

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Centro de Ciências Físicas e Matemáticas – CFM

Departamento de Física

Curso de Pós-Graduação em Física

**Espalhamento de pósitrons por moléculas
utilizando um potencial de polarização *ab initio* ***

Wagner Tenfen

Tese escrita sob orientação do Prof. Dr. Sérgio Eduardo Michelin e apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da UFSC em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Florianópolis

Abril 2013

* Trabalho financiado pelo CNPq

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

Tenfen, Wagner

Espalhamento de pósitrons por moléculas utilizando um potencial de polarização ab initio / Wagner Tenfen ; orientador, Sérgio Eduardo Michelin - Florianópolis, SC, 2013.

117 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. espalhamento de pósitrons. 3. moléculas. 4. interação de polarização. 5. seções de choque. I. Michelin, Sérgio Eduardo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

Dedico a Danielle.

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador, Dr. Sérgio Eduardo Michelin, por ser mais do que um orientador, ser um amigão para todas as horas.
- Ao professor José Rachid Mohallem e professora Denise Assafrão, pelas discussões abertas durante a minha curta passagem por Belo Horizonte que permitiram o desenvolvimento deste trabalho.
- Ao professor Kahio Tibério Mazon, pela coorientação deste trabalho, pelas ricas discussões, pelos incentivos durante o trabalho e pela amizade que surgiu durante a nossa convivência.
- Ao professor Felipe Arretche, pela amizade que cultivamos durante a sua passagem por Florianópolis, pelas discussões sobre espalhamento e pelos seminários.
- À minha esposa Danielle, com quem eu sempre pude contar, não importando a situação.
- Ao meu irmão Jonas, pela inestimável amizade e revisão ortográfica deste trabalho.
- Aos colegas do Departamento de Física da UFSC.
- Ao L^AT_EX por deixar o “word” no chinelo!

SUMÁRIO

1. <i>Introdução</i>	13
2. <i>Seção de Choque de Espalhamento</i>	19
2.1 Espalhamento por Potenciais	20
2.2 Seções de Choque	23
2.3 A Equação Integral do Espalhamento	26
2.4 Análise de Ondas Parciais	30
3. <i>Método das Frações Continuadas - MCF</i>	39
3.1 Teoria do Método	39
3.2 Processo Iterativo	45
3.2.1 Primeira iteração ($i = 1$)	46
3.2.2 Segunda iteração ($i = 2$)	46
3.2.3 Iteração $i = 3$	46
3.2.4 Iteração $i = N$	47
3.3 Propriedades do método	47
3.3.1 Do potencial de interação	47
3.3.2 Das funções calculadas no MCF	48
3.3.3 Convergência do processo iterativo	48
4. <i>Descrição do Alvo Molecular</i>	51
4.1 Equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos	52

4.2	A aproximação de Born-Oppenheimer	53
4.3	Aproximação de Hartree-Fock	54
4.4	O operador de Fock para moléculas de camada fechada	55
4.5	Método LCAO para a obtenção dos orbitais moleculares	58
4.6	Potencial de interação utilizado	59
5.	<i>Resultados e Discussões</i>	69
5.1	Resultados H_2	70
5.2	Resultados N_2	88
6.	<i>Conclusões e Perspectivas</i>	109

Resumo

Um novo método de primeiros princípios foi desenvolvido neste trabalho, com o objetivo de considerar os efeitos de polarização de moléculas na presença de pósitrons lentos. Neste cenário, obtivemos seções de choque de baixas energias para pósitrons colidindo com moléculas de H_2 e N_2 , na faixa de energias indo desde 0,1 até 10 eV. Algumas energias em específico foram estudadas para a molécula de H_2 com o objetivo de comparar estes resultados com os da literatura. O modelo proposto aqui é baseado na ideia de que a polarização da nuvem eletrônica de uma molécula é causada exclusivamente pelas interações pósitron-elétron. Deste modo, o potencial de polarização é calculado como o valor esperado do hamiltoniano molecular na função de onda polarizada na qual a presença do pósitron é considerada em uma posição fixa, excluindo os termos elétron-elétron da interação. Este operador é avaliado para cada uma destas distâncias, resultando em um potencial de polarização dependente apenas desta coordenada. Os resultados obtidos são comparados com outras aproximações teóricas e experimentais, com uma concordância boa com alguns dados teóricos e outros cálculos mais elaborados. Particularmente, as seções de choque de pósitrons lentos colidindo com moléculas de N_2 apresentadas aqui são os únicos resultados na literatura que concordam com os dados experimentais mais recentes. Este é um resultado muito satisfatório, pois o método proposto aqui pode ser aplicado para uma grande variedade de alvos moleculares, e os resultados esperados devem se comparar bem com as medidas mais recentes.

Palavras-chave: Espalhamento de pósitrons, moléculas, interação de polarização, seções de choque.

Abstract

A new *ab initio* method is developed here in order to take into account the polarization effects of molecules in the presence of slow positrons. In this framework, we have obtained low-energy positron cross sections for H_2 and N_2 molecules, in the energy range of 0,1 to 10 eV. Some specific energies have been studied for the H_2 molecule in order to compare its results with those in the literature. The model proposed here is based on the idea that the polarization of the electronic cloud of a molecule is caused exclusively by the positron-electron interactions. So, the polarization potential is calculated as the expected values of the molecular hamiltonian in a polarized wave function in which the positron presence is considered at a fixed distance, excluding the electron-electron interactions. This operator is evaluated for each of those fixed distances, resulting in the polarization energy dependent exclusively on that coordinate. The obtained results are compared to other theoretical and experimental approaches, giving an overall good agreement with some experimental data and more elaborated calculations. Particularly, the cross sections of slow positrons colliding with N_2 molecules presented here are the only results in the literature which agrees with the more recent experimental data. This result is very satisfactory, as the proposed method can be applied to a wide variety of molecular targets, and the results are expected to be well comparable to the most recent measurements.

Keywords: Positron scattering, molecules, polarization interaction, cross sections.

Capítulo 1

Introdução

Tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, os estudos de colisões entre partículas carregadas e matéria atômica, molecular ou até mesmo em agregados sólidos, são fundamentais na verificação de modelos pré estabelecidos e formulação de novas teorias. Um exemplo claro de como estudos de espalhamento consolidam novos conhecimentos físicos é o experimento de Rutherford [1] que forneceu a base observacional para a elaboração de um novo modelo atômico na época, o modelo de Rutherford.

Mesmo que o modelo de Rutherford para o átomo fosse insustentável do ponto de vista teórico, tendo em vista o teorema de Earnshaw [2] e a emissão de radiação por cargas aceleradas, ele serviu de base para que Bohr elaborasse uma nova proposta de modelo atômico [3], a primeira a ser estruturada com base na ideia de quantização de energia anteriormente proposta por Planck [4]. Ainda assim, o modelo atômico de Bohr possui falhas, o que levou à reelaboração do modelo atômico e finalmente da natureza do átomo com a proposta de Schrödinger [5], uma generalização das ideias de De Broglie [6].

Como dito acima, a evolução das ideias de átomo passaram por estudos de espalhamento, que foram determinantes na formulação e interpretação de novos conceitos físicos. Depois da previsão e descoberta das partículas de antimatéria [7, 8], passa-se a considerar também a possibilidade de experimentos com feixes de antipartículas colidindo com matéria, e a partir destas possibilidades buscar compreender os mecanismos de interação a que matéria/antimatéria estão sujeitos. Em específico, esta tese tratará das interações entre pósitrons e matéria molecular.

A contrapartida teórica para estes estudos baseia-se na formulação de modelos que consideram da forma mais exata possível a interação entre o pósitron e as partículas que constituem a molécula em estudo. Além da interação eletrostática, a interação de polarização deve ser considerada, uma vez que os orbitais moleculares se modificam na presença de outras partículas carregadas. Naturalmente, isto não é uma particularidade da interação de pósitrons com moléculas, pois estes mesmos termos de interação devem ser considerados na colisão entre elétrons e moléculas. Se uma metodologia para considerar o espalhamento de elétrons já está bem estabelecida [9, 10, 11], a sua transposição para espalhamento de pósitrons pode parecer trivial. Entretanto, duas distinções na interação entre pósitrons e elétrons com a matéria devem ser considerados:

- 1- diferentemente dos elétrons, os pósitrons podem ser distinguidos dos elétrons moleculares. Isto significa que nenhuma interação de troca precisa ser considerada quando estudamos as colisões entre pósitrons e moléculas;
- 2- a interação eletrostática entre pósitrons e moléculas é repulsiva, anulando-se para distâncias infinitas. Para elétrons, esta interação é sempre atrativa com o mesmo comportamento assintótico.

Estes dois considerandos são importantes para os estudos de espalhamento de pósitrons pois, ao mesmo tempo que a ausência de uma interação de troca torna o problema

mais fácil de ser avaliado do ponto de vista teórico, a repulsividade do potencial eletrostático torna o problema mais difícil. Isto porque a interação de polarização é sempre atrativa, de modo que quando adicionada ao potencial eletrostático torna a interação total mais intensa no caso do espalhamento de elétrons, e esta tende a se cancelar no caso do espalhamento de pósitrons. A implicação na dificuldade do tratamento do problema surge neste ponto: como a interação tende a ser menos intensa, qualquer pequena variação no potencial de interação passa a ser muito representativa.

Se para pósitrons o potencial de interação é dado pelos termos eletrostático e de polarização, a implicação fica clara: o potencial de polarização deve ser determinado da forma mais exata possível. Para grandes distâncias entre o pósitron e o alvo molecular, este termo é bem definido. O problema resume-se então na determinação deste potencial nas vizinhanças da molécula, o que pode se mostrar suficientemente desafiador, e ainda não possui resolução definitiva.

Esta interação já foi modelada de diversas formas [12, 13, 14], até mesmo considerada a partir de primeiros princípios através de cálculos de estrutura eletrônica [15], entretanto os resultados obtidos são dependentes de parâmetros ajustáveis ou dependentes do conjunto de funções utilizadas para descrever a molécula [16]. Estas limitações são sérias, pois de certa forma proíbem uma interpretação da física envolvida no problema. Porém, a função de onda do pósitron espalhado permite determinar um observável chamado seção de choque. A comparação dos valores teóricos deste observável com as respectivas medidas possibilita uma avaliação de como o modelo proposto de polarização compõe o Hamiltoniano de espalhamento, e basicamente este é o critério utilizado neste trabalho para avaliar a qualidade do modelo utilizado. Com o aprimoramento da instrumentação utilizada na determinação experimental desta quantidade, medidas mais recentes dão enfoque à colisão de

baixas energias [17, 18, 19] com boa resolução, permitindo uma comparação tanto qualitativa quanto quantitativa destas com as seções de choque calculadas.

Além do interesse na questão da polarização em si, o cálculo das seções de choque também é interessante por possuir implicações em outras áreas da física. Recentemente, Garcia *et al* [20] desenvolveram uma simulação Monte Carlo para verificar como que um pósitron se propaga em um meio constituído por moléculas de água. Utilizando os dados de seção de choque entre pósitrons e a molécula H_2O , ele foi capaz de determinar o caminho percorrido pelo pósitron no meio em questão, além de dados como a quantidade de colisões elásticas, excitação eletrônica, ionização, formação de positrônio, até a sua aniquilação no meio material. A aplicação desta simulação é de interesse em medicina nuclear, área que utiliza a técnica de Tomografia por Emissão de Pósitrons (PET), baseada na detecção simultânea dos fótons emitidos no processo de aniquilação de um pósitron que inicialmente se encontra no organismo a ser analisado. Esta é uma técnica interessante por não ser destrutiva e por ser eficiente no diagnóstico de câncer, apesar do pouco que se sabe dos efeitos que pósitrons de altas energia provocam em organismos vivos. Deste modo, este tipo de simulação quando generalizada para moléculas orgânicas em tecidos moles, poderá auxiliar na determinação da taxa de emissão de pósitrons considerada segura.

Da mesma forma que este tipo de simulação interessa à área de física médica, também interessa para a determinação dos coeficientes de transporte de partículas carregadas em meios gasosos na área da física de plasmas. Por exemplo, Marler *et al* [21] elaboraram uma simulação Monte Carlo para determinar os coeficientes de transporte de pósitrons em gás Argônio, utilizado um conjunto de seções de choque previamente mensuradas e técnicas de simulação bem estabelecidas para o transporte de elétrons. Esta simulação é interessante para avaliar como as interações matéria/antimatéria influenciam o transporte destas partículas em gases e,

efetivamente, os resultados obtidos são distintos entre pósitrons e elétrons. O interesse neste tipo de estudo se justifica pelo uso deste tipo de gás na termalização de pósitrons em armadilhas de confinamento para produção de feixes com boa resolução energética.

Certamente que os resultados apresentados nesta tese podem ser utilizados como parâmetros de entrada para este tipo de simulação, no regime de colisões elásticas que é o escopo deste trabalho. Entretanto, este estudo pode ser generalizado para considerar colisões inelásticas a partir de um potencial de absorção, tal como Reid *et al* [22]. A diferenciação entre os resultados se daria pela forma que é considerada a interação de polarização, e por consequência as seções de choque na região de baixas energias. Esta comparação será feita mais adiante neste trabalho.

Outra aplicação possível do presente tratamento é a determinação da interação entre moléculas e um átomo de positrônio. Isto permitiria o cálculo das seções de choque elásticas positrônio/molécula, que é um sistema em início de estudo. Recentemente, Brawley *et al* [23] produziram um feixe de positrônios de energia ajustável, o que possibilitou o estudo das seções de choque entre estas partículas em moléculas. A observação mais interessante deste trabalho foi que este sistema de espalhamento exibe uma estrutura ressonante na região elástica, algo comum quando os projéteis são elétrons e inexistente quando são pósitrons. Uma constatação teórica desta estrutura auxiliaria na compreensão de como este estado ressonante se configura e, obviamente, seria um teste das limitações da teoria aqui apresentada.

Esta tese está estruturada da seguinte forma: considerações gerais sobre o espalhamento são fornecidas no capítulo 2. No capítulo 3, é feita uma revisão do método numérico utilizado. O capítulo 4 trata da representação molecular e explicita a forma de obter os potenciais de interação. O capítulo 5 traz os resultados o de seção

de choque obtidas comparadas com resultados prévios, teóricos e experimentais e considerações sobre estas comparações. No capítulo 6, as perspectivas de diferentes aplicações futuras relacionadas a este trabalho são apresentadas junto com as conclusões desta tese.

Capítulo 2

Seção de Choque de Espalhamento

Grande parte do conhecimento estabelecido sobre núcleos, átomos e moléculas foi contruído através de estudos de espalhamento, como dito no capítulo anterior. O tratamento experimental do problema de espalhamento não é simples, mas se constitui do bombardeamento de alvos por partículas incidentes, em uma dada direção com uma dada energia. Através da detecção destas partículas espalhadas em diferentes direções com a energia resultante, é possível fazer alegações sobre a estrutura do alvo e da forma que alvo e partícula interagem. A teoria quântica fornece os subsídios necessários para analisar estes efeitos, em contrapartida aos experimentos. Desta forma, utilizando este formalismo, é possível definir teoricamente os observáveis do processo colisional e comparar teoria e observação. Não só a teoria envolvida na definição das grandezas envolvidas, mas as teorias utilizadas para determinar a interação das partículas e então obter o observável teórico.

Antes de assumir que as partículas utilizadas como projéteis são pósitrons e os alvos são moléculas, é necessário desenvolver teoricamente as bases conceituais envolvidas no problema de espalhamento. Com isto será possível compreender processos gerais de espalhamento, e então interpretar os resultados particulares originados em

cada experimento ou cálculo.

O formalismo da mecânica quântica aplicada ao espalhamento de partículas por um alvo genérico apresentado neste capítulo está baseado em referências convenientes para este estudo [24, 25].

2.1 Espalhamento por Potenciais

Para estudar o espalhamento de partículas, devemos considerar o potencial de interação entre o projétil e o espalhador. Supomos que a interação entre estes objetos é bem definida e independente do tempo, escrita explicitamente como $V(\vec{r})$. No caso do espalhamento não relativístico de partículas com massa m , a equação de Schrödinger dependente do tempo fica escrita como

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t) \quad (2.1)$$

onde $\Psi(\vec{r}, t)$ é a função de onda da partícula espalhada e \vec{r} é a coordenada espacial referenciada no centro de massa do sistema. A função de onda, que é solução de 2.1, traz todas as informações da dinâmica do espalhamento, portanto qualquer observável relacionado ao espalhamento deve ser relacionada a esta função. Considerando um potencial real e independente do tempo, podemos escrever a função de onda como

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar} \quad (2.2)$$

onde $\psi(\vec{r})$ é uma função independente do tempo. Repare que a diferenciação de 2.2 em relação ao tempo resulta em

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{i\hbar}E\Psi(\vec{r}, t) \quad (2.3)$$

de modo que a sua substituição em 2.1 implica que

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.4)$$

que é a equação de Schrödinger independente do tempo para uma partícula de energia E . A tentativa aqui é obter a função de onda em função da coordenada \vec{r} , isto é, considerar que a evolução temporal do sistema não afeta o observável a ser obtido.

O momento linear da partícula está relacionado com o vetor de onda por

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (2.5)$$

e isso implica que

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.6)$$

Isto possibilita escrever a equação 2.4 em função do momento linear simplesmente multiplicando o potencial de interação pela constante $2m/\hbar^2$, resultando em

$$\{\nabla^2 + k^2 - U(\vec{r})\} \psi(\vec{r}) = 0, \quad (2.7)$$

uma vez que

$$U(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}). \quad (2.8)$$

É possível admitir a existência de uma região no espaço em que o potencial diminui mais rapidamente do que $1/r$, pois de fato, na maioria dos casos, este critério pode ser verificado. Esta região é a chamada região assintótica, pois é ali que o potencial possui dimensões pequenas o suficiente para ser considerado desprezível. Nesta região, a equação 2.7 pode ser reescrita como

$$\{\nabla^2 + k^2\} \psi(\vec{r}) = 0. \quad (2.9)$$

Esta pode ser interpretada como a equação de partícula livre, uma vez que está escrita para uma região onde o projétil não interage com o alvo. A solução desta equação deve ser considerada na função de onda da partícula espalhada, assim como

a solução na região onde o potencial é significativo. Desta forma, em coordenadas contidas na região assintótica, a solução da equação 2.7 deve ser escrita como a soma

$$\psi(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \psi_{livre}(\vec{r}) + \psi_{esp}(\vec{r}), \quad (2.10)$$

e nesta equação $\psi_{livre}(\vec{r})$ representa a solução da equação 2.9 e $\psi_{esp}(\vec{r})$ a função de onda que representa a partícula espalhada na área de interação. É muito fácil verificar que a solução de 2.9 pode ser dada por uma onda plana

$$\psi_{livre} = Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (2.11)$$

onde a constante de normalização A não interfere nos cálculos a seguir. Se esta solução representa as partículas espalhadas por um potencial nulo, então ela deve descrever as partículas incidentes sobre o alvo. A função que representa a função espalhada deve estar definida radialmente a partir do centro de massa do sistema e pode assumir valores distintos para qualquer orientação. Se ela deve existir em todo o espaço, respeitada a região assintótica, então a escrevemos como uma onda esférica tal que

$$\psi_{esp}(\vec{r}) = Af(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (2.12)$$

onde $f(\theta, \varphi)$ é a amplitude de espalhamento, uma função somente do ângulo polar e azimutal e dá a proporção das partículas espalhadas em cada direção. Se considerarmos o esquema idealizado de um experimento de espalhamento 2.1, verificamos que o observável está relacionado à distribuição angular da onda espalhada. Conclui-se que este observável deve ser relacionado à amplitude de espalhamento $f(\theta, \varphi)$.

Desta forma, a equação 2.10 pode ser reescrita explicitamente em função da onda plana incidente sobre o alvo e a onda esférica que emerge do mesmo, tal que

$$\psi(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} A \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right). \quad (2.13)$$

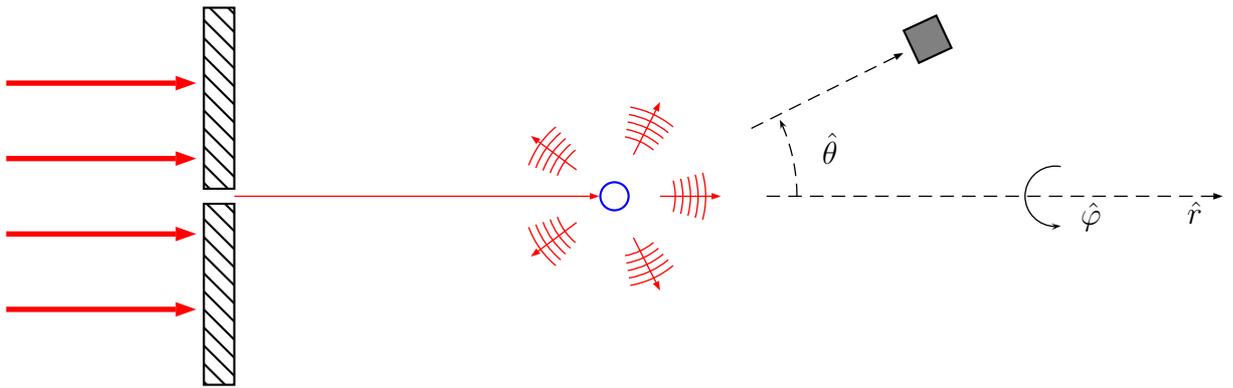


Fig. 2.1: Idealização do experimento de espalhamento. As setas vermelhas largas representam as partículas incidentes sobre o colimador, dado como barras destacadas. O feixe que emerge do colimador está desenhado como a seta vermelha fina, e este incide sobre o alvo (o círculo azul delimita a região assintótica). Após interação, as partículas se propagam em diferentes direções, representadas pelas setas vermelhas pequenas combinadas com frentes da onda esférica espalhada (Eq. 2.12). O detector está representado pelo retângulo preenchido de cinza, em conjunto com o esquema do sistema de coordenadas.

Podemos verificar que esta função de onda satisfaz a equação 2.4 assintoticamente, uma vez feita a consideração de que o potencial vai à zero mais rapidamente que a função $1/r$. Isso implica que 2.13 deve conter as informações sobre os observáveis de um experimento de espalhamento.

2.2 Seções de Choque

Os resultados de experimentos de colisão são usualmente representados em termos de uma quantidade chamada seção de choque. Para um determinado tipo de evento ocorrido na colisão, a seção de choque é definida como *a razão entre o número de eventos observados pelo fluxo de partículas incidentes por unidade de tempo, e pelo número de centros espalhadores* [26, p. 102]. Desta forma, dado um alvo composto

por n_B partículas, um fluxo de partículas incidentes ϕ_A e que destas N^{el} espalharam elasticamente, temos

$$\sigma^{el} = \frac{N^{el}}{\phi_A n_B}, \quad (2.14)$$

onde σ^{el} é a seção de choque elástica de acordo com a definição dada acima. Se o número de partículas espalhadas é detectado em função do ângulo de observação (polar ou azimutal), então a seção de choque dada por 2.14 também é função deste ângulo. A seção de choque por elemento de ângulo sólido deve ser proporcional ao número de partículas observadas neste elemento, tal que

$$\frac{d\sigma^{el}(\theta, \varphi)}{d\Omega} = \frac{dN^{el}}{\phi_A n_B d\Omega}, \quad (2.15)$$

que representa a seção de choque diferencial. Esta grandeza pode fornecer mais detalhes sobre a natureza da interação entre as partículas espalhadas e o alvo, o que será muito útil na discussão dos resultados apresentados nesta tese.

Dada a definição de seção de choque e a função de onda que descreve a dinâmica das partículas espalhadas, podemos relacionar as duas equações. Para tanto, calculamos densidade de corrente através da relação

$$\vec{j}(\vec{r}) = \Re \left\{ \frac{\hbar}{im} \psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) \right\}, \quad (2.16)$$

que deve satisfazer a equação da continuidade

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

Como a função de onda 2.13 é independente do tempo, o termo que representa a variação temporal da densidade de probabilidade deve ser nulo. Neste caso, a equação 2.17 fica reduzida a

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

Para as partículas incidentes, ψ_{livre} deve satisfazer 2.18 termo a termo. Considerando que o feixe incidente coincide com o eixo z , a onda plana 2.11 passa a ser escrita como

$$\psi_{livre} = Ae^{ikz}. \quad (2.19)$$

Substituindo 2.19 na equação 2.16, calculamos o fluxo pelo elemento de área perpendicular à direção do feixe incidente, que resulta em

$$\vec{j} \cdot \hat{z} = j_{inc} = |A|^2 \frac{\hbar k}{m}, \quad (2.20)$$

termo que satisfaz 2.18. Para a onda esférica emergente 2.12, calculamos o fluxo por um elemento de área esférica que compreende o ângulo sólido $d\Omega$ e encontramos

$$\vec{j} \cdot \hat{r} r^2 d\Omega = j_{esp} = |A|^2 \frac{\hbar k}{m} |f(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (2.21)$$

Seguindo a definição de seção de choque dada no início desta seção, dividimos o fluxo de partículas espalhadas 2.21 pelo fluxo de partículas incidentes 2.20 e encontramos que

$$\frac{j_{esp}}{j_{inc}} = d\sigma = |f(\theta, \varphi)|^2 d\Omega, \quad (2.22)$$

o que permite definir a seção de choque diferencial em termos da amplitude de espalhamento

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2. \quad (2.23)$$

A equação 2.23 prova duas hipóteses levantadas anteriormente: que a seção de choque está relacionada com a amplitude de espalhamento e que é possível obter esta relação a partir da função de onda assintótica 2.13. Podemos entender disto a seguinte implicação prática: se formos capazes de resolver a equação 2.7, encontraremos a seção de choque do espalhamento. Uma observação importante em relação a equação 2.23 é que, desde o início da sua demonstração, consideramos que as partículas espalhadas possuem a mesma energia que as partículas incidentes, o que

não é verdade para colisões inelásticas. Entretanto, este trabalho está limitado ao cálculo de seções de choque elásticas, de forma que a relação entre seção de choque diferencial e amplitude de espalhamento obtida é precisa o suficiente.

2.3 A Equação Integral do Espalhamento

Na seção anterior, definimos a grandeza a ser calculada com o objetivo de comparar aos dados experimentais. O cálculo da seção de choque fica então condicionado à solução de uma equação diferencial complicada 2.7 e que deve estar sujeita à condição de contorno 2.13. Podemos mostrar que existe uma equação integral que já incorpora a condição de contorno além de implicar em uma outra representação da amplitude de espalhamento, através da matriz de transição.

Vamos reescrever a equação de Schrödinger 2.7 da seguinte maneira

$$[\nabla^2 + k^2] \psi(\vec{r}) = U(\vec{r})\psi(\vec{r}), \quad (2.24)$$

e com isso podemos considerar o lado direito da igualdade como um termo inhomogêneo. A solução geral deste tipo de equação pode ser escrita como [27, cap. 7]

$$\psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.25)$$

onde $\phi(\vec{r})$, assim como $\psi_{livre}(\vec{r})$ 2.11 é uma solução da equação homogênea

$$[\nabla^2 + k^2] \phi(\vec{r}) = 0, \quad (2.26)$$

e $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$ é a função de Green de partícula livre, correspondente ao operador ∇^2 e ao número k . Ou seja,

$$[\nabla^2 + k^2] G_0(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.27)$$

Todas as funções que aparecem na equação 2.25, excetuando o potencial $U(\vec{r})$, dependem explicitamente do número k , entretanto esta dependência está omitida no texto por simplicidade.

