Delta\Omega_b = I(\theta)\Delta\Omega_a \cos^3(\theta)$. Isto significa que para ângulos grandes o perfil não é completamente observável no método (b). Porém, ângulos $|\theta| > 90^\circ$ podem ser alcançados com o método (a).

A condição para efusão do gás requer que a densidade numérica deste gás decaia linearmente com distância, desde que a taxa de fluxo de gás, dN/dt , seja determinada pelo gradiente da densidade numérica em função da distância z , do reservatório à extremidade do tubo, logo:

$$\frac{dN}{dt} = -K \frac{dN}{dz} \quad (4.7)$$

onde K é uma constante relacionada com a área seccional que cruza o tubo, com a temperatura e com a velocidade média do gás [8].

O perfil do feixe de gás observado ao se utilizar o método (a) e uma fenda no lugar de uma agulha foi de uma distribuição cossenoidal para o feixe de gás com precisão vertical de 2 % (Figura 4.9).

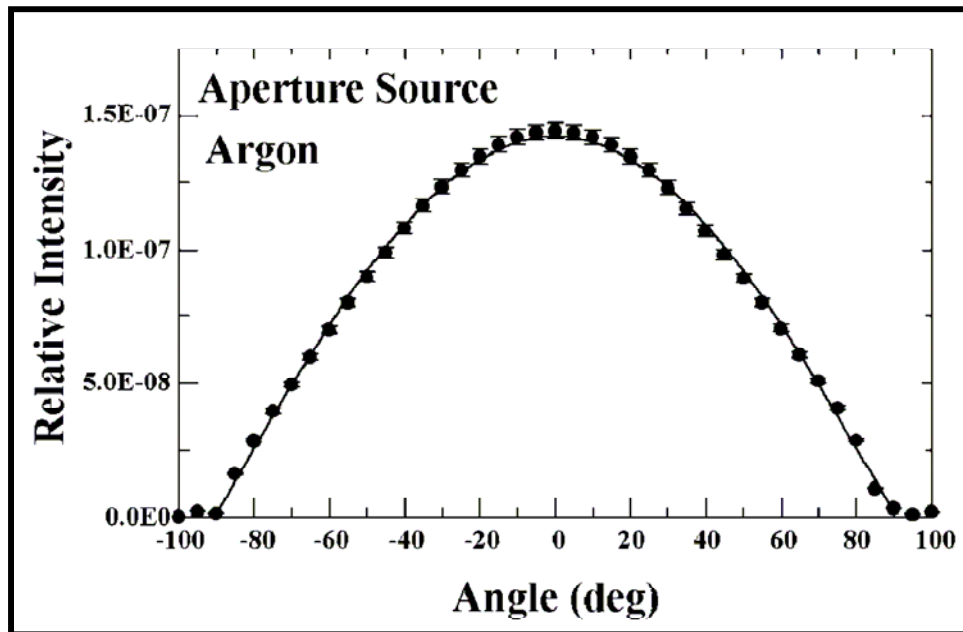


Figura 4.9: Distribuição angular do perfil do feixe de gás por Rugamas *et al.* [7], produzido por uma fenda de 0,2 mm de diâmetro e 0,05 mm de espessura com uma curva de ajuste feita com a função $\cos \theta$.

Todos os circuitos de controle, tanto do canhão quanto do analisador foram construídos no próprio laboratório da CSUF (Figura 4.10). São circuitos divisores de tensão, onde cada ponto é destinado à alimentação de um elemento específico do canhão ou analisador. Os potenciais desejados são estabelecidos em cada elemento por ajustes finos.

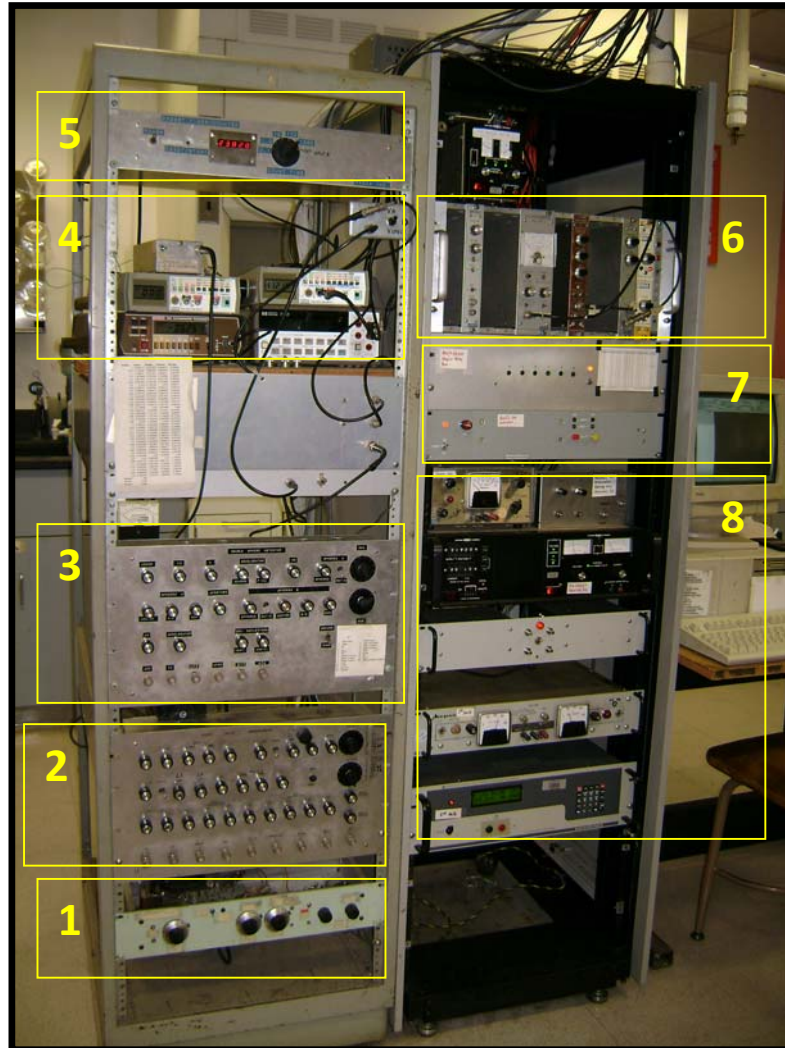


Figura 4.10: 1: Circuito rampa; 2: Circuito de controle do canhão; 3: Circuito de controle do analisador; 4: Leitores de corrente e da bandeira de Faraday; 5: Contador de elétrons; 6: Fonte de alta voltagem do detector e frequencímetro; 7: Controle da posição angular do analisador; 8: Fontes de alimentação.

Em todos os experimentos colisionais que envolvam feixes cruzados, elétrons que colidem com moléculas do alvo nem sempre provêm do feixe incidente gerado pelo canhão, podendo ser elétrons secundários gerados pelas superfícies dos vários elementos existentes dentro da câmara de alto vácuo. Além disso, os elétrons do feixe incidente podem colidir com moléculas não provenientes diretamente da fonte de gás-alvo e sim, com moléculas/átomos que existem no interior da câmara —

elétrons que colidem com o gás residual gerando a contribuição de *background*. Isto ocasiona uma incerteza adicional em todas as medidas de SC, sejam elas elásticas ou inelásticas, modificando as características dos espectros.

Alternativas diferentes têm sido utilizadas para se determinar a quantidade de elétrons espalhados pelo *background* em experimentos desse tipo. Seja qual forem as técnicas empregadas, todas possuem uma característica comum: remover totalmente o feixe de gás gerado pela estrutura colimada para longe da região de colisão sem mudar a pressão no interior da câmara.

Uma delas é a utilização de uma bandeira ou placa metálica que se coloca precisamente à frente da saída de gás, muito próxima ao centro da região de colisão a fim de refletir o feixe de gás para longe da região de colisão. Este método é muito simples de se implementar, porém, esta estrutura exatamente na região de colisão funciona como uma superfície adicional de fontes de elétrons secundários que podem alcançar o analisador, um grave problema quando se quer determinar o espalhamento elástico.

Outra técnica que também obstrui o feixe de gás na saída da fonte colimada, eliminando o fluxo da região de colisão, consiste na entrada do gás por em outra abertura no interior da câmara de vácuo. Garantindo que a taxa de fluxo do gás não seja alterada, este método é excelente para as medições da pressão de fundo. Porém, traz uma desvantagem maior: quando o gás é desviado, a condutividade do sistema de fluxo de gás varia no interior da câmara de vácuo e a presença de um volume nulo na frente do sistema contribui para mudanças de gradiente de pressão. Tal alteração pode causar uma flutuação no feixe de elétrons danificando sua estabilidade a menos que o filamento esteja sujeito a um bombeamento diferencial.

Dados os aspectos negativos destas técnicas, Hughes *et al.* criaram a fonte de gás móvel como uma opção simples e precisa para se determinar a contribuição de *background* para as colisões entre elétrons e alvos gasosos que leva o feixe de gás para dentro e fora do centro da região de colisão a fim de minimizar as incertezas adicionais [9] e eliminar todos os problemas relacionados nos parágrafos anteriores. Isso permite que os espectros sejam coletados com ou sem o feixe de gás injetado na região de colisão, possibilitando a aquisição do sinal + *background* e

somente do *background*. A Figura 4.11 mostra os detalhes do arranjo do motor da fonte de gás.

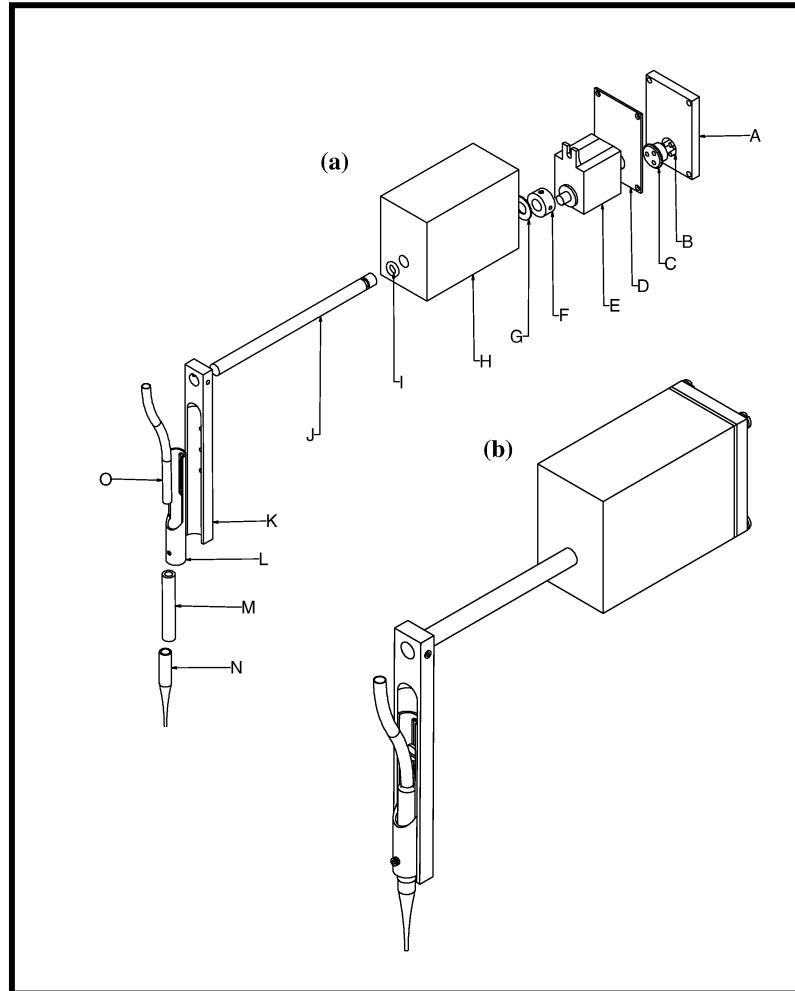


Figura 4.11: Esquema da fonte de gás móvel acoplada ao motor (*Airtronics Incorporated*) [9].

O motor que move a fonte de gás está localizado distante da região de colisão e do feixe de elétrons incidente e o campo magnético medido na região de colisão foi menor que $1,5 \text{ mG}$, não afetando o feixe em nenhuma parte do espectrômetro. A resolução do motor é de $\approx 0,2 \text{ mm}$ para colocar a fonte de gás dentro e fora da região de colisão. O movimento executado pelo motor está ilustrado na Figura 4.12. O jato de gás se move para fora da região de alinhamento a uma distância perpendicular ao feixe de elétrons de aproximadamente 10 mm . A partir da

Figura 4.12, o ângulo de rotação ϕ e o ângulo de emissão do feixe de gás θ_g na região de colisão podem ser derivados a partir de:

$$\theta_g = \arctg \left[\frac{\text{sen } \phi}{\cos \phi - \frac{R}{R+r}} \right] \quad (4.8)$$

$$d^2 = (R+r)^2 + R^2 - 2(R+r)R \cos \phi \quad (4.9)$$

onde r é a distância mais próxima (= 6 mm) da fenda até o centro da região de colisão ($\phi = 0$; no ponto azul da Figura 4.12), R é o raio de rotação da fenda (= 6,7 mm), d é o segmento que vai da posição final máxima da fenda até o centro de colisão X e a relação $I(\theta_g) = I_0 \cos(\theta_g)$ é válida. A razão da intensidade do feixe de gás S na região de colisão pode ser determinada em primeira ordem, negligenciando extensões espaciais do feixe de elétrons, da seguinte maneira:

$$S = \frac{I(\theta_g)/d^2}{I(0)/r^2} \quad (4.10)$$

Khakoo *et al.* [4] estimaram o valor de S como função de ϕ para valores fixos de r e R . A dependência de S e ϕ pode ser vista na Figura 4.13.

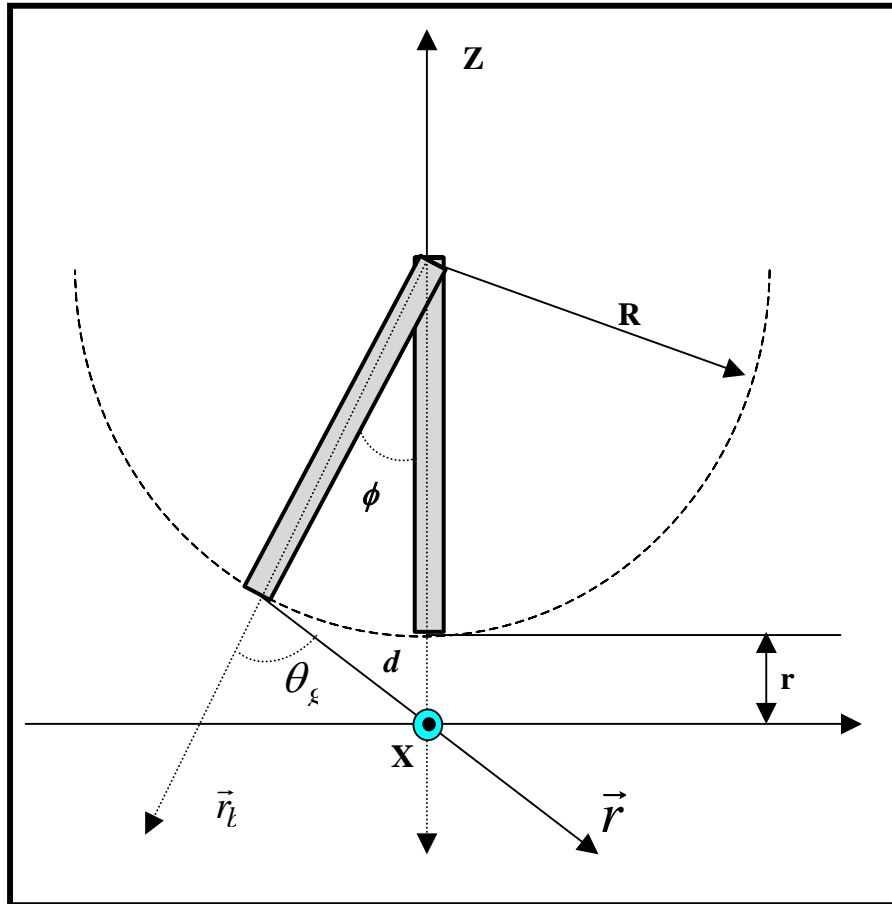


Figura 4.12: Fonte de gás móvel em relação ao feixe de elétrons incidente. O ponto azul está saindo da página.

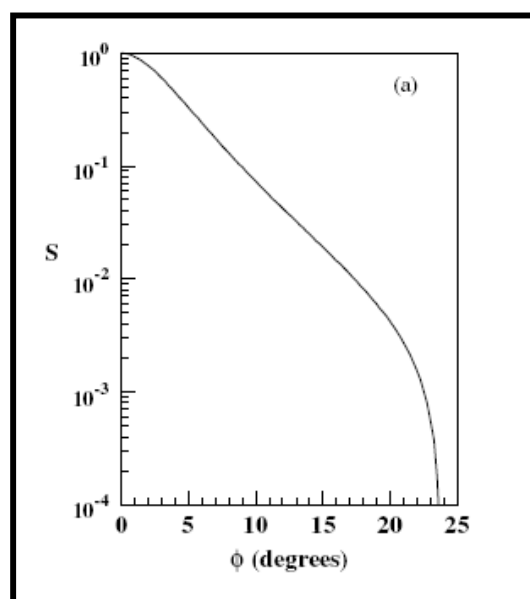


Figura 4.13: Intensidade relativa de S (equação 4.10) para a fonte de gás móvel [4].

A fim de ilustrar a contribuição que o espalhamento de elétrons pelo *background* pode fornecer, a Figura 4.14 mostra o pico do espalhamento elástico de elétrons para o Hélio e propanol a energias muito baixas com a fonte de gás dentro e fora da região de colisão para ângulos de espalhamento de 20 e 15° onde se compara sinal + *background* e somente o *background*. Esta contribuição modifica os perfis dos espectros coletados e este método a elimina totalmente.

A resolução total do espectrômetro é em média de 55 meV para um feixe de elétrons com intensidades de corrente variando de 4 a 6 η A.

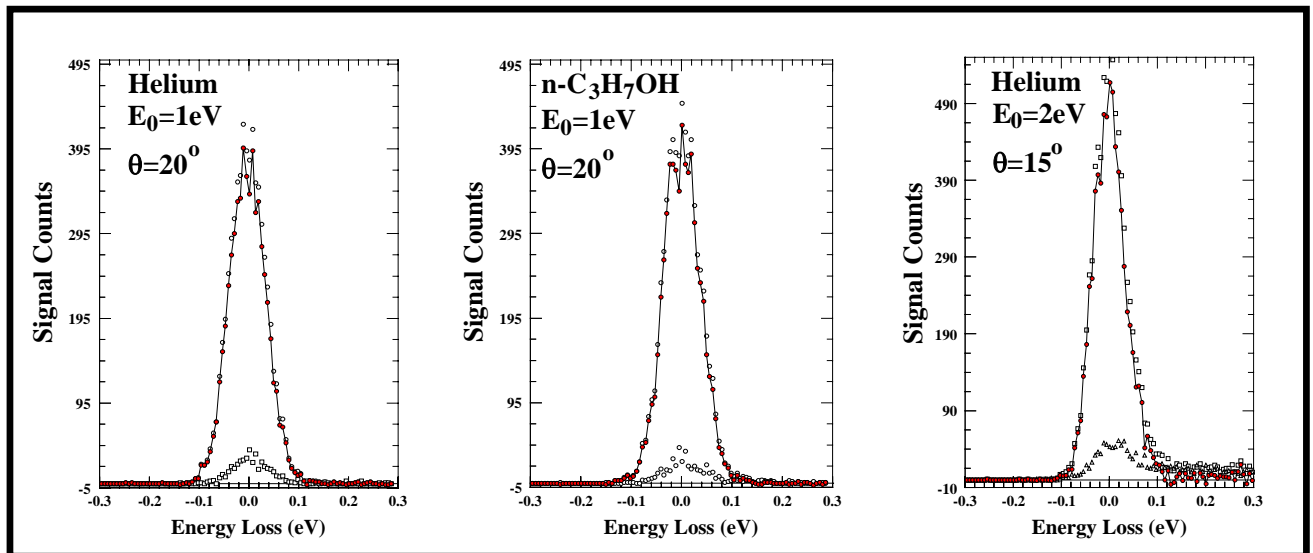


Figura 4.14: As razões do sinal/*background* são: $S/B = 2/1$ (θ pequeno) e $50/1$ (θ grande). Nos gráficos acima, os pontos com picos maiores são a soma de sinal + *background*, os picos menores são apenas *background* e os picos ligados por linha cheia são apenas os sinais sem *background*.

4.2 COLETA E ANÁLISE DE DADOS

Durante o experimento, o desempenho do EPEE deve ser estável, sem qualquer tipo de variação ou flutuações em energia. Isto quer dizer que tanto a intensidade do feixe de elétrons produzido pelo canhão quanto às características do sistema de monocromatização devem permanecer constantes. A transmissão e resolução do analisador para ambos os gases devem ser as mesmas a fim de possibilitar a comparação entre o gás padrão e o gás desconhecido. Para atingir as mesmas condições experimentais, é necessário monitorar a pressão do gás dentro da câmara certificando que permaneça sempre constante a fim de não afetar a corrente proveniente do canhão de elétrons, durante todo o tempo em que se realiza o experimento, a qual não pode variar mais que 10% do valor inicial medido, antes do início da coleta de dados. Além disso, as condições de emissão do canhão e detecção do analisador devem permanecer inalteradas durante todo o experimento, sem haver a necessidade de fazer novos ajustes através dos circuitos eletrônicos de controle. O equipamento possui uma corrente eletrônica muito estável além de uma capacidade de bombeamento muito eficiente, o que mantém a pressão sempre estável proporcionando a estabilidade do feixe de elétrons.

As linhas de gás são de cobre ou aço inoxidável e *tecnil* no interior da câmara. Estas foram construídas para conectar duas ou mais amostras gasosas ao mesmo tempo, até mesmo amostras líquidas, controlando a entrada e percurso de cada gás por válvulas abre-fecha, agulhas e eletrônicas (Figura 4.15). Antes da entrada da câmara de vácuo, as linhas de gás foram presas em um suporte de alumínio o qual serve de sustentação também para as válvulas necessárias à introdução de gás na câmara de vácuo (Figura 4.16). Para as amostras líquidas estudadas, foi necessário fazer o aquecimento das linhas de gás a partir das imediações das válvulas agulhas até a região de colisão a uma temperatura que atingi até 80° C, para evitar que as amostras condensassem antes de alcançar a região de colisão.

Antes do início do experimento, ou quando há a necessidade de troca de gás, é realizado um bombeamento individual das linhas gasosas para eliminar qualquer tipo de molécula indesejável dentro dos tubos. Em seguida, faz-se passar algumas vezes o gás em estudo pelos tubos, bombeando-o em seguida para fora,

Para purificar as amostras líquidas estudadas - os álcoois e água – utilizou-se o procedimento de congelamento/bombeamento, que consiste no congelamento da amostra com nitrogênio líquido e posterior bombeamento, por uma bomba mecânica, para remoção de impurezas. Este procedimento é realizado no mínimo seis vezes.

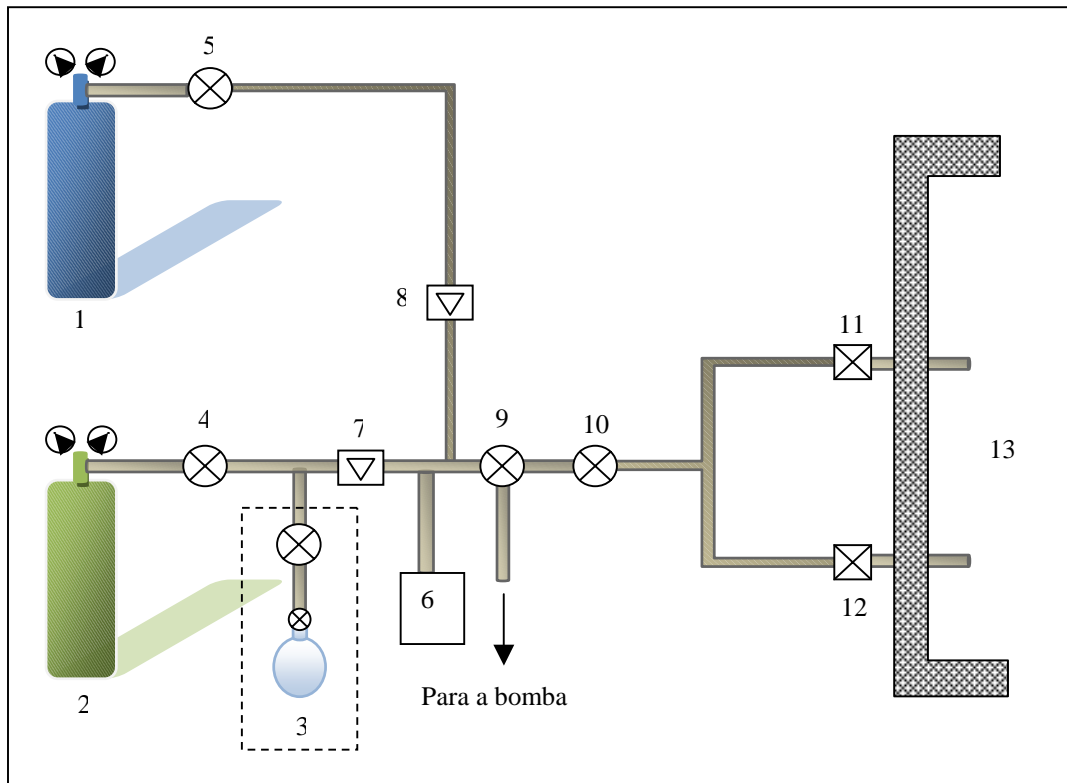


Figura 4.15: Linhas de gás: 1: gás de calibragem (He neste caso); 2: gás em estudo; 3: parte opcional para amostras líquidas; 4 e 5: válvulas abre e fecha dos gases padrão e em estudo; 6: medidor de pressão; 7 e 8: válvulas agulhas dos respectivos gases; 9: válvula para a bomba; 10: válvula de segurança; 11: válvula eletrônica do alvo; 12: válvula eletrônica para o *background*; 13: Interior da câmara de vácuo.

Com o feixe de gás alinhado perpendicularmente ao plano de espalhamento definido pelo canhão de elétrons e ao eixo do analisador de elétrons, inicialmente, faz-se a correção no valor do ângulo zero da seguinte maneira: coloca-se uma determinada quantidade de gás no interior da câmara (região de colisão) e após a pressão estabilizar, o analisador é girado manualmente até atingir uma máxima contagem de elétrons no detector, posição esta assumida como ângulo zero. A contagem de elétrons é feita por uma contadora digital que é capaz de emitir um sinal de contagem após cada elétron bater na placa final do detector (Figura 4.10). Para a movimentação do analisador em torno da região de colisão, existe um prato giratório controlado por um circuito o qual possui uma voltagem diferente para cada ângulo, portanto, à medida que o prato gira, é possível fazer a leitura da voltagem e saber qual posição angular se encontra a fenda de entrada do analisador. A precisão deste prato giratório está em torno de $0,2^\circ$.

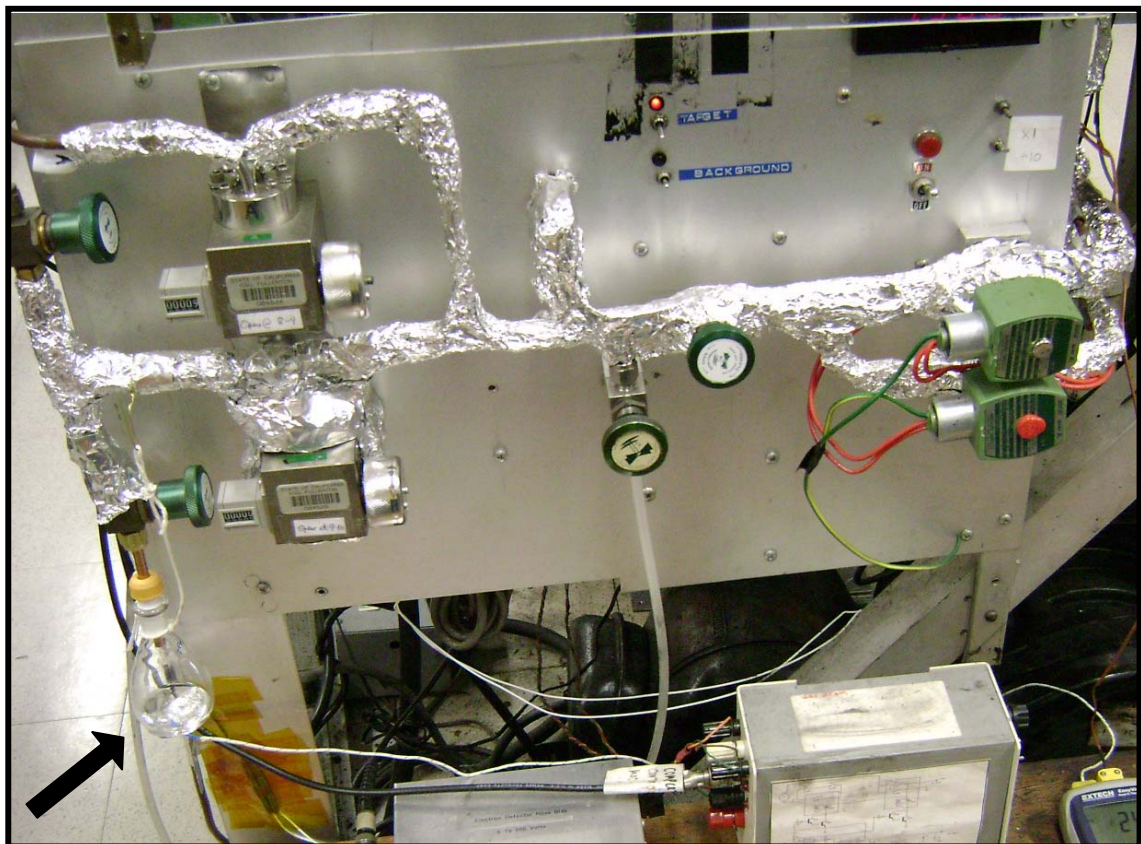


Figura 4.16: Suporte para as linhas de gás e válvulas. Destaque para a amostra líquida acoplada às linhas de gás no canto esquerdo inferior.

A correção no valor da energia incidente E_0 é feita utilizando o potencial de contato do aparelho, observando a ressonância $1s2s^2$ do Hélio para ângulo de espalhamento de 90° [10], cuja energia absoluta é 19,367 eV. Para isso é registrado o espectro de ressonância do He a 90° , utilizando o programa MCSM (*Multi-Channel Scaller Mode*), desenvolvido pelo grupo do Dr. Khakoo em linguagem C++, através de varreduras lineares na voltagem de alimentação do canhão. Os dados de entrada do programa são o número de canais, tempo por canal, voltagem inicial e final, sendo que a energia escolhida deve ser aproximadamente o valor da ressonância do Hélio. Observando o ponto exato da ressonância, é possível fazer a conversão do valor nominal da energia registrada no espectro para o valor absoluto (19,367 eV). Esta diferença deve-se a potenciais de contato que permanecem em torno de $(0,40 \pm 0,10)$ meV para o aparelho utilizado.

Após as correções feitas na energia e no ângulo, a corrente na região de colisão é aferida, utilizando uma bandeira de Faraday que é colocada manualmente na região de colisão, onde o feixe de elétrons colide. O valor dessa corrente na região de colisão é de aproximadamente 20 η A. Posteriormente, é dado início á coleta de dados para o espectro de perda de energia do pico elástico para uma dada energia fixa E_0 em diferentes valores angulares de espalhamento θ através do mesmo programa MCSM. Depois de cada varredura, o motor muda automaticamente a posição da fenda (fluxo de gás) para dentro ou fora da região de colisão, com o gás sendo admitido continuamente dentro da câmara.

Todo o equipamento é automatizado. Na Figura 4.17 tem-se um esquema do sistema de controle para a aquisição de dados. A Figura 4.18 é uma cópia da *template* do programa *Excel* utilizado para a análise de dados dos espectros de energia elásticos, onde se pode notar a quantidade de varreduras feitas para uma dada energia. Isto é feito para se ter uma melhor relação sinal/ruído, contudo, os espectros são adquiridos repetidas vezes para, posteriormente, serem adicionados e tratados. Neste *template*, todos os dados são registrados pelo computador ao ativar o programa MCSM e o único dado acrescentado pelo operador é a corrente na região de colisão, que deve ser medida manualmente (através da bandeira de Faraday) entre cada mudança de ângulo. Para outros tipos de experimentos que podem ser realizados com o mesmo espectrômetro, como aquisição de espectros

limiares, o programa também consegue armazenar não só os dados contidos na tabela como também a corrente na região de colisão.

A pressão de trabalho durante a aquisição dos espectros dos picos elásticos é da ordem de 10^{-6} Torr. Não foi observado nenhum processo de obstrução pelos álcoois ou mesmo pela água na válvula que controla a admissão de gás na câmara, a qual permanece aberta na mesma posição durante todo o experimento, de modo que o gás possa entrar efusivamente na região de colisão (Figura 4.13).

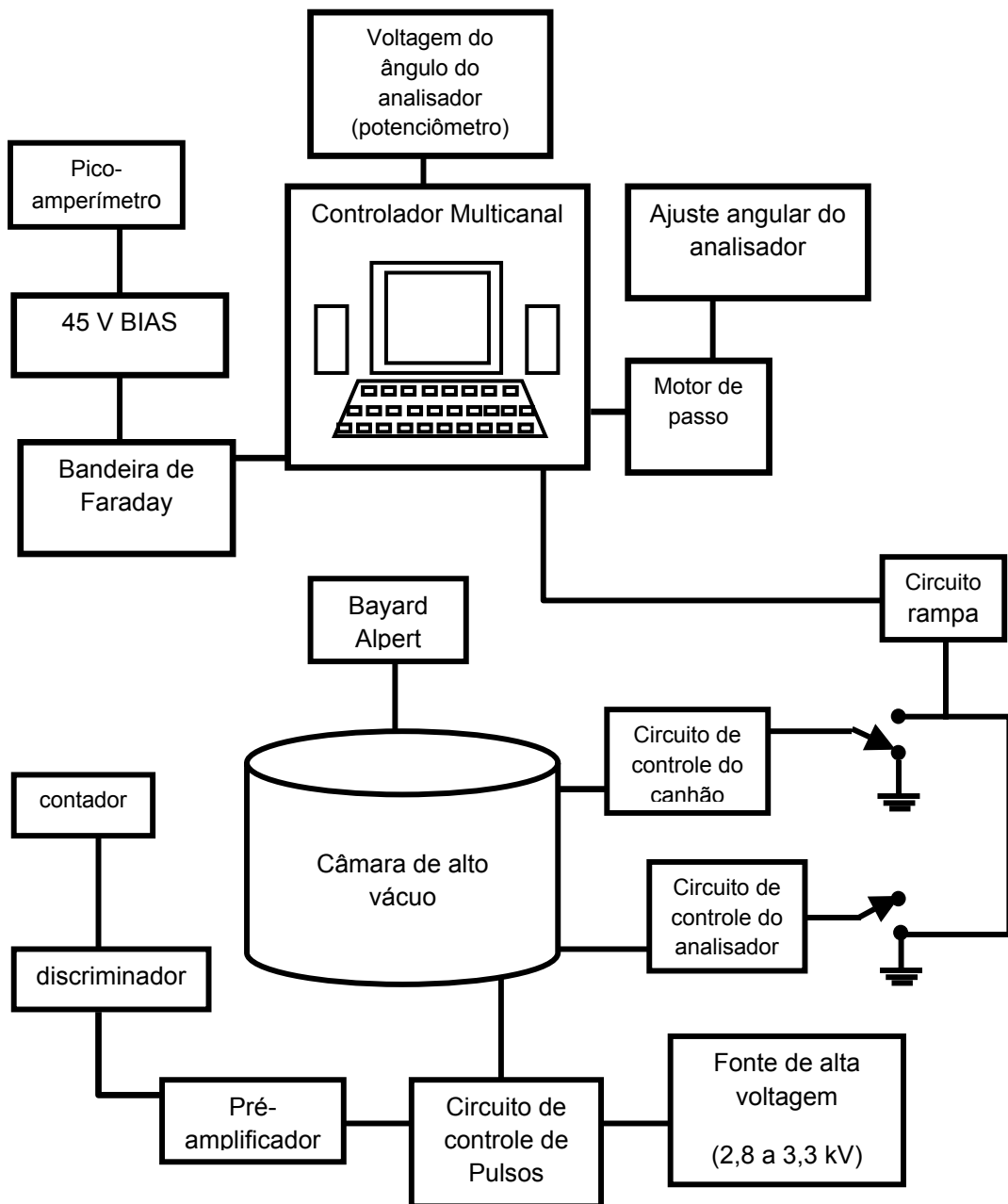


Figura 4.17: Esquema do sistema de aquisição de dados.

The image shows a screenshot of a Microsoft Excel spreadsheet. The title bar reads "But-He-DCS-9-20 [Modo de Compatibilidade] - Microsoft Excel". The ribbon includes "Início", "Inserir", "Layout da Página", "Fórmulas", "Dados", "Revisão", "Exibição", and "Suplementos". The spreadsheet contains a table with columns labeled A through AA. The data includes various numerical values, some with error bars, and text labels like "He 10", "C4H9OH 10", etc. The spreadsheet is used for data analysis and calculation of SCDEs.

Figura 4.18: Este *template* é uma ilustração de um dos passos para os cálculos e determinação das SCDEs.

A intensidade do campo magnético dentro da câmara é minimizada usando um magnetômetro de fluxo e o valor encontrado foi menor que 1,5 mG na região de colisão. Todo o interior das caixas de blindagem do espectrômetro foi aquecido a aproximadamente 100°C usando uma resistência biaxial (1 mm de diâmetro) a qual mantém uma excelente estabilidade na temperatura do espectrômetro por semanas.

O sistema de vácuo do espectrômetro é composto por uma bomba mecânica padrão *Diffoil 50* e uma bomba difusora *Diffstack* de 10", com velocidade de 1500l/s [5]. A pressão do sistema, sem que o gás seja admitido na câmara é tipicamente 1×10^{-7} Torr após algumas horas de bombeamento a partir da pressão atmosférica, ficando em torno de 1×10^{-6} com o gás durante o experimento. Todo o sistema leva em média três dias para estabilizar antes de se iniciar a coleta de dados.

A medida da pressão em pré-vácuo é feita utilizando-se um sensor tipo termopar acoplado a um controlador digital para a pressão das linhas de gás e uma válvula de ionização *Bayard-Alpert* na região da câmara faz a leitura de pressões abaixo de 10^{-5} Torr. A câmara de vácuo, onde se encontra o aparelho, é revestida interiormente por uma espessa camada de μ -metal para reduzir os efeitos provocados por campos magnéticos residuais na região de colisão, evitando distorções nas trajetórias dos elétrons incidentes e ejetados.

O sistema de bombeamento (Figura 4.19) tem proteção contra variações súbitas de pressão, falta de refrigeração da bomba difusora e falta de energia elétrica. Todos os componentes do equipamento se encontram ligados a um sistema de proteção por motivos de segurança.

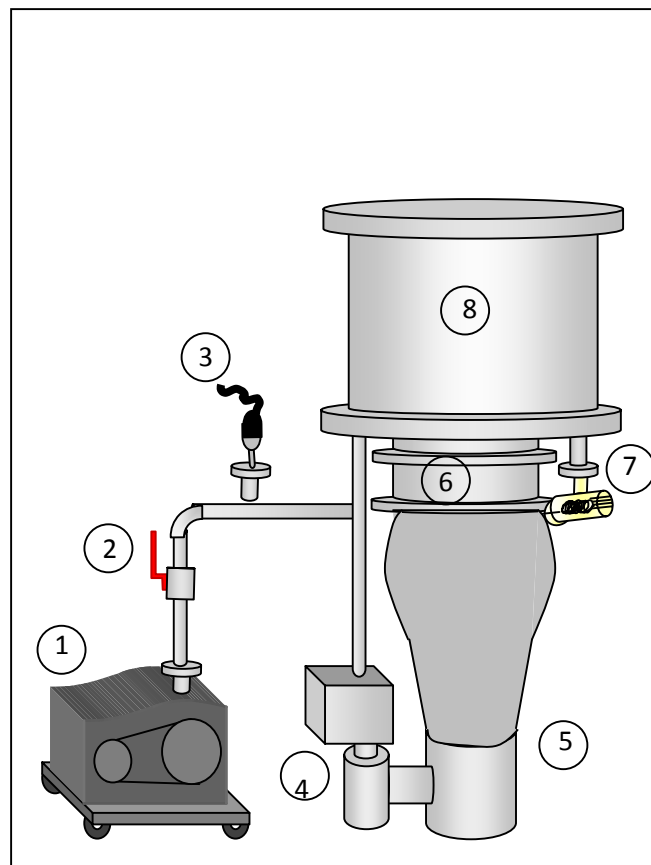


Figura 4.19: 1. Bomba Mecânica; 2. Válvula de proteção; 3. Termopar; 4. Filtro; 5. Bomba difusora; 6. Válvula borboleta; 7. Válvula *Bayard Alpert*; 8. Câmara de vácuo.

A fonte de gás móvel foi testada efetivamente através de diversos experimentos [11, 12] e é capaz de determinar as razões de espalhamento pelo “*background*” com bastante precisão em experimentos de espalhamento de elétrons. Para se aplicar o MFR juntamente com a fenda como fonte de gás móvel, são aplicados os seguintes procedimentos: estando o sistema com o gás padrão ($Y = \text{He}$ ou N_2) faz-se a calibragem para obter \dot{N} (Taxa de Fluxo Relativo – T_{FR}) versus a pressão dirigida a partir da fonte de gás sobre as mesmas condições estabelecidas para ambos os gases (P_s). Para isso, de acordo com a Figura 4.20, é aberto a válvula V_x ou V_y , dependendo do gás desejado, até uma posição fixa, permitindo que o gás passe pelas válvulas V_s e A, alcançando a região de colisão, com todas as outras válvulas fechadas. A pressão P foi medida em intervalos regulares de tempo até se estabilizar e aproximar de P_s e os dados de $P \times t$ tem a forma exponencial:

$$P = P_s \left(1 - e^{-a(t-t_0)} \right) \quad (4.11)$$

onde P_s , a e t_0 são constantes fixas [13, 14].

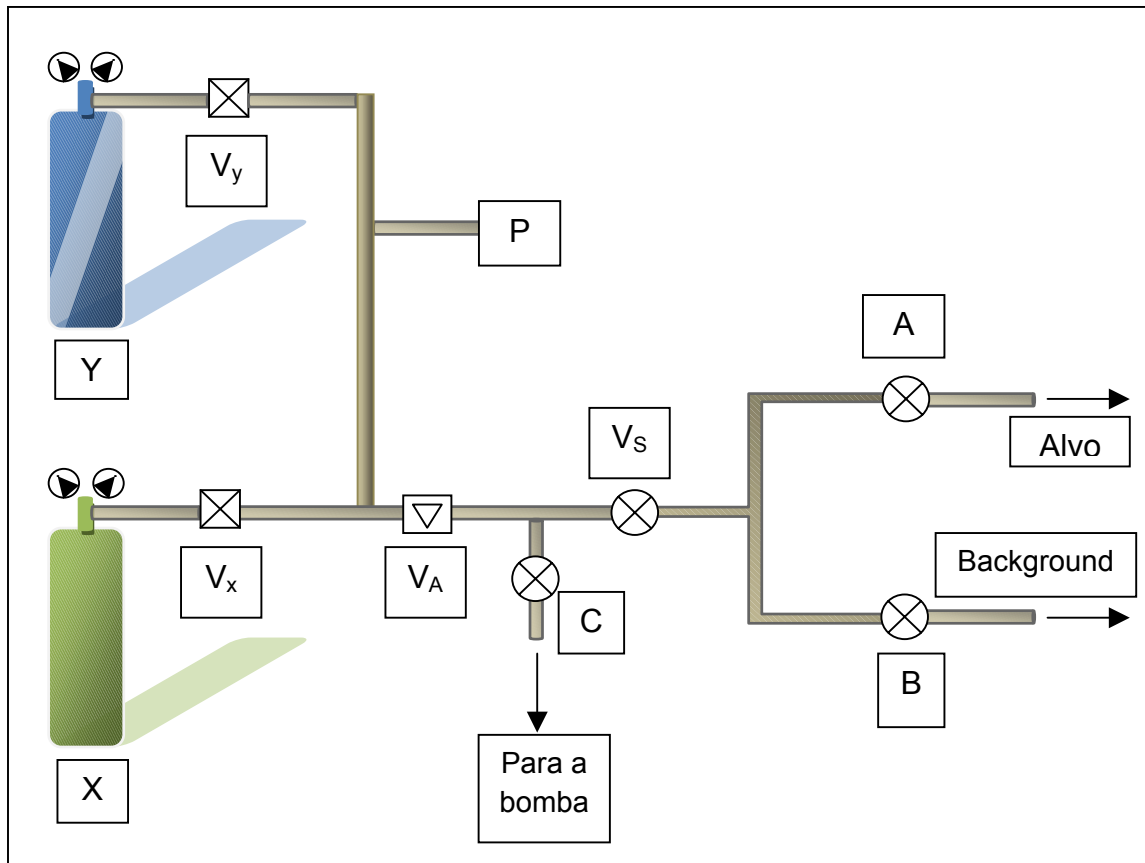


Figura 4.20: Esquema das linhas de gás. Válvulas V_y e V_x dos gases utilizados no experimento, sendo Y o gás padrão e X o gás em estudo; P é o medidor de pressão (Baratrom MKS); C a válvula anterior à bomba mecânica; V_s é a válvula de segurança; A e B são válvulas eletônicas para injeção de gás para o alvo e para o *Background* respectivamente.

A Figura 4.21-a mostra a curva adequada para o valor de $P (=P_s)$. A válvula B é aberta por um curtíssimo tempo, levando a pressão P a valores inferiores a P_s e em seguida, A e B são fechadas. Assim, o gás fica contido numa região de volume V_0 nas conexões de gás cercado pelas válvulas C, B, A com V_x , ou V_y , fechadas.

A partir da equação dos gases ideais, a variação de P com o tempo (dP/dt) é igual a:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\dot{N}kT}{V_0} \quad (4.12)$$

isto é, proporcional à razão de fluxo com volume V_0 fixo. Logo, dP/dt é a T_{FR} , \dot{N} (equação 3.21). A Figura 4.21-b mostra o aumento linear de $P \times t$, e repetindo este procedimento para diferentes ajustes da válvula V_x e V_y é possível obter um gráfico para a $T_{FR} \times P_s$. A Figura 4.22 mostra este resultado para o Hélio. Para o ajuste analítico da curva é utilizada uma função polinomial de segunda ordem em P e T_{FR} [14].

$$T_{FR} = aP_s(1 + \varepsilon P_s) \quad (4.13)$$

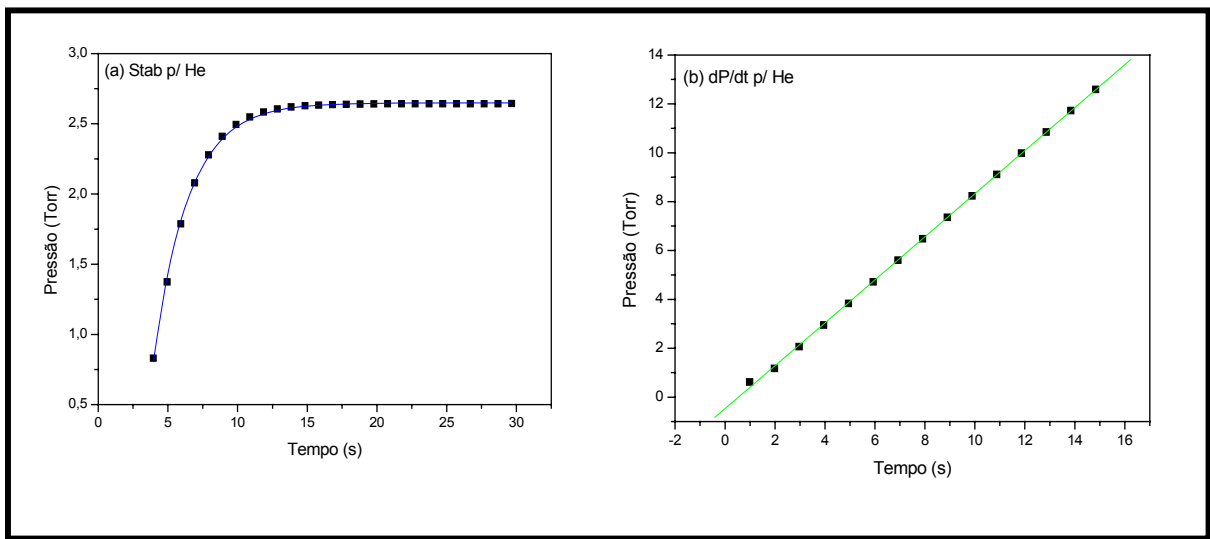


Figura 4.21: Determinação da pressão (P_s) dirigida da fonte de gás em (a), onde $P \times t$ possui comportamento assintótico; e em (b) a dP/dt . Ambos para o Hélio.

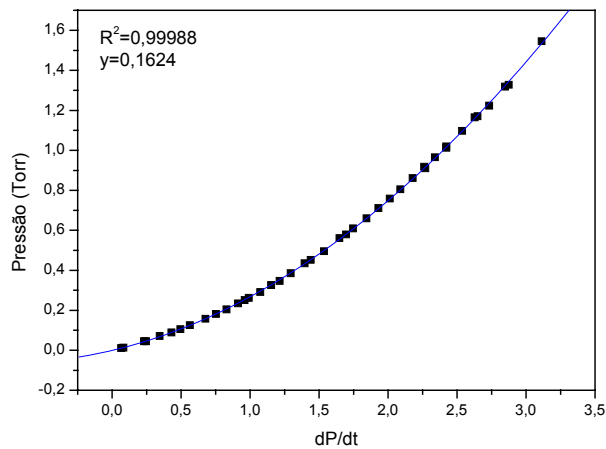


Figura 4.22: Pressão na fonte de gás versus T_{FR} para o Hélio.

A tabela 1 mostra valores comparativos de a e ε para diversos gases. A constante a é diretamente relacionada com o inverso da raiz da massa do gás X ($1/\sqrt{M_X}$) e descreve a forma linear que seria obtida em pressões P_s baixas na ausência de colisões entre moléculas do gás no tubo até a fenda da fonte [15].

Tabela 1: Parâmetros para a fenda como fonte para diferentes gases.

Gás	T(°C)	a (s-1)	ε (Torr ⁻¹)	$\delta(10^{-8}\text{cm})$	M	$a\sqrt{M\xi}$	ε/δ^2	$\xi=1/L_t$	$\xi = \sqrt{M_t}$
H ₂	25	0,2181	1,050	2,74	2,016	0,310	1,40	1	1
He	25	0,1551	0,739	2,18	4,002	0,310	1,56	1	1
He	47	0,1611	0,638	2,18	4,002	0,322	1,34	1	1
He	74	0,1615	0,659	2,18	4,002	0,323	1,39	1	1
N ₂	25	0,0596	2,115	3,75	28,02	0,316	1,50	1	1
C ₂ H ₄	25	0,0566	4,070	4,95	28,02	0,300	1,66	1	1
H ₂ O	74	0,0242	7,792	7,25	18,02	0,313	1,48	0,33	9,25
H ₂ O	24	0,02544	6,943	7,00	18,02	0,313	1,42	0,34	8,41
CH ₃ OH	47	0,0387	5,722	6,30	32,04	0,313	1,44	0,70	2,04
CH ₃ OH	74	0,0475	4,614	5,67	32,04	0,313	1,44	0,86	1,36
C ₂ H ₅ OH	47	0,0352	7,346	7,15	46,07	0,313	1,44	0,76	1,72
C ₂ H ₅ OH	74	0,0373	6,508	6,73	46,07	0,313	1,44	0,81	1,53
C ₃ H ₇ OH	74	0,0288	8,095	7,49	60,11	0,313	1,44	0,71	1,96
C ₄ H ₉ OH	74	0,0212	9,754	8,23	74,12	0,313	1,44	0,58	2,94

Posteriormente, é medido a intensidade do sinal dos elétrons espalhados para uma energia $E_0=20$ eV e um ângulo de espalhamento $\theta=50^\circ$ em função da T_{FR} ou de dP/dt .

O próximo passo consistiu na medida da T_{FR} para o He e o gás em estudo X (metanol, propanol, etanol, butanol, água, N_2 e H_2) e da intensidade dos elétrons espalhados elasticamente usando a fonte de gás móvel e aplicando a equação 3.21 para determinar a SCDE para o gás X a partir dos valores de \dot{N} tanto do He quanto de X a partir da curva $\dot{N} \times P_s$ mostrada na Figura 4.22. Logo, para um ângulo θ em uma dada energia fixa E_0 é medida a razão dos elétrons espalhados para ambos os gases, He e X, como também a corrente média dos elétrons e os valores de P_s para He e X. Usando estes dados na equação 3.21 juntamente com a SCDE para o He à mesma energia E_0 e ângulo θ , obtém-se o valor da SCDE para X a esta mesma energia e mesmo ângulo [4].

Neste método não há a necessidade de esperar a pressão dos gases atingir um valor específico como exigido para o MFR convencional, de acordo com a equação 3.18, mostrado no capítulo 3, bastando esperar que estes atinjam um valor de equilíbrio, sem nenhuma dependência com o outro gás. Esta é a maior vantagem do novo MFR quando comparado com o convencional.

REFERÊNCIAS

- [1] M. A. Khakoo, P. Vandeventer, J. G. Childers, I. Kanik, C. J. Fontes, K. Bartschat, V. Zeman, D. H. Madison, S. Saxena, R. Srivastava and A. D. Stauffer, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37** (2004) 247-281;
- [2] S. Trajmar, D. F. Register, A. Chutjian, *Phys. Rep.* **97** (1983) 219] [J. C. Nickel, P. W. Zetner, G. Shen, S. Trajmar, *J Phys. E* **22** (1989) 1;
- [3] S. K. Srivastava, A. Chutjian e S. Trajmar, *J. Chem Phys.* **63**, (1975) 2659;
- [4] M. A. Khakoo, K. Keane, C. Campbell, N. Guzman and K. Hazlett, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40** (2007) 3601;
- [5] J. H. Moore, C. C. Davis, M. A. Coplan, *Building Scientific Apparatus- A practical guide do design and construction*, 3rd ed., ABP (1984);
- [6] http://www.vias.org/simulations/simusoft_emultiplier.html;
- [7] F. Rugamas, D. Roundy, G. Mikaelian, G. Vitug, M. Rudners, J. Shih, D. Smith, J. Segura and M. A. Khakoo, *Meas. Sci. Technol.* **11** (2000) 1750;
- [8] D. R. Olander and V. R. Kruger, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 4641;
- [9] M. Hughes, K. E. James, J. G. Childers and M. A. Khakoo, *Meas. Sci. Technol.* **14** (2003) 1-5;

- [10] J. N. H. Brunt, G. C. King, F. H. Read, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **11** (1978) 1;
- [11] E. Schow, K. Hazlett, C. Medina, G. Vitug, J. Childers, I. Bray and M. A. Khakoo, *Phys. Rev. A* **72** (2005) 062717;
- [12] J. Childers, K. James, M. Hughes, I. Bray, M. Baertschy, I. Kanik and M. A. Khakoo, *Phys. Rev. A*, **69** (2004) 022709;
- [13] M. A. Khakoo, T. Jayaweera, S. Wang and S. Trajmar, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26** (1993) 4845;
- [14] T. Sagara and L. Boesten, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** (1998) 3455;
- [15] D. F. Register, S. Trajmar and S. K. Srivastava, *Phys. Rev. A*, **21**, (1980) 1134.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados neste capítulo, resultados e discussões sobre os dados da SCDE de moléculas dos Álcoois (Metanol – CH_3OH , Etanol – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, *n*-Propanol – $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, *n*-Butanol – $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), H_2 , N_2 e H_2O . Existem atualmente na literatura, diversos dados teóricos e experimentais de SCDE tanto para o H_2 quanto para o N_2 , os quais foram aqui utilizados para se confirmar o excelente desempenho do espectrômetro. Por outro lado, nenhum dado de SCDE para os álcoois tinha sido publicado até o desenvolvimento desta pesquisa. No caso da água, a mesma foi escolhida devido a existência de inúmeros resultados, tanto teóricos quanto experimentais, envolvendo colisões de elétrons, e por ser uma molécula de fundamental importância. Portanto, decidiu-se utilizá-la para servir de dado adicional à verificação da eficiência do espectrômetro, utilizando-a no MFR. No entanto, os resultados obtidos para a água divergiram da maioria dos trabalhos publicados anteriormente, fato surpreendente, visto que se trata de uma molécula vastamente estudada e à confiabilidade do espectrômetro utilizado em nossas medidas. Uma discussão detalhada sobre este estudo será apresentada nas sessões seguintes.

