

Guilherme Luiz Zanin

**Excitação Rotacional da Molécula de H₂
por Impacto de Póstrons**

**Florianópolis, SC - Brasil
2016**

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

Zanin, Guilherme Luiz
Excitação rotacional da molécula de H₂ por impacto de
Pósitrons / Guilherme Luiz Zanin ; orientador, Felipe
Arretche - Florianópolis, SC, 2016.
109 p.

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

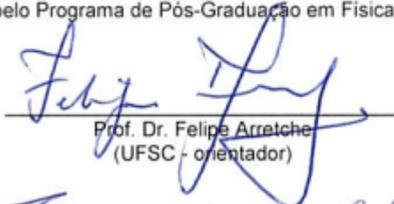
Inclui referências

1. Física. 2. Excitação Rotacional. 3. Espalhamento de
Pósitrons. 4. Física Atômica. I. Arretche, Felipe . II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Física. III. Título.

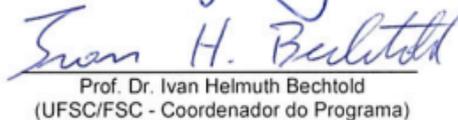
Excitação Rotacional da Molécula de H₂ por Impacto de Pósitrons

Guilherme Luiz Zanin

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM FÍSICA**, na área de concentração de **Física Atômica e Molecular** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



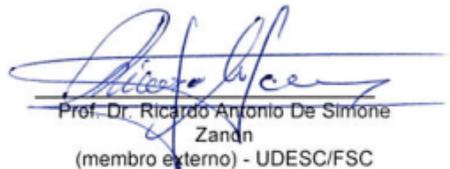
Prof. Dr. Felipe Arretche
(UFSC - orientador)



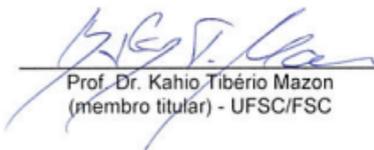
Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
(UFSC/FSC - Coordenador do Programa)



Prof. Dr. Felipe Arretche
(UFSC - presidente)



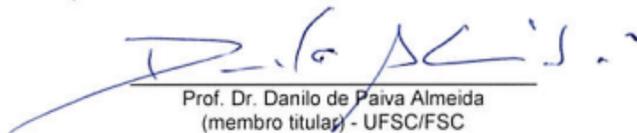
Prof. Dr. Ricardo Antonio De Simone
Zanin
(membro externo) - UDESC/FSC



Prof. Dr. Kahio Tibério Mazon
(membro titular) - UFSC/FSC



Prof. Dr. Emmanuel Gräve de Oliveira
(Membro titular) - UFSC/FSC



Prof. Dr. Danilo de Paiva Almeida
(membro titular) - UFSC/FSC

Dedico este trabalho aos meus pais Antonio Zanin e Sonia Maria Schneider Zanin e minha namorada Barbara Telino Soares. Sem todo o apoio deles este trabalho certamente não seria o mesmo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais pelo apoio emocional, financeiro e tudo mais que foi necessário para a realização do Mestrado. Amo muito vocês dois!

Não podia deixar de mencionar minha namorada Barbara por ter me aturado em todos os momentos, sejam os bons ou ruins que fizeram parte de todo o processo. Sempre me ajudou a analisar a situação pelo lado bom, mesmo que o lado ruim do momento pudesse ser infinitamente maior. Apesar de termos formações completamente diferentes, seus conselhos foram extremamente valiosos durante o processo! Te amo pentelha!

Não podia de mencionar o pessoal da "famosa"²⁰⁵ e os agregados da 211. Colegas presentes no dia a dia, auxiliando em muitos momentos, dando opinião, "como faço isso no latex?" e é claro nos churrasquinhos e Botecos de quinta. Além das infinitas contribuições científicas compartilhadas no nosso grupo de discussão chamado "só artigos ". Talvez elas não eram tão científicas assim.

E como esquecer da colaboração do figura do "Tenfen"? Esta parceria gerou boas discussões e uma publicação!

E por último, mas obviamente não menos importante, agradeço ao meu orientador Felipe Arretche. Trilhamos um longo caminho durante todo este período, desde meu primeiro artigo na IC em 2009, meu primeiro código em fortran o famoso:

```
"PROGRAM HELLO  
PRINT *, "HELLO WORLD!" ! USANDO COMANDO  
PRINT  
END'
```

E após todos estes anos a parceria continuou até nascer meu primeiro artigo e agora meu mestrado! Muito obrigado pela paciência, tempo dedicado a minha orientação, crescimento acadêmico e planejamento durante todo o projeto! Certamente todo este esforço vai fazer uma grande diferença na minha carreira acadêmica daqui em diante!

*“I wish it need not have happened in my time,” said Frodo.
“So do I,” said Gandalf, “and so do all who live to see such times.
But that is not for them to decide. All we have to decide is what to
do with the time that is given us.”*

(J.R.R. Tolkien, The Fellowship of the Ring’)

*All that is gold does not glitter,
Not all those who wander are lost;
The old that is strong does not wither,
Deep roots are not reached by the frost.*

*From the ashes a fire shall be woken,
A light from the shadows shall spring;
Renewed shall be blade that was broken,
The crownless again shall be king.’*

(J.R.R. Tolkien, The Fellowship of the Ring’)

RESUMO

Apresentamos seções de choque rotacionais para espalhamento de pósitrons de baixa energia por moléculas de H_2 abaixo do limiar de formação de positrônio (≈ 8.2 eV). As seções de choque rotacionais foram calculadas na Aproximação Rotacional Adiabática a partir do cálculo a núcleo fixo realizado com o método Schwinger Multicanal. Realizamos a comparação com outros resultados teóricos similares e a partir destes verificamos que para a transição $J_i = 0 \rightarrow J_f = 2$ as seções de choque rotacionais são fortemente afetadas pela metodologia usada para modelar os efeitos de correlação-polarização.

Palavras-chaves: pósitron, espalhamento, excitação rotacional.

ABSTRACT

We present rotational excitation cross sections for low energy scattering of positrons by H_2 , below positronium formation threshold (≈ 8.2 eV). The cross sections were computed from fixed-nuclei scattering amplitudes generated with the Schwinger multichannel method using the adiabatic rotational approximation. Comparison with other similar theoretical results shows that the magnitude of the cross section associated to the transition $J_i = 0 \rightarrow J_f = 2$ is strongly affected by the methodology used to model the correlation-polarization effects.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Compilação das seções de choques inelásticas e elástica feita por A. Banković et al [6]. 28
- Figura 2 – Ilustração da condição de contorno imposta sobre a função de onda de espalhamento. O pósitron em $t \rightarrow -\infty$ é uma partícula livre propagando-se, com vetor de onda \vec{k}_i , em direção ao alvo. Já $t \rightarrow +\infty$ mostra a situação na qual a partícula foi espalhada, com um vetor de onda \vec{k}_f em um angulo sólido $\Delta\Omega$, sendo $\Omega = \Omega(\theta, \phi)$ 34
- Figura 3 – O vetor unitário \hat{k}_i é calculado no BF com coordenadas (θ_i, ϕ_i) e é conectado ao LF associando $z' \equiv \hat{k}_i$ 51
- Figura 4 – Nesta gráfico é feita uma comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com as seções de choques mais relevantes na literatura, teóricas e experimentais. A curva sólida preta foi o resultado obtido com a base A usando o método 3dk. Dentre os resultados teóricos comparados temos a curva verde tracejada por Tenfen et al [35], a curva tracejada azul por Del Valle et al [10], a curva laranja com ponto-traço-ponto por Mukherjee et all [9]. As medidas experimentais foram obtidas por: círculos roxos escuro por Zecca et al [36], losangos verdes por Zhou et al [37], triângulos vermelhos por Hoffman et al [38] e asteriscos roxo claro por Charlton et al [39]. 75
- Figura 5 – Nesta figura comparamos os resultados de seção de choque total obtidos em ambas as bases nos métodos 3dk e k. 76

- Figura 6 – Comparação entre a seção de choque elástica e as suas ondas parciais. Verifica-se que a soma das curvas referentes as ondas 00 e 11 chegam muito próximas a seção de choque elástica, mostrando que os termos cruzados $l_f \neq l_i$ tem uma contribuição muito pequena, sendo praticamente nula. As contribuições diagonais para $l_f \geq 2$ também tem a sua contribuição desprezível devido a sua magnitude. 78
- Figura 7 – Convergência entre os métodos de cálculo da função de Green k e $3dk$ para a base A nos cálculos da seção de choque $0 \rightarrow 2$ e as suas ondas parciais. 80
- Figura 8 – Convergência no cálculo da seção de choque rotacional $0 \rightarrow 2$ entre as bases A e B e as suas respectivas ondas parciais. Para tal comparação foi utilizado os resultados obtidos pelo método $3dk$. Esta comparação foi feita somente no método $3dk$ pois basa a base B obtemos um comportamento similar ao da base A na figura 7. 81
- Figura 9 – Seção de choque rotacional $0 \rightarrow 2$ calculada para as Bases A e B na formulação $3dk$. Comparamos nossos resultados com a curva verde del Valle e Gianturco [10] e a curva azul Mukherjee et al [9]. 82
- Figura 10 – Seção de choque rotacional calculada em diferentes métodos e aproximações. As legendas são GS - Gerjuoy-Stein [7]; DM - Dalgarno- Moffet [8]; FBA é a seção de choque calculada na primeira aproximação de Born; ST é o cálculo via SMC na aproximação estática; POL é o cálculo via SMC com potencial estático e de polarização gerada pela base A no método $3dk$ 83

Figura 11 – Seções de choques rotacionais $0 \rightarrow 4$ calculadas para as bases A e B nos métodos k e 3dk.	86
Figura 12 – Comparativo entre as seções de choque rotacionais calculadas no presente trabalho e as disponíveis na literatura calculadas por Mukherjee et al [9] e del Valle e Gianturco [10]. Comparamos também com o modelo GS para $J \rightarrow J + 4$	87
Figura 13 – Aproximação de rotor rígido para uma molécula diatômica, na qual a origem do sistema é o centro do átomo 1.	97
Figura 14 – A figura 14a representa uma versão pictórica em que o pósitron com uma direção incidente \hat{k}_i , após interagir com a molécula de H_2 é espalhado em uma direção \hat{k}_f . A figura 14b mostra a situação na qual o espalhamento ocorre em um plano diferente, com outro ângulo ϕ . Verifica-se que neste novo plano que a relação entre as direções incidente e espalhadas da partícula permanecem inalteradas.	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Comparação entre quais ângulos de Euler foram utilizados na definição de \hat{k}_i e $d\Omega$ na referência [14] e no presente trabalho. A partir destas definições, foi verificado quais são as definições que atendem a condição da equação (3.23).	54
Tabela 2	–	Base de funções Gaussianas Cartesianas A. . . .	72
Tabela 3	–	Base de funções Gaussianas Cartesianas B. . . .	72
Tabela 4	–	Energias das bases A e B comparadas com o limite HF (Hartree-Foch) calculado por Kolos e Wolniewicz [29]. Todas as energias estão em Hartree.	73
Tabela 5	–	Os momentos de quadrupolo calculados com as bases A e B são comparados com valores teóricos e experimentais disponíveis na literatura. O valor teórico foi calculado por Diercksen e Sadlej [30] com uma base otimizada para esta grandeza física. Os valores experimentais foram medidos por ^a Barnes et al [31] e ^b McLean e Yoshimine [32].	74
Tabela 6	–	Os valores de polarização calculados com as bases A e B são comparados com cálculos teóricos e medidas experimentais. Os valores teóricos foram obtidos na tabela I do artigo do Kolos e Wolniewicz ^a [33]. Os valores experimentais foram calculados por Nelissen ^b et al [34].	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ARA	Aproximação Rotacional Adiabática
CGF	Funções Gaussianas Cartesianas
DM	Dalgarno and Moffet
FBA	Primeira Aproximação de Born
GS	Gerjuoy and Stein
PCOP	Positron-Correlation-Polarization-Potential (potencial de correlação de polarização do pósitron)
RHF	Hartree-Fock Restrito
SMC	Schwinger Multicanal

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	MÉTODO SCHWINGER MULTICANAL - SMC	31
2.1	Considerações Gerais Sobre o Espalhamento e^+ -Molécula	31
2.2	O Método Schwinger Multicanal para Pósitrons	34
2.2.1	A Equação de Lippman-Schwinger	34
2.2.2	O Princípio Variacional de Schwinger (PVS)	37
2.2.3	O Método SMC para Pósitrons	41
3	APROXIMAÇÃO ROTACIONAL ADIABÁTICA	45
3.1	O método Adiabático para Transições Rotacionais	45
3.1.1	Amplitude de Espalhamento Rotacional Inelástica	45
3.2	Desacoplando os Graus Rotacionais e Eletrônicos	48
3.3	Cálculo das Seções de Choque de Excitação Rotacional com o SMC	49
3.3.1	Transformando a Amplitude de Espalhamento para o Lab-Frame	52
3.3.2	Amplitude de Espalhamento na Aproximação Rotacional Adiabática Para Moléculas Diatômicas Homonucleares	53
3.3.3	Propriedades dos Coeficientes de Expansão	55
3.4	Seção de Choque Rotacional	55
3.4.1	Operador de Transição	56