A solução da equação 2.26 representa uma onda plana que incide sobre o alvo. Escrevemos a mesma normalizada, isto é

$$\phi(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (2.28)$$

e com isso temos que

$$\langle \phi_{\vec{k}} | \phi_{\vec{k}'} \rangle = \delta(\vec{k} - \vec{k}') \quad (2.29)$$

e

$$\int d\vec{k} |\phi_{\vec{k}}\rangle \langle \phi_{\vec{k}}| = 1, \quad (2.30)$$

onde a função $\phi_{\vec{k},\vec{k}'}$ é a equação 2.28 para $\vec{k} = \vec{k}, \vec{k}'$.

Retomando a equação 2.25, com a equação 2.28, escrevemos

$$\psi(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (2.31)$$

faltando a explicitação da função de Green conjuntamente com as condições de contorno, para que a solução do problema de espalhamento por um dado potencial $U(\vec{r})$ esteja estabelecido. De fato, é a função $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$ que carrega as condições de contorno previamente dadas pela equação 2.13.

Com a intenção de explicitar a função de Green $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$, escrevemos a função delta no espaço de vetor de onda

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int e^{i\vec{k}'\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} d\vec{k}', \quad (2.32)$$

e a função $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$ como

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int g_0(\vec{k}') e^{i\vec{r}'\cdot\vec{r}} d\vec{k}'. \quad (2.33)$$

Substituindo 2.33 na equação 2.27 (o operador ∇^2 não atua nas coordenadas \vec{r}'), e comparando o resultado com 2.32, encontramos que

$$g_0(\vec{r}') = \frac{e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}'}}{k'^2 - k^2}, \quad (2.34)$$

e isso implica que

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = -(2\pi)^{-3} \int \frac{e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{k'^2 - k^2} d\vec{k}'. \quad (2.35)$$

Este integrando possui polos nos pontos $k' = \pm k$, então é necessário fazer uma descrição bem definida para evitar estas singularidades e dar significado para a integral. Com efeito, a integração no plano complexo contornando os pólos e garantindo que a condição dada por 2.13 seja satisfeita para $r \rightarrow \infty$ implica que a função de Green possa ser escrita como

$$G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (2.36)$$

e o superescrito (+) representa que esta é a função de Green que contém as condições de contorno para $r \rightarrow \infty$.

Esta função de Green possibilita reescrever a equação 2.31 para a função espalhada, de modo que

$$\psi^{(+)}(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \int G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (2.37)$$

que é a equação de Lippmann-Schwinger. Esta equação substitui a equação de Schrödinger mais as condições de contorno, por trazê-las na função de Green $G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')$. É possível encontrar uma expressão para a amplitude de espalhamento a partir da equação 2.37, bastando avaliar se o seu comportamento coincide com a onda assintótica 2.13 para $r \rightarrow \infty$.

Comparando as equações 2.37 e 2.13, verificamos trivialmente que o termo exponencial é satisfeito, bastando verificar o comportamento da integral

$$I = \int G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.38)$$

para a condição de que \vec{r} é muito grande. Para visualizar claramente a dependência desta integral com \vec{r} , escrevemos ela explicitando a função de Green, que implica em

$$I = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} U(\vec{r}') \psi^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (2.39)$$

Expandindo o termo $|\vec{r}-\vec{r}'|$ para $\vec{r} \gg \vec{r}'$, encontramos

$$|\vec{r}-\vec{r}'| = \sqrt{r^2 - 2\vec{r} \cdot \vec{r}' + r'^2} \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} r - \hat{r} \cdot \vec{r}', \quad (2.40)$$

e isto implica que podemos escrever

$$\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \frac{e^{ikr}}{r} e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} + \mathcal{O}(r^{-2}), \quad (2.41)$$

onde $\vec{k}_f = k\hat{r}$ é o vetor de onda final. Substituindo este resultado na equação 2.39 em uma aproximação em que os termos de ordem $\mathcal{O}(r^{-2})$ podem ser desprezados, isto é, o potencial tem um alcance finito, encontramos

$$I \approx -\frac{e^{ikr}}{r} \frac{1}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (2.42)$$

e combinando este resultado com a equação 2.37 temos

$$\psi^{(+)}(\vec{r}) \approx (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - \frac{e^{ikr}}{r} \frac{1}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (2.43)$$

A equação 2.43 é equivalente à equação 2.13, pois ambas são válidas para as mesmas condições sobre \vec{r} e \vec{r}' . Isto implica que a amplitude introduzida na equação 2.13 é dada por

$$A = (2\pi)^{-3/2}, \quad (2.44)$$

e introduzindo a onda plana normalizada correspondente ao vetor de onda final

$$\Phi_{\vec{k}_f}(\vec{r}') = (2\pi)^{-3/2} e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'}, \quad (2.45)$$

podemos escrever a amplitude de espalhamento da equação 2.13 como

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{(2\pi)^{3/2}}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (2.46)$$

que, recuperando a dependência de $\psi^{(+)}$ com o vetor de onda inicial, é equivalente a

$$f(\theta, \varphi) = \frac{A^{-2}}{4\pi} \int \Phi_{\vec{k}_f} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (2.47)$$

ou utilizando uma notação mais compacta ($A^{-2} = 8\pi^3$):

$$f = -2\pi^2 \langle \Phi_{\vec{k}_f} | U | \psi_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (2.48)$$

Ainda assim, para explicitar a dependência da amplitude de espalhamento com o potencial de interação $V(\vec{r})$, devemos substituir a equação 2.8, de modo que

$$f = -\frac{(2\pi)^2 m}{\hbar^2} \langle \Phi_{\vec{k}_f} | V | \psi_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (2.49)$$

O elemento da matriz de transição T_{fi} é definido como

$$T_{fi} = \langle \Phi_{\vec{k}_f} | V | \psi_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.50)$$

e isto implica que a amplitude de espalhamento fica escrita como

$$f = -\frac{(2\pi)^2 m}{\hbar^2} T_{fi}. \quad (2.51)$$

A seção de choque diferencial dada pela equação 2.23 pode ser finalmente escrita como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(2\pi)^4 m^2}{\hbar^2} |T_{fi}|^2. \quad (2.52)$$

2.4 Análise de Ondas Parciais

Nas seções anteriores, foi demonstrado que a amplitude de espalhamento e consequentemente as seções de choque diferenciais são determinadas através do comportamento assintótico da equação de espalhamento. Esta seção é dedicada a encontrar estas mesmas grandezas fazendo a consideração de que o potencial de interação é central, isto é, depende apenas da magnitude do vetor \vec{r} . Neste caso, a solução

da equação de espalhamento pode ser escrita em termos dos harmônicos esféricos e de uma função radial a ser determinada. Escrevendo a solução explicitamente nesta forma, podemos encontrar conexões entre a função radial e a função de onda assintótica. Este procedimento é conhecido como análise de ondas parciais.

Consideremos o espalhamento de uma partícula de massa m por um potencial central $V(r)$. No sistema de coordenadas esféricas, a equação de Schrödinger independente do tempo 2.4 para a função de onda estacionária é escrita como

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{esf}^2\psi^{(+)}(\vec{r}) + V(r)\psi^{(+)}(\vec{r}) = E\psi^{(+)}(\vec{r}), \quad (2.53)$$

onde o laplaciano em coordenadas esféricas ∇_{esf}^2 é

$$\nabla_{esf}^2 = \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (2.54)$$

Com o auxílio do operador momento angular orbital \mathcal{L} , tal que $\mathcal{L}^2 = \mathcal{L}_x^2 + \mathcal{L}_y^2 + \mathcal{L}_z^2$, o hamiltoniano equação 2.53 pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\mathcal{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r), \quad (2.55)$$

de modo que os comutadores

$$[\mathcal{H}, \mathcal{L}^2] = [\mathcal{H}, \mathcal{L}_z] = 0. \quad (2.56)$$

Os operadores \mathcal{L}^2 e \mathcal{L}_z possuem autofunções comuns, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, de acordo com as equações

$$\mathcal{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.57)$$

e

$$\mathcal{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.58)$$

e os números m, l associados aos autovalores destes operadores são o número quântico orbital e o número quântico magnético, respectivamente.

A partir destas equações, podemos propor uma expansão da função de onda estacionária em termos das autofunções do momento angular e do termo radial,

$$\psi^{(+)}(k, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm}(k) \mathcal{R}_{lm}(k, r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.59)$$

onde a dependência com o número de onda k foi explicitada na função de onda, nos coeficientes da expansão e nas funções radiais. Esta expansão é vantajosa, uma vez que a sua aplicação na equação 2.53 permite obter para cada função radial

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \mathcal{R}_l(k, r) + V(r) \mathcal{R}_l(k, r) = E \mathcal{R}_l(k, r). \quad (2.60)$$

É conveniente definir uma nova função a ser determinada

$$u_l(k, r) = r \mathcal{R}_l(k, r), \quad (2.61)$$

e escrever a equação 2.60 em termos do potencial reduzido e do número de onda (assim como na equação 2.7)

$$\left[\frac{d}{dr} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l(k, r) = 0, \quad (2.62)$$

que é a equação radial de espalhamento.

Para resolver a equação 2.62 e encontrar as funções $u_l(r)$, é necessário especificar as condições de contorno que devem ser satisfeitas por estas funções. As soluções radiais para a partícula livre $U(r) = 0$ são importantes para determinar estas condições

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \mathcal{Y}_l(k, r) = 0. \quad (2.63)$$

Fazendo a mudança de variáveis $\rho = kr$ e definindo a função

$$\mathcal{F}_l(\rho) = \frac{\mathcal{Y}_l(\rho)}{\rho}, \quad (2.64)$$

a equação radial de partícula livre pode ser escrita como

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \right] \mathcal{F}_l(\rho) = 0, \quad (2.65)$$

que é a equação diferencial de Bessel esférica. A solução geral desta equação diferencial é a combinação linear de duas soluções particulares linearmente independentes, tais como a função de Bessel esférica j_l e a função de Neumann esférica n_l

$$\mathcal{F}_l(\rho) = C_l^{(1)} j_l(\rho) + C_l^{(2)} n_l(\rho), \quad (2.66)$$

que voltando para a notação em r fica

$$\mathcal{Y}_l(k, r) = kr \left[C_l^{(1)} j_l(kr) + C_l^{(2)} n_l(kr) \right]. \quad (2.67)$$

Examinando as soluções particulares de 2.65, percebemos que a apenas a função de Bessel esférica é regular na origem ($kr \rightarrow 0$), pois este comportamento é tal que

$$r j_l(0) = 0, \quad (2.68)$$

dado explicitamente pela forma [24, p. 674]

$$r j_l(kr) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} r^{l+1}. \quad (2.69)$$

Assim como as funções de Neumann e de Hankel são irregulares na origem por não satisfazerem o critério de serem nulas na origem. Isto implica que $j_l(kr)$ é a única solução da equação 2.65 finita em todos os pontos do espaço, e portanto para todo valor positivo de energias (condição de espalhamento) existem autofunções comuns ao hamiltoniano livre

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2, \quad (2.70)$$

ao operador \mathcal{L}^2 e \mathcal{L}_z , dadas por $j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Além disto, as funções de Bessel são ortogonais em relação à variável contínua k , isto é

$$\int_0^\infty j_l(kr) j_l(k'r) r^2 dr = \frac{\pi}{2k^2} \delta(k - k'), \quad (2.71)$$

e portanto as autofunções escritas em termos de $j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ constituem um conjunto completo ortogonal. Isto significa que podemos expandir funções relevantes ao nosso estudo em termos destas autofunções.

A função de onda plana, que é autofunção do hamiltoniano livre, pode ser escrito como (escolhendo $\vec{k} = k\hat{z}$)

$$e^{ikz \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) \mathcal{P}_l(\cos \theta), \quad (2.72)$$

onde as funções $\mathcal{P}_l(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre dados por

$$\mathcal{P}_l(\cos \theta) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{l,0}(\theta). \quad (2.73)$$

Comparando as equações 2.59 e 2.72, com o auxílio da relação entre os harmônicos esféricos e os polinômios de Legendre, verificamos que as funções radiais para a partícula livre são idênticas às funções de Bessel esféricas, a menos de um fator dependente de k . Além disso, conseguimos identificar os coeficientes da expansão 2.59

$$c_{lm}^0 = [4\pi(2l+1)]^{1/2} i^l \delta_{m,0}. \quad (2.74)$$

Com estas informações e conhecendo a forma funcional das funções de Bessel para $r \rightarrow \infty$, podemos expandir a função de onda estacionária em um conjunto das autofunções do hamiltoniano de partícula livre e determinar a forma da amplitude de espalhamento nesta formulação.

Na região assintótica, a função de onda de espalhamento pode ser escrita a partir da expansão em ondas parciais como

$$\psi^{(+)}(k, \vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} A(k) \left[\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{\sin(kr - \frac{1}{2}l\pi)}{kr} \mathcal{P}_l(\cos \theta) + f(k, \theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (2.75)$$

que, com a ajuda da equação 2.73 e da fórmula de Euler, pode ser escrita como

$$\psi^{(+)}(k, \vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} A(k) \left[\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [4\pi(2l+1)]^{1/2} i^l \frac{e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} - e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)}}{2ikr} \times \right. \quad (2.76)$$

$$\left. Y_{lm}(\theta, \varphi) \delta_{m,0} + f(k, \theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right].$$

Isto deve ser equivalente à expansão 2.59 para o limite em que $r \rightarrow \infty$ onde o comportamento radial pode ser descrito por 2.67 com $r\mathcal{R}_l(r) = u_l(k, r)$, e portanto

$$\psi^{(+)}(k, \vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm}(k) A_l(k) \frac{e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)} - e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)}}{2ir} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.77)$$

onde

$$A_l(k) = \left[C_l^{(1)}(k) + C_l^{(2)}(k) \right]^{1/2} \quad (2.78)$$

é a amplitude relacionada às funções de Besses e Neumann e δ_l é um ângulo real qualquer que representa a diferença de fase entre estas funções. Comparando as equações 2.76 e 2.77, determinamos os coeficientes $c_{lm}(k)$ da expansão, dados por

$$c_{lm}(k) = \frac{A(k)}{k A_l(k)} [4\pi(2l+1)]^{1/2} i^l e^{i\delta_l} \delta_{m,0}, \quad (2.79)$$

implicando que a expansão 2.59 deve ser escrita como

$$\psi^{(+)}(k, \vec{r}) = A(k) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(2l+1)}{k A_l(k)} i^l e^{i\delta_l} \mathcal{R}_l(k, r) \mathcal{P}_l(\cos \theta). \quad (2.80)$$

Sabendo que a forma funcional da equação radial $\mathcal{R}_l(r)$ nesta região está associada às funções de Bessel, é possível determinar a amplitude de espalhamento da equação 2.13, simplesmente comparando os termos que representam a amplitude da onda esférica com os termos equivalentes da equação 2.80. Esta comparação resulta em

$$f(\theta, \varphi) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l \mathcal{P}_l(\cos \theta). \quad (2.81)$$

Esta equação é relevante, pois se as diferenças de fase são conhecidas para cada termo da expansão em ondas parciais, então a amplitude de espalhamento pode ser obtida diretamente. Além disso, a equação 2.23 implica que

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l \mathcal{P}_l(\cos \theta) \right|^2, \quad (2.82)$$

e a sua integração sobre o ângulo sólido $d\Omega$ resulta na seção de choque integral

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (2.83)$$

A relação entre as diferenças de fase e o potencial espalhador não é trivial, entretanto é possível escrever os elementos da matriz de reatância (matriz K) em termos do potencial espalhador e das funções de espalhamento. Os elementos desta matriz podem ser relacionados diretamente com os elementos da matriz de transição, o que implica que as seções de choque podem ser obtidas a partir da equação 2.52. Da mesma forma, é possível encontrar uma relação direta entre os elementos da matriz K com a tangente das diferenças de fase, o que possibilita determinar as seções de choque a partir de 2.82. A determinação da matriz K deve ser feita numericamente, pois a representação do potencial espalhador de moléculas é complicada demais para ser feita de modo explícito. Além disto, as funções de espalhamento que dependem do potencial também são representadas numericamente, o que impossibilita uma abordagem mais analítica do problema.

Expandindo as funções relevantes na equação de Lippmann-Schwinger em ondas parciais, esperamos encontrar alguma relação explícita das diferenças de fase com alguma integral radial. As expansões

$$\psi^{(+)}(k, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_l \mathcal{R}_l(k, r) Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.84)$$

$$\Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l v^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.85)$$

e

$$G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = -ik \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l j_l(kr_{<}) h_l^{(1)}(kr_{>}) Y_{lm}^*(\theta', \varphi') Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.86)$$

resultam, por substituição na equação 2.37, em

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_l \mathcal{R}_l(k, r) Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left[\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} v^l j_l(kr) - \right. \quad (2.87) \\ \left. ikc_l \int_0^{\infty} j_l(kr_{<}) h_l^{(1)}(kr_{>}) U(r') \mathcal{R}_l(k, r') r'^2 dr' \right] Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

onde a ortogonalidade entre os harmônicos esféricos foi utilizada e a notação $r_<$ e $r_>$ representa o menor e o maior valor entre r e r' .

Com a equação acima é possível representar explicitamente a função $\mathcal{R}_l(k, r)$ em termos de r e r' , tal que

$$\mathcal{R}_l(k, r) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{i^l}{c_l} j_l(kr) - ik \left[h_l^{(1)}(kr) \int_0^r j_l(kr') U(r') \mathcal{R}_l(k, r') r'^2 dr' + \right. \quad (2.88)$$

$$\left. j_l(kr) \int_r^\infty h_l^{(1)}(kr') U(r') \mathcal{R}_l(k, r') r'^2 dr' \right].$$

Podemos avaliar o seu comportamento assintótico e comparar com a solução geral da equação 2.60 na mesma região do espaço, isto é

$$\mathcal{R}_l(k, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} j_l(k, r) - \tan \delta_l n_l(k, r), \quad (2.89)$$

a menos de um fator de normalização arbitrário que está incluído nos coeficientes c_l . Para $r \rightarrow \infty$, o último termo da equação 2.88 desaparece, e utilizando a relação $h_l^{(1)}(kr) = j_l(kr) + m_l(kr)$, encontramos

$$\mathcal{R}_l(k, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} j_l(kr) \left[\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{i^l}{c_l} - ik \int_0^\infty j_l(kr') U(r') \mathcal{R}_l(k, r') r'^2 dr' \right] + \quad (2.90)$$

$$n_l(kr) \left[k \int_0^\infty j_l(kr') U(r') \mathcal{R}_l(k, r') r'^2 dr' \right].$$

A comparação entre as formas assintóticas da função $\mathcal{R}_l(k, r)$ implica que

$$\tan \delta_l = \frac{-k \int_0^\infty j_l(kr') U(r') \mathcal{R}_l(k, r') r'^2 dr'}{\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{i^l}{c_l} - ik \int_0^\infty j_l(kr') U(r') \mathcal{R}_l(k, r') r'^2 dr'}. \quad (2.91)$$

Os coeficientes arbitrários c_l devem ser escolhidos de modo a simplificar a relação entre as diferenças de fase e as integrais radiais, tal que

$$\tan \delta_l = -k \int_0^\infty j_l(kr') U(r') \mathcal{R}_l(k, r') r'^2 dr'. \quad (2.92)$$

A análise da equação de Lippmann-Schwinger expandida em ondas parciais com o conhecimento dos coeficientes c_l permite encontrar mais algumas relações importantes. Os elementos da matriz

$$K = \langle \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) | U(r) | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(k, \vec{r}) \rangle \quad (2.93)$$

são dados por

$$K_l = \int_0^\infty j_l(kr') U(r') \mathcal{R}_l(k, r') r'^2 dr', \quad (2.94)$$

e portanto

$$K_l = -\frac{\tan \delta_l}{k}. \quad (2.95)$$

Utilizando a relação $h_l^{(1)}(kr) = j_l(kr) + m_l(kr)$, cada função radial que aparece na equação de Lippmann-Schwinger 2.37 fica escrita como

$$\mathcal{R}_l(k, r) = j_l(kr) + \int G_l(r, r') U(r') \mathcal{R}_l(k, r') r'^2 dr', \quad (2.96)$$

onde

$$G_l(r, r') = -k j_l(kr_<) n_l(kr_>). \quad (2.97)$$

No próximo capítulo, estas equações serão utilizadas na formulação de um método iterativo para a determinação dos elementos da matriz K , permitindo a obtenção das diferenças de fase e conseqüentemente das seções de choque.

Capítulo 3

Método das Frações Continuadas - MCF

O método das frações continuadas consiste em um método iterativo para a obtenção da matriz de espalhamento, a partir de uma aproximação em que o potencial espalhador não influencia a função de onda radial. Esta matriz é escrita na forma de frações continuadas, sendo obtida a partir da aproximação de que a onda espalhada é idêntica a onda incidente quando o potencial de interação se anula. Assim, os elementos da matriz de espalhamento podem ser obtidos recursivamente a partir de uma determinada iteração. A eficiência e facilidade de aplicação deste procedimento foi demonstrada em diversas ocasiões [9, 28, 29].

3.1 Teoria do Método

Simplificando a notação do capítulo anterior, descrevemos a equação de espalhamento como

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \mathcal{G}U|\psi\rangle, \quad (3.1)$$

onde U é o potencial de espalhamento considerado hermitiano, $|\psi\rangle = \psi^{(+)}(k, \vec{r})$ é a função de onda que descreve a dinâmica de espalhamento, $|\phi\rangle = \phi_{\vec{k}_i}(k, \vec{r})$ é uma onda plana e \mathcal{G} é a função de Green de partícula livre, dada em termos das funções de Bessel e de Neumann esféricas como 2.97

$$\mathcal{G} = G_l(r, r') = -kj_l(kr)n_l(kr') \rightarrow r' > r \quad (3.2)$$

$$\mathcal{G} = G_l(r, r') = -kj_l(kr')n_l(kr) \rightarrow r > r'. \quad (3.3)$$

O objetivo é obter através da função $|\psi\rangle$ a matriz K , definida como

$$K = \langle \phi | U | \psi \rangle \quad (3.4)$$

cujos elementos se relacionam com as diferenças de fase por

$$K_l = -\frac{1}{k} \tan \delta_l, \quad (3.5)$$

e com isso obter a seção se choque desejada para cada energia do pósitron incidente através da equação 2.82.

Na primeira aproximação de Born, a função de onda de espalhamento é dada pela onda plana incidente, e isto implica que a matriz K nesta ordem de aproximação seja diferente de zero, ou seja, $\langle \phi | U | \phi \rangle \neq 0$. Com isto, definimos um novo potencial, $U^{(1)}$ dado por

$$U^{(1)} = U - \frac{U | \phi \rangle \langle \phi | U}{\langle \phi | U | \phi \rangle}, \quad (3.6)$$

de modo que a sua operação sobre a função $|\phi\rangle$ é nula, isto é

$$U^{(1)} | \phi \rangle = 0, \quad \langle \phi | U^{(1)} = 0. \quad (3.7)$$

Substituindo este potencial na equação de espalhamento 3.1, obtemos

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \mathcal{G}U | \phi \rangle \frac{\langle \phi | U | \psi \rangle}{\langle \phi | U | \phi \rangle} + \mathcal{G}U^{(1)} | \psi \rangle, \quad (3.8)$$

ou de forma equivalente

$$(1 - \mathcal{G}U^{(1)}) |\psi\rangle = |\phi\rangle + \mathcal{G}U |\phi\rangle \frac{\langle\phi|U|\psi\rangle}{\langle\phi|U|\phi\rangle}. \quad (3.9)$$

A inversão do operador $(1 - \mathcal{G}U^{(1)})$ permite escrever

$$|\psi\rangle = (1 - \mathcal{G}U^{(1)})^{-1} |\phi\rangle + (1 - \mathcal{G}U^{(1)})^{-1} \mathcal{G}U |\phi\rangle \frac{\langle\phi|U|\psi\rangle}{\langle\phi|U|\phi\rangle}, \quad (3.10)$$

onde

$$(1 - \mathcal{G}U^{(1)})^{-1} |\phi\rangle = |\phi\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} a_n (\mathcal{G}U^{(1)})^n |\phi\rangle \quad (3.11)$$

e, usando a propriedade obtida na equação 3.7, implica em

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + (1 - \mathcal{G}U^{(1)})^{-1} \mathcal{G}U |\phi\rangle \frac{\langle\phi|U|\psi\rangle}{\langle\phi|U|\phi\rangle}. \quad (3.12)$$

Com o objetivo de obter a solução $|\psi\rangle$ e usá-la na equação 3.4, definimos as seguintes funções

$$|\phi_1\rangle = \mathcal{G}U |\phi\rangle \quad (3.13)$$

$$|\psi_1\rangle = (1 - \mathcal{G}U^{(1)})^{-1} |\phi_1\rangle, \quad (3.14)$$

e reescrevemos a equação 3.12 através destas funções

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + |\psi_1\rangle \frac{\langle\phi|U|\psi\rangle}{\langle\phi|U|\phi\rangle}. \quad (3.15)$$

Multiplicando esta expressão por $\langle\phi|U$ em ambos os lados da igualdade e resolvendo para a equação 3.4

$$K = \langle\phi|U|\psi\rangle = \frac{\langle\phi|U|\phi\rangle^2}{\langle\phi|U|\phi\rangle - \langle\phi|U|\psi_1\rangle}, \quad (3.16)$$

que pode ser substituída novamente em 3.15, resultando em

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + |\psi_1\rangle \frac{\langle\phi|U|\phi\rangle}{\langle\phi|U|\phi\rangle - \langle\phi|U|\psi_1\rangle}. \quad (3.17)$$

Este conjunto de equações permite determinar a matriz K na primeira aproximação de Born, tal que $\psi_1 \equiv \phi_1$. O objetivo é ir além desta aproximação, e para isto é necessário encontrar a função de espalhamento ψ_1 .