5.1 ÁLCOOIS

Dados de SC e outras propriedades físico-químicas são necessárias para um estudo detalhado de átomos e moléculas. Como um exemplo dentro deste contexto, pode-se desenvolver um estudo com as moléculas de açúcar, a fim de se saber mais sobre a quebra de determinadas ligações químicas, para que no final se obtenha o açúcar apropriado que possa ser transformado em álcool. Tais quebras nas ligações podem ocorrer durante processos de transformação que ocorrem na produção de etanol como fermentação e destilação [3, 4]. Além disso, existem processos colisionais que ocorrem durante a mistura de ar com o vapor de combustível nos sistemas de ignição para a partida de um motor abastecido com álcool (elétron-álcool) [5 - 7] a fim de se tentar resolver o problema da explosão a frio de carros a álcool, pois mesmo os carros mais modernos ainda trazem um pequeno reservatório de gasolina para o início da ignição a frio o que contribui para o aumento da emissão de poluentes durante a partida do veículo.

Existe um crescente interesse em processos colisionais onde se direciona elétrons de baixa energia para álcoois [8 - 13], porém, nenhum dado de SCDE para essas moléculas é encontrado atualmente na literatura. Outros estudos envolvendo os álcoois foram feitos, como por exemplo, a obtenção do espectro eletrônico de transmissão do metanol, que foi estudado por Mathur e Hasted [14] enquanto medidas de SCT de espalhamento têm sido feitas por Schmieder [15], por Sueoka *et al.* [16] e mais recentemente por Szmytkowski e Krzysztofowicz [17]. Medidas de ressonância dissociativa por *electron attachment* para o metanol tem sido reportada por Von Trepka e Neuert [18] Kühn *et al.* [19], Curtis e Walker [20], Prabhudesai *et al.* [9] e por Skalický e Allan [8] e na fase condensada, por Parenteau *et al.* [21]. Wen *et al.* [22] mediram a SC de excitação vibracional para a fase condensada do metanol.

Quanto ao etanol, existe uma menor quantidade de estudos que o envolve em comparação ao metanol. O espectro dissociativo foi recentemente reportado por Prabhudesai *et al.* [9], Ibănescu *et al.* [10], Orzol *et al.* [11], sendo que o segundo grupo também mediu a SC por excitação vibracional e espectro de fotoelétrons. Além desses, Bouchila *et al.* calcularam somente a Seção de Choque Elástica (SCE) para o metanol através de cálculos *ab initio* [12]. Outros trabalhos relacionados com

álcoois foram realizados em diferentes áreas científicas como a química e a biologia, por exemplo, a Espectroscopia de Mobilidade de Íon que monitora combinações orgânicas voláteis como os álcoois [23].

Além de interações eletrônicas com moléculas menores de álcoois, como o metanol e etanol [13], há também interesse em moléculas maiores como o propanol e butanol [24]. Em particular, o butanol, o qual pode ser produzido por uma fermentação por bactéria da biomassa lignocelulose, tem atraído atenção como biocombustível em potencial [25]. No entanto, SC de Ionização por impacto de elétrons tem sido previamente medida para o *n*-propanol [26 - 29] e *n*-butanol [28, 29]. Por conhecimento geral, nenhum dado de SCD para o espalhamento elástico existe para essas moléculas de álcoois.

Para as medidas de SCDE dos álcoois foi utilizado um espectrômetro desenvolvido por Khakoo *et al.* [30 - 35], apresentado no capítulo anterior. A seguir são apresentados dados de SCDEs para as moléculas poliatômicas dos álcoois (metanol, etanol, *n*-propanol e *n*-butanol) cujos diâmetros moleculares cinéticos não são conhecidos.

5.1.1 Metanol (CH₃OH) e Etanol (C₂H₅OH)

Pelo que se sabe, até essas medidas, não havia nenhum dado de SCD para o espalhamento elástico de elétrons para o metanol ou etanol reportada na literatura. Isto é em parte devido ao fato de os principais experimentos realizados para a obtenção da SCDE, utilizarem o MFR convencional [1, 2, 36], o qual é até hoje o método principal em uso para medidas quantitativas de SCDs. Entretanto, paralelamente ao desenvolvimento deste trabalho, o grupo teórico de C. Winstead e M. H. F. Bettega fizeram cálculos usando o *Schwinger Multichannel Method* (SMCM) [37, 38] com duas implementações diferentes. Em uma delas, o SMCM leva em conta todos os elétrons enquanto o outro cálculo utiliza *norm-conserving pseudopotentials* incluindo somente os elétrons de valência. Os cálculos do SMCM com *pseudopotentials* (SMCMPP) foram realizados levando em conta a *static-exchange* (SE) e a *static-exchange* com polarização (SEP) [12].

Para os dados de SCDE, o gás padrão de calibragem utilizado foi o He cujas SCDE foram extraídas dos trabalhos de Nesbet e Register [39, 40]. A pureza dos álcoois foi maior que 99,94% e do Hélio maior que 99,995%. Os álcoois no estado líquido foram depositados em um recipiente de vidro e acoplados às linhas de gás para seguir o procedimento descrito na seção 4.2 do capítulo 4. As linhas de gás sofreram aquecimento em torno de 80° para prevenir condensação (Figura 4.16), pois através de experimentos realizados com os álcoois a baixas temperaturas, notou-se uma demora maior no bombeamento do gás para fora da câmara de vácuo após o término da aquisição de dados, o que não acontece com o He. Isso se deve à condensação dos álcoois dentro das linhas de gás, os quais podem se aderir às paredes internas dos tubos condutores podendo até afetar as superfícies do analisador [41].

Os procedimentos experimentais foram seguidos de acordo com as descrições feitas no capítulo 4. O ajuste da energia devido à correção para o potencial de contato foi de $\pm 0,04$ eV. As medidas foram obtidas a baixas pressões, tipicamente < 2 Torr para o He, $< 0,2$ Torr para o Metanol e $< 0,12$ Torr para o Etanol. Estes valores garantem que o livre caminho médio dessas moléculas dentro do tubo de gás permaneça muito menor que o livre caminho médio crítico (espessura da fenda – 0,025 mm). Para as energias de 1 e 2 eV, a pressão para o He esteve um pouco mais alta $\approx 2,2$ Torr devido a SCD de ângulos menores serem muito baixas e a pressões mais altas foi possível o acúmulo de maior quantidade de sinal durante a aquisição. Já a pressão no interior da câmara esteve sempre na faixa de $0,7 \times 10^{-6}$ a 2×10^{-6} Torr e a corrente incidente de elétrons permaneceu estável dentro de uma variação permitida menor que 10%. O pico elástico para o He foi adquirido para se comparar com as características do espectro elástico do He com o do metanol e etanol para o cálculo da *FWHM* a qual permaneceu entre 50-60 meV.

Como primeiro resultado para o metanol e etanol, há valores da pressão P medidos em intervalos regulares até que ela alcance o valor estável P_s gerando o gráfico de $P \times t$ (Figura 5.1 estabilização do metanol e etanol) com ajuste feito pela equação exponencial ($P = P_s(1 - e^{-a(t-t_0)})$) - equação 4.11). A Figura 5.2 mostra o crescimento linear da $P \times t$, para o metanol e etanol, com pressões medidas em intervalos de tempos iguais, para posteriormente expressar o gráfico de $T_{FR} \times P_s$ de

acordo com a equação 4.13, $T_{FR} = aP_s(1 + \varepsilon P_s)$ (Figura 5.3 $T_{FR} \times P_s$). Os coeficientes a e ε estão relacionados com a massa molar (M) e os diâmetros moleculares δ dos relativos gases estão listados na tabela 1 no Capítulo 4 para diferentes temperaturas.

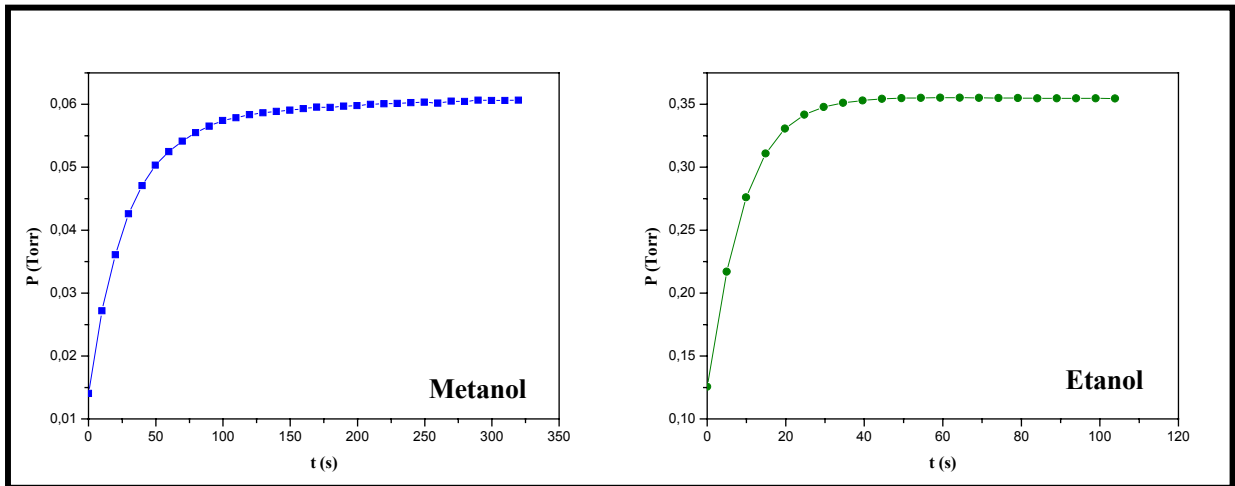


Figura 5.1: Gráfico da $P \times t$ com comportamento assintótico onde P atinge a estabilidade em P_s para o Metanol e Etanol.

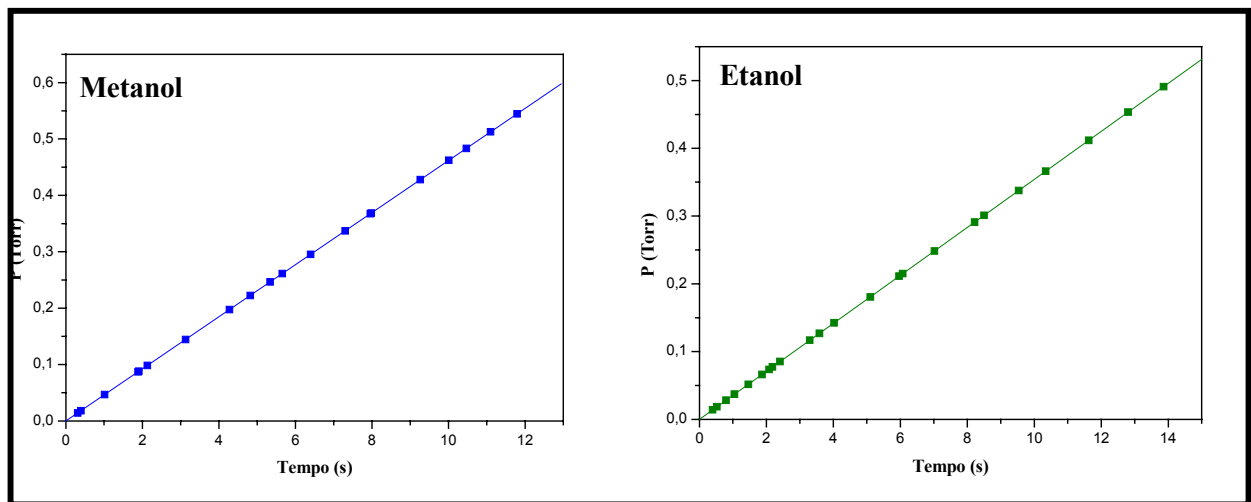


Figura 5.2: Representação da variação da pressão com o tempo por um crescimento linear.

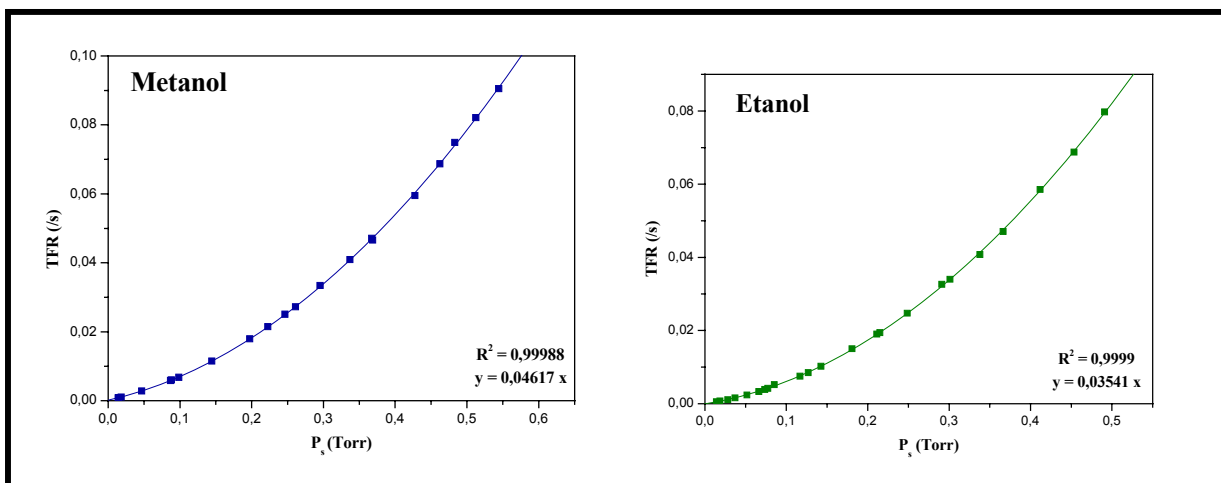


Figura 5.3: $P_s \times T_{FR}$ para o Metanol e Etanol. Com um ajuste polinomial de segunda ordem.

As SCDEs para o metanol e etanol foram obtidas utilizando a equação 3.21 do Capítulo 3. As energias incidentes utilizadas tanto para o metanol quanto para o etanol foram de 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 50 e 100 eV e ângulos de espalhamento de 5° a 130° , com um intervalo de 20° para ângulos de espalhamento maiores e de 10° para ângulos menores.

Os resultados das medidas estão representados na tabela 2.a e 2.b para o metanol e tabela 3.a e 3.b para o etanol. Os gráficos da SCDE para o metanol estão representados nas Figuras 5.4a e 5.4b e para o etanol nas Figuras 5.5a e 5.5b.

Tabela 2.a: SCDE (10^{-16} cm²/sr) para o metanol de 1 a 15 eV.

θ (°)	1eV	Erro	2eV	Erro	5eV	Erro	10eV	Erro	15eV	Erro
10	-	-	-	-	-	-	18	2,6	19,2	2,5
15	-	-	-	-	18,5	3,3	-	-	-	-
20	15,4	3,27	12,1	0,9	10,8	1,8	10,1	1,4	10,9	1,4
30	9,85	1,65	5,45	0,67	5,32	0,8	6,08	0,81	5,56	0,68
40	5,02	0,782	3,35	0,44	3,16	0,41	3,42	0,49	2,83	0,38
50	3,34	0,563	2,24	0,29	2,22	0,31	2,04	0,28	1,75	0,22
70	1,76	0,242	1,45	0,2	1,94	0,24	1,14	0,16	0,978	0,129
90	1,19	0,164	1,5	0,18	1,89	0,24	1,21	0,17	0,709	0,098
110	1,38	0,207	1,51	0,18	1,53	0,22	1,43	0,19	0,839	0,112
130	1,87	0,258	1,18	0,16	1,3	0,18	1,47	0,2	1,07	0,14

Tabela 2.b: SCDE (10^{-16} cm²/sr) para o metanol de 20 a 100 eV.

θ (°)	20eV	Erro	30eV	Erro	50eV	Erro	100eV	Erro
5	-	-	-	-	54,6	9,2	38,3	5,9
10	20,1	3,42	20	3,16	24,8	3,8	18,1	2,8
20	10,2	1,64	8,17	1,1	7,12	1,05	3,2	0,45
30	4,34	0,65	3,13	0,43	1,63	0,25	0,841	0,112
40	2,05	0,28	1,42	0,18	1,02	0,14	0,431	0,069
50	1,29	0,2	0,932	0,12	0,533	0,077	0,266	0,035
70	0,75	0,117	0,475	0,073	0,222	0,033	0,105	0,016
90	0,525	0,089	0,271	0,041	0,142	0,021	0,065	0,01
110	0,546	0,076	0,313	0,045	0,178	0,025	0,089	0,012
130	0,807	0,121	0,488	0,072	0,36	0,052	0,134	0,02

Tabela 3.a: SCDE (10^{-16} cm²/sr) para o etanol de 1 a 10 eV.

θ (°)	1eV	Erro	2eV	Erro	5eV	Erro	10eV	Erro
10	-	-	-	-	-	-	26,80	3,7
15	-	-	-	4,21	18,9	2,6	-	-
20	-	-	11,1	2,4	12,0	1,6	13,90	2,0
25	11,7	1,6	-	-	-	-	-	-
30	8,30	0,87	5,47	1,26	5,59	0,85	7,16	0,95
40	4,86	0,58	3,45	0,59	3,04	0,46	3,69	0,55
50	2,86	0,53	2,49	0,58	2,30	0,35	2,44	0,34
70	1,69	0,30	1,80	0,37	2,10	0,28	1,73	0,23
90	1,60	0,31	2,06	0,43	1,53	0,22	1,25	0,19
110	1,88	0,25	1,71	0,36	1,17	0,16	1,58	0,23
130	2,17	0,33	1,41	0,27	1,28	0,19	1,82	0,24

Tabela 3.b: SCDE (10^{-16} cm²/sr) para o etanol de 15 a 100eV.

θ (°)	15eV	Erro	20eV	Erro	30eV	Erro	50eV	Erro	100eV	Erro
5	-	-	-	-	-	-	72,30	10,40	88,80	13,80
10	27,60	3,8	33,70	4,86	39,00	5,33	37,60	5,4	28,60	4,21
20	14,90	2,2	13,00	1,96	11,90	1,62	6,63	0,91	3,17	0,42
30	6,48	0,86	4,69	0,65	3,14	0,45	1,60	0,24	1,09	0,15
40	3,26	0,45	2,20	0,31	1,60	0,23	1,04	0,16	0,525	0,072
50	2,18	0,32	1,65	0,23	1,27	0,18	0,63	0,088	0,308	0,042
70	1,44	0,20	0,96	0,14	0,55	0,08	0,284	0,040	0,12	0,016
90	0,96	0,13	0,65	0,88	0,35	0,052	0,192	0,029	0,079	0,011
110	1,16	0,17	0,72	0,10	0,42	0,064	0,188	0,026	0,13	0,019
130	1,36	0,18	0,96	0,14	0,63	0,096	0,366	0,050	0,19	0,028

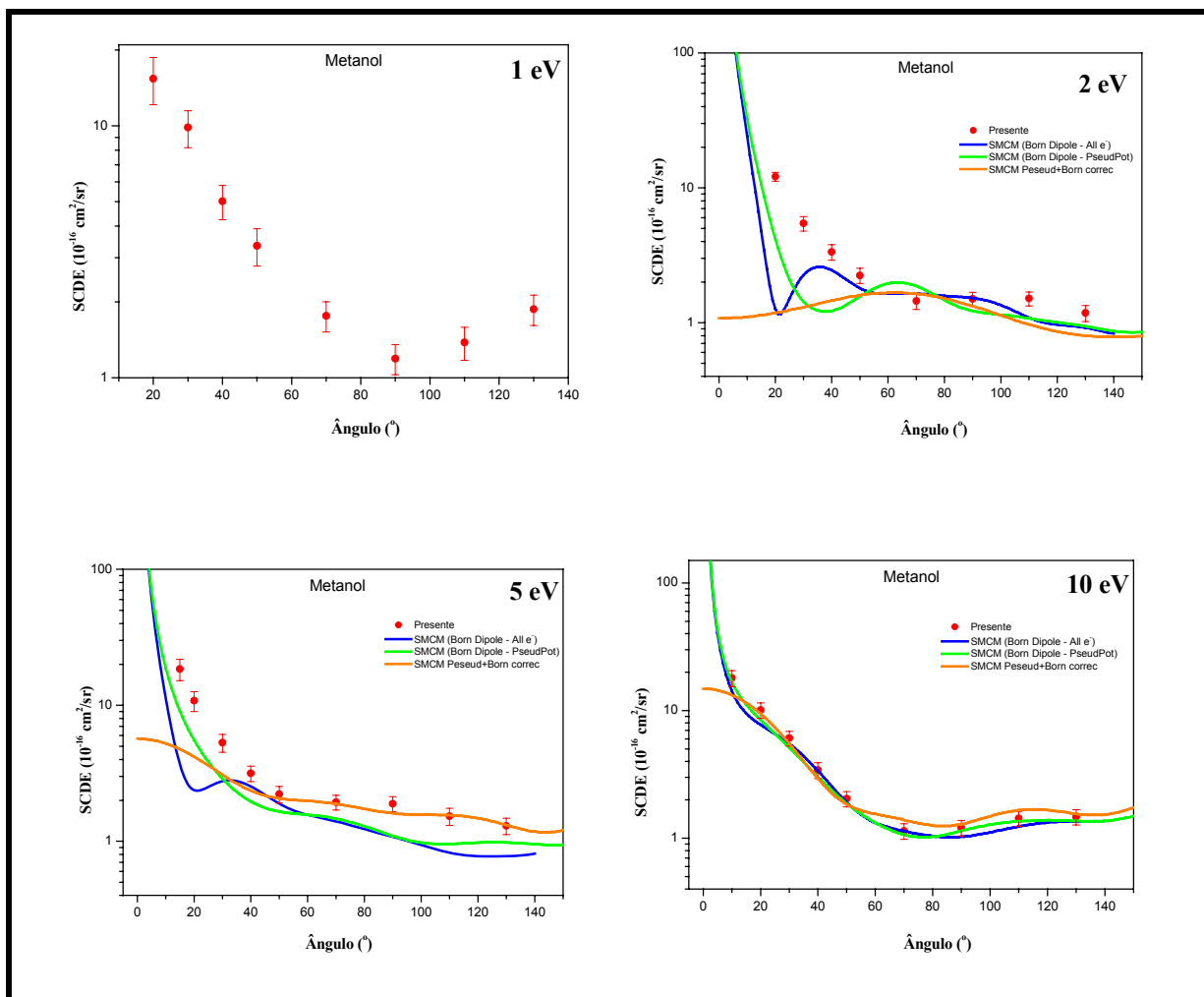


Figura 5.4a: SCDE para o espalhamento de elétrons pelo Metanol para energias 1, 2, 5 e 10 eV comparadas com os cálculos teóricos.

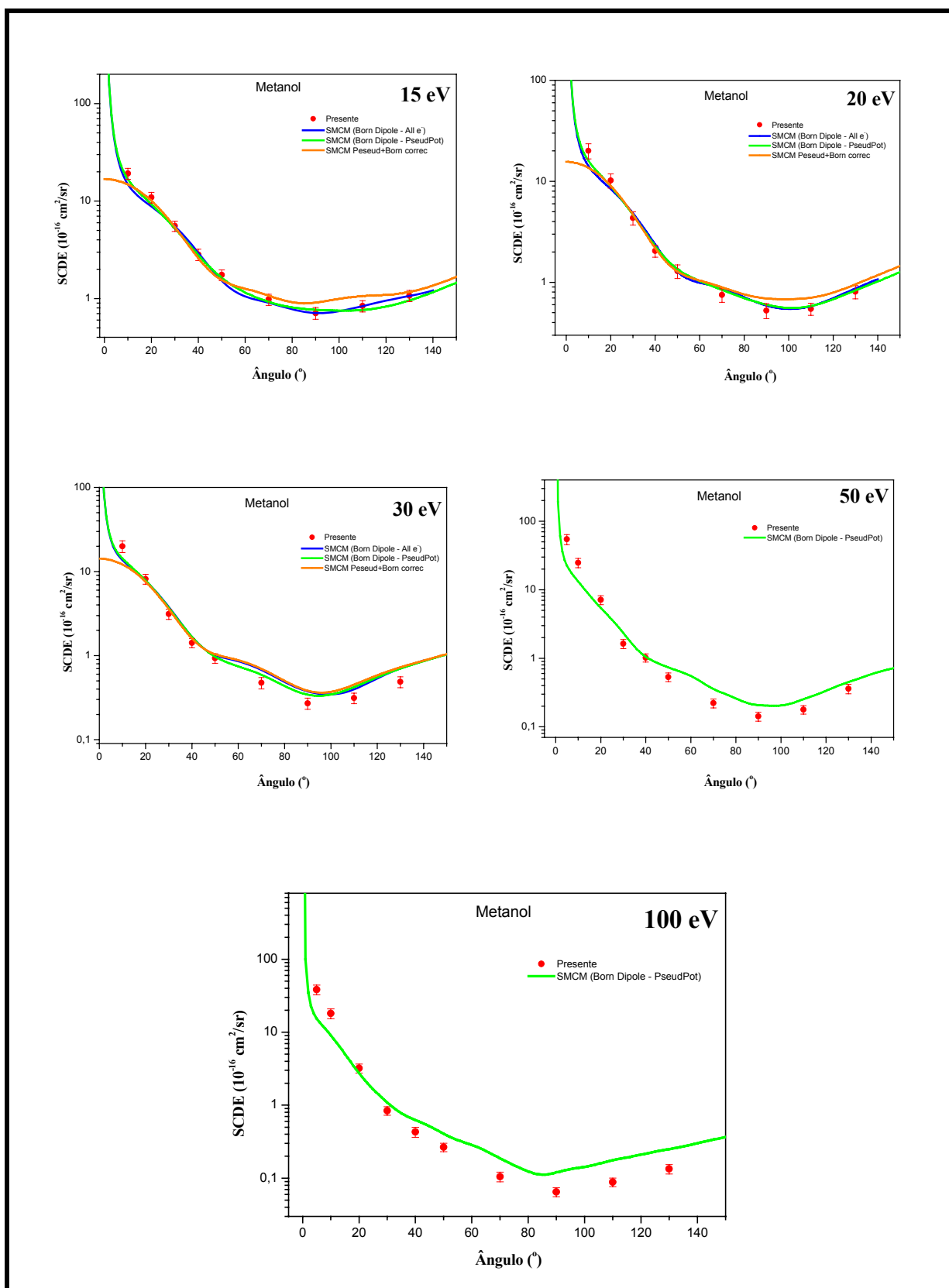


Figura 5.4b: SCDE para o espalhamento de elétrons pelo Metanol para energias 15, 20, 30, 50 e 100 eV comparadas com os cálculos teóricos.

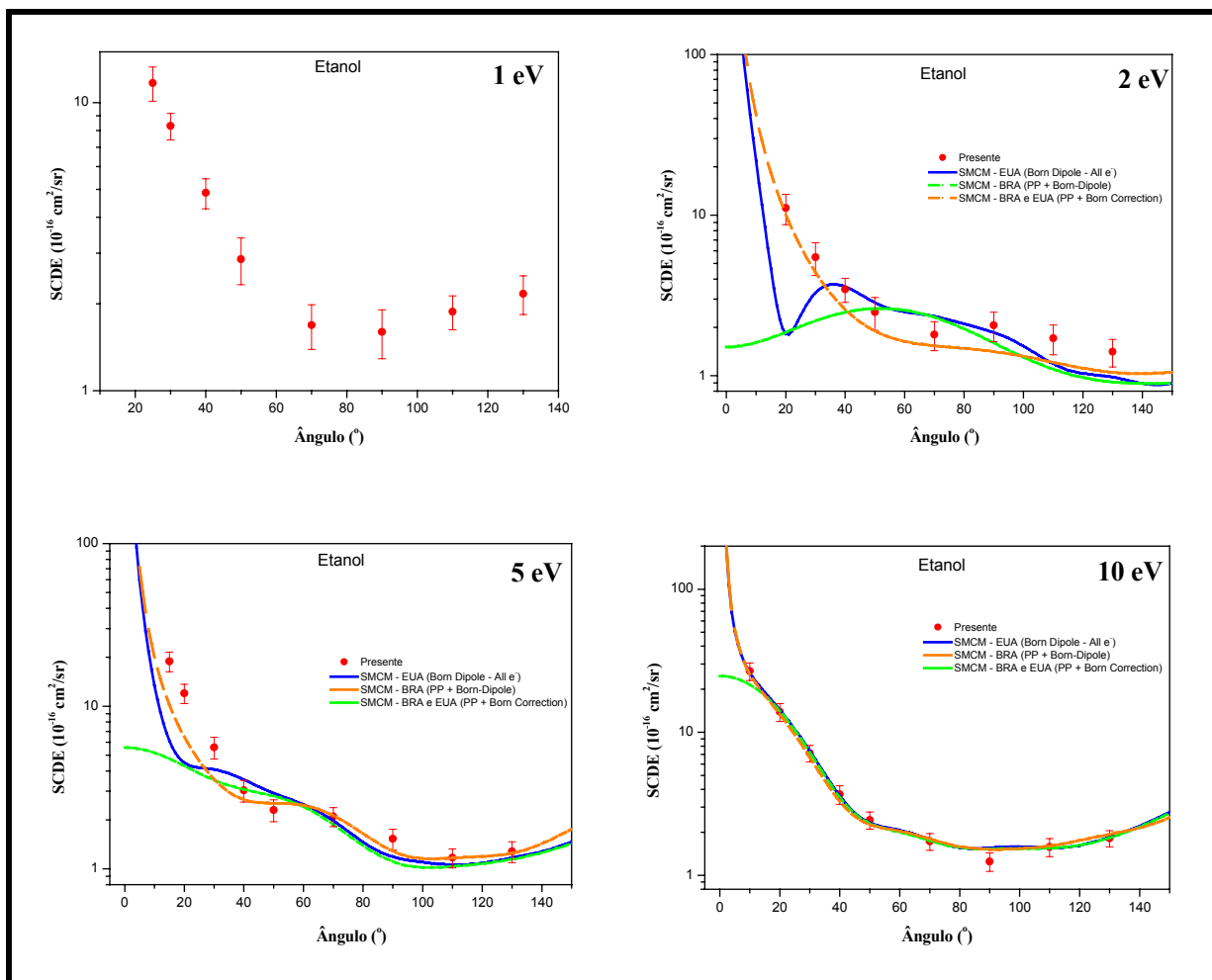


Figura 5.5a: SCDE para o espalhamento de elétrons pelo Etanol para energias 1, 2, 5 e 10 eV comparadas com os cálculos teóricos.

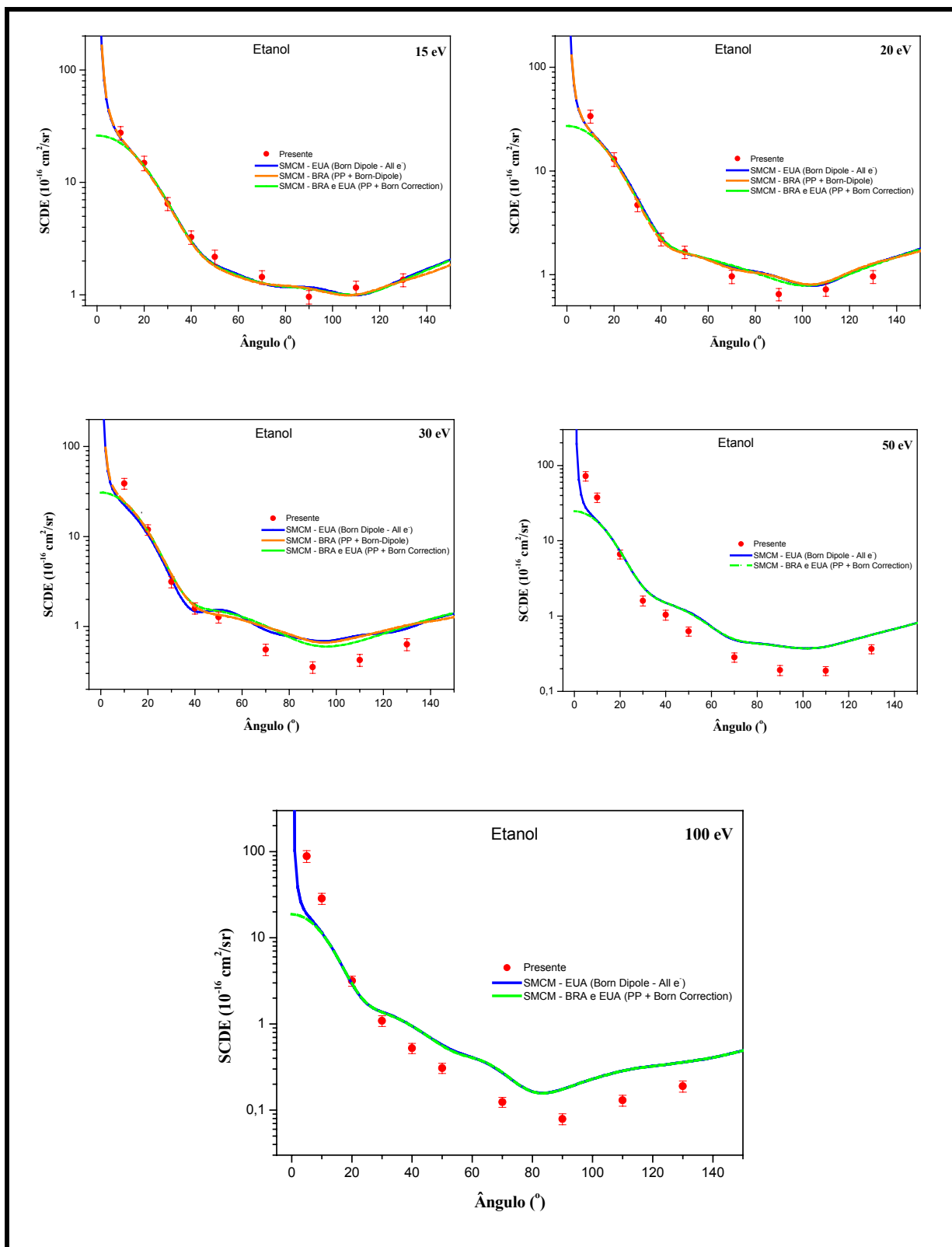


Figura 5.5b: SCDE para o espalhamento de elétrons pelo Etanol para energias 15, 20, 30 50 e 100 eV comparadas com os cálculos teóricos.

De acordo com os gráficos do metanol exibidos nas Figuras 5.4a e 5.4b, nota-se uma excelente concordância qualitativa entre os dados experimentais e teóricos devido ao formato semelhante das curvas, principalmente para energias de 10 a 50 eV. A diferença maior encontrada entre o cálculo e o experimento está localizada para baixas energias de impacto e ângulos menores que 20° . A queda acentuada vista para os dados experimentais presentes pode estar relacionada com a incerteza e dificuldade para se trabalhar com baixa energia. Para as energias de 30, 50 e 100 eV e ângulos maiores, os dados experimentais estão abaixo dos dados teóricos e cresce subitamente para ângulos menores. Este fato também acontece para o etanol (Figuras 5.5a e 5.5b). Contudo, para as energias de 30 a 100 eV e para de 2 a 5 eV, a diferença entre o experimento e a teoria mostra uma maior discrepância. Não há dados teóricos para se comparar com a energia de 1 eV. Para o metanol e as energias até 10 eV os resultados teóricos foram conseguidos através do SMCMP, incluindo efeitos de polarização. Já os resultados de 15 a 30 eV foram obtidos através da aproximação de SE. Os cálculos para as energias de 50 e 100 eV utilizaram somente SMCMP.

A Figura 5.6 faz uma comparação entre todas as energias para o metanol e etanol. Através do gráfico do metanol, fica evidente a semelhança no formato das curvas das energias de 1 eV e de 15 a 100 eV, as quais decrescem até o ângulo de 90° para depois sofrerem um crescimento até o ângulo de 130° . Já as energias de 2, 5 e 10 eV possuem um mínimo para o ângulo de 70° . Além disso, para ângulos menores que 15° a SCDE para todas as energias estão dentro de um valor muito próximo. O gráfico que exhibe as energias para o etanol evidencia o ponto de mínimo para as energias de 10 a 100 eV, já 2 eV possui o mínimo em 130° e um formato diferente, 1 e 5 eV possui o mesmo formato das outras energias porém um ângulo diferente para ponto de mínimo.

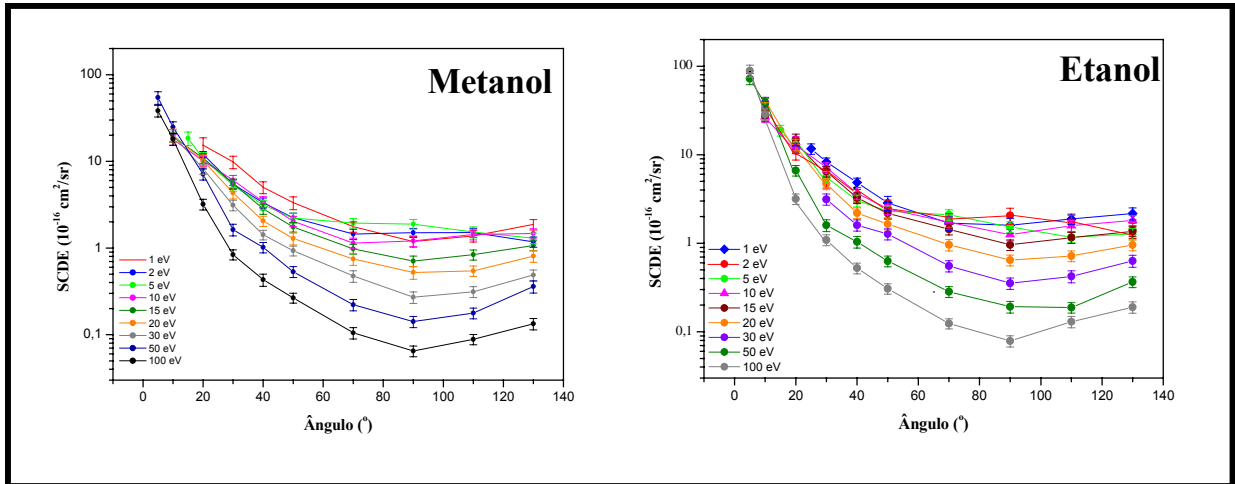


Figura 5.6: Gráfico comparativo da SCDE para as energias do metanol e do etanol.

Devido á falta de dados experimentais e teóricos para a SCDE dos álcoois acima mencionados, uma alternativa encontrada para se fazer a comparação das medidas foi integrar a SCE e obter a SCT Integral.

De acordo com as bases teóricas descritas no Capítulo 2, a SCT σ_{tot} é obtida integrando a SCD sobre toda a região de ângulo sólido ($d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$)

$$(\sigma_{tot} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} \sin\theta d\theta d\varphi - \text{equação 2.3}). \text{ Reescrevendo esta equação, tem}$$

que:

$$\sigma_{tot} = 2\pi \int_{\theta_{min}}^{\pi} \sigma(\theta) \sin\theta d\theta, \quad (5.1)$$

onde $\sigma(\theta)$ é a SCDE, e o ângulo θ_{min} depende do centro de colisão, que neste caso $\theta_{min} = 0$. Esta definição se aplica a todas as variedades de espalhamento, incluindo os elásticos e inelásticos, além dos espalhamentos com ionização, excitação, etc. Para a região de energia menor que 10 eV, a SCE é igual à SCT [42].

Este procedimento é bastante confiável, tem sido largamente utilizado no passado e só pode ser feito por se tratar do espalhamento elástico de elétrons de

baixa energia, onde as contribuições inelásticas são praticamente desprezíveis [17, 42]. A Tabela 4 mostra os cálculos para a SCT integral para o metanol e etanol. A Figura 5.7 é o gráfico da SCT integral para o metanol com algumas comparações. A Figura 5.8 mostra somente a SCI aqui calculada com comparações teóricas.

Tabela 4: Valores de SCT integral para o espalhamento elástico de elétrons para o metanol e etanol. Valores entre parênteses são os erros experimentais.

Energias (eV)	1	2	5	10	15	20	30	50	100
SCTI (10^{-16} cm²/sr)									
Metanol	41,5 (8,5)	34,0 (7,0)	37,0 (7,6)	29,3 (6,0)	25,6 (5,3)	20,8 (4,3)	16,1 (3,3)	14,1 (2,9)	8,07 (1,66)
SCTI (10^{-16} cm²/sr)									
Etanol	42,7 (8,8)	40,3 (8,3)	36,6 (7,5)	37,7 (7,7)	33,3 (6,8)	27,4 (5,6)	23,8 (4,9)	17,5 (3,6)	13,0 (2,7)

Na Figura 5.7 para o metanol, há dados para comparação com a SCT medida por Smytkowski e Krzysztofowicz [17]. Os dados experimentais do presente trabalho concordam excelentemente bem com a SCT de Smytkowski em altas energias [13].

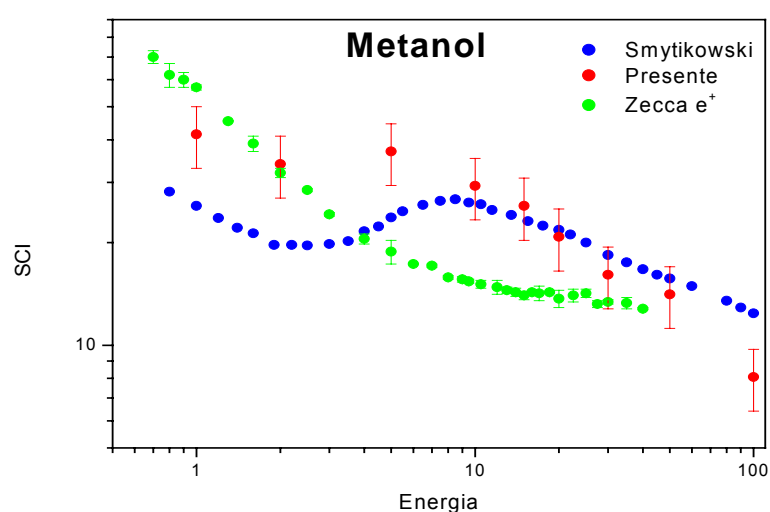


Figura 5.7: SCI para o espalhamento elástico do CH₃OH: (●) presente; (●) Smytkowski [17]; (●) Zecca com espalhamento de pósitron [43].

Para o gráfico da SCI para o etanol (Figura 5.8), não há dados experimentais de SCT para comparação, nem cálculos teóricos de outros autores anteriores a este trabalho, mostrando apenas os resultados feitos pelo presente grupo de pesquisa [13]. Os dados experimentais estão em excelente concordância com a teoria, a não ser para a energia de 1 eV.

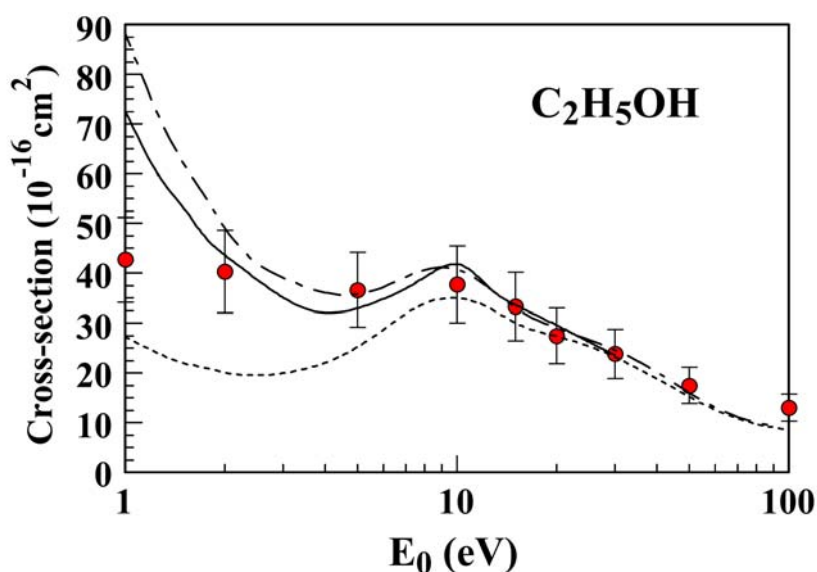


Figura 5.8: SCI para o espalhamento elástico do $\text{C}_2\text{H}_7\text{OH}$. [linha cheia] SMCM *static exchange* com polarização; [traço longo e curto] SMCMPP *static exchange* com polarização; [traço curto] SMCMPP *static exchange*.

5.1.2 *n*-Propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) e *n*-Butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)

Do mesmo modo que para o metanol e etanol, não há nenhuma medida de SCD para o espalhamento elástico de elétrons para os álcoois *n*-propanol e *n*-butanol principalmente por se tratarem de moléculas maiores. Como um exemplo contextual, o butanol, o qual pode ser produzido através da fermentação de uma bactéria da biomassa lignocelulósica, tem atraído a atenção como um biocombustível em potencial [4, 25].

Existem na literatura, pouquíssimas experimentos realizados com esses álcoois. Como exemplo, a SC de Ionização por impacto de elétrons foi medida para o *n*-propanol [26 - 28] e para o *n*-butanol [28, 29]. Nenhum dado de SCDE é conhecido até o momento para estas moléculas. Entretanto os mesmos grupos teóricos de C. Winstead e M. H. F. Bettega fizeram cálculos usando o *Schwinger Multichannel Method* (SMCM) [37, 38] como feito para o metanol e etanol na seção anterior.

As SCDEs para ambas as moléculas foram obtidas para a região angular de 5° a 130° e as energias entre 1 e 100 eV. Os procedimentos experimentais também foram seguidos de acordo com a descrição feita no Capítulo 4 (seção 4.2) e o ajuste da energia devido à correção para o potencial de contato manteve como para o metanol e etanol, em torno de $\pm 0,04$ eV. Para os dados de SCDE, o gás de calibragem utilizado foi o He. A pureza dos álcoois no estado líquido foi cotada ser de 99,9%. O experimento foi conduzido em baixas pressões: < 2 Torr para o He, < 0,15 Torr para o *n*-propanol e < 0,1 Torr para o *n*-butanol. Essas pressões estão bem abaixo da pressão correspondente ao livre caminho médio crítico para esses gases (5 Torr para o He, $\approx 0,44$ Torr para *n*-propanol e $\approx 0,2$ Torr para o *n*-butanol, cujos respectivos diâmetros moleculares encontrados através de das análises de fluxo aqui realizadas foram de $7,5 \times 10^{-8}$ cm e $8,2 \times 10^{-8}$ cm. A corrente incidente de elétrons permaneceu estável variando entre 20 η A e 25 η A. A temperatura das linhas de gás foram mantidas a 74° a fim de prevenir condensação no interior das linhas de gás e do espectrômetro a 120° para certificar que os gases não condensaram nas superfícies dos instrumentos e manter a estabilidade do feixe melhor que 10%.

Os valores da pressão P medidos em intervalos regulares até que ela alcance o valor estável P_s gera um gráfico de $P \times t$ (Figura 5.9) para a estabilização do metanol e etanol. A Figura 5.10 mostra o crescimento linear da $P \times t$, e a estabilização da pressão para o *n*-propanol e *n*-butanol, com pressões medidas em intervalos de tempos iguais, para posteriormente expressar o gráfico de $P_s \times T_{FR}$ de acordo com a equação 4.13, $T_{FR} = aP_s(1 + \varepsilon P_s)$ (Figura 5.11 $P_s \times T_{FR}$). Os coeficientes a e ε estão relacionados na Tabela 1 no Capítulo 4 em diferentes temperaturas.

Os resultados das medidas obtidas para o *n*-propanol estão listados na tabela 5.a e 5.b, para o *n*-butanol nas Tabelas 6.a e 6.b até a energia de 100 eV. Os gráficos da SCDE para o *n*-propanol estão representados nas Figuras 5.12a e 5.12b e para o *n*-butanol nas Figuras 5.13a e 5.13b. Também não existem dados experimentais conhecidos para estes álcoois até o momento.

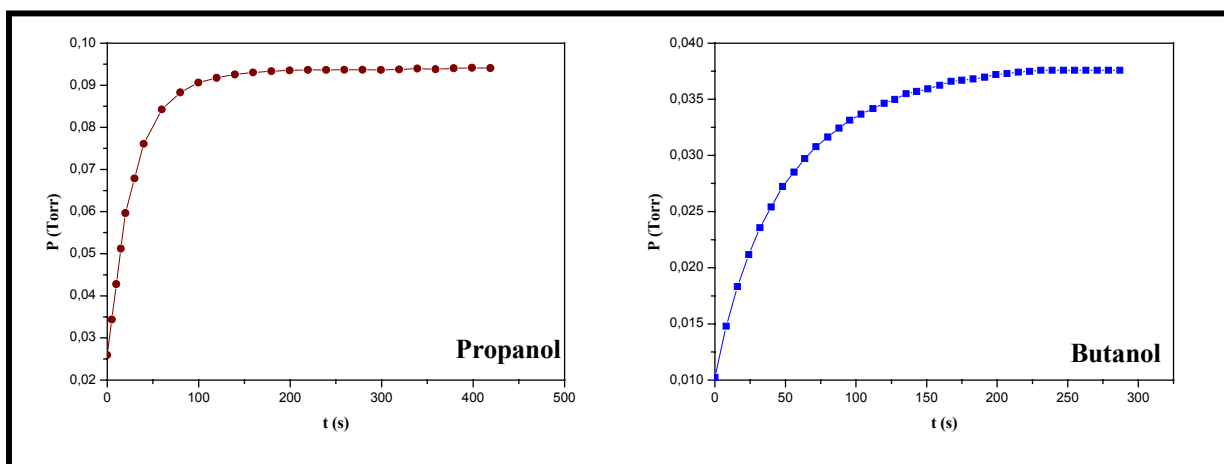


Figura 5.9: Gráfico da $P \times t$ com comportamento assintótico onde P atinge a estabilidade em P_s para o Propanol e Butanol.

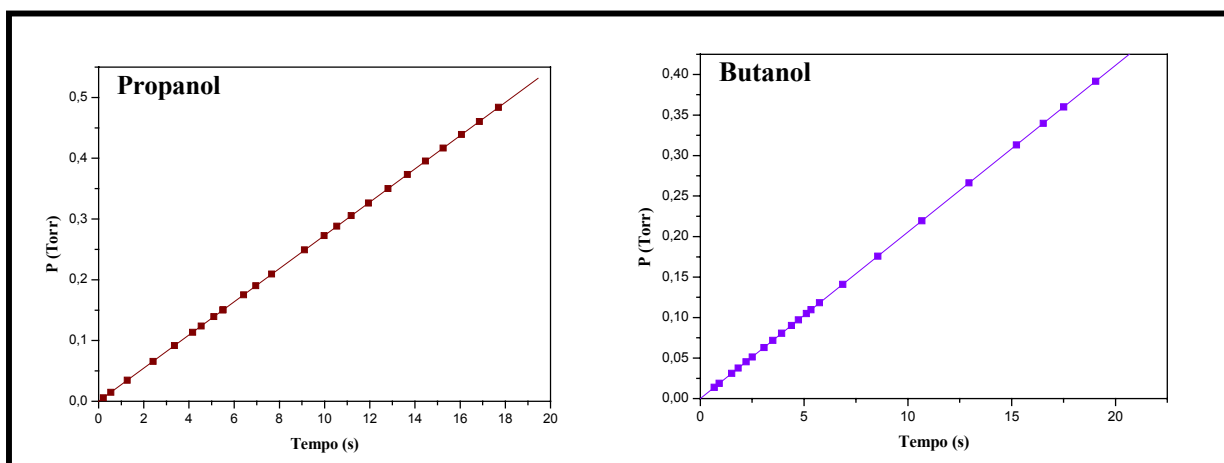


Figura 5.10: Variação da pressão como tempo expressa por um crescimento linear.

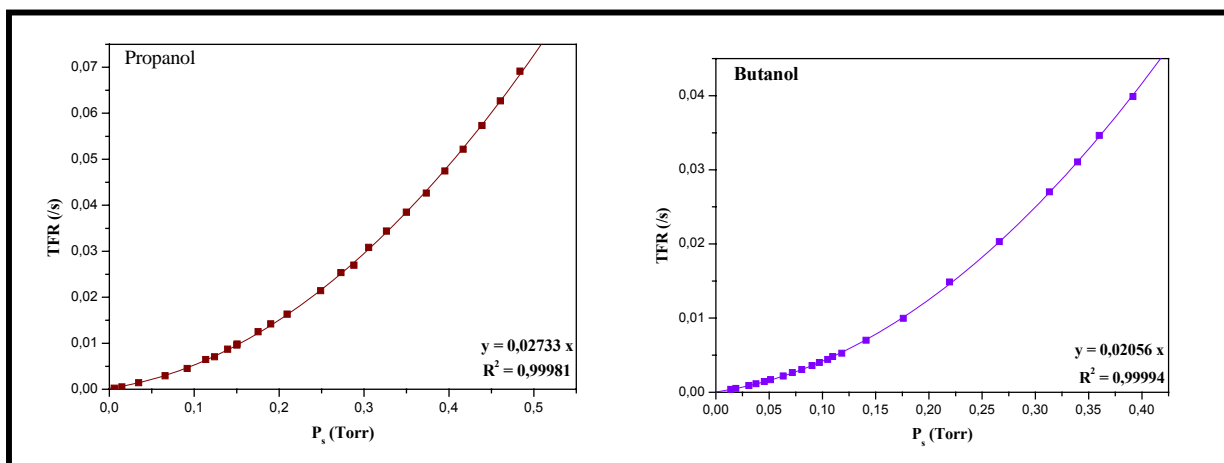


Figura 5.11: $P_s \times T_{FR}$ com um ajuste polinomial de segunda ordem.

Tabela 5.a: SCDE (10^{-16} cm²/sr) para o propanol de 1 a 10 eV.

θ (°)	1eV	Erro	2eV	Erro	5eV	Erro	10eV	Erro
10	-	-	-	-	-	-	39,0	5,45
15	-	-	22,9	3,15	22,1	2,22	27,8	3,21
20	20,5	3,03	12,1	2,31	14,8	1,56	20,0	2,50
30	10,2	1,14	6,26	1,03	6,81	0,879	9,33	0,846
40	5,85	0,504	4,02	0,412	4,04	0,398	4,53	0,424
50	3,39	0,371	2,91	0,242	3,23	0,333	3,14	0,332
70	2,08	0,191	2,99	0,414	2,67	0,292	2,38	0,283
90	2,09	0,218	2,52	0,308	1,73	0,226	1,85	0,225
110	2,42	0,269	1,89	0,281	1,74	0,227	2,04	0,262
130	2,89	0,334	1,60	0,159	2,20	0,261	2,53	0,268

Tabela 5.b: SCDE (10^{-16} cm²/sr) para o propanol de 15 a 100 eV.