3.4.2	O produto de Estados Rotacionais	58
3.4.3	Amplitude de Espalhamento na ARA	59
3.4.4	Expressão de Trabalho Para Seção de Choque Rotacional	61
4	RESULTADOS	67
4.1	Detalhes Computacionais	67
4.2	Bases Utilizadas	72
4.3	Seção de Choque Elástica	74
4.4	Seção de Choque Rotacional	76
4.4.1	Transição Rotacional $0 \rightarrow 2$	77
4.4.1.1	Comparativo com Resultados Presentes na Literatura	79
4.4.2	Transição Rotacional $0 \rightarrow 4$	85
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	89
	REFERÊNCIAS	91
	APÊNDICE A – AUTOESTADOS ROTACIONAIS DA MOLÉCULA DE H ₂	97
	APÊNDICE B – SOMA DAS SEÇÕES DE CHOQUE ROTACIONAIS A NÚCLEOS FIXOS	101
	APÊNDICE C – PROPRIEDADES DOS COEFICIENTES DA EXPANSÃO DA AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO	105

1 INTRODUÇÃO

No ano de 1928 Paul Dirac [1] juntou a mecânica quântica e a relatividade restrita chegando em uma equação similar à equação de Schroedinger. Ao resolvê-la para uma partícula livre achou quatro soluções, o dobro do esperado até então. Dentre estas soluções duas eram de energia positiva referentes aos spins $\pm\frac{1}{2}$ e as outras duas de energia negativa referentes aos mesmos spins, porém todas com densidade de probabilidade positivas. Até então tal comportamento de energia negativa nunca havia sido observado para uma partícula livre.

Para dar uma explicação a estes estados de energia negativas, Dirac propôs uma teoria para o vácuo chamada de mar de Dirac. Foi teorizado que este mar teria infinitas partículas de energia negativa. Os buracos neste mar foram teorizados como sendo os pósitrons.

Já em 1933 Carl D. Anderson [2] ao realizar observações de raios cósmicos em câmaras de Wilson achou uma partícula com propriedades desconhecidas. Ao analisar as chapas fotográficas observou uma partícula que, devido à sua trajetória, deveria ter uma massa muito próxima a do elétron. Porém devido ao fato de ter sido defletida para o lado oposto do elétron (carga negativa), ela deveria ter carga oposta (positiva). Inicialmente Anderson nomeou esta partícula como o elétron positivo ("The Positive Electron"), partícula que foimais tarde batizada de pósitron. Esta descoberta lhe rendeu o Nobel de 1936 e foi a primeira evidência da existência da antimatéria.

Desde então a interação entre pósitrons e átomos/moléculas se tornou um problema extremamente importante no estudo da interação da matéria com a antimatéria. Isto se deve principalmente

pelo fato desta ser uma antipartícula produzida em reações de decaimento $\beta^+(e^+)$ da molécula de Na^{22} :



Assim, o espalhamento de pósitrons por átomos/moléculas é a reação entre matéria e antimatéria mais simples de ser produzida, pois dispensa o uso de grandes aceleradores de partículas para produzir as antipartículas, como antiprótons por exemplo.

A interação de elétrons com átomos e moléculas já vem sendo estudada, devido a facilidade da sua obtenção e manuseio. Porém os primeiros estudos de interação de pósitrons surgiram somente nos anos 50, quando a tecnologia necessária para a realização dos experimentos ficou disponível. O artigo de Surko et al [3] faz uma revisão dos cálculos e medidas disponíveis na literatura.

Nas reações de decaimento (1.1) os pósitrons são gerados com energias da ordem de $\approx 500 \text{ keV}$, ou seja, muito superiores a temperatura ambiente ($T = 300\text{k} \approx \text{meV}$). Os pósitrons, apesar de serem partículas estáveis, em um meio material sobrevivem por um tempo relativamente curto devido a sua interação com a matéria, existindo a possibilidade de serem aniquilados ao encontrarem a sua anti partícula (elétron). Devido a este fato é consideravelmente mais difícil criar um feixe de pósitrons bem definido a baixa energias. Para contornar tais dificuldades iniciou-se o estudo do resfriamento de pósitrons em meios gasosos. Os primeiros estudos foram feitos nos anos 60 por S. J. Tao et al [4] utilizando gases nobres, nos quais os pósitrons gerados em energias mais altas ($\approx 500 \text{ eV}$) perdem energia principalmente por colisões inelásticas.

Nos processos de resfriamento de pósitrons, recentemente Na-

tisin et al. [5] mediram curvas de resfriamento utilizando moléculas de N_2 , CF_4 e CO . Com este estudo, verificaram que o pósitron perde relativamente mais energia excitando os graus vibracionais e rotacionais das moléculas do que simplesmente pela troca de momento linear com a mesma. Com este trabalho Natisin et al concluíram que entre os graus vibracionais e rotacionais, os pósitrons tem uma maior perda de energia excitando os graus rotacionais. Verificaram também que caso do N_2 , uma molécula diatômica, a principal forma de transferência de energia dos pósitrons se dá via excitação dos graus rotacionais.

Esta foi a principal motivação para a escolha da molécula de H_2 no estudo das seções de choque rotacionais. A escolha de um sistema mais simples foi primordial para um melhor entendimento do processo de excitação dos graus rotacionais e então futuramente atacarmos sistemas maiores, nos quais a dificuldade de uma boa descrição teórica aumenta.

Outra motivação para a escolha do H_2 é o fato de terem sido publicados poucos resultados de excitação rotacional $e^+ - H_2$. O trabalho de A. Banković et al [6] sobre difusão de pósitrons em H_2 , faz uma compilação das seções de choque inelásticas existentes. O único canal inelástico não presente neste trabalho é excitação rotacional. Estes resultados foram compilados na figura 1 por [6]:

Para realizar este estudo foi utilizado o método Schwinger Multicanal (SMC) para cálculo das amplitudes de espalhamento a núcleo fixo. Para o desacoplamento dos autoestados rotacionais, foi utilizada a aproximação rotacional adiabática (ARA), permitindo assim o cálculo das seções de choque de transições rotacionais com uma amplitude a núcleo fixo.

No desenvolvimento do trabalho foram comparados os resul-

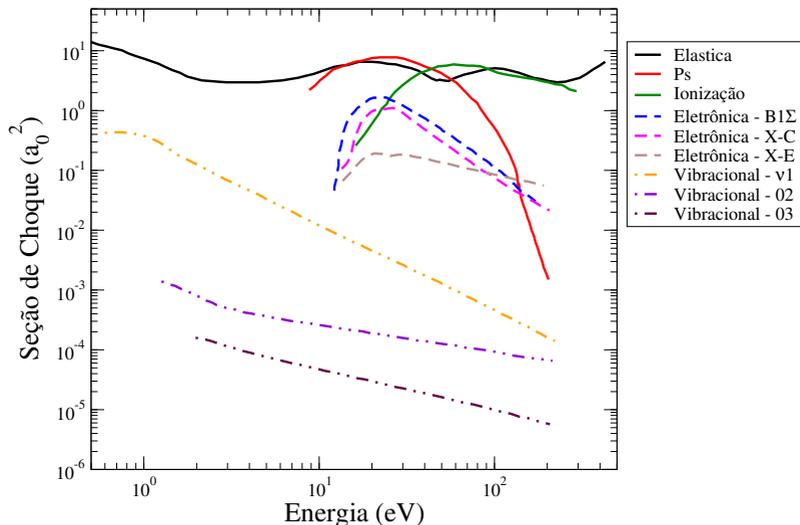


Figura 1 – Compilação das seções de choques inelásticas e elástica feita por A. Banković et al [6].

tados com os primeiros modelos propostos para excitação rotacional. Estes modelos foram necessários para uma melhor compreensão do processo de excitação rotacional. O primeiro modelo foi proposto por Gerjuoy-Stein (GS) [7], modelo que considera somente o potencial estático na forma da expansão multipolar desprezando os termos maiores que o quadrupolo (os menores são nulos devido a simetria do potencial do H_2). Já Dalgarno and Moffet (DM) [8] mantiveram as mesmas considerações do modelo de GS e adicionaram um potencial de polarização.

Neste trabalho foram considerados somente os graus rotacionais, pois para moléculas diatômicas homonucleares estes são os graus no qual o pósitron tem uma maior perda de energia nas curvas de resfriamento.

Esta é a chamada aproximação de rotor rígido (os graus vibracionais foram desprezados). Comparamos os resultados com os obtidos por Mukherjee et al [9] e del Valle e Gianturco [10] por serem calculados na mesma aproximação. Ambos trabalham com modelos semiempíricos e utilizam potenciais de correlação (PCOP-positron-correlation-polarization). Nossos cálculos foram realizados com um método *ab initio* (primeiros princípios). Foram comparadas as transições $0 \rightarrow 2$ e $0 \rightarrow 4$.

Os resultados apresentados nesta dissertação foram submetidos e aceitos para publicação sob o DOI 10.1140/epjd/e2016-70103-0. O artigo encontra-se em processo de edição.

No capítulo 2 será discutido o método utilizado para o cálculo das amplitudes de espalhamento. No capítulo 3 será apresentado a aproximação (ARA) para o desacoplamento dos auto estados rotacionais. Os resultados das seções de choque rotacionais e critérios utilizados para escolha das bases foram esmiuçados no capítulo 4. E finalmente no capítulo 5, exibimos conclusões e perspectivas futuras deste trabalho.

2 MÉTODO SCHWINGER MULTICANAL - SMC

Nesta capítulo será apresentado o método Schwinger Multicanal (SMC), método que utilizamos para o cálculo das seções de choque elásticas e rotacionais.

2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O ESPALHAMENTO e^+ -MOLÉCULA

Nesta seção introduziremos a notação que será utilizada no decorrer da dissertação. Serão feitas algumas considerações sobre o método:

- O método SMC foi construído por Germano e Lima [11] para cálculos no regime de baixas energias ($\approx eV$) ;
- Vamos considerar uma molécula neutra com M núcleos e N elétrons;
- As coordenadas do A-ésimo núcleo são denotadas como \vec{R}_A ;
- As coordenadas do j-ésimo núcleo são denotadas como \vec{r}_j ;
- A coordenada do projétil (partícula livre) é denotada como \vec{r}_{N+1} .

No referencial de repouso da molécula, o operador Hamiltoniano de espalhamento é

$$H_{N+1} = T_{N+1} + H_N + V. \quad (2.1)$$

O termo T_{N+1} é o operador energia cinética do projétil, o termo H_N é o Hamiltoniano molecular e V é o potencial de interação do

projétil com a molécula e tem a seguinte forma:

$$V = V_{e^+, Nucleo} + V_{e^+, e^-} = + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_A|} - \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j|}, \quad (2.2)$$

em unidades atômicas $\hbar = m = e = 1$. Todo o desenvolvimento feito daqui em diante neste trabalho está no sistema de unidades atômicas.

Dado o estado quântico da molécula antes da colisão e a energia do projétil, desejamos obter as autofunções de espalhamento Ψ_{k_i} , as quais satisfazem a Equação de Schroedinger:

$$H_{N+1} \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) = E \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}). \quad (2.3)$$

Definimos "i" e "f" como os estados iniciais e finais do sistema, o qual respeita a conservação de energia conforme:

$$E = \frac{k_i^2}{2} + \epsilon_i = \frac{k_f^2}{2} + \epsilon_f \quad (2.4)$$

sendo ϵ_i e ϵ_f as auto energias inicial e final da molécula e k_i e k_f são os vetores de onda inicial e final da partícula.