Observamos que a equação 3.14 é idêntica à equação de Lippmann-Schwinger, onde as funções envolvidas são reescritas em termos da equação 3.13

$$|\psi_1\rangle = |\phi_1\rangle + \mathcal{G}U^{(1)}|\psi_1\rangle, \quad (3.18)$$

que é do mesmo tipo da equação de partida do passo anterior 3.1. Portanto, podemos seguir o mesmo procedimento do passo anterior com o objetivo de resolver esta equação. Seguindo o mesmo raciocínio que permitiu definir as equações 3.6, 3.13 e 3.14, definimos

$$U^{(2)} = U^{(1)} - \frac{U^{(1)}|\phi_1\rangle\langle\phi_1|U^{(1)}}{\langle\phi_1|U^{(1)}|\phi_1\rangle}, \quad (3.19)$$

$$|\phi_2\rangle = \mathcal{G}U^{(1)}|\phi_1\rangle \quad (3.20)$$

e

$$|\psi_2\rangle = (1 - \mathcal{G}U^{(2)})^{-1}|\phi_2\rangle.^1 \quad (3.21)$$

A operação do potencial $U^{(2)}$ sobre as funções $|\phi_1\rangle$ e $|\phi\rangle$ é nula, de modo que

$$U^{(2)}|\phi_1\rangle = U^{(2)}|\phi\rangle = 0. \quad (3.22)$$

Substituindo a equação 3.19 em 3.18, a função $|\psi_1\rangle$ fica escrita como

$$|\psi_1\rangle = |\phi_1\rangle + \mathcal{G}U^{(2)}|\psi_1\rangle + \mathcal{G}U^{(1)}|\phi_1\rangle \frac{\langle\phi_1|U^{(1)}|\psi_1\rangle}{\langle\phi_1|U^{(1)}|\phi_1\rangle}, \quad (3.23)$$

que após a aplicação das equações 3.20 e 3.21, resume-se a

$$|\psi_1\rangle = |\phi_1\rangle + |\psi_2\rangle \frac{\langle\phi_1|U^{(1)}|\psi_1\rangle}{\langle\phi_1|U^{(1)}|\phi_1\rangle}. \quad (3.24)$$

Atuando $\langle\phi_1|U^{(1)}$ na igualdade acima, é possível resolver para

$$\langle\phi_1|U^{(1)}|\psi_1\rangle = \frac{\langle\phi_1|U^{(1)}|\phi_1\rangle^2}{\langle\phi_1|U^{(1)}|\phi_1\rangle - \langle\phi_1|U^{(1)}|\psi_2\rangle}, \quad (3.25)$$

¹ A equação 17 da referência [29] está errada.

e a substituição desta expressão na equação 3.24, implica que

$$|\psi_1\rangle = |\phi_1\rangle + |\psi_2\rangle \frac{\langle \phi_1 | U^{(1)} | \phi_1 \rangle}{\langle \phi_1 | U^{(1)} | \phi_1 \rangle - \langle \phi_1 | U^{(1)} | \psi_2 \rangle}. \quad (3.26)$$

Além disso, a função de espalhamento $|\psi_2\rangle$ é definida pela equação 3.21, tal que

$$|\psi_2\rangle = |\phi_2\rangle + \mathcal{G}U^{(2)} |\psi_2\rangle. \quad (3.27)$$

Uma nova repetição deste procedimento nos levaria às equações

$$|\psi_2\rangle = |\phi_2\rangle + |\psi_3\rangle \frac{\langle \phi_2 | U^{(2)} | \phi_2 \rangle}{\langle \phi_2 | U^{(2)} | \phi_2 \rangle - \langle \phi_2 | U^{(2)} | \psi_3 \rangle}, \quad (3.28)$$

$$|\psi_3\rangle = |\phi_3\rangle + \mathcal{G}U^{(3)} |\psi_3\rangle, \quad (3.29)$$

onde as funções de índice 3 são definidas por

$$|\phi_3\rangle = \mathcal{G}U^{(2)} |\phi_2\rangle \quad (3.30)$$

$$|\psi_3\rangle = (1 - \mathcal{G}U^{(3)})^{-1} |\phi_3\rangle, \quad (3.31)$$

de modo que a operação do potencial $U^{(3)}$ sobre as funções $|\phi\rangle$, $|\phi_1\rangle$ e $|\phi_2\rangle$ é nula, isto é

$$U^{(3)} |\phi_2\rangle = U^{(3)} |\phi_1\rangle = U^{(3)} |\phi\rangle = 0. \quad (3.32)$$

Observando o comportamento acima, é possível aplicar o princípio da indução para o procedimento de ordem N e encontrar todas as funções relevantes para a resolução da equação de espalhamento definida no passo anterior. Ou seja, as funções relevantes na iteração N são dadas por

$$|\psi_N\rangle = |\phi_N\rangle + |\psi_{N+1}\rangle \frac{\langle \phi_N | U^{(N)} | \phi_N \rangle}{\langle \phi_N | U^{(N)} | \phi_N \rangle - \langle \phi_N | U^{(N)} | \psi_{N+1} \rangle} \quad (3.33)$$

$$|\phi_{N+1}\rangle = \mathcal{G}U^{(N)} |\phi_N\rangle \quad (3.34)$$

e

$$|\psi_{N+1}\rangle = |\phi_{N+1}\rangle + \mathcal{G}U^{(N+1)} |\psi_{N+1}\rangle, \quad (3.35)$$

e nestas relações continua nula a operação de $U^{(N)}$ sobre as funções $|\phi_i\rangle$, tal que

$$U^{(N)} |u_i\rangle = 0, \quad i = 0, 1, \dots, N-1, \quad (3.36)$$

e nestas equações explicitamos a notação

$$\phi_0 = \phi, \quad U^{(0)} = U. \quad (3.37)$$

Em cada uma das iterações, o potencial de interação foi definido de forma a ser sempre menor que o potencial no passo anterior, isto é, a interação entre o projétil e o alvo espalhador vai sendo enfraquecida sucessivamente. Como resultado deste enfraquecimento, podemos parar o processo após M passos, onde o termo $\mathcal{G}U^{(M)} |\psi_M\rangle$ pode ser negligenciado, e, de acordo com a expressão 3.35, podemos escrever

$$|\psi_M\rangle \approx |\phi_M\rangle, \quad (3.38)$$

e utilizando de forma recursiva as equações do processo iterativo, construímos a função $|\psi\rangle$.

Mesmo tendo em mãos o material para construir a função de onda $|\psi\rangle$, é mais fácil e prático construir a matriz K . De acordo com as equações 3.34 e 3.36, temos as seguintes relações

$$\langle \phi_N | U^{(N)} | \phi_{N+2} \rangle = \langle \phi_{N+1} | U^{(N+1)} | \phi_{N+1} \rangle \quad (3.39)$$

$$\langle \phi_N | U^{(N)} | \phi_{N+M} \rangle = 0, \quad M = 3, 4, \dots \quad (3.40)$$

Definimos a matriz parcial obtida durante o i -ésimo passo iterativo, K_i , ($i = 1, 2, \dots$) conforme

$$K_i = \langle \phi_{i-1} | U^{(i-1)} | \psi_i \rangle \quad (3.41)$$

e então expressamos K_i na forma de frações continuadas, utilizando as equações 3.33, 3.34 e 3.35

$$K_i = \langle \phi_{i-1} | U^{(i-1)} | \phi_i \rangle + \frac{\langle \phi_i | U^{(i)} | \phi_i \rangle^2}{\langle \phi_i | U^{(i)} | \phi_i \rangle - K_{i+1}}. \quad (3.42)$$

O termo K_1 dado pela equação 3.42 é relacionado à matriz K por

$$K = K_B + K_1 \frac{K_B}{K_B - K_1}, \quad (3.43)$$

e nesta equação $K_B = \langle \phi | U | \phi \rangle$ é a matriz K na primeira aproximação de Born. Pelo motivo da equação 3.42 ser escrita na forma de uma fração continuada, e ser central para o método proposto, este método é chamado de método das frações continuadas. Ao obter K_1 , a função de onda $|\psi\rangle$ será calculada com o auxílio da equação 3.17 e expressa como

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + |\psi_1\rangle \frac{K_B}{K_B - K_1}. \quad (3.44)$$

3.2 Processo Iterativo

Com o objetivo de deixar claro o processo iterativo, analisamos cada termo da equação 3.42 em relação aos índices. Para tanto, adotamos a convenção

$$\langle \phi_{i-1} | U^{(i-1)} | \phi_i \rangle = K_{i-1,i-1,i} \quad (3.45)$$

$$\langle \phi_i | U^{(i)} | \phi_i \rangle = K_{i,i,i}, \quad (3.46)$$

e reescrevemos a equação 3.42 tal que

$$K_i = K_{i-1,i-1,i} + \frac{K_{i,i,i}^2}{K_{i,i,i} - K_{i+1}}. \quad (3.47)$$

Para cada iteração, isto é, para cada valor de i , obtemos a matriz K necessária para contruir recursivamente K_1 e resolver a equação 3.43.

3.2.1 Primeira iteração ($i = 1$)

Para o cálculo da matriz K com apenas uma iteração, utilizamos $i = 1$ e $K_2 = 0$ na equação 3.47, e obtemos

$$K_1 = K_{0,0,1} + K_{1,1,1}. \quad (3.48)$$

3.2.2 Segunda iteração ($i = 2$)

Considerando agora duas frações na equação 3.47, usamos $i = 2$ e $K_3 = 0$, obtemos

$$K_2 = K_{1,1,2} + K_{2,2,2}, \quad (3.49)$$

que deve ser substituído na expressão

$$K_1 = K_{0,0,1} + \frac{K_{1,1,1}^2}{K_{1,1,1} - K_2}, \quad (3.50)$$

resultando em

$$K_1 = K_{0,0,1} + \frac{K_{1,1,1}^2}{K_{1,1,1} - K_{1,1,2} - K_{2,2,2}}. \quad (3.51)$$

3.2.3 Iteração $i = 3$

Para fazer o cálculo com três iterações, usamos $i = 3$ e $K_4 = 0$. Com isto

$$K_3 = K_{2,2,3} + K_{3,3,3}, \quad (3.52)$$

$$K_2 = K_{1,1,2} + \frac{K_{2,2,2}^2}{K_{2,2,2} - K_{2,2,3} - K_{3,3,3}} \quad (3.53)$$

e finalmente

$$K_1 = K_{0,0,1} + \frac{K_{1,1,1}^2}{K_{1,1,1} - K_{1,1,2} - \frac{K_{2,2,2}^2}{K_{2,2,2} - K_{2,2,3} - K_{3,3,3}}}. \quad (3.54)$$

3.2.4 Iteração $i = N$

A partir dos três primeiros passos podemos generalizar o processo iterativo para qualquer número de iterações. Utilizando $i = N$ na equação 3.42 e fazendo $K_{N+1} = 0$ obtemos

$$K_N = K_{N-1,N-1,N} + K_{N,N,N}, \quad (3.55)$$

e substituindo recursivamente na expressão para a matriz K anterior

$$K_{N-1} = K_{N-2,N-2,N-1} + \frac{K_{N-1,N-1,N-1}^2}{K_{N-1,N-1,N-1} - K_N} \quad (3.56)$$

até obter K_1 .

Executando o processo descrito acima $N + 1$ vezes e verificando que o resultado não difere daquele obtido para o processo executado N vezes, podemos considerar que a matriz K_1 está convergida e portanto o processo pode ser interrompido, uma vez que a matriz K obtida é a matriz K exata para o sistema em estudo de acordo com a convergência desejada.

3.3 Propriedades do método

O método das frações continuadas possui algumas propriedades de interesse no estudo da colisão de pósitrons com moléculas.

3.3.1 Do potencial de interação

Em se tratando de um potencial compacto e separável em N termos

$$U = \sum_{i=1}^N |g_i\rangle \langle g_i|, \quad (3.57)$$

o potencial $U^{(N)}$ desaparece após N interações. Como resultado, obtemos a matriz de espalhamento exata após N iterações.

Potenciais não locais são supostos compactos, ou seja, podem ser aproximados pela soma de termos separáveis com uma precisão arbitrária. Desta forma, concluímos que a matriz de espalhamento para um potencial não local pode ser calculada via método das frações continuadas com qualquer precisão desejada.

3.3.2 Das funções calculadas no MCF

A partir da segunda iteração, todas as funções que são calculadas no processo iterativo do método das frações continuadas são de alcance finito. Isto é garantido pela validade da relação 3.36 e também pelo fato de que a função de Green se comporta assintoticamente como

$$\mathcal{G} \sim -k |n_l\rangle \langle j_l|. \quad (3.58)$$

Foi demonstrado a partir da equação 2.65 que a solução da equação radial para a partícula livre é a função de Bessel esférica. Utilizando este resultado na equação 3.36, encontramos

$$\langle j_l | U^{(N)} = 0, \quad i = 1, 2, \dots \quad (3.59)$$

Portanto, para qualquer função ζ que exista $U^{(N)} |\zeta\rangle$, percebemos o seguinte comportamento assintótico

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \mathcal{G} U^{(N)} |\zeta\rangle = -k |n_l\rangle \langle j_l | U^{(N)} |\zeta\rangle = 0. \quad (3.60)$$

Como resultado, todas as funções ϕ_i ($i = 1, 2, \dots$) definidas pela equação 3.34 são de alcance finito e regulares na origem.

3.3.3 Convergência do processo iterativo

O método das frações continuadas converge rapidamente. Para demonstrar isto, multiplicamos o potencial de interação por um parâmetro λ . Então, para valores

pequenos deste parâmetro, podemos representar a matriz $K = \langle \phi | U | \psi \rangle$ por uma série de potências

$$K = \lambda \langle \phi | U | \phi \rangle + \lambda^2 \langle \phi | U \mathcal{G} U | \phi \rangle + \lambda^3 \langle \phi | U \mathcal{G} U \mathcal{G} U | \phi \rangle \dots \quad (3.61)$$

Se definimos

$$\lambda_n = \lambda^n \langle \phi | U (\mathcal{G} U)^{n-1} | \phi \rangle, \quad (3.62)$$

a equação 3.61 fica escrita simplesmente como

$$K = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots \quad (3.63)$$

Calculando a matriz K_1 a partir da equação 3.42 com 3 iterações, encontramos

$$K_1 = \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_5 + \lambda_6 + \dots, \quad (3.64)$$

que é uma expressão correta até o termo de sexta ordem. O raciocínio pode ser generalizado para mostrar que o n -ésimo passo do método implica em uma expansão da matriz K correta até o termo λ^{2n} .

Capítulo 4

Descrição do Alvo Molecular

Uma vez definida a equação integral de espalhamento a ser resolvida e desenvolvido o método para realizar esta tarefa, basta definir o potencial de interação relevante para o estudo da dinâmica colisional do sistema de interesse. Vale lembrar que o tratamento teórico apresentado até o presente momento é válido tanto para a colisão de pósitrons como de elétrons por moléculas ou átomos. Esta distinção será feita apenas no momento em que se definir o sinal da interação entre o projétil e as partículas do alvo, bem como a existência ou não da interação de troca. De qualquer forma, a descrição do alvo molecular em termos da sua função de onda é necessária, para que estas interações sejam consideradas.

Apresentamos aqui, portanto, a descrição da função de onda molecular, indispensável para que se obtenha o potencial de interação entre o pósitron incidente e o alvo, de modo que seja possível resolver a equação de Lippmann-Schwinger 2.37 e obter as seções de choque desejadas. ¹

¹ Este capítulo foi baseado nas referências [26][30]

4.1 Equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos

É de nosso interesse obter soluções aproximadas da equação de Schrödinger não relativística independente do tempo

$$\mathcal{H}\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \mathcal{E}\Phi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (4.1)$$

onde \mathcal{H} é o operador Hamiltoniano, \mathcal{E} são os autovalores associados à energia de cada estado do sistema e $\Phi(\vec{r}, \vec{R})$ são as autofunções do sistema em estudo.

Para um sistema de muitos corpos (N elétrons e M núcleos), considerando a interação eletrostática entre cada constituinte do sistema e a energia cinética de cada um deles, obtemos o Hamiltoniano em unidades atômicas

$$\mathcal{H} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (4.2)$$

que pode ser escrito de forma mais compacta como

$$\mathcal{H} = T_n + T_e + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}. \quad (4.3)$$

Nesta expressão, os operadores Laplaciano ∇_i^2 e ∇_A^2 envolvem a diferenciação em relação à coordenada do i -ésimo elétron e do A -ésimo núcleo, respectivamente. O primeiro termo desta expressão é o operador de energia cinética correspondente aos núcleos, o segundo termo é o operador de energia cinética dos elétrons, o terceiro termo corresponde à atração coulombiana entre os elétrons e os núcleos, o quarto termo faz referência à repulsão entre os elétrons e o último termo diz respeito à repulsão dos núcleos entre si. As coordenadas que aparecem no operador Hamiltoniano são referentes às posições dos elétrons \vec{r}_i e dos núcleos \vec{R}_A . A distância entre o i -ésimo elétron e o A -ésimo núcleo é então dada por $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$, assim como $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ e $R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ dão a distância entre o i -ésimo e o j -ésimo elétron e o A -ésimo e o B -ésimo núcleo, respectivamente.

4.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

O hamiltoniano dado pela equação 4.2 envolve as coordenadas dos elétrons e dos núcleos de tal maneira que a tentativa de resolver a equação de Schrödinger de muitos corpos, através de uma separação de variáveis, será falha.

Contudo, se analisarmos qualitativamente, devido ao fato de que os núcleos possuem massas muito maiores que a massa do elétron, devemos esperar que os elétrons possuam velocidades muito maiores do que as dos núcleos em átomos e moléculas. Isto significa que os elétrons podem ajustar a sua posição instantaneamente em torno de um núcleo que se move muito lentamente, portanto uma boa aproximação é considerar o movimento dos elétrons no campo dos núcleos estáticos. Nesta aproximação, o termo de energia cinética dos núcleos não deve ser levado em conta, e o termo de repulsão internuclear passa a ser uma constante no Hamiltoniano. Uma constante em um operador não tem efeito sobre as autofunções do operador. O operador resultante é chamado de Hamiltoniano eletrônico

$$\mathcal{H}_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (4.4)$$

e este descreve o movimento de N elétrons no campo de M núcleos estáticos.

A solução da equação de Schrödinger que envolve o Hamiltoniano eletrônico

$$\mathcal{H}_{elec} \Phi_{elec} = \mathcal{E}_{elec} \Phi_{elec} \quad (4.5)$$

é a função de onda eletrônica

$$\Phi_{elec} = \Phi_{elec}(\vec{r}_i; \vec{R}_A), \quad (4.6)$$

que depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares, ou seja, para cada arranjo nuclear, Φ_{elec} é uma função diferente

das coordenadas dos elétrons, assim como a energia

$$\mathcal{E}_{elec} = \mathcal{E}_{elec}(\vec{R}_A). \quad (4.7)$$

A energia total para núcleos fixos deve incluir a constante de repulsão nuclear

$$\mathcal{E}_{tot} = \mathcal{E}_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (4.8)$$

4.3 Aproximação de Hartree-Fock

O Hamiltoniano eletrônico 4.4 depende apenas das coordenadas espaciais dos elétrons. Entretanto, para descrever completamente um elétron é necessário especificar o seu spin, ou seja, para considerar os efeitos de spin, a função de onda deve incluir as coordenadas espaciais dos elétrons e uma coordenada de spin. A função de onda fica:

$$\Phi(1, 2, \dots, N_e) = \phi_1(\vec{r}_1, \chi_1) \phi_2(\vec{r}_2, \chi_2) \cdots \phi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}, \chi_{N_e}), \quad (4.9)$$

onde as coordenadas espaciais do N -ésimo elétron estão representadas pela sua posição \vec{r}_N e a sua coordenada de spin pela função χ_N . Esta função de onda que une as coordenadas espaciais às de spin é denominada de função spin-orbital. Uma característica que deve ser observada é a antissimetria da função spin-orbital, isto é

$$\Phi(1, \dots, i, j, \dots, N) = -\Phi(1, \dots, j, i, \dots, N), \quad (4.10)$$

e ainda podemos escrever esta função como o produto de orbitais moleculares como

$$\Phi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i) \chi_i, \quad (4.11)$$

sendo esta aproximação conhecida como método de Hartree-Fock.

Uma forma mais simples de construir funções de onda Hartree-Fock é usando determinante de Slater. Para o caso de N elétrons, a função de onda fica

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (4.12)$$

ou de forma mais conveniente

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \hat{\mathbf{A}} |\phi_1(1)\phi_2(2) \cdots \phi_N(N)\rangle, \quad (4.13)$$

onde $\hat{\mathbf{A}}$ é o operador antissimetrizador dado por

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^{\varepsilon_P} \hat{\mathbf{P}}, \quad (4.14)$$

onde $\hat{\mathbf{P}}$ é o operador de permutação e ε_P é o número de transposições de $\hat{\mathbf{P}}$.

Para resolver a equação de Schrödinger e obter a função de onda molecular, usamos a aproximação de campo autoconsistente (SCF - *self consistent field*), onde mudamos o hamiltoniano de muitos elétrons para muitos hamiltonianos de um elétron, e estes elétrons interagem via campo médio. Utilizando a aproximação SCF e descrevendo os orbitais moleculares através da combinação de orbitais atômicos (LCAO - *linear combination of atomic orbitals*), é possível resolver o problema variacional de Hartree-Fock [26].

4.4 O operador de Fock para moléculas de camada fechada

As aproximações apresentadas previamente permitem que o Hamiltoniano eletrônico 4.4 seja escrito como

$$\mathcal{H}_{HF} = h + \nu^{HF} \quad (4.15)$$

onde h é o operador de um elétron

$$h = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1, A=1}^{N, M} \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (4.16)$$

e ν^{HF} é um operador de dois elétrons

$$\nu^{HF} = \sum_{i=1, j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (4.17)$$

Na descrição do sistema, utilizamos os orbitais completamente preenchidos, de acordo com a formulação restrita de Hartree-Fock (RHF - *restrict Hartree-Fock*), portanto escrevemos

$$\Phi = \hat{\mathbf{A}} |(\phi_1(1)\alpha(1))(\phi_1(2)\beta(2)) \cdots (\phi_N(2N-1)\alpha(2N-1))(\phi_N(2N)\beta(2N))\rangle, \quad (4.18)$$

onde $N = N_{el}/2$. Escrevemos de forma mais conveniente

$$\Phi^{RHF} = |1\bar{1} \cdots N\bar{N}\rangle, \quad (4.19)$$

onde o orbital sem barra indica spin para cima (\uparrow) e com barra indica spin para baixo (\downarrow).

Com a função de onda em mãos, calculamos a energia

$$E = \frac{\langle \Phi | \mathcal{H}_{HF} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}. \quad (4.20)$$

Utilizando a equação 4.15, analisamos o numerador em duas partes

$$\langle 1\bar{1} \cdots N\bar{N} | h | 1\bar{1} \cdots N\bar{N} \rangle = \sum_{i=1}^N 2h_{ii} \quad (4.21)$$

e

$$\langle 1\bar{1} \cdots N\bar{N} | \nu^{HF} | 1\bar{1} \cdots N\bar{N} \rangle = \sum_{i,j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (4.22)$$

e a energia eletrônica fica

$$\mathcal{E}_{el}^{HF} = \sum_{i=1}^N 2h_{ii} + \sum_{i,j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (4.23)$$

Os termos J_{ij} são os elementos de matriz do operador

$$J^i(1) = \int d\vec{r}_2 \frac{\phi_i^*(1)\phi_i(2)}{r_{12}}, \quad (4.24)$$

conhecido como operador de Coulomb. Os elementos de matriz são escritos como

$$J_{ij} = J_{ji} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_j^*(1) J^i(1) \phi_j(2) \quad (4.25)$$

resultando em

$$J_{ij} = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{|\phi_i(1)|^2 |\phi_j(2)|^2}{r_{12}}, \quad (4.26)$$

que pode ser interpretado classicamente como a repulsão eletrônica de duas nuvens de carga $\rho_1 = |\phi_i(1)|^2$ e $\rho_2 = |\phi_j(2)|^2$. Geralmente, notamos este elemento de matriz como $\langle ii|jj \rangle$ e corresponde aos elétrons 1 e 2 respectivamente.

Os termos K_{ij} são os elementos de matriz do operador de troca, que não possui uma contrapartida clássica. Este termo surge pela antissimetria da função de onda. Para o operador de troca, os elementos de matriz são

$$K_{ij} = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\phi_i^*(1)\phi_j(1)\phi_j^*(2)\phi_i(2)}{r_{12}}, \quad (4.27)$$

e representamos K_{ij} como $\langle ij|ji \rangle$.

Os estados avaliados pelo princípio variacional, equação 4.20, de uma função de onda aproximada, são um limite superior para a energia exata. Portanto, os orbitais ϕ_i mais apropriados para o cálculo são aqueles que fornecem a energia mais baixa da função de onda total. Enquanto que o orbital ϕ_i muda para $(\phi_i + \delta\phi_i = \phi_i + \delta)$, a energia eletrônica na equação 4.20 muda para

$$E(i + \delta) = E(i) + 4 \sum_i^N \langle \delta | F^i | i \rangle + \mathcal{O}(\delta^2), \quad (4.28)$$

onde F^i é o operador de Fock dado por

$$F^i = h + J^i + \sum_{j \neq i} (2J^i - K^i). \quad (4.29)$$

Quando consideramos apenas os orbitais duplamente preenchidos, isto é, aqueles de camamada fechada, a ação deste operador sempre será tal que

$$F_{ij} = \langle i|F|j\rangle. \quad (4.30)$$

4.5 Método LCAO para a obtenção dos orbitais moleculares

A ideia de que os orbitais moleculares podem ser obtidos através de uma combinação linear de orbitais atômicos é razoável. Isto porque é esperado que os orbitais moleculares venham a surgir pela superposição de orbitais atômicos, quando dois átomos estão suficientemente próximos. As próprias funções matemáticas que descrevem os orbitais atômicos são funções aproximadas. Com tudo isso, a argumentação de que é possível aproximar os orbitais moleculares por uma combinação linear de funções atômicas se mostra adequada.

Utilizar este tipo de orbital nas equações de Hartree-Fock foi a proposta de Rothaan [26]. Utilizar estes orbitais nas equações de Hartree-Fock significa dizer que estamos obtendo os orbitais moleculares, e conseqüentemente a função de onda molecular, através de um método autoconsistente (HF-SCF).

Para o caso em que a função de onda tem a forma da equação 4.11, escrevemos os orbitais moleculares na forma de uma combinação linear

$$\phi_i(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad (4.31)$$

onde $c_{\mu i}$ são os coeficientes da combinação linear que representam o orbital ϕ_i , e χ_{μ} são as funções de base que representam os orbitais atômicos em questão. Cada orbital molecular possui o seu próprio conjunto de coeficientes $c_{\mu i}$, que representam as propriedades (paridade, simetria, etc.) deste orbital.

A utilização deste método para a obtenção dos orbitais moleculares é de particular conveniência, pois, uma vez que conhecida a descrição dos átomos que constituem a molécula, podemos escrever os orbitais moleculares segundo esta combinação linear e resolver as equações numericamente de forma iterativa até que seja alcançada a convergência desejada.

4.6 Potencial de interação utilizado

Com o objetivo de tratar o espalhamento de pósitrons por moléculas, devemos conhecer a forma do potencial através do qual as partículas envolvidas interagem. Para tanto, consideramos o caso de um alvo que interage com uma partícula. Desta forma, o Hamiltoniano total do sistema será

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{mol} - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 + U(\vec{r}_i, \vec{r}), \quad (4.32)$$

onde \mathcal{H}_{mol} é o Hamiltoniano molecular, \vec{r}_i é a coordenada dos N constituintes da molécula e \vec{r} é a coordenada do pósitron.