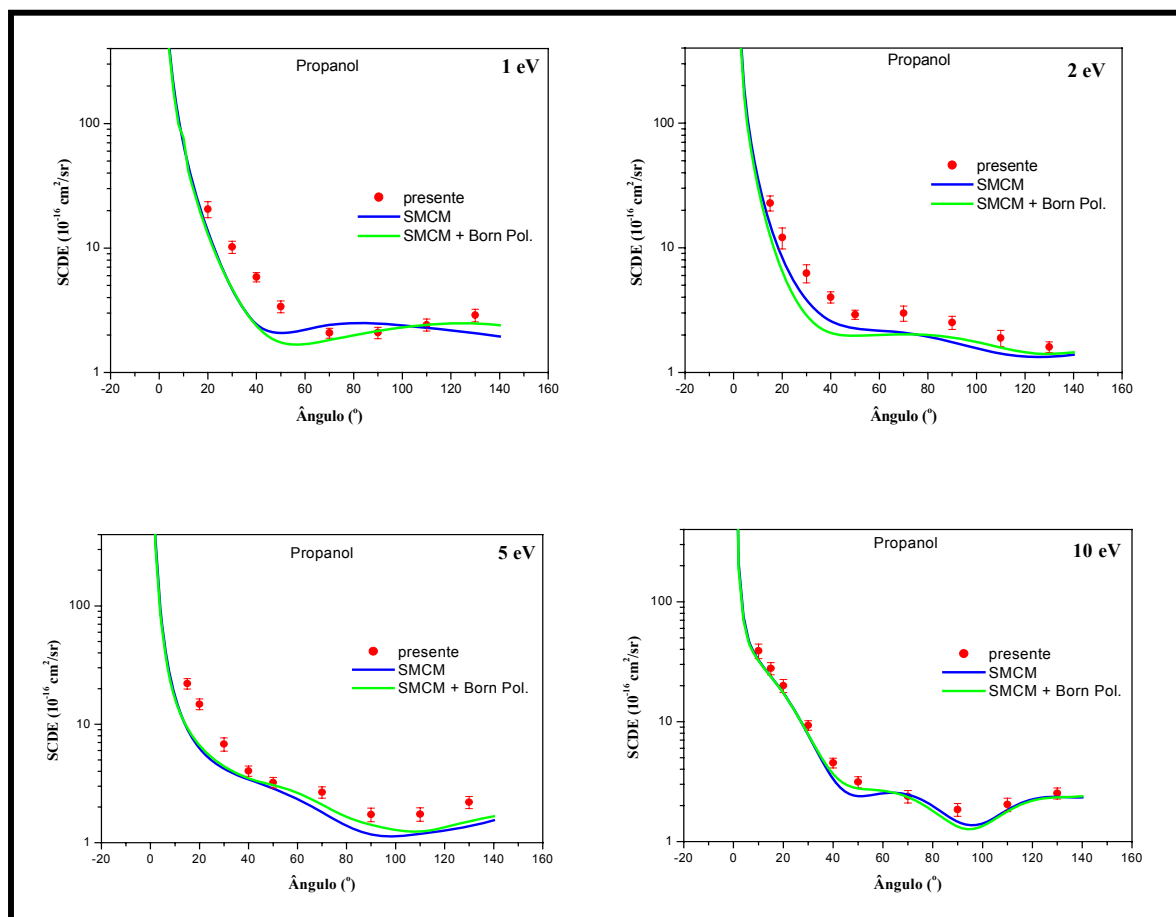
θ (°)	15eV	Erro	20eV	Erro	30eV	Erro	50eV	Erro	100eV	Erro
5	-	-	-	-	-	-	105	14,0	113	1,36
10	35,8	4,98	49,5	6,73	64,9	8,15	52,6	6,76	35,7	4,15
15	26,4	3,79	-	-	-	-	-	-	-	-
20	19,3	2,47	17,4	2,28	16,8	1,80	7,27	0,865	3,35	4,01
30	8,78	1,28	5,18	0,686	4,03	0,392	1,94	0,235	1,30	1,58
40	4,40	0,643	2,66	0,358	2,30	0,271	1,24	0,165	0,647	0,0753
50	3,06	0,477	2,18	0,276	1,68	0,203	0,757	0,097	0,412	0,052
70	2,19	0,349	1,21	0,149	0,744	0,102	0,343	0,435	0,174	0,0209
90	1,78	0,295	8,49	0,109	0,516	0,0701	0,232	0,0273	0,106	0,0159
110	2,01	0,301	9,44	0,123	0,567	0,074	0,260	0,0328	0,149	0,0217
130	2,21	0,329	1,19	0,162	0,855	0,0953	0,446	0,0572	0,222	0,034

Tabela 6.a: SCDE (10^{-16} cm²/sr) para o butanol de 1 a 15 eV.

θ (°)	1 eV	Erro	2 eV	Erro	5 eV	Erro	10 eV	Erro	15 eV	Erro
10							50,7	9	44,7	6,9
15			23,1	4,3	25,1	3,7	36,4	5,6	30,5	4,3
20	16,4	2	13,4	2,3	17,7	2,4	22,7	3	19,1	2,9
30	10,1	1,4	6,15	0,9	7,72	1,09	9,97	1,47	8,11	1
40	5,57	0,81	3,82	0,53	4,65	0,61	5,37	0,74	4,52	0,61
50	3,62	0,39	3,29	0,42	4,26	0,5	4,13	0,53	3,44	0,38
70	2,79	0,34	3,35	0,42	3,48	0,4	2,65	0,36	2,03	0,27
90	3,39	0,41	3,11	0,48	2,33	0,32	2,05	0,26	1,61	0,23
110	3,61	0,5	2,32	0,32	2,42	0,35	2,29	0,29	1,71	0,23
130	3,88	0,49	2,17	0,28	3,03	0,4	2,69	0,38	2,04	0,23

Tabela 6.b: SCDE (10^{-16} cm²/sr) para o butanol de 20 a 100 eV.

θ (°)	20 eV	Erro	30 eV	Erro	50 eV	Erro	100 eV	Erro
5			107	15,4	114	18,8	106	13
10	42,3	6,1	66,6	9,1	65,3	10	28,8	4
20	13,4	1,8	14,6	2	12,2	1,6	3,18	0,37
30	4,57	0,59	3,78	0,5	2,77	0,39	1,39	0,19
40	2,95	0,35	2,44	0,29	1,62	0,2	0,686	0,099
50	2,18	0,29	1,72	0,23	1,06	0,15	0,412	0,056
70	1,28	0,14	0,804	0,1	0,438	0,057	0,171	0,024
90	0,952	0,12	0,542	0,071	0,255	0,035	0,105	0,014
110	1,08	0,14	0,609	0,075	0,259	0,032	0,17	0,023
130	1,38	0,17	0,924	0,12	0,37	0,05	0,22	0,03

Figura 5.12a: SCDE *n*-propanol de 1 a 10 eV comparada aos dados teóricos.

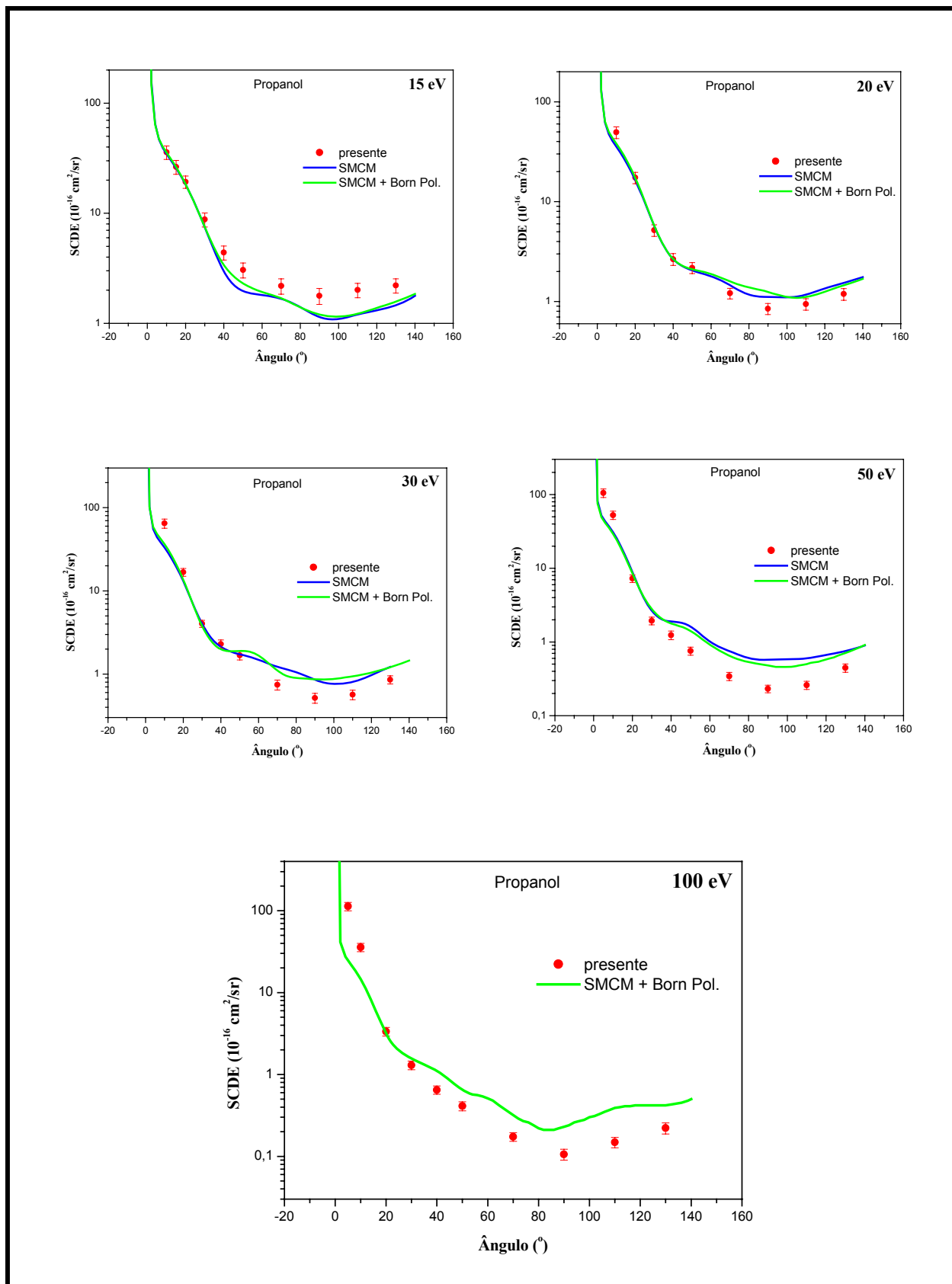


Figura 5.12b: SCDE *n*-propanol de 20 a 100 eV comparada aos dados teóricos.

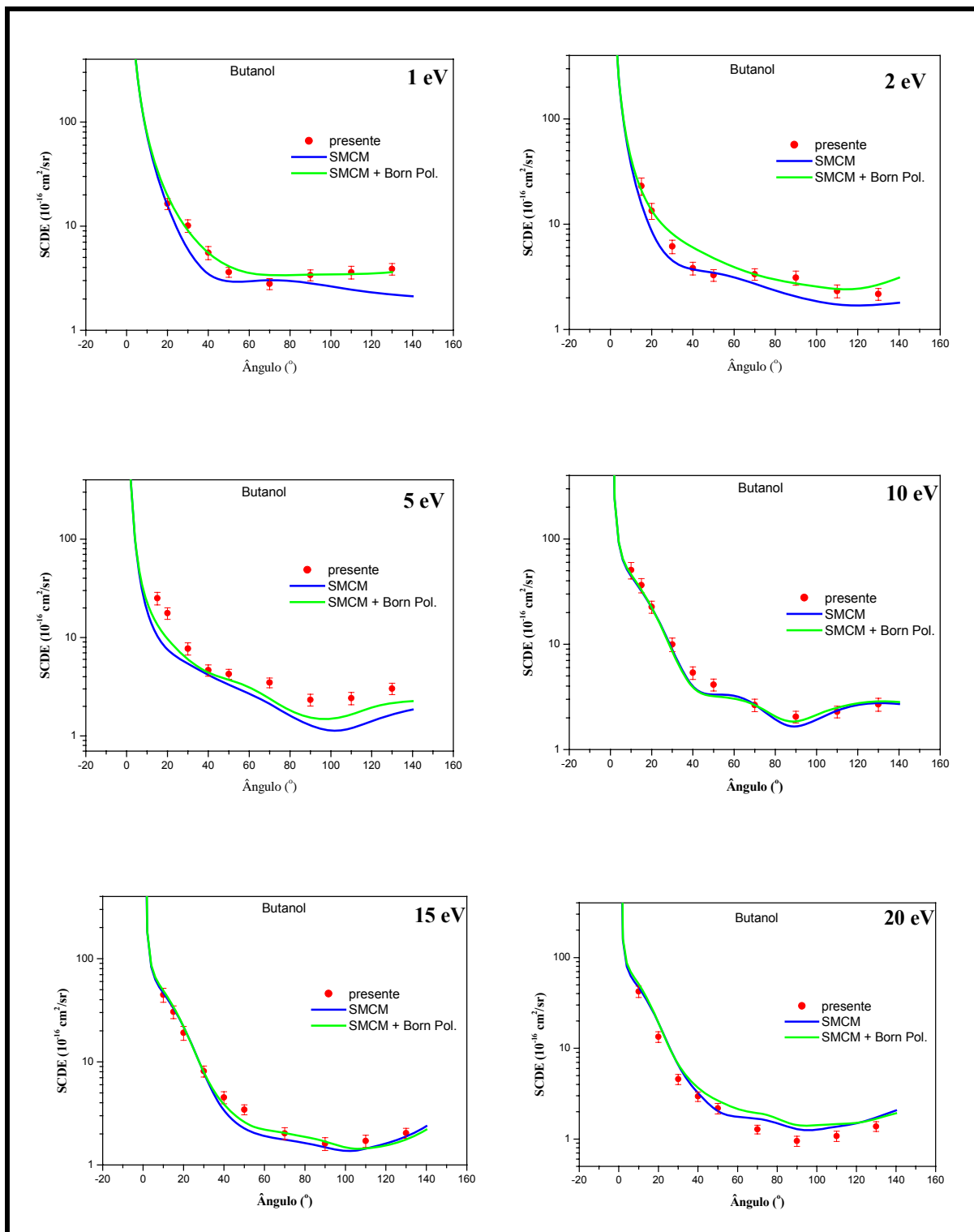


Figura 5.13a: SCDE *n*-butanol para energias de 1 a 20 eV comparadas aos cálculos teóricos

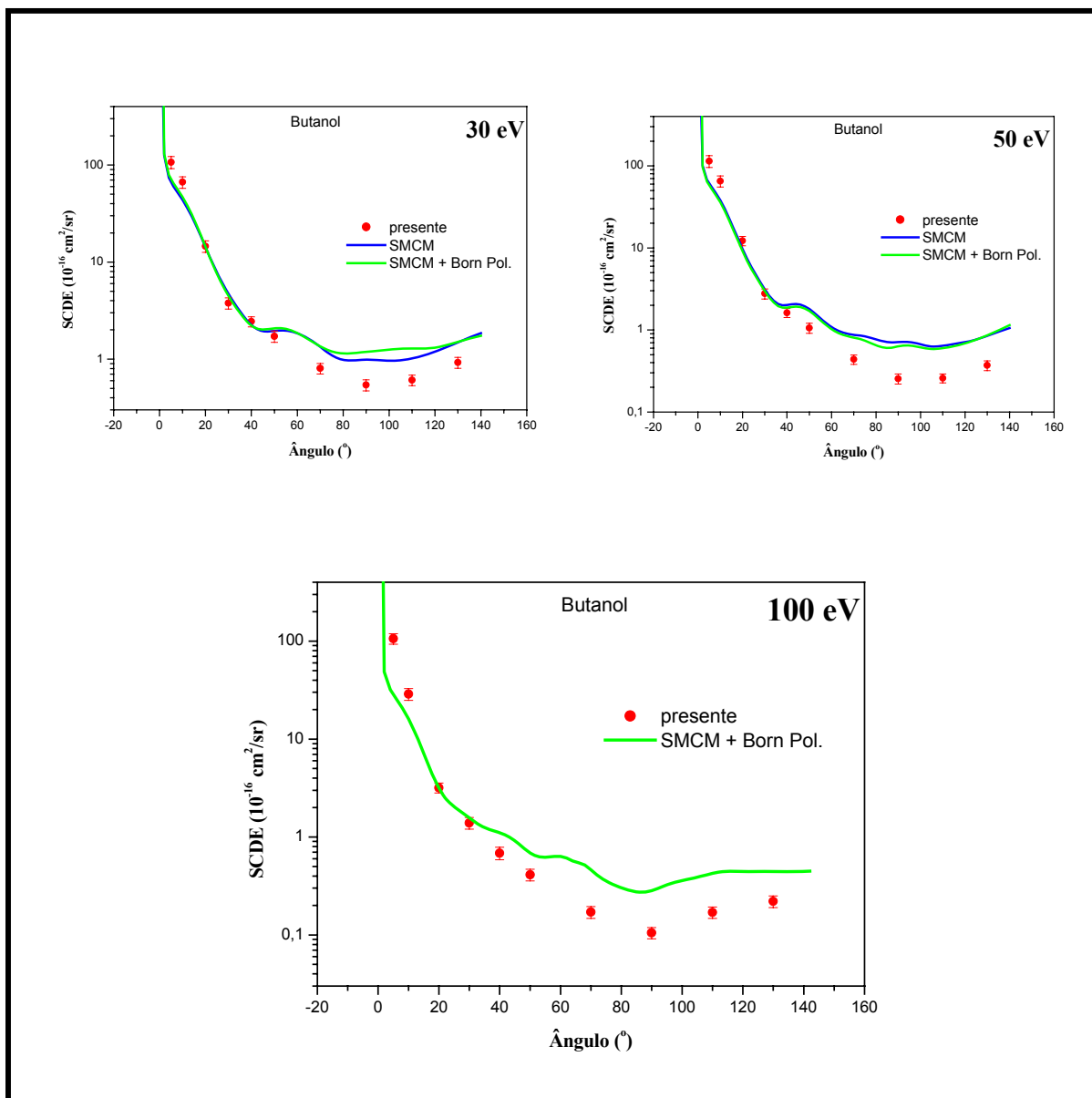


Figura 5.13b: SCDE *n*-butanol para energias de 30 a 100 eV comparadas aos cálculos teóricos

De modo geral, os dados experimentais, tanto do propanol quanto do butanol possuem boa concordância com os dois tipos de resultados teóricos. Para os gráficos do propanol, a discrepância maior entre os dados teóricos está presente nas energias de 1 e 2 eV e a ângulos intermediários das energias de 30 e 50 eV para os dois álcoois. No entanto, para outras energias, a concordância qualitativa e quantitativa é excelente entre os teóricos e o mesmo é observado para os gráficos do propanol e butanol. Com relação à comparação dos dados experimentais e teóricos do propanol, percebe-se que para energias de 10 a 100 eV e ângulos

menores que 60° há ótima concordância quantitativa e esta característica também está presente nos gráficos do butanol. Observa-se também, que a razão dos cálculos para as medidas experimentais tende a crescer com o aumento da energia em ângulos intermediários. Os dados experimentais para o propanol estão acima dos cálculos para as energias de 2 a 15 eV e abaixo desses para energias de 20 a 100 eV. Para o butanol o experimento supera a teoria em 5 eV ficando abaixo em 20 a 100 eV e com ótima concordância para as energias de 10 e 15 eV. Os resultados teóricos para o butanol concordam para energias de 1 a 5 eV e ângulos menores que 60° e discordando para ângulos maiores. Porém, as energias de 10 a 50 eV possuem resultados muito semelhantes para as curvas teóricas.

Do mesmo modo que para o propanol, os gráficos do butanol se assemelham no formato das curvas. Esta semelhança é mais visível para as energias de 10 a 100 eV. A Figura 5.14 mostra uma comparação entre todas as energias para estes álcoois. Para ambos os gases há semelhança entre as curvas das SCDEs principalmente para energias de 20 a 100 eV, as quais decrescem até o ângulo de 90° para depois sofrerem um crescimento até o ângulo de 130° . Já as energias de 2, 5, 10 e 15 eV estão muito próximas. As energias de 2, 5 e 10 eV possuem valores de SCDE maiores que 1 eV na região angular de 50 a 100° . Também, para ângulos menores que 15° a SCDE para todas as energias estão dentro de um valor muito próximo.

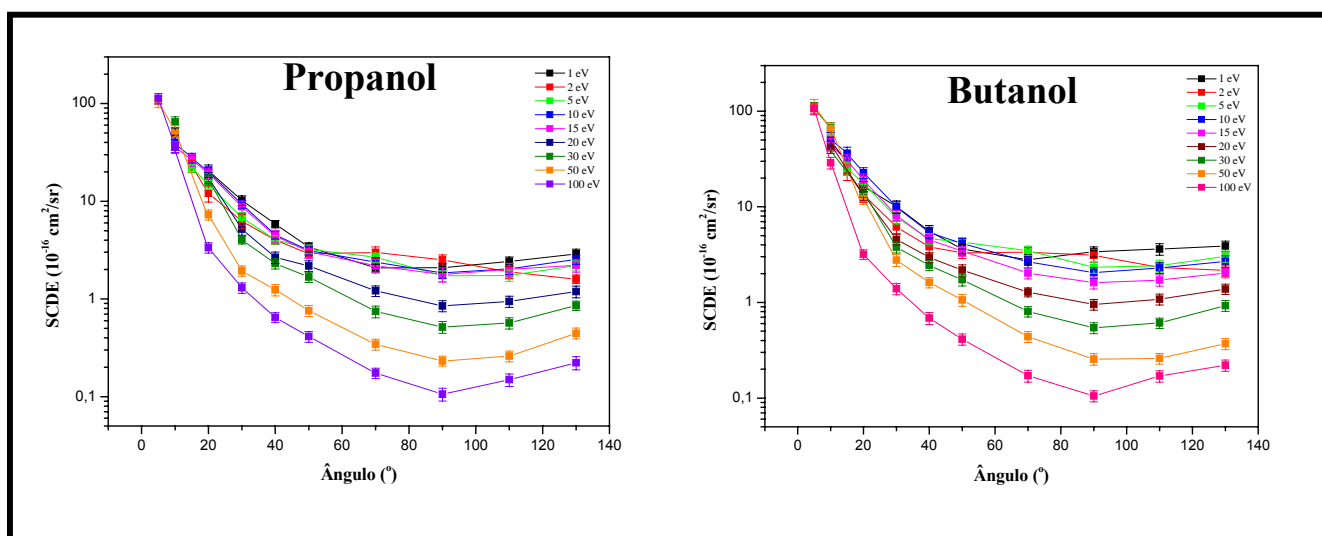


Figura 5.14: Gráfico comparativo da SCDE para as energias do propanol e do butanol.

Não existem dados de SCT para o propanol e butanol para que possamos comparar com a SCI como realizado para o metanol na seção anterior. No entanto, os dados da SCI (Tabela 7) dos valores experimentais de SCDE estão comparados com os cálculos teóricos na Figura 5.15 os quais discordam totalmente. Este gráfico foi extraído do artigo publicado para estas moléculas [24]. Primeiramente, os dados experimentais do propanol (círculo vermelho vazio) concorda com o cálculo que considera todos os elétrons, estando também dentro da margem de erro para o cálculo com pseudopotencial, com uma discrepância apenas para a energia de 30 eV para ambos os cálculos. No caso do butanol, a discrepância é muito maior. Os valores experimentais de SCDE se encontram abaixo do cálculo que considera todos os elétrons em quase toda a extensão energética ficando muito acima para energias de 5 e 30 eV. Há a necessidade de valores experimentais envolvendo o estudo da SCDE para elétrons espalhados pelas moléculas de álcoois para confirmar a validade desses dados.

Tabela 7: Valores de SCT integral para o espalhamento elástico de elétrons para o propanol e butanol. Valores entre parênteses são os erros experimentais.

Energias (eV)	1	2	5	10	15	20	30	50	100
SCTI (10^{-16} cm²/sr) Propanol	109,0 (17,0)	67,6 (11,1)	52,2 (7,2)	51,6 (6,9)	48,3 (8,7)	41,5 (6,5)	39,3 (5,6)	21,4 (3,2)	15,3 (2,4)
SCTI (10^{-16} cm²/sr) Butanol	118,0 (21,0)	73,1 (13,4)	66,9 (11,0)	60,0 (9,7)	50,4 (7,3)	39,7 (5,9)	45,1 (7,0)	26,9 (4,3)	14,4 (2,3)

A Figura 5.16 mostra uma comparação interessante entre os álcoois até aqui estudados para a energia de 20 e 100 eV, apenas como curiosidade e nota-se uma semelhança qualitativa entre as SCDEs.

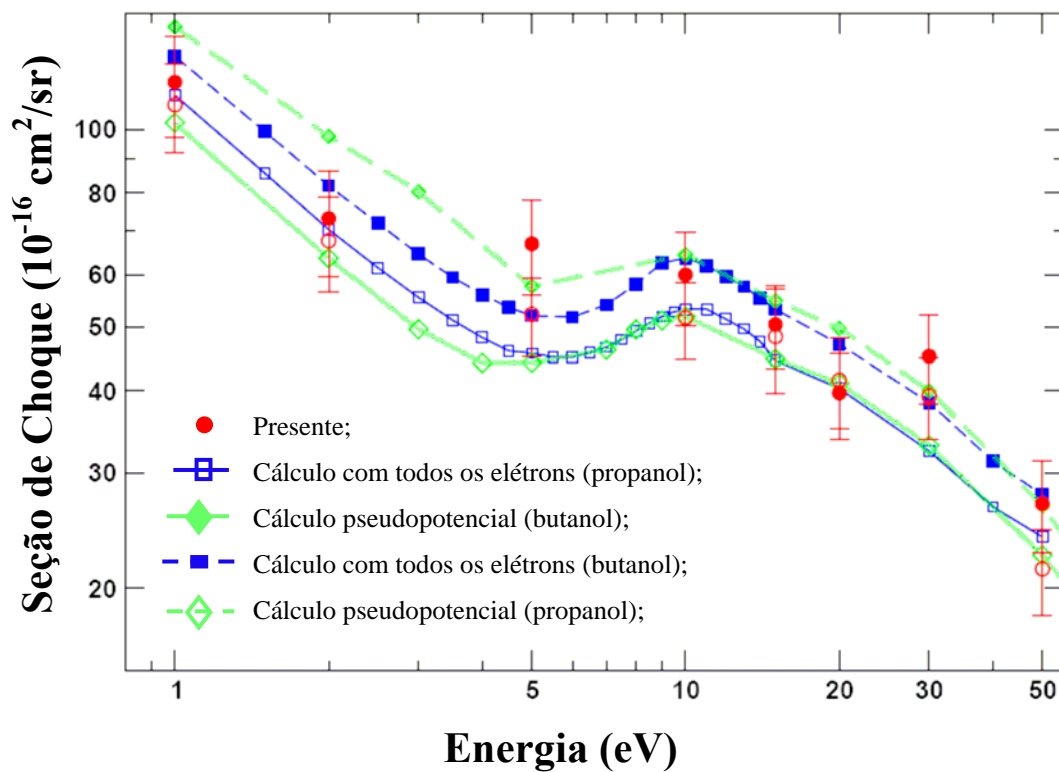


Figura 5.15: SCI Elástica $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ e $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ [24].

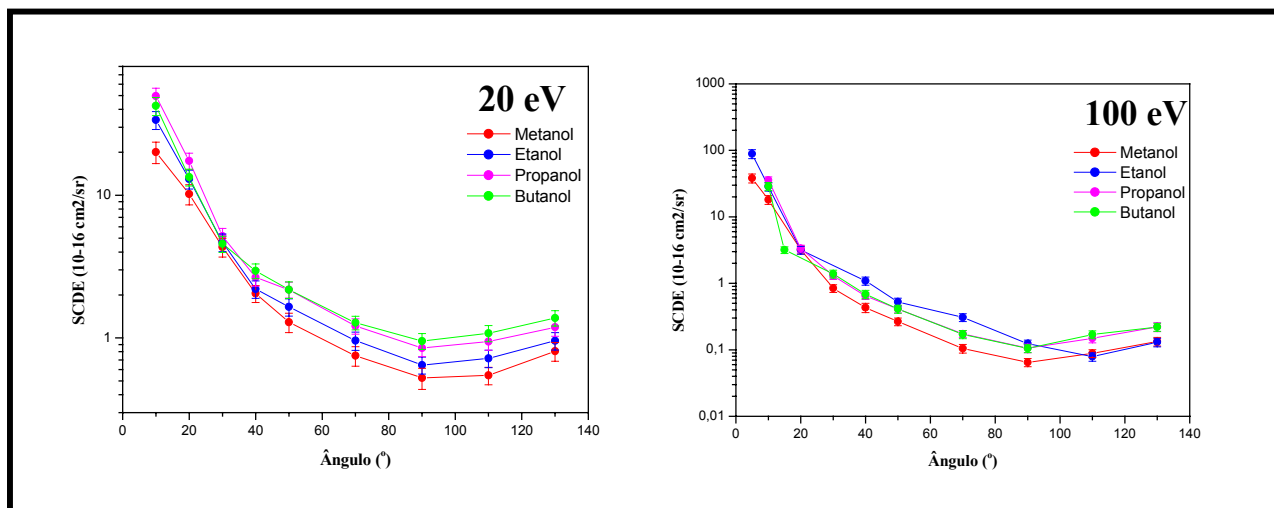


Figura 5.16: Gráfico comparativo dos álcoois para a energia de 20 eV e 100 eV.

5.2 HIDROGÊNIO (H₂) E NITROGÊNIO (N₂)

Primeiramente foram realizadas medidas de SCDE para os álcoois acima relacionados as quais não estavam disponíveis na literatura devido aos diâmetros moleculares dos mesmos não serem conhecidos. O espectrômetro teve um excelente desempenho durante essas inúmeras medidas.

As medidas de SCDE para o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia foram realizadas para H₂ e N₂ devido à existência de numerosas publicações, tanto teóricas como experimentais, porém utilizado o MFR convencional. A molécula de Hidrogênio é a mais fundamental de todas as moléculas diatômicas utilizadas em sistemas de espalhamento. Porém, tanto o Hidrogênio quanto o Nitrogênio são considerados importantes gases atmosféricos pela ocorrência em atmosféricas planetárias e em meios interestelares. Além disso, os dados servem para testar a validade da aplicação do novo MFR.

Entre os diversos trabalhos envolvendo SCDE para estes gases, Brunger *et al.* [44] estudaram o espalhamento elástico e a excitação rovibracional do H₂, para elétrons de baixa energia, Furst *et al.* [45] determinaram a SC de espalhamento diferencial eletronicamente elástico para o H₂ na região de energia que variaram de 1 a 19 eV, assim como Shyn e Sharp [46] mediram a distribuição angular de elétrons espalhados elasticamente por H₂ também através do método de feixes cruzados. Para o N₂, Shi *et al.* [47] determinaram a SCD para o espalhamento vibracionalmente elástico e Shyn e Carignan [48] mediram a SCDE do N₂ para o espalhamento de elétrons espalhados com energias entre 1,5 e 400 eV.

Os dados da SCDE para o H₂ foram tomados para as energias de 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 e 30 eV e para o N₂, 1, (1,5), 2, (2,5), 3, 5, 7, 10, 15, 20 e 30 eV. Os ângulos de espalhamento variaram entre 10 e 130°. As Figuras 5.17, 5.18 e 5.19 mostram os gráficos para a estabilização da pressão (equação 4.11), o aumento linear da $P \times t$ e a $T_{FR} \times P_s$ (equação 4.13), apenas para o N₂, pois os gráficos desse tipo são muito semelhantes, e por escolha, optamos por não colocar os do H₂. As SCDEs para o H₂ estão listadas nas tabelas 8.a e 8.b e para o N₂ nas Tabelas 9.a e 9.b. Os gráficos da SCDE para o H₂ são mostrados nas figuras 5.20a e 5.20b e para o N₂ nas figuras 5.21a e 5.21b em comparação com dados existentes na literatura.

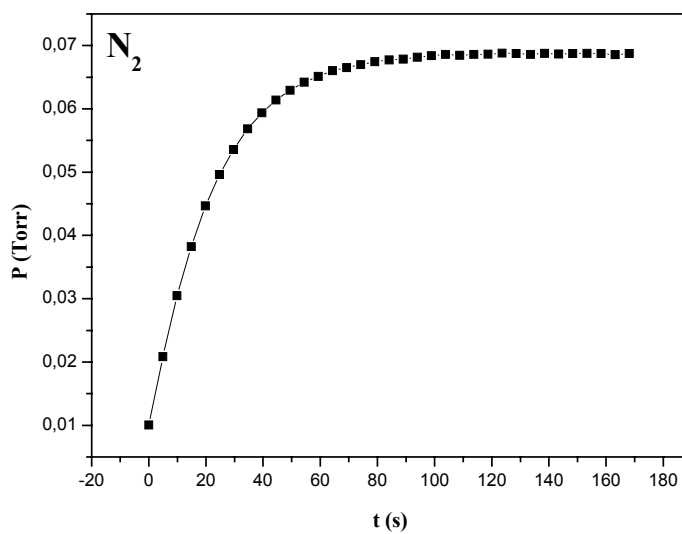


Figura 5.17: Gráfico da $P \times t$ com comportamento assintótico onde P atinge a estabilidade em P_s para N_2 .

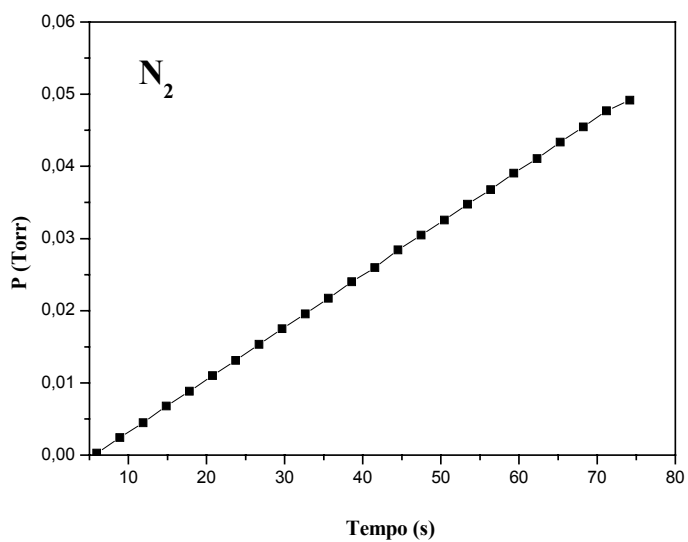


Figura 5.18: Variação da pressão com o tempo representada por um crescimento linear.

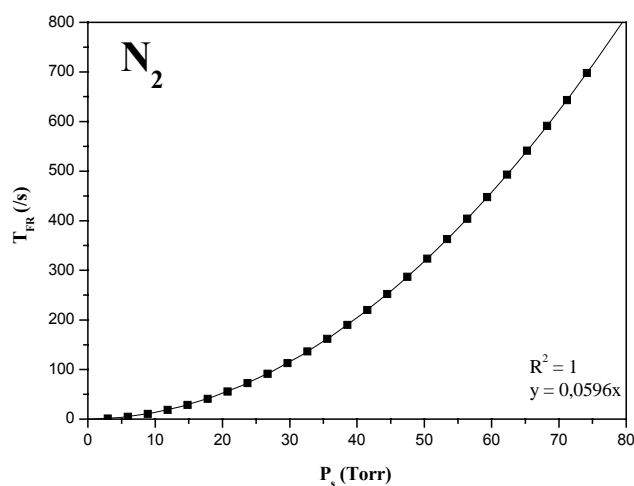


Figura 5.19: $P_s \times T_{FR}$ para o H_2 e N_2 . Com um ajuste polinomial de segunda ordem.

Tabela 8.a: SCDE ($10^{-16} \text{ cm}^2/\text{sr}$) para o H_2 de 1 a 8 eV.

θ (°)	1 eV	Erro	2 eV	Erro	4 eV	Erro	6 eV	Erro	8 eV	Erro
10	-	-	-	-	-	-	2,53	0,33	4,35	0,56
15	0,415	0,051	1,19	0,17	3,07	0,48	2,34	0,3	3,81	0,49
20	0,424	0,058	1,04	0,14	2,54	0,39	2,15	0,27	3,30	0,41
30	0,452	0,061	0,887	0,124	1,94	0,27	1,89	0,25	2,51	0,33
40	0,502	0,063	0,827	0,105	1,46	0,20	1,64	0,21	1,80	0,22
50	0,558	0,074	0,712	0,09	1,17	0,16	1,30	0,15	1,34	0,17
70	0,805	0,107	0,766	0,104	0,859	0,124	0,908	0,11	0,788	0,098
90	1,08	0,13	1,02	0,13	0,862	0,126	0,715	0,085	0,525	0,069
110	1,40	0,17	1,30	0,17	0,949	0,13	0,706	0,089	0,456	0,065
130	2,09	0,26	1,81	0,27	1,18	0,15	0,802	0,099	0,512	0,070

Tabela 8.b: SCDE (10^{-16} cm²/sr) para o H₂ de 10 a 30 eV.

θ (°)	10 eV	Erro	15 eV	Erro	20 eV	Erro	30 eV	Erro
10	3,45	0,51	3,44	0,47	3,84	0,55	3,35	0,44
15	3,27	0,45	3,10	0,43	3,02	0,39	2,40	0,32
20	2,96	0,39	2,59	0,34	2,38	0,32	1,93	0,27
30	2,46	0,33	1,99	0,25	1,67	0,23	0,987	0,128
40	1,90	0,26	1,40	0,18	1,11	0,15	0,565	0,070
50	1,41	0,19	0,943	0,116	0,694	0,089	0,286	0,039
70	0,82	0,11	0,443	0,056	0,295	0,041	0,143	0,02
90	0,497	0,066	0,230	0,029	0,141	0,021	0,061	0,009
110	0,373	0,05	0,155	0,021	0,083	0,012	0,038	0,005
130	0,339	0,049	0,129	0,018	0,064	0,009	0,030	0,004

Tabela 9.a: SCDE (10^{-16} cm²/sr) para o N₂ de 1 a 10 eV.

θ (°)	1 eV	Erro	1,5 eV	Erro	2 eV	Erro	2,5 eV	Erro	3 eV	Erro	5 eV	Erro
15	0,323	0,041	0,374	0,047	1,83	0,26	3,88	0,47	2,55	0,35	1,44	0,18
20	0,330	0,045	0,382	0,053	1,60	0,20	3,62	0,48	2,46	0,31	1,55	0,22
30	0,400	0,049	0,421	0,057	1,32	0,16	3,11	0,42	2,48	0,31	1,63	0,21
40	0,472	0,061	0,539	0,067	1,14	0,15	2,31	0,32	1,95	0,25	1,64	0,21
50	0,633	0,088	0,770	0,101	1,10	0,13	1,82	0,25	1,44	0,21	1,41	0,19
70	0,908	0,122	1,119	0,151	1,29	0,17	1,24	0,15	0,92	0,11	0,912	0,131
90	1,015	0,130	1,232	0,160	1,33	0,18	1,19	0,17	0,77	0,11	0,647	0,095
110	1,005	0,140	0,941	0,129	1,05	0,13	1,07	0,14	0,79	0,11	0,617	0,081
130	0,877	0,122	0,694	0,097	1,07	0,13	1,70	0,21	1,22	0,14	0,698	0,083

Tabela 9.b: SCDE (10^{-16} cm²/sr) para o N₂ de 15 a 100eV.

θ (°)	7 eV	Erro	10 eV	Erro	15 eV	Erro	20 eV	Erro	30 eV	Erro
10	-	-	-	-	3,79	0,40	6,96	0,96	8,79	1,17
15	1,40	0,15	2,20	0,27	3,48	0,37	5,70	0,72	6,34	0,85
20	1,41	0,17	2,09	0,31	3,07	0,42	4,35	0,65	4,51	0,62
30	1,49	0,17	1,95	0,28	2,33	0,30	2,80	0,38	2,30	0,29
40	1,50	0,17	1,76	0,21	1,80	0,20	1,64	0,20	1,17	0,16
50	1,34	0,16	1,44	0,20	1,32	0,17	1,01	0,13	0,577	0,076
70	0,777	0,093	0,731	0,092	0,525	0,061	0,353	0,048	0,194	0,027
90	0,525	0,063	0,410	0,058	0,286	0,040	0,195	0,027	0,116	0,016
110	0,539	0,063	0,514	0,068	0,503	0,070	0,386	0,044	0,196	0,024
130	0,643	0,083	0,707	0,090	0,766	0,084	0,629	0,073	0,428	0,059

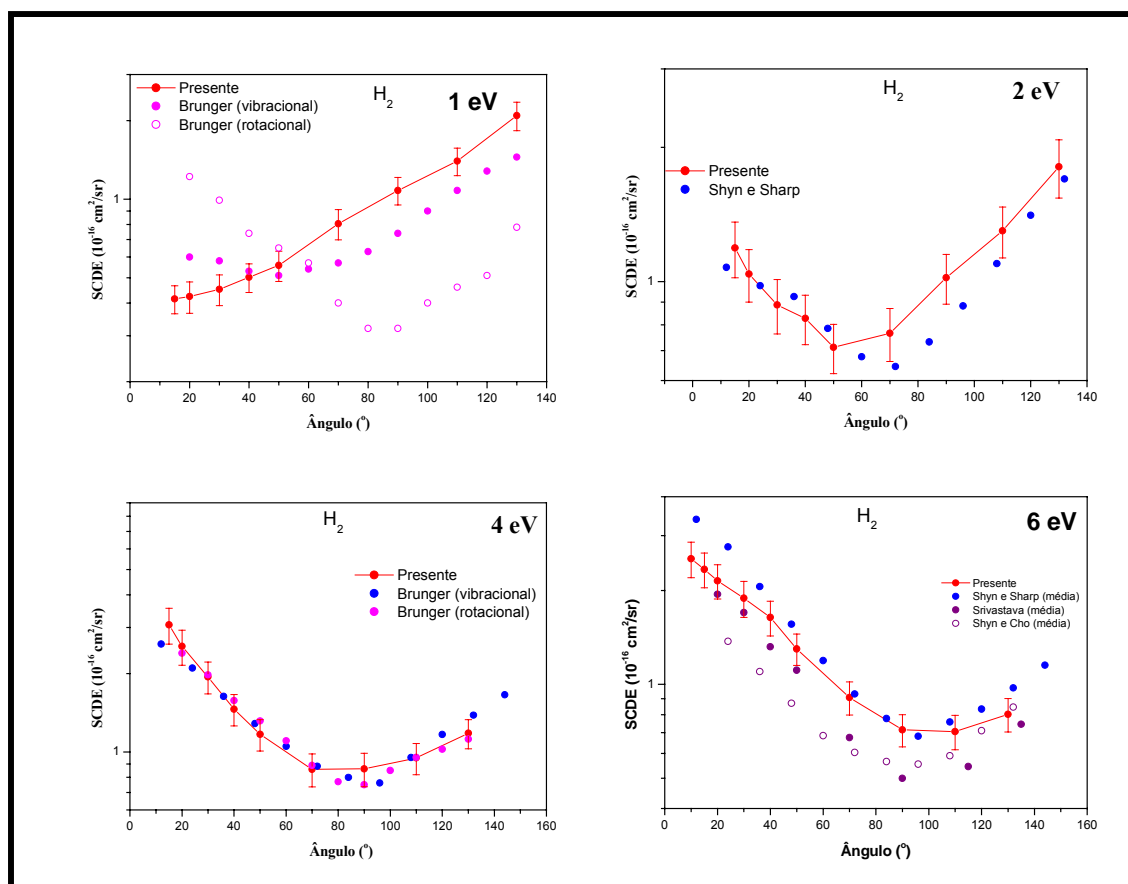


Figura 5.20a: SCDE para o espalhamento de elétrons pelo H₂. (●) Presente ; (●) Brunger et al. [44]; (●) Shyn e Sharp [46]; (●) Srivastava [2]; (○) Shyn e Cho [55]

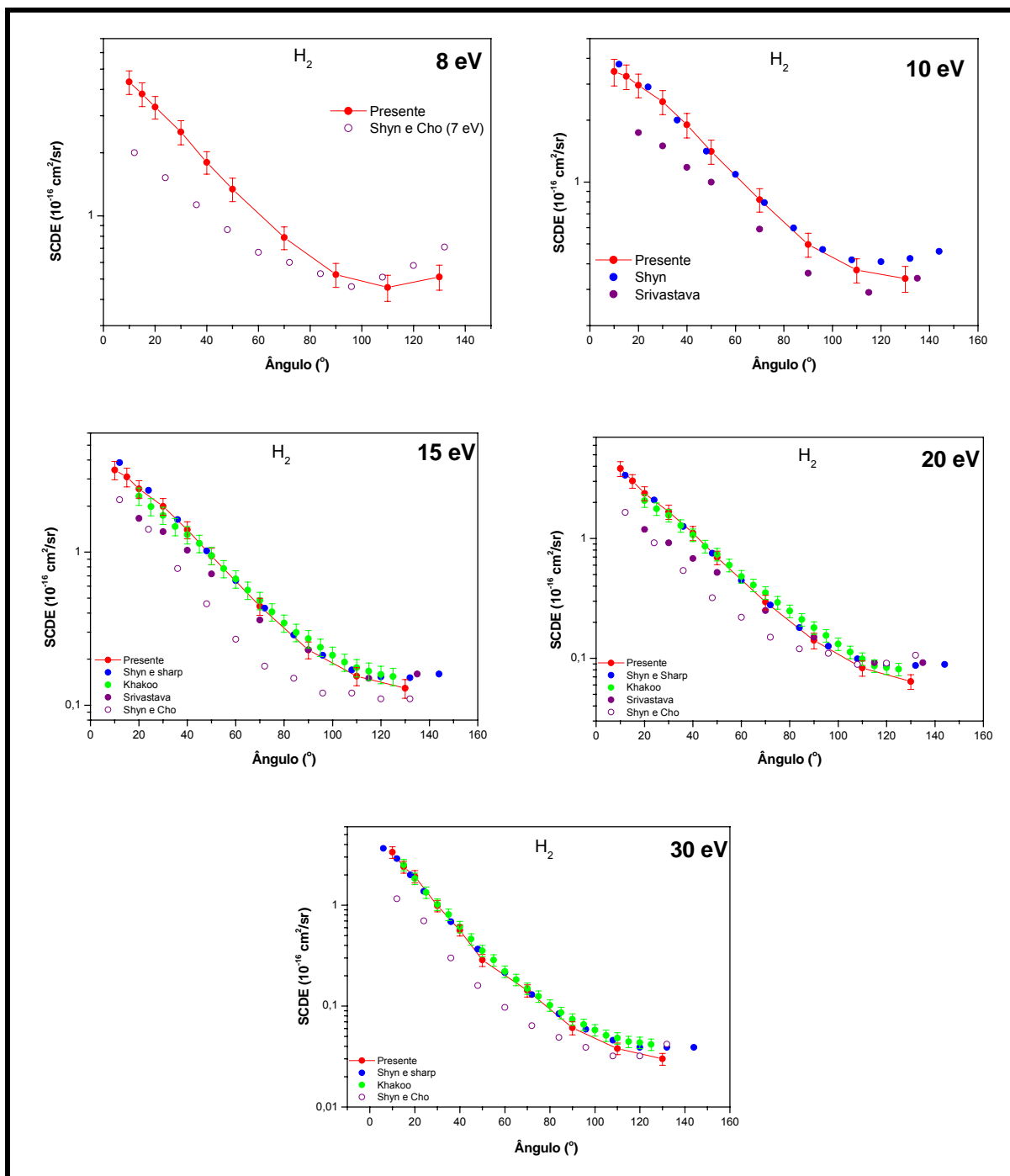


Figura 5.20b: SCDE para o espalhamento de elétrons pelo H₂. (●) Presente; (●) Khakoo e Trajmar [32]; (●) Shyn e Sharp [46]; (●) Srivastava [2]; (○) Shyn e Cho [55]

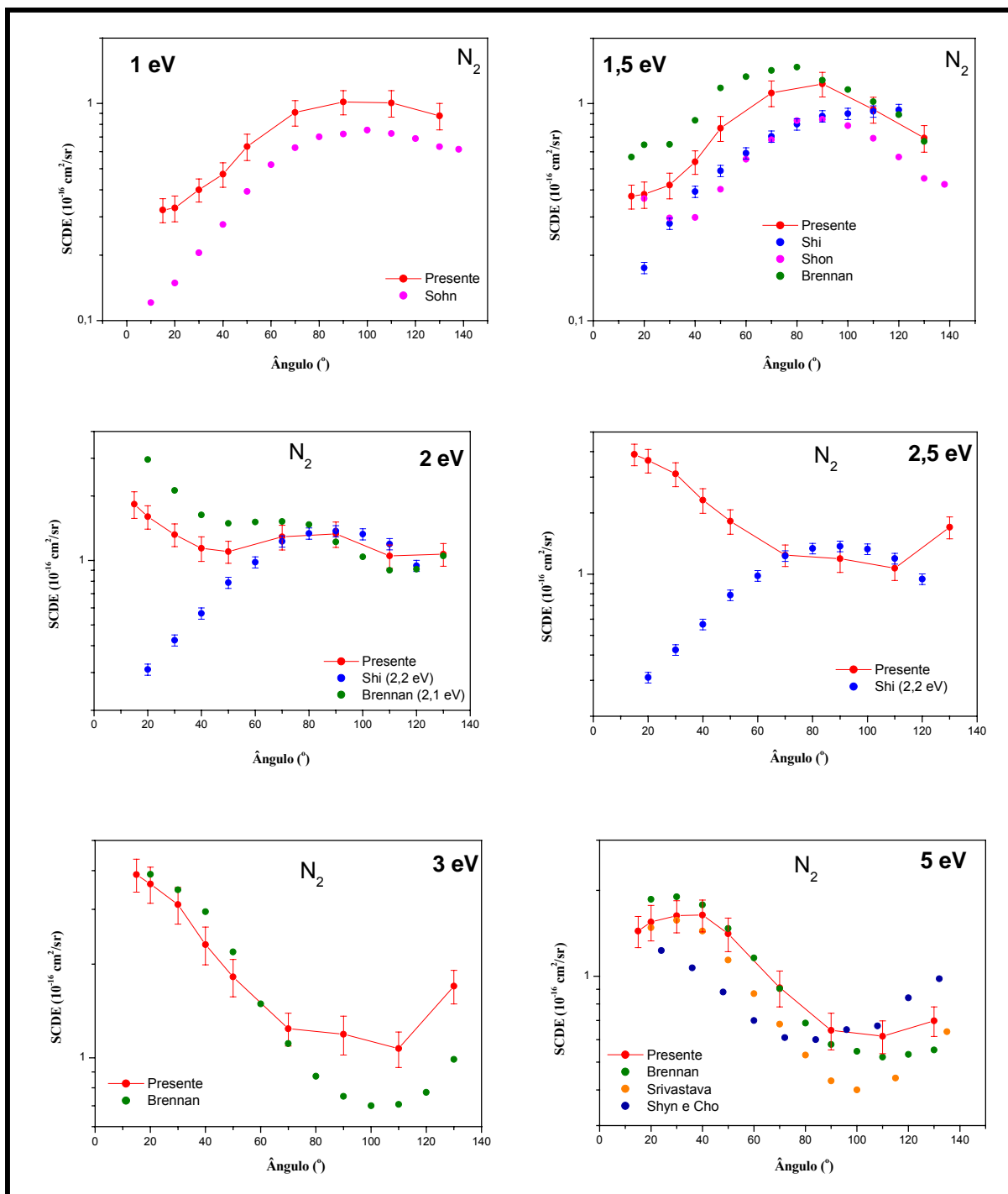


Figura 5.21a: SCDE para o espalhamento de elétrons pelo N₂ para energias de 1 a 5 eV: (●) Presente [49]; (●) Sohn et al. (x 1,5) [50]; (●) Shi et al. [47]; (●) Srivastava [54]; (●) Brennan et al [53]; (●) Shyn e Cho [55].

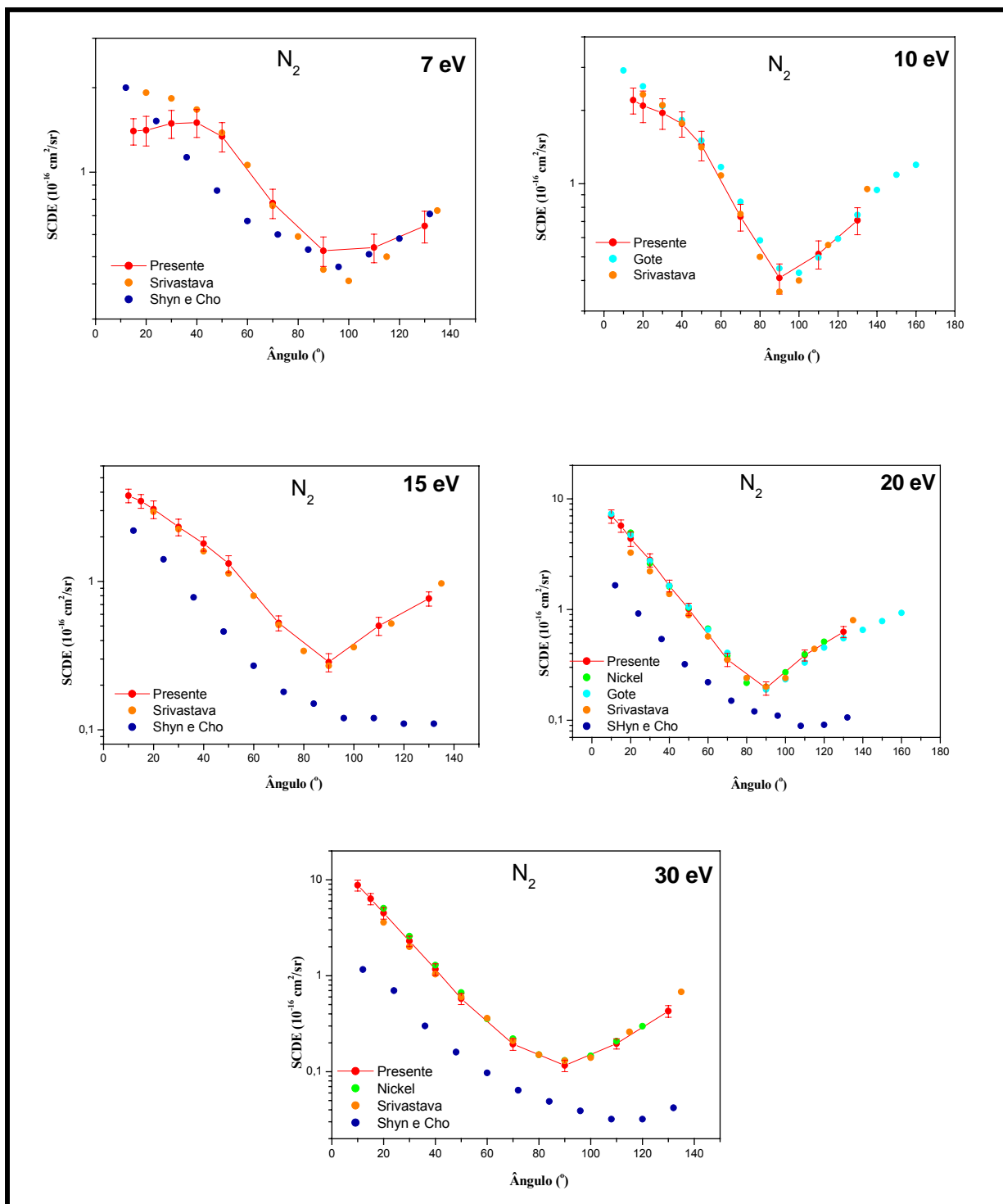


Figura 5.21b: SCDE para o espalhamento de elétrons pelo N_2 para energias de 7 a 30 eV: (●) Presente [49]; (●) Shi et al. [47]; (●) Nickel et al. [51]; (●) Gote e Ehrhardt [52]; (●) Brennan et al [53]; (●) Srivastava [54] (●) Shyn e Cho [55].

As Figuras 5.20a e 5.20b mostram os dados experimentais deste trabalho para o H_2 comparados com outros dados existentes na literatura. Os dados presentes, para energia de 1 eV discordam do experimento de Brunger *et al.* [44] mas é aceitável, já que Brunger determinou a SC vibracional e rotacional. Porém, a energia de 4 eV está em ótima concordância com os dados de Brunger. Já em 2 eV os dados estão completamente de acordo com Shyn e Sharp [46], dentro das margens de erro. Para se ter um meio de comparação, para a energia de 6 eV foi calculada a média dos valores dos três outros experimentos comparados no gráfico e a concordância melhor se deu entre Shyn e Sharp [46]. A comparação de 8 eV foi feita com o dado de Shyn e Cho [55] para a energia de 7 eV com concordância qualitativa. Isso foi feito devido a falta de dados comparativos para algumas energias trabalhadas. Para energias maiores, de 10 a 30 eV os dados experimentais aqui realizados possuem uma melhor concordância com todos os outros dados experimentais os quais usaram o método de fluxo relativo convencional, porém, Shyn e Cho ficam abaixo dos valores atuais.

As Figuras 5.21a e 5.21b mostram os dados experimentais deste trabalho para o N_2 em comparação com outros experimentos. Como se pode perceber, o formato das curvas para esta molécula muda muito para as energias de 1 a 3 eV. Este fato é devido à presença da ressonância $^2\Pi_g$ descoberta por Boness e Schulz [56] a qual usou o modelo *Bumerangue* por Herzenberg *et al.* [57]. Para energias de 1 e 1,5 eV, e ângulos menores que 30° , os dados presentes discordam com valores de Sohn *et al.* [50], Shi [47] e Brennan [53]. A energia de 2 eV foi comparada com a energia de 2,1 eV de Brennan [53] e de 2,2 eV de Shi [47] com concordância qualitativa entre os dados presente e Brennan, principalmente para ângulos maiores que 60° onde ocorre a concordância também com Shi. Já 2,5 os gráficos são bastante diferentes de acordo com a comparação dos dados de 2,2 eV de Shi e os dados presentes. Para energias de 3, 5 e 7 eV os dados encontrados concordam com Brennan, e Srivastava dentro da margem de erros discordando de Shyn e Cho [55], que ficam um pouco abaixo, inclusive para energias de 15 a 30 eV, porém, para estas energias, a concordância entre os outros experimentos é excelente.

A Tabela 10 mostra os valores de SCT integral para o espalhamento elástico de elétrons para o H₂ e N₂. E as Figuras 5.22 e 5.23 são os gráficos das respectivas SCI para cada gás.

Tabela 10: Valores de SCT integral para o espalhamento elástico de elétrons para o H₂ e N₂.