Vamos supor que conhecemos as autofunções e autoenergias da molécula, representada pela Hamiltoniana H_N :

$$H_N \Phi_\alpha(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \epsilon_\alpha \Phi_\alpha(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (2.5)$$

Para obter as autofunções de (2.5), vamos tomar $V = 0$ em (2.1) e supor uma solução do tipo:

$$S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) = A_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) B_{\vec{k}_i}(\vec{r}_{N+1}). \quad (2.6)$$

Substituindo a equação (2.6) na (2.1) com $V = 0$ e usando (2.4) obtemos:

$$S_{\vec{k}_i}(\vec{k}_i, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) = \Phi_\alpha(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}}. \quad (2.7)$$

No caso em que as partículas interagem com a molécula e são espalhadas, elas serão defletidas em uma direção (θ, ϕ) . Devido a possibilidade de ambos os processos, vamos impor a seguinte condição de contorno sobre a função de onda de espalhamento:

$$\Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) \xrightarrow{|\vec{r}_{N+1}| \rightarrow \infty} S_{\vec{k}_i} + \sum_f f^{i \rightarrow f}(\theta, \phi) \Phi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \frac{e^{\pm i k_f r_{N+1}}}{|\vec{r}_{N+1}|}. \quad (2.8)$$

O primeiro termo representa situação onde o projétil não interagiu com o alvo ($V = 0$) e propaga-se como uma onda plana. O segundo termo representa a onda espalhada, na qual temos uma onda esférica modelada pela amplitude de espalhamento $f^{i \rightarrow f}$. A amplitude de espalhamento é a função que determina quais são as direções que a partícula pode ser espalhada, bem como a probabilidade de cada direção. A figura (2) ilustra a condição de contorno imposta pela equação (2.8).

Segundo o capítulo 5 da referência [12], a partir da equação (2.8) podemos realizar o cálculo das seções de choques diferenciais de acordo com a seguinte expressão:

$$\frac{d\sigma^{i \rightarrow f}}{d\Omega} = \frac{|\vec{k}_f|}{|\vec{k}_i|} |f^{i \rightarrow f}(\hat{k}_i, \hat{k}_f)|^2, \quad (2.9)$$

a amplitude de espalhamento foi escrita em uma forma mais geral, porém não há nenhuma perda de informação, pois os ângulos (θ, ϕ) são escritos em relação as direções relativas entre os vetores \vec{k}_i e \vec{k}_f .

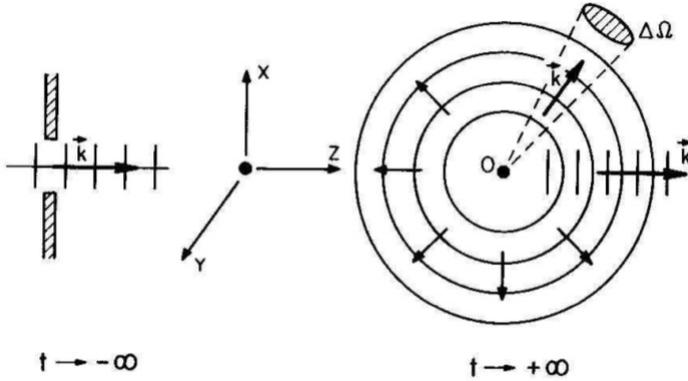


Figura 2 – Ilustração da condição de contorno imposta sobre a função de onda de espalhamento. O pósitron em $t \rightarrow -\infty$ é uma partícula livre propagando-se, com vetor de onda \vec{k}_i , em direção ao alvo. Já $t \rightarrow +\infty$ mostra a situação na qual a partícula foi espalhada, com um vetor de onda \vec{k}_f em um ângulo sólido $\Delta\Omega$, sendo $\Omega = \Omega(\theta, \phi)$.

2.2 O MÉTODO SCHWINGER MULTICANAL PARA PÓSITRONS

2.2.1 A Equação de Lippman-Schwinger

O método SMC é derivado a partir da equação de Lippman-Schwinger. Com o objetivo de uma melhor compreensão, deduziremos esta equação, para então na próxima subseção chegarmos no princípio variacional de Schwinger.

O primeiro passo que deve ser feito é reescrever a Hamiltoniana de espalhamento (2.1):

$$H_{N+1} = H_0 + V, \quad (2.10)$$

na qual

$$H_0 = H_N + T_{N+1}. \quad (2.11)$$

Conhecemos os autoestados de H_0 :

$$H_0 S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) = E S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) \quad (2.12)$$

e reescrevemos a hamiltoniana de espalhamento (2.3) como:

$$(E - H_0) \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) = V \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}). \quad (2.13)$$

O lado direito da equação (2.13) é chamado de termo inhomogêneo. A solução geral para esta equação é:

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) = & S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) \\ & + [E - H_0]^{-1} V \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

que é conhecida como equação de Lippman-Schwinger. Está presente nesta equação a condição de contorno na qual se a partícula livre não interage com a molécula ($V \rightarrow 0$) a solução será a homogênea com $\Psi_{\vec{k}_i} \rightarrow S_{\vec{k}_i}$. A Equação de Lippman-Schwinger é apresentada usualmente na literatura como:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) = S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) + G_0^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}), \quad (2.15)$$

onde $G_0^{(\pm)}$ é a função de Green e pode ser escrita como:

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon}. \quad (2.16)$$

O termo $i\epsilon$ é inserido a mão para contornar os polos da função de Green e permitir a integração no plano complexo. O fator $+i\epsilon$ é relacionado a uma função de Green *Outgoing*, ou seja, a onda esférica é propagada da molécula para "fora". O termo $-i\epsilon$ é de uma

função de Green *Ingoing*, na qual a onda esférica se propaga em direção à molécula. A onda *incoming* é o inverso temporal da *outgoing*, já que a primeira representa o projétil sendo espalhado e a segunda o projétil "retornando" ao centro espalhador. Estas convenções são de acordo com o capítulo 5 do livro [12]. Para dar uma nova cara à função de Green vamos usar os operadores unidade nos autoestados do alvo e do projétil, os quais são respectivamente:

$$1_N = \sum_l |\Phi_l\rangle \langle \Phi_l|, \quad (2.17)$$

e

$$1_{N+1} = \int d^3k |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}|. \quad (2.18)$$

A equação (2.17) é escrita desta forma devido ao fato de considerarmos os autoestados do alvo nos estados ligados e no contínuo.

Vamos substituir as equações (2.17) e (2.18) na equação (2.16):

$$\begin{aligned} G_0^{(\pm)} &= \sum_l \int d^3k \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon} |\Phi_l\rangle |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| \langle \Phi_l| \\ &= \sum_l \int d^3k \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon} |\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_l|. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Para resolver a equação 2.19, é necessário achar quais são os autoestados do operador:

$$\frac{1}{[E - H_0]} |\Phi_l \vec{k}\rangle. \quad (2.20)$$

Para obtermos os autoestados da função (2.20), vamos aplicar a chamada função de operador, a qual deverá ser expandida em série de Taylor:

$$f(H_0) = \frac{1}{[E - H_0]} = \sum_{n=0}^{\infty} (E)^{-(n+1)} (H_0)^n. \quad (2.21)$$

Aplicando a equação (2.21) na equação (2.20), chegamos em:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{[E - H_0]} |\Phi_l \vec{k}\rangle &= \sum_{n=0}^n (E)^{-(n+1)} (H_0)^n |\Phi_l \vec{k}\rangle \\
 &= \sum_{n=0}^n (E)^{-(n+1)} \left[\epsilon_l + \frac{k^2}{2} \right]^n |\Phi_l \vec{k}\rangle \quad (2.22) \\
 &= \frac{1}{\left[E - \left(\epsilon_l + \frac{k^2}{2} \right) \right]} |\Phi_l \vec{k}\rangle,
 \end{aligned}$$

sendo os autoestados da molécula dados por:

$$H_0 |\Phi_l \vec{k}\rangle = \left(\epsilon_l + \frac{k^2}{2} \right) |\Phi_l \vec{k}\rangle. \quad (2.23)$$

Utilizando a conservação de energia (2.4) é possível fazer a seguinte consideração:

$$E = \epsilon_l - \frac{k_l^2}{2} \quad \rightarrow \quad E - \epsilon_l = -\frac{k_l^2}{2}. \quad (2.24)$$

Substituindo as equações (2.22), (2.24) na equação (2.19), obtemos a seguinte forma para a função de Green:

$$G_0^{(\pm)} = \sum_l \int d^3k \frac{1}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon} |\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_l| \quad (2.25)$$

2.2.2 O Princípio Variacional de Schwinger (PVS)

Para obter o princípio variacional de Schwinger, é necessário multiplicar a equação (2.15) pelo potencial V, obtendo então:

$$\begin{aligned}
 V \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) &= V S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) \\
 &+ V G_0^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}), \quad (2.26)
 \end{aligned}$$

que pode ser escrita compactamente como:

$$A^{(\pm)}\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = VS_{\vec{k}_i}^{(\pm)}, \quad (2.27)$$

com

$$A^{(\pm)} = V - VG_0^{(\pm)}V. \quad (2.28)$$

Segundo o capítulo 5 da referência [12] existem duas representações integrais para a amplitude de espalhamento¹:

$$f^{i \rightarrow f} = -\frac{1}{2\pi} \left\langle S_{\vec{k}_f}^{(+)} \left| V \right| \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \quad (2.29)$$

e

$$f^{i \rightarrow f} = -\frac{1}{2\pi} \left\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| V \right| S_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle. \quad (2.30)$$

Ambas as amplitudes de espalhamento tem a mesma forma funcional das expressões encontradas em [12], porém o fator de normalização é diferente devido ao fato de estarmos trabalhando no sistema de unidades atômicas.

Reescrevendo a equação (2.27) na notação de Dirac obtemos:

$$A^{(\pm)} \left| \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle = V \left| S_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle. \quad (2.31)$$

Multiplicando a equação (com o sinal positivo) (2.31) por $-\frac{1}{2\pi} \left\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \right|$ e comparando-a com (2.30), chegamos em uma terceira forma para a amplitude de espalhamento:

$$f^{i \rightarrow f} = -\frac{1}{2\pi} \left\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| A^{(+)} \right| \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle, \quad (2.32)$$

a qual baseia-se no operador $A^{(+)}$.

¹ As amplitudes de espalhamento estão aqui representadas em unidades atômicas $\hbar = m = e = 1$.

Somando as equações (2.29 e 2.30) e subtraindo a equação (2.32), obtemos a chamada forma bilinear para o princípio variacional de Schwinger:

$$f^{i \rightarrow f} = -\frac{1}{2\pi} \left\{ \left\langle S_{\vec{k}_f}^- \middle| V \middle| \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle + \left\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \middle| V \middle| S_{\vec{k}_i}^- \right\rangle \right. \\ \left. - \left\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \middle| A^{(+)} \middle| \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \right\}. \quad (2.33)$$

No contexto do cálculo variacional a amplitude de espalhamento é um funcional das funções de espalhamento:

$$f^{i \rightarrow f} = f^{i \rightarrow f} \left[\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}, \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right]. \quad (2.34)$$

Precisamos verificar a estabilidade do funcional da amplitude de espalhamento, para tanto vamos tomar as variações em primeira ordem das funções de onda:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rightarrow \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + \delta \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}, \quad (2.35)$$

$$\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \rightarrow \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} + \delta \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}. \quad (2.36)$$

Onde vamos supor que as soluções da equação de Lippman-Schwinger para as funções de onda $\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}$, $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ são conhecidas.

Substituindo as equações (2.35 e 2.36) na equação (2.33) e desprezando os termos de segunda ordem, verificamos que a variação do funcional será nula, $\delta f^{i \rightarrow f} = 0$, desde que as seguintes equações sejam satisfeitas:

$$A^{(+)} \left| \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle = V \left| S_{\vec{k}_i}^- \right\rangle \quad (2.37)$$

e

$$\left\langle S_{\vec{k}_f}^- \middle| V = \left\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \middle| A^{(+)} \quad (2.38)$$

Para que as equações (2.37) e (2.38) sejam satisfeitas simultaneamente é necessário que:

$$(A^{(+)})^\dagger = A^{(-)}, \quad (2.39)$$

e é a chamada condição de estabilidade variacional do funcional.