O nosso objetivo é resolver a equação de Schrödinger

$$\mathcal{H}\psi(\vec{r}_i, \vec{r}) = \mathcal{E}\psi(\vec{r}_i, \vec{r}), \quad (4.33)$$

e como \mathcal{H} é conhecido, basta aplicar o método de resolução de equações diferenciais parciais para obter a função

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{r}) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}). \quad (4.34)$$

Os acoplamentos entre as coordenadas das $N + 1$ partículas não permitem que as soluções sejam escritas na forma de produtos de funções. Para contornar este problema, recorreremos à descrição do alvo. Supondo que conheçamos as autofunções do alvo, e estas são escritas como determinantes de Slater tal qual na equação 4.12, o

conhecimento de todas as funções do alvo nos permite escrever a função de onda total do sistema na forma de uma expansão, onde projetamos a função de espalhamento nestas funções moleculares

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{r}) = \sum_m \phi_m(\vec{r}_i) F_m(\vec{r}). \quad (4.35)$$

Usando esta expansão na equação de Schrödinger, obtemos

$$\mathcal{H} \sum_m \phi_m(\vec{r}_i) F_m(\vec{r}) = \mathcal{E} \sum_m \phi_m(\vec{r}_i) F_m(\vec{r}). \quad (4.36)$$

Fazendo o produto desta equação pelo complexo conjugado do conjunto de funções de base do alvo, obtemos

$$\phi_n^* \left(\mathcal{H}_{mol} - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 + U(\vec{r}_i, \vec{r}) \right) \sum_m \phi_m F_m = \mathcal{E} \sum_m \phi_n^* \phi_m F_m \quad (4.37)$$

que, reorganizando os termos, resulta em

$$\phi_n^* \sum_m \phi_m \mathcal{E}_m F_m - \frac{1}{2} \phi_n^* \sum_m \phi_m \nabla_{\vec{r}}^2 F_m + \phi_n^* U(\vec{r}_i, \vec{r}) \sum_m \phi_m F_m = \mathcal{E} \sum_m \phi_n^* \phi_m F_m. \quad (4.38)$$

Podemos integrar esta expressão termo a termo em $d\vec{r}_i$, obtendo para cada um deles, a partir da esquerda

$$\left(\int \sum_m \phi_n^* \phi_m d\vec{r}_i \right) \mathcal{E}_m F_m = \sum_m \delta_{mn} \mathcal{E}_m F_m = \mathcal{E}_n F_n \quad (4.39)$$

$$-\frac{1}{2} \left(\int \sum_m \phi_n^* \phi_m d\vec{r}_i \right) \nabla_{\vec{r}}^2 F_m = -\frac{1}{2} \sum_m \delta_{mn} \nabla_{\vec{r}}^2 F_m = -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 F_n \quad (4.40)$$

$$\int \left(\phi_n^* U(\vec{r}_i, \vec{r}) \sum_m \phi_m F_m \right) d\vec{r}_i = \sum_m \left(\int \phi_n^* U(\vec{r}_i, \vec{r}) \phi_m d\vec{r}_i \right) F_m \quad (4.41)$$

$$\int \mathcal{E} \sum_m \phi_n^* \phi_m F_m d\vec{r}_i = \mathcal{E} \sum_m \delta_{mn} F_m = \mathcal{E} F_n. \quad (4.42)$$

Rearranjando os termos, obtemos

$$-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 F_n(\vec{r}) + \mathcal{E}_n F_n(\vec{r}) - \mathcal{E} F_n(\vec{r}) = - \sum_m \left(\int \phi_n^* U(\vec{r}_i, \vec{r}) \phi_m d\vec{r} \right) F_m(\vec{r}), \quad (4.43)$$

que é a equação de espalhamento em canais acoplados

$$\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 F_n(\vec{r}) + k_n^2 F_n(\vec{r}) = \sum_m U_{nm}(\vec{r}) F_m(\vec{r}). \quad (4.44)$$

Se fizermos $m = n = 0$, obtemos a equação de espalhamento na aproximação puramente monocanal

$$\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 F_0(\vec{r}) + k_0^2 F_0(\vec{r}) = U_{00}(\vec{r}) F_0(\vec{r}). \quad (4.45)$$

O potencial estático definido nesta equação é expandido em harmônicos esféricos

$$U_{00}(\vec{r}) = \sum_{l,m} [U_{st}(r)]_{l,m} Y_{l,m}(\Omega). \quad (4.46)$$

Entretanto, apenas este potencial não dá conta do processo colisional, pois devemos levar em conta os outros termos da equação de espalhamento em canais acoplados. Assumindo que em uma região finita do espaço a aproximação

$$U_{nm} = U_{00} + U_{pol} \quad (4.47)$$

é válida, podemos resolver o problema de espalhamento sem a necessidade de descrever todos os possíveis acoplamentos entre estados possíveis do alvo. O termo U_{pol} é interpretado como uma interação de polarização, ou seja, é o termo responsável por descrever as novas conformações eletrônicas do alvo devido a presença da partícula incidente. A equação de espalhamento fica completamente determinada se uma interação de polarização for considerada, e a solução é exata caso esta polarização represente bem a física do sistema.

Em trabalhos desenvolvidos anteriormente [28, 34], o modelo de polarização pela correlação de um pósitron em um gás de elétrons livres [12] foi utilizado. Este modelo representa a polarização de curto alcance de moléculas na presença de um pósitron de forma a resultar em seções de choque que condizem com o observado, porém é falho na descrição física da polarização para moléculas apolares. Na realidade,

a descrição da polarização para estes dois tipo de moléculas pelo modelo PCOP (*positron correlation potential*) é falho, mas no caso das moléculas polares estas falhas são encobertas pelo potencial eletrostático, que é muito intenso. Mesmo assim, este potencial de interação pode ser analisado do ponto de vista qualitativo na tentativa de desenvolver um modelo de interação de polarização de curto alcance, que seja capaz de descrever o sistema em estudo com mais precisão.

A aproximação do modelo PCOP constitui em separar o termo de polarização da equação 4.47 em duas representações funcionais distintas para duas regiões do espaço, separadas por um raio de corte r_c arbitrário, isto é

$$\begin{aligned} U_{pol} &= U_{corr}, \quad r < r_c \\ U_{pol} &= -\frac{\alpha_0}{2r^4}, \quad r > r_c, \end{aligned} \quad (4.48)$$

onde α_0 é a polarizabilidade esférica do alvo e r_c é definido como sendo o primeiro ponto em que $U_{corr} = -\frac{\alpha_0}{2r^4}$, e U_{corr} é dado por

$$2U_{corr} = \begin{cases} \frac{-1.82}{\sqrt{r_s}} + (0.051 \ln r_s - 0.115) \ln r_s + 1.167; & r_s \leq 0.032 \\ -0.92305 - \frac{0.09098}{r_s^2}; & 0.302 \leq r_s \leq 0.56 \\ \frac{-8.7674r_s}{(r_s + 2.5)^3} + \frac{-13.151 + 0.9552r_s}{(r_s + 2.5)^2} + \frac{2.8655}{(r_s + 2.5)} & \\ -0.6298; & 0.56 \leq r_s \leq 8.0 \end{cases} \quad (4.49)$$

Na equação 4.49, o parâmetro r_s está relacionado à densidade eletrônica por

$$r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho(r)}}. \quad (4.50)$$

Os primeiros dois aspectos que chamam a atenção neste modelo são:

1. o parâmetro r_c é definido de forma arbitrária, pois não existe nenhuma condição física que exija a definição deste ponto como sendo o local em que os potenciais utilizados se cruzam pela primeira vez. Caso este ponto não esteja em uma região do espaço em que a densidade eletrônica vai a zero, a descrição do potencial de interação dado pela equação 4.47 estará funcionalmente equivocada, e este problema pode ser identificado na análise do potencial de interação para uma determinada molécula apolar;
2. o fato de que é necessário descrever a interação de polarização exata para $r \rightarrow \infty$ indica que o potencial de correlação dado por 4.49 não descreve bem esta interação para distâncias grandes do alvo. Isto leva a questionar se este potencial dá conta da interação na região interna da molécula. Esta questão deve ser analisada à luz da comparação entre os resultados de diferentes modelos.

Com o intuito de representar a interação de polarização com a maior precisão possível, assumimos que seja possível descrever a função de onda molecular em seu estado fundamental na presença de um pósitron estático, ainda na aproximação de campo autoconsistente. Isto é, podemos determinar

$$\Phi_0(\vec{r}_i; \vec{r}_p) = \Phi_0^p(\vec{r}_i) \quad (4.51)$$

a partir da equação 4.1, conforme método descrito neste capítulo.

Para incluir um pósitron no cálculo da função de onda molecular, consideramos o Hamiltoniano molecular completo 4.2 fazendo então a correção de massa nuclear finita e indo além da aproximação de Born-Oppenheimer, tal como nas referências [31, 33, 35]. A função de onda 4.51 contém informações importantes, como por exemplo a forma com que a presença de um pósitron distorce a nuvem eletrônica da

molécula. Para traduzir esta informação em interação de polarização, definimos o operador

$$h_1 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_p|}, \quad (4.52)$$

que representa o Hamiltoniano molecular na presença de um pósitron descontando as interações entre elétrons, isto é, consideramos que a interação de polarização tem origem na interação de cada elétron com o pósitron, modificando a sua posição esperada. Com isso, formulamos a hipótese de que apenas as interações de elétrons individuais trarão informações sobre a polarização do alvo.

A equação 4.52 permite avaliar em cada posição do pósitron a energia de inserida no sistema

$$\mathcal{E}_{pos}(\vec{r}_p) = \langle \Phi_0^p(\vec{r}_i) | h_1 | \Phi_0^p(\vec{r}_i) \rangle, \quad (4.53)$$

que possui os efeitos da presença do pósitron desde $\vec{r}_p = 0$ até $\vec{r}_p \rightarrow \infty$ (ausência do pósitron). O presente modelo de interação de polarização é construído subtraindo os efeitos do operador 4.52 na ausência do pósitron, que obviamente não devem implicar em polarização, ou seja

$$U_{pol}(\vec{r}_p) = \mathcal{E}_{pos}(\vec{r}_p) - \langle \Phi_0(\vec{r}_i) | h | \Phi_0(\vec{r}_i) \rangle, \quad (4.54)$$

onde o operador h representa a equação 4.52 com $\vec{r}_p \rightarrow \infty$, isto é

$$h = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|}. \quad (4.55)$$

A título de exemplo do cálculo do potencial de polarização, apresentamos na figura 4.1 o potencial de polarização obtido com a ajuda da equação 4.54 para a molécula H_2 . Os detalhes numéricos deste cálculo serão descritos mais adiante.

Alguns pontos sobre o potencial apresentado na figura 4.1 devem ser destacados:

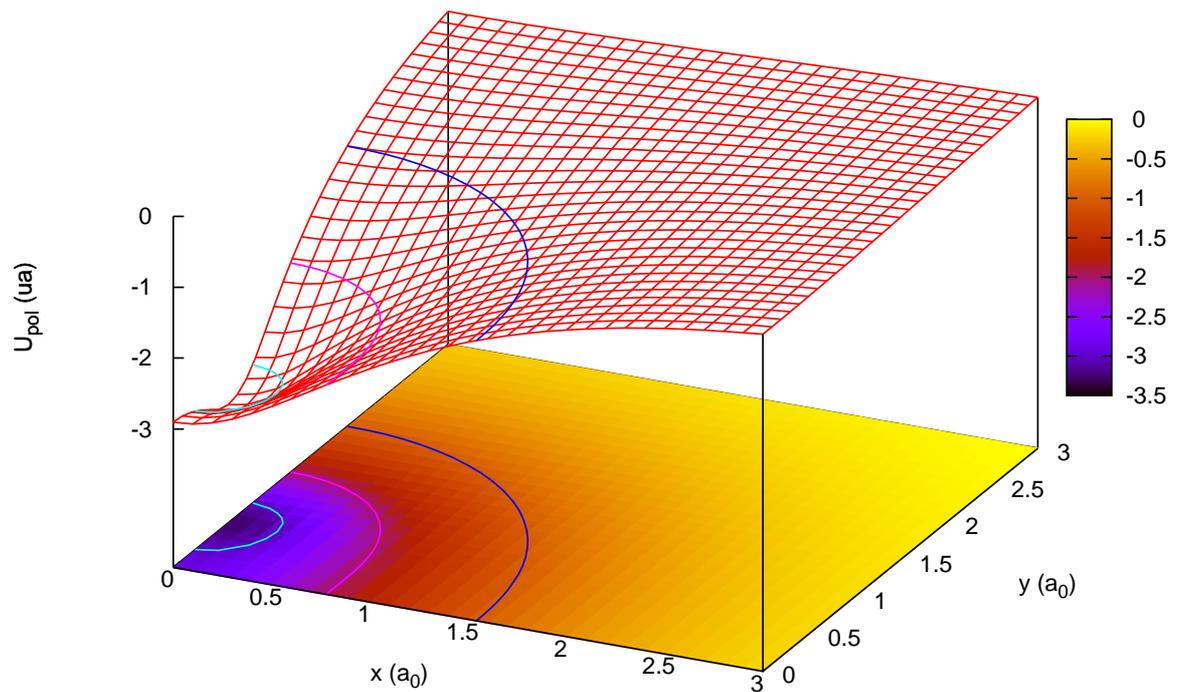


Fig. 4.1: Interação de polarização para o H_2 , obtida a partir da equação 4.54, em unidades atômicas. Para facilitar a visualização, um mapa de intensidade é apresentado no plano xz , em conjunto com curvas equipotenciais neste mesmo plano e na superfície potencial. A curva azul (—) representa os pontos em que $U_{pol} = -1 ua$, a curva magenta (—) $U_{pol} = -2 ua$, e a curva turquesa (—) $U_{pol} = -3 ua$.

1. a interação de polarização obtida a partir da equação 4.54 é mais intensa que aquela obtida a partir do PCOP. Além disso, nenhum parâmetro precisa ser inserido nas equações para que a interação de longo alcance seja descrita corretamente, o que implica que este potencial é necessariamente contínuo;
2. para pontos muito próximos dos núcleos, o potencial depende fortemente da direção em que o pósitron se aproxima, o que implica que o potencial de polarização não é esfericamente simétrico como sugere a aproximação PCOP. Entretanto, conforme a distância do pósitron aumenta, a orientação da molécula torna-se irrelevante, já que os valores de potencial ficam muito similares nos dois eixos;
3. o potencial é sempre negativo, o que condiz com a restrição física de que a interação de polarização deve ser sempre atrativa;
4. o potencial vai rapidamente a zero, entretanto espera-se que a forma funcional exata seja $\frac{-\alpha_0}{2r^4}$ apenas para distâncias muito grandes do centro da molécula.

O ponto 2 listado acima é importante, pois permite fazer mais uma simplificação no uso do potencial proposto neste trabalho. O potencial eletrostático no ponto sobre os núcleos é altamente repulsivo, o que implica que o valor para o potencial de polarização neste ponto influencia pouco nos cálculos de seções de choque. Assim sendo, como aproximação, o potencial obtido para posições do pósitron sobre o eixo principal da molécula será utilizado para descrever a polarização por todas as direções com o mesmo peso, ou seja, a polarização será adicionada apenas ao termo esférico do potencial de interação. A validade desta aproximação será avaliada juntamente com os resultados obtidos para as seções de choque elásticas.

Na seção subsequente, os resultados obtidos com o potencial de interação proposto neste trabalho são apresentados juntamente com os detalhes numéricos, além de

comparados com outras aproximações teóricas e medidas de seções de choque.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Utilizando o potencial definido na seção anterior, foram calculadas as seções de choque diferenciais e integrais para as moléculas H_2 e N_2 . Estas moléculas são lineares e não possuem momento de dipolo permanente, ou seja, estas moléculas são as mais simples para efetuar os cálculos de espalhamento e não existe interação dipolar que pode esconder os efeitos de polarização. Além disso, estes alvos foram escolhidos para mostrar que as seções de choque integrais não apresentam uma estrutura de mínimo tal como aquelas obtidas a partir da aproximação PCOP [34, 36], o que implica em um comportamento qualitativo e quantitativo melhor com os dados experimentais [18, 19].

Para cada uma destas moléculas, são apresentados os detalhes do cálculo mostrando inclusive a forma do potencial espalhador, comparado com o potencial determinado pelo modelo PCOP, com a indicação das posições atômicas e do parâmetro raio de corte r_c . As seções de choque integrais obtidas são comparadas com os resultados de outras metodologias disponíveis na literatura e pontos experimentais na região de baixas energias. Também são apresentadas as seções de choque diferenciais comparadas com diversas outras da literatura, em energias selecionadas. No

caso do N_2 , existem dados experimentais para comparação com as seções de choque diferenciais em algumas energias [37], permitindo que a interpretação dos resultados não seja baseada apenas nas considerações teóricas, mas também na similaridade do comportamento entre as aproximações teóricas com as observações experimentais. Especificamente para o H_2 , um cálculo considerando a formação de positrônio está disponível na literatura [38], e uma discussão sobre a comparação deste resultado com o apresentado neste trabalho permite tirar algumas conclusões importantes sobre a metodologia utilizada aqui e a origem de algumas discrepâncias com os dados experimentais. Também merecem comparação com os resultados aqui apresentados, os cálculos recentes apresentados por Zammit *et al* [52] por considerarem a polarização do alvo de forma *ab initio* e encontrar excelentes resultados, mesmo que preliminares.

5.1 Resultados H_2

Por ser a molécula mais simples, muitos estudos teóricos de colisão de pósitrons com H_2 precederam este [22, 38, 40, 41, 42, 43], fazendo com que haja disponibilidade de uma grande quantidade de dados teóricos para comparação. Entretanto, as medidas de seções de choque de pósitrons com H_2 ficam restritas à determinação das seções de choque totais, deixando de lado uma discussão experimental mais profunda acerca das características da distribuição angular dos pósitrons espalhados. Um único conjunto de dados de seções de choque diferenciais está disponível para comparação, na energia de 0.5 eV [53].

Neste estudo, foi utilizada a geometria de equilíbrio da molécula $R_{H-H} = 1,401 a_0$ [39], e as funções de base gaussianas são as recomendadas pela referência [44].

Tab. 5.1: Base de funções gaussianas cartesianas cc-pv5z [45] utilizadas para o cálculo do potencial de polarização para o átomo de Hidrogênio na presença de pósitrons.

As funções tipo f e g foram retiradas do cálculo.

5s		4p		3d	
expoente	coeficiente	expoente	coeficiente	expoente	coeficiente
402.0000	0.000279				
60.24000	0.002165				
13.73000	0.011201				
3.905000	0.044878				
1.283000	1.000000	4.516000	1.0000000		
0.465500	1.000000	1.712000	1.0000000	2.950000	1.0000000
0.181100	1.000000	0.649000	1.0000000	1.206000	1.0000000
0.072790	1.000000	0.246000	1.0000000	0.493000	1.0000000

Utilizando a função de onda do estado fundamental, calculamos o potencial eletrostático. Entretanto, o potencial de polarização foi determinado com um conjunto de funções gaussianas diferentes, para melhorar a descrição deste potencial, principalmente no curto alcance. As funções de base utilizadas para o cálculo do potencial de polarização, conforme equação 4.54, são dadas na tabela 5.1. Somando estas duas contribuições, o potencial espalhador para a molécula de hidrogênio foi encontrado, bastando utilizá-lo nas equações de espalhamento para calcular as seções de choque.

A figura 5.1 exibe o termo esférico do potencial de espalhamento. O termo de polarização é suposto esfericamente simétrico, conforme aproximação apresentada anteriormente. Como mostra a figura 4.1, esta aproximação é razoável para grandes distâncias, pois o potencial é realmente de simetria esférica, e também na região muito próxima do alvo, já que o termo eletrostático é muito intenso. Na região

periférica da molécula, a consideração de que o potencial é esférico deve ser avaliada através das seções de choque de espalhamento obtidas. A figura 5.1 pode auxiliar no entendimento de como o potencial proposto se diferencia do PCOP, e esta análise preliminar ajuda a compreender a razoabilidade de considerar o potencial 4.54 esfericamente simétrico.

Em conjunto com o potencial encontrado com a aproximação proposta neste trabalho, a figura 5.1 também mostra o componente estático mais polarização a partir do modelo PCOP [12], para comparação. Um primeiro ponto relevante desta comparação é a forma com que o potencial do presente trabalho descreve a polarização de longo alcance, que é idêntico ao potencial de polarização analítico dado por

$$V_{pol}(r \rightarrow \infty) = -\frac{\alpha_0}{2r^4}. \quad (5.1)$$

Esta característica é importante fisicamente, pois reforça a ideia de que o potencial utilizado é um potencial de polarização em todos os pontos do espaço. Isto também elimina a necessidade de arbitrariamente escolher um raio de corte, a partir do qual para distâncias menores que este raio utilizamos um dado modelo de polarização e para distâncias maiores utilizamos a forma exata dada pela equação 5.1, como é o procedimento proposto no modelo PCOP [12]. Inclusive, a necessidade de utilizar um raio de corte como descrito anteriormente faz com que a interação de polarização exiba comportamentos muito distintos nas vizinhanças deste ponto, contribuindo para o surgimento de um mínimo local no potencial de espalhamento, como a figura 5.1 exhibe para o modelo PCOP em uma distância da origem de aproximadamente 2,5 raios de Bohr (a_0). O mínimo citado existe também no potencial obtido pelo modelo proposto neste trabalho e, de fato, este tipo de mínimo é esperado na soma de um termo positivo e outro negativo com comportamentos distintos em r , entretanto as estruturas são muito distintas. Em um potencial obtido continuamente, não é esperado o aparecimento de “joelhos” com os que o PCOP apresenta, e esta é

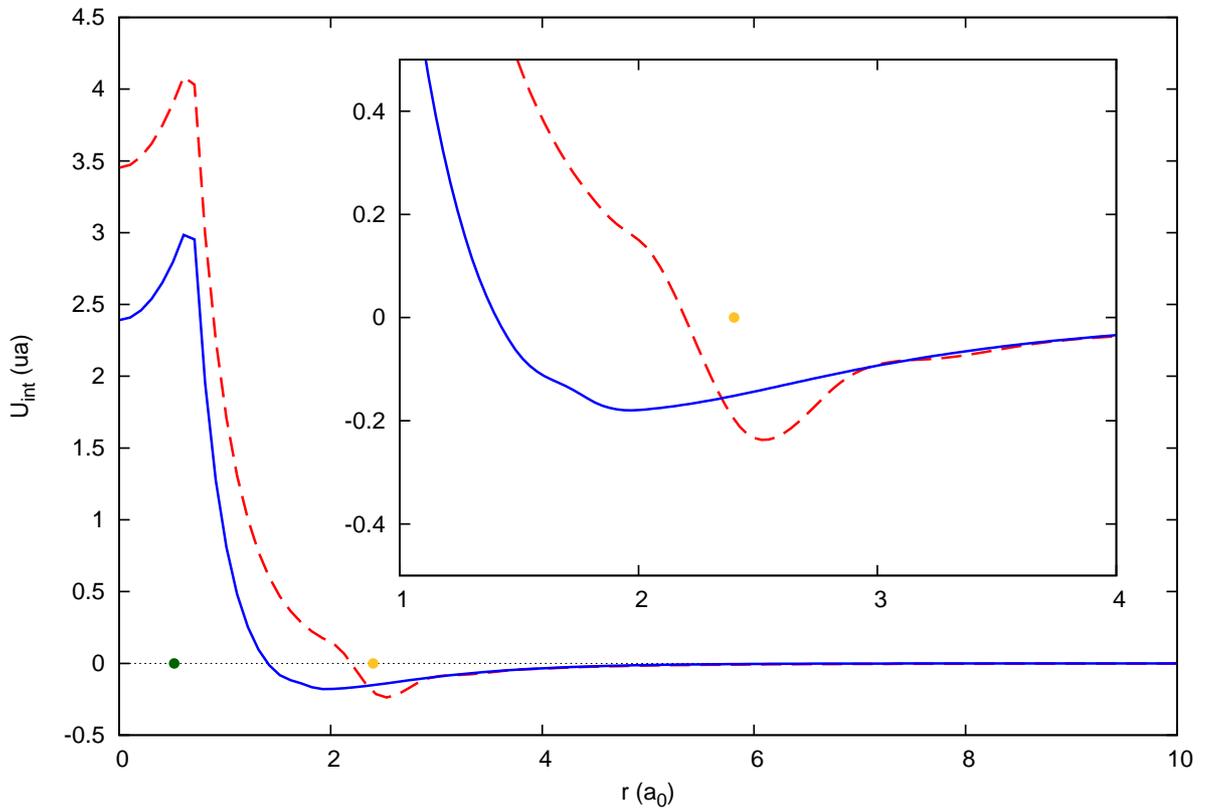


Fig. 5.1: Componente esférica do potencial de espalhamento, em unidades atômicas. A curva sólida azul (—) representa o potencial obtido com a abordagem apresentada neste trabalho. A curva tracejada vermelha (- - -) representa o potencial obtido com o modelo do potencial de correlação polarização. O ponto verde ● indica a posição dos átomos de hidrogênio e o ponto dourado ● indica o parâmetro raio de corte r_c do modelo PCOP. O *inset* permite visualizar melhor a região dos mínimos. As curvas foram construídas utilizando a interpolação *spline* cúbica.

uma indicação de que o potencial de polarização dado pela equação 4.54 descreve a interação nas vizinhanças da molécula de forma mais física.

Uma última característica que parece relevante é a intensidade do potencial de espalhamento na região em que o pósitron se encontra dentro da molécula. É um potencial mais fraco que o obtido através do PCOP, evidenciando que a polarização calculada na forma proposta aqui é mais atrativa que o potencial de correlação encontrado por Boronski [46]. Isto significa que utilizar o potencial de polarização proposto aqui é equivalente a assumir que a polarização causada pela presença de um pósitron é mais intensa nos orbitais de elétrons em um estado ligado do que em um gás de elétrons livres. Esta interpretação é aceitável uma vez que, em se tratando de orbitais moleculares, a presença de um pósitron possui o efeito de expandir ou contrair este orbital, podendo modificar de forma intensa a sua energia e por consequência a energia de todos os orbitais. Já a presença de um pósitron em um gás de elétrons livres modifica a densidade local de cargas, não necessariamente interagindo de forma intensa com todos os elétrons deste sistema. Este efeito deve ser significativo para a molécula de H_2 , por possuir apenas um orbital.

Estas diferenças no potencial de interação implicam em diferentes dinâmicas de espalhamento, que podem ser vistas nas seções de choque diferenciais, e consequentemente na seção de choque integral. As figuras a seguir mostram estas curvas comparadas com os resultados de Reid *et al* [22] e Lino *et al* [43] no caso das seções de choque diferenciais e muitos outros métodos para as seções de choque integrais, além dos dados experimentais devidos a Hoffman *et al* [47], Charlton *et al* [48], Zecca *et al* [18] e Zhou *et al* [54].

A figura 5.2 exibe a seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com H_2 para a energia incidente de 2,72 eV. Para comparação, as curvas equivalentes

das referências [22, 43] também estão presentes. Podemos verificar que os resultados obtidos no presente trabalho concordam muito bem com os dois conjuntos teóricos citados. Como observado em espalhamento de pósitrons por moléculas o retroespalhamento é baixo, característica presente em todas as curvas.

As magnitudes destas seções de choque diferenciais são muito parecidas em todo os ângulos, porém uma característica da curva obtida com o potencial proposto neste trabalho é o deslocamento do mínimo da seção de choque aproximadamente 25 graus para a direita. A falta de dados experimentais para as seções de choque diferenciais para a colisão de pósitrons com H_2 , excetuando o resultado de Sullivan *et al* [53] que não será apresentado neste trabalho, não permite observar qual modelo melhor descreve a posição do mínimo desta seção de choque ou a inclinação correta do decréscimo da curva partindo da origem e indo para a região angular intermediária. A seção de choque diferencial de Sullivan *et al* é determinada para uma região angular muito limitada, não permitindo análise destes efeitos à luz de resultados experimentais.

Analisando os resultados para a energia do pósitron incidente igual a 3,5 e 4,08 eV, figuras 5.3 e 5.4, as conclusões obtidas por comparação são praticamente as mesmas que na faixa de energia analisada anteriormente. Novamente, todas as curvas possuem um comportamento muito similar em toda região angular. O mínimo da seção de choque diferencial obtida com o modelo proposto aqui se desloca para a direita, e a falta de um conjunto experimental dificulta a discussão sobre a capacidade de cada modelo descrever o sistema de espalhamento.