Energias (eV)	SCI (10 ⁻¹⁶ cm ² /sr)		SCI (10 ⁻¹⁶ cm ² /sr)	
	H ₂	Erro	N ₂	Erro
1	16,1	2,6	10,2	1,5
1,5	-	-	10,7	1,9
2	16,4	2,6	15,3	2,7
2,5	-	-	21,6	3,9
3	-	-	15,7	2,4
4	18,3	2,9	-	-
5	-	-	12,0	1,8
6	12,9	2,1	-	-
7	-	-	10,6	1,6
8	13,1	2,1	-	-
10	10,9	1,8	11,5	1,7
15	7,06	1,13	11,2	1,7
20	5,54	0,89	11,5	1,7
30	3,07	0,49	9,40	1,41

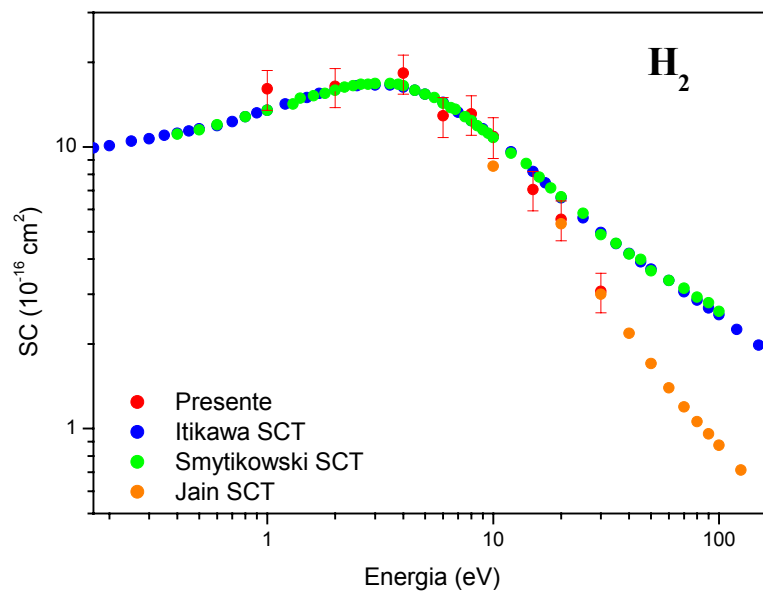


Figura 5.22: SCI para o espalhamento elástico de elétrons para o H_2 . (●) Presente; (●) Itikawa [58]; (●) Szmytkowski [59]; (●) Jain [60].

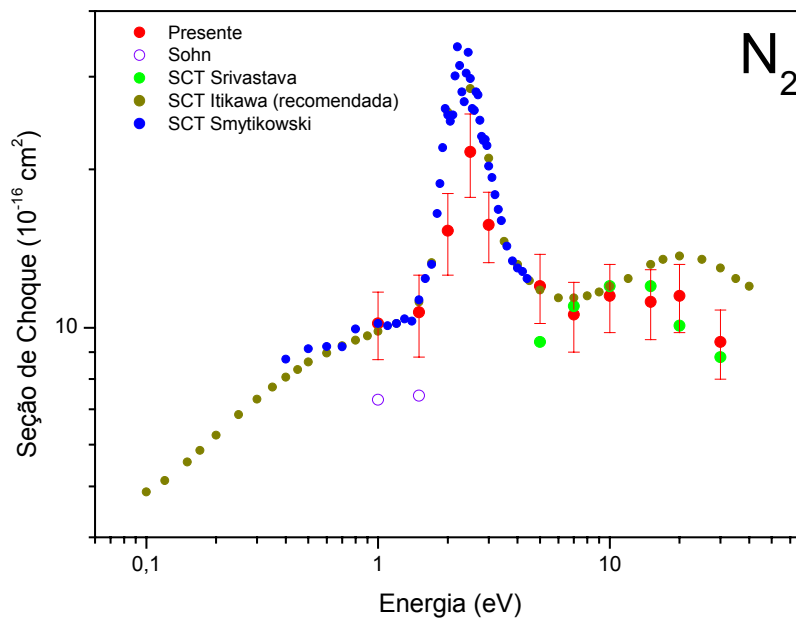


Figura 5.23: SCI para o espalhamento elástico de elétrons por N_2 . (●) Presente; (○) Sohn *et al.* [50]; (●) (SCT) Srivastava *et al.* [54] (●) Szmytkowski [59]; (●) Itikawa [61].

Para o gráfico comparativo entre a SCI e as SCTs de outros autores para o H_2 , nota-se concordância com as de Itikawa [58], Szmytkowski [59] e Jain [60]. Outros autores também fizeram estas medidas como, por exemplo: a SCT de Dalba *et al.* [62], SCI de Linder e Schmidt [63], Trajmar *et al.* [36], Shyn e Sharp [46] e Brunger *et al.* [44]

Para N_2 , a boa concordância é notória entre as SCTs de Itikawa [58] e Szmytkowski [59] onde a concordância qualitativa e quantitativa é bastante aparente. Os dados de Srivastava para energias maiores que 5 eV [54] concordam com os presentes dentro da margem de erro. Para as energias de 1 e 1,5 eV de Sohn [50], os valores foram bem diferentes. Outros autores também estudaram a SCT e SCI como: Kennerly *et al.* [64] e Bonness e Schulz [56]. Para energias maiores que 15 eV, existe a presença marcante de espalhamentos inelásticos (excitação eletrônica) levando a um distanciamento entre a curva da SCT e nossa curva de SCI.

As Figuras 5.24 e 5.25 seguintes são gráficos representando todas as energias incluídas para o H_2 e para o N_2 respectivamente.

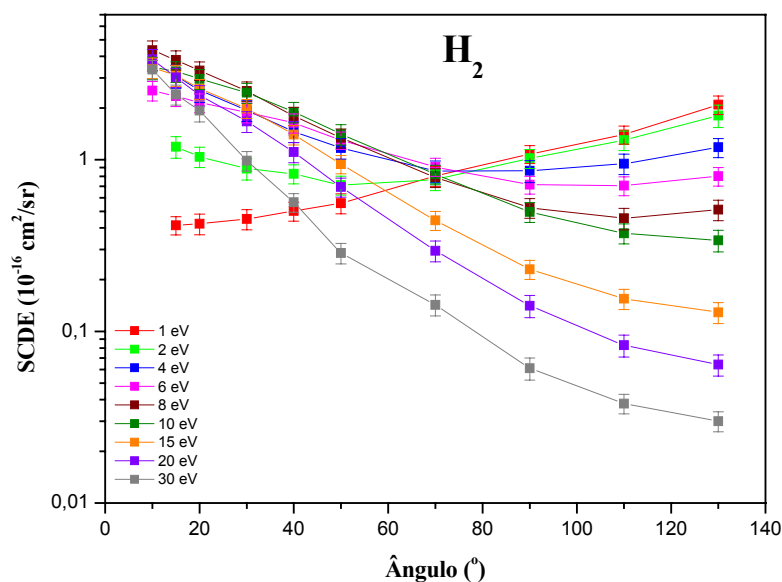


Figura 5.24: Comparação entre todas as energias do H_2 .

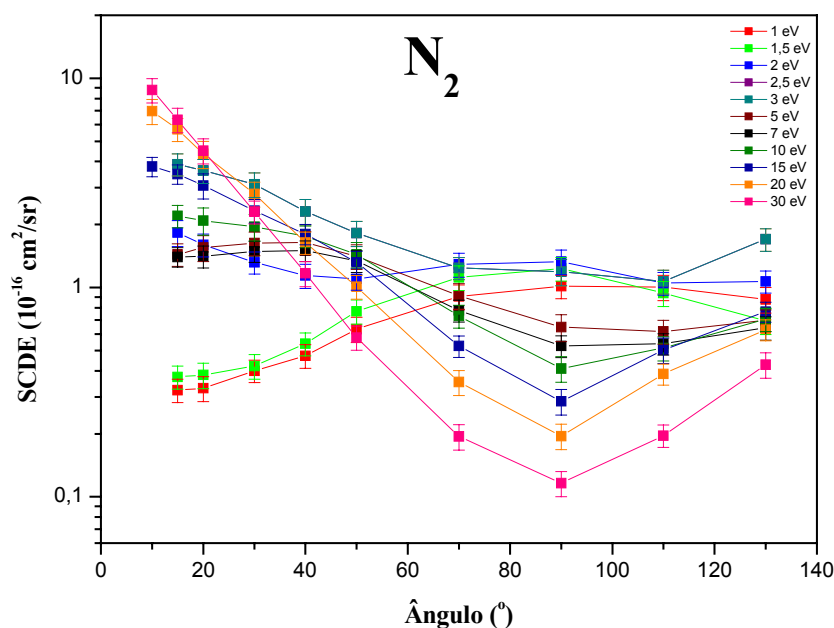


Figura 5.25: Comparação entre todas as energias do N₂.

5.3 MOLÉCULA DE VAPOR DE ÁGUA (H₂O)

Em um primeiro momento, não se pretendia determinar a SCDE para a água, devido à existência de inúmeros resultados publicados na literatura, tanto teóricos quanto experimentais, [65 - 68], os quais mostram boa concordância. Além do mais, o espectrômetro foi avaliado através das medidas do H₂ e N₂ e mostrou excelente desempenho. No entanto, as medidas foram estendidas para a molécula de água, o que serviria como um teste adicional deste novo método para um alvo fundamental. As medidas obtidas inicialmente para 20 eV mostraram que o espectrômetro (o qual é livre do conhecimento do diâmetro cinético molecular) [30] forneceu medidas que são de 30% a 100% maiores que as medidas de SCDEs disponíveis na literatura. Isto serviu de incentivo para continuar as medidas para outras energias de elétrons incidentes. Portanto, as medidas encontradas discordam quantitativamente com outros resultados do passado, os quais utilizaram o MFR convencional e o diâmetro cinético da água disponível.

Para se medir o diâmetro molecular cinético de moléculas com momento de dipolo permanente é utilizado experimentos de viscosidade os quais medem essencialmente o diâmetro de esfera-rígida (por colisões entre molécula e superfície) sem levar em conta extensões desse diâmetro molecular devido interações dipolo-dipolo (colisões entre moléculas). O diâmetro molecular do vapor de água obtido por experimentos de viscosidade é de $4,6 \times 10^{-8}$ cm, comparável ao diâmetro do CO_2 é de $4,59 \times 10^{-8}$ cm que não possui momento de dipolo [69]. No entanto, é de se esperar que a interação dipolo-dipolo da água aumente o diâmetro cinético e afete os resultados convencionais de MFR, os quais dependem desse diâmetro.

A SCDE experimental da água foi estudada previamente por Jung *et al.* [70] e mais recentemente por Cho *et al.* [65]. Tais medidas estão em boa concordância uma com a outra e foram confirmadas por valores teóricos de SCDs, porém existe uma discordância desses dados de SCD com medidas de SCT quando estas SCDs são integradas angularmente para se obter a SCI. Além desses, inúmeros resultados existem para esta molécula, dados de SCDE como também SCT [42, 66, 67, 71 -74].

A água não é somente a terceira molécula mais abundante depois do H_2 e CO como também tem um importante papel na existência da vida terrestre [42]. Em termos de interações entre elétron- H_2O , o espalhamento elástico é um processo dominante, especialmente para energias menores que 100 eV. SCDs precisas são necessárias para modelagem de colisões de elétrons em tecidos biológicos, especialmente para modelar a quebra de DNA através de colisões de elétrons com baixa energia [75] levando em conta que o DNA dos tecidos é hidratado [76]. A água faz parte de aproximadamente 60% do tecido humano. O espalhamento elástico é um processo dominante que afeta o transporte de elétrons lentos dentro de tecidos orgânicos, havendo a necessidade de dados de SC para se fazer a modelagem para tal processo. Além disso, a absorção da radiação através de tecidos foi muito usada em investigações da estrutura de matéria condensada que é sensivelmente dependente das SC da interação elétron-água [77].

As medidas de SCDE para a água foram normalizadas através da SCDE do Hélio, de acordo com o que foi feito para outros gases aqui mencionados. Os valores em energia incidente foram de 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50 e 100 eV para uma

variação angular de 5° a 130°. A temperatura das linhas de gás permaneceu constantemente a 74° C e a temperatura do espectrômetro a 120° C. A SCDE foi, posteriormente integrada a fim de comparar os resultados obtidos a alguns dados de SCTs existentes na literatura.

A Figura 5.26 mostra o crescimento linear da $P \times t$, para água, com pressões medidas em intervalos de tempos iguais, e a estabilização na pressão para, posteriormente, expressar o gráfico de $P_s \times T_{FR}$ de acordo com a equação 4.13, $T_{FR} = aP_s(1 + \varepsilon P_s)$ (Figura 5.27 $P_s \times T_{FR}$). Os coeficientes a e ε para a molécula de água estão relacionados na tabela 1.

Os resultados das medidas de SCDE estão listados na tabela 11.a e 11.b. Os gráficos da SCDE estão representados nas Figuras 5.28a e 5.28b em comparação com dados existentes na literatura.

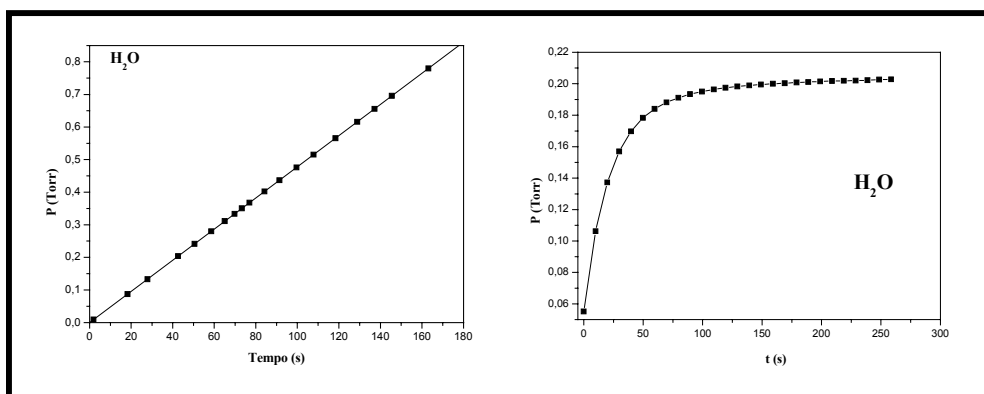


Figura 5.26: Crescimento linear da $P \times t$ e gráfico da estabilização da pressão.

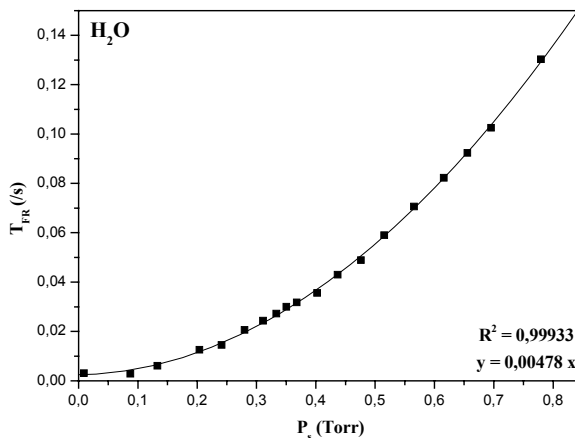


Figura 5.27: $T_{FR} = aP_s(1 + \varepsilon P_s)$ $P_s \times T_{FR}$.

Tabela 11.a: SCDE (10^{-16} cm²/sr) para a H₂O de 1 a 10 eV.

θ ($^{\circ}$)	1 eV	Erro	2 eV	Erro	4 eV	Erro	6 eV	Erro	8 eV	Erro	10 eV	Erro
10					24,066	6,610	16,534	2,242	16,185	2,220	14,438	2,379
15	27,417	5,374	19,998	5,118	11,765	2,033	9,726	1,187	9,984	1,276	9,508	1,429
20	18,011	1,886	11,173	2,164	7,168	1,426	6,638	0,868	6,977	0,971	6,941	0,950
30	8,999	1,242	5,130	0,915	3,748	0,622	3,528	0,423	3,839	0,514	3,941	0,484
40	5,721	0,661	2,903	0,516	2,225	0,384	2,203	0,257	2,494	0,318	2,573	0,316
50	3,476	0,439	1,772	0,300	1,474	0,255	1,579	0,207	1,738	0,214	1,874	0,230
70	1,761	0,205	0,887	0,176	0,884	0,147	1,125	0,137	1,227	0,147	1,190	0,146
90	1,199	0,152	0,537	0,086	0,618	0,093	0,873	0,113	0,980	0,121	0,940	0,116
110	1,054	0,123	0,383	0,062	0,397	0,058	0,589	0,073	0,670	0,084	0,673	0,083
130	1,030	0,181	0,371	0,065	0,350	0,063	0,565	0,069	0,737	0,096	0,821	0,107

Tabela 11.b: SCDE (10^{-16} cm²/sr) para a H₂O de 15 a 100 eV.

θ ($^{\circ}$)	15 eV	Erro	20 eV	Erro	30 eV	Erro	50 eV	Erro	100 eV	Erro
5	-	-	-	-	31,114	4,669	31,335	6,236	14,563	2,116
10	11,001	1,605	14,540	2,137	15,466	2,467	13,070	1,920	9,662	1,256
15	7,642	1,082	9,833	1,329	-	-	-	-	-	-
20	5,881	0,745	6,931	0,851	6,767	0,821	5,050	0,704	2,875	0,351
30	3,693	0,507	3,956	0,508	3,273	0,416	1,965	0,240	0,817	0,102
40	2,330	0,291	2,111	0,257	1,693	0,210	0,908	0,117	0,353	0,041
50	1,522	0,190	1,250	0,139	0,936	0,113	0,463	0,063	0,191	0,025
70	0,814	0,101	0,573	0,067	0,390	0,048	0,197	0,023	0,076	0,010
90	0,621	0,074	0,382	0,052	0,249	0,032	0,101	0,012	0,044	0,005
110	0,491	0,057	0,332	0,043	0,227	0,029	0,112	0,015	0,066	0,009
130	0,739	0,094	0,547	0,068	0,430	0,054	0,288	0,037	0,130	0,016

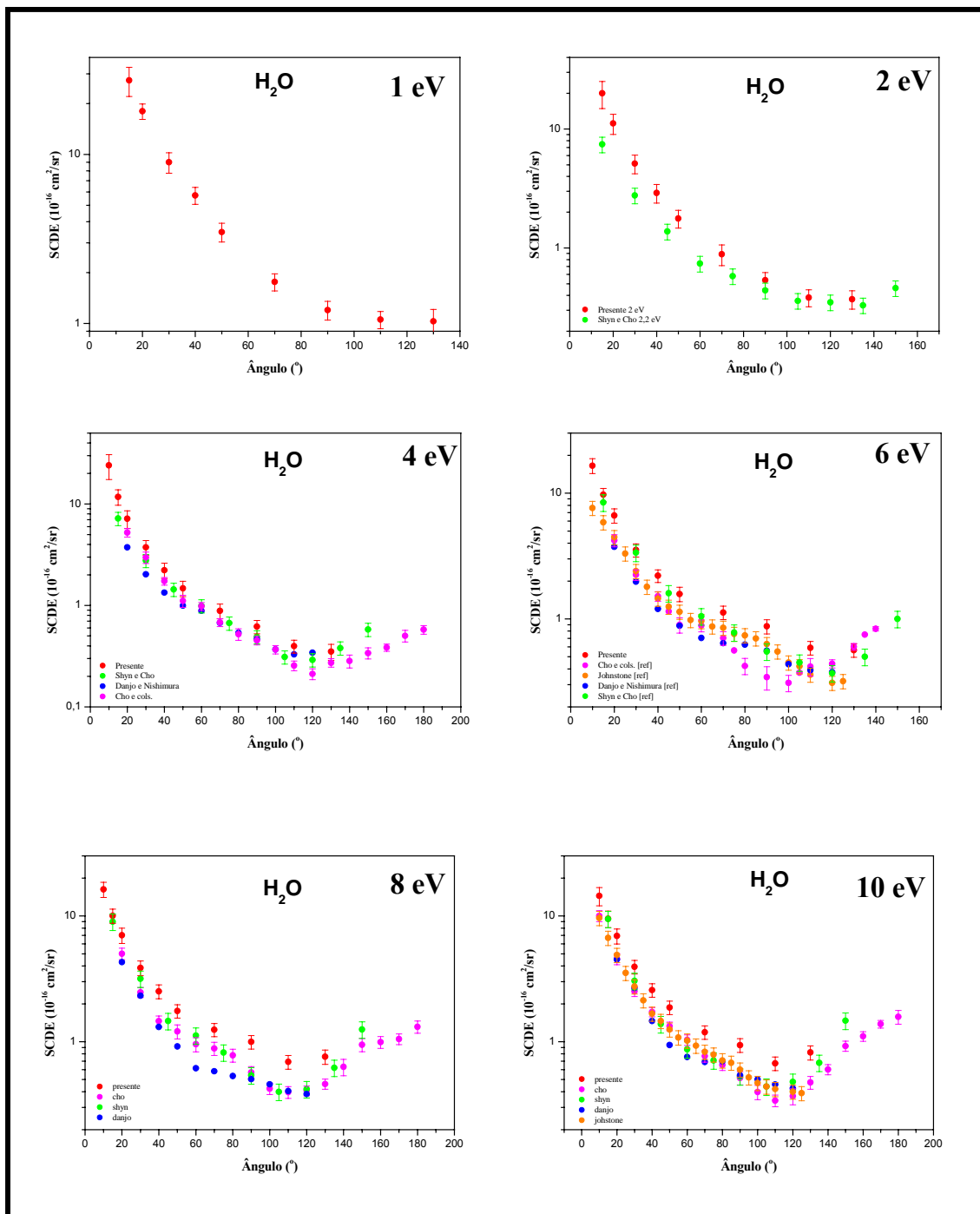


Figura 5.28a: SCDE para o espalhamento de elétrons por H₂O comparada aos experimentos de outros autores com energias de 1 a 10 eV: (●) Presente [78, 79]; (●) Shyn e Cho [67]; (●) Cho *et al.* [65]; (●) Danjo e Nishimura [66]; (●) Johnstone [68].

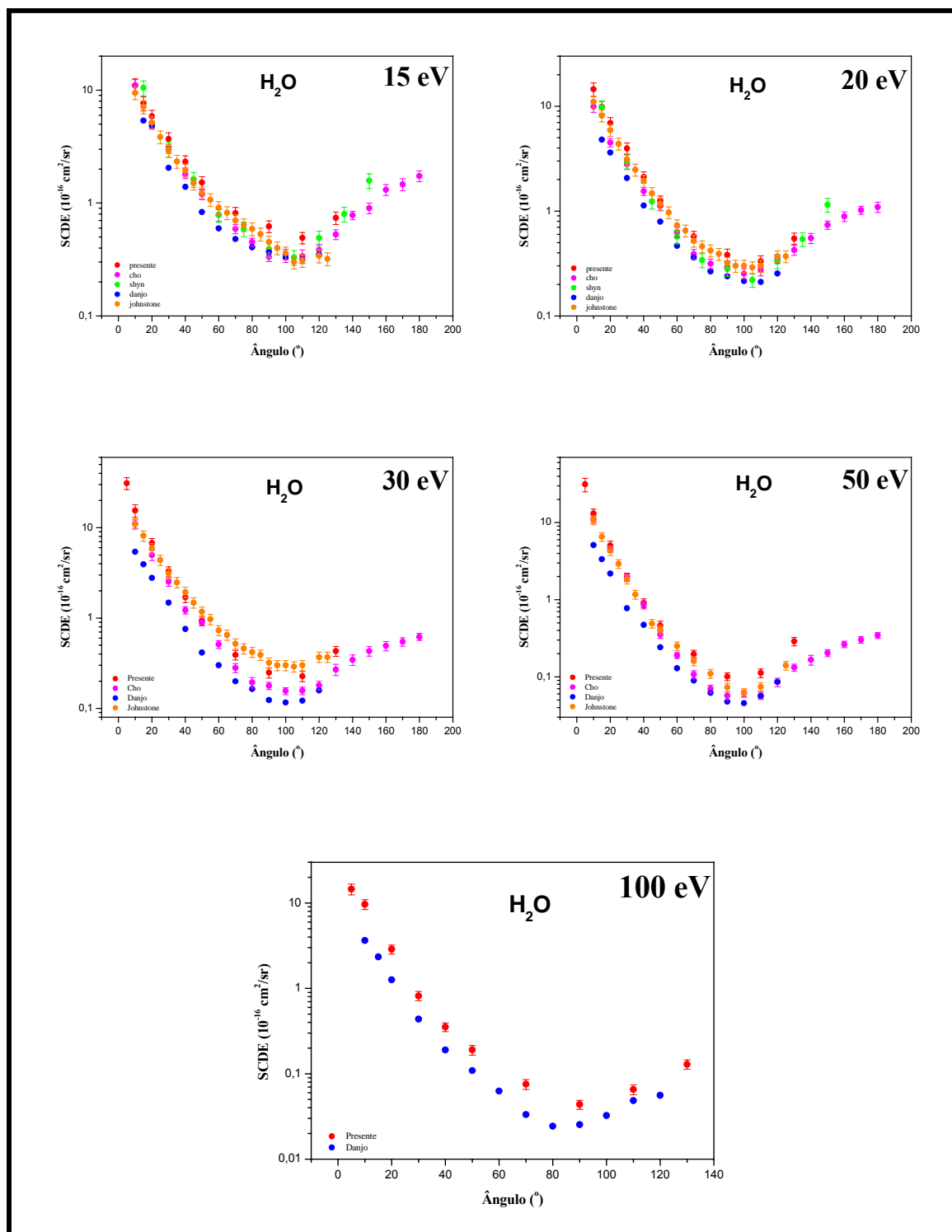


Figura 5.28b: SCDE para o espalhamento de elétrons pela água comparada aos dados experimentais de outros autores para energias de 15 a 100 eV: (●) Presente [78, 79]; (●) Shyn e Cho [67]; (●) Cho et al. [65]; (●) Danjo e Nishimura [66]; (●) Johnstone [68].

As Figuras 5.28a e 5.28b mostram os dados experimentais deste trabalho para a água em comparação com outros experimentos. Não há dados experimentais para se comparar com a energia de 1 eV. De modo geral, o formato entre as curvas é muito semelhante, mostrando concordância qualitativa entre os dados. Para todas as energias, os dados presentes se mostram quantitativamente maiores que os dados para comparação, cerca de 30% a 50% maiores que os dados experimentais do passado chegando até 100% para alguns ângulos. A diferença existente entre os dados do presente trabalho e os de Shyn e Cho [67] para a energia de 2 eV variou de 37% a 82%. Já a diferença entre os dados presentes e os de Danjo [66] variou entre 37,6% e 74%. Como se pode notar visivelmente, nossas medidas estão consistentemente maiores que os dados em comparação, principalmente para as energias de 4 a 15 eV. Para 4 eV a diferença entre o presente e Shyn varia de 61,3% a 79,3% para os ângulos em comum. A diferença para Danjo varia de 52% a 82,7% e para Cho foi ainda maior, variando entre 64% a 79% para os ângulos em comum. Para 6 eV a menor diferença foi para o ângulo de 90° (39,4%) e a maior diferença para o ângulo de 130° (100%) em comparação com os dados de Cho. A diferença entre Johstone [68] variou de 46% para ângulos menores até 75% para ângulos intermediários e 61% para maiores. Os dados de Danjo estão abaixo dos presentes resultados, em média 58,6%. Shyn está abaixo 63% para 90° e 95% para 30°. Em 8 eV, Cho encontra-se abaixo em média 63% e Danjo em média 53% mantendo esta diferença até 15 eV. Para as energias de 20 e 50 eV os dados obtidos se aproximam dos de Johnstone, porém a diferença entre os outros permanece grande.

Uma hipótese bastante pertinente para explicar o fato de nossas medidas estarem acima dos valores comparados é o tamanho do diâmetro cinético da água utilizado pelos autores do passado ser menor do que ele realmente é. Através deste experimento de fluxo relativo, este diâmetro foi estimado com precisão de 10% através da SC do vapor de água. O valor utilizado por experimentos realizados no passado foi de $4,2 \times 10^{-8}$ cm [65], no entanto, nossas medidas de fluxo geraram um valor para a molécula da água igual a $[(7,4 \pm 0,7) \times 10^{-8}]$ cm. Este valor está 1,8 vezes maior que o anterior. A molécula da água possui um momento de dipolo permanente, o que, intuitivamente, causaria o aumento de seu diâmetro cinético. Uma estimativa que utiliza os dados de Rugamas *et al.* [80] para o perfil do feixe de

gás - distribuição angular versus livre caminho médio (Figura 4.9) - assumindo que o feixe de elétrons que espalha por um feixe de gás dá um resultado que resulta em SCDs mais baixas por uma razão de aproximadamente 1,75, ao se utilizar diâmetros menores em um experimento de fluxo relativo. Este acontecimento vem para motivar outros autores a aprimorarem seus experimentos de fluxo relativo a fim de averiguarem o verdadeiro valor para o diâmetro cinético de moléculas como é o caso da água.

A Tabela 12 mostra os valores da SCI comparada com a SC de outros autores e a SCT de Szmitkowski [81, 82]. O gráfico está representado na Figura 5.28.

Tabela 12: SCI comparada com a SCT de Szmytkowski [80, 81] para a H₂O.

Energia (eV)	SCT (10^{-16} cm ²)	SCI – Presente (10^{-16} cm ²)	Erro (Pres.)
0,5	70,2	-	-
0,7	52,8	-	-
1	40,2	61,488	6
1,5	28,8	-	-
2	24	31,571	3,6
3	20,7	-	-
4	19,5	22,517	2,9
5	19,8	-	-
6	20	18,875	2,8
7	20,7	-	-
8	20,9	21,226	3,1
9	21,1	-	-
10	20,9	21,317	3,1
12	19	-	-
15	-	17,550	2,6
16	16,7	-	-
20	15,7	16,735	2,5
25	14,1	-	-
30	12,7	13,979	2,1
35	11,8	-	-
40	11	-	-
50	9,7	9,549	1,44
60	8,2	-	-
70	8,1	-	-
80	7,5	-	-
100	-	5,020	0,75

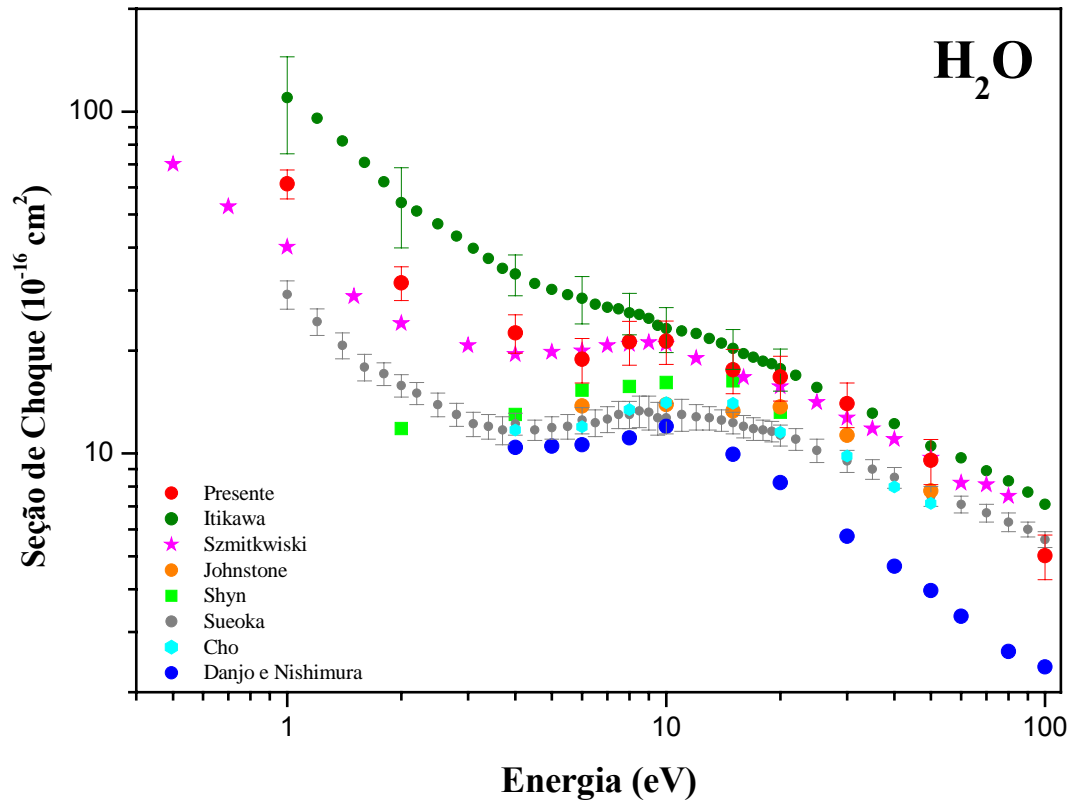


Figura 5.29: SCI para o espalhamento de elétrons pela água. (●) Presente (SCI); (●) SCT recomendada por Itikawa e Mason [42]; (★) SCT de Szmtykowski [74]; (●) Johnstone (SCI) [68]; (■) Shyn (SCI) [67]; (●) Sueoka (SCT) [16]; (●) Cho (SCI), [65]; (●) Danjo (SCI) [66].

A Figura 5.29 vem para confirmar a confiabilidade dos dados de SCDE adquiridos pelo presente trabalho. Integraram-se os valores de seção de choque para todos os ângulos e calculou-se a SCI. Os dados de Cho *et al.* [65] estão na mesma faixa energética que as que foram utilizadas aqui e apesar do formato da curva ser muito parecido, os dados encontram-se bem acima destes. O mesmo acontece com os dados de Sueoka [16], os quais possuem uma vasta região energética trabalhada. Danjo e Nishimura [66] concordam relativamente bem com Cho e Sueoka na região de baixa energia, abaixo de 10 eV e a discordância aumenta à medida que a energia cresce. Os dados de Shyn [67] estão um pouco acima destes 3 últimos, porém, todos até aqui mencionados não estão compatíveis

com a SCT de Szmytkowski [74]. Os dados de SCDE foram utilizados para o cálculo da SCI para se comparar com os dados de SCT de Szmytkowski. Isto só pode ser feito devido às contribuições inelásticas serem muito baixas, já que trabalhamos com energias bem baixas. Esta contribuição inelástica não ultrapassou 10 meV. Assim, notamos uma excelente concordância com os dados de SCTs, firmando o bom funcionamento do espectrômetro ao utilizar o novo método de fluxo relativo que dispensa o conhecimento do diâmetro molecular cinético. Além disso, os dados estão dentro dos valores da SC recomendada por Itikawa e Mason [42].

REFERÊNCIAS

- [1] M. J. Brunger e S. J. Buckman, *Phys. Rep.* **357** (2002) 215;
- [2] S. K. Srivastava, A. Chutjian e S. Trajmar, *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 2659;
- [3] Baseado na entrevista concedida pelo Professor Dr. Marco Aurélio P. Lima da UNICAMP e diretor geral do Centro de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE) ao site *Inovação* da UNICAMP publicada em 19 de maio de 2008:
<http://www.inovacao.unicamp.br/report/entrevistas/index.php?cod=270>;
- [4] *Processo Inovado para Conversão de Biomassa Lignocelulósica em Álcool, Biogás e Fertilizante Natural*, Lincoln C. Teixeira (Pesquisador da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Setor de Biotecnologia e Tecnologia Química; Ralph O. H. Rosenstiel (Consultor em área agrícola e industrial);
- [5] B. Block, P. Moeser, and W. Hentschel, *Opt. Eng.* **36**, (1997) 1183;
- [6] S. Y. Liao, D. M. Jiang, Q. Cheng, Z. H. Huang, and K. Zeng, *Energy Fuels* **20**, (2006) 84;
- [7] W. G. Rado, *J. Appl. Phys.* **46**, (1975) 2468;
- [8] T. Skalick'y and M. Allan, *J. Phys. B* **37** (2004) 48;
- [9] V. S. Prabhudesai, A. H. Kelkar, D. Nandi, and E. Krishnakumar, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 143382;

- [10] B. C. Ibanescu, O. May, A. Monney, and M. Allan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** (2007) 3163;
- [11] M. Orzol, I. Martin, J. Kocisek, I. Dabkowska, J. Langer, and E. Illenberger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** (2007) 3424;
- [12] D. Bouchiha, J. D. Gorfinkiel, L. G. Caron and L. Sanche, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40** (2007) 1259;
- [13] M. A. Khakoo, J. Blumer, K. Keane, C. Campbell, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, R. F. da Costa, L. G. Ferreira, M. A. P. Lima, and M. H. F. Bettega, *Phys. Rev. A* **77** (2008) 042705;
- [14] D. Mathur and J. B. Hasted, *Chem. Phys. Lett.* **34** (1975) 90;
- [15] F. Schmieder, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **36** (1930) 700;
- [16] O. Sueoka, Y. Katayama, and S. Mori, *At. Coll. Res. Japan, Prog. Rep.* **11** (1985) 17;
- [17] C. Szmytkowski and A. M. Krzysztofowicz, *J. Phys. B* **28** (1995) 4291;
- [18] L. von Trepka and H. Neuert, *Z. Naturforsch. A* **18**, (1963) 1295;
- [19] H. Kühn, H.-P. Fenzlaff, and E. Illenberger, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 7453;
- [20] M. G. Curtis and I. C. Walker, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88** (1992) 2805;
- [21] L. Parenteau, J. P. Jay-Gerin, and L. Sanche, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 10277;
- [22] A. T. Wen, M. Michaud, and L. Sanche, *Phys. Rev. A* **54** (1996) 4162;
- [23] H. Y. Han, G. D. Huang, S. P. Jin, P. C. Zheng, G. H. Xu, J. Q. Li, H. M. Wang, Y. N. Chu, *J. of Envir. Sc. - China* **19** (6): (2007) 751-755;
- [24] M. A. Khakoo, J. Muse, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, E. M. de Oliveira, R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega e M. A. P. Lima, *Phys. Ver. A.* **78** (2008) 062714;
- [25] D. Antoni, V. V. Zverlov, and W. H. Schwarz, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **77** (2007) 23;
- [26] N. Duric, I. Čadež, and M. Kurepa, *Fizika (Zagreb)* **21** (1989) 339;
- [27] R. Rejoub, C. D. Morton, B. G. Lindsay, and R. F. Stebbings, *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 1756;

- [28] J. E. Hudson, M. L. Hamilton, C. Vallance, and P. W. Harland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, (2003) 3162;
- [29] A. N. Zaviropulo, F. F. Chipev, and L. M. Kokhtych, *Nucl. Instrum. Meth. B* **233**, (2005) 302;
- [30] M. A. Khakoo, K. Keane, C. Campbell, N. Guzman, and K. Hazlett, *J. Phys. B* **40** (2007) 3601.
- [31] [M. A. Khakoo, C. E. Beckmann, S. Trajmar and Csanak, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** (1994) 3159;
- [32] M. A. Khakoo, S. Trajmar, *Phys. Rev. A*, **34** (1986) 138;
- [33] M. Hughes, K. E. James Jr., J. G. Childers, M. A. Khakoo, *Meas. Sci. Technol.* **14** (2003) 1;
- [34] E. Schow, K. Hazlett, J. G. Childers, C. Medina, G. Vitug, I. Bray, D. V. Fursa, and M. A. Khakoo, *Phys. Rev. A* **72** (2005) 062717;
- [35] J. G. Childers, K. E. James, M. Hughes, I. Bray, M. Baertschy, and M. A. Khakoo, *Phys. Rev. A* **68** (2003) 030702;
- [36] S. Trajmar, D. F. Register, and A. Chutjian, *Phys. Rep.* **97**, (1983) 219;
- [37] C. Winstead and V. McKoy, *Comput. Phys. Commun.* **128**, (2000) 386;
- [38] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, (1993) 1111;
- [39] R. K. Nesbet, *Phys. Rev. A*, **20** (1979) 58;
- [40] D. F. Register, S. Trajmar e S. K. Srivastava, *Phys. Rev. A*, **21** (1980) 1134;
- [41] M. Allan, *J. Phys. B: Mol. Opt. Phys.* **40** (2007) 3531;
- [42] Y. Itikawa, M. Nigel, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **34**, (2005) 1;
- [43] A. Zecca, L. Chiari, A. Sarkar, K. L. Nixon, M. J. Brunger, *Phys Rev. A* **78**, (2008) 022703;
- [44] M. J. Brunger, S. J. Buckman, D. S. Newman and D. T. Alle, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, (1991) 3601;
- [45] J. Furst, M. Magereffeh, D. E. Golden, *Phys. Rev. A* **30**, (1984) 2256;

- [46] T. W. Shyn and W. E. Sharp, *Phys. Rev. A* **24**, (1981) 1734;
- [47] X. Shi, T. M. Stephen, P. D. Burrow, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26**, (1993) 121;
- [48] T. W. Shyn e G. R. Carignan, *Phys. Rev. A* **22** (1980) 923;
- [49] J. Muse, H. Silva, M. C. A. Lopes, M. A. Khakoo, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** (2008) 095203;
- [50] W. Sohn, K-H. Kochem, K-M, Scheuerlein, K. Jung, H. Ehrhardt, *J. Phys. B* **19**, (1986) 4017;
- [51] J. C. Nickel, C. Mott, I. Kanik, D. C. McCollum, *J. Phys. B* **21**, (1988) 1867;
- [52] M. Gote and H. Ehrhardt, *J. Phys. B* **28**, (1995) 3957;
- [53] M. J. Brennan, D. T. Alle, P. Euripidest, S. J. Buckman and M. J. Brungert, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25** (1992) 2669;
- [54] S. K. Srivastava, A. Chutjian, S. Trajmar, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 4;
- [55] T. W. Shyn e S. Y. Cho, *Phys. Rev. A* **40** (1989) 3;
- [56] M. J. Boness and G. J. Schulz, *Phys. Rev. A* **8**, (1973) 2883;
- [57] Z. Pavlovic, M. J. Boness, A. Herzenberg, and G. J. Schulz, *Phys. Rev. A* **6**, (1972) 676;
- [58] Y. Itikawa, *J. Phys. Chem.* **37** (2008) 2;
- [59] C. Szmytkowski and K. Maciqg, *Physica Scripta.* **54** (1996) 271;
- [60] A. Jain, K. L. Baluja, *Phys. Rev. A* **45** (1992) 1;
- [61] Y. Itikawa, *J. Phys. Chem.* **35** (2006) 1;
- [62] G. Dalba, P. Fornasini, I. Lazzizzera, G. Ranieri and A. Zecca, *J. Phys. B* **13**, (1980) 2839;
- [63] F. Linder and H. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **26A**, (1971) 1603;
- [64] A. Kennerly, *Phys. Rev. A* **21**, (1980) 1876;
- [65] H. Cho, Y. S. Park, H. Tanaka, and S. J. Buckman, *J. Phys. B* **37**, (2004) 625;
- [66] A. Danjo and H. Nishimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, (1985) 1224;
- [67] T.W. Shyn and S.Y. Cho, *Phys. Rev. A* **36**, (1987) 5138;

- [68] W. M. Johnstone and W. R. Newell, *J. Phys. B* **24**, (1991) 3633;
- [69] A. Guthrie, *Vacuum Technology* (Wiley, New York, 1963), p. 184;
- [70] K. Jung, T. Antoni, R. Mueller, K-H. Kochem, and H. Ehrhardt, *J. Phys. B* **15**, (1982) 3535;
- [71] A. Zecca, G. Karwasz, S. Oss, R. Grisenti, R. S. Brusa, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20** (1987) 5817;
- [72] Z. Saglam, N. Aktekin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** (1991) 3491;
- [73] J. J. Blostein, J. Dawidowski, J. R. Granada, *Physica B* **385-386** (2006) 69;
- [74] C. Szmytkowski, P. Mozejko, *Opt. Appl.* **36** (2006) 4;
- [75] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, *Science* **287**, (2000) 1658;
- [76] M. Folkard, K. M. Prise, B. Brocklehurst, and B. D. Michael, *J. Phys. B* **32**, (1999) 2753;
- [77] X. Jing, J. Galan, G. Ramian, P. Savvidis, Scopatz, R. R. Birge, S. J. Allen, and K. Plaxco, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **5602**, (2004) 19;
- [78] M. A. Khakoo, H. Silva, J. Muse, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, **78** (2008) 052710;
- [79] H. Silva, J. Muse, M. C. A. Lopes, M. A. Khakoo, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 033201;
- [80] F. Rugamas, D. Roundy, G. Mikaelian, G. Vitug, M. Rudner, J. Shih, D. Smith, J. Segura, and M. A. Khakoo, *Meas. Sci. Technol.* **11**, (2000) 1750;
- [81] C. Szmytkowski, *Chem. Phys. Lett.* **136**, (1987) 363;
- [82] C. Szmytkowski, K. Maci'g, P. Koenig, A. Zecca, S. Oss, and R. Grisenti, *Chem. Phys. Lett.* **179**, (1991) 114.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho aplicamos um novo MFR na determinação da SCDE do espalhamento de elétrons por moléculas poliatômicas. Este novo método utiliza uma fenda acoplada à extremidade de um tubo cilíndrico, que funciona como uma inovadora fonte de gás móvel [1]. Tal inovação permitiu a determinação das SCDs sem a necessidade do conhecimento do raio cinético das moléculas/alvo, como era necessário para experimentos de fluxo relativo convencionais. Com este novo método tornou-se possível, determinar a SCDE de moléculas poliatômicas como os álcoois (metanol, etanol, *n*-propanol e *n*-butanol) cujos diâmetros moleculares cinéticos não estão disponíveis na literatura ou possuem valores imprecisos. Para o aprendizado e aplicação do novo MFR houve uma ativa participação na coleta e análise de dados de SCDE utilizando o laboratório de espectroscopia do Dr. Murtadha A. Khakoo da CSUF em forma de doutoramento *sanduíche*, no período de 6 meses. Todo o trabalho se inseriu não só na coleta e análise de dados, como também na manutenção do espectrômetro, testes de equipamentos e de funcionamento do mesmo através da utilização de outros gases como o H₂ e N₂.

Não existem dados experimentais de outros autores para se fazer a comparação com os resultados presentes para os álcoois. Paralelamente a este trabalho, colaboradores teóricos da UNICAMP, UFPR, CALTECH, determinaram as SCDE dos álcoois, obtendo excelente concordância [2].

A eficiência do aparelho do laboratório de Dr. Khakoo foi avaliada com a coleta de dados de SCDE para o H_2 e N_2 e posteriormente para a H_2O . Os resultados gerados para estes alvos comparados com os dados de outros autores, revelaram que o equipamento possui um excelente desempenho com a utilização deste novo método. Já os dados da água se mostraram acima dos reportados na literatura, sendo que o diâmetro molecular da água encontrado 1,8 vezes maior que o existente na literatura. Tais dados de SCDE para o vapor de água foram previamente realizados utilizando o MFR convencional, havendo a necessidade de se conhecer o diâmetro molecular cinético da água. A discrepância encontrada é incentivo a novas pesquisas relacionadas com esta molécula para se confirmar esta diferença e atualizar os dados de SCDE até então publicados.

As medidas obtidas durante este trabalho contribuíram para ratificar a eficiência do novo MFR, questionar experimentos anteriores, solucionar discordâncias existentes entre alguns dados teóricos e experimentais de SCDE para o espalhamento de elétrons de baixa energia para a água, além de ampliar a margem de pesquisas envolvendo SCDE para alvos moleculares, cujo diâmetro cinético não estava disponível na literatura, como é o caso dos álcoois.

REFERÊNCIAS

- [1] M. A. Khakoo, K. Keane, C. Campbell, N. Guzman and K. Hazlett, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40**, (2007) 3601;
- [2] M. A. Khakoo, J. Blumer, K. Keane, C. Campbell, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, R. F. da Costa, L. G. Ferreira, M. A. P. Lima, and M. H. F. Bettega, *Phys. Rev. A* **77** (2008) 042705.

APÊNDICES

Apêndice A

Teoria Cinética dos Gases

A força exercida pelas paredes de um reservatório sobre as moléculas do gás, que pelas leis de Newton é igual à força exercida pelas moléculas sobre as paredes do reservatório é representada pela taxa de variação do momento por:

$$F = \frac{dp}{dt} \tag{A1}$$

Sejam as seguintes hipóteses:

1. O volume macroscópico é constituído por um grande número de moléculas que fazem colisões elásticas umas com as outras e com as paredes do recipiente;
2. As moléculas são separadas por distâncias grandes em comparação com suas dimensões e estão em um estado de contínuo movimento;
3. Em primeira aproximação, supomos que as moléculas não exercem forças umas sobre as outras, exceto quando colidem e se movem em linha reta;

4. Na ausência de forças externas, não há posição privilegiada para uma molécula no reservatório e também não há direção privilegiada para o vetor velocidade.

Considerando que o reservatório possui um volume V , que contenha N moléculas de massa m do gás, as quais se deslocam com velocidade quadrática

média $\bar{v}^2 = \frac{\sum v^2}{N}$ (soma das velocidades de todas as moléculas dividido pelo número de moléculas). Sabe-se que pressão é igual à força sobre a área $P = F/A$ e deste modo, o momento é $p_x = mv_x$ ou $p_x = -mv_x$ e o módulo da variação do momento é $|\Delta p| = 2mv_x$. Daí, a variação total do momento num intervalo de tempo Δt é escrita da seguinte forma:

$$\Delta p = \frac{1}{2} \frac{N}{V} (v_x \Delta t A) 2mv_x \quad (\text{A2})$$

onde N/V é o número médio de moléculas por unidade de volume com distância $v_x \Delta t$ da parede de área A , o termo $\frac{1}{2}$ é devido ao fato de que em média, metade das moléculas se movem para a direita e a outra metade para a esquerda.

Escrevendo a fórmula para a pressão, usando a direção x , tem que:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \frac{dp}{dt} = \frac{N}{V} m v_x^2 \quad (\text{A3})$$

As moléculas não possuem a mesma velocidade, logo a velocidade considerada é a velocidade quadrática média dessas moléculas $v_x^2 = \bar{v}_x^2$. Sabendo que as moléculas estão igualmente se movendo em todas as direções, o valor médio de \bar{v}_x^2 deve ser o mesmo que os de \bar{v}_y^2 ou \bar{v}_z^2 , e como $\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2$ (pois não há direção privilegiada) e como $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2$, $\bar{v}^2 = 3\bar{v}_x^2$, obtém-se de A3:

$$PV = \frac{Nm\bar{v}^2}{3} \quad (\text{A4})$$

A pressão macroscópica de um gás é diretamente relacionada à energia cinética média por molécula. Este resultado serve para gases em temperatura ambiente já que ele sofre interações muito pequenas. Além do mais, é bem conhecido experimentalmente que a maioria dos gases satisfaz a lei dos gases ideais sob um grande intervalo de temperatura:

$$PV = nRT = nN_A kT = NkT \quad (\text{A5})$$

n é o número de moles do gás, $n = N/N_A$, N_A o número de Avogadro, R a constante de um gás ideal e $k = R/N_A$ a constante de Boltzmann. Comparando A5 com A4, obtém-se a energia cinética translacional média molecular que é proporcional à temperatura absoluta.

$$\frac{1}{2} \frac{Nm\bar{v}^2}{3} = \frac{1}{2} NkT \rightarrow E_c = \frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} kT \quad (\text{A6})$$

De equação A6 tem-se a velocidade média quadrática [1, 2]:

$$v_{mq} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (\text{A7})$$

Apêndice B

Distribuição de Velocidades de Maxwell

Considerando as hipóteses do apêndice A, Maxwell observou que era praticamente impossível tentar analisar o sistema usando as leis de Newton devido às variáveis para as equações a serem consideradas. Ele observou que era necessário compreender como o modelo microscópico estava conectado as propriedades macroscópicas, que representam as médias de um número de moléculas.

A informação microscópica relevante é a **função distribuição**. Isto é o mesmo que dizer qual a porcentagem de moléculas está em certa parte do reservatório, e qual porcentagem possui uma determinada velocidade dentro de um intervalo de tempo. Para um gás em equilíbrio térmico, a função distribuição é independente do tempo. O gás se distribuirá uniformemente no recipiente, de modo que o único dado desconhecido é a função distribuição de velocidade.

Maxwell encontrou que a distribuição de velocidade das moléculas de um gás em equilíbrio térmico é baseada em argumentos de simetria. Para um gás de N moléculas, tem que $N f(v_x) dv_x$ o número de moléculas com velocidade na direção x entre v_x e $v_x + dv_x$, onde $f(v_x) dv_x$ é a fração de todas as moléculas que possuem velocidade na direção x dentro do intervalo entre v_x e $v_x + dv_x$.

De acordo com a hipótese 4 do apêndice A, não há direção privilegiada, de modo que a mesma função f dará a distribuição de probabilidade para as outras direções. A probabilidade para a velocidade ficar entre v_x e $v_x + dv_x$, v_y e $v_y + dv_y$, v_z e $v_z + dv_z$ será:

$$N f(v_x) dv_x f(v_y) dv_y f(v_z) dv_z = N f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (\text{B1})$$

Note que esta função distribuição, quando integrada sobre todas as possíveis três componentes das velocidades chegará ao número total de partículas N , como deveria ser. Como não há direção privilegiada, a função deve depender apenas da

velocidade total da partícula, e não de cada componente da velocidade separadamente. Logo:

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z) = F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2), \quad (\text{B2})$$

onde F é uma outra função desconhecida. No entanto, é o produto das funções na esquerda está refletido na soma das velocidades na direita. Isto somente aconteceria se as variáveis aparecessem em um expoente nas funções à esquerda. Logo, esta equação é resolvida por uma função da forma:

$$f(v_x) = Ae^{-Bv_x^2}, \quad (\text{B3})$$

onde A e B são constantes arbitrárias. De acordo com Maxwell, o sinal menos no expoente se deve ao fato de que o número de moléculas diminui à medida que a velocidade aumenta.

Multiplicando as distribuições de velocidades para as três direções tem-se a distribuição em termos da velocidade v da partícula. No entanto, a função distribuição natural é aquela que dá o número de partículas possuindo velocidade entre v e $v + dv$.

A distribuição das partículas é vista no espaço de velocidades, como um espaço tri-dimensional (v_x, v_y, v_z) , onde cada partícula é representada por um ponto com coordenadas que correspondem à velocidade de cada partícula. Assim, todos os pontos que ficam em uma superfície esférica centrada na origem correspondem à mesma velocidade. Logo, o número de partículas possuindo velocidades entre v e $v + dv$ é igual ao número de pontos dentro de duas esferas centradas na origem, com raios v e $v + dv$. Este é um espaço que substitui o volume $dv_x dv_y dv_z$. O volume de uma casca esférica é $4\pi v^2 dv$. Logo, a distribuição de probabilidade como função da velocidade é:

$$f(v)dv = 4\pi v^2 A^3 e^{-Bv^2} dv, \quad (\text{B4})$$

onde as constantes A e B podem ser determinadas integrando-se a distribuição de probabilidades sobre todas as velocidades para encontrar o número total de partículas N , e sua energia total E .

A energia translacional média de uma molécula do feixe é um fator importante na determinação da probabilidade de interação entre uma partícula do feixe e o alvo. Este mesmo parâmetro também provê um meio conveniente para quantificar a distribuição de velocidades. Uma partícula movendo-se com velocidade v possui energia cinética $\frac{1}{2}mv^2$, logo pode-se usar a distribuição de probabilidade para encontrar a energia cinética translacional média por partícula [3]:

$$\bar{E}_c = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{\int_0^{\infty} \frac{1}{2}mv^2 f(v)dv}{\int_0^{\infty} f(v)dv}, \quad (\text{B5})$$

onde o numerador é a energia total, o denominador é o número total de partículas. Substituindo o valor de $f(v)$ nas integrais, encontramos:

$$\bar{E}_c = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3m}{4B}, \quad (\text{B6})$$

onde A foi cancelado com a integração. Substituindo o valor da energia cinética média em termos da temperatura do gás:

$$\bar{E}_c = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}kT. \quad (\text{B7})$$

Comparando B7 e B6 encontramos que $B = m/2kT$, de modo que:

$$f(v) \propto v^2 e^{-mv^2/2kT} \quad (\text{B8})$$

A constante de proporcionalidade A é obtida integrando-se sobre todas as velocidades e igualando o resultado final a unidade $\int_0^{\infty} f(v)dv = 1$ (já que fatoriza-se o número de partículas N na nossa definição de $f(v)$). O resultado final é:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \quad (\text{B9})$$

Esta função aumenta parabolicamente de zero para pequenas velocidades, chega a um máximo, e a partir daí diminui exponencialmente (Figura B1). À medida que a temperatura aumenta, a posição do máximo se desloca para a direita. A área total sob essa curva é sempre unitária por definição, ou seja:

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \quad (\text{B10})$$

A equação B9 possui um máximo em $v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$, onde a velocidade máxima é menor que a velocidade quadrática média (equação A7 e Figura B2).