A função de onda de espalhamento $\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}$ pode ser expandida em um conjunto de funções tentativa ou configurações:

$$\left| \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle = \sum_{\mu\nu} a_{\mu\nu}^{(\pm)} |\chi_{\mu\nu}\rangle. \quad (2.40)$$

Cada configuração é formada pelo produto de um autoestado do alvo ($\Phi_\mu(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$) e um orbital de espalhamento para o pósitron ($\phi_\nu(\vec{r}_{N+1})$):

$$\chi_{\mu\nu}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = \Phi_\mu(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \phi_\nu(\vec{r}_{N+1}). \quad (2.41)$$

Para determinar os valores dos coeficientes $\{a_{\mu\nu}\}$, inserimos a equação (2.40) na equação (2.33) e extremizamos f em relação aos coeficientes da expansão:

$$\frac{\partial f}{\partial a_{\mu\nu}^{(\pm)}} = 0, \quad (2.42)$$

para qualquer valor de $(\mu\nu)$

$$a_{\mu\nu}^{(+)} = \sum_{\beta\gamma} \left[A_{\mu\nu, \beta\gamma}^{(+)} \right]^{-1} \langle \chi_{\beta\gamma} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (2.43)$$

e

$$a_{\mu\nu}^{(-)} = \sum_{\beta\gamma} \left[A_{\mu\nu, \beta\gamma}^{(+)} \right]^{-1} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_{\beta\gamma} \rangle, \quad (2.44)$$

na qual

$$A_{\mu\nu, \beta\gamma}^{(+)} = \langle \chi_{\mu\nu} | A^{(+)} | \chi_{\beta\gamma} \rangle. \quad (2.45)$$

A expressão final de trabalho do SMC para o calculo da amplitude de espalhamento fica:

$$f^{i \rightarrow f} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\mu\nu} \sum_{\beta\gamma} \langle S_{\vec{k}_f}^r | V | \chi_{\mu\nu} \rangle [A_{\mu\nu, \beta\gamma}^{(+)}]^{-1} \langle \chi_{\beta\gamma} | V | S_{\vec{k}_i}^r \rangle. \quad (2.46)$$

A equação (2.46) é a expressão de trabalho da amplitude de espalhamento, porém devido a forma da função de Green (2.25) o seu cálculo fica inviável, pois deveríamos incluir todos os autoestados do alvo, incluindo os infinitos estados do contínuo (partícula livre). Tal medida torna o cálculo inviável computacionalmente.

2.2.3 O Método SMC para Póstrons

Devido a dificuldade do cálculo da função de Green (2.25), o operador $A^{(+)}$ fica inviável na forma da equação (2.28). Para contornar tal problema é necessário achar uma forma alternativa para o operador, viabilizando o cálculo da amplitude de espalhamento de acordo com (2.46).

Uma forma de contornar tal problema é utilizar uma função de Green que leve em conta somente os canais energeticamente acessíveis durante a colisão. Para a construção desta nova função vamos considerar um operador de projeção P definido como:

$$P \equiv \sum_l^{\text{abertos}} |\Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|, \quad (2.47)$$

onde $\{\Phi_l\}$ são os canais abertos.

Aplicando o projetor na equação de Lipman-Schwinger (2.15) obtemos:

$$P\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = PS_{\vec{k}_i}^r + PG_0^{(+)}V\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = S_{\vec{k}_i}^r + G_P^{(+)}V\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}, \quad (2.48)$$

na qual

$$G_P^{(+)} = PG_0^{(+)} = \sum_l^{\text{abertos}} \int d^3k \frac{|\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_l|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} + i\epsilon} \quad (2.49)$$

e o projetor P atuando em $S_{\vec{k}_i}^-$ fica:

$$\begin{aligned} PS_{\vec{k}_i}^- &= \sum_l^{\text{abertos}} |\Phi_l\rangle \langle \Phi_l| \left(|\Phi_i\rangle e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} \right) \\ &= \sum_l^{\text{abertos}} |\Phi_l\rangle \delta_{l,i} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} = |\Phi_i\rangle e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} = S_{\vec{k}_i}^-. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Nesta nova formulação precisamos encontrar qual será a nova forma do operador $A^{(+)}$. Devemos então multiplicar a equação (2.48) pelo potencial V e isolar $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$, chegando em:

$$A^{(+)} \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = VS_{\vec{k}_i}^- \quad (2.51)$$

com

$$A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V. \quad (2.52)$$

Agora é necessário verificar a condição de estabilidade variacional do funcional (2.39). Ao aplicar esta condição na equação (2.52), é possível verificar que esta igualdade é satisfeita somente se:

$$[V, P] = 0. \quad (2.53)$$

Esta condição é válida somente para casos muito específicos. Precisamos então achar uma nova formulação para o operador $A^{(+)}$ que leve em conta somente os canais abertos (via projetor P) e que seja satisfeita a condição de estabilidade variacional. Será então necessário definir um segundo projetor, definido no subespaço dos canais

fechados, de acordo com:

$$Q \equiv 1 - P. \quad (2.54)$$

Partindo da equação de Schroedinger (2.3), vamos particioná-la entre os subespaços dos canais abertos e fechados, de acordo com:

$$(E - H_{N+1}) [P + Q] \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = \hat{H} [P + Q] \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = 0 \quad (2.55)$$

onde definimos

$$\hat{H} \equiv E - H_{N+1} \equiv E - H_0 - V \equiv \hat{H}_0 - V. \quad (2.56)$$

Primeiramente vamos considerar somente o subespaço dos canais abertos em (2.55) e utilizando a equação (2.48), obtemos:

$$\hat{H} P \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = \hat{H} \left[S_{\vec{k}_i} + G_P^{(+)} V \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right]. \quad (2.57)$$

Usando as relações $[\hat{H}_0, P] = 0$ e $\hat{H}_0 G_0^{(+)} = 1$, podemos simplificar a equação (2.57) em:

$$\hat{H} P \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = -V S_{\vec{k}_i} + P V \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} - V G_P^{(+)} V \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}. \quad (2.58)$$

De modo análogo para o subespaço dos canais fechados (Q) em (2.55), obtemos:

$$\hat{H} Q \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = [P + Q] \hat{H} Q \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = P \hat{H} Q \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + Q \hat{H} Q \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}. \quad (2.59)$$

Reescrevendo-a:

$$\hat{H} Q \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = -P V \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + P V P \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + Q \hat{H} Q \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}. \quad (2.60)$$

Somando as equações (2.58) e (2.60), obtemos:

$$\hat{H} [P + Q] \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = -VS_{\vec{k}_i} - VG_P^{(+)} V \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + PVP \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + Q\hat{H}Q \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = 0. \quad (2.61)$$

Isolando $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ no mesmo formato da equação (2.27):

$$\left[PVP + Q\hat{H}Q - VG_P^{(+)} V \right] \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = VS_{\vec{k}_i}, \quad (2.62)$$

a partir da qual é possível observar a nova forma do operador $A^{(+)}$:

$$A^{(+)} = PVP + Q\hat{H}Q - VG_P^{(+)} V. \quad (2.63)$$

A condição de estabilidade variacional do funcional (2.39) é verificada, pois $\left[G_P^{(+)} \right]^\dagger = G_P^{(-)}$. Utilizando esta forma do operador $A^{(+)}$ na equação (2.46), obtemos a expressão final de trabalho do SMC para pósitrons.

3 APROXIMAÇÃO ROTACIONAL ADIABÁTICA

3.1 O MÉTODO ADIABÁTICO PARA TRANSIÇÕES ROTACIONAIS

Neste trabalho, utilizamos a Aproximação Rotacional Adiabática (Adiabatic Rotational Approximation - ARA) para o cálculo das seções de choques rotacionais.

A ARA é uma aproximação que permite o cálculo de seções de choques rotacionais utilizando uma amplitude de espalhamento inicialmente calculada à núcleos fixos (SMC). Durante este capítulo será descrito como esta aproximação permite a desacoplamento dos graus rotacionais, permitindo assim o cálculo das seções de choque.

3.1.1 Amplitude de Espalhamento Rotacional Inelástica

A Hamiltoniana de espalhamento (equação 2.3) terá agora um termo a mais referente ao grau de liberdade rotacional:

$$H'_{N+1} = T_{N+1} + H_N + V + H_{rot} \quad (3.1)$$

onde o termo H_{rot} é a Hamiltoniana rotacional da molécula.

Precisamos agora entender quais são as consequências da introdução deste termo na Hamiltoniana de espalhamento. O objetivo aqui é achar uma expressão que nos forneça a seção de choque rotacional para uma dada transição $J_i \rightarrow J_f$.

Uma vez que H_{rot} é definido, precisamos então assumir que existe um conjunto de autoestados rotacionais $\{O_\Gamma(\Omega)\}$ e as suas respectivas autoenergias $\{\epsilon_{rot}\}$:

$$H_{rot}O_\Gamma(\Omega) = \epsilon_{rot}O_\Gamma(\Omega). \quad (3.2)$$

O rótulo Γ representa os números quânticos que descrevem os estados rotacionais de molécula. A variável Ω representa um con-

junto de variáveis que determinam a orientação da molécula em relação a um sistema de referência fixo no espaço.

A amplitude de espalhamento via SMC é calculada na aproximação de núcleos fixos, ou seja, a molécula está fixada em uma determinada configuração no espaço. Isto significa que o potencial de interação depende da orientação molecular:

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}; \Omega). \quad (3.3)$$

O rótulo Ω basicamente acopla as coordenadas rotacionais e eletrônicas. Se o potencial for desligado, obtemos a Hamiltoniana sem interação:

$$H'_0 = T_{N+1} + H_N + H_{rot}. \quad (3.4)$$

Os autoestados desta Hamiltoniana são:

$$S_{m\Gamma, \vec{k}_i} = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} \Phi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) O_\Gamma(\Omega) = S_{m, \vec{k}_i} O_\Gamma(\Omega). \quad (3.5)$$

A condição de contorno que deve ser imposta na função de onda de espalhamento *outgoing* $\Psi_{m\Gamma, \vec{k}_i}^{(+)}$ é:

$$\Psi_{m\Gamma, \vec{k}_i}^{(+)} \xrightarrow{|\vec{r}_{N+1}| \rightarrow \infty} S_{m\Gamma, \vec{k}_i} + \sum_{m', \Gamma'}^{abertos} f_{m', \Gamma'}^{m', \Gamma'}(\theta, \phi) \quad (3.6)$$

$$\Phi_{m'}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) O_{\Gamma'} \frac{e^{ik_f r_{N+1}}}{|\vec{r}_{N+1}|},$$

na qual os rótulos $\{m', \Gamma'\}$ definem, respectivamente, os estados finais eletrônicos e rotacionais do alvo.

Formalmente a amplitude de espalhamento pode ser calculada como:

$$f^{m\Gamma \rightarrow m'\Gamma'} [\vec{k}_f, \vec{k}_i] = -\frac{1}{2\pi} \left\langle S_{m'\Gamma', \vec{k}_f} \middle| V \middle| \Psi_{m\Gamma, \vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle. \quad (3.7)$$

Estamos interessados no espalhamento em energias inferiores aos limiares de excitação dos graus eletrônicos e vibracionais. Podemos definir então que os estados eletrônicos inicial e final serão os mesmos: $m = m'$, ou seja, estamos interessados no limite em que somente transições puramente rotacionais podem ocorrer. Podemos então reescrever a equação (3.6):

$$\Psi_{m\Gamma, \vec{k}_i}^{(+)} \xrightarrow{|\vec{r}_{N+1}| \rightarrow \infty} S_{m\Gamma, \vec{k}_i} + \Phi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \sum_{\Gamma'}^{\text{abertos}} f_{\Gamma'}^{\Gamma'}(\theta, \phi) O_{\Gamma'} \frac{e^{ik_f r_{N+1}}}{|\vec{r}_{N+1}|}. \quad (3.8)$$

Após uma análise do problema é possível perceber que a maior dificuldade no cálculo é o acoplamento entre as variáveis eletrônicas $\{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\}$ e rotacionais $\{\Omega\}$. A Aproximação Rotacional Adiabática (ARA) é uma técnica que permite o desacoplamento destas variáveis.

O calculo da amplitude de espalhamento no método SMC é feita com a aproximação de núcleo fixos, fazendo com que a orientação da molécula fique congelada durante o espalhamento do pósitron. Usualmente somente os graus de liberdade eletrônicos são considerados e a seção de choque integral elástica (ICS - Integral Cross Section) é calculada como:

$$\sigma = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \int d\hat{k}_f \int d\hat{k}_i \left| f[\vec{k}_f, \vec{k}_i] \right|^2 \quad (3.9)$$

onde k_f, k_i são respectivamente o módulo dos vetores de onda final e inicial do pósitron e o termo $\frac{1}{4\pi}$ é proveniente da media sobre as orientações espaciais da molécula.

Vamos imaginar uma situação na qual o tempo que o pósitron leva para cruzar o campo da molécula é muito pequeno em

relação ao tempo que a molécula leva para alterar a sua orientação no espaço. Isto faz com que ela fique praticamente parada durante o espalhamento. Se esta situação física puder ser satisfeita, os graus eletrônicos e rotacionais da molécula podem ser desacoplados no espalhamento. Esta é a ideia principal da Aproximação Adiabática Rotacional (ARA).

3.2 DESACOPLANDO OS GRAUS ROTACIONAIS E ELETRÔNICOS

A amplitude de espalhamento para uma transição puramente rotacional é:

$$f^{\Gamma \rightarrow \Gamma'}[\vec{k}_f, \vec{k}_i] = -\frac{1}{2\pi} \left\langle S_{m\Gamma' \vec{k}_f} \left| V \right| \Psi_{m\Gamma \vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle. \quad (3.10)$$

A função de onda de espalhamento em princípio depende da orientação da molécula:

$$\Psi_{m\Gamma \vec{k}_i}^{(+)} = \Psi_{m\Gamma \vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}; \Omega). \quad (3.11)$$

Desacoplando os graus eletrônicos e rotacionais obtemos:

$$\Psi_{m\Gamma \vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}; \Omega) = \psi_{m\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) O_{\Gamma}(\Omega) \quad (3.12)$$

na qual $\psi_{m\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1})$ é a função de onda a núcleo fixo (FN - fixed nuclei) e $O_{\Gamma}(\Omega)$ é a função de onda rotacional do alvo.