Este deslocamento do mínimo já pode ser considerado uma diferença característica entre os modelos de polarização considerados aqui e nas referências [22, 43]. Na referência [43], o procedimento para considerar a polarização do alvo devido a presença

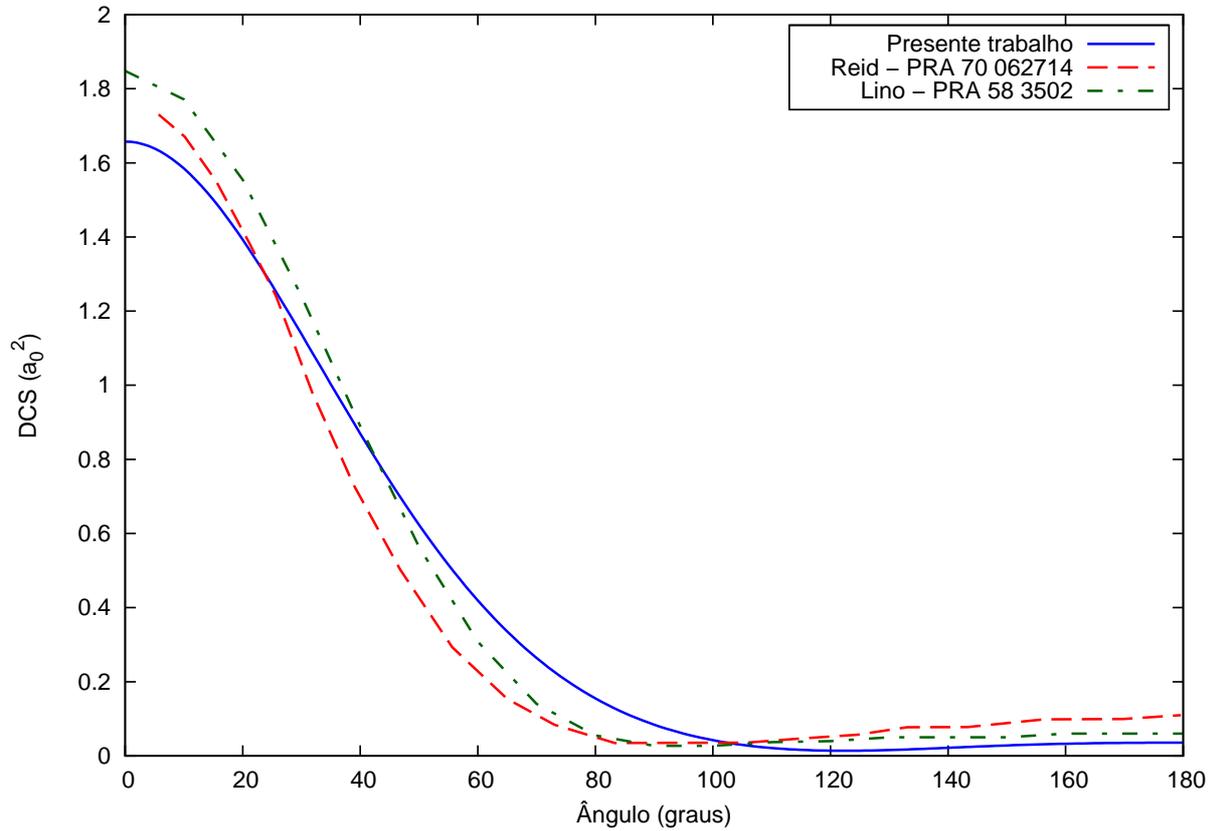


Fig. 5.2: Seção de choque diferencial em unidades de a_0^2 para a colisão de pósitrons em H_2 com a energia incidente de 2,72 eV. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho, considerando a interação de polarização de acordo com a equação 4.54 representada nas figuras 4.1 e 5.1. A curva tracejada vermelha (---) representa os resultados de Reid *et al* [22]. A curva traço-ponto verde (- · - · - · -) representa os resultados de Lino *et al* [43].

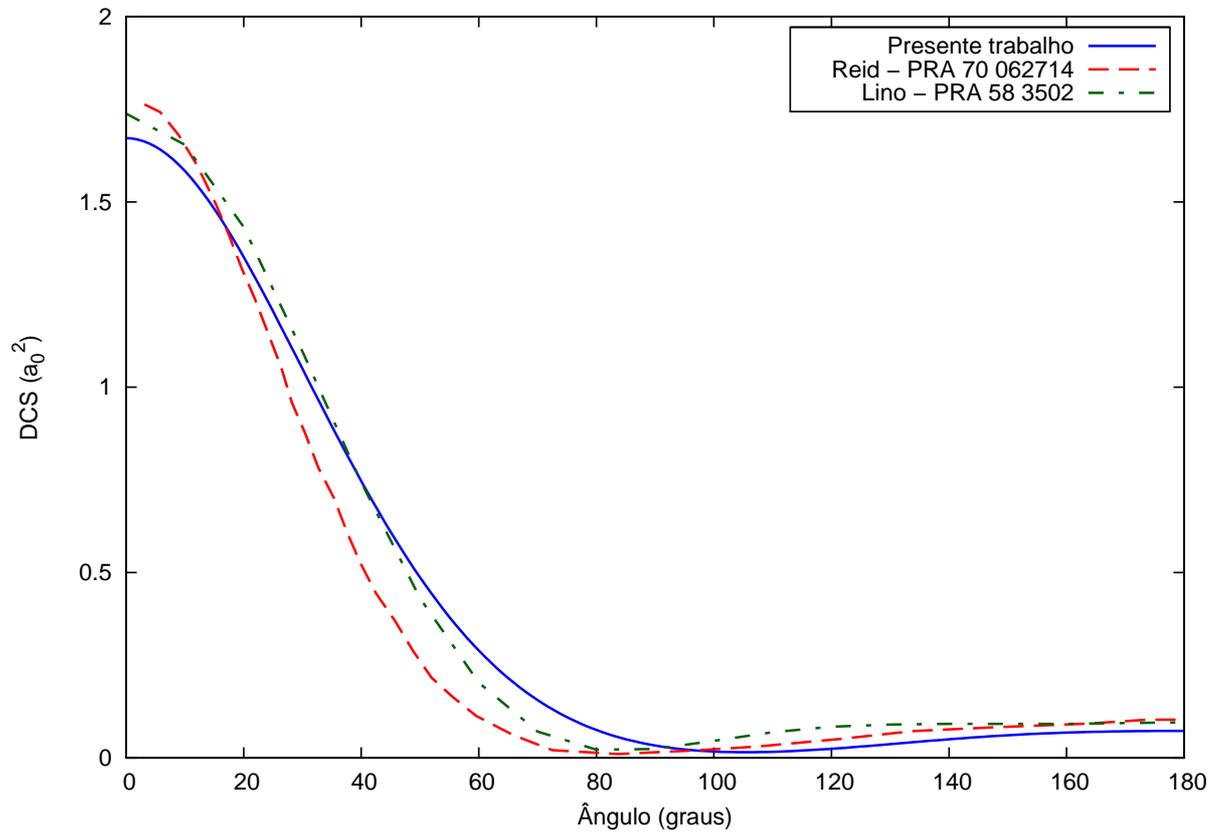


Fig. 5.3: Seção de choque diferencial em unidades de a_0^2 para a colisão de pósitrons em H_2 com a energia incidente de 3,5 eV. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho, considerando a interação de polarização de acordo com a equação 4.54 representada nas figuras 4.1 e 5.1. A curva tracejada vermelha (- - - -) representa os resultados de Reid *et al* [22]. A curva traço-ponto verde (- · - · - · -) representa os resultados de Lino *et al* [43].

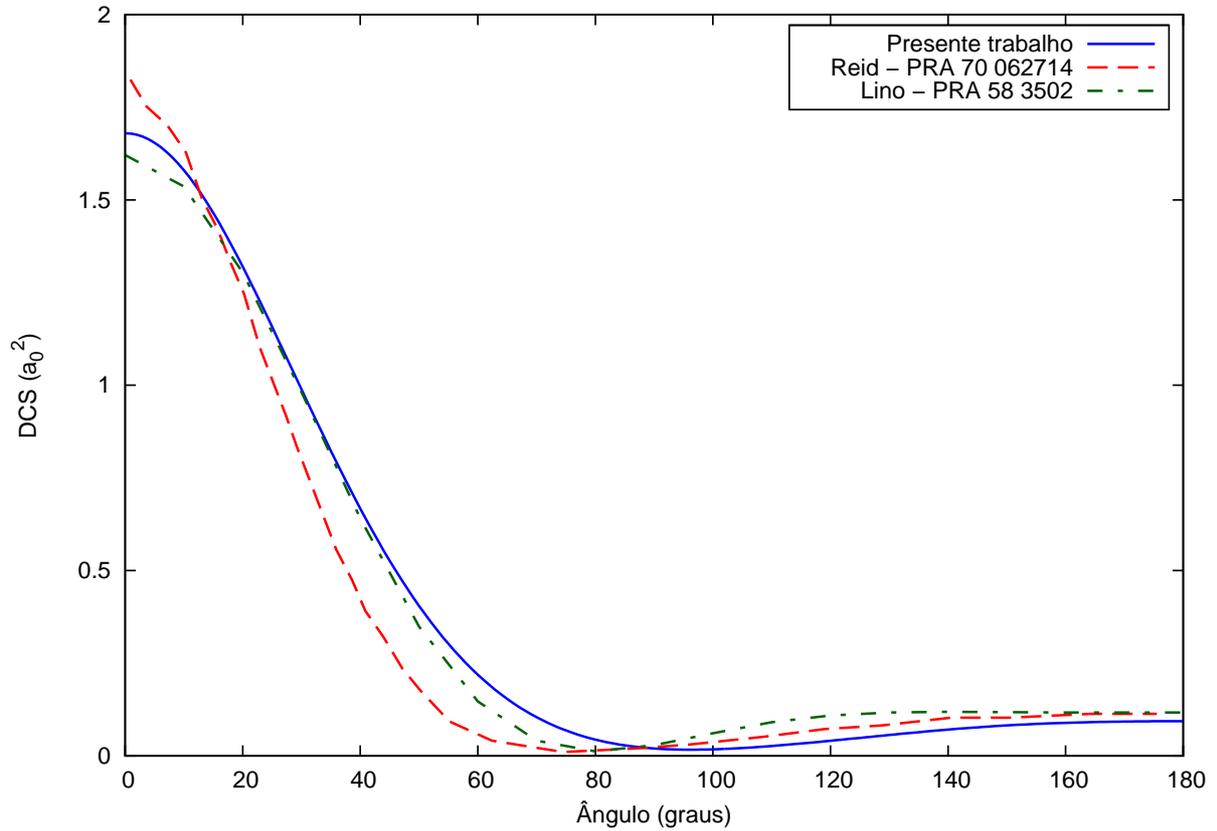


Fig. 5.4: Seção de choque diferencial em unidades de a_0^2 para a colisão de pósitrons em H_2 com a energia incidente de 4,08 eV. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho, considerando a interação de polarização de acordo com a equação 4.54 representada nas figuras 4.1 e 5.1. A curva tracejada vermelha (---) representa os resultados de Reid *et al* [22]. A curva traço-ponto verde (- · - · - · -) representa os resultados de Lino *et al* [43].

do pósitron é a adição de funções de base gaussianas difusas nas arestas de um cubo de lado $1 a_0$ e no centro de massa da molécula. Já para o autor da referência [22], os efeitos de polarização podem ser levados em conta através de um potencial semiclássico escrito em termos da densidade eletrônica

$$V_{pol}(r) = - \sum_{n=2}^4 D_{2n}(r) \frac{\alpha_{2n}}{2r^{2n}}, \quad (5.2)$$

onde α_4 , α_6 e α_8 representam as polarizabilidades dipolar, quadrupolar e octopolar respectivamente, e as funções de amortecimento $D_{2n}(r)$ são dadas por

$$D_{2n}(r) = \frac{\int_0^r \rho(r') r'^{2n} dr'}{\int_0^\infty \rho(r') r'^{2n} dr'}. \quad (5.3)$$

As funções dadas pela equação 5.3 são propostas com o objetivo de garantir que o potencial de polarização se anule na origem do sistema de coordenadas. Esta é uma diferença muito clara entre o modelo proposto aqui e o modelo dado pela equação 5.2 [22]. Do ponto de vista físico, faz sentido afirmar que a polarização não é nula quando um pósitron se encontra no centro de massa de uma molécula. A presença deste pósitron certamente provocará uma distorção nos orbitais moleculares, implicando portanto em uma interação de polarização não nula. A figura 4.1 mostra que a interação de polarização utilizada na sua determinação é não nula na origem, e por ser de caráter atrativo compete com o potencial eletrostático de repulsão nuclear neste ponto. Mesmo que a interação eletrostática seja muito intensa nesta região, uma diferença na energia da ordem de $3 ua$ é importante e deve ser considerada corretamente.

Já na figura 5.5, podemos notar uma nova característica nos resultados obtidos neste trabalho. Conforme a energia de incidência do pósitron aumenta, a magnitude a seção de choque para ângulo zero cresce e com isso a curva decresce mais rapidamente, porém não tão rapidamente quanto os resultados das referências [22, 43].

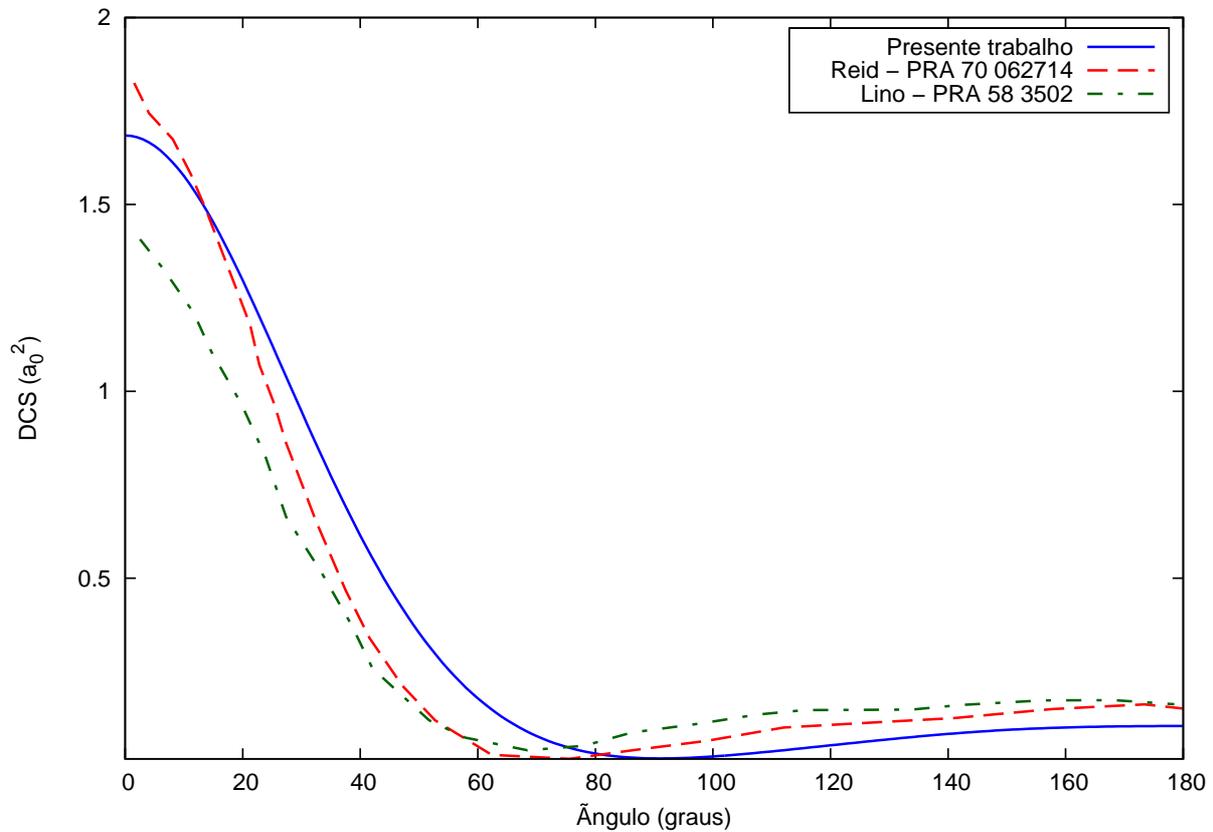


Fig. 5.5: Seção de choque diferencial em unidades de a_0^2 para a colisão de pósitrons em H_2 com a energia incidente de 4,5 eV. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho, considerando a interação de polarização de acordo com a equação 4.54 representada nas figuras 4.1 e 5.1. A curva tracejada vermelha (- - -) representa os resultados de Reid *et al* [22]. A curva traço-ponto verde (- · - · - · -) representa os resultados de Lino *et al* [43].

Neste caso, a figura mostra os resultados para as seções de choque diferenciais para a energia incidente de 4,5 eV. Mesmo com esta nova característica mais pronunciada, o mínimo da DCS ainda está deslocado para ângulos mais elevados do que as curvas dadas em comparação.

Novamente esta diferença deve ser atribuída ao fato de que a interação de polarização é modelada de forma completamente distinta nos trabalhos comparados. É importante ressaltar que o único modelo em que a polarização se anula quando o pósitron se encontra na origem é utilizado na referência [22]. De um modo geral, grande parte do comportamento das seções de choque diferencial na região de ângulos pequenos é atribuído à componente esférica da função de onda do pósitron espalhado. Está claro que a interação de polarização influencia em todas as componentes da função de onda espalhada, portanto, as características das curvas na figura 5.5 são uma pista importante de que a interação de polarização, principalmente o seu valor nas proximidades origem, influencia mais drasticamente o termo esférico. Mesmo que os resultados da referência [43] sejam obtidos com uma interação de polarização que não se anula na origem, o comportamento para ângulo baixo nesta figura é muito semelhante ao da referência [22], porém isto deixa de ser verdadeiro em energias maiores, concordando mais com os resultados do presente trabalho, inclusive no que se refere à posição do mínimo da seção de choque.

Um exemplo de que para energias mais elevadas as curvas do presente trabalho concordam bem com as da referência [43] é a figura 5.6, mostrando as seções de choque diferenciais para a energia cinética do pósitron incidente igual a 5,44 eV. Nesta energia, a referência [22] não apresenta resultados, portanto não aparece no gráfico comparativo. A posição do mínimo e a forma com que a magnitude da seção de choque evolui do valor a ângulo zero até este mínimo mostram que ambos os modelos de polarização são coerentes. Entretanto, a magnitude da seção de choque para ângulo zero é maior no presente trabalho, o que evidencia as diferenças existentes no potencial de interação e no método utilizado para realizar os cálculos.

Na figura 5.7, colisões com energia do pósitron incidente de 6,9 eV, podemos observar estes efeitos evidenciados no parágrafo anterior e inclusive comparar com

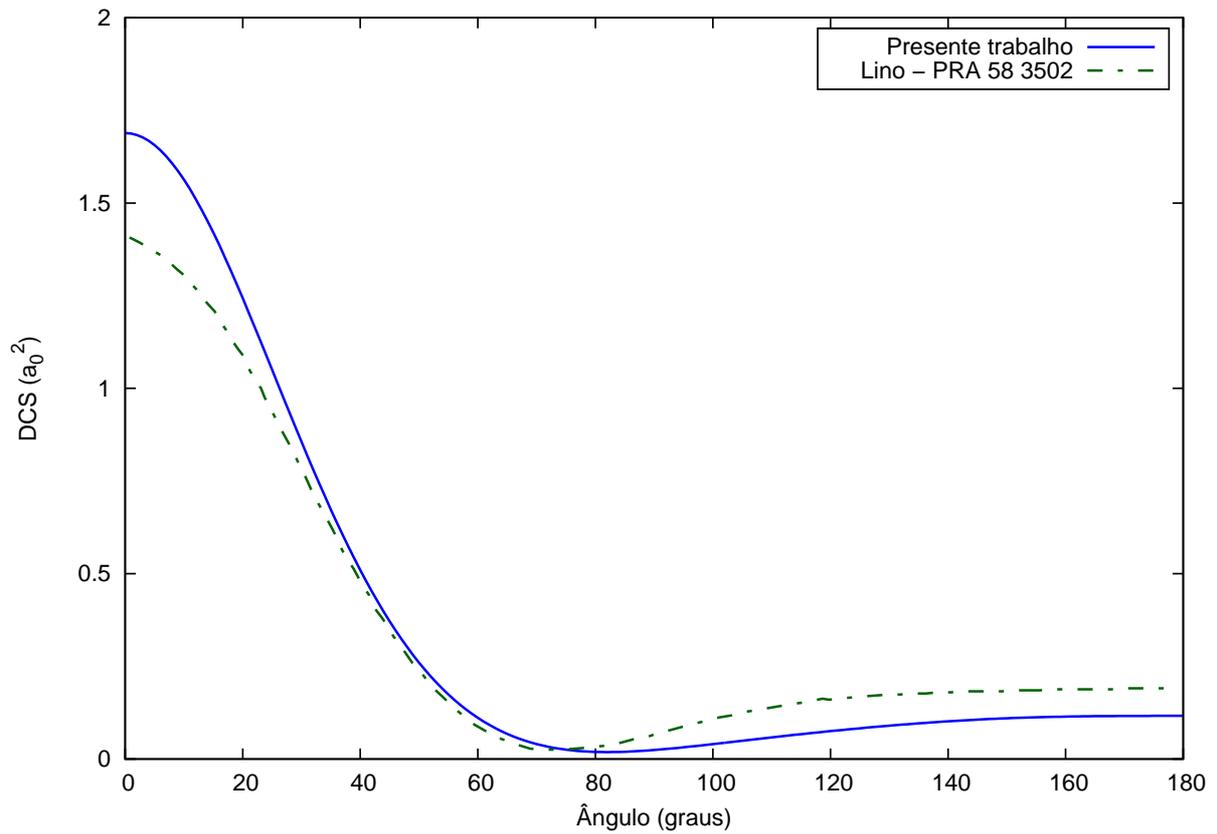


Fig. 5.6: Seção de choque diferencial em unidades de a_0^2 para a colisão de pósitrons em H_2 com a energia incidente de 5,44 eV. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho, considerando a interação de polarização de acordo com a equação 4.54 representada nas figuras 4.1 e 5.1. A curva traço-ponto verde (- · - · - · -) representa os resultados de Lino *et al* [43].

os resultados da referência [22]. Esta figura é muito mais elucidativa no sentido de apontar que as características do espalhamento para baixo ângulo dependem bastante da interação de polarização e do seu valor na origem.

Já as diferenças na região de ângulos elevados podem ser atribuída tanto à interação de polarização na região em que esta é mais significativa que o potencial eletrostático, ou simplesmente considerar que isto aparece devido a dificuldades numéricas em expandir a função de onda espalhada em um número de componentes mais elevado, considerando portanto valores maiores de momento angular para a partícula espalhada. Os resultados exibidos neste trabalho estão convergidos em relação ao número de coeficientes de expansão da função de onda do pósitron. Existe aqui a necessidade de comparar estes resultados com dados experimentais no sentido de discernir a magnitude da seção de choque para ângulos elevados.

Por fim, as figuras 5.8 e 5.9 exibem a seção de choque integral obtida no presente trabalho em comparação com os cálculos contidos em [22, 38, 40, 41, 42, 52] e com os dados experimentais das referências [18, 47, 48, 54]. O resultado obtido com o modelo de polarização PCOP [12] foi calculado no presente trabalho com o objetivo de mostrar que este apresenta uma estrutura de mínimo na seção de choque integral, fenômeno que não tem contrapartida experimental e não aparece em outros modelos teóricos.

O modelo de polarização apresentado neste trabalho foi proposto com o intuito de modelar a polarização de um modo mais coerente do ponto de vista físico, e com isso resolver este problema do mínimo na seção de choque integral. Então, o primeiro ponto importante a ser observado nas figuras 5.8 e 5.9 é que a seção de choque integral obtida aqui não apresenta a estrutura de mínimo que o PCOP faz surgir.

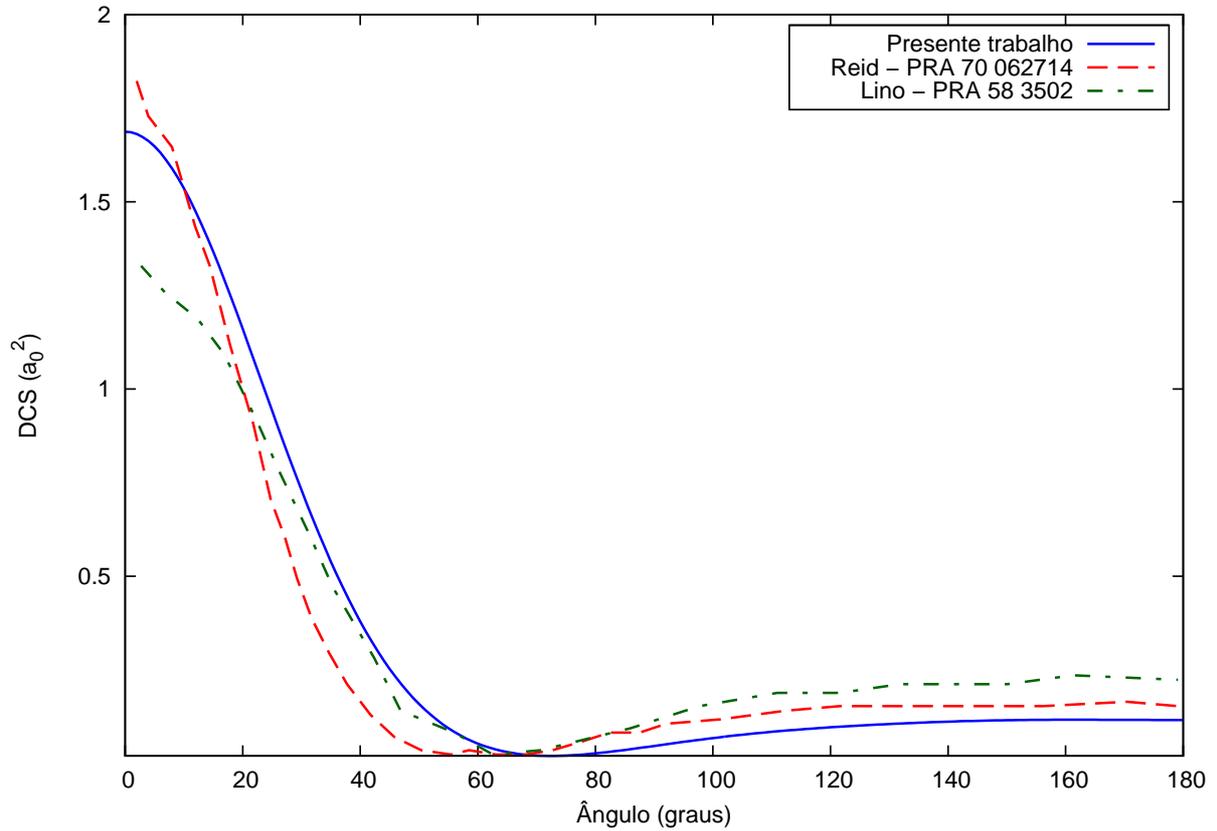


Fig. 5.7: Seção de choque diferencial em unidades de a_0^2 para a colisão de pósitrons em H_2 com a energia incidente de 6,9 eV. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho, considerando a interação de polarização de acordo com a equação 4.54 representada nas figuras 4.1 e 5.1. A curva tracejada vermelha (- - -) representa os resultados de Reid *et al* [22]. A curva traço-ponto verde (- · - · -) representa os resultados de Lino *et al* [43].