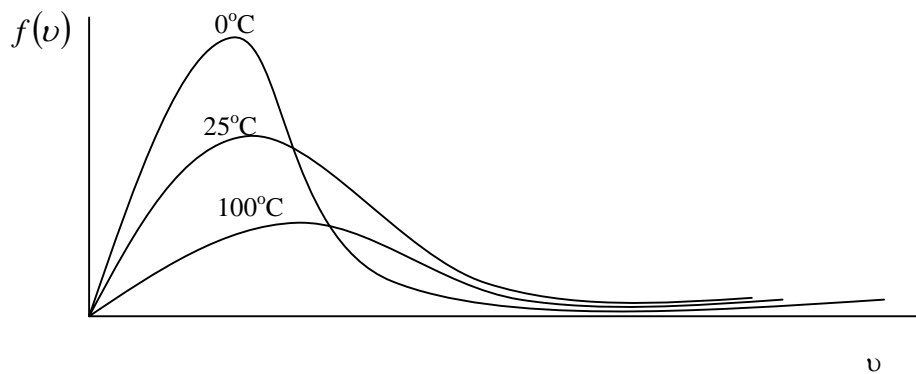


Figura B1: Função distribuição de velocidades de Maxwell.

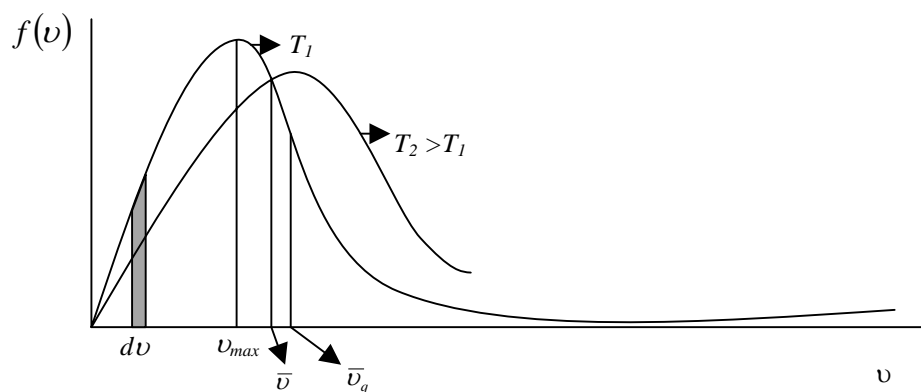


Figura B2: Função distribuição de velocidades de Maxwell. Onde v_{max} é a velocidade máxima, \bar{v} a velocidade média e \bar{v}_q a velocidade quadrática média.

$v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ é o próprio α da equação 13, isto é, a velocidade mais provável da distribuição Maxwelliana [1, 2].

Apêndice C

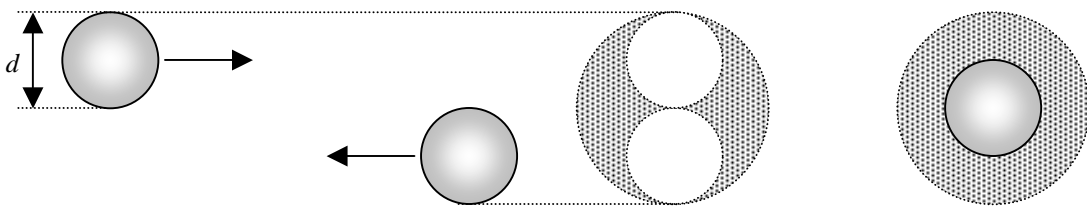
Livre Caminho Médio (Teoria Cinética)

A definição de Livre Caminho Médio (λ) é a distância média percorrida pela partícula (molécula) entre colisões com outras partículas (moléculas) em movimento e pode ser escrito da forma:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}, \quad (\text{C1})$$

onde n é o número de partículas do alvo por unidade de volume e σ é a SC Efetiva (área seccional) para a colisão e $\sqrt{2}$ se relaciona com o fato de se tratar de partículas idênticas com distribuição de velocidade de Maxwell.

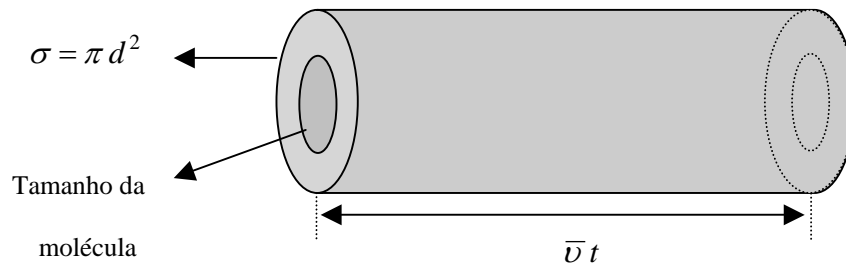
O λ ou a distância média entre colisões para uma molécula de um determinado gás deve ser estimado a partir da teoria cinética. Conhecendo-se o diâmetro d desta molécula, a SC Efetiva pode ser modelada por:



Onde a área seccional é a parte marcada e dada por:

$$\sigma = \pi d^2 \quad (\text{C2})$$

Em um tempo t , o círculo varre um determinado volume efetivo ($V = \pi d^2 \bar{v} t$) representado abaixo e o número de colisões pode ser estimado a partir do número de moléculas do gás que estão dentro deste volume.



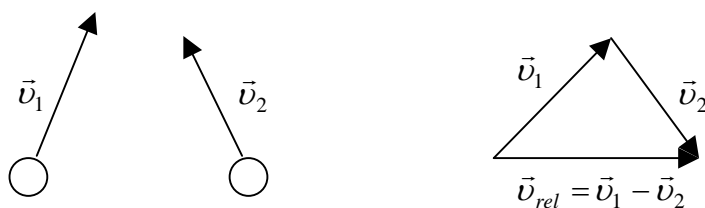
Logo, λ será:

$$\lambda = \frac{\text{distância percorrida}}{\text{vol. efetivo} \times \text{número de partículas / vol.}} = \frac{\bar{v} t}{\pi d^2 \bar{v} t n_v} = \frac{1}{\pi d^2 n_v} \quad (\text{C3})$$

Porém, a frequência das colisões depende da velocidade relativa média das moléculas que se movem aleatoriamente. O cálculo da distribuição de velocidade gera a velocidade média relativa:

$$\bar{v}_{rel} = \sqrt{2} \bar{v} \quad (\text{C4})$$

Considerando duas moléculas com velocidades diferentes \vec{v}_1 e \vec{v}_2 , a velocidade relativa entre elas pode ser representada em termos dos vetores velocidade:



A velocidade relativa pode ser representada de uma melhor forma pelo produto escalar da seguinte forma:

$$v_{rel} = \sqrt{\bar{v}_{rel} \cdot \bar{v}_{rel}} \quad (C5)$$

Expandindo os termos acima, tem que:

$$v_{rel} = \sqrt{(\bar{v}_1 - \bar{v}_2) \cdot (\bar{v}_1 - \bar{v}_2)} = \sqrt{\bar{v}_1 \cdot \bar{v}_1 - 2\bar{v}_1 \cdot \bar{v}_2 + \bar{v}_2 \cdot \bar{v}_2} \quad (C6)$$

Tomando a média de ambos os membros da equação acima, tem que a média de $\bar{v}_1 \cdot \bar{v}_2 = 0$, desde que o cosseno do ângulo entre \bar{v}_1 e \bar{v}_2 pode ser tanto negativo como positivo e que as velocidades sejam quaisquer (moléculas se movem aleatoriamente) e não dependam uma da outra. Logo:

$$\bar{v}_{rel} \approx \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2} \quad (C7)$$

De acordo com este experimento, as partículas são idênticas e todas possuem a mesma velocidade podendo simplificar a equação C7 acima:

$$\bar{v}_{rel} = \sqrt{2} \bar{v} \quad (C8)$$

De acordo com a expressão para o volume efetivo mencionado anteriormente, $V = \pi d^2 \bar{v} t$, uma melhor expressão será:

$$V = \pi d^2 \sqrt{2} \bar{v} t \quad (C9)$$

O número de colisões é $\sqrt{2}$ vezes o número de alvos estacionários (n_v), logo, o λ será:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_v} \quad (C10)$$

O número de moléculas por unidade de volume pode ser determinado pelo número de Avogadro N_A e a Lei dos Gases Ideais:

$$n_v = \frac{n N_A}{V} = \frac{n N_A}{n R T / P} = \frac{N_A P}{R T} \quad (\text{C11})$$

Reescrevendo λ :

$$\lambda = \frac{R T}{\sqrt{2} \pi d^2 N_A P} \quad (\text{C12})$$

O que mostra a dependência do livre caminho médio com a pressão e temperatura do reservatório que contém o gás/alvo [4].

REFERÊNCIAS

- [1] F. W. Sears, G. L. Salinger, *Termodinâmica, Teoria Cinética e Termodinâmica Estatística*, trad. S. M. Abrahão, 3ed, Guanabara, Addison-Wesley Publishing Company. Inc. (1975);
- [2] P. A. Tipler e G. Mosca, *Física para cientistas e engenheiros*, vol.1, LTC, Ed. 5 (2006);
- [3] D. R. Olander, R. H. Jones, W. J. Siekhaus, *J. Appl. Phys.* 41, 4388 (1970);
- [4] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGral-Hill, (1965).

ARTIGOS PUBLICADOS

Low-energy electron scattering from methanol and ethanol

M. A. Khakoo,¹ J. Blumer,² K. Keane,¹ C. Campbell,¹ H. Silva,³ M. C. A. Lopes,³ C. Winstead,⁴ V. McKoy,⁴
R. F. da Costa,⁵ L. G. Ferreira,⁶ M. A. P. Lima,⁵ and M. H. F. Bettega⁷

¹Department of Physics, California State University, Fullerton, California 92831, USA

²Department of Mechanical Engineering, Brigham Young University, Provo, Utah 84602, USA

³Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, CEP 36036-330, Brazil

⁴A. A. Noyes Laboratory of Chemical Physics, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125, USA

⁵Instituto de Física “Gleb Wataghin,” Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6165, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

⁶Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970, São Paulo, São Paulo, Brazil

⁷Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19044, 81531-990, Curitiba, Paraná, Brazil

(Received 23 January 2008; published 9 April 2008)

Measured and calculated differential cross sections for elastic (rotationally unresolved) electron scattering from two primary alcohols, methanol (CH₃OH) and ethanol (C₂H₅OH), are reported. The measurements are obtained using the relative flow method with helium as the standard gas and a thin aperture as the collimating target gas source. The relative flow method is applied without the restriction imposed by the relative flow pressure conditions on helium and the unknown gas. The experimental data were taken at incident electron energies of 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 50, and 100 eV and for scattering angles of 5°–130°. There are no previous reports of experimental electron scattering differential cross sections for CH₃OH and C₂H₅OH in the literature. The calculated differential cross sections are obtained using two different implementations of the Schwinger multichannel method, one that takes all electrons into account and is adapted for parallel computers, and another that uses pseudopotentials and considers only the valence electrons. Comparison between theory and experiment shows that theory is able to describe low-energy electron scattering from these polyatomic targets quite well.

DOI: [10.1103/PhysRevA.77.042705](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.77.042705)

PACS number(s): 34.80.Bm

I. INTRODUCTION

Low-energy electron collision processes play an important role in several areas including plasmas [1–3], astrophysics [4], and radiation biology [5]; electron-alcohol collision processes, in particular, are relevant to modeling spark ignition in alcohol-fueled internal combustion engines [6,7]. Elastic collisions are also a dominant process in low-energy electron transport through gaseous media and condensed matter, and are thus important in our understanding of the transport of electrons in media such as organic tissue [8], planetary atmospheres [4], interstellar media, lasers, and fusion plasmas [9].

The seminal work of Boudaïffa *et al.* [5] demonstrating DNA strand breakage by low-energy electrons has simulated renewed interest in the role of electron collisions in biological processes. Bouchiha *et al.* [10] have carried out *R*-matrix calculations for low-energy electron scattering by methanol, continuing a program [11] of studies of electron interactions with prototypical organic molecules to obtain insights regarding biomolecules. Similar studies, also addressing larger biomolecules, have been undertaken by Tonzani and Greene [12,13] using a grid-based *R*-matrix code and by Winstead and McKoy [14–17] using the Schwinger multichannel method. Bettega [18] has carried out a study of low energy electron collisions with formic acid, the simplest organic acid. Shape resonances in electron collisions with furan, a system similar to tetrahydrofuran, have also been studied by Bettega and Lima [19], and the influence of polarization on the electron-impact excitation cross sections for this system has been investigated by da Costa, Bettega, and Lima [20].

Electron transmission spectra of methanol have been studied by Mathur and Hasted [21], while total electron scattering cross-section measurements have been made by Schmieder [22], by Sueoka *et al.* [23], and most recently by Szymkowski and Krzysztofowicz [24]. Measurements of resonant dissociative electron attachment to methanol have been reported by von Trepka and Neuert [25], by Kühn *et al.* [26], by Curtis and Walker [27], by Prabhudesai *et al.* [28], by Skalický and Allan [29], and, in the condensed phase, by Parenteau *et al.* [30]. Skalický and Allan [29] also assigned grandparent states to the resonances observed in their attachment spectra using He I photoelectron spectroscopy. Ibănescu *et al.* [31] extended the work of Skalický and Allan [29], observing a new peak at 2.99 eV in the CH₃O[−] yield which they assigned to an O–H σ^* resonance. Wen *et al.* [32] have measured electron-impact vibrational excitation cross sections for condensed-phase methanol and observed several broad resonances. Ethanol has been less well studied than methanol. Dissociative attachment spectra revealing a variety of resonance peaks were recently reported by Prabhudesai *et al.* [28], Ibănescu *et al.* [31], and Orzol *et al.* [33]; the second group also measured vibrational excitation cross sections and photoelectron spectra. The latter two groups observed a low-energy peak in the yield of C₂H₅O[−] similar to the CH₃O[−] peak seen in methanol [31], albeit the spectrum of Orzol *et al.* [33] appears shifted to lower energy relative to that of Ibănescu *et al.* [31].

To our knowledge there have been no measurements of elastic electron scattering cross sections of methanol or ethanol. This is partly because, to date, measurements of elastic electron scattering differential cross sections (DCSS) for gaseous targets have mainly employed the conventional relative

flow method, which was initially devised and applied to N_2 by Srivastava *et al.* [34] in 1975 and is now the main method in use for quantitative measurements of DCSs. Details of this method can be found in Trajmar *et al.* [35] and Brunger and Buckman [1]. The method relies on a comparison of the electron scattering signal of the unknown gas X with that of He, whose DCSs are accurately known either from measurements or calculations (see, for example, Nesbet [36] or Register *et al.* [37]). However, the relative flow method (using conventional tube collimating gas sources) has been limited to targets whose gas-kinetic cross sections are known or can be accurately estimated, and thus has been largely restricted to atoms such as He and the noble gases, diatomic molecules such as H_2 , N_2 , O_2 , and CO, and small polyatomic molecules such as CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , and C_2H_4 . There have, however, been recent quantitative measurements of electron scattering from polyatomic targets such as tetrahydrofuran (THF), whose elastic electron scattering has been studied by Milosavljević *et al.* [38], Dampc *et al.* [39], Colyer *et al.* [40], and Allan [41], employing the relative flow technique and a molecular diameter value from [42]. Though agreement between the DCSs of Allan [41] and Colyer *et al.* [40] is very good, there are significant disagreements, in some cases by as much as a factor of 2, between the data of Dampc *et al.* [39] and Milosavljević *et al.* [38].

This paper extends our recent implementation of the relative flow method [43], which does not require gas-kinetic molecular diameters, to methanol and ethanol. The method is a simple modification of the conventional relative flow method in which a collimating tube source is replaced by an aperture source and has been tested with N_2 and C_2H_4 using He as a calibration standard [43]. In addition to the measurements, we present results of calculations using the Schwinger multichannel (SMC) method. These calculations were carried out using two different implementations of the SMC method. One set of calculations employed a parallel implementation of the SMC method that takes all electrons into account [44] while the other calculations used norm-conserving pseudopotentials and explicitly included only the valence electrons [45]. Both studies were carried out in the fixed-nuclei static-exchange (SE) and static-exchange-plus-polarization (SEP) approximations and therefore correspond to rotationally and vibrationally unresolved, electronically elastic results.

II. METHOD

A. Experiment: Aperture-source relative flow method

The relative flow method of Srivastava *et al.* [34], a successful and very popular procedure for measuring differential elastic electron scattering by light atoms and molecules, has been applied extensively in the last 30 years to determine elastic electron scattering DCSs for many such targets. The review by Brunger and Buckman [1] provides an excellent summary of this work. Details of the apparatus used in the present study (spectrometer, vacuum chamber, control equipment) can be found elsewhere [46] and only a brief description will be given here. Cylindrical electrostatic optics and double hemispherical energy selectors were utilized both in

the electron gun and in the detector. Energy loss spectra of the elastic peak were collected at fixed incident energies and scattering angles by repetitive, multichannel-scaling techniques. The target gas beam was formed by effusing the gas through an aperture which was constructed by mounting a disk of thin (0.025 mm) brass shim stock into a flush recess at the end of a brass tube (6.35 mm o.d. and 4.3 mm i.d.) and punching the aperture (0.3 mm diameter) into the shim stock with a straight sharp sewing needle while the brass tube was rotating in the lathe. The aperture was thus located centrally and flush with the end of the tube. The tube was incorporated into a moveable source [47] arrangement. The moveable gas source method has been well-tested previously in our laboratory [48,49] and determines background scattering rates expediently and accurately in electron scattering experiments. In this method, the collimating gas structure is moved into (signal+background) and out of (background) the collision region center. Following the procedure of Ref. [50] (see also [43]) and employing the moveable gas source method:

(i) We calibrated the behavior of our gas-handling system for He, CH_3OH , and C_2H_5OH , for the relative flow rate, \mathcal{R} , vs the drive source pressure, P_s , under steady state conditions for all three gases. The liquids were housed in a flask vacuum coupled to the leak valves used to send the vapor into the gas feed line. American Chemical Society (ACS) grade (>99.94% purity) CH_3OH and C_2H_5OH and high purity He (>99.995% purity) were used. The copper gas feed lines (made from standard refrigeration tubing) were held at the elevated temperature (relative to room temperature) of 320 K to prevent condensation in the feed lines. That there was no condensation in these lines was established by reproducing flow rates with increasing and decreasing source drive pressures. To prevent the vapor from condensing in the spectrometer, the spectrometer was heated to about 393 K. This heating stabilized the spectrometer and made scattering rates reproducible, whereas at lower temperatures the analyzer surfaces were affected by the vapor. However, despite this heating, there was condensation of alcohol vapor on the outer walls of our vacuum chamber (which were at room temperature of 297 K), resulting in a slow fall off of the chamber pressure when either the CH_3OH or C_2H_5OH was shut off, in contrast to He. However, this did not affect in any way the reproducibility of our DCSs or the stability of the electron beam. A second-order polynomial in P_s served adequately to express \mathcal{R} as a function of P_s in the form $\mathcal{R} = aP_s(1 + \varepsilon P_s)$, as suggested by Sagara and Boesten [51] and discussed in [52]. The coefficients a and ε are related to the molar masses (M) and the molecular diameters δ of the gases (relative to He of 2.18×10^{-8} cm) and are given in Table I, which also includes these values for propanol (on-going work). The gas-kinetic molecular diameters determined from our flow measurements for the alcohols are seen to be large compared to nonpolar hard-sphere molecules and reflect the long-range dipole forces between these polar molecules. However, the a coefficient for these molecules deviates markedly, by a factor of ~ 2 , from its molecular mass dependence (last column in Table I, mass factor). The reason for this is not clear, but these molecules could possibly form dimers during their flow through the gas system from the liquid phase into the gas phase. Though many polar gases

TABLE I. Gas flow parameters for the aperture source for various gases. See text for discussion.

Gas	T (°C)	a (s ⁻¹)	ε (Torr ⁻¹)	δ (10 ⁻⁸ cm)	M	$a\sqrt{M}\sqrt{M_f}$	ε/δ^2	M_f
H ₂	25	0.2181	1.050	2.74	2.016	0.310	1.40	1
He	25	0.1551	0.739	2.18	4.002	0.310	1.56	1
He	47	0.1611	0.638	2.18	4.002	0.322	1.34	1
He	74	0.1615	0.659	2.18	4.002	0.323	1.39	1
N ₂	25	0.0596	2.115	3.75	28.02	0.316	1.50	1
C ₂ H ₄	25	0.0566	4.070	4.95	28.03	0.300	1.66	1
CH ₃ OH	47	0.0387	5.722	6.30	32.04	0.310	1.44	2
CH ₃ OH	74	0.0475	4.614	5.67	32.04	0.329	1.44	1.5
C ₂ H ₅ OH	47	0.0352	7.346	7.15	46.07	0.337	1.44	2
C ₂ H ₅ OH	74	0.0373	6.508	6.73	46.07	0.339	1.44	1.8
C ₃ H ₇ OH	74	0.0288	8.095	7.49	60.11	0.316	1.44	2
C ₄ H ₉ OH	74	0.0212	9.754	8.23	74.12	0.327	1.44	3.2

form dimers when compressed, any alcohol dimers will break up rapidly under the vacuum and elevated temperature conditions in the gas flow lines.

Another issue is the sticking of these polar gases on surfaces during their flow through the gas handling system, which was addressed by Allan [41]. As in THF, in this system we observed a linear dependence of the pressure with time when the relative flow was determined using a closed volume (see [43]). Sticking would, in principle, cause the pressure versus time dependence to be proportional to pressure and thus to become nonlinear. It would also result in hysteresis in the determination of pressure versus flow rate, i.e., different curves depending on whether the pressure was being increased or decreased. Surface sticking also does not explain the consistent factor of 2 (see previous paragraph) for all the alcohols studied. One would expect sticking to be dependent on the heat of adsorption (which would vary among the alcohols studied here including propanol) and also make it difficult to precisely reproduce the DCSs for different flow conditions.

(ii) We established the incident energy of our electron beam to within an estimated ± 0.04 eV at the start of the experiment by correcting it for the contact potential of the spectrometer using the $1s2s^2(2S)$ resonance in He at the incident energy of 19.366 eV [53]. This contact potential remained stable over several days, but was monitored repeatedly on a daily basis.

(iii) We conducted our experiment at low pressures (typically < 2 Torr for He, < 0.2 Torr for CH₃OH, and < 0.12 for C₂H₅OH) where the mean free path is well below the critical mean free path (equal to the aperture thickness of 0.025 mm) conditions for these gases, which occur at pressures of 5 Torr for He, ~ 0.6 Torr for CH₃OH, and < 0.45 Torr for C₂H₅OH. At 1 eV and 2 eV, He was operated at a slightly higher pressure (≈ 2.5 Torr) because the low-angle DCSs in He are small and higher pressure enabled us to accumulate enough signal in the standard acquisition time allotted to the other gases. This was done to maintain the stability of the electron beam to better than 10% during the experiment. The pressure in the experimental chamber was typically in the

range of $(0.7-2) \times 10^{-6}$ Torr and the incident electron current remained stable during operation to within 10% at most. Interestingly, the effect of energy broadening in elastic collisions with He (the lighter target) cannot be fully ignored in the overall assessment of the DCSs. A rough calculation shows that for our cosine beam, it would broaden the elastic peak by an additional 3–6 meV for a 1 to 2 mm interaction region placed 6 mm downstream from the aperture. Experimentally, this was checked by comparing the elastic spectral feature for He against, for example, propanol or methanol. The elastic peak's energy profile [full width at half maximum (FWHM)] did not change (at least observably) from the 50–60 meV FWHM when different gases flowed through the aperture. We note that the present spectrometer's energy resolution does not resolve rotational structure in the elastic peak, hence the present DCSs are rotationally unresolved for elastic scattering.

(iv) Our spectrometer acquisition was mostly computer-controlled. The computer located the scattering angle and scanned the elastic scattering spectra, storing these along with the sum of the pressures (taken for each scan) in the Baratron manometer ($=\sum_n P_s$; n is the number of scans) along with the squared-sum of the pressures ($=\sum_n P_s^2$), from which the average pressure, \bar{P}_s ($=\sum_n P_s/n$), and its standard deviation error-squared, $\sigma(P_s)^2 = \frac{1}{n-1}[\sum_n P_s^2 - n\bar{P}_s^2]$, can be computed and used for error estimation. With these values, \mathcal{R} and its error could be computed from the polynomial expression for \mathcal{R} vs P_s described in (i). The spectrometer covered the angles and scans (with equal times with gas aligned with the electron beam, and gas away from the electron beam) as prescribed in a file of these angles. The relative electron current was obtained from a sooted molybdenum beam flag placed in front of the electron beam with an approximately 35 V bias relative to ground to collect the incident electrons. The flag, with bias on, was used during every spectrometer-angle changing interval to measure the incident current and was then moved out of place, and its bias set to ground (collision region potential). A constant in-line electron current measurement device was not used here so as not to introduce further secondary electrons that emerge from Far-

aday cup devices in general. The gas whose cross section was to be determined was flowed following He, scattered count rates for a range of angles were obtained, and the process was then repeated to check for reproducibility. In all cases the electron beam did not change by more than 10% for different gases.

(v) The differential cross section for either methanol or ethanol [$\sigma_X(E_0, \theta)$] at the incident electron energy E_0 and scattering angle θ was then obtained from the relative flow equation [1,43]:

$$\sigma_X(E_0, \theta) = \sigma_{\text{He}}(E_0, \theta) \frac{\mathcal{R}_{\text{He}} \mathcal{S}_X}{\mathcal{R}_X \mathcal{S}_{\text{He}}} \sqrt{\frac{M_{\text{He}}}{M_X}}, \quad (1)$$

where \mathcal{S} is the background-corrected scattering rate and subscripts “X” (CH_3OH or $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) and “He” indicate the gases used. M is the molar mass and the He elastic DCSs were taken from [36,37].

We measured elastic scattering cross sections for CH_3OH and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ at 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 50, and 100 eV at scattering angles from 5° to 130° , with a coarser interval (20°) at large scattering angles than at small scattering angles (10°). We note in particular that at $E_0=1$ eV, which is the lower limit to our instrument, the small angle signal in He was most difficult to establish because of the low elastic scattering DCSs for He at low energies; our error bars are thus largest at 1 eV.

Our DCSs were integrated to obtain integral cross sections (ICS) by extrapolating the forward and backward experimental DCSs, estimating the form of these DCSs at angles below and above the measured range using theoretical DCSs as a guide. However, the Born method leads to very large forward DCSs, so we extrapolated our experimental DCSs to lower values. We note that in the solid-angle integration of the DCSs, the $\sin \theta$ term reduces the effect of the small and large angle DCSs, weighting the $\theta=90^\circ$ DCSs the most. To gauge the precision of our integration we set the small and large angle DCSs equal to that of our smallest angle DCS and the largest (130°) angle DCS (flat extrapolation). The difference between the flat-extrapolated integration and the estimated extrapolation was incorporated into our total ICS errors and usually did not exceed 15%. These extrapolated DCSs used in our determination of experimental ICSs are given in Table II. This (standard) method is reliable and has been used accurately in the past.

B. Theoretical methods

The calculations employed the SMC method. Two different implementations of this method were used in these calculations: one that takes all electrons into account and is adapted to parallel computers and another (SMCPP) that uses pseudopotentials to replace the core electrons and explicitly includes only the valence electrons. The SMC method and the above implementations have been described in detail elsewhere, and here we only present the details of the present calculations.

The calculations using the SMCPP method were carried out in the static-exchange (SE) and static-exchange plus polarization (SEP) approximations within the C_s group. We

used the equilibrium ground state geometry [54] in the bound state and scattering calculations. The basis used was generated by a variational procedure [55] and is the same as that used in [18]. This basis included ($5s5p3d$) functions on carbon and oxygen and ($3s1p$) on hydrogen. For methanol we also included additional functions ($3s3p2d$) at the center of mass, according to [18]. Polarization effects are accounted for by including in the trial configuration space antisymmetrized products of singly excited target configurations with one-particle scattering orbitals. This procedure is not unique unless we use the complete set of single excitations and scattering orbitals for the chosen Cartesian Gaussian set. When less than a complete set of configurations and orbitals is used, as must frequently be the case for practical reasons, the quality of the calculation will depend on how well the polarization space represents the important real and virtual excitations of the target, which in turn is influenced by the choice of virtual orbitals. For this reason, we tested different approaches for methanol before doing the ethanol calculation. For instance, the empty (particle) orbitals can be improved virtual orbitals (IVO) [56], modified virtual orbitals (MVO) [57], or polarized orbitals [58]. One must also choose whether to carry out calculations using only singlet-coupled excitations of the target or both singlet- and triplet-coupled excitations. Although not so important for the long-range character of the polarization potential, the triplet states can be essential for the short range description of polarization, especially for incident electron energies around resonance positions and for molecules with low-lying triplet states. With this in mind, we carried out different calculations for methanol, using MVOs and IVOs with different coupling schemes (only singlets and singlets plus triplets). The results from these different approaches were essentially the same and we choose to present for methanol results obtained from calculations that employed IVOs and singlets only. For methanol we included only singlet-coupled single excitations from the occupied orbitals to IVOs with energy less than 0.5 Hartree and used all IVOs as scattering orbitals. The entire calculation for methanol included 5426 doublet configuration state functions for A' symmetry and 4738 for A'' symmetry. The symmetric $3s$ combinations of Gaussian d functions [$(x^2+y^2+z^2)\exp(-ar^2)$] were not included in the basis. Our calculated dipole moment of 1.81 D compares well with the experimental value of 1.7 D [54].

For ethanol we used the same Cartesian Gaussian basis sets on each atom as in methanol (but with no extra functions at the center of mass) and followed a different strategy for the orbital basis in which the MVOs were constructed for the +2 ion formed by removing the electrons from the outermost occupied orbital. We included all singly excited configurations formed from MVOs with eigenvalues below 10 eV. This (particle) orbital space was also used as the scattering basis in the construction of the closed-channel trial configurations. The calculation for ethanol included 5532 doublet configuration state functions (constructed from antisymmetrized products of singlet- and triplet-coupled single excitations of the target and one-particle scattering functions) for the A' symmetry and 5255 for the A'' symmetry. The calculated dipole moment of 1.82 D agrees well with the experimental value of 1.69 D [59]. As for methanol, we employed

TABLE II. Present experimental DCS and ICS values for elastic electron scattering from methanol and ethanol with 1 standard deviation errors. Units are in 10^{-16} cm² sr⁻¹. Values in italics are extrapolated or interpolated DCSs used to obtain the ICSs quoted here.

$E_0 \rightarrow$ $\theta(\text{deg}) \downarrow$	1 eV	Error	2 eV	Error	5 eV	Error	10 eV	Error	15 eV	Error	20 eV	Error	30 eV	Error	50 eV	Error	100 eV	Error
(a) Methanol																		
0	35.0		80.0		100		30.0		40.0		45.0		60.0		100		100	
5	30.0		60.0		70.0		23.0		30.0		30.0		35.0		54.6	9.2	38.3	5.9
10	25.0		40.0		40.0		18.0	2.6	19.2	2.5	20.1	3.4	20.0	3.2	24.8	3.8	18.1	2.8
15	20.0		20.0		18.5	3.3	14.0		15.0		14.5		13.0		12.0		9.0	
20	15.4	3.3	12.1	0.9	10.8	1.8	10.1	1.4	10.9	1.4	10.2	1.6	8.17	1.10	7.12	1.05	3.20	0.45
30	9.85	1.65	5.45	0.67	5.32	0.80	6.08	0.81	5.56	0.68	4.34	0.65	3.13	0.43	1.63	0.25	0.841	0.112
40	5.02	0.78	3.35	0.44	3.16	0.41	3.42	0.49	2.83	0.38	2.05	0.28	1.42	0.18	1.02	0.14	0.431	0.069
50	3.34	0.56	2.24	0.29	2.22	0.31	2.04	0.28	1.75	0.22	1.29	0.20	0.932	0.120	0.533	0.077	0.266	0.035
70	1.76	0.24	1.45	0.20	1.94	0.24	1.14	0.16	0.978	0.129	0.750	0.117	0.475	0.073	0.222	0.033	0.105	0.016
90	1.19	0.16	1.50	0.18	1.89	0.24	1.21	0.17	0.709	0.098	0.525	0.089	0.271	0.041	0.142	0.021	0.065	0.009
110	1.38	0.21	1.51	0.18	1.53	0.22	1.43	0.19	0.839	0.112	0.546	0.076	0.313	0.045	0.178	0.025	0.088	0.012
130	1.87	0.26	1.18	0.16	1.30	0.18	1.47	0.20	1.07	0.14	0.807	0.121	0.488	0.072	0.360	0.057	0.134	0.020
140	2.3		1.05		1.40		1.60		1.40		1.00		0.65		0.60		0.18	
150	3.0		1.00		1.60		1.80		1.70		1.20		0.85		0.80		0.25	
160	4.0		0.98		1.90		2.40		2.20		1.40		1.10		1.00		0.35	
170	5.5		1.20		2.50		3.00		2.70		1.70		1.30		1.30		0.50	
180	7.0		1.50		4.00		3.80		3.00		2.00		1.50		1.60		0.70	
ICS	41.5	8.5	34.0	7.0	37.0	7.6	29.3	6.0	25.6	5.3	20.8	4.3	16.1	3.3	14.1	2.9	8.07	1.66
(b) Ethanol																		
0	45.0		160.0		100		70.0		55.0		80.0		100.0		110		220	
5	37.0		85.0		70.0		45.0		40.0		65.0		70.0		72.3	10.4	88.8	13.8
10	30.0		50.0		40.0		26.8	3.7	27.6	3.8	33.7	4.9	39.0	5.3	37.6	5.4	28.6	4.2
15	22.0		22.8	4.21	18.9	2.6	20.0		21.0		20.0		24.0		19.0		12.0	
20	15.0		11.1	2.4	12.0	1.6	13.9	2.0	14.9	2.2	13.0	2.0	11.9	1.62	6.63	0.91	3.17	0.42
25	11.7	1.6	8.00		7.5		10.0		9.70		7.00		7.00		3.60		1.60	
30	8.30	0.87	5.47	1.26	5.59	0.85	7.16	0.95	6.48	0.86	4.69	0.65	3.14	0.45	1.60	0.242	1.09	0.15
40	4.86	0.58	3.45	0.59	3.04	0.46	3.69	0.55	3.26	0.45	2.20	0.31	1.60	0.23	1.04	0.156	0.525	0.072
50	2.86	0.53	2.49	0.58	2.30	0.35	2.44	0.34	2.18	0.32	1.65	0.23	1.27	0.18	0.630	0.088	0.308	0.042
70	1.69	0.30	1.80	0.37	2.10	0.28	1.73	0.23	1.435	0.199	0.960	0.141	0.554	0.080	0.284	0.040	0.124	0.016
90	1.60	0.31	2.06	0.43	1.53	0.22	1.25	0.19	0.961	0.130	0.646	0.088	0.353	0.052	0.192	0.029	0.079	0.011
110	1.88	0.25	1.71	0.36	1.17	0.16	1.58	0.23	1.16	0.17	0.719	0.101	0.423	0.064	0.188	0.026	0.130	0.019
130	2.17	0.33	1.41	0.27	1.28	0.19	1.82	0.24	1.36	0.18	0.957	0.135	0.633	0.096	0.366	0.050	0.190	0.028
140	2.5		1.30		1.40		2.00		1.60		1.05		0.73		0.56		0.30	
150	3.0		1.40		1.70		2.40		2.00		1.20		0.90		0.80		0.40	
160	3.5		1.50		2.20		3.00		2.60		1.40		1.10		1.00		0.55	
170	4.2		1.80		3.00		3.70		3.20		1.70		1.40		1.30		0.80	
180	5.0		2.50		4.00		4.50		4.00		2.00		1.70		1.50		1.00	
ICS	42.7	8.8	40.3	8.3	36.6	7.5	37.7	7.7	33.3	6.8	27.4	5.6	23.8	4.9	17.5	3.6	13.0	2.7

a closure scheme, described next, in order to properly describe the higher partial waves and improve the differential cross sections in the forward direction for these polar targets.

To account for the long-range character of the dipole interaction we employed a Born correction procedure within the adiabatic approximation to obtain the rotationally unresolved elastic cross section, as is commonly done in treating

electron scattering by polar molecules [60]; details of our correction procedure are outlined here. The elastic scattering amplitudes are calculated in the body reference frame (BF) of the molecular target in the SMCPP calculations. In this frame we also calculate the first Born approximation (FBA) to the scattering amplitude for a point-dipole potential with the same orientation and magnitude as the molecular dipole

used in the SMCPP calculation. These two amplitudes are expanded into partial waves (up to ℓ_{\max}), subtracted from each other ($F_{\text{diff}}^{\text{body}} = F_{\text{SMCPP}} - F_{\text{dipole}}$) and transformed into the laboratory frame (giving rise to $F_{\text{diff}}^{\text{lab}}$), where the z axis is along the incident wave direction. In the laboratory frame a closed form of the point-dipole amplitude can be obtained in the FBA and added to the resulting amplitude, i.e., $F_{\text{diff}}^{\text{lab}} + F_{\text{diff}}^{\text{lab}}$. This procedure represents just the replacement of the low partial waves of the full point-dipole amplitude obtained in the FBA with the SMCPP partial waves. The divergence of the forward scattering amplitude can be avoided by making k_f slightly different from k_i . We used $\ell_{\max}=2$ for $E_0 \leq 2$ eV, $\ell_{\max}=4$ for $2 \text{ eV} < E_0 \leq 5$ eV, $\ell_{\max}=5$ for $5 \text{ eV} < E_0 \leq 20$ eV, and $\ell_{\max}=10$ for $E_0 > 20$ eV. The resulting DCSs resemble the SMCPP DCSs above 30° and the dipole DCS below 30° , as expected, except at 1 and 2 eV, because at these low energies the basis set is not completely adequate.

For the all-electron SMC calculations, methanol and ethanol geometries were optimized within C_s point-group symmetry at the level of second-order Møller-Plesset perturbation theory using the 6-31G(*d*) basis set [61] and the electronic-structure package GAMESS [62]. Scattering calculations for both methanol and ethanol used the “triple-zeta valence” Gaussian basis set of Dunning [63] together with a supplement of three *d* polarization functions on C and O, two *p* polarization functions on H, one *s* and one *p* diffuse function on C and O, and one diffuse *s* function on H. The GAMESS default values were used for the exponents and splitting factors of the supplemental functions, and all “3s” linear combinations of Cartesian *d* Gaussians were excluded. To obtain a compact configuration space for the representation of polarization effects, the Hartree-Fock virtual orbitals were transformed into MVOs using a +6 ionic core, and singlet-coupled single excitations from the Hartree-Fock ground state into low-lying MVOs were used to form the closed-channel space. For methanol, we included excitations from all seven noncore occupied orbitals into the 15 lowest-energy MVOs and coupled those with all 97 virtual orbitals to form doublet configuration state functions, leading to variational spaces of dimension 5030 for A' symmetry and 4517 for A'' . For ethanol, we included excitations from the three most tightly bound valence orbitals into the 15 lowest MVOs and excitations from the seven outer valence orbitals into the 25 lowest MVOs, in each case coupled with the 128 lowest-energy MVOs to form doublet configuration state functions describing the closed-channel space; all 146 MVOs were coupled with the Hartree-Fock ground state to form the open-channel space. The resulting variational spaces were of dimension 13 372 (A') and 12 519 (A'').

Long-range scattering by the electric-dipole potential was accounted for in the all-electron SMC calculations via a Born-dipole correction procedure very similar to that used in the SMCPP calculations described above. The body-frame SMC scattering amplitude $f^{\text{SMC}}(\mathbf{k}_{\text{in}}, \mathbf{k}_{\text{out}})$ was first expanded into the half-partial-wave form $f^{\text{SMC}}(\mathbf{k}_{\text{in}}, \ell_{\text{out}}, m_{\text{out}})$ for each direction of incidence \mathbf{k}_{in} and then rotated into the laboratory frame (\mathbf{k}_{in} parallel to the z axis). The same rotation was applied to the molecular dipole vector obtained from the Hartree-Fock calculation (magnitude 1.84 D for methanol

and 1.74 D for ethanol), and the first Born approximation to the point-dipole scattering amplitude f^{BD} for the rotated dipole was evaluated analytically in the same half-expanded representation and subtracted from f^{SMC} . The resulting difference amplitude, up to a specified ℓ_{\max} (taken to be 5 for both methanol and ethanol), was then added to the plane-wave, body-frame Born amplitude for the rotated point dipole, $f^{\text{BD}}(k\mathbf{z}, \mathbf{k}_{\text{out}})$, where \mathbf{z} is a unit vector in the $+z$ direction and \mathbf{k}_{out} is chosen to form the desired scattering angle with the z axis, and the squared absolute value of the combined amplitude was integrated analytically over the azimuthal angle of \mathbf{k}_{out} . The procedure was repeated for each \mathbf{k}_{in} and the results averaged with appropriate weights (the \mathbf{k}_{in} directions being quadrature points on the sphere). Note that the combination of this average with the integration over \mathbf{k}_{out} azimuths constitutes the full average over molecular orientations that is required for comparison with gas-phase measurements. Although different in implementation details, our Born-dipole correction procedure relies on the two essential ideas of earlier successful procedures [64,65], namely that the high-level calculation is used to correct the low partial waves of the Born-dipole approximation and that, in contrast to the procedure followed in other recent work [10,11], the correction is applied to the *amplitude* and not to the *cross section*.

III. RESULTS

The results of our measurements are shown in Table II. The methanol DCSs are compared to the results of calculations in Fig. 1 and those for ethanol in Fig. 2. The SMCPP results for methanol include polarization effects up to 10 eV, while the results above 10 eV were obtained in the static-exchange (SE) approximation. The results at 50 eV and 100 eV were obtained only with the SMCPP method.

The agreement between the measured and calculated values for CH_3OH is qualitatively excellent at all energies. The largest differences between experiment and theory occur at lower impact energies, where the differences between the two calculations are also largest; this may reflect limitations in the treatment of polarization but may also be due to differences in the partial-wave cutoff for the Born-dipole corrections. The dip at small angle in the all-electron cross section may be an artifact of the Born-correction procedure; the uncorrected DCS lacks this feature. Moreover, the measurements are most difficult, and therefore most uncertain, at low energies. Clearly, however, both experiment and theory indicate that scattering by the dipole potential becomes very important at low E_0 values, e.g., at 5 eV or below, as may be seen by comparing the results with and without dipole corrections. At $E_0=10, 15, 20, 30,$ and 50 eV, agreement between theory and experiment is excellent. The measured cross sections are smaller than the calculated values for large angles at $E_0=100$ eV and rise more steeply at small θ values. Similar observations may be made concerning the DCS for $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ shown in Fig. 2. However, at higher E_0 values, the differences between theory and experiment are larger for $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ than for CH_3OH .

Our calculated integral elastic scattering cross sections are shown for methanol and ethanol in Figs. 3 and 4, respec-

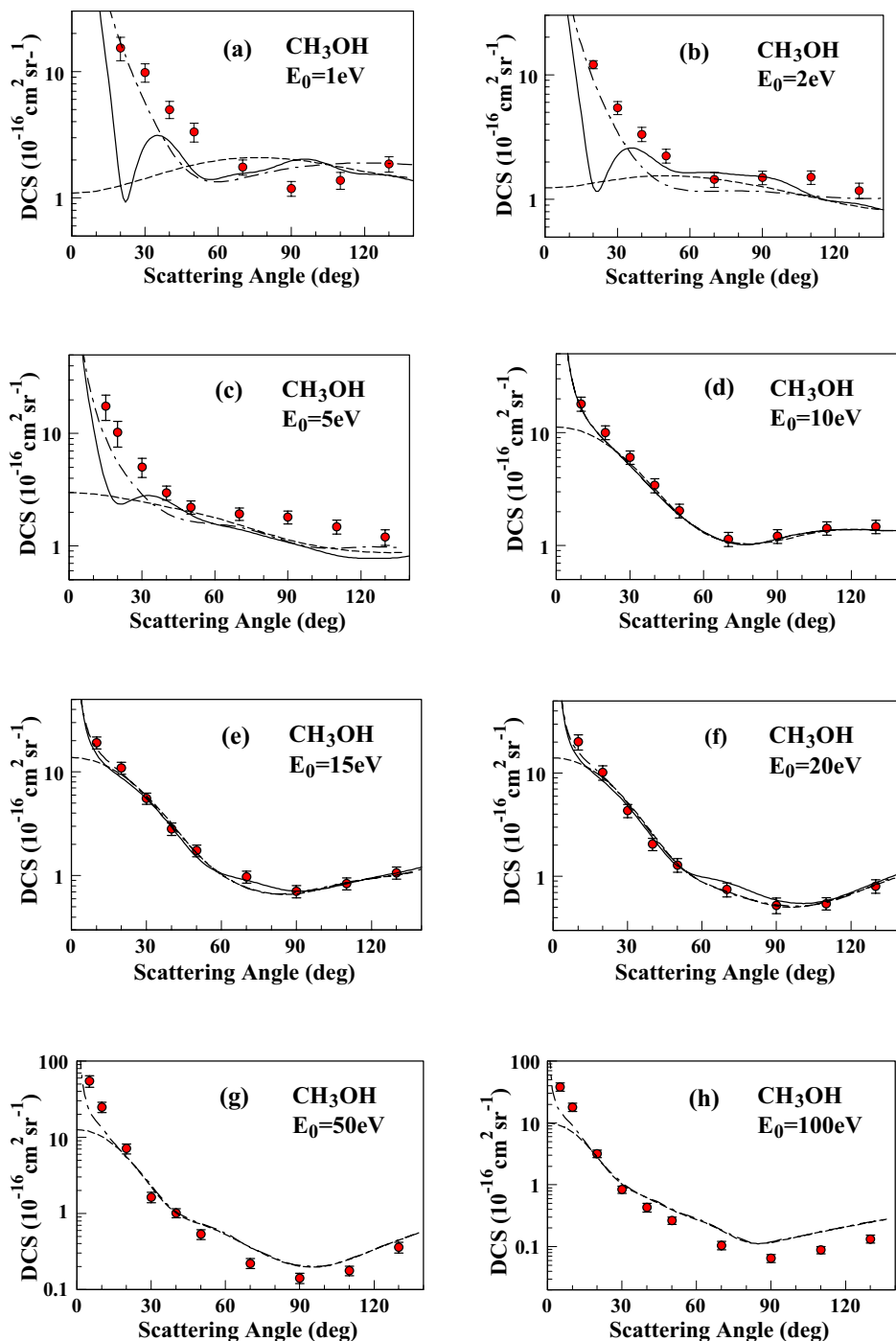


FIG. 1. (Color online) Differential cross sections for elastic electron scattering from methanol. ●: present experiment (1 standard deviation error bars); —: all-electron Schwinger multichannel calculation; — — —: pseudopotential Schwinger multichannel calculation; and - - - -: pseudopotential Schwinger multichannel calculation without the Born-dipole correction.

tively. The computed SEP cross sections were obtained by integrating the computed DCS and therefore include the Born correction. The SE cross section shown in this figure was obtained without the Born correction. Since both SMC and SMCPD SE cross sections agree with each other we chose to show only the SMC results. Also shown in Fig. 3 are the calculated elastic cross sections for CH₃OH of Bouchiha *et al.* [10] using the *R*-matrix method and the measured total electron scattering cross section of Szymtkowski and Krzysztofowicz [24]. The results of Bouchiha *et al.* [10] are those obtained without the dipole-Born correction; the correction procedure used in Ref. [10], in which cross sections rather than amplitudes are added, leads to a cross sec-

tion far larger than the measured integral cross section at all energies. As may be seen in Fig. 3, the all-electron and the SMCPD cross sections with polarization effects included are very similar above 7 eV and both are in reasonable agreement with the measured total cross section from 12 to 20 eV. However, the calculations place the broad peak in the elastic cross section at about 10 eV, while the peak in the total cross section lies near 8 eV. Moreover, the calculated values differ from the measured total cross section near the low-energy minimum. The present experimental ICS results are markedly higher than all the measured total cross sections and are closest to those of [22]. We cannot attribute this difference to any known error, especially as our ICSs agree with the total

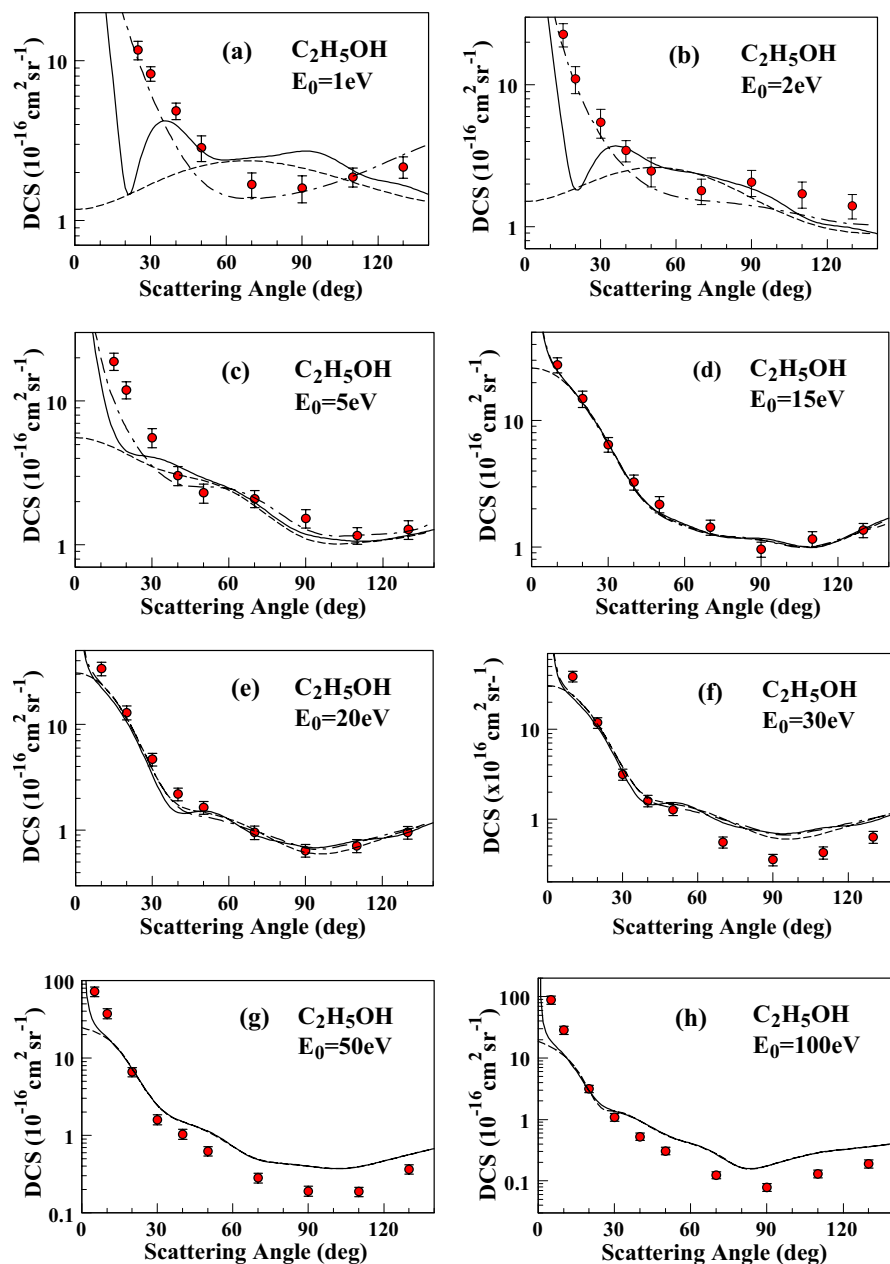


FIG. 2. (Color online) Differential cross sections for elastic electron scattering from ethanol. ●: present experiment (1 standard deviation error bars); —: all-electron Schwinger multichannel calculation; — — —: pseudopotential Schwinger multichannel calculation; and - - - -: pseudopotential Schwinger multichannel calculation without the Born-dipole correction. At 50 eV and 100 eV the solid line corresponds to the SMCP results with Born.

cross sections at the higher energies. We note that in the range of these cross section measurements, the measured total cross sections of Szmytkowski and Krzysztofowicz [24] are in good agreement with earlier work of Sueoka *et al.* [23], but somewhat lower than those of [22]. We also note that our calculated ICS results agree in magnitude even at low energies with the present experimental ICSs. Consequently, the origin of this disagreement is unclear at present. The *R*-matrix results [10], which place the broad maximum still higher in energy, at about 12.5 eV, are very similar to our static-exchange results, suggesting an incomplete representation of polarization effects. In terms of comparisons with total cross sections, the contribution of inelastic scattering channels (vibrational and electronic excitation) at incident energies at or below 20 eV is estimated to be less than 10% of the elastic integral cross section from separate measurements of the elastic plus inelastic energy loss spectrum

of ethanol at 20 eV, where it was observed that the vibrational excitation did not exceed 5% of the elastic scattering.

None of the cross sections in Fig. 3 show any evidence of the low-energy OH σ^* shape resonance recently postulated by Ibănescu *et al.* [31] that gives rise to a peak near 3 eV in the dissociative attachment cross section, nor is there clear evidence of the attachment peaks seen near 6.5, 8, and 10 eV [26–29,31]. The latter peaks are assigned [29] to electronic Feshbach resonances that might be very weak and/or narrow in the elastic channel and in any case would probably not be seen in calculations of the present type. As for the 3 eV feature, Ibănescu *et al.* [31] note that the peak seen in their attachment spectrum may be broader in other channels, whereas in dissociative attachment it is sharpened on the low-energy side by the thermodynamic threshold for dissociation and on the high-energy side by the increasing auto-detachment rate; indeed, in the O-H stretch vibrational exci-

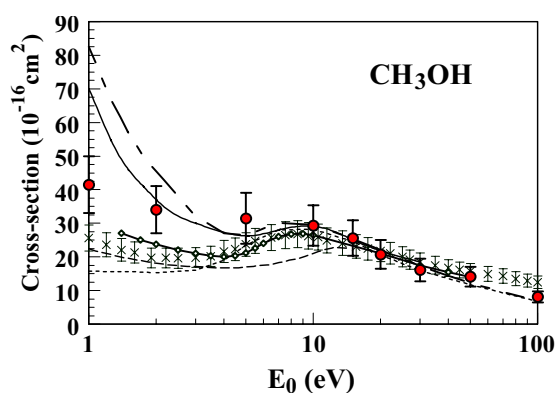


FIG. 3. (Color online) Integral elastic scattering cross sections for CH_3OH . Legend: \bullet : present experiment; —: SMCPP SE; - - -: SMC SE; - - - (short dashes): SMC SE which is similar to SMCPP SE; - - - (long dashes): R -matrix ICSs of Bouchiha *et al.* (without Born correction) [10]. \times Total cross section measurements of Szmytkowski and Krzysztofowicz [24] and \blacklozenge of Schmieder [22]. The ICSs of [23] are in very good agreement with [24] and are not shown here to avoid congestion in the graph. One standard deviation error bars are shown.

tation cross section, it appears as a broad feature peaking at or near 0 eV [29].

Many of the above remarks on methanol apply to the calculated elastic cross sections for ethanol shown in Fig. 4, although in this case we have no experimental total cross section or other calculated cross sections for comparison. Again the two SMC calculations agree quite well with each other, but neither shows evidence of the resonance peaks seen in the dissociative attachment spectra [28,31,33], which may be too weak and/or broad to be seen clearly in the elastic channel.

IV. CONCLUSIONS

We have used the relative flow technique with an aperture source [43], coupled with a moveable gas target method [47], to carry out the first measurements of DCSs for the two polyatomic molecules, methanol and ethanol, whose gas-

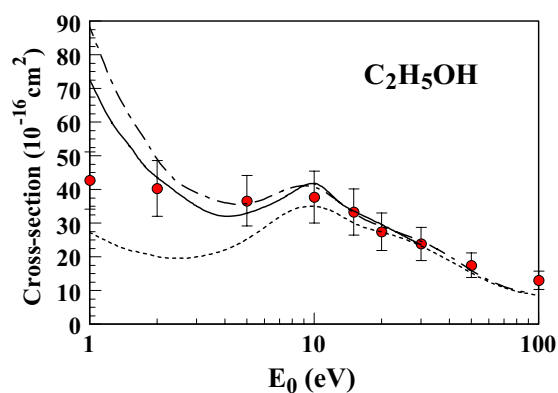


FIG. 4. (Color online) Integral elastic scattering cross sections for $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Legend is the same as Fig. 3 except that - - - (short dashes) are from the SMCPP SE which is similar to SMC SE.

kinetic molecular diameters are not well-established. Comparison of these measured cross sections with results of calculations is encouraging. We are presently extending our measurements and calculations to other alcohols, namely propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) and butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$).

ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded by the National Science Foundation through Grant No. PHY 0653452, under a collaborative program with CNPq-Brazil. We acknowledge work on the moveable source control electronics by Dr. James Gregory Childers and Narciso Guzman. Work by V.M. and C.W. was also supported by the Chemical Sciences, Geosciences and Biosciences Division, Office of Basic Energy Sciences, Office of Science, U.S. Department of Energy, and made use of the Jet Propulsion Laboratory's Supercomputing and Visualization Facility. M.C.A.L., H.S., R.F. da C., L.G.F., M.A.P.L., and M.H.F.B. acknowledge support from Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Fundação Araucária (Paraná State Agency), Finep (under project CT-Infra), and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Some of the computer calculations in Brazil were performed at the CENAPAD-SP.

-
- [1] M. J. Brunger and S. J. Buckman, *Phys. Rep.* **357**, 215 (2002).
 [2] C. T. Whelan and N. J. Mason, *Electron Scattering from Atoms, Molecules, Nuclei and Bulk Matter* (Kluwer Academic/Plenum, New York, 2005).
 [3] G. G. Lister, J. E. Lawler, W. P. Lapatovich, and V. A. Godyak, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 541 (2004).
 [4] D. J. Strickland, J. L. Lean, R. R. Meier, A. B. Christensen, L. J. Paxton, D. Morrison, J. D. Craven, R. L. Walterscheid, D. L. Judge, and D. R. McMullin, *Geophys. Res. Lett.* **31**, L03801 (2004).
 [5] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, *Science* **287**, 1658 (2000).
 [6] B. Block, P. Möser, and W. Hentschel, *Opt. Eng.* **36**, 1183 (1997).
 [7] S. Y. Liao, D. M. Jiang, Q. Cheng, Z. H. Huang, and K. Zeng, *Energy Fuels* **20**, 84 (2006).
 [8] See, e.g., B. Sulik, *Radiat. Phys. Chem.* **76**, 483 (2007).
 [9] P. C. Stangeby, *The Plasma Boundary of Magnetic Fusion Devices* (Institute of Physics, Philadelphia, 2000).
 [10] D. Bouchiha, J. D. Gorfinkiel, L. G. Caron, and L. Sanche, *J. Phys. B* **40**, 1259 (2007).
 [11] D. Bouchiha, J. D. Gorfinkiel, L. G. Caron, and L. Sanche, *J. Phys. B* **39**, 975 (2006).
 [12] S. Tonzani and C. H. Greene, *J. Chem. Phys.* **124**, 054312 (2005).
 [13] S. Tonzani and C. H. Greene, *J. Chem. Phys.* **125**, 094504 (2006).
 [14] C. Winstead and V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **125**, 074302

- (2006).
- [15] C. Winstead and V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **125**, 174304 (2006).
- [16] C. Winstead and V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **125**, 244302 (2006).
- [17] C. Winstead, V. McKoy, and S. d'A. Sanchez, *J. Chem. Phys.* **127**, 085105 (2007).
- [18] M. H. F. Bettega, *Phys. Rev. A* **74**, 054701 (2006).
- [19] M. H. F. Bettega and M. A. P. Lima, *J. Chem. Phys.* **126**, 194317 (2007).
- [20] R. F. da Costa, M. H. F. Bettega, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **77**, 012717 (2008).
- [21] D. Mathur and J. B. Hasted, *Chem. Phys. Lett.* **34**, 90 (1975).
- [22] F. Schmieder, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **36**, 700 (1930).
- [23] O. Sueoka, Y. Katayama, and S. Mori, *At. Coll. Res. Japan, Prog. Rep.* **11**, 17 (1985).
- [24] C. Szmytkowski and A. M. Krzysztofowicz, *J. Phys. B* **28**, 4291 (1995).
- [25] L. von Trepka and H. Neuert, *Z. Naturforsch. A* **18**, 1295 (1963).
- [26] H. Kühn, H.-P. Fenzlaff, and E. Illenberger, *J. Chem. Phys.* **88**, 7453 (1988).
- [27] M. G. Curtis and I. C. Walker, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88**, 2805 (1992).
- [28] V. S. Prabhudesai, A. H. Kelkar, D. Nandi, and E. Krishnakumar, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 143202 (2005).
- [29] T. Skalický and M. Allan, *J. Phys. B* **37**, 48 (2004).
- [30] L. Parenteau, J. P. Jay-Gerin, and L. Sanche, *J. Phys. Chem.* **98**, 10277 (1994).
- [31] B. C. Ibănescu, O. May, A. Monney, and M. Allan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3163 (2007).
- [32] A. T. Wen, M. Michaud, and L. Sanche, *Phys. Rev. A* **54**, 4162 (1996).
- [33] M. Orzol, I. Martin, J. Kocisek, I. Dabkowska, J. Langer, and E. Illenberger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3424 (2007).
- [34] S. K. Srivastava, A. Chutjian, and S. Trajmar, *J. Chem. Phys.* **63**, 2659 (1975).
- [35] S. Trajmar, D. F. Register, and A. Chutjian, *Phys. Rep.* **97**, 219 (1983).
- [36] R. K. Nesbet, *Phys. Rev. A* **20**, 58 (1979).
- [37] D. F. Register, S. Trajmar, and S. K. Srivastava, *Phys. Rev. A* **21**, 1134 (1980).
- [38] A. R. Milosavljević, A. Giuliani, D. Šević, M. J. Hubin-Franskin, and B. P. Marinković, *Eur. Phys. J. D* **35**, 411 (2005).
- [39] M. Dampc, A. R. Milosavljević, I. Linert, B. P. Marinković, and M. Zubek, *Phys. Rev. A* **75**, 042710 (2007).
- [40] C. J. Colyer, V. Vizcaino, J. P. Sullivan, M. J. Brunger, and S. J. Buckman, *New J. Phys.* **9**, 41 (2007).
- [41] M. Allan, *J. Phys. B* **40**, 3531 (2007).
- [42] *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd I, Atom und Molekularphysik, I, Atome und Ionen*, edited by A. Eucken (Springer-Verlag, Berlin, 1950).
- [43] M. A. Khakoo, K. Keane, C. Campbell, N. Guzman, and K. Hazlett, *J. Phys. B* **40**, 3601 (2007).
- [44] C. Winstead and V. McKoy, *Comput. Phys. Commun.* **128**, 386 (2000).
- [45] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993).
- [46] M. A. Khakoo, C. E. Beckmann, S. Trajmar, and G. Csanak, *J. Phys. B* **27**, 3159 (1994).
- [47] M. Hughes, K. E. James, Jr., J. G. Childers, and M. A. Khakoo, *Meas. Sci. Technol.* **14**, 841 (2003).
- [48] E. Schow, K. Hazlett, J. G. Childers, C. Medina, G. Vitug, I. Bray, D. V. Fursa, and M. A. Khakoo, *Phys. Rev. A* **72**, 062717 (2005).
- [49] J. G. Childers, K. E. James, M. Hughes, I. Bray, M. Baertschy, and M. A. Khakoo, *Phys. Rev. A* **68**, 030702 (2003).
- [50] M. A. Khakoo, T. Jayaweera, S. Wang, and S. Trajmar, *J. Phys. B* **26**, 4 (1993).
- [51] T. Sagara and L. Boesten, *J. Phys. B* **31**, 3455 (1998).
- [52] F. Rugamas, D. Roundy, G. Mikaelian, G. Vitug, M. Rudner, J. Shih, D. Smith, J. Segura, and M. A. Khakoo, *Meas. Sci. Technol.* **11**, 1750 (2000).
- [53] J. H. Brunt, G. C. King, and F. H. Read, *J. Phys. B* **10**, 1289 (1977).
- [54] National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data at URL: <http://srdata.nist.gov/cccbdb/default.html>
- [55] M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 821 (1996).
- [56] W. J. Hunt and W. A. Goddard, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 414 (1969).
- [57] C. W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **72**, 880 (1980).
- [58] T. N. Rescigno, C. W. McCurdy, and B. I. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 248 (1989).
- [59] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 58th ed., edited by R. C. Weast (CRC Press, Boca Raton, FL, 1977).
- [60] Y. Okamoto, K. Onda, and Y. Itikawa, *J. Phys. B* **26**, 745 (1993).
- [61] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971); W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople, *ibid.* **56**, 2257 (1972); P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **28**, 213 (1973).
- [62] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [63] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **55**, 716 (1971).
- [64] A. W. Fliflet and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **21**, 1863 (1980).
- [65] T. N. Rescigno and B. I. Schneider, *Phys. Rev. A* **45**, 2894 (1992), and references therein.

Elastic scattering of slow electrons by *n*-propanol and *n*-butanolM. A. Khakoo,¹ J. Muse,¹ H. Silva,² M. C. A. Lopes,² C. Winstead,³ V. McKoy,³ E. M. de Oliveira,⁴ R. F. da Costa,⁴ M. T. do N. Varella,⁵ M. H. F. Bettega,⁶ and M. A. P. Lima^{4,7}¹*Department of Physics, California State University, Fullerton, California 92834, USA*²*Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, CEP 36036-330, Brazil*³*A. A. Noyes Laboratory of Chemical Physics, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125, USA*⁴*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6165, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil*⁵*Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Rua Santa Adélia, 166, 09210-170, Santo André, São Paulo, Brazil*⁶*Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19044, 81531-990, Curitiba, Paraná, Brazil*⁷*Centro de Ciência e Tecnologia do Bioetanol CTBE, Caixa Postal 6170, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil*

(Received 25 September 2008; published 23 December 2008)

We report measured and calculated cross sections for elastic scattering of low-energy electrons by the alcohols *n*-propanol and *n*-butanol in the gas phase. The measurements were carried out using the relative-flow method with an aperture source rather than a conventional tube or capillary-array source, eliminating the need to know molecular diameters. The calculations employed two different implementations of the Schwinger multichannel variational method and included polarization effects. The differential cross sections are dominated by strong forward scattering due to the molecules' large electric dipole moments, but near 10 eV, they display structure at intermediate angles that is probably associated with shape resonances, notably a pronounced *f*-wave scattering pattern. Overall agreement between the measured and calculated results is fair. We compare the cross sections of these larger alcohols to those of methanol and ethanol, as well as to those of alkanes.

DOI: [10.1103/PhysRevA.78.062714](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.78.062714)

PACS number(s): 34.80.Bm

I. INTRODUCTION

Increased interest in electron-driven processes involving biomolecules has prompted several recent studies of collisions between slow electrons and alcohols [1–6]. In developing a detailed understanding of radiation damage to living systems induced by secondary electrons, alcohols may serve as analogs for the subunits of large biomolecules. Moreover, electron collisions are relevant to spark ignition and combustion of alcohols used as biofuels. To date, electron interactions with the two smallest alcohols, methanol (CH₃OH) and ethanol (C₂H₅OH), have received the most attention; however, larger alcohols are also of interest. In particular, butanol (C₄H₉OH), which can be produced by bacterial fermentation of lignocellulosic biomass, has attracted attention as a potential biofuel [7].

Here we report results from a combined experimental and computational study of low-energy elastic electron scattering by the straight-chain, primary isomers of propanol (C₃H₇OH) and butanol, *n*-propanol and *n*-butanol (also known as 1-propanol and 1-butanol or propan-1-ol and butan-1-ol). For both molecules, we measured absolute differential elastic cross sections at selected energies from 1 to 100 eV using a recently developed modification of the relative-flow technique [8]. We carried out corresponding cross-section calculations in the fixed-nuclei, static-exchange plus polarization (SEP) approximation using two different implementations [9,10] of the Schwinger multichannel method [11,12], with corrections for long-range scattering by the dipole potential included through the point-dipole Born approximation [6].

The present measurements and calculations of electron cross sections for *n*-propanol and *n*-butanol extend our ear-

lier work on methanol and ethanol [6]. Although electron-impact ionization cross sections have previously been measured for *n*-propanol [13–15] and *n*-butanol [15,16], to our knowledge, no prior elastic-scattering data, experimental or theoretical, exist for either molecule.

II. METHOD

A. Experiment

The present apparatus and experimental procedure have been detailed in Ref. [6] and references therein. Hence only a brief description will be given here. The relative-flow method with a collimating thin-aperture source was used in this work, as in Ref. [6], with He as the standard gas. The spectrometer used cylindrical electrostatic optics and double hemispherical energy selectors in both the electron gun and the detector. Energy loss spectra of the elastic peak were collected at fixed values of the incident electron energy E_0 and scattering angle θ by repetitive, multichannel scaling techniques. The target gas beam was formed by effusing the gas through a thin aperture [6]. The target source and the spectrometer surfaces around the collision region were heavily sooted to reduce secondary electrons. This source was incorporated into a movable-source [17] arrangement. In this method, the gas-collimating structure is moved into (signal+background) and out of (background) the collision region center (see Ref. [6] for details). We calibrated the spectrometer contact potential from the $1s2s^2(^2S)$ resonance in He at the incident energy of 19.366 eV [18] to within an estimated ± 0.04 eV repeatedly during the course of the experiment to check the stability of the electron beam. Typical

currents for the electron beam ranged around 20–25 nA, with a resolution of 60 meV (full width at half maximum).

We operated our experiment at low pressures, typically <2 Torr for He, <0.15 Torr for *n*-propanol, and <0.1 Torr for *n*-butanol, which are well below the pressures corresponding to the critical mean free path (i.e., that equal to the aperture thickness of 0.025 mm) for these gases (5 Torr for He, ≈ 0.44 Torr for *n*-propanol, and ≈ 0.2 Torr for *n*-butanol, using molecular diameters of 7.5×10^{-8} cm and 8.2×10^{-8} cm for *n*-propanol and *n*-butanol, respectively, obtained from our gas flow analysis [6]). ACS-grade liquids (quoted purity of 99.9%) were used to produce the target gases. The gas lines were operated at 347 K to prevent condensation in the gas lines, while the spectrometer was operated at 393 K to ensure that the gases did not condense on the instrument, thus providing stability of the electron spectrometer operation during the experiment to better than 10%. The experimental chamber typically remained in the pressure range of $(0.7\text{--}1.5) \times 10^{-6}$ Torr for the drive pressures used in this work, and the incident electron current remained stable within 10% or better, even when different gases were flowed.

The spectrometer acquisition was mostly computer controlled. The computer located the scattering angle and scanned the elastic scattering spectra, storing these along with the gas drive pressure (taken for each scan) as measured by the Baratron manometer. The gas drive pressure was used to determine the gas relative-flow rate [6]. The relative incident electron current was determined using a sooted molybdenum beam flag placed in front of the electron beam with an approximately 35-V bias to collect the electrons. The flag was used during every interval when the spectrometer was moved from one angle to the next, then moved out of place and its voltage set to ground (collision region potential). The gas whose cross section was to be determined was flowed following He, and scattered count rates for a range of angles were obtained. This process was repeated to check for reproducibility. The differential cross section (DCS) for *n*-propanol or *n*-butanol, $Q_X(E_0, \theta)$, is obtained from the relative-flow equation [6]

$$Q_X(E_0, \theta) = Q_{\text{He}}(E_0, \theta) \frac{\mathcal{R}_{\text{He}} I_{s,X}}{\mathcal{R}_X I_{s,\text{He}}} \sqrt{\frac{M_{\text{He}}}{M_X}}, \quad (1)$$

where I_s are the background-corrected scattering rates, \mathcal{R} the relative-flow rates (RFRs), and M the molar masses, and where subscripts X and He indicate the gases concerned, X being either propanol or butanol. The He elastic DCSs were taken from Refs. [19,20].

Using the apparatus and procedure described, we determined elastic electron-scattering cross sections for *n*-propanol and *n*-butanol at E_0 values of 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 50, and 100 eV for scattering angles from 5° to 130° , over a coarser interval (20°) at large scattering angles than at small scattering angles (10°).

B. Computational

The all-electron SMC calculations employed nuclear geometries for *n*-propanol and *n*-butanol that were optimized at

the level of second-order Möller-Plesset perturbation theory using the electronic structure package GAMESS [21] and the 6-31G(*d*) basis set as contained therein. For both molecules, we assumed all-*trans* conformations having C_s point-group symmetry. The presence of symmetry facilitates the evaluation of cross sections by allowing us to carry out separate scattering calculations for the ${}^2A'$ and ${}^2A''$ representations of C_s . Experiments and calculations [22–24] indicate that the lowest-energy conformers of both *n*-propanol and *n*-butanol in the gas phase are in fact C_1 structures with the OH group *gauche* to the plane of the carbon atoms. However, the energy splittings are small, and several conformers, including all-*trans*, will be present at room temperature. We have not attempted to take the possible effects of such variations in nuclear geometry into account, and thus have implicitly assumed them to be small. The target electron density was obtained at the restricted Hartree-Fock level in the “double-zeta valence” (DZV) basis set as defined in GAMESS with a $2d1s1p$ diffuse and polarization supplement on C and O atoms and a $1s1p$ supplement on H atoms, using GAMESS’s default exponents and splitting factors for the supplemental functions and excluding the $x^2+y^2+z^2$ linear combination of Cartesian *d* orbitals.

The variational trial space for describing the electron-molecule scattering system contained all antisymmetrized products of the Hartree-Fock ground state of the target molecule with one of the virtual orbitals as well as spin-adapted (doublet) products of singlet singly excited configurations of the target with a virtual orbital, the latter included to describe polarization effects—i.e., target relaxation during the collision. To accelerate convergence of the polarization space, the Hartree-Fock virtual orbitals were first transformed into modified virtual orbitals (MVOs) [26] calculated in the field of a closed-shell cationic Fock operator with charge 6+. For propanol, we included excitations from the 9 outermost occupied valence orbitals into the 20 lowest-energy MVOs when forming the polarization space; for butanol, we included excitations from the 10 outermost valence orbitals into the 20 lowest MVOs. The resulting variational spaces comprised 10 423 A' and 10 130 A'' configuration-state functions (CSFs) for propanol and 14 548 A' and 14 506 A'' CSFs for butanol.

In the calculations that employed the Schwinger multichannel method with pseudopotentials [10], the basis sets used to describe bound and scattering states include $5s5p3d$ uncontracted Cartesian Gaussian functions on the carbon and oxygen atoms, generated as described in Ref. [27] and listed in Table I. For the hydrogen atoms, we used the $4s/3s1p$ basis of Dunning [28]. The pseudopotentials of Bachelet, Hamann, and Schlüter [29] were used to replace the core electrons of the carbon and oxygen atoms. The propanol nuclear geometry was optimized using GAMESS [21] at the Hartree-Fock level within the 6-311G($2d, 1p$) basis set. For butanol, we used the same geometry as in the all-electron calculations described above. The computed values for the dipole moment, 1.58 D for propanol and 1.72 D for butanol, agree fairly well with the respective experimental values of 1.55 and 1.66 D [25]; the target states used in the all-electron calculation give somewhat larger values, 1.69 and 1.75 D, respectively.

TABLE I. Uncontracted Cartesian Gaussian functions used for carbon and oxygen.

Type	Carbon		Oxygen	
	Exponent	Exponent	Exponent	Exponent
s	12.49628	16.05878		
s	2.470286	5.920242		
s	0.614028	1.034907		
s	0.184028	0.316843		
s	0.039982	0.065203		
p	5.228869	10.14127		
p	1.592058	2.783023		
p	0.568612	0.841010		
p	0.210326	0.232940		
p	0.072250	0.052211		
d	1.794795	1.698024		
d	0.420257	0.455259		
d	0.101114	0.146894		

As in the all-electron calculations, polarization effects were included by considering single excitations from the valence occupied orbitals to a set of MVOs [26]. As mentioned above and described elsewhere [30], MVOs provide efficient representations of particle and scattering orbitals when describing polarization effects. For both propanol and butanol, we generated the MVOs by diagonalizing a Fock operator for a cation of charge 2+. For propanol, we considered excitations to MVOs with eigenvalues less than 4 eV. These orbitals were also used as scattering orbitals. We included singlet- and triplet-coupled excitations, giving 6057 CSFs for A' symmetry and 5794 CSFs for A'' symmetry. For butanol, we considered excitations to orbitals with eigenvalues less than 5 eV and used the same set of orbitals as scattering orbitals. Considering singlet- and triplet-coupled excitations, we obtained for butanol 8998 CSFs of A' and 8660 of A'' symmetry. The total number of CSFs used in the expansion of the scattering wave function was thus 11 851 for propanol and 17 658 for butanol.

Because the variational spaces used in the SMC calculations are built from short-range, square-integrable functions, the scattering amplitudes we obtain describe scattering by the short-range part of the electron-molecule potential, but do not account well for scattering by the $\sim r^{-2}$ potential associated with the substantial electric dipole moments of n -propanol and n -butanol. This long-range potential weakly scatters electrons even at large impact parameters, producing a strong forward peak in the differential cross section. To incorporate the dipole-scattering contribution, we employ closure procedures that combine the SMC scattering amplitudes with the first Born approximation to the scattering amplitude of a point dipole. The same procedures were used as in earlier work on methanol and ethanol [6], with the difference that, in the all-electron work, a sign error in the dipole amplitude has been corrected; this error caused oscillations in the methanol and ethanol differential cross sections over the $\sim 20^\circ$ – 50° angular range at 5 eV and below. Smooth

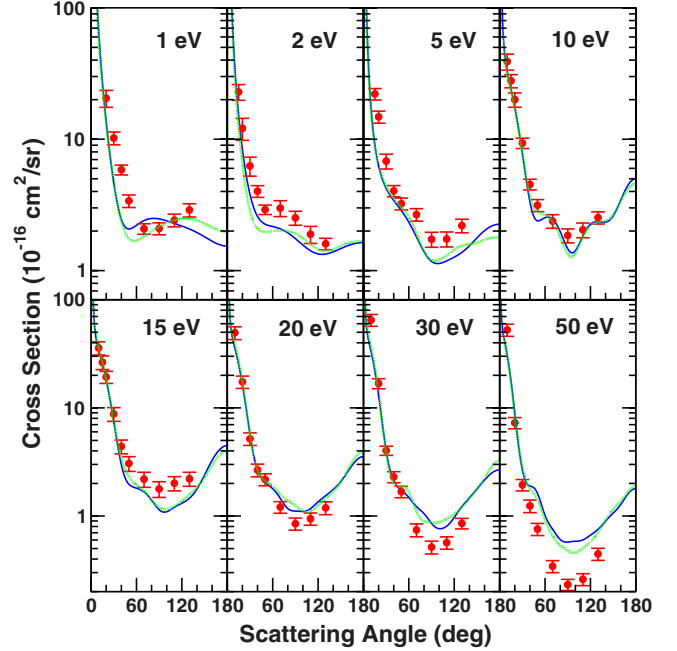


FIG. 1. (Color online) Differential cross sections for elastic scattering of electrons by n -propanol. The measured values are indicated by red circles, the all-electron calculated values by thin blue lines, and the pseudopotential values by thick green lines.

matching between the near-forward cross section, which is dominated by dipolar scattering, and the cross section at intermediate and high angles, dominated by short-range interactions described by the SMC calculation, is achieved by varying ℓ_{\max} with energy, where ℓ_{\max} is the maximum partial wave retained from the half-expanded SMC amplitude $f(\vec{k}_{\text{in}}, \ell_{\text{out}}, m_{\text{out}})$ [6]. In the present work, we gradually increased ℓ_{\max} from 2 at 1 eV to 10 at 50 eV. The values of ℓ_{\max} used are consistent with the semiclassical criterion $\ell_{\max} \sim pR$, where p is the momentum of the projectile electron and R the radial extent of the one-electron basis set. Specifically, in the pseudopotential calculation for propanol, we used $\ell_{\max}=2$ at 1 eV and 2 eV, $\ell_{\max}=5$ at 5 eV, $\ell_{\max}=6$ at 10 eV, $\ell_{\max}=7$ at 15 eV, $\ell_{\max}=8$ at 20 and 30 eV, and $\ell_{\max}=10$ at 50 and 100 eV, while for butanol, we used $\ell_{\max}=2$ at 1 eV, $\ell_{\max}=3$ at 2 and 3 eV, $\ell_{\max}=5$ at 5 eV, $\ell_{\max}=6$ at 10 eV, $\ell_{\max}=7$ at 15 eV, $\ell_{\max}=9$ at 20 and 30 eV, and $\ell_{\max}=10$ at 50 and 100 eV. Similarly, the all-electron calculations for propanol used $\ell_{\max}=2$ from 1 to 2 eV, 3 from 2.5 to 4.5 eV, 4 at 5 and 5.5 eV, 5 from 6 to 10 eV, 6 from 11 to 15 eV, 7 at 20 eV, 8 at 30 eV, and 10 at 40 and 50 eV, while those for butanol used $\ell_{\max}=2$ at 1 and 1.5 eV, 3 from 2 to 3 eV, 4 from 3.5 to 4.5 eV, 5 from 5 to 8 eV, 6 from 9 to 12 eV, 7 from 13 to 15 eV, 8 at 20 eV, 9 at 30 eV, and 10 at 40 and 50 eV.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The present measured and calculated DCSs for elastic scattering of electrons by n -propanol are shown in Fig. 1 from 1 to 50 eV, and the experimental values are listed in Table II up to 100 eV. Despite differences in detail, there is

TABLE II. Measured differential cross section (10^{-16} cm²/sr) for elastic electron scattering by *n*-propanol. The second column at each energy lists the error estimate. Italicized entries are extrapolated values used in computing the integral elastic (σ_T) and momentum-transfer (σ_{MT}) cross sections, which are listed, along with their error estimates, at the foot of the columns. The notation [*n*] signifies $\times 10^n$.

Angle (deg)	1 eV	2 eV	5 eV	10 eV	15 eV	20 eV	30 eV	50 eV	100 eV									
0	3.72[6]	7.44[6]	1.00[5]	2.50[4]	2.00[3]	1.00[3]	3.00[3]	500.0	1.00[3]									
5	353.0	177.0	150.0	80.0	70.0	180.0	200.0	105.0	14.0	113.0	14.0							
10	88.5	44.3	57.0	39.0	5.5	35.8	5.0	49.5	6.7	64.9	8.1	52.6	6.8	35.7	4.2			
15	39.5	22.9	3.1	22.1	2.2	27.8	3.2	26.4	3.8	27.0	32.0	18.0	10.3					
20	20.5	3.0	12.1	2.3	14.8	1.6	20.0	2.5	19.3	2.5	17.4	2.3	16.8	1.8	7.27	0.87	3.35	0.40
30	10.2	1.1	6.26	1.03	6.81	0.88	9.33	0.85	8.78	1.28	5.18	0.69	4.03	0.39	1.94	0.24	1.30	0.16
40	5.85	0.50	4.02	0.41	4.04	0.40	4.53	0.42	4.40	0.64	2.66	0.36	2.30	0.27	1.24	0.17	0.647	0.075
50	3.39	0.37	2.91	0.24	3.23	0.33	3.14	0.33	3.06	0.48	2.18	0.28	1.68	0.20	0.757	0.097	0.412	0.052
70	2.08	0.19	2.99	0.41	2.67	0.29	2.38	0.28	2.19	0.35	1.21	0.15	0.744	0.102	0.343	0.044	0.174	0.021
90	2.09	0.22	2.52	0.31	1.73	0.23	1.85	0.23	1.78	0.30	0.849	0.109	0.516	0.070	0.232	0.027	0.106	0.016
110	2.42	0.27	1.89	0.28	1.74	0.23	2.04	0.26	2.01	0.30	0.944	0.123	0.567	0.074	0.260	0.033	0.149	0.022
130	2.89	0.33	1.60	0.16	2.20	0.26	2.53	0.27	2.21	0.33	1.19	0.16	0.855	0.095	0.446	0.057	0.222	0.034
140	2.89	1.6	2.45	2.7	2.5	1.4	1.1	0.5	0.3									
150	3.0	1.7	2.8	3.0	2.7	1.8	1.4	0.7	0.37									
160	3.2	1.9	3.2	3.4	3.0	2.2	2.0	0.9	0.5									
170	3.3	2.05	3.5	3.8	3.4	2.8	2.5	1.3	0.7									
180	3.4	2.2	3.7	4.3	3.8	3.5	3.3	1.8	1.0									
σ_T	109.0	17.0	67.6	11.1	52.2	7.2	51.6	6.9	48.3	8.7	41.5	6.5	39.3	5.6	21.4	3.2	15.3	2.4
σ_{MT}	34.5	5.7	27.1	4.4	29.6	4.1	32.1	4.3	29.8	5.4	17.3	2.7	12.7	1.8	6.13	0.92	3.30	0.52

good overall agreement among the three sets of results. The two calculations, in particular, yield very similar DCSs, with the largest differences occurring at 1 eV. There are somewhat larger differences between the experimental DCSs and the calculations at most energies, though the qualitative agreement is very good.

Similar remarks apply to the DCSs for *n*-butanol shown in Fig. 2 and tabulated in Table III. However, in this case the two calculations show more marked differences at low energies and intermediate to high angles.

In both molecules, the ratio of the calculated to the measured DCSs at intermediate angles tends to increase with increasing energy. The calculated cross sections are smaller than the measurements at 5 eV, comparable at 10 eV, and larger at higher energies, though propanol at 15 eV is an exception to this trend. Our recent experience in studies of various molecules suggests that calculations of the present type, in which electronic-excitation and ionization channels are treated as closed, tend to overestimate the DCSs at intermediate scattering angles for higher collision energies, where the cross sections of those inelastic channels are significant. This effect probably explains the calculated DCSs being larger than experiment for intermediate angles and higher energies in both *n*-propanol and *n*-butanol. Indeed, recent studies of elastic electron-atom and electron-molecule scattering at intermediate energies by other researchers have shown that the inclusion of an absorbing potential to represent open inelastic channels decreases the elastic DCSs at intermediate angles and thereby improves agreement with experiment [31–35].

At the lowest energies, the calculated results are sensitive to both the treatment of polarization and the Born-dipole

correction. As mentioned in Sec. II B, the all-electron calculations employ a larger set of CSFs in the polarization space, but employ only singlet-coupled excitations, while the pseudopotential calculations include CSFs built from both singlet- and triplet-coupled excitations. Moreover, the calculations differ in their one-electron basis sets and in the accuracy of the quadrature used to evaluate the free-electron Green's function, whose off-shell component is most impor-

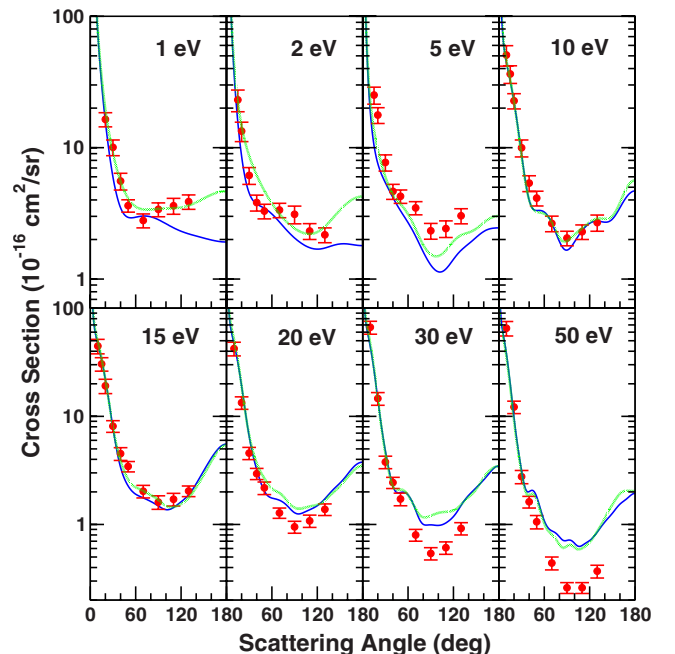


FIG. 2. (Color online) As in Fig. 1, for *n*-butanol.

tant at low energy. Sensitivity to these factors likely accounts for the larger differences between the two calculations, and between calculation and experiment, at 1 and 2 eV. At 1 eV, the pseudopotential DCS for butanol shows a backward peak and is thus in better agreement with experiment than is the all-electron DCS; at 2 eV, however, the all-electron result appears to describe better the shape of the measured DCS, including the absence of a backward peak and the presence of a shoulder. Though triplet virtual excitations mediated by the short-range exchange interaction could play a role at high scattering angles, the discrepancies between the pseudopotential and all-electron results cannot be unambiguously assigned to this aspect only; it is thus unclear which calculation, if either, is doing a better job at these energies. However, the good overall agreement between the two calculations at higher energies indicates that each treats polarization effects adequately there. In particular, neither the use of fewer CSFs in the pseudopotential calculations nor the neglect of triplet-coupled virtual excitations in the all-electron calculations appears to have much effect on the results at 5 eV and higher. This observation is consistent with the presence of a strong dipole potential that overwhelms the polarization (charge-induced-dipole) potential at large distances and therefore diminishes the importance of including target polarization effects. In water, another strongly polar system, the cross section has likewise been found to be insensitive to polarization effects (see, e.g., Refs. [36,37]).

At 10 eV, the calculated DCSs agree closely with each other and are considerably more structured than at lower or higher energies, displaying an angular pattern characteristic of *f*-wave resonances [38]. Although the experimental DCS was not taken at enough angles to verify this structure, at most measured angles it does agree quantitatively with the calculations. As shown in Fig. 3, the 10-eV DCS of the smallest alcohol, methanol, displays no such structure, but in ethanol it is weakly visible. Interestingly, similar *f*-wave structure is seen in the DCS of the alkanes ethane [39–42], *n*-propane [43,44], and *n*-butane [45,46], which differ from ethanol, *n*-propanol, and *n*-butanol only by substitution of an H atom for the OH group (but not seen in methane [40,47]). In the alkanes, however, the structure is more pronounced at lower energies (~ 6 –8.5 eV) than it is at 10 eV. The same energy dependence holds for ethanol [6,48], but as seen in Fig. 4, the energy dependence in the larger alcohols is different, with the *f*-wave structure being most marked at 10 eV and progressively weakening as the energy decreases to 6 eV. This may indicate that our treatment of polarization in *n*-propanol and *n*-butanol is not fully converged, leading to resonances being placed too high in energy; however, given the excellent agreement between the two calculations, which used different polarization treatments, it may also reflect a true destabilization of the resonances in these larger alcohols.

In the alkanes, the *f*-wave behavior of the DCS appears to be associated with a broad peak in the integral cross section (ICS) that is also seen in the methane ICS and frequently interpreted as due to C-H and/or C-C σ^* shape resonances. Indeed, the cross sections for electron-impact excitation of C-H stretching vibrations in methane [49–52], ethane [53,54], propane [43,55], methanol [56], and ethanol [3] show broad peaks near 7.5 eV indicative of C-H σ^* reso-

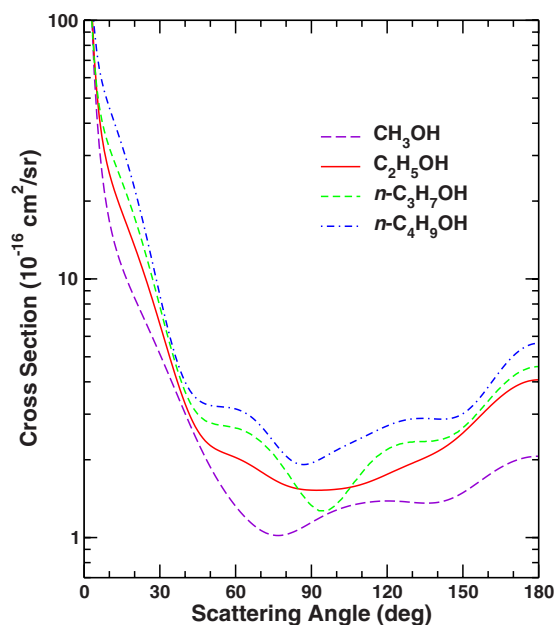


FIG. 3. (Color online) Calculated (pseudopotential) differential cross sections for elastic electron scattering by methanol, ethanol, *n*-propanol, and *n*-butanol at 10 eV impact energy. Methanol and ethanol results are from Ref. [6].

nances, while similar broad enhancements in the excitation cross sections for bending and C-C stretching modes of ethane [53,54] and propane [43,55] suggest the simultaneous presence of C-C σ^* resonances. For ethane, these observations are neatly rationalized by the near degeneracy of the two lowest valence virtual orbitals, $2e_u$ (C-H σ^*) and $3a_{2u}$ (C-C σ^*) [41,53,54]. A minimal-basis-set Hartree-Fock calculation shows that the lowest virtual orbitals of propane are likewise closely spaced and of both C-H and C-C σ^* character. In the alcohols, C-O and O-H σ^* resonances may also be present. The condensed-phase electron-impact spectra of methanol measured by Wen *et al.* [56] do in fact show broad peaks centered near 6 eV for excitation of both the C-O and

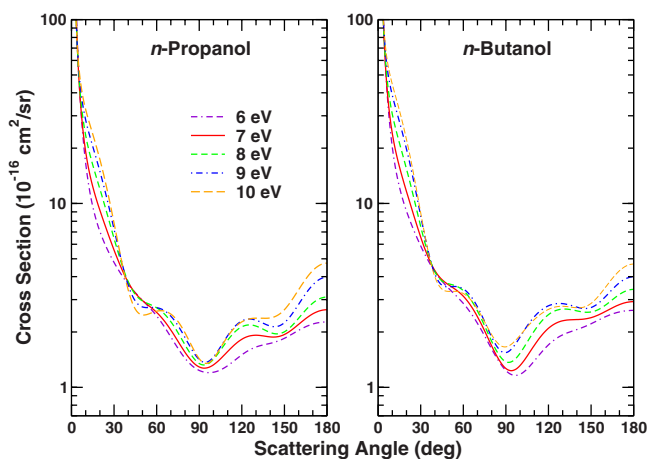


FIG. 4. (Color online) Calculated (all-electron) differential cross sections for elastic electron scattering by *n*-propanol (left) and *n*-butanol (right), showing the evolution of the angular structure from 6 to 10 eV collision energy.

O-H stretching modes, although they conclude the O-H σ^* resonance is actually centered near 4 eV. Ibănescu *et al.* [3] also place the O-H σ^* resonance at low energy, associating it with the sudden onset at the thermodynamic threshold (≈ 3 eV) of CH_3O^- in the dissociative-attachment (DA) spectrum of methanol and of $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ in the DA spectrum of ethanol, as well as with an excitation spectrum for the O-H stretching mode of ethanol that peaks below 1 eV. In minimal-basis-set Hartree-Fock calculations on the alcohols, we consistently find the lowest virtual orbital to be of mixed C-O and O-H σ^* character and to lie considerably (~ 3 eV) lower than the first virtual orbital of the alkanes, computed in the same basis set. On the other hand, the other low-energy minimal-basis virtual orbitals, though mostly of C-C and C-H σ^* character, do in some cases have C-O and O-H σ^* admixtures. Likewise, if we form energy pseudoeigenstates in the square-integrable many-particle basis set used for the scattering calculation, we find some single-particle states in the 6–12 eV range that have density on the hydroxyl moiety. Thus states of at least partial C-O or O-H σ^* shape-resonant character in this energy range cannot be ruled out. In sum, overlapping resonances of various characters appear to give rise to the broad peak in the ICS of the alkanes and alcohols; however, the f -wave pattern in the DCS, present in both alkanes and alcohols, but absent in methane and methanol, might have a specific connection to C-C σ^* resonances.

Extracting an ICS for n -propanol or n -butanol from either the measured or calculated DCS is problematic. In polar molecules such as these, the ICS includes a large contribution from the extreme forward angles that cannot be reliably estimated by extrapolation of our measurements or obtained from our SMC calculations, and that therefore can be included in either only via the dipole-Born correction. Moreover, the magnitude of that contribution is sensitive to the rotational energy loss; the ICS is thus temperature dependent and should, strictly, be evaluated for a thermal ensemble of rotational states using the appropriate transition energies and moments [57]. With these caveats, we present ICS values in Fig. 5 that incorporate dipole-Born contributions calculated for energy losses that are roughly appropriate for typical transitions at a temperature of 300 K: namely 1.7 and 1.3 meV for n -propanol and n -butanol, respectively. To give a notion of the importance of the forward peak, we note that scattering at angles $\leq 2^\circ$ contributes over 40% of the calculated butanol ICS at 1 eV, about 15% at 10 eV, and 10% 30 eV. Momentum-transfer cross sections (MTCSs) may be calculated with much less ambiguity from our DCSs, because the $(1 - \cos \theta)$ weighting makes the role of the forward peak less significant. Our results for the momentum transfer cross sections are presented in Fig. 6. The experimental MTCS and ICS values from 1 to 100 eV are also given in Tables II and III, along with the extrapolated DCS values used in the integrations. In some cases, the shape of the calculated DCSs was used as a guide in extrapolating the experimental DCSs to high angles.

The differences in the calculated ICS and MTCS values at low impact energies reflect differences in the high-angle DCSs, some of which are shown in Figs. 1 and 2. At higher energies, the calculated results agree well with each other and exhibit a broad maximum around 10 eV. As just dis-

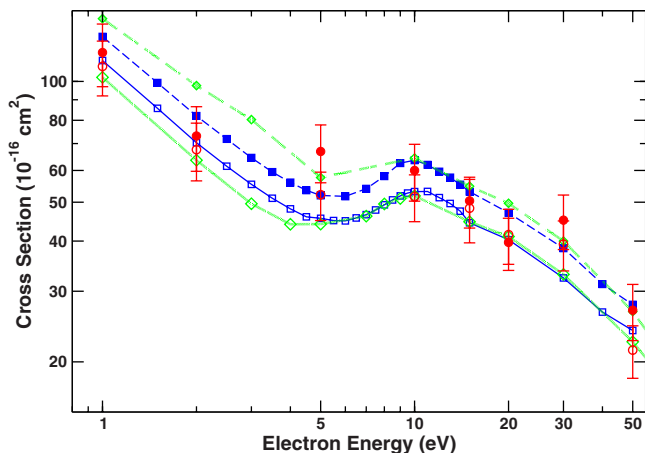


FIG. 5. (Color online) Integral elastic cross sections for electron collisions with n -propanol and n -butanol. Red circles are experimental values, thin blue lines with squares results from all-electron calculations, and thick green lines with diamonds results from pseudopotential calculations. Open symbols and solid lines are propanol data; solid symbols and dashed lines are butanol data. See text for discussion.

cussed, this maximum is likely due to multiple resonances, including those that give rise to the f -wave scattering pattern in the DCS; consistent with this picture, both the $^2A'$ and $^2A''$ symmetry components of our calculated ICSs (not shown) exhibit broad peaks between 8 and 12 eV. At most energies, the calculated and experimental ICSs agree within the error bars on the latter; however, agreement is less good for the MTCSs. The increasing tendency of the calculated MTCSs to exceed the experimental MTCSs above 15 eV likely reflects the overestimation of the intermediate-energy DCS due to lack of open inelastic channels in the calculations, as discussed above.

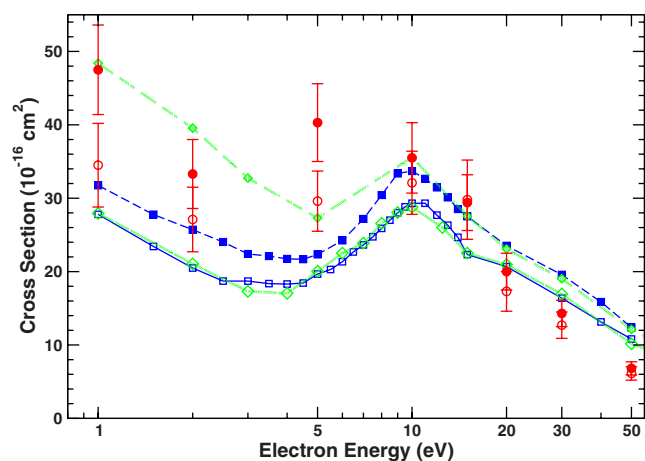


FIG. 6. (Color online) Momentum-transfer cross sections for electron collisions with n -propanol and n -butanol. Red circles are experimental values, thin blue lines with squares results from all-electron calculations, and thick green lines with diamonds results from pseudopotential calculations. Open symbols and solid lines are propanol data; solid symbols and dashed lines are butanol data.

TABLE III. Measured differential cross sections (10^{-16} cm²/sr) for elastic electron scattering by n -butanol. The second column at each energy lists the error estimate. Italicized entries are extrapolated values used in computing the integral elastic (σ_I) and momentum-transfer (σ_{MT}) cross sections, which are listed, along with their error estimates, at the foot of the columns. The notation [n] signifies $\times 10^n$.

Angle (deg)	1 eV	2 eV	5 eV	10 eV	15 eV	20 eV	30 eV	50 eV	100 eV									
0	<i>6.36[6]</i>	<i>1.27[7]</i>	<i>3.12[6]</i>	<i>6.36[4]</i>	<i>9.55[3]</i>	<i>4.00[3]</i>	<i>6.00[3]</i>	<i>1.20[3]</i>	<i>1.40[3]</i>									
5	353.0	127.0	200.0	100.0	100.0	160.0	107.0	15.4	114.0	18.8	106.0	13.0						
10	88.5	44.3	67.0	50.7	9.0	44.7	6.9	42.3	6.1	66.6	9.1	65.3	10.0	28.8	4.0			
15	39.5	23.1	4.3	25.1	3.7	36.4	5.6	30.5	4.3	23.3	32.3	25.7						
20	16.4	2.0	13.4	2.3	17.7	2.4	22.7	3.0	19.1	2.9	13.4	1.8	14.6	2.0	12.2	1.6	3.18	0.37
30	10.1	1.4	6.15	0.90	7.72	1.09	9.97	1.47	8.11	1.00	4.57	0.59	3.78	0.50	2.77	0.39	1.39	0.19
40	5.57	0.81	3.82	0.53	4.65	0.61	5.37	0.74	4.52	0.61	2.95	0.35	2.44	0.29	1.62	0.20	0.686	0.099
50	3.62	0.39	3.29	0.42	4.26	0.50	4.13	0.53	3.44	0.38	2.18	0.29	1.72	0.23	1.06	0.15	0.412	0.056
70	2.79	0.34	3.35	0.42	3.48	0.40	2.65	0.36	2.03	0.27	1.28	0.14	0.804	0.100	0.438	0.057	0.171	0.024
90	3.39	0.41	3.11	0.48	2.33	0.32	2.05	0.26	1.61	0.23	0.952	0.120	0.542	0.071	0.255	0.035	0.105	0.014
110	3.61	0.50	2.32	0.32	2.42	0.35	2.29	0.29	1.71	0.23	1.08	0.14	0.609	0.075	0.259	0.032	0.170	0.023
130	3.88	0.49	2.17	0.28	3.03	0.40	2.69	0.38	2.04	0.23	1.38	0.17	0.924	0.120	0.370	0.050	0.220	0.030
140	3.9	<i>2.1</i>	<i>3.5</i>	<i>2.9</i>	<i>2.5</i>	<i>1.8</i>	<i>1.3</i>	<i>0.5</i>	<i>0.32</i>									
150	4.2	2.25	4.0	3.2	2.9	2.3	1.8	0.8	0.45									
160	4.4	2.4	4.4	3.7	3.9	2.9	2.4	1.0	0.6									
170	4.5	2.7	4.7	4.2	4.3	3.5	3.0	1.5	0.9									
180	4.6	3.0	4.9	4.7	4.8	4.7	4.0	2.0	1.2									
σ_I	118.0	21.0	73.1	13.4	66.9	11.0	60.0	9.7	50.4	7.3	39.7	5.9	45.1	7.0	26.9	4.3	14.4	2.3
σ_{MT}	47.5	6.1	33.3	4.7	40.3	5.3	35.5	4.8	29.4	3.8	20.0	2.5	14.3	1.8	6.81	0.90	3.61	0.49

IV. CONCLUSION

We have presented experimental and theoretical differential cross sections for elastic scattering of low-energy electrons by two primary straight-chain alcohols, n -propanol and n -butanol. To our knowledge, these are the first such measurements and calculations for either molecule. In the forward direction, the cross sections exhibit the strong peak characteristic of polar molecules; at higher angles, an f -wave pattern is visible around 10 eV. Clear patterns of similarity emerge on comparison with the smaller alcohols, methanol and ethanol, and with the straight-chain alkanes.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded through a collaborative program by the U.S. National Science Foundation under Grants No. PHY 0653452 and No. PHY 0653396 and by the Brazilian Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

(CNPq) under Project No. 490415/2007-5. Work by V.M. and C.W. was also supported by the Chemical Sciences, Geosciences and Biosciences Division, Office of Basic Energy Sciences, Office of Science, U.S. Department of Energy, and made use of the Jet Propulsion Laboratory's Supercomputing and Visualization Facility. E.M. de O., R.F. da C., M.T. do N.V., M.H.F.B., H.S., M.C.A.L., and M.A.P.L. acknowledge additional support from CNPq and from the Brazilian agencies Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), the Paraná state agency Fundação Araucária, FINEP (under Project No. CT-Infra 1), and the Minas Gerais state agency Fundação de Amparo a Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG). M.H.F.B. further acknowledges computational support from Professor Carlos M. de Carvalho at DF-UFPR. Computational support from Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD-SP), where part of the calculations in Brazil were performed, is gratefully acknowledged.

- [1] T. Skalický and M. Allan, J. Phys. B **37**, 4849 (2004).
 [2] V. S. Prabhudesai, A. H. Kelkar, D. Nandi, and E. Krishnakumar, Phys. Rev. Lett. **95**, 143202 (2005).
 [3] B. C. Ibănescu, O. May, A. Monney, and M. Allan, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 3163 (2007).
 [4] M. Orzol, I. Martin, J. Kocisek, I. Dabkowska, J. Langer, and E. Illenberger, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 3424 (2007).

- [5] D. Bouchiha, J. D. Gorfinkiel, L. G. Caron, and L. Sanche, J. Phys. B **40**, 1259 (2007).
 [6] M. A. Khakoo, J. Blumer, K. Keane, C. Campbell, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, R. F. da Costa, L. G. Ferreira, M. A. P. Lima, and M. H. F. Bettega, Phys. Rev. A **77**, 042705 (2008).
 [7] D. Antoni, V. V. Zverlov, and W. H. Schwarz, Appl. Microbiol.

- Biotechnol. **77**, 23 (2007).
- [8] M. A. Khakoo, K. Keane, C. Campbell, N. Guzman, and K. Hazlett, *J. Phys. B* **40**, 3601 (2007).
- [9] C. Winstead and V. McKoy, *Comput. Phys. Commun.* **128**, 386 (2000).
- [10] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993).
- [11] K. Takatsuka and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **24**, 2473 (1981).
- [12] K. Takatsuka and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **30**, 1734 (1984).
- [13] N. Đurić, I. Čadež, and M. Kurepa, *Fizika (Zagreb)* **21**, 339 (1989).
- [14] R. Rejoub, C. D. Morton, B. G. Lindsay, and R. F. Stebbings, *J. Chem. Phys.* **118**, 1756 (2003).
- [15] J. E. Hudson, M. L. Hamilton, C. Vallance, and P. W. Harland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 3162 (2003).
- [16] A. N. Zaviropulo, F. F. Chipev, and L. M. Kokhtych, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **233**, 302 (2005).
- [17] M. Hughes, K. E. James, Jr., J. G. Childers, and M. A. Khakoo, *Meas. Sci. Technol.* **14**, 841 (2003).
- [18] J. H. Brunt, G. C. King, and F. H. Read, *J. Phys. B* **10**, 1289 (1977).
- [19] R. K. Nesbet, *Phys. Rev. A* **20**, 58 (1979).
- [20] D. F. Register, S. Trajmar, and S. K. Srivastava, *Phys. Rev. A* **21**, 1134 (1980).
- [21] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [22] A. Maeda, F. C. De Lucia, E. Herbst, J. C. Pearson, J. Riccobono, E. Trosell, and R. K. Bohn, *Astrophys. J., Suppl. Ser.* **162**, 428 (2006), and references therein.
- [23] T. N. Wassermann, P. Zielke, J. J. Lee, C. Cézard, and M. A. Suhm, *J. Phys. Chem. A* **111**, 7437 (2007).
- [24] S. Höfener, F. A. Bischoff, A. Glöß, and W. Klopper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3390 (2008).
- [25] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th ed., edited by D. R. Lide (CRC Press, Boca Raton, 1998).
- [26] C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Chem. Phys.* **72**, 880 (1980).
- [27] M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 821 (1996).
- [28] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).
- [29] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [30] C. Winstead, V. McKoy, and M. H. F. Bettega, *Phys. Rev. A* **72**, 042721 (2005).
- [31] L. M. Brescansin, P. Rawat, I. Iga, M. G. P. Homem, M.-T. Lee, and L. E. Machado, *J. Phys. B* **37**, 471 (2004).
- [32] H. Cho, R. P. McEachran, H. Tanaka, and S. J. Buckman, *J. Phys. B* **37**, 4639 (2004).
- [33] H. Cho, R. P. McEachran, S. J. Buckman, D. M. Filipović, V. Pejčev, B. P. Marinković, A. D. Stauffer, and E. J. Jung, *J. Phys. B* **39**, 3781 (2006).
- [34] H. Cho, Y. S. Park, E. A. y Castro, G. L. C. de Souza, I. Iga, L. E. Machado, L. M. Brescansin, and M.-T. Lee, *J. Phys. B* **41**, 045203 (2008).
- [35] L. M. Brescansin, L. E. Machado, M.-T. Lee, H. Cho, and Y. S. Park, *J. Phys. B* **41**, 185201 (2008).
- [36] T. N. Rescigno and B. H. Lengsfeld, *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **24**, 117 (1992).
- [37] R. Greer and D. Thompson, *J. Phys. B* **27**, 3533 (1994).
- [38] F. H. Read, *J. Phys. B* **1**, 893 (1968).
- [39] D. Matsunaga, M. Kubo, and H. Tanaka, in *Proceedings of the 12th International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions*, edited by S. Datz (North-Holland, Amsterdam, 1981), p. 358.
- [40] P. J. Curry, W. R. Newell, and A. C. H. Smith, *J. Phys. B* **18**, 2303 (1985).
- [41] H. Tanaka, L. Boesten, D. Matsunaga, and T. Kudo, *J. Phys. B* **21**, 1255 (1988).
- [42] W. Sun, C. W. McCurdy, and B. H. Lengsfeld III, *J. Chem. Phys.* **97**, 5480 (1992).
- [43] L. Boesten, M. A. Dillon, H. Tanaka, M. Kimura, and H. Sato, *J. Phys. B* **27**, 1845 (1994).
- [44] M. H. F. Bettega, R. F. da Costa, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **77**, 052706 (2008).
- [45] A. R. Lopes, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *J. Phys. B* **37**, 997 (2004).
- [46] M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *J. Phys. B* **40**, 3015 (2007).
- [47] H. Tanaka, T. Okada, L. Boesten, T. Suzuki, T. Yamamoto, and M. Kubo, *J. Phys. B* **15**, 3305 (1982).
- [48] C. Winstead and V. McKoy (unpublished results).
- [49] H. Tanaka, M. Kubo, N. Onodera, and A. Suzuki, *J. Phys. B* **16**, 2861 (1983).
- [50] L. Boesten and H. Tanaka, *J. Phys. B* **24**, 821 (1991).
- [51] T. W. Shyn, *J. Phys. B* **24**, 5169 (1991).
- [52] R. Čurík, P. Čársky, and M. Allan, *J. Phys. B* **41**, 115203 (2008).
- [53] L. Boesten, H. Tanaka, M. Kubo, H. Sato, M. Kimura, M. A. Dillon, and D. Spence, *J. Phys. B* **23**, 1905 (1990).
- [54] R. Merz and F. Linder, *J. Phys. B* **36**, 1143 (2003).
- [55] R. Merz and F. Linder, *J. Phys. B* **36**, 2921 (2003).
- [56] A. T. Wen, M. Michaud, and L. Sanche, *Phys. Rev. A* **54**, 4162 (1996).
- [57] Y. Okamoto, K. Onda, and Y. Itikawa, *J. Phys. B* **26**, 745 (1993).

Low energy elastic scattering of electrons from H₂ and N₂

J Muse¹, H Silva², M C A Lopes² and M A Khakoo¹

¹ Department of Physics, California State University, Fullerton, CA 92831, USA

² Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, CEP 36036-900, Brazil

Received 21 February 2008, in final form 18 March 2008

Published 22 April 2008

Online at stacks.iop.org/JPhysB/41/095203

Abstract

Accurate normalized differential cross-sections for elastic electron scattering from H₂ and N₂ are reported. These measurements are obtained using the relative flow method with helium as the standard (calibrating) gas, except that a thin aperture source of gas is used, which obviates the need to know the gas kinetic molecular diameters of either the calibration gas (He) or the unknown gas (H₂ or N₂) whose differential cross-sections need to be determined. Our present measurements are found to be in very good agreement with past differential elastic electron scattering measurements using the relative flow with tube collimating sources and independently vindicate the application of the conventional relative flow method for 'hard-sphere' gases. They also resolve some observed differences between the differential cross-sections in the low incident energy region. They also provide a good test of our relative flow method for two well-known targets.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

In our laboratory, we have recently implemented an innovative method for measuring differential scattering cross-sections (DCSs) in which the relative flow method [1, 2] can be carried out without the need to invoke the use of gas kinetic molecular diameters [3]. Having tested our technique, we recently made a series of recent elastic scattering DCS measurements for several primary alcohols [4], which were not available because their molecular diameters were not published. We also extended our measurements to elastic DCSs for H₂O [5] simply because there were numerous DCS measurements in existence, which showed very good agreement with each other and would prove a fertile ground to further test our method on a very fundamental target. However, our measurements using H₂O consistently revealed that our apparatus (which was not constrained by pressure ratios imposed by molecular diameters [1–3]) produced elastic electron scattering DCS measurements that were from 30% to 100% greater than the available DCSs measurements in most cases.