Usando as equações (3.5) e (3.12) em (3.10) obtemos:

$$\begin{aligned}
 f^{\Gamma \rightarrow \Gamma'}[\vec{k}_f, \vec{k}_i] &= -\frac{1}{2\pi} \left\langle S_{m\vec{k}_f} O_{\Gamma'}(\Omega) \left| V \right| \psi_{m\vec{k}_i}^{(+)} O_{\Gamma}(\Omega) \right\rangle. \\
 &= \langle O_{\Gamma'}(\Omega) \left| \left[-\frac{1}{2\pi} \left\langle S_{m\vec{k}_f} \left| V \right| \psi_{m\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \right] \right| O_{\Gamma}(\Omega) \rangle \quad (3.13) \\
 &= \langle O_{\Gamma'}(\Omega) \left| f^{FN}(\Omega) \right| O_{\Gamma}(\Omega) \rangle,
 \end{aligned}$$

no qual $f^{FN}(\Omega)$ é a amplitude de espalhamento calculada a núcleos fixos no SMC. Em princípio esta é a integral que deve ser resolvida para o cálculo da amplitude de espalhamento para uma transição rotacional de um estado inicial Γ para um estado final Γ' e consequentemente as respectivas seções de choques.

3.3 CÁLCULO DAS SEÇÕES DE CHOQUE DE EXCITAÇÃO ROTACIONAL COM O SMC

No SMC, a amplitude de espalhamento é calculada no Body-Frame (BF - Referencial do corpo) na representação de momento linear:

$$f^{BF} = f^{BF}[\vec{k}_f, \vec{k}_i] = \langle \vec{k}_f \left| f \right| \vec{k}_i \rangle. \quad (3.14)$$

O ket do momento linear pode ser escrito como:

$$\left| \vec{k} \right\rangle = \left| k, \hat{k} \right\rangle = |k\rangle \left| \hat{k} \right\rangle, \quad (3.15)$$

na qual $\hat{k} = (\theta, \phi)$. A amplitude de espalhamento pode ser reescrita como:

$$f^{BF}[\vec{k}_f, \vec{k}_i] = \left\langle \hat{k}_f \left| f(k_f, k_i) \right| \hat{k}_i \right\rangle. \quad (3.16)$$

As direções dos vetores de onda $\{\vec{k}_f, \vec{k}_i\}$ são definidas no BF nos pontos de quadratura $\{(\theta_f, \phi_f), (\theta_i, \phi_i)\}$. Estes pontos são definidos em um hemisfério de acordo com $(0 \leq \theta \leq \pi; 0 \leq \phi \leq \pi)$. Os

pontos restantes são calculados via conjugação complexa.

Se calcularmos as amplitudes de espalhamento diretamente de acordo com a equação (3.13) usando a amplitude de espalhamento no BF via SMC, as regras de seleção do momento angular total não serão respeitadas. Devido a simetria do potencial da molécula de H_2 são permitidas somente transições rotacionais com $\Delta J = \pm 2$, pois transições dipolares não estão presentes. A razão deste problema é que as regras de seleção aparecem quando integramos os estados inicial e final com o potencial de espalhamento. Neste caso, a integração já foi realizado na obtenção da amplitude de espalhamento no SMC.

Uma forma de contornar este problema foi encontrada nos trabalhos [13–15] de Temkin e colaboradores. As informações acerca da orientação do eixo molecular no espaço estão contidas no vetor unitário $\hat{k}_i \equiv (\beta, \alpha)$. Precisamos então transformar a amplitude de espalhamento para o referencial do laboratório (lab frame- LF), fazendo com que as informações acerca da orientação molecular sejam completamente recuperadas.

A conexão entre o BF e o LF será feita de acordo com:

- Vamos considerar o BF fixo, conseqüentemente o LF será o referencial que rotaciona.
- A orientação do LF em relação ao BF será feita via ângulos de Euler.
- Usaremos as mesmas convenções dos ângulos de Euler que Rose [16].
- Na prática a conexão entre o BF e o LF é feita atribuindo que o vetor unitário do eixo z' (LF) seja associado com a direção

do vetor de onda incidente, isto é, $z' \equiv \hat{k}_i$. Podemos então identificar a quadradura dos ângulos de incidência $\hat{k}_i \equiv (\theta_i, \phi_i)$ com os ângulos de Euler:

$$\hat{k}_i \equiv (\beta, \alpha). \quad (3.17)$$

A figura 3 ilustra este ponto.

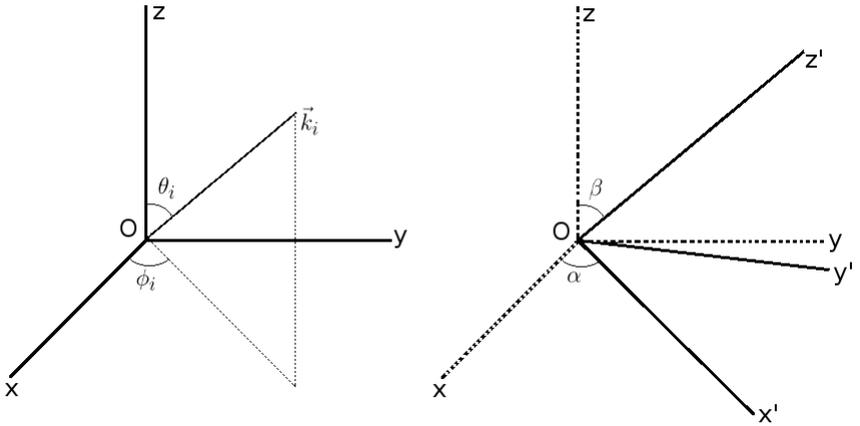


Figura 3 – O vetor unitário \hat{k}_i é calculado no BF com coordenadas (θ_i, ϕ_i) e é conectado ao LF associando $z' \equiv \hat{k}_i$.

3.3.1 Transformando a Amplitude de Espalhamento para o Lab-Frame

O primeiro passo para transformar a amplitude de espalhamento do BF para o LF é expandí-la em ondas parciais:

$$\begin{aligned}
 f^{BF}[\vec{k}_f, \vec{k}_i] &= \left\langle \hat{k}_f \left| f(k_f, k_i) \right| \hat{k}_i \right\rangle \\
 &= \sum_{l_f m_f} \sum_{l' m'} \left\langle \hat{k}_f \left| l_f m_f \right\rangle \langle l_f m_f | f(k_f, k_i) | l_i m_i \rangle \left\langle l_i m_i \left| \hat{k}_i \right\rangle \right. \\
 &= \sum_{l_f m_f} \sum_{l_i m_i} f_{l_f m_f}^{l_i m_i}(k_f, k_i) Y_{l_f m_f}(\hat{k}_f) Y_{l_i m_i}^*(\hat{k}_i),
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

na qual utilizamos:

$$Y_{lm}(\hat{k}) = \left\langle \hat{k} \left| lm \right\rangle. \tag{3.19}$$

Os coeficientes de expansão são calculados como:

$$\begin{aligned}
 f_{l_f m_f}^{l_i m_i}(k_f, k_i) &\equiv \langle l_f m_f | f(k_f, k_i) | l_i m_i \rangle \\
 &= \int d\hat{k}_f \int d\hat{k}_i Y_{l_f m_f}^*(\hat{k}_f) f^{BF}[\vec{k}_f, \vec{k}_i] Y_{l_i m_i}(\hat{k}_i).
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

Vamos agora rotacionar o harmônico esférico associado ao vetor de onda espalhado (\hat{k}_f) do BF para o respectivo (\hat{k}'_f) no LF. Para tal será necessário usar as matrizes de Wigner [16]:

$$Y_{l_f m_f}(\hat{k}_f) = \sum_{\mu_f} \left[D_{m_f \mu_f}^{l_f}(\alpha, \beta, \gamma) \right]^* Y_{l_f \mu_f}(\hat{k}'_f). \tag{3.21}$$

Obtemos então a amplitude de espalhamento no LF. Assumindo que $\hat{k}_i \equiv (\beta, \alpha)$, chegamos em:

$$f^{LF} \left[\hat{k}'_f, \hat{k}_i \right] = \sum_{l_f m_f} \sum_{l_i m_i} \sum_{\mu_f} J_{l_f m_f}^{l_i m_i}(k_f, k_i) \left[D_{m_f \mu_f}^{l_f}(\alpha, \beta, \gamma) \right]^* \quad (3.22)$$

$$Y_{l_f \mu_f}(\hat{k}'_f) Y_{l_i m_i}^*(\beta, \alpha).$$

3.3.2 Amplitude de Espalhamento na Aproximação Rotacional Adiabática Para Moléculas Diatômicas Homonucleares

Precisamos definir quem será o ângulo sólido $d\Omega$ na amplitude de espalhamento na aproximação ARA (3.13). Partimos de um cálculo a núcleos fixos com o objetivo de obtermos seções de choques rotacionais.

No cálculo da amplitude de espalhamento com o SMC toda a dinâmica nuclear é desprezada (rotação e vibração). Nos estudos feitos por A. Temkin e colaboradores [13–15] foi encontrada uma forma de conectar as seções de choque rotacionais com a seção de choque elástica a núcleo fixo. Nestes trabalhos conclui-se que fixando um estado rotacional inicial e somando sobre todos estados rotacionais finais, deve ser igual a seção de choque total a núcleos fixos:

$$\sum_{J_f} \sigma^{J_i \rightarrow J_f} = \sigma_{tot}. \quad (3.23)$$

Nesta sequência de trabalhos específicos [13–15] foi definido que o eixo z' é o eixo do pósitron incidente, como consequência o referencial girante é o BF. Em nosso trabalho a molécula é fixa e consequentemente $z' = \hat{k}_i$ e o referencial girante é o LF. A tabela 1 mostra como são feitas as definições do vetor de onda incidente, o ângulo sólido ($d\Omega$) e se esta escolha respeita a equação (3.23).

Tabela 1 – Comparação entre quais ângulos de Euler foram utilizados na definição de \hat{k}_i e $d\Omega$ na referência [14] e no presente trabalho. A partir destas definições, foi verificado quais são as definições que atendem a condição da equação (3.23).

	$\hat{k}_i = (\theta_i, \phi_i)$	$Y_{JM}(\Omega)$
Temkin et al [14]	$\hat{k}_i = (\beta, \gamma)$	$\Omega = (\beta, \alpha)$
Presente trabalho	$\hat{k}_i = (\beta, \alpha)$	$\Omega = (\beta, \gamma)$

A prova de que esta definição reproduz a seção de choque a núcleos fixos (3.23) foi feita no Apêndice B. Iremos então utilizar as seguintes definições:

$$\begin{aligned}\hat{k}_i &= (\beta, \alpha) \\ \Omega &= (\beta, \gamma).\end{aligned}\tag{3.24}$$

Substituindo a equação (3.22) em (3.13) e utilizando (3.24), obtemos a amplitude de espalhamento para uma transição $J_i, M_i \rightarrow J_f, M_f$:

$$\begin{aligned}f(\hat{k}'_f)^{J_i, M_i \rightarrow J_f, M_f} &= \sum_{l_f m_f} \sum_{l_i m_i} \sum_{\mu_f} f_{l_f m_f}^{l_i m_i}(k_f, k_i) Y_{l_f \mu_f}(\hat{k}'_f) \\ &\int d\Omega Y_{J_f M_f}^*(\beta, \gamma) \left[D_{m_f \mu_f}^{l_f}(\alpha, \beta, \gamma) \right]^* \\ &Y_{l_i m_i}^*(\beta, \alpha) Y_{J_i M_i}^*(\beta, \gamma)\end{aligned}\tag{3.25}$$

3.3.3 Propriedades dos Coeficientes de Expansão

No caso de moléculas diatômicas homonucleares os coeficientes de expansão $f_{l_f m_f}^{l_i m_i}(k_f, k_i)$ tem as seguintes propriedades:

$$f_{l_f m_f}^{l_i m_i} \delta_{m_f m_i} = f_{l_f m_f}^{l_i m_f}, \quad (3.26)$$

ou seja, os coeficientes são nulos no caso de $m_f \neq m_i$. Como consequência a soma em m_i pode ser eliminada. Devido a simetria de inversão da molécula temos a segunda propriedade:

$$f_{l_f m_f}^{l_i m_f} = f_{l_f -m_f}^{l_i -m_f}. \quad (3.27)$$

O Apêndice C tem uma prova de ambas as propriedades.