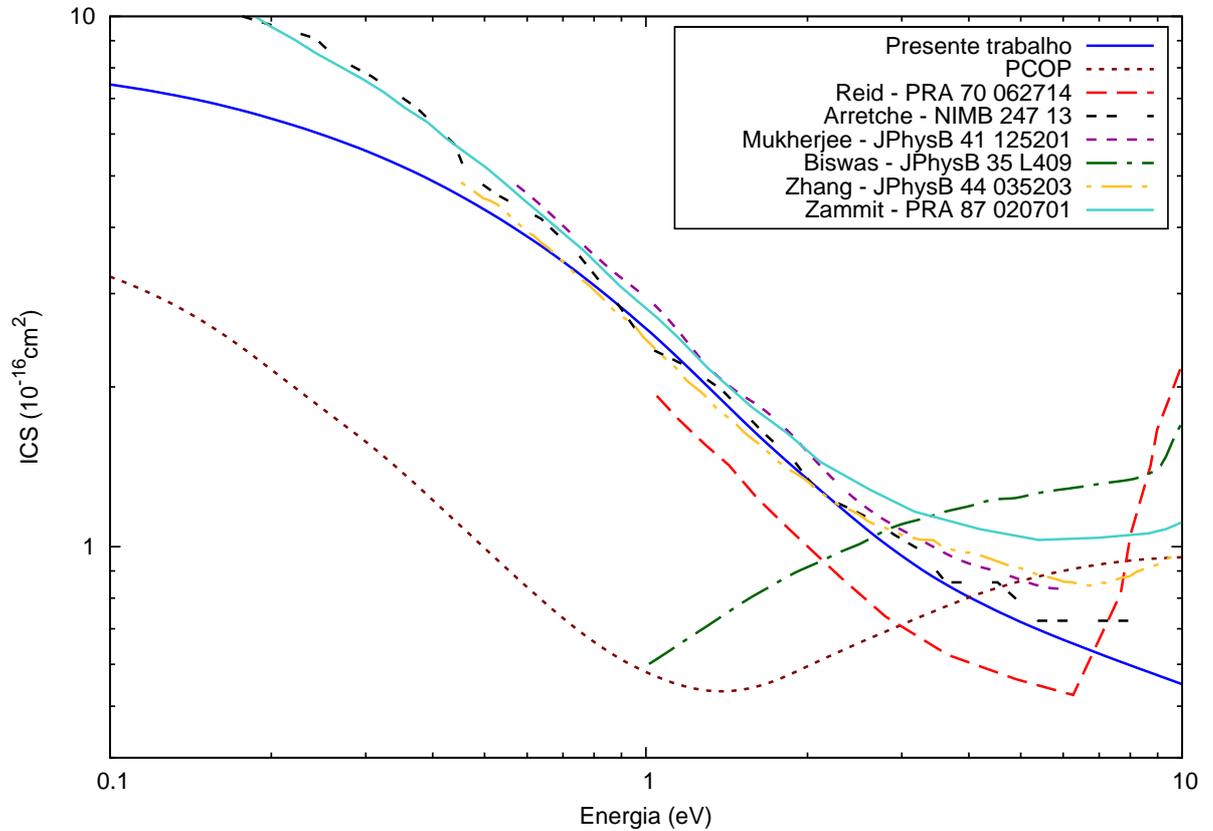


Fig. 5.8: Seção de choque integral em unidades de 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitrons em H_2 na faixa de energias entre 0.1 e 10 eV, comparada com outras teorias. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho. A curva pontilhada marrom ($\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot$) representa o resultado obtido a partir da aproximação PCOP. Estes potenciais estão representados na figura 5.1. As curvas e suas cores representam os resultados de outras aproximações teóricas: tracejada vermelha (- - - -) Reid *et al* [22]; traço-traço-espaco preta (- - - -) Arretche *et al* [41]; quatro-traços-espaco roxa (- - - -) Mukherjee e Sarkar [42]; traço-ponto verde (- · - · - · -) Biswas *et al* [38]; ponto-ponto-traço amarela ($\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot$) Zhang *et al* [40] e sólida turquesa (—) Zammit *et al* [52].

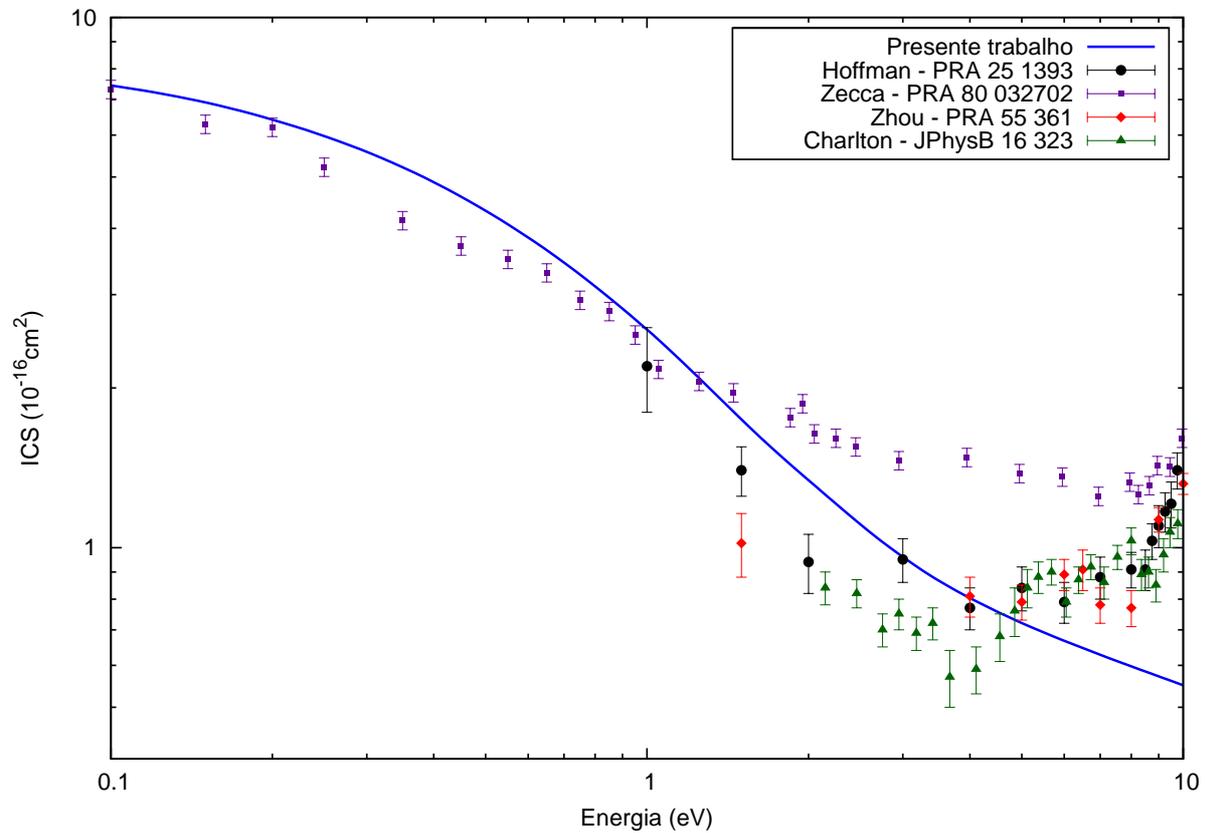


Fig. 5.9: Seção de choque integral em unidades de 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitrons em H_2 na faixa de energias entre 0.1 e 10 eV, comparada com dados experimentais. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho. Os pontos e suas cores representam diferentes experimentos: pontos pretos ● Hoffman *et al.* [47]; quadrados roxos ■ Zecca *et al.* [18]; diamantes vermelhos ◆ Zhou *et al.* [54] e triângulos verdes ▲ Charlton *et al.* [48]. As medidas estão acompanhadas pelos seus respectivos erros.

Em comparação com os outros modelos teóricos apresentados, a presente seção de choque integral concorda bem em toda a faixa de energia selecionada, embora a concordância seja melhor com os resultados das referências [43, 41]. Isto é esperado tendo em vista que nestes dois trabalhos não foi utilizado um modelo semiclássico para descrever os efeitos de polarização, muito menos se considerou que a polarização é nula quando o pósitron se encontra na origem do sistema de coordenadas. Mesmo que os métodos utilizados para resolver a equação de Lippmann-Schwinger sejam muito distintos, o resultado final deve ser, senão o mesmo, muito próximo para todos os métodos caso a interação descrita seja equivalente. De fato, as diferenças apresentadas nas seções de choque integrais comparadas podem ser atribuídas exclusivamente à diferença na descrição da interação ou nos processos considerados em cada caso. Por exemplo, Biswas *et al* [38] fazem um cálculo a dois canais acoplados: elástico e formação de positrônio. Mesmo que a descrição da interação de polarização considerada por Biswas seja tão ruim quanto o modelo PCOP para baixas energias, o resultado encontrado na faixa de energias entre 5 e 10 eV traz elementos novos à discussão. De acordo com os seus resultados, o acoplamento entre os canais elástico e de formação de positrônio possui efeitos em ambas as curvas nos entornos da energia de abertura deste canal. Do mesmo modo, o cálculo de Zammit *et al* evidencia estes efeitos, já que o seu cálculo considera a formação de positrônio e ionização total do alvo, se comparando muito bem com os dados experimentais entre 10 e 1000 eV. Já em energias mais baixas a comparação é boa, mas não melhor que os resultados do presente trabalho. É visível que apenas o resultado apresentado aqui (anteriormente em [36]) concorda de forma excelente com o conjunto de medidas mais recente para energias inferiores a 1 eV. Acima desta faixa de energias, a comparação com os dados experimentais de Zecca *et al* [18] é apenas marginal, mas razoável com as medidas de Hoffman *et al* [47]. De fato, as aproximações teóricas mais recentes apontam para uma seção de choque mais elevada nesta faixa de ener-

gias. Este resultado parece ser possível de ser obtido utilizando a interação proposta neste trabalho, porém em um cálculo que envolva o acoplamento do canal elástico com os canais de formação de positrônio e de ionização direta.

Outro ponto interessante que surge da comparação entre os cálculos e experimentos diz respeito à forma de descrever o potencial de polarização. Alguns métodos consideram esta interação de forma completamente *ab initio* através de cálculos elaborados, como é o caso do CCC [52], matriz R [40] e do SMC [43, 41]. Outros consideram a interação partindo de modelos, como é o caso do PCOP [42] ou de potenciais semiclássicos [22]. O interessante é que todos estes métodos apresentam resultados coerentes dentro das suas limitações. O modelo apresentado neste trabalho tem origem em um cálculo feito a partir de primeiros princípios, não se valendo de parâmetros externos tais como raios de corte ou polarizabilidades, entretanto não é de computação tão complexa como os outros métodos *ab initio* citados acima. Esta parece ser uma vantagem grande do método apresentado aqui, que alia a praticidade computacional dos potenciais modelo com a precisão dos resultados obtidos unicamente a partir da função de onda do alvo.

5.2 Resultados N_2

A discussão dos resultados obtidos para a molécula de nitrogênio é um pouco mais interessante, pois existem dados experimentais para as seções de choque diferenciais elásticas em algumas energias [37]. Os resultados obtidos utilizando o PCOP são os mesmos obtidos por Mazon *et al* [34], e seguindo esta referência comparamos também com os cálculos de Carvalho *et al* [49]. As seções de choque totais utilizadas para comparar as ICS obtidas são devidas as medidas de Karwasz *et al* [50], Zecca *et al* [19] Hoffman *et al* [47] e Sueoka *et al* [55].

Tab. 5.2: Base de funções gaussianas cartesianas [51] utilizadas para o cálculo do potencial de polarização para o átomo de Nitrogênio na presença de pósitrons, conforme descrito em [36]

7s		5p		1d	
expoente	coeficiente	expoente	coeficiente	expoente	coeficiente
5909.440	0.006240				
887.4510	0.047669	26.7860	0.038244		
204.7490	0.231317	5.9564	0.243846		
59.8376	0.788869	1.7074	0.817193		
19.9981	0.792912				
2.6860	0.323609				
7.1927	1.000000	0.5314	1.000000	0.3730	1.000000
0.7000	1.000000	0.1654	1.000000		
0.2133	1.000000	0.0449	1.000000		
0.0653	1.000000	0.0123	1.000000		
0.0213	1.000000				

Na determinação da estrutura eletrônica e conseqüente obtenção do potencial de interação, foi utilizada a geometria de equilíbrio da molécula de N_2 com $R_{N-N} = 2,068 a_0$ [39]. As funções gaussianas para a descrição dos orbitais moleculares são as mesmas da referência [36] e estão descritas na tabela 5.2.

A figura 5.10 mostra a componente esférica do potencial de interação entre pósitrons e a molécula de nitrogênio ($U_{stat} + U_{pol}$) obtido com o modelo apresentado neste trabalho em comparação com o potencial utilizado na referência [34].

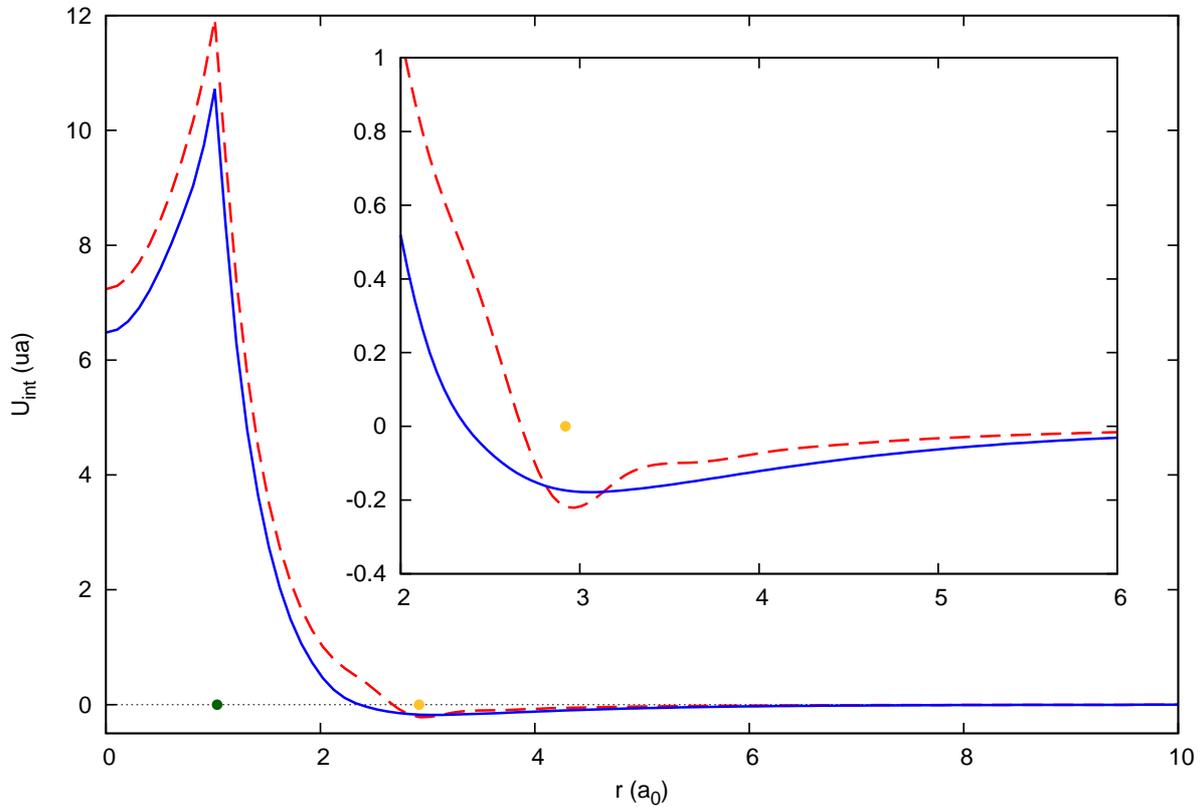


Fig. 5.10: Componente esférica do potencial de espalhamento, em unidades atômicas. A curva sólida azul (—) representa o potencial obtido com a abordagem apresentada neste trabalho. A curva tracejada vermelha (- - -) representa o potencial obtido com o modelo do potencial de correlação polarização. O ponto verde ● indica a posição dos átomos de hidrogênio e o ponto dourado ● indica o parâmetro raio de corte r_c do modelo PCOP. O *inset* permite visualizar melhor a região dos mínimos e o alcance dos termos atrativos. As curvas foram construídas utilizando a interpolação *spline* cúbica.

Pelo fato de que o potencial utilizado na referência [34] não ser suavemente conectado em cada ponto da grade radial, observamos uma estrutura de mínimo que não tem a característica de um mínimo gerado pela soma de um termo repulsivo que decresce rapidamente com um termo atrativo que decresce com $\frac{1}{r^4}$. A curva foi suavizada com uma spline cúbica para melhor visualização. Novamente podemos reparar que o potencial de polarização utilizado neste trabalho é mais atrativo que o PCOP, e isto traz grande influência nas seções de choque diferenciais e integrais. O alcance do potencial de polarização proposto aqui também é maior, mostrando que o termo de polarização exato só aparece para distâncias maiores que $6 a_0$.

De Carvalho *et al* [49] não esclarece a forma como que a interação de polarização é levada em consideração, mesmo apresentando resultados tanto na aproximação puramente estática como na aproximação estática mais polarização. Sem o entendimento de como a interação de polarização foi considerada no trabalho que está sendo utilizado para comparação, a discussão fica comprometida. Mesmo assim, a comparação com os dados experimentais para as seções de choque diferenciais permite discutir a validade da aproximação proposta neste trabalho.

A figura 5.11 apresenta a seção diferencial para a energia de 0,8 eV. Os resultados obtidos com o modelo do presente trabalho estão muito mais elevados que os resultados de de Carvalho *et al* [49] em toda a região de baixo ângulo. O significado disso é muito positivo, pois implica em uma seção de choque integral que concorda de forma satisfatória com os dados experimentais obtidos por Karwasz *et al* [50] e Zecca *et al* [19] nesta energia, como podemos verificar na figura 5.23. O interessante é que o resultado obtido por de Carvalho [49] concorda de forma excelente com a medida de Hoffman *et al* [47]. De fato, medidas da seção de choque diferencial para esta energia ajudariam muito a compreender a estrutura adequada desta curva e então ter uma pista de qual a magnitude correta para a faixa de baixos ângulos.

Mesmo uma seção de choque diferencial relativa ajudaria a fazer esta discussão, pois estabelece o ponto em que está o mínimo e a inclinação da curva nos seus entornos.

Na região de ângulos mais elevados, a concordância entre as seções de choque diferenciais é interessante, pois representa novamente um retroespalhamento fraco independentemente do modelo de polarização utilizado. Portanto, concluimos que a forma com que foi considerada a polarização por de Carvalho *et al* [49] não interfere nas componentes da onda espalhada correspondentes a momentos angulares mais elevados. De maneira geral, não esperamos que a interação de polarização tenha grande influência na magnitude da seção de choque de retroespalhamento, apenas na região angular onde este efeito começa a ser observado.

Esta análise pode ser útil para avaliar as seções de choque apresentadas nas próximas figuras. Os efeitos que aparecem nas curvas comparadas são os mesmos até a energia de 4 eV, figura 5.15, quando os resultados de de Carvalho *et al* [49] começam a apresentar uma estrutura na região de altos ângulos diferente dos resultados encontrados neste trabalho. Ficará evidente mais adiante que estas estruturas não aparecem nos dados experimentais.

Esta estrutura em altos ângulos que aparece nas seções de choque diferenciais da referência [49], para energias maiores que 4 eV, não invalidam o argumento de que as características dos potenciais de polarização utilizados não alteram muito as seções de choque para altos ângulos. De fato, este argumento é equivalente a dizer que ambos os potenciais possuem o mesmo comportamento no longo alcance, que é proporcional a $\frac{1}{r^4}$, e isto foi garantido em ambos os trabalhos. Esta discrepância em altos ângulos para energias entre 4 e 7 eV pode ter origem em uma possível falta de convergência para momentos angulares elevados no trabalho [49].

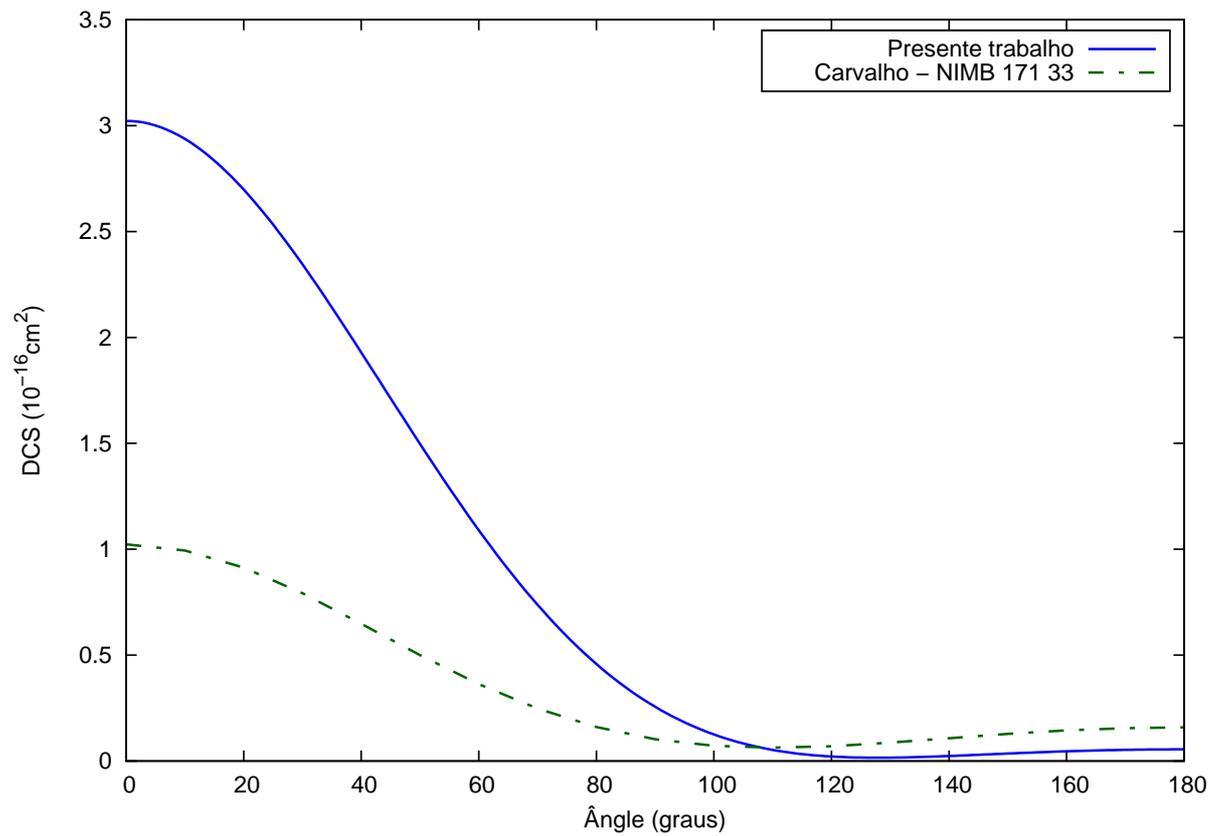


Fig. 5.11: Seção de choque diferencial em unidades de 10^{-16}cm^2 para a colisão de pósitrons em N_2 com a energia incidente de 0,8 eV. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho, considerando a interação de polarização de acordo com a equação 4.54 representada na figura 5.10. A curva traço-ponto verde (- · - · - · -) representa os resultados de de Carvalho *et al* [49].

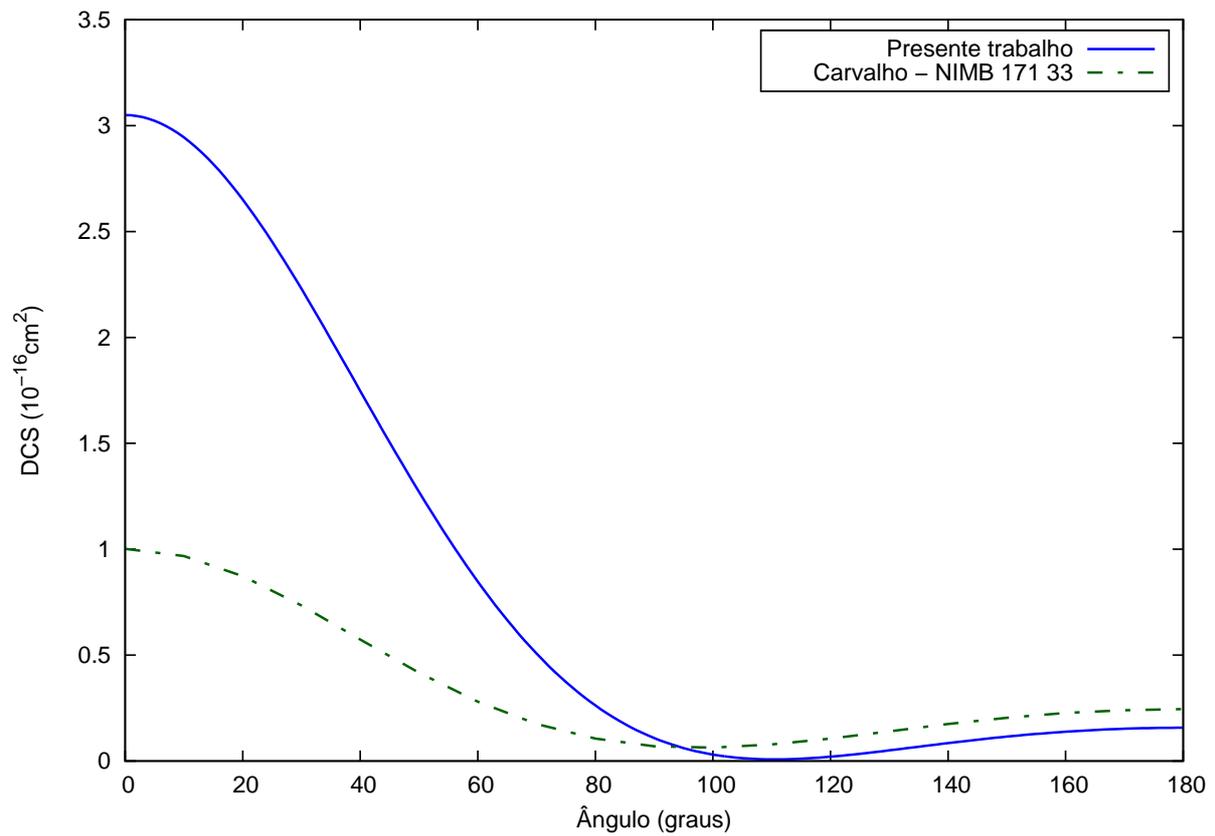


Fig. 5.12: Seção de choque diferencial em unidades de 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitrons em N_2 com a energia incidente de 1,0 eV. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho, considerando a interação de polarização de acordo com a equação 4.54 representada na figura 5.10. A curva traço-ponto verde (- · - · - · -) representa os resultados de de Carvalho *et al* [49].