We report, in this paper, an extension of our measurements to H₂ and N₂. There have been numerous measurements of low energy elastic electron scattering from H₂ and N₂, because of

their importance as atmospheric gases and their occurrence in planetary atmospheres and interstellar media. In addition, this extended work would test the modified relative flow method for two well-researched targets. For gases of their importance, there still exist small differences at low incident energies (E_0) between the most recent work of Brunger *et al* [6] and the earlier results of Furst *et al* [7], Linder and Schmidt [8] and Shyn and Sharp [9] for H₂ and Sun *et al* [10], Shi *et al* [11] and Shyn and Carignan [12] for N₂. Many of these data are expected to be reliable and it is important that differences in the low energy region be resolved, since these cross-sections have a wide range of applications, e.g., tests of theoretical models at low energy and in planetary atmosphere research. For comprehensive reviews of elastic scattering cross-section measurements, the reader is referred to the excellent reviews of Brunger and Buckman [1] and Trajmar *et al* [13].

Here, we present recent elastic scattering DCS results using a modification of the relative flow technique using collimating tube sources of gas [1, 2], with an aperture collimator replacing the tube collimator [3]. The modified relative flow method has proven to be accurate, rapid and an improvement (in terms of measurement flexibility) over existing DCSs. The present DCSs were taken at the incident

energies of 1 eV, 2 eV, 4 eV, 6 eV, 8 eV, 10 eV, 15 eV, 20 eV and 30 eV for H₂ and 1 eV, 1.5 eV, 2 eV, 2.5 eV, 3 eV, 5 eV, 7 eV, 10 eV, 15 eV, 20 eV and 30 eV for N₂. Our results are compared here with existing experimental DCSs.

2. Experiment

Our experimental apparatus (spectrometer, vacuum chamber, control equipment) has been detailed in previous papers, e.g. Khakoo *et al* [14], and only a brief description will be given here. Cylindrical electrostatic optics and double hemispherical energy selectors were utilized both in the electron gun and in the detector. Energy loss spectra of the elastic peak were collected at fixed incident electron energy (E_0) values and electron scattering angles (θ) by repetitive, multi-channel-scaling techniques. The target gas beam was formed by effusing the gas through an aperture, which was constructed by mounting a thin disc of 0.025 mm thick brass shim stock into a flush recess at the end of a 6.35 mm o.d. and 4.3 mm i.d. brass tube. The aperture (0.3 mm diameter) was punched into the shim stock by a straight sharp sewing needle while the brass tube was rotating in the lathe (thus the aperture was located centrally and flush at the end of the tube), scooted to reduce secondary electrons and placed 6 mm below the axis of the electron beam. The tube was incorporated into a moveable source [15] arrangement. The moveable gas source method has already been well tested in our laboratory [3] and determines background scattering rates expediently and accurately in electron scattering experiments. The gas flow system was operated at room temperature, but the gas collimating aperture structure, the collision region, the whole spectrometer were heated, using magnetically-free shielded biaxial heaters, to a temperature of ≈ 120 °C.

Monitoring the energy position of the He⁻(2²S) resonance [16], with the moveable gas source in and out of place, revealed a less than 30 meV potential variation in the system; based on this we determined the E_0 value of our experiment to be within ± 40 meV. The effect of energy broadening in elastic collisions with He (the lighter target) was checked by comparing the elastic spectral feature for He against water expecting collisions with the gas to broaden the elastic peak by an additional 3–6 meV for a 1–2 mm interaction region placed 6 mm downstream from the aperture. The elastic peak's energy profile (full width at half-maximum (FWHM)) did not change (at least observably) from the 50 to 60 meV FWHM when different gases flowed through the aperture. We also observed a linear dependence (at $E_0 = 20$ eV and $\theta = 50^\circ$) of the scattered signal versus relative flow rate with about $\approx \pm 2\%$ deviation, in accord with the expected conditions of an invariant gas beam profile as a function of pressure behind the source.

At all θ , the incident electron current was monitored and the energy loss scan of the elastic peak for He and for the unknown gas (either H₂ or N₂) were measured and corrected for background taken along with the signal-plus-background (using the moveable gas source arrangement). The resulting corrected counts under the elastic energy loss peak were then

used to determine the DCS of the unknown gas:

$$\text{DCS}_X(E_0, \theta) = \text{DCS}_{\text{He}}(E_0, \theta) \frac{\text{RFR}_{\text{He}} \text{I}_{\text{S}_X}}{\text{RFR}_X \text{I}_{\text{S}_{\text{He}}}} \frac{\text{I}_{\text{e}_{\text{He}}}}{\text{I}_{\text{e}_X}} \sqrt{\frac{M_{\text{He}}}{M_X}} \quad (1)$$

where $\text{DCS}_{\text{He}}(E_0, \theta)$ is the standard and well-known helium elastic scattering cross-section, and $\text{I}_{\text{S}_{\text{He}}}$, I_{S_X} are the subscripted electron scattering rates (s^{-1}) for He and X, respectively, with RFR_{He} and RFR_X being the relative flow rates of atoms leaving the gas source (s^{-1}) for He and X. M_{He} and M_X are the molecular masses of He and X, and the temperatures of both gases are assumed the same. $\text{I}_{\text{e}_{\text{He}}}$, I_{e_X} are the subscripted incident electron currents (A), respectively, and were the same for both gases within a 10% limit. The stability of the electron current is the most important factor in these experiments as it affects our measurements the most. Details for measuring RFR values are given, e.g., in [1, 3]. He DCSs used here were those of Nesbet [17] which were in excellent agreement with those of Register *et al* [18]. Errors on the DCSs include uncertainties on the final reproducibility (statistics included) of the relative ratios of scattered background-corrected signals from He and H₂ or N₂ (<7% in most cases except at small θ where instances of 10 and 14% errors were observed), Nesbet [17] elastic electron scattering from He DCSs (estimated at 8%) and errors in determining the relative flow rates.

3. Results and discussion

3.1. Molecular hydrogen

Our H₂ DCSs and integral cross-sections (ICSs) are given in table 1 and figure 1 and show some of our DCSs compared with other experiments. At our lowest E_0 of 1 eV, we observe best agreement with the 1971 measurements of Linder and Schmidt [8] and this agreement continues up until $E_0 = 4$ eV. At $E_0 \geq 4$ eV we still observe good agreement with Linder and Schmidt [8], however their DCSs fall significantly below ours at large θ with increasing energy, suggesting a normalization problem in their analysis when they checked their set-up with the tested experimental set-up of Andrick and Bitsch (see their discussion in [8]). At E_0 of 10 eV their DCSs are systematically lower at all angles, most likely also due to this normalization. At $E_0 = 1$ eV, 2 eV we observe significant disagreement with the other DCSs of Furst *et al* [7] and Brunger *et al* [6]. However, at 4 eV upwards agreement with these and others, e.g. Trajmar *et al* [13], Shyn and Sharp [9], improves. The work of Trajmar *et al* [13] is the renormalization re-analysis of the measurements of Srivastava *et al* [19] which were renormalized by [13] to a more accurate He standard of Register *et al* [18]. Best agreement at the higher values of E_0 is to be found with the DCSs of Shyn and Sharp [9]. We also note encouraging, good agreement with previous DCSs of Khakoo and Trajmar [20], all these DCSs being taken using the conventional relative flow with tube gas beam collimation sources. Our DCSs show a systematic trend in e+H₂ elastic scattering, i.e. a gradual reduction of the backward scattering with increasing E_0 . H₂ ICSs are discussed together with N₂ in section 3.3.

Table 1. Present DCSs and derived ICSs for elastic electron scattering from H₂. Data in italics are extrapolated values used to determined ICSs. See the text for discussion. Error bars are 1 standard deviation. DCS and ICS are in 10⁻¹⁶ cm² sr⁻¹ units.

$E_0 \rightarrow$ θ (deg)↓	1 eV		2 eV		4 eV		6 eV		8 eV		10 eV		15 eV		20 eV		30 eV	
	DCS	Error	DCS	Error	DCS	Error	DCS	Error	DCS	Error	DCS	Error	DCS	Error	DCS	Error	DCS	Error
0	<i>0.420</i>		<i>2.00</i>		<i>5.17</i>		<i>3.10</i>		<i>6.00</i>		<i>4.00</i>		<i>4.00</i>		<i>6.30</i>		<i>5.50</i>	
5	<i>0.400</i>		<i>1.80</i>		<i>4.23</i>		<i>2.80</i>		<i>5.50</i>		<i>3.80</i>		<i>3.70</i>		<i>5.00</i>		<i>4.50</i>	
10	<i>0.400</i>		<i>1.50</i>		<i>3.76</i>		2.53	0.33	4.35	0.56	3.45	0.51	3.44	0.47	3.84	0.55	3.35	0.44
15	0.415	0.051	1.19	0.17	3.07	0.48	2.34	0.30	3.81	0.49	3.27	0.45	3.10	0.43	3.02	0.39	2.40	0.32
20	0.424	0.058	1.04	0.14	2.54	0.39	2.15	0.27	3.30	0.41	2.96	0.39	2.59	0.34	2.38	0.32	1.93	0.27
30	0.452	0.061	0.887	0.124	1.94	0.27	1.89	0.25	2.51	0.33	2.46	0.33	1.99	0.25	1.67	0.23	0.987	0.128
40	0.502	0.063	0.827	0.105	1.46	0.20	1.64	0.21	1.80	0.22	1.90	0.26	1.40	0.18	1.11	0.15	0.565	0.070
50	0.558	0.074	0.712	0.090	1.17	0.16	1.30	0.15	1.34	0.17	1.41	0.19	0.943	0.116	0.694	0.089	0.286	0.039
70	0.805	0.107	0.766	0.104	0.859	0.124	0.908	0.110	0.788	0.098	0.821	0.107	0.443	0.056	0.295	0.041	0.143	0.020
90	1.08	0.13	1.02	0.13	0.862	0.126	0.715	0.085	0.525	0.069	0.497	0.066	0.230	0.029	0.141	0.021	0.061	0.009
110	1.40	0.17	1.30	0.17	0.949	0.130	0.706	0.089	0.456	0.065	0.373	0.050	0.155	0.021	0.083	0.012	0.038	0.005
130	2.09	0.26	1.81	0.27	1.18	0.15	0.802	0.099	0.512	0.070	0.339	0.049	0.129	0.018	0.064	0.009	0.030	0.004
140	2.33		2.25		<i>1.598</i>				<i>0.900</i>		<i>0.550</i>		<i>0.124</i>		<i>0.067</i>		<i>0.025</i>	
150	2.40		2.70		<i>2.068</i>				<i>0.960</i>		<i>0.600</i>		<i>0.128</i>		<i>0.070</i>		<i>0.023</i>	
160	2.70		3.20		<i>2.35</i>				<i>1.10</i>		<i>0.750</i>		<i>0.140</i>		<i>0.077</i>		<i>0.023</i>	
170	2.90		3.60		<i>2.82</i>				<i>1.40</i>		<i>0.880</i>		<i>0.150</i>		<i>0.085</i>		<i>0.024</i>	
180	3.00		4.00		<i>3.10</i>				<i>1.70</i>		<i>1</i>		<i>0.160</i>		<i>0.090</i>		<i>0.025</i>	
ICS→	16.1	2.6	16.4	2.6	18.3	2.9	12.9	2.1	13.1	2.1	10.9	1.8	7.06	1.13	5.54	0.89	3.07	0.49

Table 2. Present DCSs and derived ICSs for elastic electron scattering from N₂. Data in italics are extrapolated values used to determined ICSs. See the text for discussion. Error bars are 1 standard deviation. DCS and ICS are in 10⁻¹⁶ cm² sr⁻¹ units.

$E_0 \rightarrow$ θ (deg)↓	1 eV DCS	Error	1.5 eV DCS	Error	2 eV DCS	Error	2.5 eV DCS	Error	3 eV DCS	Error	5 eV DCS	Error	7 eV DCS	Error	10 eV DCS	Error	15 eV DCS	Error	20 eV DCS	Error	30 eV DCS	Error	
0	<i>0.320</i>		<i>0.360</i>		<i>2.50</i>		<i>4.50</i>		<i>3.30</i>		<i>1.10</i>		<i>1.00</i>		<i>2.39</i>		<i>4.20</i>		<i>9.00</i>		<i>14.00</i>		
5	<i>0.310</i>		<i>0.363</i>		<i>2.30</i>		<i>4.30</i>		<i>2.95</i>		<i>1.20</i>		<i>1.14</i>		<i>2.31</i>		<i>3.90</i>		<i>8.00</i>		<i>12.00</i>		
10	<i>0.310</i>		<i>0.367</i>		<i>2.10</i>		<i>4.10</i>		<i>2.70</i>		<i>1.30</i>		<i>1.24</i>		<i>2.25</i>		<i>3.79</i>	<i>0.40</i>	<i>6.96</i>	<i>0.96</i>	<i>8.79</i>	<i>1.17</i>	
15	<i>0.323</i>	<i>0.041</i>	<i>0.374</i>	<i>0.047</i>	<i>1.83</i>	<i>0.26</i>	<i>3.88</i>	<i>0.47</i>	<i>2.55</i>	<i>0.35</i>	<i>1.44</i>	<i>0.18</i>	<i>1.40</i>	<i>0.15</i>	<i>2.20</i>	<i>0.27</i>	<i>3.48</i>	<i>0.37</i>	<i>5.70</i>	<i>0.72</i>	<i>6.34</i>	<i>0.85</i>	
20	<i>0.330</i>	<i>0.045</i>	<i>0.382</i>	<i>0.053</i>	<i>1.60</i>	<i>0.20</i>	<i>3.62</i>	<i>0.48</i>	<i>2.46</i>	<i>0.31</i>	<i>1.55</i>	<i>0.22</i>	<i>1.41</i>	<i>0.17</i>	<i>2.09</i>	<i>0.31</i>	<i>3.07</i>	<i>0.42</i>	<i>4.35</i>	<i>0.65</i>	<i>4.51</i>	<i>0.62</i>	
30	<i>0.400</i>	<i>0.049</i>	<i>0.421</i>	<i>0.057</i>	<i>1.32</i>	<i>0.16</i>	<i>3.11</i>	<i>0.42</i>	<i>2.48</i>	<i>0.31</i>	<i>1.63</i>	<i>0.21</i>	<i>1.49</i>	<i>0.17</i>	<i>1.95</i>	<i>0.28</i>	<i>2.33</i>	<i>0.30</i>	<i>2.80</i>	<i>0.38</i>	<i>2.30</i>	<i>0.29</i>	
40	<i>0.472</i>	<i>0.061</i>	<i>0.539</i>	<i>0.067</i>	<i>1.14</i>	<i>0.15</i>	<i>2.31</i>	<i>0.32</i>	<i>1.95</i>	<i>0.25</i>	<i>1.64</i>	<i>0.21</i>	<i>1.50</i>	<i>0.17</i>	<i>1.76</i>	<i>0.21</i>	<i>1.80</i>	<i>0.20</i>	<i>1.64</i>	<i>0.20</i>	<i>1.17</i>	<i>0.16</i>	
50	<i>0.633</i>	<i>0.088</i>	<i>0.770</i>	<i>0.101</i>	<i>1.10</i>	<i>0.13</i>	<i>1.82</i>	<i>0.25</i>	<i>1.44</i>	<i>0.21</i>	<i>1.41</i>	<i>0.19</i>	<i>1.34</i>	<i>0.16</i>	<i>1.44</i>	<i>0.20</i>	<i>1.32</i>	<i>0.17</i>	<i>1.01</i>	<i>0.13</i>	<i>0.577</i>	<i>0.076</i>	
70	<i>0.908</i>	<i>0.122</i>	<i>1.119</i>	<i>0.151</i>	<i>1.29</i>	<i>0.17</i>	<i>1.24</i>	<i>0.15</i>	<i>0.92</i>	<i>0.11</i>	<i>0.912</i>	<i>0.131</i>	<i>0.777</i>	<i>0.093</i>	<i>0.731</i>	<i>0.092</i>	<i>0.525</i>	<i>0.061</i>	<i>0.353</i>	<i>0.048</i>	<i>0.194</i>	<i>0.027</i>	
90	<i>1.015</i>	<i>0.130</i>	<i>1.232</i>	<i>0.160</i>	<i>1.33</i>	<i>0.18</i>	<i>1.19</i>	<i>0.17</i>	<i>0.77</i>	<i>0.11</i>	<i>0.647</i>	<i>0.095</i>	<i>0.525</i>	<i>0.063</i>	<i>0.410</i>	<i>0.058</i>	<i>0.286</i>	<i>0.040</i>	<i>0.195</i>	<i>0.027</i>	<i>0.116</i>	<i>0.016</i>	
110	<i>1.005</i>	<i>0.140</i>	<i>0.941</i>	<i>0.129</i>	<i>1.05</i>	<i>0.13</i>	<i>1.07</i>	<i>0.14</i>	<i>0.79</i>	<i>0.11</i>	<i>0.617</i>	<i>0.081</i>	<i>0.539</i>	<i>0.063</i>	<i>0.514</i>	<i>0.068</i>	<i>0.503</i>	<i>0.070</i>	<i>0.386</i>	<i>0.044</i>	<i>0.196</i>	<i>0.024</i>	
130	<i>0.877</i>	<i>0.122</i>	<i>0.694</i>	<i>0.097</i>	<i>1.07</i>	<i>0.13</i>	<i>1.70</i>	<i>0.21</i>	<i>1.22</i>	<i>0.14</i>	<i>0.698</i>	<i>0.083</i>	<i>0.643</i>	<i>0.083</i>	<i>0.707</i>	<i>0.090</i>	<i>0.766</i>	<i>0.084</i>	<i>0.629</i>	<i>0.073</i>	<i>0.428</i>	<i>0.059</i>	
140	<i>0.800</i>		<i>0.590</i>		<i>1.10</i>		<i>2.10</i>		<i>1.44</i>		<i>0.800</i>		<i>0.740</i>		<i>0.846</i>		<i>0.850</i>		<i>0.820</i>		<i>0.570</i>		
150	<i>0.730</i>		<i>0.540</i>		<i>1.17</i>		<i>2.40</i>		<i>1.62</i>		<i>1.00</i>		<i>0.850</i>		<i>0.954</i>		<i>0.970</i>		<i>1.00</i>		<i>0.750</i>		
160	<i>0.670</i>		<i>0.480</i>		<i>1.25</i>		<i>2.60</i>		<i>1.75</i>		<i>1.20</i>		<i>1.00</i>		<i>1.08</i>		<i>1.03</i>		<i>1.10</i>		<i>1.00</i>		
170	<i>0.580</i>		<i>0.440</i>		<i>1.32</i>		<i>2.75</i>		<i>1.85</i>		<i>1.35</i>		<i>1.20</i>		<i>1.22</i>		<i>1.10</i>		<i>1.20</i>		<i>1.30</i>		
180	<i>0.540</i>		<i>0.400</i>		<i>1.40</i>		<i>2.85</i>		<i>2.00</i>		<i>1.40</i>		<i>1.29</i>		<i>1.35</i>		<i>1.20</i>		<i>1.30</i>		<i>1.70</i>		
ICS→	10.2	1.5	10.7	1.9	15.3	2.7	21.6	3.9	15.7	2.4	12.0	1.8	10.6	1.6	11.5	1.7	11.2	1.7	11.5	1.7	9.40	1.41	

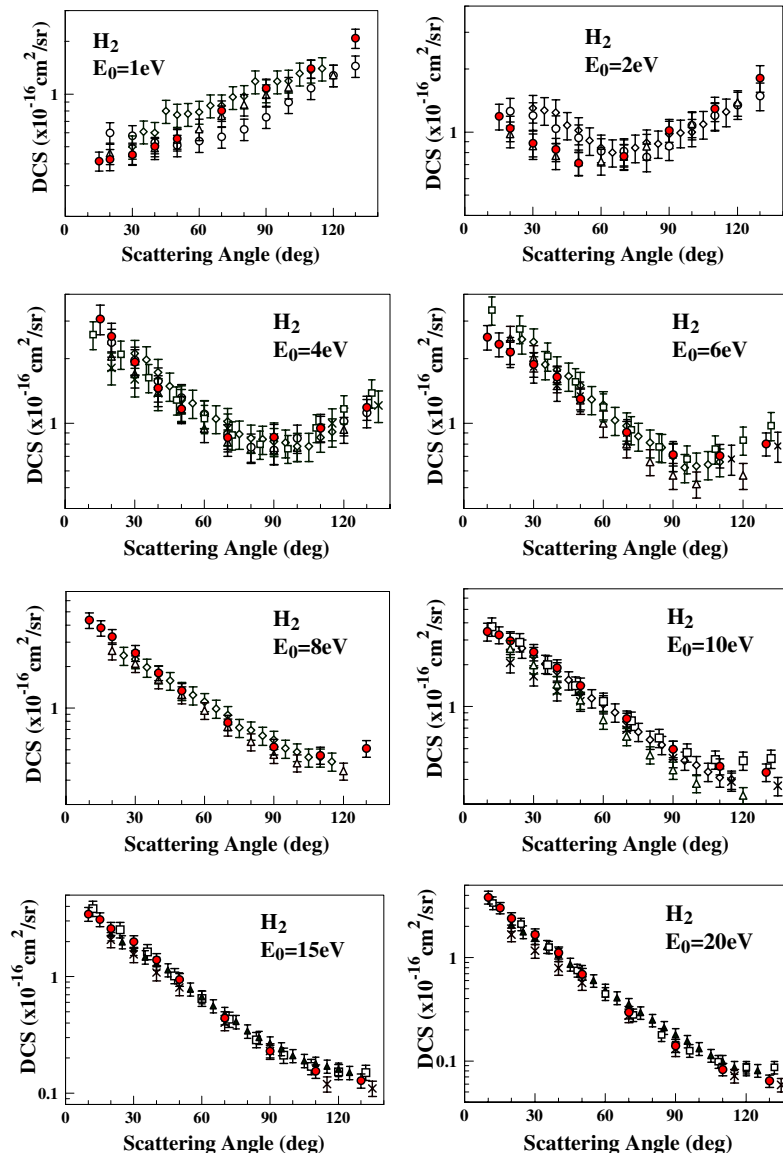


Figure 1. DCSs with 1 standard deviation error bars for elastic electron scattering from H₂. Legend: (●) present work; (Δ) Linder and Schmidt [8]; (○) Brunger *et al* [6]; (×) Trajmar *et al* [13]; (▲) Khakoo and Trajmar [20]; (◇) Furst *et al* [7] and (□) Shyn and Sharp [9]. See the text for discussion.

3.2. Molecular nitrogen

Our N₂ DCSs and ICSs are given in table 2 and figure 2 and show some of our DCSs compared with other experiments. The presence of the ²Π_g shape resonance, discovered first by Boness and Schulz [21] and modelled using the ‘Boomerang’ model by Herzenberg and others [22, 23], makes the elastic DCSs change shape rapidly in the region of 3.5 eV > E₀ > 1.5 eV. At E₀ = 1 eV, our results differ in the forward direction for θ ≤ 30° with the results of Sohn *et al* [24] and Sun *et al* [10] and to a smaller extent with these at E₀ = 1.5 eV. Otherwise at these low energies below ²Π_g shape resonance the DCSs are in excellent agreement. At E₀ = 2 eV, we compare the DCSs of Sun *et al* at E₀ = 1.98 eV. Even with this 20 meV difference, we observe significant difference with the DCSs of Sun *et al* [10] in the forward scattering area, likely due to the rapid variation

of the DCSs due to the E₀ sensitivity of DCSs in the region of influence of the ²Π_g shape resonance. However, at larger θ, our DCSs are in very good agreement with those of Sun *et al* [10]. The increase in DCSs at around θ = 90° observed by Sun *et al* [10] (but not by Shyn and Carignan [12]) is also observed in the present work. At E₀ = 2.5 eV, the present results are in excellent agreement with the DCSs of Sun *et al* [10], but not with the DCSs of Shyn and Carignan which again do not show the rise in DCSs at θ = 90°. However at E₀ = 3 eV, comparison with the DCSs of Shyn and Carignan [12] gives very good agreement, except that our DCSs are slightly raised around θ = 90°. Agreement with other DCSs at E₀ ≥ 5 eV is excellent. We make a note that the DCSs of Gote and Ehrhardt [26] at E₀ = 30 eV for large θ ≥ 90° (figure not shown here) are significantly lower than the majority of DCSs and ours,

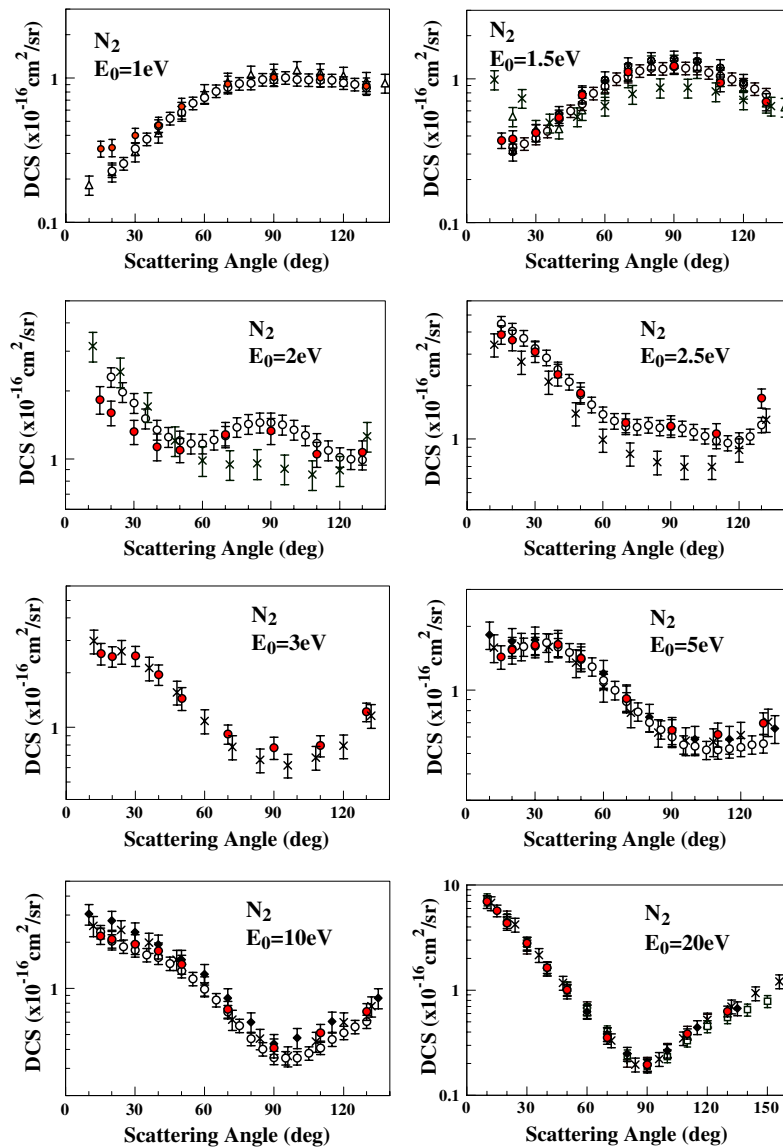


Figure 2. DCSs with 1 standard deviation error bars for elastic electron scattering from N₂. Legend: (●) present work; (Δ) Sohn *et al* [24] × 1.5; (○) Sun *et al* [10]; (◐) Shi *et al* [11]; (×) Shyn and Carignan [12]; (▲) Trajmar *et al* [13]; (◻) Gote and Ehrhardt [26]. See the text for discussion.

by about 30%. However this trend in their DCSs can also be observed (to a lower extent) at $E_0 = 20$ eV.

3.3. Integral cross-sections

Our DCSs were extrapolated to $\theta = 0^\circ$ and 180° (see tables) and then numerically integrated using a spline method to obtain ICSs. To gauge the influence of the extrapolations, they were flat-extrapolated at the ends of the DCS ranges in the small and large angle ranges. The difference in the integration was included as an error additional to the DCS error. This difference did not exceed more than 5%. At low E_0 values, where inelastic channels are either absent or remain smaller than the elastic, the ICS values should be close to the total cross-section (TCS).

For H₂, agreement between the TCSs of Dalba *et al* [27] and the ICSs of Linder and Schmidt [8], Trajmar *et al* [13], Shyn and Sharp [9] and Brunger *et al* [6] is excellent at low E_0 , but at the highest E_0 of this work, i.e. 30 eV, agreement with Trajmar *et al* [13] is not as good, but close to the limit of the error bars. At the high E_0 region, our results follow the ICSs of Shyn and Sharp [9] closest. We note that the H₂ ICS remain close to the TCSs of Dalba *et al*, which are in very good agreement with other TCSs, at E_0 up to 15 eV, but then drop significantly when compared to our error bars above 15 eV.

For N₂, we note good agreement with the TCSs of Kennerly *et al* [28], outside of the $^2\Pi_g$ resonance region, however at around $E_0 = 2$ eV we observe a large contribution from inelastic vibrational channels, as observed by Boness and Schulz [21] where the resonance whips up the molecule into high v levels of the ground state by forcing oscillations in the

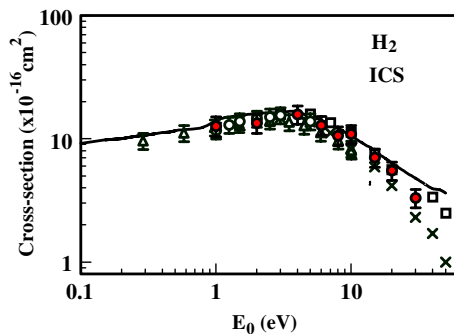


Figure 3. Integral cross-sections for elastic electron scattering from H_2 . Legend: (●) present work; (△) Linder and Schmidt [8]; (×) Trajmar *et al* [13]; (□) Shyn and Sharp [9] and (○) Brunger *et al* [6]. (—) Total cross-sections of Dalba *et al* [27]. See the text for discussion.

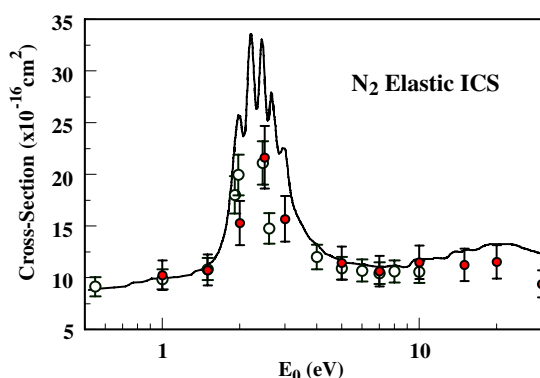


Figure 4. Integral cross-sections for elastic electron scattering from N_2 . Legend: (●) present work and (○) Sun *et al* [10]. (—) Total cross-sections of Kennerly [28]. See the text for discussion.

‘boomerang’ model where the potential of the ground state is made to change dynamically by the scattering electron. At $E_0 \geq 15$ eV, we note the increasing presence of inelastic channels (electronic excitation) leading to a separation between the TCS curve and our ICSs, similar to the case of H_2 .

4. Conclusions

We present recently measured DCSs for elastic scattering of low energy electrons from H_2 and N_2 , using the relative flow method with an aperture collimation source of gas [3]. The results show mostly very good to excellent agreement with previous DCS measurements, however with some noticeable differences. In H_2 , at low E_0 , our DCSs show, surprisingly, excellent agreement with the early 1971 work of Linder and Schmidt [8], whereas in N_2 we get best agreement with the recent work of Sun *et al* [10]. The results of Linder and Schmidt [8] come from a collaboration with their colleagues Andrick and Bitsch (see [8]) and results of Sun *et al* are a collaboration between careful theoretical modelling (close-coupling theory) and experiment over the region of the $^2\Pi_g$

resonance. Based on the results of our measurements we aim to undertake additional measurements of elastic electron scattering DCSs from additional larger targets such as Xe and polyatomic targets in the future.

Acknowledgments

This work was funded by grants from the National Science Foundation AMOP, Research in an Undergraduate Institution Program 0653450 and 0653452. MCAL and HS acknowledge support from Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

References

- [1] Brunger M J and Buckman S J 2002 *Phys. Rep.* **357** 215
- [2] Srivastava S K, Chutjian A and Trajmar S 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 2659
- [3] Khakoo M A, Keane K, Campbell C, Guzman N and Hazlett K 2007 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40** 3601
- [4] Khakoo M A *et al* 2008 *Phys. Rev. A* **77** 042705
- [5] Silva H, Muse J, Lopes M C A and Khakoo M A 2008 *Phys. Rev. Lett.* (in review)
- [6] Brunger M J, Buckman S J, Newman D S and Alle D T 1991 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 1435
- [7] Furst J, Magerefeh M and Golden D E 1984 *Phys. Rev. A* **30** 2256
- [8] Linder F and Schmidt H 1971 *Z. Naturforsch.* **26A** 1603
- [9] Shyn T W and Sharp W E 1981 *Phys. Rev. A* **24** 1734
- [10] Sun W, Morrison M A, Issacs W A, Trail W K, Alle D T, Gully R J, Brenan M J and Buckman S J 1995 *Phys. Rev. A* **52** 1229
- [11] Shi X, Stephen T M and Burrow P D 1993 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26** 121
- [12] Shyn T W and Carignan G R 1980 *Phys. Rev. A* **22** 923
- [13] Trajmar S, Register D F and Chutjian A 1983 *Phys. Rep.* **97** 219
- [14] Khakoo M A, Beckmann C E, Trajmar S and Csanak G 1994 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** 3159
- [15] Hughes M, James K E Jr, Childers J G and Khakoo M A 2003 *Meas. Sci. Technol.* **14** 841
- [16] Brunt J H, King G C and Read F H 1977 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **10** 1289
- [17] Nesbet R K 1979 *Phys. Rev. A* **20** 58
- [18] Register D F, Trajmar S and Srivastava S K 1980 *Phys. Rev. A* **21** 1134
- [19] Srivastava S K, Chutjian A and Trajmar S 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 1340
- [20] Khakoo M A and Trajmar S 1986 *Phys. Rev. A* **34** 146
- [21] Boness M J and Schulz G J 1973 *Phys. Rev. A* **8** 2883
- [22] Schulz G J 1973 *Rev. Mod. Phys.* **45** 423
- [23] Pavlovic Z, Boness M J, Herzenberg A and Schulz G J 1972 *Phys. Rev. A* **6** 676
- [24] Sohn W, Kochem K-H, Scheuerlein K-M, Jung K and Ehrhardt H 1986 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **19** 4017
- [25] Nickel J C, Mott C, Kanik I and McCollum D C 1988 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21** 1867
- [26] Gote M and Ehrhardt H 1995 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28** 3957
- [27] Dalba G, Fornasini P, Lazzizzera I, Ranieri G and Zecca A 1980 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **13** 2839
- [28] Kennerly A 1980 *Phys. Rev. A* **21** 1876

Low Energy Elastic Differential Electron Scattering from H₂O

H. Silva,² J. Muse,¹ M. C. A. Lopes,² and M. A. Khakoo¹

¹*Department of Physics, California State University, Fullerton, California 92831, USA*

²*Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, CEP 36036-900, Brazil*

(Received 21 January 2008; published 18 July 2008)

Normalized differential cross sections for elastic (rotationally averaged) electron scattering from gaseous water (H₂O) are obtained using the relative flow method against helium with a thin aperture collimating source of gas instead of a tube. This method obviates the use of gas kinetic molecular diameters for helium or water. Our measurements are found to be largely in quantitative disagreement with past differential elastic electron scattering measurements and suggest that present recommended electron scattering total cross sections for water be revised.

DOI: [10.1103/PhysRevLett.101.033201](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.033201)

PACS numbers: 34.80.Bm

Water is not only the third most abundant molecule in the Universe after H₂ and CO, it plays the major role in the existence of terrestrial life and weather [1]. In terms of electron-water interactions, elastic scattering is a dominant process, especially at low energy below 100 eV. Differential elastic electron scattering from H₂O has been studied experimentally as early as 1982 by Jung *et al.* [2] to as late as 2004 [3]. These measurements are in good agreement with each other and are supported by theoretical values of these differential cross sections (DCSs), but there remains a puzzling disagreement of these DCSs with absolute total cross section measurements, when these DCSs are angle integrated to yield integral cross sections (ICSs).

Accuracy in these DCSs is required for modeling electron collisions in biological tissues, especially when modeling DNA breakup by low energy electrons [4], knowing that DNA in tissue is hydrated [5]; water makes up about 60% of human tissue. Elastic scattering is the most probable process affecting the transport of slow electrons in organic tissue, needing accurate scattering cross sections for modeling this. In addition, tetrahertz absorption of radiation by tissues, much used in investigations of the structure of condensed matter, is sensitively dependent on electron-water cross sections [6].

We have recently conducted elastic electron scattering measurements using a significant modification of the “conventional” relative flow method [7] with an aperture replacing a conventional tube source of gas [8]. This modification obviates the need to know the molecular diameters of the gases used. In the popular relative flow method, the DCS for scattering of the unknown gas is determined by comparing scattering signals from a standard target (usually helium) with that of the unknown gas under identical collision region geometry conditions. To obtain the same profiles for both gas beams, when using a tube collimating source, the gases must be operated at pressures behind the collimating tube so that their mean-free paths are the same [9]. For a thin aperture source, the profile of the gas beam is invariant of the gas pressure, provided the mean-free path of the gas is greater than the

thickness of the aperture. Conventional relative flow methods using collimating tubes have several systematic limitations. First, the pressures of the unknown and calibrating gases must be accurately operated to obtain equal mean-free paths for both gases. Second, to calculate accurate mean-free paths, one must know accurate gas kinetic diameters (cross sections). For molecules which have permanent dipoles general viscosity measurements (see, e.g., Guthrie [10]) measure essentially the hard-sphere diameter (surface-molecule collisions) rather than dipole-dipole extensions of the molecular diameter (molecule-molecule collisions). For example, the quoted molecular diameter of water vapor from viscosity measurements is 4.60×10^{-8} cm, comparable to CO₂ 4.59×10^{-8} cm [10] which has no dipole moment. One would expect the dipole-dipole interactions in water to increase its gas kinetic diameter substantially and affect the results of the conventional relative flow experiment.

In our present setup, described in detail in [8], we made a series of elastic scattering DCS measurements for several primary alcohols [11], which were not available then, because their molecular diameters were not published. Initially we decided not to measure elastic DCSs for H₂O because of the already numerous DCS measurements [3,12–14], which were in reasonable agreement with each other. However, we later decided to measure DCSs for H₂O as an added test of our system, which had performed well for the alcohols. Preliminary measurements using H₂O at $E_0 = 20$ eV revealed that our apparatus (which is free from molecular diameter constraints [8]) provided measurements that were from 30% to 100% greater than the available measured DCSs, causing us to extend our *e*-H₂O DCS measurements to other incident electron energy (E_0) values.

Our experimental apparatus has been detailed before, e.g., Khakoo *et al.* [15]. Cylindrical electrostatic optics and double hemispherical energy selectors were utilized in the spectrometer. Energy loss spectra of the elastic peak were collected at fixed (E_0) values and scattering angles (θ) by multichannel scaling. The target gas beam was formed by

effusing the gas through a 0.3 mm diameter aperture in a 0.025 mm thick brass disk which was centrally flush mounted at the end of a 6.35 mm outside diameter and 4.3 mm inside diameter brass tube. The aperture was sooted to reduce secondary electrons, and was 6 mm below the axis of the electron beam. The tube was incorporated into a movable source arrangement [16] for the determination of accurate background scattering rates [17,18]. Temperatures in the gas flow system were at 74 °C, and >120 °C in the spectrometer and collision region areas. As a check, we repeated our measurements with the gas flow system at room temperature and found no difference in our DCS values for H₂O. We used doubly distilled water in a vacuum flask and repeatedly freeze-pump-thaw cycled it to remove dissolved gases.

Monitoring the energy position of the He⁻(2²S) resonance, with the movable gas source in and out of place, revealed a >0.03 V variation. We also observed a small yet noticeable nonlinear drop of scattered signal (at $E_0 = 20$ eV and $\theta = 30^\circ$) vs relative flow rate, in contrast to the linear behavior observed in earlier tests with ethylene, N₂, H₂, and methanol and ethanol [11], with a variation from the linear curve by about 5% at high pressures around 0.5 Torr indicating a possibility of dimer formation at these pressures, which would result in a reduced signal if the cross section between (H₂O)₂ and H₂O would increase proportional to the square of their respective dipole moments (3.2D and 1.84D), but the density of the dimer would be less than the monomer by the root-mass ratio. Hence the presence of dimers would lead to an overall upward increase in signal versus flow rate by ≈ 2 . Calculations based on binding energy of HNO₃-H₂O dimer complex formation by Tao *et al.* [19], applying the Boltzmann partition function for the HNO₃-H₂O and (H₂O)₂ dimer (binding energies of ≈ 0.4 and ≈ 0.2 eV, respectively), suggest that the fraction of dimers in our gas beam (at ≈ 0.6 Torr)

should be $< 10^{-5}$. The recent partition function calculations of Goldman *et al.* [20] show this to be significantly higher, i.e., $\approx 3 \times 10^{-3}$, when their graph is extrapolated to low pressures of around 0.6 Torr. This is relevant to the work of [12], since, using an ionization mass spectrometer, they did not observe (H₂O)₂ from a multicapillary tube source operating with a high 2 Torr pressure behind it, but it is possible that their ionization mass spectrometer could fragment the dimers to the level of an unobserved signal.

The DCS for water (DCS_{Wr}) is related to the DCS for He by

$$\text{DCS}_{\text{Wr}}(E_0, \theta) = \text{DCS}_{\text{He}}(E_0, \theta) \frac{\text{RFR}_{\text{He}} \text{Is}_{\text{Wr}}}{\text{RFR}_{\text{Wr}} \text{Is}_{\text{H}}} \sqrt{\frac{M_{\text{He}}}{M_{\text{Wr}}}}, \quad (1)$$

involving the relative flow rates (RFR, s⁻¹) of helium and water, the incident electron beam fluence (Is, s⁻¹) for helium and water and the molecular masses (M, kg) of helium and water, appropriately subscripted. The elastic DCSs for helium used are well established [21,22]. Is did not vary by more than 10% for a run comprising of the different gases. DCS were determined at E_0 values of 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, and 100 eV for θ ranging from 5° to 130°. Because of limited space, a small selection of our DCSs will be discussed here. These DCSs were integrated over angle to obtain ICSs.

Figure 1 shows our DCSs at E_0 values of 4, 6, and 20 eV. At $E_0 = 4$ eV, we observe best agreement with the theory of Varella *et al.* [23] using the successful Schwinger multichannel model, especially at $\theta \leq 60^\circ$, and observe good agreement with Cho *et al.* [3] and Shyn and Cho [13]. Our DCSs are in excellent shape agreement, but consistently higher than other experiments, but at $E_0 = 6$ eV we note that our DCSs are in reasonable quantitative agreement only with Shyn and Cho [13] at $\theta < 60^\circ$, being higher by about 40% on average with other measurements. Agreement with

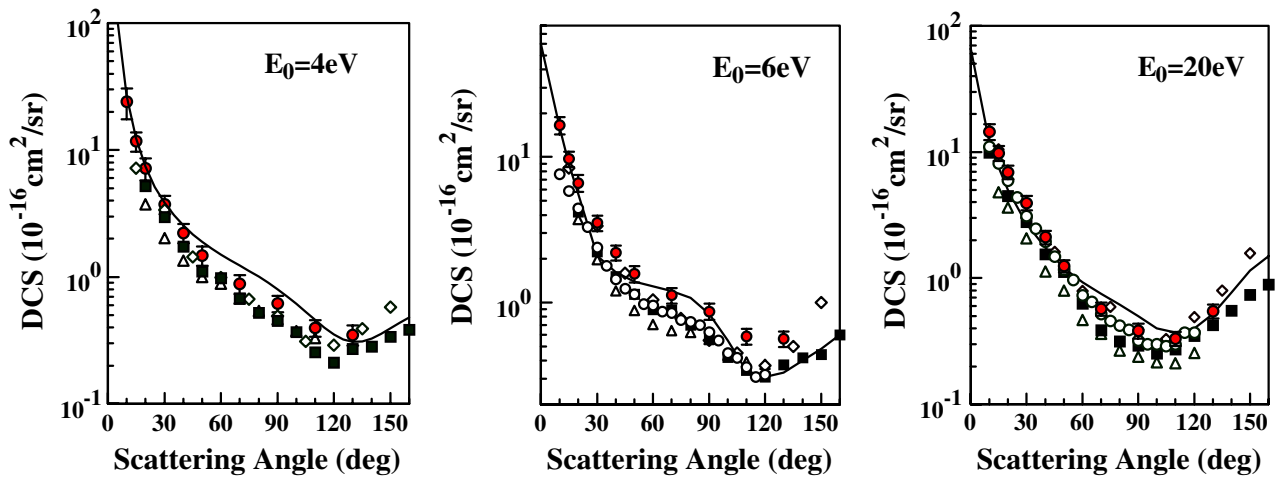


FIG. 1 (color online). Elastic electron scattering DCSs for H₂O at $E_0 = 4, 6,$ and 20 eV. Legend: experiments: ● present experiment, △ Danjo and Nishimura [12], ◇ Shyn and Cho [13], ○ Johnstone and Newell [14], ■ Cho *et al.* [3]. Theory: (solid line) Schwinger multichannel method with polarized pseudostates and with Born closure, Varella *et al.* [23]. See text for discussion.

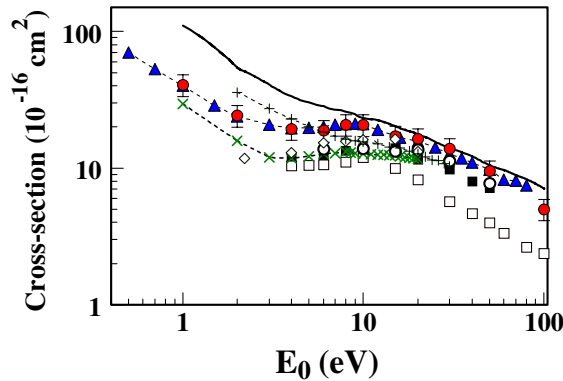


FIG. 2 (color online). Low energy total and integral elastic electron scattering cross sections for H_2O . Legend: Experiments: ● Present experiment (ICS), □ Danjo and Nishimura [12] (ICS), ◇ Shyn and Cho [13] (ICS), ○ Johnstone and Newell [14] (ICS), ■ Cho *et al.* [3] (ICS); × Sueoka *et al.* [27] (TCS), — Kimura *et al.* [26] (TCS), and ▲ Szmytkowski [28] (TCS). Theory: + Varella *et al.* [23].

the theory of Varella *et al.* [23] is reasonable for $\theta \leq 90^\circ$, but with qualitative differences at larger θ . For $E_0 = 20$ eV, very good agreement with Shyn and Cho [13] and Johnstone and Newell [14] is found, but noticeable disagreement with theory [23] exists. At both energies, we see excellent qualitative agreement with the most recent DCSs of Cho *et al.* [3], but quantitative difference by about 40%–50%. The DCSs of Cho *et al.* [3] are important as they cover essentially the full θ range, using a magnetic angle changing system [24]. The fact that our results are larger can be hypothesized to a too-small molecular diameter used in previous experiments. From our flow measurements (see Ref. [8] for details) we estimate the molecular diameter (δ) with $\approx 10\%$ accuracy from gas kinetic cross sections related to the flow of gas in our experiment. The value of δ used by the previous measurements was 4.2×10^{-8} cm (see, e.g., [3]). However, our flow measurements provide a δ value for water $7.4 \pm 0.7 \times 10^{-8}$ cm, different by a factor of ≈ 1.8 . H_2O has a permanent dipole (1.84D) that would increase its effective δ from that of a pure hard sphere to include soft-sphere (long range) scattering. An estimate using data from [25] of gas beam profile angular widths versus mean free paths, assuming Gaussian profile beams and that the electron beam scatters off the forward gas beam gives the result that using a lowered δ value in a relative flow experiment results in DCSs that are lower by the ratios of δ , i.e., ≈ 1.75 .

Figure 2 shows our electron- H_2O ICSs, which are compared to both total cross sections (TCS) and other ICS values. The TCS values of Kimura *et al.* [26] are recommended TCSs in the recent review of Itikawa and Mason [1], after they revised the TCSs of Sueoka *et al.* [1,27]. Szmytkowski and co-workers have repeated TCS measurements in H_2O [28] as well as D_2O [29], but found at most a 2%–3% variation in their initial [30] TCSs for H_2O and no

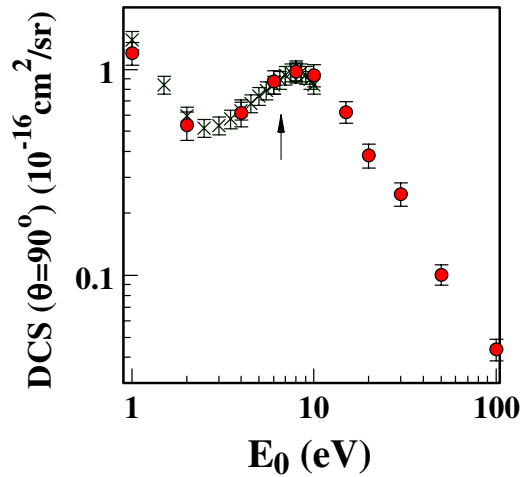


FIG. 3 (color online). Comparison of the present, ●, elastic scattering DCSs at $\theta = 90^\circ$ with the relative DCSs of Seng and Linder [33], ×, normalized to present DCSs at $E_0 = 8$ eV (arrowed). See text for discussion.

isotope effect in their D_2O TCSs [29] relative to H_2O . Our ICSs agree best with Shyn and Cho, but generally all ICSs remain significantly lower than ours. Our ICSs show excellent quantitative agreement at low E_0 with the TCSs of Szmytkowski [30] only, falling significantly below their TCS at $E_0 = 100$ eV. This level of agreement with different experimental techniques is significant. The disagreement at large E_0 is where the sum of excitation [31] and ionization [32] cross sections become significant (in the range of 10%–30%). Clearly, the recommended values of TCS for H_2O by [1] should be revised to the Szmytkowski values with which we agree excellently at low E_0 values. We also note that the theoretical ICSs of Varella *et al.* [23] produce results close to our values, but their shape differs from measurements.

There are no available experimental quantitative DCSs measured for $E_0 \leq 2$ eV. Hence, we compared our DCSs with the early, pioneering low energy relative DCS measurements of Seng and Linder [33], who carefully calibrated their spectrometer for different E_0 at $\theta = 90^\circ$. Figure 3 compares our $\theta = 90^\circ$ DCSs across the full E_0 range of 1 to 100 eV with the “excitation function” of Seng and Linder [33] which ranges from $E_0 = 1$ to 10 eV. Clearly, the agreement is excellent supporting the reliability of our DCSs.

We have measured accurate DCSs for elastic scattering from H_2O , using a thin aperture gas source [8], in a movable source setup [16]. This work improves our knowledge of recommended cross sections for electron scattering from H_2O , by accurately extending the elastic scattering DCSs to $E_0 = 1$ eV. These DCSs impact the modeling of low energy electron transport in water-containing systems of interest in biomedical fields and in astrophysics and plasma physics and will be published in full in a longer paper.

This work was supported by the National Science Foundation under Grants No. 0653450 and No. 0653452. We acknowledge important discussions with Dr. Vincent McKoy and Dr. Carl Winstead (California Institute of Technology, USA), Dr. Charles P. Malone (Jet Propulsion Laboratory, USA) and Dr. Fu-Ming Tao (California State University Fullerton, USA). M. C. A. L. and H. S. acknowledge support from Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). We thank Dr. Marcio Bettega for supplying tabulated data from [23].

-
- [1] Y. Itikawa and N. Mason, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34**, 1 (2005).
- [2] K. Jung, T. Antoni, R. Mueller, K.-H. Kochem, and H. Ehrhardt, *J. Phys. B* **15**, 3535 (1982).
- [3] H. Cho, Y. S. Park, H. Tanaka, and S. J. Buckman, *J. Phys. B* **37**, 625 (2004).
- [4] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, *Science* **287**, 1658 (2000).
- [5] M. Folkard, K. M. Prise, B. Brocklehurst, and B. D. Michael, *J. Phys. B* **32**, 2753 (1999).
- [6] See, e.g., X. Jing, J. Galan, G. Ramian, P. Savvidis, A. Scopatz, R. R. Birge, S. J. Allen, and K. Plaxco, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **5602**, 19 (2004).
- [7] S. K. Srivastava, A. Chutjian, and S. Trajmar, *J. Chem. Phys.* **63**, 2659 (1975).
- [8] M. A. Khakoo, K. Keane, C. Campbell, N. Guzman, and K. Hazlett, *J. Phys. B* **40**, 3601 (2007).
- [9] J. C. Nickel, P. W. Zetner, G. Shen, and S. Trajmar, *J. Phys. E* **22**, 730 (1989).
- [10] A. Guthrie, *Vacuum Technology* (Wiley, New York, 1963), p. 184.
- [11] M. A. Khakoo, J. Blumer, K. Keane, C. Campbell, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, R. F. da Costa, L. G. Ferreira, M. A. P. Lima, and M. H. F. Bettega, *Phys. Rev. A* **77**, 042705 (2008).
- [12] A. Danjo and H. Nishimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1224 (1985).
- [13] T. W. Shyn and S. Y. Cho, *Phys. Rev. A* **36**, 5138 (1987).
- [14] W. M. Johnstone and W. R. Newell, *J. Phys. B* **24**, 3633 (1991).
- [15] M. A. Khakoo, C. E. Beckmann, S. Trajmar, and G. Csanak, *J. Phys. B* **27**, 3159 (1994).
- [16] M. Hughes, K. E. James, Jr., J. G. Childers, and M. A. Khakoo, *Meas. Sci. Technol.* **14**, 841 (2003).
- [17] E. Schow, K. Hazlett, C. Medina, G. Vitug, J. G. Childers, I. Bray, and M. A. Khakoo, *Phys. Rev. A* **72**, 062717 (2005).
- [18] J. G. Childers, K. James, M. Hughes, I. Bray, M. Baertschy, I. Kanik, and M. A. Khakoo, *Phys. Rev. A* **69**, 022709 (2004).
- [19] Fu-M. Tao, K. Higgins, W. Klemperer, and D. D. Nelson, *Geophys. Res. Lett.* **23**, 1797 (1996).
- [20] N. Goldman, C. LeForestier, and R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A* **108**, 787 (2004).
- [21] R. K. Nesbet, *Phys. Rev. A* **20**, 58 (1979).
- [22] D. F. Register, S. Trajmar, S. K. Srivastava, *Phys. Rev. A* **21**, 1134 (1980).
- [23] M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *J. Chem. Phys.* **111**, 6396 (1999).
- [24] F. H. Read and J. M. Channing, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 2372 (1996).
- [25] F. Rugamas, D. Roundy, G. Mikaelian, G. Vitug, M. Rudner, J. Shih, D. Smith, J. Segura, and M. A. Khakoo, *Meas. Sci. Technol.* **11**, 1750 (2000).
- [26] M. Kimura, O. Sueoka, A. Hamada, and Y. Itikawa, *Adv. Chem. Phys.* **111**, 537 (2000).
- [27] O. Sueoka, S. Mori, and Y. Katayama, *J. Phys. B* **19**, L373 (1986).
- [28] C. Szmytkowski and P. Mozejko, *Optica Applicata* **36**, 543 (2006).
- [29] C. Szmytkowski, K. Maciąg, Piotr Koenig, A. Zecca, Stefano Oss, and R. Grisenti, *Chem. Phys. Lett.* **179**, 114 (1991).
- [30] C. Szmytkowski, *Chem. Phys. Lett.* **136**, 363 (1987).
- [31] P. A. Thorn, M. J. Brunger, H. Kato, M. Hoshino, and H. Tanaka, *J. Phys. B* **40**, 697 (2007).
- [32] Y.-K. Kim and M. E. Rudd, *Phys. Rev. A* **50**, 3954 (1994).
- [33] G. Seng and F. Linder, *J. Phys. B* **7**, L509 (1974).