3.4 SEÇÃO DE CHOQUE ROTACIONAL

A equação (3.25) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} f(\hat{k}'_f)^{J_i, M_i \rightarrow J_f, M_f} &= \sum_{l_f \mu_f} \sum_{l_i m_f} f_{l_f m_f}^{l_i m_f}(k_f, k_i) Y_{l_f \mu_f}(\hat{k}'_f) \\ &\int d\Omega Y_{J_f M_f}^*(\beta, \gamma) T(l_f, l_i, m_f, \mu_f; \alpha, \beta, \gamma) \\ &Y_{J_i M_i}^*(\beta, \gamma), \end{aligned} \quad (3.28)$$

na qual

$$T(l_f, l_i, m_f, \mu_f; \alpha, \beta, \gamma) = \left[D_{m_f \mu_f}^{l_f}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{l_i m_f}(\beta, \alpha) \right]^* \quad (3.29)$$

A expressão 3.29 pode ser chamada de *operador de transição*, pois ele conecta os estados rotacionais inicial e final.

3.4.1 Operador de Transição

Nesta seção vamos explorar as propriedades das matrizes de Wigner para escrever o operador de transição em um formato mais conveniente.

Vamos utilizar a seguinte propriedade [16]:

$$D_{m_f 0}^{l_i}(\alpha, \beta, 0) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l_i + 1}} Y_{l_i m_f}^*(\beta, \alpha). \quad (3.30)$$

O operador de transição fica:

$$T(l_f, l_i, m_f, \mu_f; \alpha, \beta, \gamma) = \sqrt{\frac{2l_i + 1}{4\pi}} D_{m_f 0}^{l_i}(\alpha, \beta, 0) \left[D_{m_f \mu_f}^{l_f}(\alpha, \beta, \gamma) \right]^*. \quad (3.31)$$

As matrizes de Wigner também tem a seguinte propriedade:

$$\left[D_{m_f \mu_f}^{l_f}(\alpha, \beta, \gamma) \right]^* = (-1)^{m_f - \mu_f} D_{-m_f - \mu_f}^{l_f}(\alpha, \beta, \gamma). \quad (3.32)$$

A equação (3.31) fica:

$$T(l_f, l_i, m_f, \mu_f; \alpha, \beta, \gamma) = (-1)^{m_f - \mu_f} \sqrt{\frac{2l_i + 1}{4\pi}} \quad (3.33)$$

$$D_{m_f 0}^{l_i}(\alpha, \beta, 0) D_{-m_f - \mu_f}^{l_f}(\alpha, \beta, \gamma).$$

O operador de transição foi escrito como o produto de duas matrizes de Wigner e o produto dessas duas matrizes pode ser escrito como a combinação linear de uma única matriz (seção 5.4 do

livro de Devanathan [17]):

$$D_{\mu_1 m_1}^{j_1}(\Omega) D_{\mu_2 m_2}^{j_2}(\Omega) = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} C(j_1 j_2 j; \mu_1 \mu_2 \mu') \quad (3.34)$$

$$C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) D_{\mu' m}^J(\Omega),$$

onde $C(j_1, j_2, j; \mu_1, \mu_2, \mu')$ são os coeficientes de Clebsch-Gordon e $\mu_1 + \mu_2 = \mu'$, o mesmo é válido para os m 's. A equação (3.34) é conhecida como série de Clebsch-Gordan.

Ao analisarmos a equação (3.34) é possível observar que ela só é válida se os ângulos de ambas as matrizes forem idênticas. Checando a equação (3.33), verifica-se que temos duas possibilidades:

A primeira é fixar $\gamma = 0$ na transição do operador (3.29) para ir do BF ao LF:

$$T(l_f, l_i, m_f, \mu_f; \alpha, \beta, 0) = \left[D_{m_f \mu_f}^{l_f}(\alpha, \beta, 0) Y_{l_i m_f}(\beta, \alpha) \right]^*, \quad (3.35)$$

o que está de acordo com (3.17).

Já a segunda é manter γ arbitrário. Segundo a equação 4.1.25 de Edmonds [18]:

$$D_{m_f 0}^{l_i}(\alpha, \beta, \gamma) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l_i + 1}} Y_{l_i m_f}^*(\beta, \alpha). \quad (3.36)$$

Usando a propriedade (3.34) e identificando que $j_1 = l_i$, $\mu_1 = m_f$, $m_1 = 0$, $j_2 = l_f$, $\mu_2 = -m_f$ e $m_2 = -\mu_f$, obtemos a forma

final do operador de transição:

$$\begin{aligned}
 T(l_f, l_i, m_f, \mu_f; \alpha, \beta, \gamma) &= (-1)^{m_f - \mu_f} \sqrt{\frac{2l_i + 1}{4\pi}} \sum_{j=|l_f - l_i|}^{l_f + l_i} \\
 & C(l_f l_i j; -m_f m_f 0) C(l_f l_i j; -\mu_f 0 - \mu_f) \\
 & D_{0 - \mu_f}^j(\alpha, \beta, \gamma),
 \end{aligned} \tag{3.37}$$

na qual escolhemos manter γ arbitrário.

3.4.2 O produto de Estados Rotacionais

Ao analisar a equação (3.28) observa-se o produto de dois estados rotacionais, um do estado J_i e o segundo de J_f :

$$Y_{J_f M_f}^*(\beta, \gamma) Y_{J_i M_i}(\beta, \gamma). \tag{3.38}$$

Vamos analisar este produto e escrevê-lo de forma mais conveniente. Para tais propósitos será necessário usar uma propriedade similar a (3.36) para harmônicos esféricos:

$$D_{0m}^l(\alpha, \beta, \gamma) = (-1)^m \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}^*(\beta, \gamma). \tag{3.39}$$

Utilizando esta identidade, podemos reescrever o produto de harmônicos esféricos da equação (3.38) como produtos de matrizes de Wigner:

$$\begin{aligned}
 Y_{J_f M_f}^*(\beta, \gamma) Y_{J_i M_i}(\beta, \gamma) &= (-1)^{M_i} \sqrt{\frac{2J_f + 1}{4\pi}} \sqrt{\frac{2J_i + 1}{4\pi}} \\
 & \left[D_{0 - M_f}^{J_f}(\alpha, \beta, \gamma) D_{0 M_i}^{J_i}(\alpha, \beta, \gamma) \right]^*,
 \end{aligned} \tag{3.40}$$

na qual utilizamos também a propriedade (3.32). E por último aplicaremos a série de Clebsh-Gordan (3.34):

$$\begin{aligned}
 Y_{J_f M_f}^*(\beta, \gamma) Y_{J_i M_i}(\beta, \gamma) &= (-1)^{M_i} \sqrt{\frac{2J_f + 1}{4\pi}} \sqrt{\frac{2J_i + 1}{4\pi}} \\
 &\quad \sum_{k=|J_f - J_i|}^{J_f + J_i} C(J_f J_i k; 000) \\
 &\quad C(J_f J_i k; -M_f M_i \quad M_i - M_f) \\
 &\quad \left[D_0^k \quad M_i - M_f(\alpha, \beta, \gamma) \right]^* .
 \end{aligned} \tag{3.41}$$

3.4.3 Amplitude de Espalhamento na ARA

Após simplificarmos o operador de transição (3.37) e o produto dos estados rotacionais (3.41), podemos então obter a forma final da amplitude de espalhamento (3.28) para uma transição rotacional $J_i M_i \rightarrow J_f M_f$:

$$\begin{aligned}
 f(\hat{k}'_f)^{J_i, M_i \rightarrow J_f, M_f} &= \sum_{l_f m_f} \sum_{l_i \mu_f} f_{l_f m_f}^{l_i m_f}(k_f, k_i) Y_{l_f \mu_f}(\hat{k}'_f) (-1)^{m_f - \mu_f + M_i} \\
 &\quad \sqrt{\frac{2l_i + 1}{4\pi}} \sqrt{\frac{2J_f + 1}{4\pi}} \sqrt{\frac{2J_i + 1}{4\pi}} \\
 &\quad \sum_j \sum_k C(l_f l_i j; -m_f m_f 0) C(l_f l_i j; -\mu_f 0 - \mu_f) \\
 &\quad C(J_f J_i k; 000) C(J_f J_i k; -M_f M_i \quad M_i - M_f) \\
 &\quad \int d\Omega D_{0 - \mu_f}^j(\alpha, \beta, \gamma) \left[D_0^k \quad M_i - M_f(\alpha, \beta, \gamma) \right]^* .
 \end{aligned} \tag{3.42}$$

Para integrar a equação (3.42) no termo referente aos produtos das matrizes de Wigner, precisamos primeiramente definir o intervalo de integração:

$$\int d\Omega = \int_0^\pi d\gamma \int_0^{2\pi} \sin \beta d\beta. \quad (3.43)$$

O intervalo de integração utilizado está de acordo com a tabela 1. Obtemos então a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} & \int D_{0-\mu_f}^j(\alpha, \beta, \gamma) \left[D_{0 M_i-M_f}^k(\alpha, \beta, \gamma) \right]^* d\gamma \sin \beta d\beta \\ &= e^{-i(0-0)\alpha} \int_0^\pi \sin \beta d_{0-\mu_f}^j(\beta) d_{0 M_i-M_f}^k(\beta) \\ & \int_0^{2\pi} e^{-i(-\mu_f-(M_i-M_f))\gamma} d\gamma \\ &= \frac{2}{2j+1} \delta_{j,k} 2\pi \delta_{-\mu_f, M_i-M_f}. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Um resultado similar para esta integração é obtido na equação 6.25 do livro de Devanathan [17].

Obtemos então a expressão final para a amplitude de espalhamento:

$$\begin{aligned}
f(\hat{k}'_f)^{J_i, M_i \rightarrow J_f, M_f} &= \sum_{l_f m_f} \sum_{l_i \mu_f} f_{l_f m_f}^{l_i m_f}(k_f, k_i) Y_{l_f \mu_f}(\hat{k}'_f) (-1)^{m_f - \mu_f + M_i} \\
&\quad \sqrt{\frac{2l_i + 1}{4\pi}} \sqrt{\frac{2J_f + 1}{4\pi}} \sqrt{\frac{2J_i + 1}{4\pi}} \\
&\quad \sum_j C(l_f l_i j; -m_f m_f 0) C(l_f l_i j; -\mu_f 0 - \mu_f) \\
&\quad C(J_f J_i j; 000) C(J_f J_i j; -M_f M_i M_i - M_f) \\
&\quad \frac{4\pi}{2j + 1} \delta_{-\mu_f, M_i - M_f}
\end{aligned} \tag{3.45}$$

3.4.4 Expressão de Trabalho Para Seção de Choque Rotacional

A seção de choque rotacional para uma transição $J_i M_i \rightarrow J_f M_f$ é calculada pela seguinte expressão:

$$\sigma^{J_i \rightarrow J_f} = \frac{1}{2J_i + 1} \frac{k_f}{k_i} \sum_{M_i M_j} d\hat{k}'_f \left| f(\hat{k}'_f)^{J_i, M_i \rightarrow J_f, M_f} \right|^2, \tag{3.46}$$

na qual é feita a soma sobre todos os estados finais:

$$\sum_{M_f} \tag{3.47}$$

e a média sobre todos os estados iniciais:

$$\frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i}. \tag{3.48}$$

Utilizando a amplitude de espalhamento (3.45) e tomando o seu complexo conjugado obtemos:

$$\begin{aligned}
\sigma^{J_i \rightarrow J_f} &= \frac{1}{2J_i + 1} \frac{k_f}{k_i} \sum_{M_i M_j} \sum_{l_f m_f} \sum_{l_i \mu_f} \sum_{l'_f m'_f} \sum_{l'_i m'_f} f_{l_f m_f}^{l_i m_f} (f_{l'_f m'_f}^{l'_i m'_f})^* \\
&(-1)^{m_f - \mu_f + m_{f'} - \mu'_{f'} + 2M_i} \frac{2J_f + 1}{4\pi} \frac{2J_i + 1}{4\pi} \sqrt{\frac{2l_i + 1}{4\pi}} \sqrt{\frac{2l'_i + 1}{4\pi}} \\
&\int d\hat{k}'_f Y_{l'_f m'_f}^*(\hat{k}'_f) Y_{l_f m_f}(\hat{k}_f) \sum_{jt} \frac{4\pi}{2j + 1} \frac{4\pi}{2t + 1} \delta_{-\mu'_{f'}, M_i - M_f} \\
&\delta_{-\mu_f, M_i - M_f} C(J_f J_i j; 000) C(J_f J_i j; -M_f M_i \ M_i - M_f) \\
&C(J_f J_i t; 000) C(J_f J_i t; -M_f M_i \ M_i - M_f) \\
&C(l_f l_i j; -m_f m_f 0) C(l_f l_i j; -\mu_f 0 \ -\mu_f) \\
&C(l'_f l'_i t; -m'_{f'} m'_{f'} 0) C(l'_f l'_i t; -\mu'_{f'} 0 \ -\mu'_{f'}).
\end{aligned} \tag{3.49}$$