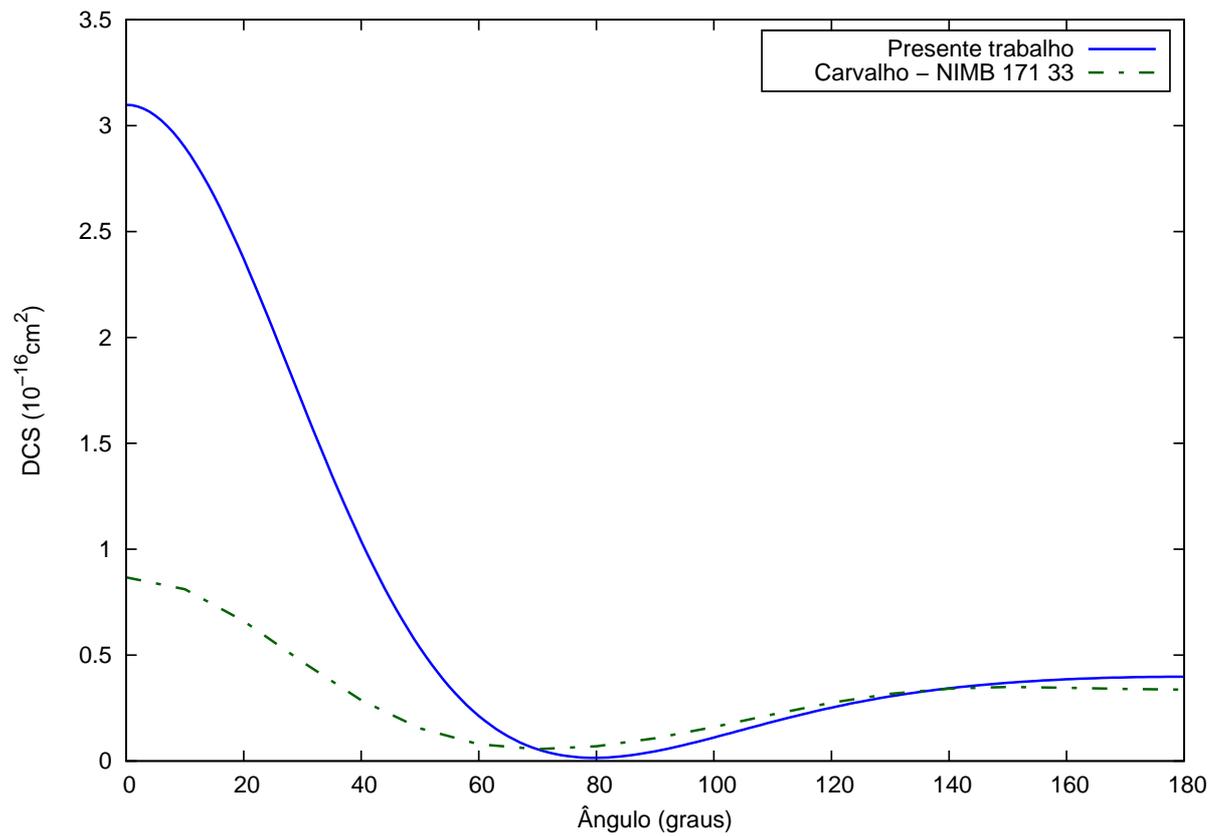


Fig. 5.13: Seção de choque diferencial em unidades de 10^{-16}cm^2 para a colisão de pósitrons em N_2 com a energia incidente de 2,0 eV. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho, considerando a interação de polarização de acordo com a equação 4.54 representada na figura 5.10. A curva traço-ponto verde (- · - · - · -) representa os resultados de de Carvalho *et al* [49].

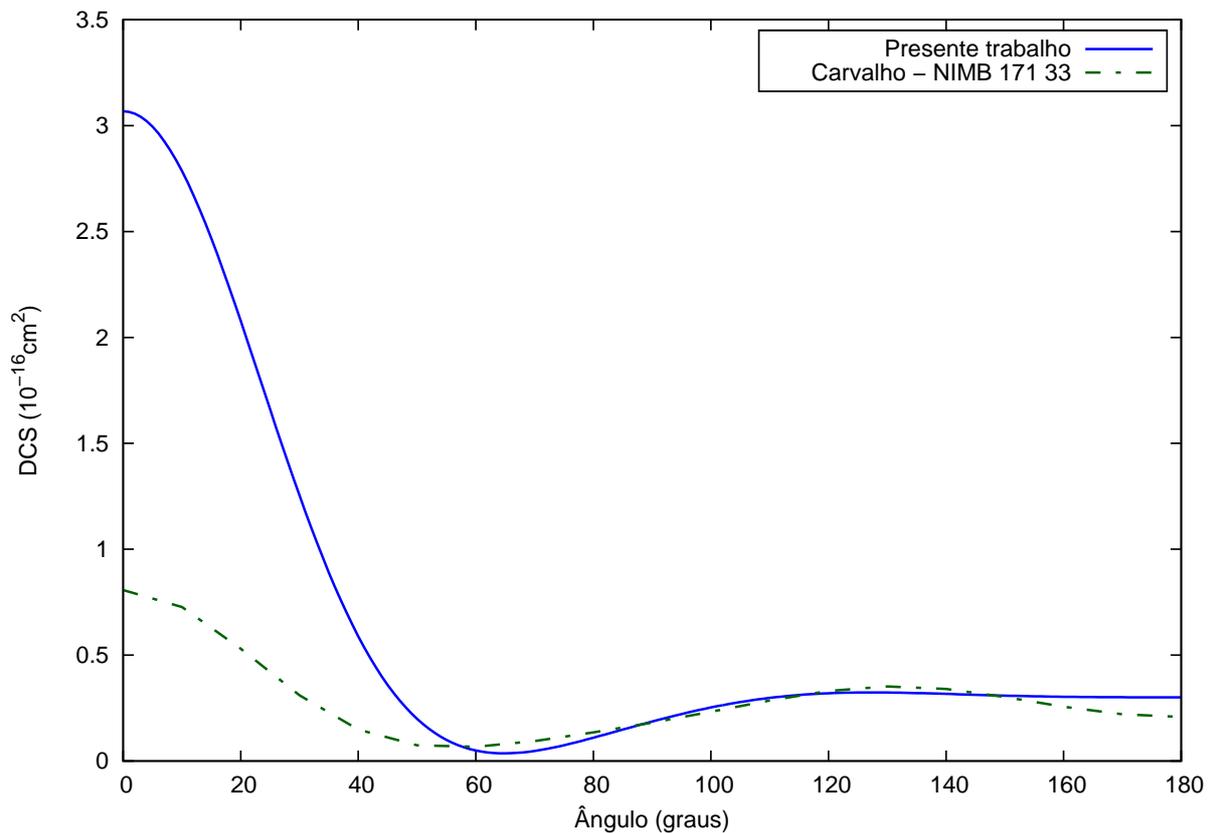


Fig. 5.14: Seção de choque diferencial em unidades de 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitrons em N_2 com a energia incidente de 3,0 eV. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho, considerando a interação de polarização de acordo com a equação 4.54 representada na figura 5.10. A curva traço-ponto verde (- · - · - · -) representa os resultados de de Carvalho *et al* [49].

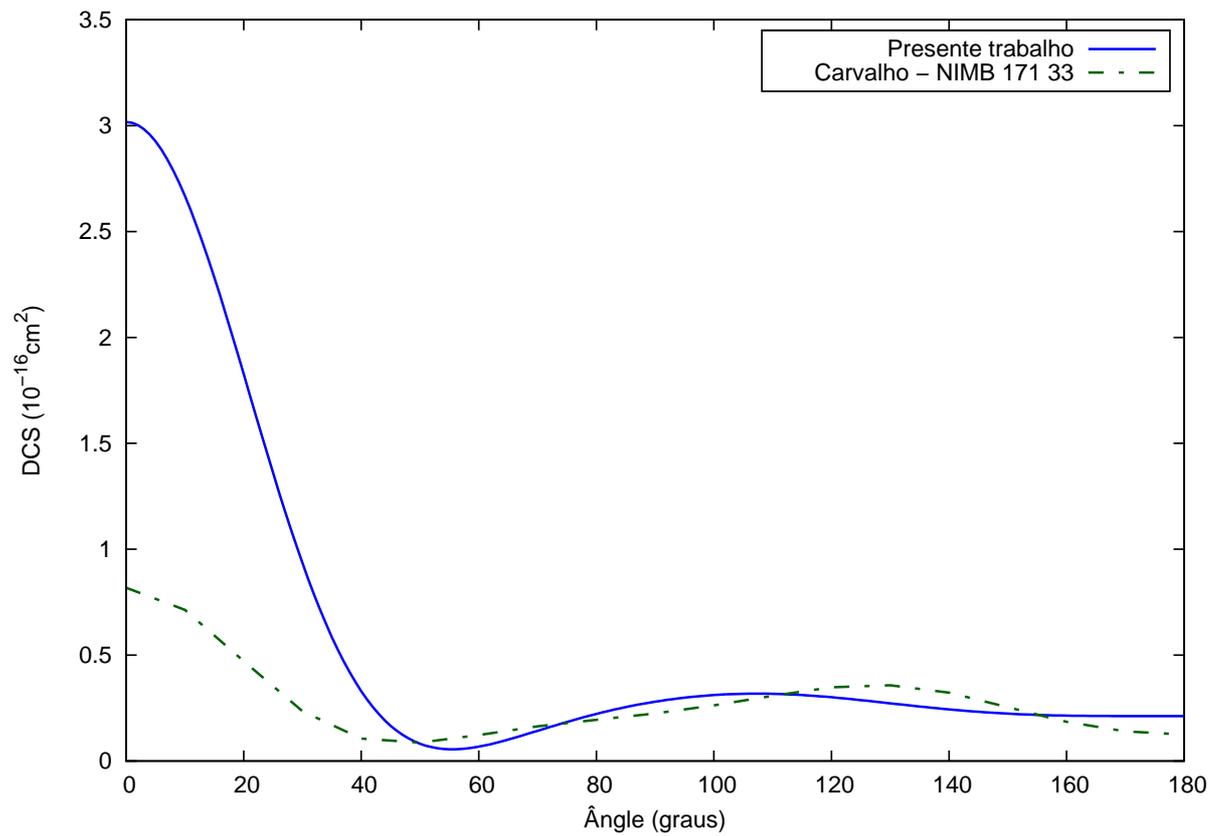


Fig. 5.15: Seção de choque diferencial em unidades de 10^{-16}cm^2 para a colisão de pósitrons em N_2 com a energia incidente de 4,0 eV. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho, considerando a interação de polarização de acordo com a equação 4.54 representada na figura 5.10. A curva traço-ponto verde (- · - · - · -) representa os resultados de de Carvalho *et al* [49].

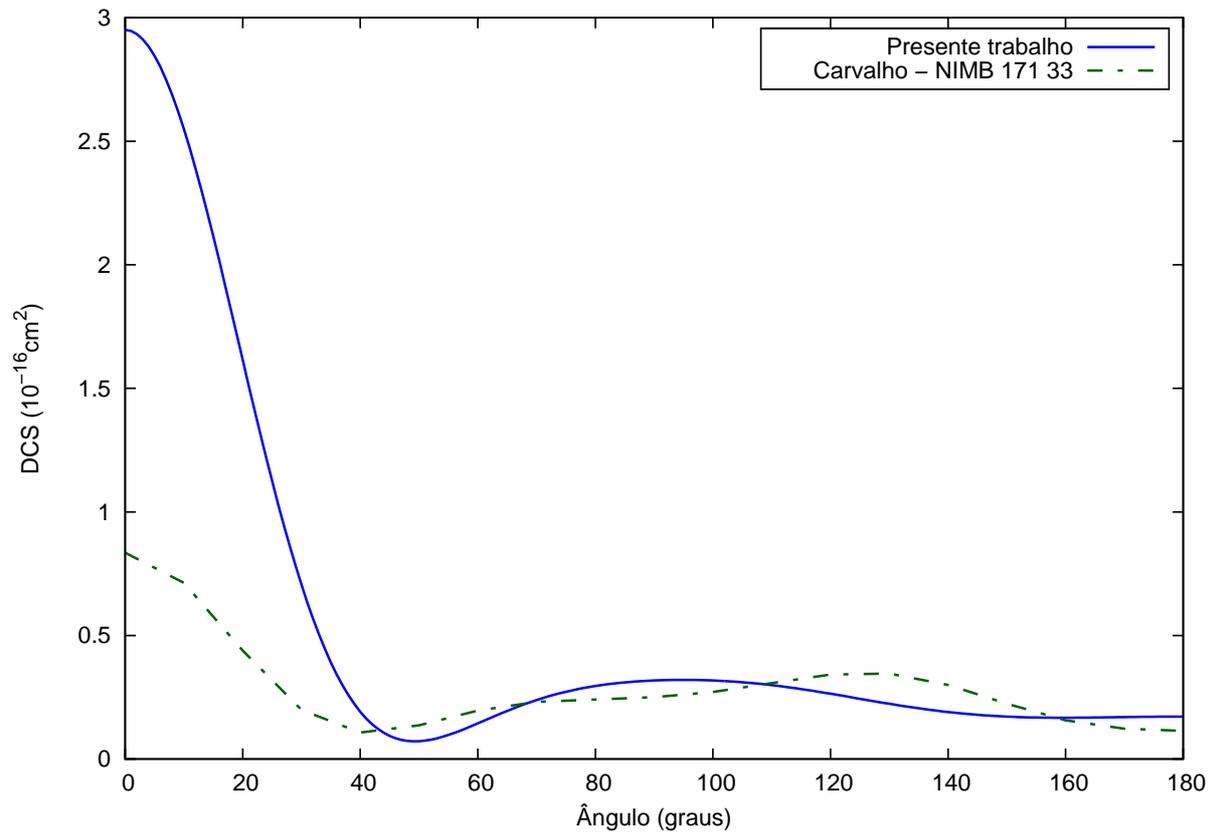


Fig. 5.16: Seção de choque diferencial em unidades de 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitrons em N_2 com a energia incidente de 5,0 eV. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho, considerando a interação de polarização de acordo com a equação 4.54 representada na figura 5.10. A curva traço-ponto verde (- · - · - · -) representa os resultados de de Carvalho *et al* [49].

A figura 5.17 mostra as seções de choque diferenciais deste trabalho e das referências [49, 34] para a energia de 5,25 eV em comparação com a seção de choque diferencial quase elástica medida por Przybyla *et al* [37]. Com esta comparação, podemos perceber como a descrição de polarização, que influencia principalmente o espalhamento a baixos ângulos, melhora drasticamente.

A diferença entre os cálculos do presente trabalho e da referência [34] é apenas a forma com que a interação de polarização é considerada. Isto traz diferenças significativas na seção de choque diferencial na região de baixo ângulo, mas a principal destas é que a concordância com as medidas experimentais melhora drasticamente. O mínimo da seção de choque se desloca para a direita em relação aos outros cálculos indo para aproximadamente 50 graus, que é a região onde se encontra o mínimo medido. A forma com que a seção de choque decresce de seu valor a ângulo nulo também é reproduzido no presente cálculo.

Como dito anteriormente, os dados experimentais não evidenciam a estrutura em altos ângulos presente nos cálculos da referência [49], entretanto os dados do presente trabalho não reproduzem as medidas na faixa angular entre 90 e 120 graus.

Na figura 5.19, as DCS para a energia incidente de 6.75 eV são exibidas. A análise não é nada diferente do que a feita para a figura 5.17, pois percebemos claramente as mesmas características em todas as curvas em comparação com os dados experimentais. Estas seções de choque diferenciais para baixo ângulo são um subsídio interessante para afirmar que as seções de choque diferenciais obtidas para o H_2 não são da forma que deveriam ser, pois espera-se que em baixo ângulo as DCS obtidas com a interação de polarização apresentada neste trabalho sejam mais elevadas que as DCS obtidas com o SMC.

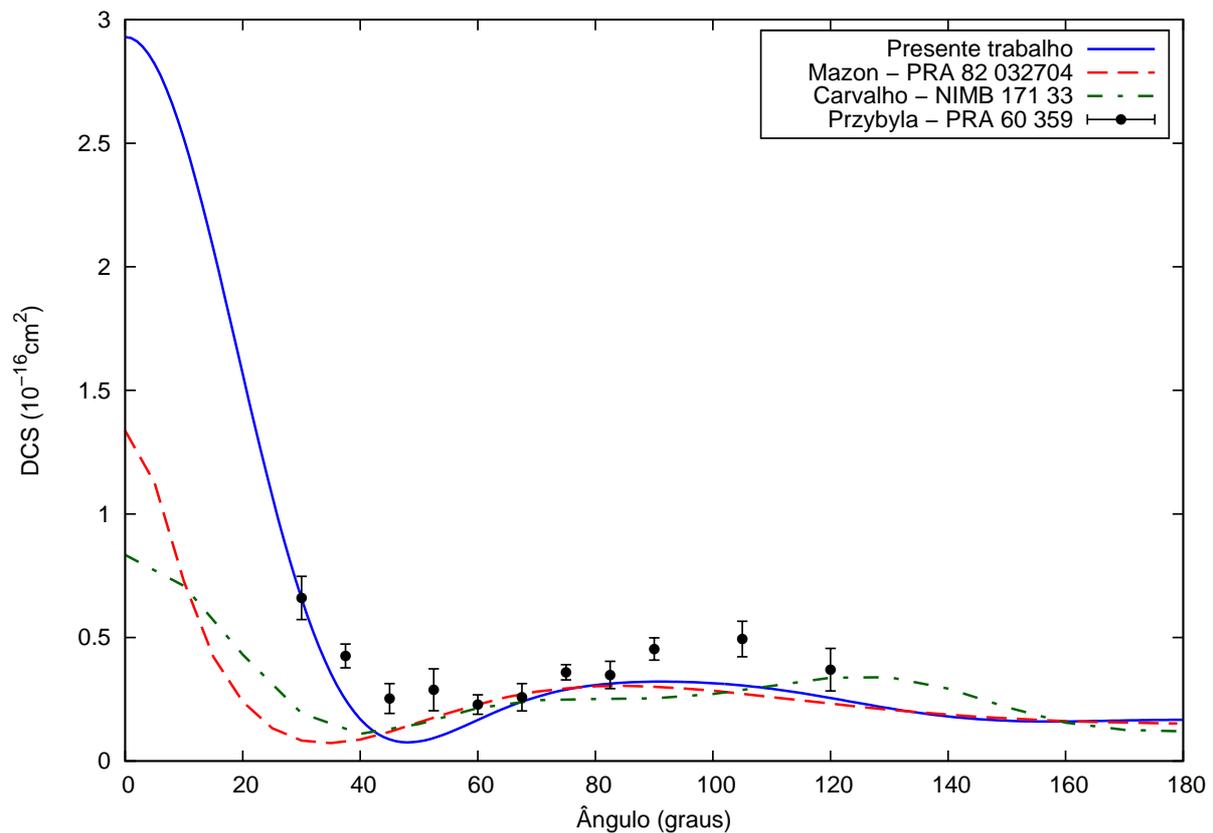


Fig. 5.17: Seção de choque diferencial em unidades de 10^{-16}cm^2 para a colisão de pósitrons em N_2 com a energia incidente de 5,25 eV. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho, considerando a interação de polarização de acordo com a equação 4.54 representada na figura 5.10. A curva traço-ponto verde (- · - · - · -) representa os resultados de de Carvalho *et al* [49].

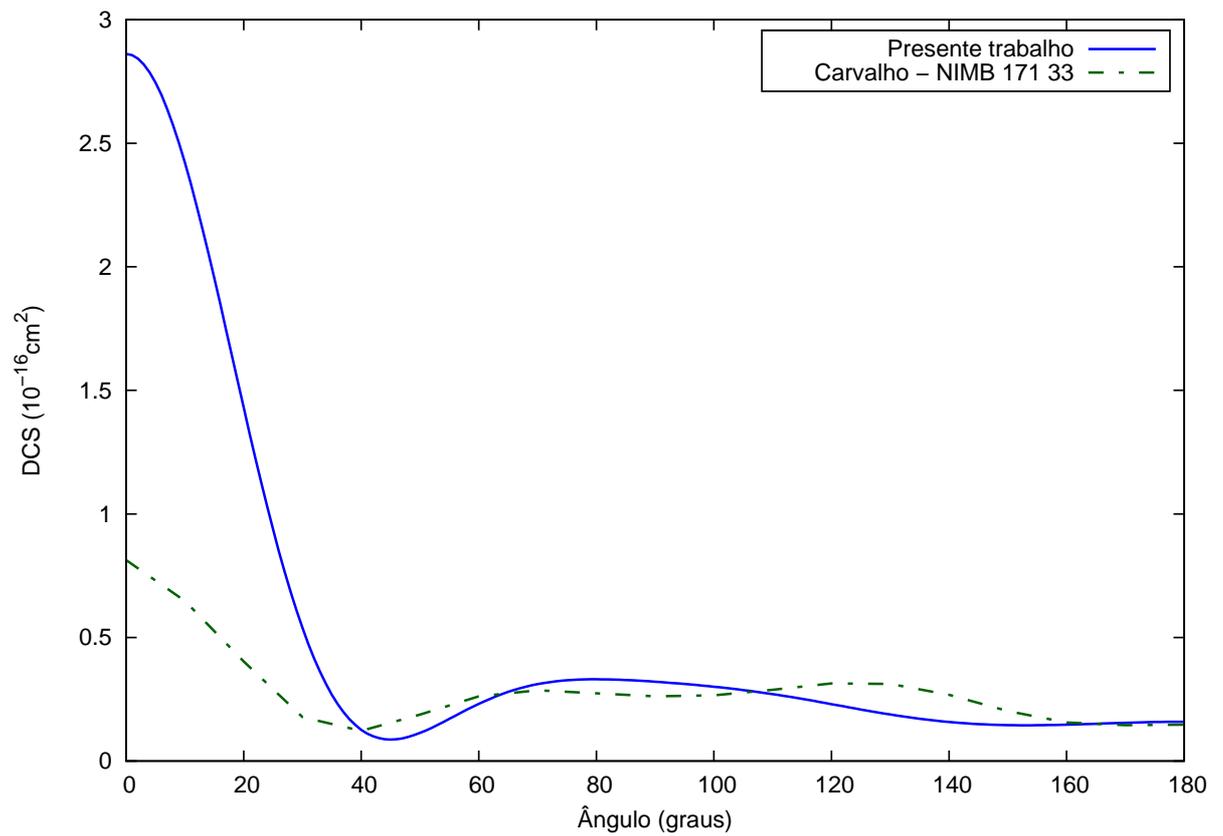


Fig. 5.18: Seção de choque diferencial em unidades de 10^{-16}cm^2 para a colisão de pósitrons em N_2 com a energia incidente de 6,0 eV. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho, considerando a interação de polarização de acordo com a equação 4.54 representada na figura 5.10. A curva traço-ponto verde (- · - · - · -) representa os resultados de de Carvalho *et al* [49].

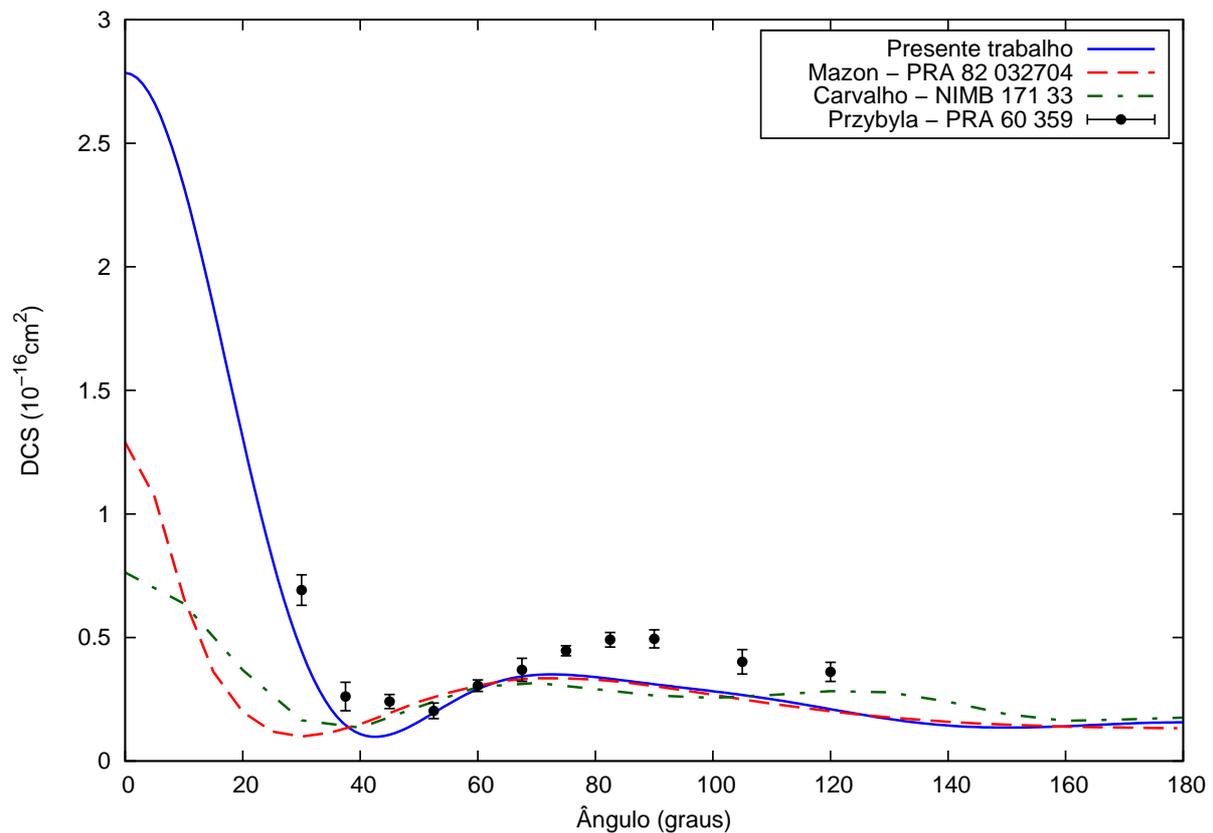


Fig. 5.19: Seção de choque diferencial em unidades de 10^{-16}cm^2 para a colisão de pósitrons em N_2 com a energia incidente de 6,75 eV. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho, considerando a interação de polarização de acordo com a equação 4.54 representada na figura 5.10. A curva traço-ponto verde (- · - · - · -) representa os resultados de de Carvalho *et al* [49].

Já na figura 5.21, as curvas obtidas para a energia incidente de 10,0 eV concordam melhor. Exceto a posição do mínimo da seção de choque que apenas o resultado deste trabalho consegue reproduzir de forma satisfatória. Diferentemente das figuras anteriores, também é apresentada nesta figura a curva obtida por Elza *et al* [13], obtida com uma abordagem específica sobre o problema da polarização. Entretanto, Elza utiliza um potencial de polarização com parâmetros ajustáveis, tornando este modelo semiempírico.

Por fim, as figuras 5.22 e 5.23 mostram a seção de choque integral obtida neste trabalho para a colisão de pósitrons com N_2 no regime de baixas energias. É notável como as características das DCS a baixas energias de colisão ajudam ao modelo presente reproduzir muito bem a magnitude das TCSs medida por Karwasz *et al* [50] e Zecca *et al*. Assim como a curva obtida para o H_2 , esta não apresenta o mínimo característico do modelo PCOP [34], mostrando mais uma vez que a deficiência no tratamento do potencial de polarização não é mais um problema. O modelo PCOP ainda pode ser utilizado para descrever a interação de polarização entre pósitrons e moléculas polares, entretanto o tratamento teórico para descrever esta interação com moléculas apolares deve ser o mesmo que foi apresentado neste trabalho.