Electron scattering from H₂O: Elastic scattering

M. A. Khakoo,¹ H. Silva,² J. Muse,¹ M. C. A. Lopes,² C. Winstead,³ and V. McKoy³

¹*Department of Physics, California State University, Fullerton, California 92831, USA*

²*Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, CEP 36036-330, Brazil*

³*A. A. Noyes Laboratory of Chemical Physics, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125, USA*

(Received 18 September 2008; published 19 November 2008)

Differential cross sections for elastic electron scattering from gaseous water are reported. The measurements are obtained using the relative flow method with He as the standard gas and a thin collimating aperture source of gas instead of a conventional needle source. Differential cross sections were measured at incident energies of 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, and 100 eV for scattering angles ranging from 5° to 130° and integrated over angles to obtain integral cross sections. Corresponding calculations of the differential cross section are carried out using the Schwinger multichannel method, employing extensive basis sets and considering polarization and dipole-scattering effects. Whereas excellent qualitative agreement with past measurements of differential cross sections is observed, our measurements are found to be consistently in significant quantitative disagreement with these measurements. The present calculations, on the other hand, generally agree in magnitude with previous results.

DOI: [10.1103/PhysRevA.78.052710](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.78.052710)

PACS number(s): 34.80.Bm

I. INTRODUCTION

Water plays a major role in life on Earth and is the third most abundant molecule in the universe after H₂ and CO. It also is important as a greenhouse gas [1] and in the dynamics of the troposphere, where much of our terrestrial water vapor lies. Among electron-water interactions, elastic scattering is a dominant process at energies below 100 eV [1]. In-depth modeling of electron transport in water or water-containing media (including living tissue) requires accurate elastic and inelastic cross sections, both integral and differential. Such modeling has been initiated by Pimblott and Siebbeles [2].

In view of their importance, much effort has been aimed at measuring the electron cross sections for water vapor. Elastic, inelastic, and total cross sections have been measured by several groups. A summary of this work is given in the recent and comprehensive review of Itikawa and Mason [1]; here, we mention only some relevant experiments. All total cross-section (TCS) measurements have been based on the Beer-Lambert law (see, e.g., Ref. [3]). Sueoka *et al.* [4] measured the TCSs for both positrons and electrons from 1 to 400 eV using a long scattering chamber (69.2 cm) incorporated into a time-of-flight system. In the linear transmission arrangement of Szmytkowski [3], a steady, highly collimated electron beam traverses a short gas cell (3.05 cm); this system is restricted to low incident energies, 0.5–80 eV. In both experiments, the difficulty of discriminating between unscattered electrons and electrons elastically scattered in the near-forward direction by the strong dipole of H₂O introduces uncertainty. Indeed, Kimura *et al.* [5] substantially revised the results of Sueoka *et al.* to correct for elastically forward-scattered electrons (see also [1]). The revised values of Kimura *et al.* greatly exceed all other experimental TCSs below 10 eV. Transmission setups similar to that used by Szmytkowski [3] were employed by Sağlam and Aktekin [6] and Nishimura and Yano [7], who obtain good agreement with the results of Szmytkowski [3]. The instrument of the Trento group [8] is of the well-known Ramsauer

type, designed for intermediate-energy TCS measurements. Szmytkowski and co-workers have repeated their linear transmission measurements with different setups for H₂O [9] for energies from 0.5 to 370 eV and for D₂O [10] for energies from 0.4 to 100 eV in collaboration with the Trento group, who extended their measurements from 81 to 2707 eV, with very good overlap in the 81–100 eV region. The D₂O experiments were undertaken with the aim of detecting any isotopic effects due to different rotational population distributions. No significant effect was observed above 1 eV; however, below 1 eV “intriguing” [10] differences between the results of [3,10] could be observed, with the D₂O TCSs exceeding those for H₂O by as much as 16%, just outside the error bars.

Angle-differential elastic electron scattering from H₂O was studied as early as 1974 by Seng and Linder [11], who measured the relative cross section at a fixed angle of 90°. Differential cross sections (DCSs) at multiple angles were generated as early as 1982 by Jung *et al.* [12] and have since been measured by numerous groups [13–18]. The measurements of Seng and Linder [11] are relative, but the others were made absolute through normalization. All these measurements, except those of Katase *et al.* [14], used tube collimating sources for their target beam generation and invoked the conventional relative flow [19] to normalize the DCSs by comparison with a test gas, Ar or Ne in the case of Jung *et al.* [12] and He in all other cases. Katase *et al.* [14] measured relative DCSs from 100 to 1000 eV using a gas cell target and normalized their results to He. Katase *et al.* also calculated DCSs using two model potentials. The most recent DCS measurements, by Cho *et al.* [18], cover essentially the entire range of scattering angle (θ) from 10° to 180° using a magnetic angle-changer (MAC) device [20]. These various DCS measurements [12–18] are in very good qualitative agreement with each other, but significant quantitative disagreements exist among them. In addition, when angle integrated, they yield integral cross sections (ICSs) that are significantly smaller than the measured TCSs even at low

energy, reflecting the difficulty of integrating the dipole-induced forward peak in the DCS.

Early calculations of low-energy elastic electron scattering from H_2O were carried out by Gianturco and Thompson [21] using a local polarization potential and treating exchange through orthogonalization and by Jain and Thompson [22] employing local exchange and polarization potentials. More recent calculations include those by Brescansin *et al.* [23] using the Schwinger multichannel (SMC) method in the static-exchange approximation (i.e., neglecting polarization); by Gianturco and Scialla [24] using local exchange and polarization potentials; by Rescigno and Lengsfeld [25] using the complex-Kohn method and a first-principles treatment of polarization; by Okamoto *et al.* in a local-potential formulation [26]; by Greer and Thompson using exact exchange and local polarization within a single-center expansion formalism [27]; by Machado *et al.* using the iterative Schwinger method in the static-exchange approximation [28]; by Gianturco *et al.* using exact exchange, local polarization, and explicitly considering rotation within the adiabatic approximation [29]; and by Varella *et al.* [30] and Natalense *et al.* [31] using the Schwinger multichannel method with pseudopotentials (SMCPP) in the static-exchange approximation. Recently, multicenter scattering was studied by Aouchiche *et al.* [32] for both gaseous and liquid H_2O using a local-potential formulation, while progress toward extending high-level scattering calculations into the condensed phase was discussed by Caron *et al.* [33] and Bouchiha *et al.* [34]. Muñoz *et al.* [35] reported stopping powers for electrons (E_0 from 50 eV to 5 keV) and recommended total scattering cross sections from 7.5 eV to 10 keV. Incorporating available inelastic and elastic cross sections into a Monte Carlo algorithm, Muñoz *et al.* [36] also reported a cross-section set developed from their own and literature data and used that set for Monte Carlo simulation of single-electron tracks in 500 mTorr of water vapor as a step toward simulation of radiation damage in living tissues. The most recent and sophisticated gas-phase calculations of the (vibronically) elastic cross section are those of Faure *et al.* [37,38], who used the R -matrix approach with a correlated wave function and computed rotationally resolved cross sections within the adiabatic approximation. At 4 and 6 eV, where comparison is possible, the rotationally summed DCSs of Faure *et al.* agree well with the measurements of Cho *et al.* [18] from 20° to 180° , but yield a substantially larger elastic ICS when integrated [37].

In this paper, we report calculated and experimental DCSs for elastic electron scattering from H_2O . We recently initiated a program of elastic electron-scattering measurements from polyatomic molecules using an improvement in the “conventional” relative flow method [19] wherein the conventional collimating tube gas source is replaced with a thin aperture. In this way, we remove the dependence of the gas source collimation on the gas-kinetic molecular diameter of either H_2O or the test gas (He). We measured DCSs for collision energies E_0 of 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, and 100 eV for θ ranging from 5° to 130° . These measurements were normalized to helium elastic DCSs. The calculations use the Schwinger multichannel method [39] within an extensive one-electron basis set. Polarization effects are in-

cluded, and a correction for long-range scattering by the dipole potential is applied to improve the accuracy of the forward DCS and the ICS. We compare our results with each other as well as with existing experimental and calculated DCSs for H_2O . We also compare our derived ICSs to each other and to existing ICSs and TCSs. We note here that a Letter with a subset of our experimental DCSs was published previously [40].

II. METHOD

A. Experiment

The experimental setup uses a modification of the “conventional” relative flow method that was first implemented by Srivastava *et al.* [19] and has been discussed in more detail elsewhere—e.g., in Brunger and Buckman [41]. Our innovation is to use a thin aperture source of gas instead of a tube collimator, so that one does not need to know the molecular diameters of the gases (see, e.g., [42–44]). In the relative flow method, which has been the only method available to date to enable measurement of DCSs, the DCS for scattering of the unknown gas is determined by comparing scattering signals from a standard target (usually helium gas) with that of an unknown gas under identical collision region geometry conditions while monitoring the gas flow rate of both target gases. Identical geometry conditions require that the electron beam profile, the electron detector profile, and the target gas beam profile at the electron-gas collision region be the same for both the standard gas and the unknown gas. To maintain the same profiles for both target beams when using a tube collimating source, the two gases must be operated at tube drive pressures that produce the same mean free paths [41]. For a thin aperture source, on the other hand, the profile of the gas beam is independent of the gas pressure, provided the mean free path (roughly and conservatively estimated) of the gas is greater than the thickness of the aperture (a condition that easily provides operation over a range of gas pressures behind the source). Our present gas-handling setup and implementation are described in detail in [42]. However, there are some important differences regarding the handling of H_2O in our experiment; notably, the gas-handling tubing (copper) in our system was heated to a constant temperature of 74°C to ensure that the water did not condense on the tubing. The gas-handling tubing in the vacuum chamber was made of Teflon, and this was heated to a temperature of 90°C . Repeated flow rate measurements during the course of this experiment revealed that the relative flow rate did not change by more than 2% for a given drive pressure setting. The temperature remained constant to within $\pm 2^\circ\text{C}$. The water was doubly distilled and placed in a vacuum flask that was sealed with an O-ring to the gas-handling system. The water was freeze pumped and thawed repeatedly (about 6 times or more) to remove dissolved gases. Measurements of the relative flow rate \dot{N}_R , which is directly proportional to the flow rate of gas through the system, \dot{N} , as a function of drive pressure P_s were made by filling a closed volume and determining the (linear) rate of rise of pressure in the gas-handling line, as measured by a

TABLE I. Experimental a and ε coefficients determined from \dot{N}_R measurements in our experiment at different values of T for several gaseous (upper section) and vapor targets (lower section). The correction factor ξ [according to Eqs. (1a) and (1b)] can be either expressed via a direct relation with the system geometry ($=DA/L$) or an inverse \sqrt{M} relation. The value of ξ for gaseous targets is 1 since these directly obey Eqs. (1a) and (1b), to give an average relative $a\sqrt{M}$ (relative $\text{kg}^2 \text{m}^2 \text{s}^{-2}$) of 0.313 ± 0.009 (a factor dependent on the gas handling system's physical dimensions). However, the vapors do not obey Eqs. (1a) and (1b) and a has to be corrected. See text for discussion of corrections used.

Gas	T (°C)	a (s ⁻¹)	ε (Torr ⁻¹)	δ (10 ⁻⁸ cm)	M	$a\sqrt{M}\xi$	ε/δ^2	$\xi=1/L_f$	$\xi=\sqrt{M_f}$
H ₂	25	0.2181	1.050	2.74	2.016	0.310	1.40	1	1
He	25	0.1551	0.739	2.18	4.002	0.310	1.56	1	1
He	47	0.1611	0.638	2.18	4.002	0.322	1.34	1	1
He	74	0.1615	0.659	2.18	4.002	0.323	1.39	1	1
N ₂	25	0.0596	2.115	3.75	28.02	0.316	1.50	1	1
C ₂ H ₄	25	0.0566	4.070	4.95	28.02	0.300	1.66	1	1
H ₂ O	74	0.0242	7.792	7.25	18.02	0.313	1.48	0.33	9.25
H ₂ O	24	0.02544	6.943	7.00	18.02	0.313	1.42	0.34	8.41
CH ₃ OH	47	0.0387	5.722	6.30	32.04	0.313	1.44	0.70	2.04
CH ₃ OH	74	0.0475	4.614	5.67	32.04	0.313	1.44	0.86	1.36
C ₂ H ₅ OH	47	0.0352	7.346	7.15	46.07	0.313	1.44	0.76	1.72
C ₂ H ₅ OH	74	0.0373	6.508	6.73	46.07	0.313	1.44	0.81	1.53
C ₃ H ₇ OH	74	0.0288	8.095	7.49	60.11	0.313	1.44	0.71	1.96
C ₄ H ₉ OH	74	0.0212	9.754	8.23	74.12	0.313	1.44	0.58	2.94

capacitance manometer which was monitored by the experiment computer [42]. The resulting \dot{N}_R vs P_s curve was fitted to a second-order polynomial in P_s with a high correlation coefficient (greater than 0.999). This second-order polynomial has some physical significance [43,44] because it can be expressed as

$$\dot{N} = \frac{\kappa\sqrt{N_A}A}{\sqrt{(2\pi MkT)}} P_s \left[1 + \frac{2\sqrt{\pi}\delta^2 D}{10\sqrt{2kT}} P_s \right] \quad (1a)$$

and can be simplified using two constants as

$$\dot{N} = aP_s[1 + \varepsilon P_s], \quad (1b)$$

where κ is the Clausing (geometrical transmission) factor for gas in the reservoir leaving the exit orifice of the system and is dependent on the geometry of the gas-handling system. For a straight tube of diameter D and length L of the gas-handling system and exit area A , κ equals $D/3L$ [43,44]. M is the molar mass of the gas, N_A is Avogadro's number, k is Boltzmann's constant, and T is the temperature of the gas. Thus for a fixed T , the linear part of Eq. (1a) and (1b) (constant a) depends only on the geometry of the gas-handling system, but the effect of the extra P_s term, (the nonlinearity constant ε), depends on the gas-kinetic molecular diameter squared δ^2 (\approx the gas-kinetic molecular cross section). We have measured \dot{N}_R for He, H₂O, and other gases and have normalized the coefficients for the linear and nonlinear parts to the molar mass of He and its δ^2 value, respectively. From this table we should be able to obtain the molar masses and δ^2 for the other gases from the a and ε coefficients. Table I shows the results for several gases and vapors. From Table I, we note that for regular gases, the a coefficient is inversely

proportional to the square root of the molecular mass of the gas, while the ε term is proportional to δ^2 , as expected. However, this is not the case for the vapors, and a has to be modified by a scaling factor ξ that can be interpreted as a change in some effective DA/L dimension of the gas handling system or as a change in the M value of the gas due to the production of multimers—e.g., for H₂O this would seem to imply the production of (H₂O)₉, which would be incorrect. The possible presence of dimers in low-pressure water vapor was investigated theoretically by Goldman *et al.* [45], who calculated the equilibrium constant for water dimerization using the most accurate water dimer potential energy surface. We have interpolated their partial fraction of (H₂O)₂/H₂O as a function of pressure of H₂O and find that, at our P_s of 0.5 Torr for H₂O, the dimer fraction should be conservatively at most $<3 \times 10^{-3}$ and probably closer to 10^{-5} . Interestingly, Danjo and Nishimura [13] operated their multicapillary gas source of H₂O at a high pressure of 2 Torr, yet failed to detect the presence of (H₂O)₂ in their beam with a quadrupole mass spectrometer placed downstream of the gas source. While it could be that the ionization of (H₂O)₂ is dissociative and defeats this detection technique for dimers, their result is consistent with the results of [45]. This arguably suggests that the factor in a is due to DA/L —i.e., a decrease in D or A or an increase in L . An increase in L possibly indicates that the vapor is sticking to the sides of tubing and spending about 3 times longer in the tube (see ξ in Table I for H₂O). However, this does not affect the flow rate, which is determined by the gas bleed valve setting. To be sure we were not getting condensation in the gas bleed valves, these were also heated to 74 °C. Nonetheless, a definitive measurement of dimers in the beam should be made using a negative-ion-mass spectrometer, and we plan to do this in the near future.

Another feature of Table I is that the value of δ^2 may be determined from the nonlinear part of Eq. (1b)—viz., the ε term. From normalization we obtained the value of $(7.13 \pm 0.37) \times 10^{-8}$ cm for δ , which is significantly higher than that quoted by other workers (e.g., [15]), around 4.2×10^{-8} cm. This result was also discussed in our Letter [40] and may have ramifications for the DCSs measured for H₂O using relative flow with collimating tube sources, as discussed in the next section.

The possibility of gas condensation was checked by repeating measurements at different relative flow rates, and it was found that low-pressure flow rate measurements could be reproduced after high-pressure flow rate measurements and vice versa. However, it was observed that water did condense on the outer walls of the vacuum chamber, resulting in raised base pressures, normally 1×10^{-7} Torr to 1.5×10^{-7} Torr (our experimental pressure with gas running into the target region was in the range from 8×10^{-7} to 1.5×10^{-6} Torr). This pressure reverted back to normal base pressure within about 4–6 h of pumping. We also attempted to detect dimers in the beam by looking at forward-electron-scattering effects (see second paragraph following), without success.

Our experimental apparatus (spectrometer, vacuum chamber, control equipment) has been described in detail in previous papers—e.g., Khakoo *et al.* [46]—and only a brief description will be given here. The electron gun and the detector employed double-hemispherical energy selectors, and the apparatus was made of titanium. Cylindrical lenses were utilized, and the system was baked to about 130 °C with magnetically free biaxial heaters [47]. The analyzer detector was a discrete dynode electron multiplier [48] with extremely low background rate of <0.01 Hz and capable of linearly detecting $>10^5$ Hz without saturating. The remnant magnetic field in the collision region area was reduced to less than 1 mG by using a double μ -metal shield as well as a coil that eliminated the vertical component of the Earth's magnetic field. Typical electron currents were around 20 nA, with an energy resolution of 50–60 meV, full width at half maximum. The electron beam could be easily focused at 1 eV and remained stable, varying less than 10% at maximum, during the day's data taking. The energy of the beam was established by repetitively (at least daily) determining the dip in the elastic scattering of the 2^2S He⁻ resonance at 19.366 eV [49] to be stable to better than ± 10 meV during an experimental run (1 day). Typically the contact potential varied as the electron beam settled with time. This contact potential depends sensitively on the setting of the monochromator's double hemispheres combined with the extraction voltage setups near the filament and varies slowly on a daily basis. In our case, for a filament heater power supply voltage of approximately 4.3 V, and 2.2 A, our contact potential was typically 0.85 V (i.e., the electrons had a 0.85 eV kinetic energy for a lens operating at 0 V with respect to the filament). It varied during our experiments with H₂O from 0.75 to 0.95 V. (As an interesting note, it varies most significantly during the final days' lifetime of the filament—our case to nearly 1.5 V.) Energy loss spectra of the elastic peak were collected at fixed E_0 values and electron scattering angles θ by repetitive, multichannel-scaling techniques. The

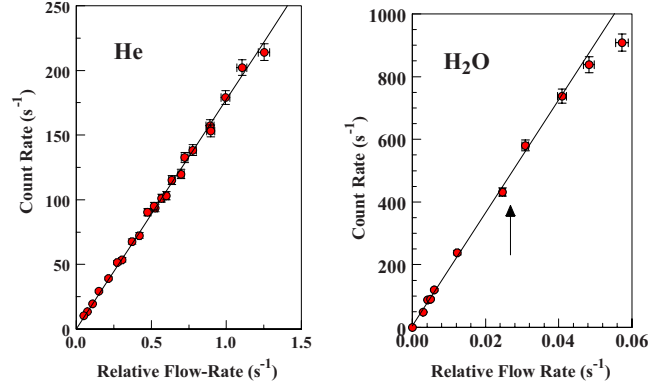


FIG. 1. (Color online) (●) Scattered electron signal rate (background corrected) vs gas flow rate for He and H₂O at $E_0=20$ eV and $\theta=30^\circ$ and (solid line) linear fit to data. Note that while He displays a linear dependence, H₂O shows a nonlinear dependence at higher pressures. The arrow in the figure for H₂O is approximately the upper limit in flow rate region of operation of our experiment.

effusive target gas beam was formed by flowing gas through an aperture, which was constructed by mounting a thin disk of 0.025-mm-thick brass shim stock into a flush recess at the end of brass tube, with an outer diameter of 6.35 mm and an inner diameter of 4.3 mm, as an aperture source. The aperture (0.3 mm diameter) was punched into the shim stock with a straight sharp sewing needle, while the brass tube was rotating in the lathe (thus the aperture was located centrally and flush at the end of the tube), sooted to reduce secondary electrons, and placed 6 mm below the axis of the electron beam. The tube was incorporated into a moveable-source [50] arrangement. The moveable-gas-source method has already been well tested in our laboratory and determines background scattering rates expediently and accurately in electron scattering experiments.

Monitoring the energy position of the He⁻ (2^2S) resonance, with the moveable gas source in and out of place, revealed a <0.03 V potential variation in the system. We also observed a small, yet noticeable ($\approx 3\%$ at $E_0=20$ eV and $\theta=30^\circ$), deviation from linearity in the scattered signal versus relative flow rate at the high P_s end (see Fig. 1) of up to 5%, in contrast to the linear behavior observed in earlier tests with ethylene, N₂, H₂ [51], methanol, and ethanol [52]. The origin of this effect is unclear, but does not appear to be due to dimer formation: the deviation from the trend is negative, whereas the presence of the dimer, which has both a larger geometric cross section and a larger dipole moment than the monomer, should increase the scattered signal rather than decrease it.

Using the relative flow method, the elastic scattering DCS for water (DCS_{HOH}) can be related to the DCS for He to first order by the equation (see, e.g., [41])

$$\text{DCS}_{\text{HOH}}(E_0, \theta) = \frac{I_{e \text{ He}} \dot{N}_{R \text{ He}} I_{s \text{ HOH}}}{I_{e \text{ HOH}} \dot{N}_{R \text{ HOH}} I_{s \text{ He}}} \times \sqrt{\frac{M_{\text{He}}}{M_{\text{HOH}}}} \text{DCS}_{\text{He}}(E_0, \theta), \quad (2)$$

involving the electron scattering rate I_s , relative flow rates \dot{N}_R

TABLE II. Coordinates (atomic units) of extra centers (X) used in the calculations. The coordinates of the H and O nuclei are given as reference points.

Center	<i>z</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H	±1.44226	1.0012	0
O	0	-0.12617	0
X	±1.44226	-1.25354	0
X	0	-2.0159	0
X	0	1.76356	0
X	±1.88973	-0.12617	0
X	±0.94486	-0.12617	±1.88973
X	0	-1.07103	±1.88973
X	0	0.81693	±1.88973
X	±2.26767	±0.94486	±1.88973
X	±2.26767	±2.26767	0
X	±3.77945	0	0
X	0	±3.77945	0

(s^{-1}), the incident electron beam currents (I_e), and the molecular masses (M), appropriately subscripted for helium and water. The DCSs for helium were taken from [53,54]. In our experiments, the electron current I_e did not vary by more than 10% for a run comprising the different gases, and measurements were repeated several times a day as well as over several days after retuning the electron beam. The DCSs were integrated over angle to obtain ICSs with the help of extrapolation to backward and forward angles.

B. Theory

The goal of the present calculations was to determine whether an extensive computational treatment of elastic scattering by water could account for discrepancies noted in a preliminary publication [40] between the present measured DCSs and earlier calculations. Accordingly, we attempted to account well for all relevant aspects of the collision physics, within the limitations of our computational procedures.

Calculations were carried out using the SMC method [39] as implemented for parallel computers [55], within the fixed-nuclei approximation. A description of the method may be found in the indicated references; here, we give only details specific to the present calculations. The H₂O nuclear geometry was optimized in the 6-31G(*d*) basis set as contained in the electronic structure package GAMESS [56] at the level of second-order Möller-Plesset perturbation theory, resulting in an HOH angle of 103.97° and an OH distance of 0.969 Å. A single-configuration Hartree-Fock ground-state wave function for H₂O was computed at this geometry in a basis set comprising the augmented correlation consistent polarized valence triple zeta (aug-cc-pVTZ) basis [57,58], with the *f* orbitals and most diffuse *s* orbital on O omitted and a *d* orbital on O (exponent 0.214) added, together with a $2s1p$ supplement of uncontracted Cartesian Gaussian orbitals located on each of the 30 extra centers listed in Table II. The exponents of these supplementary functions were 1.0 and 0.3

(*s*) and 0.388 (*p*). The virtual-orbital space from the Hartree-Fock calculation was used to construct the variational space of 11-electron doublet configuration-state functions (CSFs) describing the electron-molecule scattering system used in the SMC calculations. To accelerate convergence, an orthogonal transformation of the Hartree-Fock virtual orbitals into modified virtual orbitals (MVOs) [59] was performed using a +4 cationic Fock operator. All 227 CSFs formed by combining the neutral ground state with an MVO were included in the variational space. To describe polarization effects, we also included doublet CSFs formed by coupling any one of the MVOs to singlet or triplet singly excited configurations of the target molecule. The singlet-coupled space included excitations from all 4 valence occupied orbitals into the 20 lowest-energy MVOs, while the triplet-coupled space included excitations from the 3 outermost occupied orbitals into the 20 lowest MVOs. Separate scattering calculations were carried out for each irreducible representation of the C_{2v} point group. The variational space comprised 8211 A_1 , 7100 A_2 , 7389 B_1 , and 7917 B_2 CSFs (where B_1 and B_2 are defined to be odd and even, respectively, on reflection in the plane of the nuclei).

Despite the inclusion of supplementary functions centered away from the nuclei, we do not expect the square-integrable basis set underlying the SMC calculations to describe well collision events at large impact parameter. For a strongly polar molecule such as water, such events make a large contribution to the total scattering cross section, owing to weak (near-forward) scattering by the long-range dipole potential. As is commonly done, we account for long-range scattering by applying a closure procedure based on the first Born approximation to scattering by a point dipole [60]. Details of our particular implementation of Born closure are given elsewhere [52]; however, an error in the overall sign of the Born amplitude has been corrected in the present work, and we have slightly extended the previous treatment to allow for specification of a small energy loss (inelasticity) that prevents divergence of the DCS at 0° and of the ICS. We used the dipole moment determined from our Hartree-Fock target wave function for H₂O, 1.9985 D, to determine the Born amplitude and retained exit-channel partial waves from the SMC calculation up to $\ell_{\max}=1$ for collision energies of 1 and 2 eV, $\ell_{\max}=2$ at 3 and 4 eV, $\ell_{\max}=3$ at 5 and 6 eV, $\ell_{\max}=4$ from 7 to 9 eV, $\ell_{\max}=5$ from 10 to 14 eV, and $\ell_{\max}=6, 7, \text{ and } 8$ at 15, 20, and 30 eV, respectively.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Our experimental DCSs are given in Table III and are plotted along with our calculated DCSs and literature values in Fig. 2. From the figure, we note generally good agreement between the shapes of the present measured and calculated DCSs; however, there are differences in magnitude at higher energies. On the other hand, very good agreement in shape and magnitude is found between the measured values and the pure Born-dipole approximation DCSs below $E_0=4$ eV. The Born-dipole DCSs shown in Fig. 2 were obtained [61] as

$$\text{DCS (elastic)} = \frac{4}{3} \mu^2 \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{K^2}, \quad (3)$$

where μ is the electric dipole moment of H₂O in a.u., k_f and k_i are the scattered and incident electron momenta (a.u.),

TABLE III. Experimental DCSs for vibrationally elastic scattering of electrons from H₂O with 1 standard deviation error bars. Data in italics are extrapolated DCSs. For small θ we supply the Born-dipole DCS results. Integral cross sections ICS* were obtained using the Born-dipole extrapolation of DCSs to small θ , where possible, and ICS# were obtained without the Born-dipole extrapolation. DCSs are in 10^{-16} cm²/sr units whereas ICSs are in 10^{-16} cm² units. See text for discussion.

E_g (eV) \rightarrow	1		2		4		6		8		10		15		20		30		50		100	
θ (deg) \downarrow	DCS	Error	DCS	Error	DCS	Error	DCS	Error	DCS	Error	DCS	Error	DCS	Error	DCS	Error	DCS	Error	DCS	Error	DCS	Error
0	<i>506051</i>		<i>1014440</i>		<i>2031217</i>		<i>3047995</i>		<i>4064773</i>		<i>5081551</i>		<i>7623495</i>		<i>101654</i>							
5	<i>363</i>		<i>177</i>		<i>88.3</i>		<i>58.9</i>		<i>44.2</i>		<i>35.3</i>		<i>23.6</i>		<i>20</i>		31.1	4.7	31.3	6.2	14.8	2.1
10	<i>58.5</i>		<i>44.3</i>		<i>22.1</i>	6.6	18.5	2.2	18.2	2.2	14.4	2.4	11.0	1.6	14.5	2.1	15.5	2.5	13.1	1.9	9.66	1.26
15	27.4	5.4	20.1	5.1	11.8	2.0	9.73	1.19	9.98	1.28	9.51	1.43	7.64	1.08	9.83	1.33	<i>10.00</i>		<i>7.80</i>		5.00	
20	18.0	1.9	11.2	2.2	7.17	1.43	6.54	0.87	6.98	0.97	6.94	0.95	5.88	0.75	6.93	0.85	6.77	0.82	5.05	0.704	2.675	0.351
30	9.00	1.24	5.13	0.92	3.75	0.62	3.53	0.42	3.84	0.51	3.94	0.48	3.69	0.51	3.96	0.51	3.27	0.42	1.96	0.240	0.817	0.102
40	5.72	0.66	2.90	0.52	2.22	0.36	2.20	0.25	2.49	0.32	2.57	0.32	2.33	0.29	2.1	0.26	1.69	0.21	0.91	0.117	0.353	0.041
50	3.48	0.44	1.77	0.30	1.47	0.25	1.58	0.21	1.74	0.21	1.87	0.23	1.62	0.19	1.25	0.14	0.94	0.11	0.46	0.063	0.191	0.025
70	1.76	0.20	0.867	0.176	0.884	0.147	1.12	0.14	1.23	0.15	1.19	0.15	0.814	0.101	0.573	0.087	0.390	0.048	0.197	0.023	0.075	0.010
90	1.20	0.15	0.537	0.0066	0.616	0.093	0.873	0.113	0.980	0.121	0.940	0.116	0.621	0.074	0.382	0.052	0.249	0.032	0.101	0.012	0.044	0.005
110	1.05	0.12	0.383	0.062	0.397	0.058	0.589	0.073	0.670	0.064	0.673	0.083	0.491	0.057	0.332	0.043	0.227	0.029	0.112	0.015	0.066	0.009
130	1.03	0.18	0.371	0.065	0.360	0.063	0.585	0.089	0.737	0.096	0.821	0.107	0.739	0.094	0.547	0.068	0.430	0.054	0.288	0.037	0.130	0.016
140	<i>1.1</i>		<i>0.4</i>		<i>0.4</i>		<i>0.6</i>		<i>0.8</i>		<i>0.9</i>		<i>0.9</i>		<i>0.8</i>		<i>0.48</i>		<i>0.37</i>		<i>0.166</i>	
150	<i>1.2</i>		<i>0.45</i>		<i>0.4</i>		<i>0.65</i>		<i>0.85</i>		<i>0.98</i>		<i>1.1</i>		<i>1.1</i>		<i>0.60</i>		<i>0.38</i>		<i>0.20</i>	
160	<i>1.25</i>		<i>0.5</i>		<i>0.4</i>		<i>0.7</i>		<i>0.9</i>		<i>1.1</i>		<i>1.4</i>		<i>1.5</i>		<i>0.69</i>		<i>0.42</i>		<i>0.26</i>	
170	<i>1.3</i>		<i>0.6</i>		<i>0.5</i>		<i>0.75</i>		<i>0.95</i>		<i>1.2</i>		<i>1.7</i>		<i>2</i>		<i>0.77</i>		<i>0.48</i>		<i>0.30</i>	
180	<i>1.4</i>		<i>0.7</i>		<i>0.6</i>		<i>0.8</i>		<i>1</i>		<i>1.4</i>		<i>2</i>		<i>2.5</i>		<i>0.87</i>		<i>0.55</i>		<i>0.35</i>	
ICS*	94.2	34.7	48.3	14.3	29.4	4.6	26.3	4.5	25.9	3.6	24.9	3.5	19.8	2.7	17.9	2.5						
ICS#	40.3	6.0	24.3	3.6	19.4	2.9	18.9	2.8	20.9	3.1	20.8	3.1	17.2	2.6	16.4	2.5	13.9	2.1	8.57	1.44	5.02	0.75

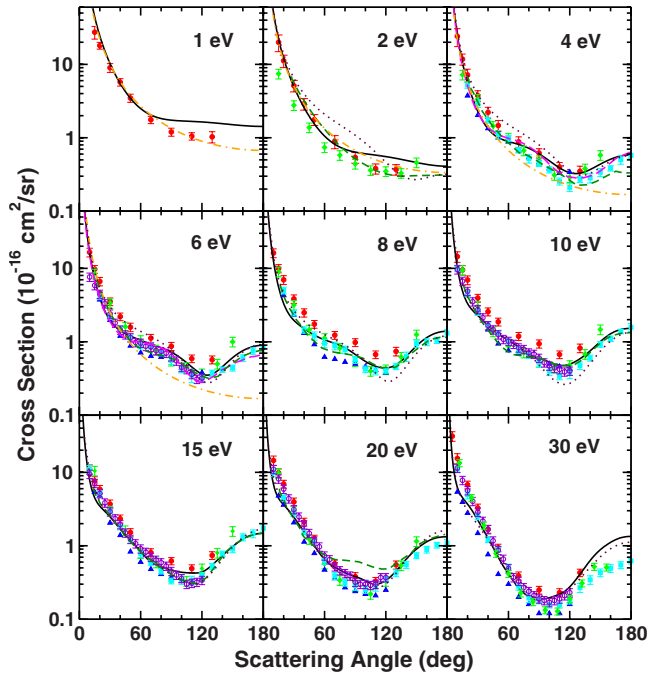


FIG. 2. (Color online) Elastic electron scattering DCSs for H₂O at various E_0 . Experiments: (●) (red), present experiment, (▲) (blue), Danjo and Nishimura [13]; (◆) (green), Shyn and Cho [15] up to 20 eV (2.2 eV data shown at 2 eV) and Shyn and Grafe [17] at 30 eV; (○) (violet), Johnstone and Newell [16]; (■) (cyan), Cho *et al.* [18]. Calculations: solid line (black), present; short dashed line (short green dashes), Rescigno and Lengsfeld [25]; dotted line (maroon dots), Varella *et al.* [30,31]; long dashed line (long magenta dashes), Faure *et al.*, rotationally summed DCS at $E_0=4$ eV [37] and $E_0=6$ eV [38]; and dot-dashed line (orange chain curve), Born-dipole approximation. See text for discussion.

and K^2 is the momentum transfer squared ($=k_f^2 + k_i^2 - 2k_f k_i \cos \theta$). For water μ is 0.730 a.u. [62]. To prevent the Born-dipole DCSs from becoming infinite at $\theta = 0^\circ$, we used the 4.6 meV energy loss of the $J=0_{00} \rightarrow 1_{11}$ rotational transition [63] in computing k_f . The pure Born-dipole approximation rapidly loses validity at larger θ as E_0 increases; at $E_0=6$ eV, it works well only below $\theta=15^\circ$, whereas the range of validity at $E_0=1$ eV extends up to 130° .

Comparison with past experiments shows that our measured results are from 30% to 50% larger than other measurements. However, agreement in shape with other experiments is excellent, especially with the results of Cho *et al.* [18], which if scaled up agree in most cases with our values across the whole angular range, within error bars, except at their highest E_0 of 50 eV, where significant agreement in shape can still be observed. The work of Cho *et al.* is significant because they cover the entire backward scattering region by using a MAC device, providing information useful in scaled extrapolation of our DCSs to backward-scattering angles to determine ICSs. At intermediate energies, around 20 eV, best agreement is observed between our measurements and those of Johnstone and Newell [16].

The present calculated DCSs agree quite closely with the rotationally summed results of Faure *et al.* [37,38] at 4 and 6 eV and are also close to the results calculated by Rescigno

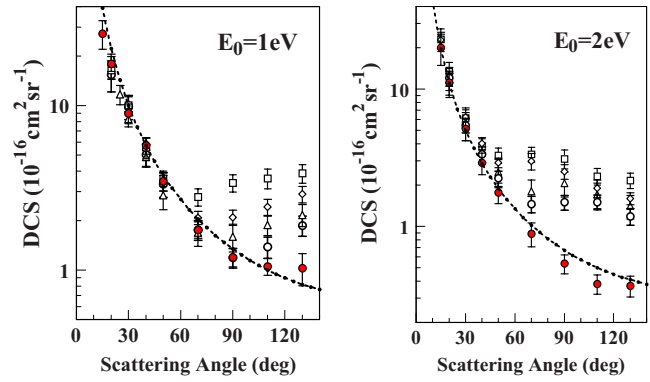


FIG. 3. (Color online) Experimental elastic electron scattering DCSs for H₂O at $E_0=1$ eV and 2 eV. Legend: Experiments (●) (red) H₂O. Present results; (○) (black) methanol and (△) ethanol [52], (◇) (black) propanol and (□) butanol, unpublished, in progress [64]. Theory: (-----) Born-dipole approximation for H₂O. See text for discussion.

and Lengsfeld [25] and by Varella and co-workers [30,31] at most energies and angles. Moreover, they generally agree well in shape and magnitude with the measurements of Cho *et al.* [18], although the present results are more strongly backward peaked at 20 and especially 30 eV.

Figure 3 shows our measured DCSs for H₂O at 1 and 2 eV together with DCSs from earlier [52] and ongoing [64] work for primary normal alcohols and with the Born-dipole approximation DCS for H₂O. The dipole moments of the alcohols (0.669, 0.665, 0.661, and 0.653 a.u. for methanol, ethanol, *n*-propanol, and *n*-butanol, respectively [65]) are close to that of H₂O (0.730 a.u.) [62]. Clearly dipole scattering dominates for θ less than 40° at the E_0 values displayed in these figures. We also observe that the backward-scattering DCSs are governed by the molecular size, with butanol largest and methanol smallest among the alcohols and water yet smaller. At $E_0=1$ eV the DCS for H₂O follows the Born-dipole DCS over $\theta > 90^\circ$, while the other molecules depart from the Born-dipole curve essentially in order of their size, likely reflecting the increased importance of non-dipolar scattering of low partial waves as the size of the target grows.

In Fig. 4, we show ICSs derived from the present results. We note here that in our earlier report of our experimental measurements [40], our ICSs were determined using a visual extrapolation of our DCSs at larger and smaller scattering angles. However, here we employed the Born-dipole expression of Eq. (3), with the $J=0_{00} \rightarrow 1_{11}$ energy loss of 4.6 meV, to extrapolate our measured DCSs at small θ in order to determine the ICS for E_0 below 30 eV, since we have been made aware of the significant small-angle contribution of the ICS due to the extreme forward-scattering nature of dipole scattering in the Born-dipole approximation. Assuming a larger energy loss would produce a smaller ICS; with 10 meV inelasticity, for example, the ICS would be reduced by $\approx 10\%$ at 1 eV and by $\approx 1\%$ at 20 eV. Where possible, for $\theta > 130^\circ$, we have used the DCSs of Cho *et al.* [18], which are in excellent qualitative agreement with our DCSs up to $E_0=30$ eV, to extrapolate our measured DCSs to 180° . Otherwise, we have used visually extrapolated DCSs for

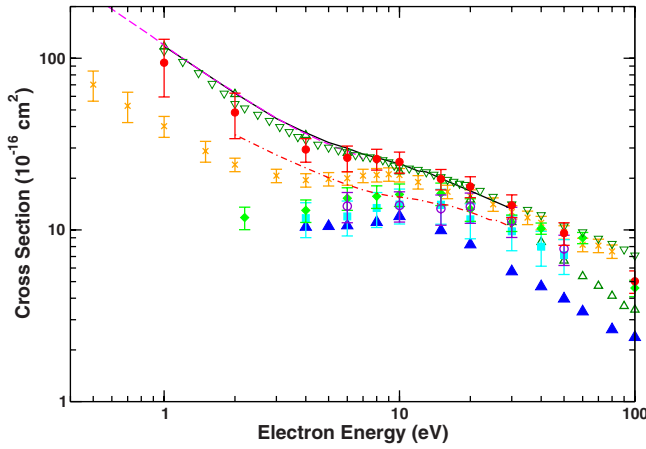


FIG. 4. (Color online) Integral elastic cross sections (ICS) and total scattering cross sections (TCS) for low-energy electron collisions with H_2O . ICS measurements: (●) (red), present, obtained with Born-dipole extrapolation to 0° at 20 eV and below and 4.6 meV inelasticity assumed; (▲) (blue), Danjo and Nishimura [13]; (◆) (green), Shyn and Cho [15] to 20 eV and Shyn and Grafe [17] at 30 eV and above; (○) (violet), Johnstone and Newell [16]; (■) (cyan), Cho *et al.* [18]; (△) (green), recommended ICS of Itikawa and Mason [1]. ICS calculations: (solid line) (black), present, with 10 meV inelasticity assumed; (dot-dashed line) (red), Varella *et al.* [30]; (dashed line) (magenta), rotationally summed result of Faure *et al.* [37]. TCS measurements: (▽) (green), recommended values of Itikawa and Mason [1], based on data of Kimura *et al.* [5] and Zecca *et al.* [8]; (×) (orange), Szmytkowski [3].

large and small θ . To determine the extrapolation errors, we also flat-extrapolated the DCS towards small and large θ , using our DCS values at the smallest and largest θ measured, and have incorporated these errors into our ICS. We obtained an ICS from our calculated DCS by using an inelasticity of 10 meV in computing the dipole-Born correction. This value is arbitrary, but roughly comparable to the energies of typical allowed transitions among low- J levels that will be populated around room temperature; using a larger (smaller) inelasticity would produce a smaller (larger) ICS. As noted by Itikawa and Mason [63,66] and also applied in Kimura *et al.* [5], accounting for the forward scattering due to the dipole enhances the low-energy ICS by about a factor of 2. Indeed, we find that a “regular” extrapolation of our measured DCSs to zero angle would give an ICS at 1 eV of $41.4 \pm 8.2 \text{ cm}^2$, while including the Born-dipole forward peak raises this to $94.2 \pm 23.8 \text{ cm}^2$. We observe excellent agreement at 1 eV with the recommended ICS of Itikawa and Mason [1], but as E_0 exceeds 20 eV, their ICS begins to fall significantly below ours, by as much as 30% at 100 eV. We also note that if we did not use the Born-dipole extrapolation, our ICS would nicely match the TCS of Szmytkowski *et al.* [3,10] at low E_0 , within error bars, suggesting that they may not have accounted for the Born-dipole DCS form in their forward scattering to correct their TCS. At higher E_0 , the difference of about 18% between our ICS and the TCS of Szmytkowski *et al.* [3,10] can be adequately accounted for by the electronic [67], vibrational excitation (present experimental observations, to be published), and ionization [68] cross sections, which contribute about 2%, 4%, and 12% respectively. The

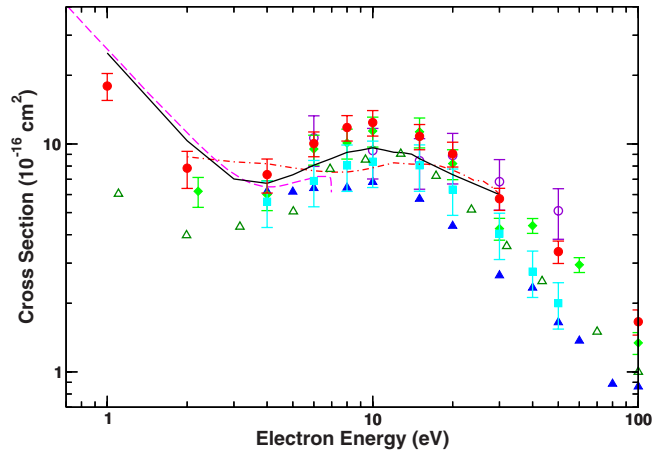


FIG. 5. (Color online) Momentum-transfer cross sections for low-energy electron collisions with H_2O . Experiments: (●) (red), present; (▲) (blue), Danjo and Nishimura [13]; (◆) (green), Shyn and Cho [15] to 20 eV and Shyn and Grafe [17] at 30 eV and above; (○) (violet), Johnstone and Newell [16]; (■) (cyan), Cho *et al.* [18]. Calculations: (solid line) (black), present; (dot-dashed line) (red), Varella *et al.* [30]; (dashed line) (magenta), Faure *et al.* [37]. (△) (green), recommended values of Itikawa and Mason [1].

present calculated ICS (assuming an inelasticity of 10 meV when making the Born-dipole correction) is very close to the rotationally summed ICS of Faure *et al.* [37] at the energies where they overlap and also generally agrees well with the present measured ICS.

Because the derivation of an ICS from measured or calculated DCSs is, for polar molecules such as H_2O , sensitive to assumptions made about the scattering at extreme forward angles, it is also instructive to examine the momentum transfer cross section (MTCS), which, due to its $(1 - \cos \theta)$ weighting, is determined mostly by scattering at high and intermediate angles. In Fig. 5, we compare our measured and calculated MTCSs to each other and to literature values. Our calculated MTCS agrees well with that of Faure *et al.* [37] up to 4 eV, above which it becomes somewhat larger. From 4 to 20 eV, it agrees in shape with the MTCSs of Shyn and Cho [15] and of Cho *et al.* [18]. It is also generally consistent in magnitude with those MTCSs, within their respective error bars, as well as with the MTCS of Johnstone and Newell [16]. However, the MTCS of Danjo and Nishimura [13] and the recommended MTCS of Itikawa and Mason [1] are generally smaller than ours.

As a further check of our measured DCSs, in Fig. 6, we compare our measured DCSs at $\theta=90^\circ$ with the relative DCSs of Seng and Linder [11], who in 1974 took very careful relative “excitation function” measurements of vibrationally elastic electron scattering from H_2O for E_0 from 1 eV to 10 eV over a finer grid of E_0 than ours. We have compared their relative DCSs to ours by normalizing at the peak, $E_0=8 \text{ eV}$ (arrow in Fig. 6). We note that the agreement between the two data sets is excellent. Further, about 6 months later, we repeated the excitation-function measurement over a finer grid than theirs, also using He for calibration, and once again observe excellent agreement with their results and our previously measured DCSs. This level of con-

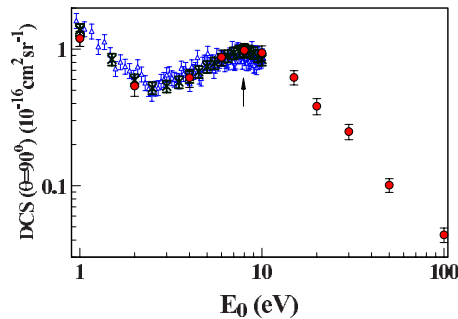


FIG. 6. (Color online) Comparison of the present (●) (red) elastic scattering DCSs at $\theta=90^\circ$ with the relative (excitation function) DCSs of Seng and Linder [11] (×), normalized to present DCSs at $E_0=8$ eV (arrow); (△) (blue), later elastic scattering (excitation function) measurement taken by us at fixed θ of 90° . See text for discussion.

firmation is very encouraging. Indeed, Fig. 6 shows a smooth trend of our DCSs from 1 eV to 100 eV, a very large range. We also note the increase in the ICSs at E_0 around 10 eV, possibly due to a broad shape resonance.

IV. CONCLUSIONS

We have reported experimental DCSs for vibrationally elastic scattering of low- to intermediate-energy electrons from H₂O, as well as elastic DCSs calculated using the SMC method within the fixed-nuclei approximation. We find that our measured DCSs are higher than existing measurements, by about 30%–50%, but in excellent qualitative agreement with those measurements. Our measured DCSs are expected to be improvements over previous results because our tech-

nique does not rely, as in the conventional relative flow method, on a knowledge of molecular diameters of the gaseous targets. On the other hand, the present calculations are rather extensive and expected to be reliable, yet the DCSs they produce are, on the whole, smaller than the present measured DCSs and in good general agreement with previous measurements and calculations. We presently have no explanation for the discrepancy. Finally, both our measured and our calculated ICSs are in excellent agreement with the recommended ICSs of Itikawa and Mason [1] for low E_0 values, but for E_0 values higher than 20 eV, the recommended ICSs fall significantly below ours.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was sponsored by the U.S. National Science Foundation through Grants No. PHY-0653452 and No. PHY-0653396 and by the Brazilian Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) under a collaborative program. We acknowledge important discussions with Dr. Yukikazu Itikawa (Institute of Space and Aeronautical Science, Japan) and Dr. Fu-Ming Tao (California State University, Fullerton, USA). We thank Dr. M. H. F. Bettega (Universidade Federal do Paraná, Brazil) for sending us tabulated elastic scattering DCSs of Refs. [30,31]. Work by C.W. and V.M. was also supported by the Chemical Sciences, Biosciences, and Geosciences Division, Office of Basic Energy Science, Office of Science, U.S. Department of Energy, and made use of the Jet Propulsion Laboratory's Supercomputing and Visualization Facility. M.C.A.L. and H.S. acknowledge support from CNPq, from Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), and from Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

-
- [1] Y. Itikawa and N. Mason, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34**, 1 (2005).
- [2] S. M. Pimblott and L. D. A. Siebbeles, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **194**, 237 (2002).
- [3] C. Szmytkowski, *Chem. Phys. Lett.* **136**, 363 (1987).
- [4] O. Sueoka, S. Mori, and Y. Katayama, *J. Phys. B* **19**, L373 (1986).
- [5] M. Kimura, O. Sueoka, A. Hamada, and Y. Itikawa, *Adv. Chem. Phys.* **111**, 537 (2000).
- [6] Z. Sağlam and N. Aktekin, *J. Phys. B* **23**, 1529 (1990).
- [7] H. Nishimura and K. Yano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 1951 (1988).
- [8] A. Zecca, G. Karwasz, S. Oss, R. Grisenti, and R. S. Brusa, *J. Phys. B* **20**, L133 (1987).
- [9] C. Szmytkowski and P. Mozejko, *Opt. Appl.* **36**, 543 (2006).
- [10] C. Szmytkowski, K. Maciąg, P. Koenig, A. Zecca, S. Oss, and R. Grisenti, *Chem. Phys. Lett.* **179**, 114 (1991).
- [11] G. Seng and F. Linder, *J. Phys. B* **7**, L509 (1974).
- [12] K. Jung, T. Antoni, R. Muller, K.-H. Kochem, and H. Ehrhardt, *J. Phys. B* **15**, 3535 (1982).
- [13] A. Danjo and H. Nishimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1224 (1985).
- [14] A. Katase, K. Ishibashi, Y. Matsumoto, T. Sakae, S. Maezono, E. Murakami, K. Watanabe, and H. Maki, *J. Phys. B* **19**, 2715 (1986).
- [15] T. W. Shyn and S. Y. Cho, *Phys. Rev. A* **36**, 5138 (1987).
- [16] W. M. Johnstone and W. R. Newell, *J. Phys. B* **24**, 3633 (1991).
- [17] T. Shyn and A. Grafe, *Phys. Rev. A* **46**, 4406 (1992).
- [18] H. Cho, Y. S. Park, H. Tanaka, and S. J. Buckman, *J. Phys. B* **37**, 625 (2004).
- [19] S. K. Srivastava, A. Chutjian, and S. Trajmar, *J. Chem. Phys.* **63**, 2659 (1975).
- [20] F. H. Read and J. M. Channing, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 2372 (1996).
- [21] F. A. Gianturco and D. G. Thompson, *J. Phys. B* **13**, 613 (1980).
- [22] A. Jain and D. G. Thompson, *J. Phys. B* **15**, L631 (1982).
- [23] L. M. Brescansin, M. A. P. Lima, T. L. Gibson, V. McKoy, and W. M. Huo, *J. Chem. Phys.* **85**, 1854 (1986).
- [24] F. A. Gianturco and S. Scialla, *J. Chem. Phys.* **87**, 6468 (1987).
- [25] T. N. Rescigno and B. H. Lengsfeld, *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **24**, 117 (1992).
- [26] Y. Okamoto, K. Onda, and Y. Itikawa, *J. Phys. B* **26**, 745

- (1993).
- [27] R. Greer and D. Thompson, *J. Phys. B* **27**, 3533 (1994).
- [28] L. E. Machado, L. Mu-Tao, L. M. Brescansin, M. A. P. Lima, and V. McKoy, *J. Phys. B* **28**, 467 (1995).
- [29] F. A. Gianturco, S. Meloni, P. Paioletti, R. R. Lucchese, and N. Sanna, *J. Chem. Phys.* **108**, 4002 (1998).
- [30] M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *J. Chem. Phys.* **111**, 6396 (1999).
- [31] A. P. P. Natalense, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Braz. J. Phys.* **31**, 15 (2001).
- [32] H. Aouchiche, C. Champion, and D. Oubaziz, *Radiat. Phys. Chem.* **77**, 107 (2008).
- [33] L. Caron, D. Bouchiha, J. D. Gorfinkiel, and L. Sanche, *Phys. Rev. A* **76**, 032716 (2007).
- [34] D. Bouchiha, L. G. Caron, J. D. Gorfinkiel, and L. Sanche, *J. Phys. B* **41**, 045204 (2008).
- [35] A. Muñoz, J. C. Oller, F. Blanco, J. D. Gorfinkiel, P. Limão-Vieira, and G. Garcia, *Phys. Rev. A* **76**, 052707 (2007).
- [36] A. Muñoz, F. Blanco, G. Garcia, P. A. Thorn, M. J. Brunger, J. P. Sullivan, and S. J. Buckman, *Int. J. Mass. Spectrom.* **277**, 175 (2008).
- [37] A. Faure, J. D. Gorfinkiel, and J. Tennyson, *J. Phys. B* **37**, 801 (2004).
- [38] A. Faure, J. D. Gorfinkiel, and J. Tennyson, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **347**, 323 (2004).
- [39] K. Takatsuka and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **24**, 2473 (1981); **30**, 1734 (1984).
- [40] H. Silva, J. Muse, M. C. A. Lopes, and M. A. Khakoo, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 033201 (2008).
- [41] M. J. Brunger and S. J. Buckman, *Phys. Rep.* **357**, 215 (2002).
- [42] M. A. Khakoo, K. Keane, C. Campbell, N. Guzman, and K. Hazlett, *J. Phys. B* **40**, 3601 (2007).
- [43] F. Rugamas, D. Roundy, G. Mikaelian, G. Vitug, M. Rudner, J. Shih, D. Smith, J. Segura, and M. A. Khakoo, *Meas. Sci. Technol.* **11**, 1750 (2000).
- [44] S. Dushman, *Vacuum Technique* (Wiley, New York, 1949), pp. 36 and 43.
- [45] N. Goldman, C. Leforestier, and R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A* **108**, 787 (2004).
- [46] M. A. Khakoo, C. E. Beckmann, S. Trajmar, and G. Csanak, *J. Phys. B* **27**, 3159 (1994).
- [47] ARi Industries Inc., 381 ARi Court, Addison, Illinois 60101, BXX06B41-4K heater.
- [48] EPT AF150 Equipe Thermodynamique et Plasmas (ETP) model AF151.
- [49] J. H. Brunt, G. C. King, and F. H. Read, *J. Phys. B* **10**, 1289 (1977).
- [50] M. Hughes, K. E. James, Jr., J. G. Childers, and M. A. Khakoo, *Meas. Sci. Technol.* **14**, 841 (1994).
- [51] J. Muse, H. Silva, M. C. A. Lopes, and M. A. Khakoo, *J. Phys. B* **41**, 095203 (2008).
- [52] M. A. Khakoo, J. Blumer, K. Keane, C. Campbell, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, R. F. da Costa, L. G. Ferreira, M. A. P. Lima, and M. H. F. Bettega, *Phys. Rev. A* **77**, 042705 (2008).
- [53] R. K. Nesbet, *Phys. Rev. A* **20**, 58 (1979).
- [54] D. F. Register, S. Trajmar, and S. K. Srivastava, *Phys. Rev. A* **21**, 1134 (1980).
- [55] C. Winstead and V. McKoy, *Comput. Phys. Commun.* **128**, 386 (2000).
- [56] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [57] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [58] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [59] C. W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **72**, 880 (1980).
- [60] T. N. Rescigno and B. I. Schneider, *Phys. Rev. A* **45**, 2894 (1992), and references therein.
- [61] F. A. Gianturco and A. Jain, *Phys. Rep.* **143**, 347 (1986).
- [62] S. L. Shostak, W. L. Ebenstein, and J. S. Muentzer, *J. Chem. Phys.* **94**, 5875 (1991).
- [63] J. Tennyson, N. F. Zobov, R. Williamson, O. L. Polyansky, and P. F. Bernath, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **30**, 735 (2001).
- [64] M. A. Khakoo, J. Muse, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, E. M. de Oliveira, R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, and M. A. P. Lima (unpublished).
- [65] R. D. Nelson, Jr., D. R. Lide, Jr., and A. A. Maryott, <http://www.nist.gov/srd/nsrds.htm>.
- [66] Y. Itikawa (private communication).
- [67] P. A. Thorn, M. J. Brunger, H. Kato, M. Hoshino, and H. Tanaka, *J. Phys. B* **40**, 697 (2007).
- [68] Y.-K. Kim and M. E. Rudd, *Phys. Rev. A* **50**, 3954 (1994).