Vamos agora explorar as propriedades de ortonormalidade dos harmônicos esféricos:

$$\int d\hat{k}'_f Y_{l'_f m'_f}^*(\hat{k}'_f) Y_{l_f m_f}(\hat{k}_f) = \delta_{l'_f l_f} \delta_{m'_f m_f}, \tag{3.50}$$

a qual entra em concordância com as deltas:

$$\delta_{-\mu'_{f'}, M_i - M_f} \delta_{-\mu_f, M_i - M_f} = \delta_{\mu_f \mu'_{f'}}. \tag{3.51}$$

Exploramos agora as propriedades dos coeficientes de Clebsch-Gordan:

$$\sum_{m_1 m_2} C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) C(j_1 j_2 j'; m_1 m_2 m') = \delta_{j j'} \delta_{m m'}, \tag{3.52}$$

tal que:

$$\sum_{M_i M_j} C(J_f J_i j; -M_f M_i M_i - M_f) C(J_f J_i t; -M_f M_i M_i - M_f) = \delta_{jt}. \quad (3.53)$$

Realizando as devidas simplificações e substituindo as equações (3.50 a 3.53) em (3.49), obtemos:

$$\begin{aligned} \sigma^{J_i \rightarrow J_f} &= \frac{k_f}{k_i} \sum_{l_f m_f} \sum_{l_i \mu_f} \sum_{l'_f m'_f} \sum_{l'_i \mu'_f} f_{l_f m_f}^{l_i m_f} (f_{l'_f m'_f}^{l'_i \mu'_f})^* (-1)^{m_f - \mu_f + m'_f - \mu'_f} \\ &\quad (2J_f + 1) \sqrt{\frac{2l_i + 1}{4\pi}} \sqrt{\frac{2l'_i + 1}{4\pi}} \delta_{l_f l'_f} \delta_{\mu_f \mu'_f} \\ &\quad \sum_{jt} \frac{1}{(2j + 1)(2t + 1)} \delta_{jt} C(J_f J_i j; 000) C(J_f J_i t; 000) \\ &\quad C(l_f l_i j; -m_f m_f 0) C(l_f l_i j; -\mu_f 0 - \mu_f) \\ &\quad C(l'_f l'_i t; -m'_f m'_f 0) C(l'_f l'_i t; -\mu'_f 0 - \mu'_f). \end{aligned} \quad (3.54)$$

Aplicando as deltas chegamos em:

$$\begin{aligned} \sigma^{J_i \rightarrow J_f} &= \frac{k_f}{k_i} \sum_{l_f l_i m_f} \sum_{l'_f l'_i m'_f} f_{l_f m_f}^{l_i m_f} (f_{l'_f m'_f}^{l'_i m'_f})^* (-1)^{m_f + m'_f} (2J_f + 1) \sqrt{\frac{2l_i + 1}{4\pi}} \\ &\quad \sqrt{\frac{2l'_i + 1}{4\pi}} \sum_j \frac{1}{(2j + 1)^2} C(J_f J_i j; 000)^2 C(l_f l_i j; -m_f m_f 0) \\ &\quad C(l_f l'_i j; -m'_f m'_f 0) \sum_{\mu_f} C(l_f l_i j; -\mu_f 0 - \mu_f) C(l_f l'_i j; -\mu_f 0 - \mu_f). \end{aligned} \quad (3.55)$$

Usaremos outra propriedade dos Clebsch-Gordan [16]:

$$C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) = (-1)^{j_1 - m_1} \sqrt{\frac{2j+1}{2j_2+1}} C(j_1 j_2 j; m_1 - m - m_2), \quad (3.56)$$

para então utilizar novamente a propriedade (3.52):

$$\sum_{\mu_f} C(l_f l_i j; -m_f 0 m_f) C(l_f l'_i j; -m_f 0 m_f) = \frac{2j+1}{\sqrt{2l_i+1} \sqrt{2l'_i+1}} \delta_{l_i l'_i}. \quad (3.57)$$

Inserindo (3.57) em (3.55):

$$\begin{aligned} \sigma^{J_i \rightarrow J_f} &= \frac{k_f}{k_i} \sum_{l_f l_i m_f} \sum_{l'_i m'_f} f_{l_f m_f}^{l_i m_f} (f_{l'_i m'_f}^{l'_i m'_f})^* (-1)^{m_f + m'_f} (2J_f + 1) \\ &\quad \sqrt{\frac{2l_i+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{2l'_i+1}{4\pi}} \sum_j \frac{1}{(2j+1)^2} C(J_f J_i j; 000)^2 \\ &\quad C(l_f l_i j; -m_f m_f 0) C(l_f l'_i j; -m'_f m'_f 0) \frac{2j+1}{\sqrt{2l_i+1} \sqrt{2l'_i+1}} \delta_{l_i l'_i}, \end{aligned} \quad (3.58)$$

que torna-se:

$$\begin{aligned} \sigma^{J_i \rightarrow J_f} &= \frac{2J_f + 1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \sum_{l_f l_i} \sum_{m_f m'_f} f_{l_f m'_f}^{l_i m_f} (f_{l_f m'_f}^{l_i m'_f})^* (-1)^{m_f + m'_f} \\ &\quad \sum_j \frac{1}{2j+1} C(J_f J_i j; 000)^2 C(l' j; -\mu \mu 0) C(l' j; -\nu \nu 0). \end{aligned} \quad (3.59)$$

A fim de simplificar a equação (3.59), vamos utilizar uma última

propriedade dos coeficientes de Clebsch-Gordan [16]:

$$C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) = (-1)^{j_1 + j_2 - j} C(j_2 j_1 j; m_2 m_1 m). \quad (3.60)$$

Aplicando a propriedade (3.56) no lado esquerdo de (3.60) e elevando ambos os lados da equação ao quadrado obtemos:

$$C(J_f J_i j; 000)^2 = (-1)^{2J_f + 4J_i - 2j} \frac{2j + 1}{2J_f + 1} C(J_i j J_f; 000)^2. \quad (3.61)$$

substituindo-a em (3.59), obtemos nossa expressão final para a seção de choque rotacional:

$$\begin{aligned} \sigma^{J_i \rightarrow J_f} &= \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \sum_{l_f l_i} \sum_{m_f m'_f} f_{l_f m_f}^{l_i m_f} (f_{l_f m'_f}^{l_i m'_f})^* (-1)^{m_f + m'_f} \\ &\sum_j C(J_i j J_f; 000)^2 C(l_f l_i j; -m_f m_f 0) C(l_f l_i j; -m'_f m'_f 0). \end{aligned} \quad (3.62)$$

Esta equação é similar a equação 3 do artigo de Chang and Temkin [15]. No Apêndice B mostramos que a soma de todas as seções de choque rotacionais é igual a seção de choque total a núcleos fixos (3.23).

4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados de excitação rotacional da molécula de H_2 por impacto de pósitrons. Serão também discutidos os critérios utilizados na escolha das bases de funções Gaussianas Cartesianas (CGF) a fim de obter os resultados finais para as seções de choque elástica e rotacionais.

4.1 DETALHES COMPUTACIONAIS

O método SMC é um método *ab initio* (primeiros princípios). Isto faz com que não seja necessário realizar o ajuste parâmetros, tais como raio de corte do potencial, polarizabilidade etc. Os únicos parâmetros de entrada são a base de CGF que descreve a molécula da qual desejamos realizar o estudo e a energia do pósitron incidente.

A fim de trabalhar com moléculas de geometria arbitrária, o método foi concebido para trabalhar com CGF's. Com um conjunto adequado de CGF's descrevemos o alvo molecular. As CGF's são definidas como:

$$G_{lmn}(\alpha : A) = N_{lmn}(x - A_x)^l(y - A_y)^m(z - A_z)^n e^{-\alpha|\vec{R}-\vec{A}|^2}, \quad (4.1)$$

onde \vec{A} refere-se a posição em que as gaussianas estão centradas e os rótulos l, m, n são os pseudo números quânticos que definem o tipo de função (S,P,D). O artigo de Huzinaga et al [19] fornece maiores detalhes.

Os orbitais atômicos, na formulação que utilizamos, são definidos pela combinação linear de um conjunto de CGF $\{G_a(\vec{r})\}$

$$\phi_j = \sum_a c_{ja} G_a(\vec{r}). \quad (4.2)$$

Estes orbitais são calculados na aproximação Hartree-Fock Restrita, conhecida usualmente na literatura como RHF (Restricted Hartree-Fock). O livro de Szabo [20] mostra como é feita a construção destes orbitais utilizando orbitais descritos por CGF. O RHF consiste na descrição dos orbitais de camada fechada, ou seja, os elétrons estão emparelhados nos orbitais 2 a 2 (elétrons up \uparrow e down \downarrow) e a molécula é neutra. Obtém-se então o conjunto de orbitais RHF $\{\phi_j(\vec{r})\}$ que descreverem o alvo molecular, no trabalho em questão a molécula de H_2 .

A qualidade da base $\{G_a(\vec{r})\}$ utilizada interfere fortemente no resultado. Vamos então discutir quais foram os critérios que a base utilizada deve satisfazer a fim de obter nossos resultados.

De acordo com o artigo de E. Chang [21] assintoticamente, o potencial de interação pósitron- H_2 tem a seguinte forma

$$V \xrightarrow{|\vec{r}| \rightarrow \infty} \frac{Q}{r^3} P_2(\cos \theta) - \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_0}{r^4} + \frac{\alpha_2}{r^4} P_2(\cos \theta) \right), \quad (4.3)$$

onde α_0 α_2 são as componentes isotrópica e anisotrópica da polarização e Q é o momento de quadrupolo. A base $\{G_a(\vec{r})\}$ precisa descrever corretamente tais características da molécula para que o potencial de interação seja bem descrito, além de outras características físico-químicas tal como energia de estado ligado.

Outro fator relevante para a escolha da base $\{G_a(\vec{r})\}$ é que aproximamos os orbitais de espalhamento do pósitron pelos orbitais eletrônicos obtidos no RHF (equação 4.2): $\{\Phi_j(\vec{r})\} \equiv \{\phi_j(\vec{r})\}$. Esta escolha é feita para reduzir o custo computacional.

Estes conjuntos de Gaussianas foram desenvolvidos em sua maioria inicialmente para descrever cálculos de estado ligado e em

geral são otimizados para a melhor descrição de algum parâmetro molecular específico (momento de quadrupolo, polarizabilidade, etc.). Precisamos garantir então que além de uma boa descrição das propriedades moleculares a base não tenha problemas numéricos, tal como dependência linear.

Para tais propósitos vamos seguir a mesma estratégia utilizada por Arretche e Lima [22] para excitação eletrônica. Vamos primeiramente considerar o parâmetro de aniquilação Z_{eff} , segundo o capítulo 22 do livro [23] e do artigo [24], ambos escritos por G. F. Gribakin, é definido como:

$$Z_{eff} = \left\langle \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \left| \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{x} - \vec{r}_j) \right| \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle, \quad (4.4)$$

onde \vec{x} é a posição do pósitron, \vec{r}_j é a posição do j -ésimo elétron, Z é o número atômico da molécula e $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ é a função de onda incidente.

Vamos utilizar a primeira aproximação de Born (FBA - First Born Approximation),:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \sim S_{\vec{k}_i} = \Phi_0 e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{x}}, \quad (4.5)$$

na qual Φ_0 é o orbital no estado fundamental. Se calcularmos o Z_{eff} na FBA ele deve ser igual ao número atômico da molécula. No caso do H_2 , temos $Z_{eff} = Z = 2$. Ao calcularmos a amplitude de espalhamento na FBA obtemos:

$$f_{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_k}^{FBA} = -\frac{1}{2\pi} \left\langle S_{\vec{k}_f} \left| V \right| S_{\vec{k}_i} \right\rangle. \quad (4.6)$$

Vamos admitir que o conjunto de vetores tentativas obedece a relação de completudeza:

$$1 \approx \sum_n |\chi_n\rangle \langle \chi_n| \quad (4.7)$$

e que a base não tem problemas numéricos na expansão do potencial. Com isso podemos reescrever o potencial V na sua forma fracionária $VV^{-1}V$. Utilizando tais critérios chegamos na amplitude de espalhamento na FBA:

$$f_{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_k}^{BSBA} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{mn} \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_m \rangle [(PVP)^{-1}]_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle \quad (4.8)$$

a qual chamamos de “Basis Set Born Approximation” (BSBA) ou “Aproximação Born na Base”. Para obter tal resultado foi adicionado o operador P , que neste caso se refere exclusivamente ao estado fundamental do alvo.