Percebemos na comparação com as outras aproximações teóricas disponíveis na literatura que, excetuando o presente trabalho, nenhum cálculo para esta molécula satisfaz os conjuntos experimentais mais recentes. O mais próximo de uma concordância é comparação dos resultados obtidos por Elza *et al* [13] com as medidas de Hoffman *et al* [47] e Sueoka *et al* [55], entretanto a forma com que este autor descreve a interação de polarização é dependente de parâmetros ajustados de modo a criar esta concordância. Como dito anteriormente, a interação de polarização utilizada no presente trabalho, é obtida de forma completamente *ab initio*, isto é, nenhum parâmetro foi ajustado de forma a gerar uma concordância com um

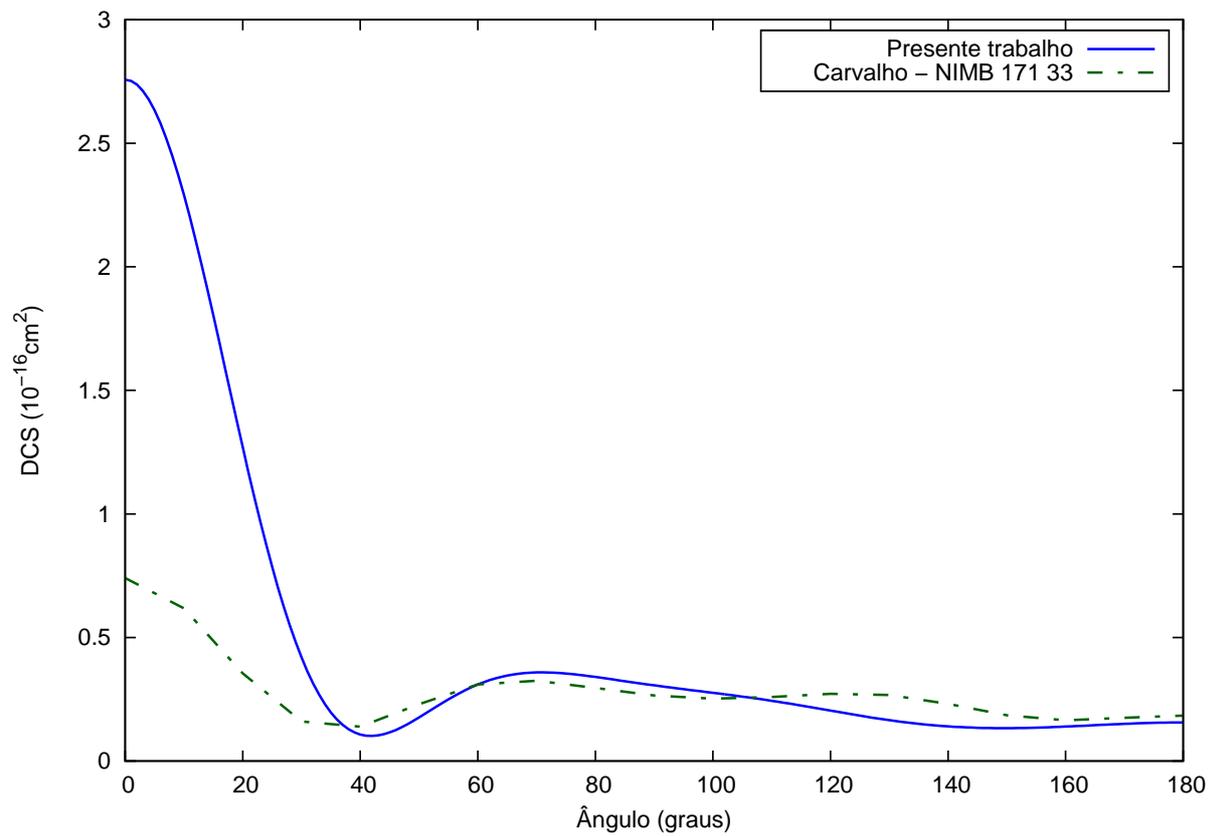


Fig. 5.20: Seção de choque diferencial em unidades de 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitrons em N_2 com a energia incidente de 7,0 eV. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho, considerando a interação de polarização de acordo com a equação 4.54 representada na figura 5.10. A curva traço-ponto verde (- · - · - · -) representa os resultados de de Carvalho *et al* [49].

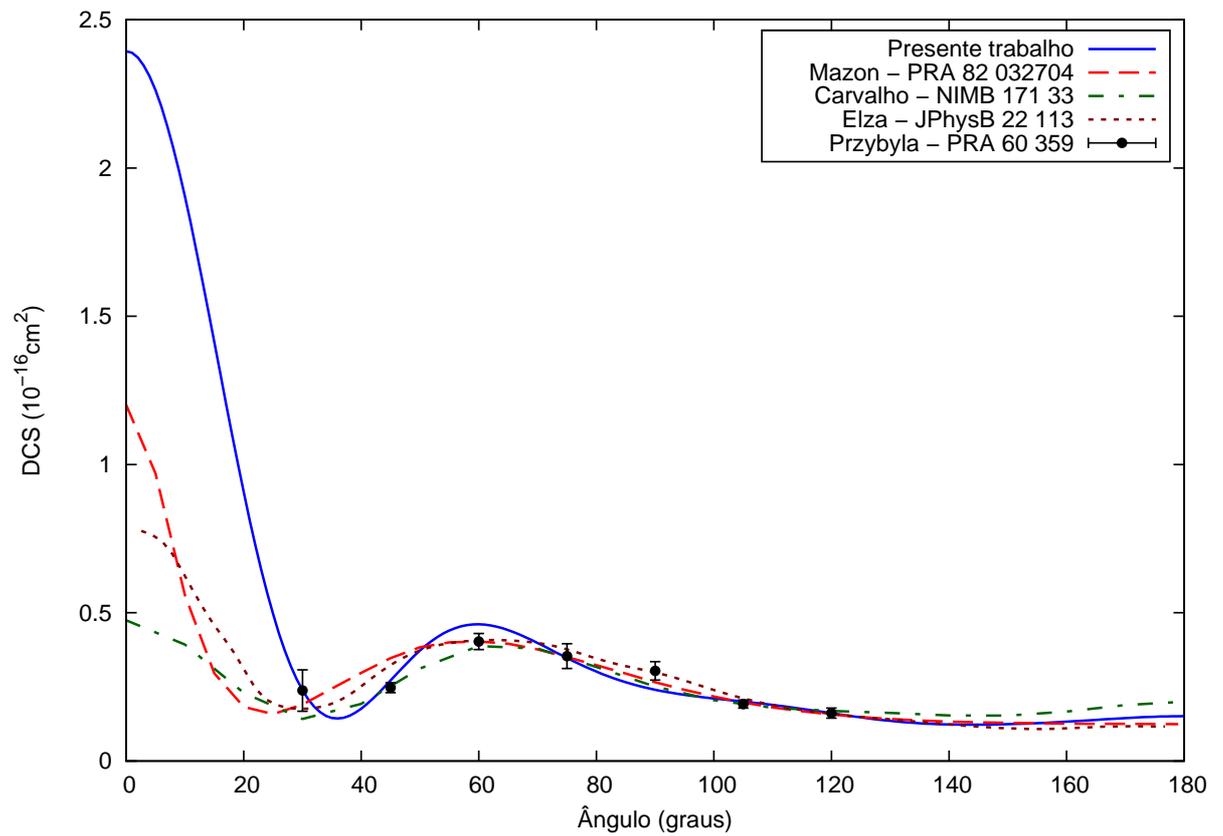


Fig. 5.21: Seção de choque diferencial em unidades de 10^{-16}cm^2 para a colisão de pósitrons em N_2 com a energia incidente de $10,0 \text{ eV}$. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho, considerando a interação de polarização de acordo com a equação 4.54 representada na figura 5.10. A curva traço-ponto verde (- · - · - · -) representa os resultados de de Carvalho *et al* [49].

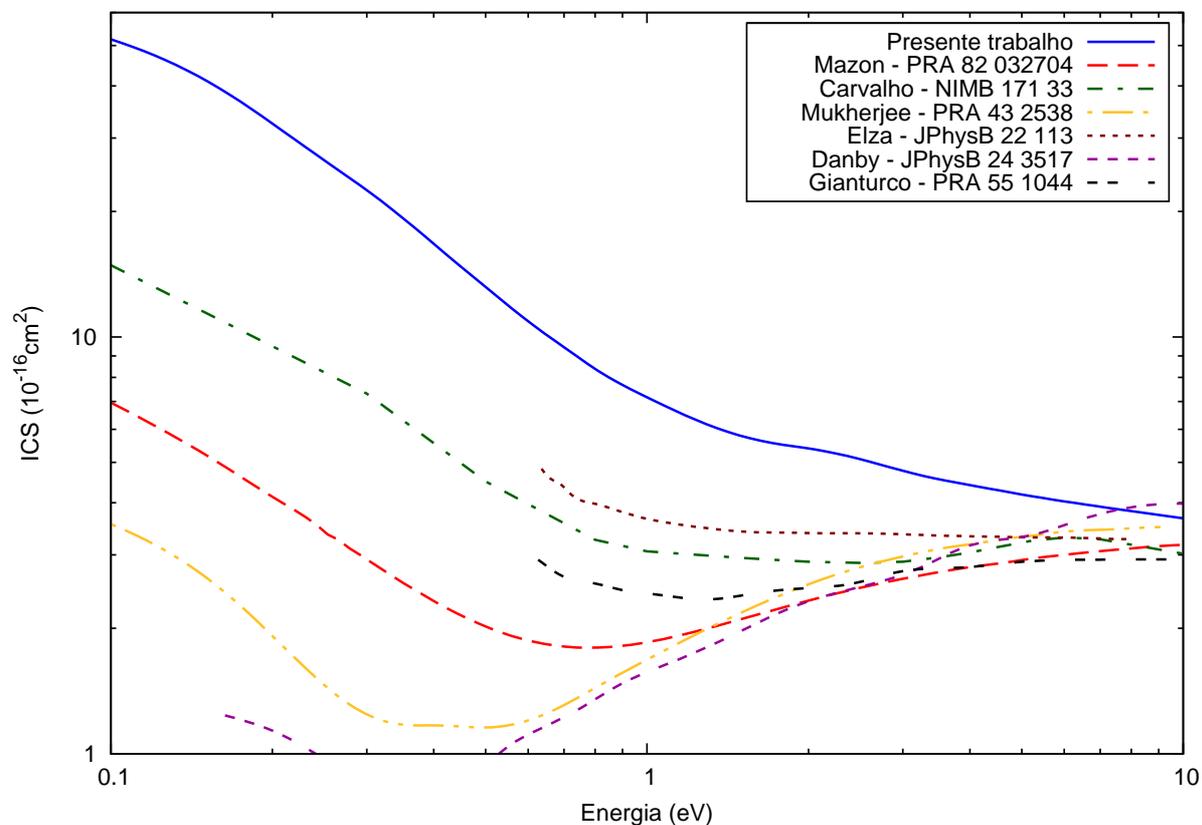


Fig. 5.22: Seção de choque integral em unidades de 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitrons em N_2 na faixa de energias entre 0.1 e 10 eV, comparada com outras teorias. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho. O potencial utilizado está representado na figura 5.10. As curvas e suas cores representam os resultados de outras aproximações teóricas: pontilhada marrom (· · · ·) Elza *et al* [13]; tracejada vermelha (- - - -) Mazon *et al* [34]; traço-traço-espaço preta (- - - -) Gianturco *et al* [56]; quatro-traços-espaço roxa (- - - -) Danby e Tennyson [58]; traço-ponto verde (- · - · - ·) de Carvalho *et al* [49]; ponto-ponto-traço amarela (· · - - · ·) Mukherjee *et al* [57].

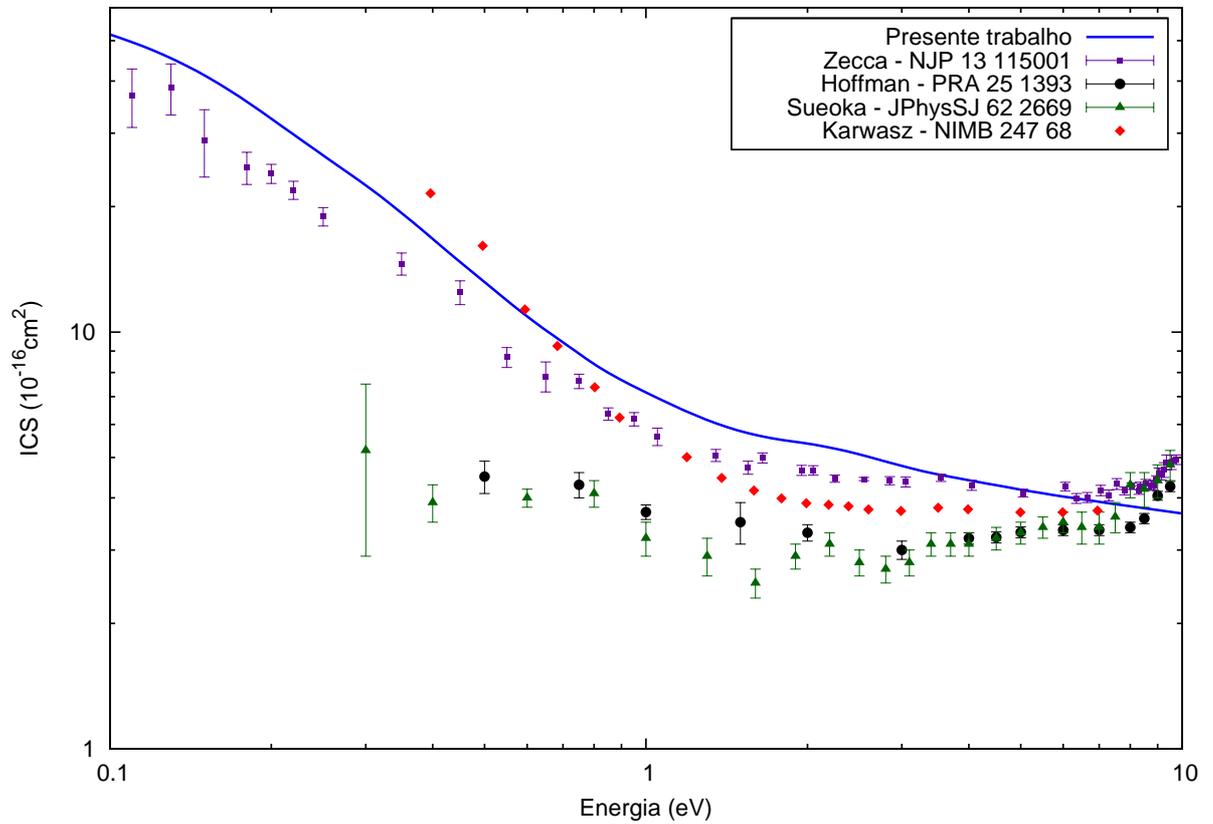


Fig. 5.23: Seção de choque integral em unidades de 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitrons em N_2 na faixa de energias entre 0.1 e 10 eV, comparada com dados experimentais. A curva sólida azul (—) representa o resultado do presente trabalho. Os pontos e suas cores representam diferentes experimentos: pontos pretos ● Hoffman *et al* [47]; quadrados roxos ■ Zecca *et al*[19]; diamantes vermelhos ◆ Karwasz *et al* [50] e triângulos verdes ▲ Sueoka *et al* [55]. As medidas estão acompanhadas pelos seus respectivos erros, exceto a medida de Karwasz *et al* que não forneceu os erros em tabela na referência [50].

conjunto específico de medidas.

Os outros resultados teóricos que apresentam uma estrutura de mínimo na seção de choque integral, também possuem problemas na descrição da interação de polarização. Em alguns casos, o modelo PCOP foi aplicado por estes autores. Em um caso específico, a interação de polarização foi considerada sem a utilização de parâmetros livres [58]. A descrição do alvo pelo método da matriz R possui alguns problemas que vêm sendo investigados, e resultados mais coerentes estão sendo publicados [40]. De qualquer forma, o resultado publicado por Danby *et al* [58] exibido na figura 5.22 sofreu de sérios problemas numéricos e não deve ser considerado como final. A inclusão dos pseudoestados no referido método poderá implicar em melhoras significativas das suas seções de choque, como mostra Zhang *et al* [40] para a molécula de H_2 .

A inclusão de outros canais de espalhamento no presente cálculo pode melhorar a comparação do resultado apresentado na figura 5.23 na região de energias entre 2 e 10 eV , onde o comportamento qualitativo não é o mesmo que o dos resultados experimentais. Isto se justifica da mesma forma que na discussão dos resultados para a molécula de H_2 , entretanto nenhum cálculo multicanal para este alvo está disponível para reforçar este argumento. De qualquer modo, poder comparar os resultados obtidos aqui com os resultados experimentais em uma região onde processos inelásticos ocorrem é de grande importância e relevância no sentido de compreender melhor estes fenômenos do ponto de vista teórico, já que poucos estudos desta natureza foram realizados.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, uma nova forma de considerar a interação de polarização de moléculas na presença de pósitrons foi desenvolvida, e a interação calculada desta maneira foi utilizada no cálculo das seções de choque elásticas diferenciais e integrais para a colisão de pósitrons com H_2 e N_2 . As seções de choque diferenciais e integrais obtidas a partir deste método concordam de forma satisfatória com os dados experimentais mais recentes.

O modelo utilizado anteriormente para considerar a polarização de moléculas funciona bem com moléculas polares, entretanto quando a interação é obtida com moléculas apolares as seções de choque integrais apresentam um mínimo que não possui nenhuma contrapartida teórica ou experimental, isto é, um mínimo que não é físico. Além disso, o modelo previamente utilizado possui parâmetros ajustáveis, tornando os seus resultados questionáveis. Já as seções de choque calculadas utilizando a interação de polarização proposta neste trabalho não apresentam estes mínimos, o que já é muito bom. Além deste resultado, as seções de choque diferenciais passam a concordar muito melhor com os dados experimentais. De fato, os resultados apresentados aqui para a molécula de N_2 são os que melhor reproduzem

os dados experimentais, tanto para as seções de choque integrais como diferenciais. Tudo isso obtido a partir de um método que não possui parâmetros ajustáveis, de modo que os resultados encontrados dependem apenas de uma boa descrição do alvo molecular.

Mesmo que estes resultados sejam muito interessantes, eles são estabelecidos apenas para moléculas diatômicas apolares. Mais investigações são necessárias para determinar estas seções de choque para moléculas de qualquer geometria. Um próximo passo seria o cálculo das seções de choque diferenciais e integrais elásticas para a colisão de pósitrons com CH_4 , uma vez que este alvo já foi muito estudado tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. Um trabalho teórico e experimental recente [17] foi desenvolvido para este alvo, e novamente as medidas que se apresentam como mais recentes não possuem contrapartida teórica. Como o método das frações continuadas é muito versátil para a implementação de potenciais modelo, um estudo comparativo com todos os modelos já utilizados para descrever a polarização desta molécula pode ser realizado, e comparar estes resultados todos com o potencial *ab initio* deste trabalho pode destacar as suas características.

Além da aplicação deste modelo no cálculo das seções de choque elásticas, uma perspectiva interessante é a adaptação do método para considerar os canais de formação de positrônio, ionização direta e excitação eletrônica. O método apresentado aqui pode ser utilizado para calcular a interação com uma molécula em qualquer estado, inclusive ionizado. Isto permite escrever a interação do projétil com cada estado acessível pelo alvo, de modo que as seções de choque inelásticas podem ser calculadas. Certamente isto exige programar o método das frações continuadas na sua formulação multicanal [29] e um estudo aprofundado sobre o acoplamento entre estes canais, porém isto é factível. Com as seções de choque inelásticas em mãos, a comparação dos cálculos pode ser feita em toda a faixa de energias, e não apenas

na região elástica. Além disso, as seções de choque de excitação vibracional podem ser importantes no estudo de grandezas relacionadas à aniquilação de pósitrons em moléculas.

Uma outra aplicação interessante do método proposto é a determinação da interação entre moléculas e átomos de positrônio. Recentemente um feixe de positrônios foi desenvolvido e utilizado na medição de seções de choque com átomos e moléculas [23]. Um resultado muito interessante foi encontrado: as seções de choque para a colisão de positrônios com átomos e moléculas possuem grande similaridade com as seções de choque para a colisão de elétrons com estes mesmos alvos. A natureza multicentro deste processo colisional é um complicador e exige reformulações no método utilizado para calcular as matrizes de espalhamento, porém o potencial de interação pode ser determinado a partir do método desenvolvido neste trabalho. Este já é um passo interessante nos estudos teóricos de colisões entre positronio e moléculas.

Sintetizando, o método apresentado possui algumas vantagens sobre outros disponíveis na literatura e abre portas para estudos teóricos mais amplos sobre colisões de pósitrons com moléculas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E Rutherford 1911 *Philos. Mag.* **21** 669.
- [2] S Earnshaw 1833 *Trans. Camb. Phil. Soc.* **7** 97.
- [3] N Bohr 1913 *Philos. Mag.* **26** 1.
- [4] M Planck 1901 *Ann. d. Phys.* **4** 553.
- [5] E Schrödinger 1926 *Ann. d. Phys.* **79** 361.
- [6] L de Broglie 1925 *Ann. d. Physique* **3** 22.
- [7] PAM Dirac 1930 *The Principles os Quantum Mechanics*. New York: Oxford University Press.
- [8] CD Anderson 1933 *Phys. Rev.* **43** 491.
- [9] EMS Ribeiro, LE Machado, M-T Lee e LM Brescansin 2001 *Computer Physics Communications* **136** 117.
- [10] K Takatsuka e V McKoy 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 1396.
- [11] J Tennyson 2010 *Phys. Rep.* **491** 29.
- [12] A Jain 1990 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23** 863.
- [13] BK Elza, TL Gibson, MA Morrison e BC Saha 1989 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22** 113.

-
- [14] TL Gibson 1992 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25** 1321.
- [15] JSE Germano e MAP Lima 1993 *Phys. Rev. A* **47** 3976.
- [16] SA Sanchez, F Arretche e MAP Lima 2008 *Phys. Rev. A* **77** 054703.
- [17] A Zecca, L Chiari, E Trainotti, A Sarkar, SA Sanchez, MHF Bettega, MTN Varella, MAP Lima e MJ Brunger 2012 *Phys. Rev. A* **85** 012707.
- [18] A Zecca, L Chiari, A Sarkar, KL Nixon e MJ Brunger 2009 *Phys. Rev. A* **80** 032702.
- [19] A Zecca, L Chiari, A Sarkar e MJ Brunger 2011 *New. Journ. of Phys.* **13** 115001.
- [20] G Garcia, ZLj Petrović, R White e S Buckman 2011 *IEEE Trans. on Plasma Sci.* **39** 2962.
- [21] JP Marler, ZLj Petrović, A Banković, S Dujko, M Šuvakov, G Malović e SJ Buckman 2009 *Phys. of Plasmas* **16** 057101.
- [22] DD Reid, WB Klann e JM Wadehra 2004 *Phys. Rev. A* **70** 062714.
- [23] SJ Brawley, AI Williams, M Shipman e G Laricchia 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 263401.
- [24] CJ Joachain, *Quantum Collision Theory* (North-Holland, 1987).
- [25] E Merzbacher, *Quantum Mechanics* (Wiley, New York, 1970).
- [26] HL Oliveira, *Estudo de Excitação Eletrônica em Moléculas de Camada Aberta* (Tese de doutorado, UFSC, 2008).
- [27] FW Byron Jr. e RW Fuller, *Mathematics of Classical and Quantum Physics* (Addison-Wesley, 1970).

- [28] W Tenfen *Cálculo das Seções de Choque para a Colisão de Póstrons em Moléculas* (Dissertação de mestrado, UFSC, 2009).
- [29] J Horáček e T Sasakawa 1983 *Phys. Rev. A* **28** 2151.
- [30] A Szabo e NS Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (Dover, Mineola, 1996).
- [31] CP Gonçalves e JR Mohallem 2004 *J. Comput. Chem.* **25** 1736.
- [32] MW Schmidt *et al* 1993 *J. Comput. Chem.* **14** 1347.
- [33] D Assafrão *Apliação do modelo molecular no estudo de complexos de pósitron: taxa de aniquilação relaxação molecular e espalhamento* (Tese de doutorado, UFMG, 2010).
- [34] KT Mazon, W Tenfen, SE Michelin, F Arretche, M-T Lee e MM Fujimoto 2010 *Phys. Rev. A* **82** 032704.
- [35] D Assafrão, HRJ Walters, F Arretche, A Dutra e JR Mohallem 2011 *Phys. Rev. A* **84** 022713.
- [36] W Tenfen, KT Mazon, SE Michelin e F Arretche 2012 *Phys. Rev. A* **86** 042706.
- [37] DA Przybyla, W Addo-Asah, WE Kauppila, CK Kwan e TS Stein 1999 *Phys. Rev. A* **60** 359.
- [38] PK Biswas, JSE Germano, T Frederico 2002 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35** L409.
- [39] DR Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th edition (CRC Press, 2007-2008).
- [40] R Zhang, KR Baluja, J Franz e J Tennyson 2011 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **44** 035203.

-
- [41] F Arretche, RF Costa, SA Sanchez, ANS Hisi, EM Oliveira, MTN Varella e MAP Lima 2006 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sec. B* **247** 13.
- [42] T Mukherjee e NK Sarkar 2008 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** 125201.
- [43] JLS Lino, JSE Germano, EP Silva e MAP Lima 1998 *Phys. Rev. A* **58** 3502.
- [44] TH Dunning 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 716.
- [45] KL Schuchardt, BT Didier, T Elsethagen, L Sun, V Gurumoorthi, J Chase, J Li e TLJ Windus 2007 *Chem. Inf. Model.* **47** 1045.
- [46] E Boroński e RM Nieminen 1986 *Phys. Rev. B* **34** 3820.
- [47] KR Hoffman, MS Dababneh, Y-F Hsieh, WE Kaupilla, V. Pol, JH Smart e TS Stein 1982 *PHYS. Rev. A* **25** 1393.
- [48] M Charlton, TC Griffith, GR Heyland e GL Wright 1983 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **16** 323.
- [49] CRC Carvalho, MTN Varella, MAP Lima, EP Silva e JSE Germano 2000 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sec. B* **171** 33.
- [50] GP Karwasz, D Pliska e RS Brusa 2006 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sec. B* **247** 68.
- [51] TH Dunning 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 2823.
- [52] MC Zammit, DV Fursa e I Bray 2013 *Phys. Rev. A* **87** 020701.
- [53] JP Sullivan, SJ Gilbert, JP Marler, LD Barnes, SJ Buckman e CM Surko 2002 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sec. B* **192** 3.
- [54] S Zhou, H Li, WE Kaupilla, CK Kwan e TS Stein 1997 *Phys. Rev. A* **55** 361.

-
- [55] O Sueoka e A Hamada 1993 *J. Phys. Soc. Jpn* **62** 2669.
- [56] FA Gianturco e T Mukherjee 1997 *Phys. Rev. A* **55** 1044.
- [57] T Mukherjee, S Ghosh e A Jain 1991 *Phys. Rev. A* **43** 2538.
- [58] G Danby e J Tennyson 1991 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 3517