Se desligarmos o termo de polarização $Q\hat{H}Q$ e o termo função de Green $VG_P^{(+)}V$ na equação (2.46) obtemos uma expressão similar a amplitude de espalhamento BSBA. Podemos admitir então que se a base não tem problemas numéricos e segue a relação de completude o parâmetro de aniquilação será igual ao numero atômico da molécula:

$$Z_{eff}^{BSBA} = Z. \quad (4.9)$$

O segundo parâmetro na escolha da base é que $Z_{eff} = Z$ para qualquer energia no intervalo de trabalho ($0.5 \text{ eV} \sim 8 \text{ eV}$), o qual é abaixo do limiar de formação do positrônio ($\approx 8.2 \text{ eV}$) mas ainda acima do limiar de validade da ARA. CGF's com desvios maiores que 1% para o Z_{eff}^{BSBA} foram desconsiderados para este trabalho.

O terceiro critério de escolha de base é a convergência entre os métodos de cálculo da função de Green, a qual é uma das maiores dificuldades na aplicação do SMC O primeiro método, chamado de inserção-k é aplicado partindo do princípio que o conjunto $\{G_j\}$

expande com sucesso o vetor de onda \vec{k} na região onde V é relevante. Esta expansão é feita de acordo com:

$$|\vec{k}\rangle = \sum_j |G_j\rangle \langle G_j | \vec{k}\rangle. \quad (4.10)$$

Com esta propriedade os elementos de matriz de valor principal são calculados analiticamente. Os elementos de resíduos são numérico. No método de inserção-3dk todos os elementos de matriz são integrados numericamente, isto faz com que o seu custo computacional seja relativamente maior. O artigo de Lima et al [25] faz uma explanação a cerca de ambos métodos com maiores detalhes. Então se as seções de choque totais obtidas por ambos os métodos apresentarem resultados similares, a base passa no terceiro teste:

$$\sigma^k(E) \approx \sigma^{3dk}(E). \quad (4.11)$$

Esta avaliação é feita tanto para a seção de choque total quanto para as rotacionais, inclusive na sua decomposição em ondas parciais.

O último ponto de referência para a análise da qualidade do resultado é que de acordo com os artigos de Lane e Geltman [26], Chang e Temkin [15] e Chang [27] no limite de baixa energia abaixo do limiar de formação do positrônio as ondas $P - P$ devem dominar a excitação rotacional, ou seja:

$$\sigma_{P-P}^{J_i=0 \rightarrow J_f=2} > \sigma_{S-D}^{J_i=0 \rightarrow J_f=2}. \quad (4.12)$$

Na subseção 4.4.1 é feita uma demonstração de como este mecanismo funciona.

Encontramos duas bases que satisfizeram todos os critérios citados. Cálculos de excitação eletrônica de pósitron- H_2 nas referên-

cias [22, 28] sugerem fortemente que a convergência de dois resultados entre duas bases de CGF diferentes são indicações de resultados confiáveis.

4.2 BASES UTILIZADAS

No presente trabalho foram utilizadas dois conjuntos de GCF que satisfizeram todos os critérios. Nas tabelas 2 e 3 estão presentes estes conjuntos, os quais denominaremos por A e B.

Tabela 2 – Base de funções Gaussianas Cartesianas A.

Centro e tipo	Expoente
H , 10s	1170.4980, 173.58220, 38.651630 10.607200, 3.3796490, 1.2025180 0.4639250, 0.1905370, 0.0812410 0.0285650
H , 7p	5.000000, 1.500000, 0.600000 0.200000, 0.100000, 0.040000 0.010000
H , 3d	2.500000, 0.750000, 0.300000

Tabela 3 – Base de funções Gaussianas Cartesianas B.

Centro e tipo	Expoente
H , 10s	402.0000, 60.240000, 13.730000 3.905000, 1.2830000, 0.4655000 0.181100, 0.1176000, 0.0763000 0.049600
H , 7p	4.516000, 1.7120000, 0.649000 0.246000, 0.0744000, 0.039200 0.020600
H , 3d	2.250000, 0.7882000, 0.276100

Fixamos que ambas as bases deveriam ter o mesmo número de CGF, neste caso 10 funções do tipo S, 7 P e 3 D, das quais resultam um total de 98 Gaussianas. Cada função do tipo S gera 1 orbital, as do tipo P geram três orbitais (X, Y, Z) e as do tipo D geram 6 orbitais (XX, XY, XZ, YY, YZ, ZZ), para cada hidrogênio. Elas estão centradas sobre os átomos.

As funções do alvo foram calculadas na simetria de equilíbrio ($R_{H_1-H_2} = 1.4a_0$). Os átomos foram fixados em $H_1 = (0, 0, -0.7a_0)$ e $H_2 = (0, 0, +0.7a_0)$, onde a_0 é o raio de Bohr. Ao fixarmos o alvo no eixo \hat{z} é possível explorar as operações de simetria nos cálculos diminuindo assim o custo computacional.

As tabelas 4, 5 e 6 mostram as propriedades moleculares que foram obtidas com as bases A e B. Na tabela 4 as energias foram comparadas com valores teóricos na aproximação Hartree-Fock (HF). As tabelas 5 e 6 os momentos de quadrupolo e polarizabilidades, respectivamente, foram comparados com cálculos teóricos nos quais as bases foram otimizadas para reproduzir adequadamente a grandeza física em questão. Ambas as propriedades também foram comparados com medidas experimentais.

Tabela 4 – Energias das bases A e B comparadas com o limite HF (Hartree-Foch) calculado por Kołos e Wolniewicz [29]. Todas as energias estão em Hartree.

limite HF	Base A	Base B
-1.133629	-1.133622	-1.133612

Tabela 5 – Os momentos de quadrupolo calculados com as bases A e B são comparados com valores teóricos e experimentais disponíveis na literatura. O valor teórico foi calculado por Diercksen e Sadlej [30] com uma base otimizada para esta grandeza física. Os valores experimentais foram medidos por ^a Barnes et al [31] e ^b McLean e Yoshimine [32].

	Q (ea_0^2)
Base A	0.475
Base B	0.493
Teórico	0.487
Experimental	0.474 ± 0.034 ^a
Experimental	0.460 ± 0.021 ^b

Tabela 6 – Os valores de polarização calculados com as bases A e B são comparados com cálculos teóricos e medidas experimentais. Os valores teóricos foram obtidos na tabela I do artigo do Kołos e Wolniewicz^a [33]. Os valores experimentais foram calculados por Nelissen^b et al [34].

	α_0 (a_0^3)	α_2 (a_0^3)
Base A	4.980	1.207
Base B	5.220	1.230
Teórico ^a	5.179	1.203
Expeimental ^b	5.540	1.241

4.3 SEÇÃO DE CHOQUE ELÁSTICA

O foco do trabalho são as seções de choque rotacionais. Porém como a soma da seções de choque rotacionais deve reproduzir a seção de choque elástica a núcleos fixos, nada mais justo que comparar com os resultados disponíveis na literatura. Verifica-se na figura 4 que a nossa curva (linha sólida negra) está com comportamento muito similar a outras teorias e também entra em concordância com

diferentes conjuntos de dados.

A curva presente na figura 4 é a seção de choque elástica obtida com a base A no método resolução da função de Green $3dk$. A figura 5 mostra que ambas as bases estão em concordância, inclusive nos métodos k e $3dk$ o que pode ser considerado um ótimo resultado para a seção de choque total.

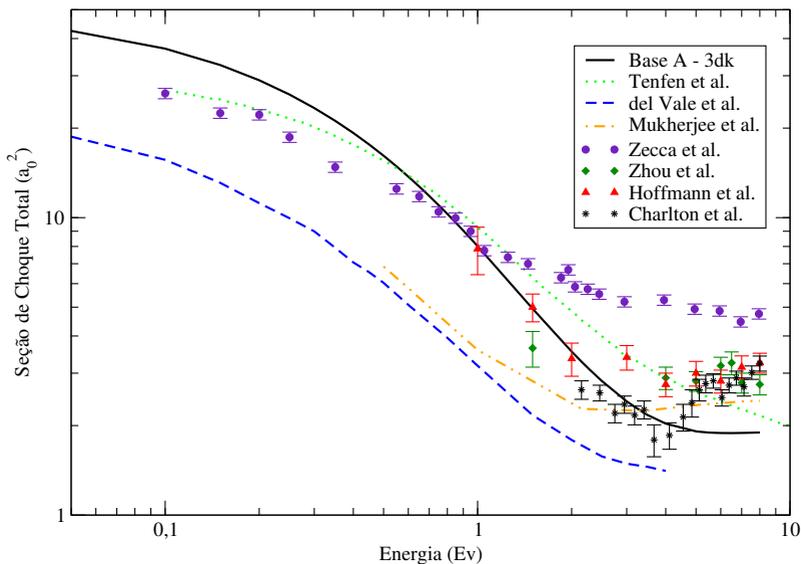


Figura 4 – Nesta gráfico é feita uma comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com as seções de choques mais relevantes na literatura, teóricas e experimentais. A curva sólida preta foi o resultado obtido com a base A usando o método $3dk$. Dentre os resultados teóricos comparados temos a curva verde tracejada por Tenfen et al [35], a curva tracejada azul por Del Valle et al [10], a curva laranja com ponto-traço-ponto por Mukherjee et all [9]. As medidas experimentais foram obtidas por: círculos roxos escuro por Zecca et al [36], losangos verdes por Zhou et al [37], triângulos vermelhos por Hoffman et al [38] e asteriscos roxo claro por Charlton et al [39].

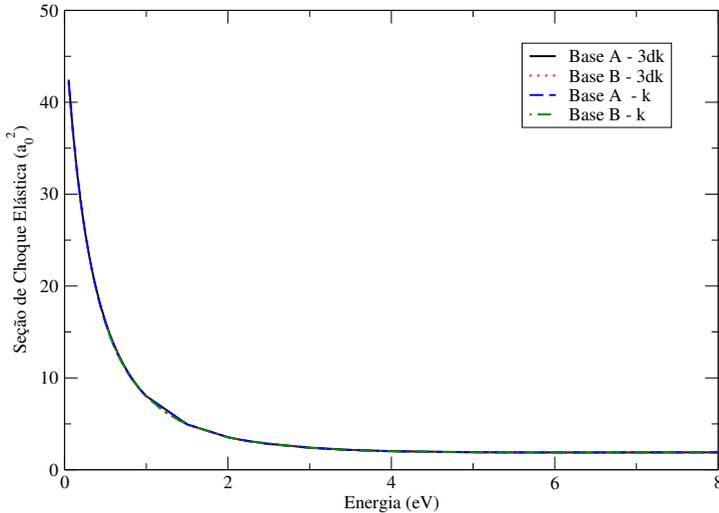


Figura 5 – Nesta figura comparamos os resultados de seção de choque total obtidos em ambas as bases nos métodos 3dk e k.

4.4 SEÇÃO DE CHOQUE ROTACIONAL

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para seções de choque rotacionais utilizando o SMC para o cálculo das amplitudes de espalhamento a núcleos fixos e a ARA para o desacoplamento dos autoestados rotacionais.

Serão apresentados os resultados para as transições $J_i = 0 \rightarrow J_f = 2$, a qual é o principal foco deste trabalho e $J_i = 0 \rightarrow J_f = 4$. Será feita a comparação com outros resultados teóricos presentes na literatura, sejam eles cálculos modelo ou teorias mais robustas, as quais também realizaram cálculos na aproximação de rotor rígido.

4.4.1 Transição Rotacional $0 \rightarrow 2$

A fim de fazer uma análise mais minuciosa da transição rotacional $0 \rightarrow 2$ e demonstrar a validade do último critério de escolha das bases (4.12), vamos reescrever a expressão final utilizada para o cálculo, substituindo $J_i = 0$ e $J_f = 2$ e utilizando as propriedades de ortogonalidade dos Clebsch-Gordon, a equação (3.62) fica:

$$\sigma^{0 \rightarrow 2} = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \sum_{l_f l_i} \sum_{m_f m'_f} (-1)^{m_f + m'_f} f_{l_f m_f}^{l_i m_f} (f_{l_f m'_f}^{l_i m'_f})^* \quad (4.13)$$

$$C(l_f l_i 2; -m_f m_f 0) C(l_f l_i 2; -m'_f m'_f 0).$$

Se reescrevermos esta expressão, evidenciando as ondas parciais obtemos:

$$\sigma^{0 \rightarrow 2} = \sum_{l_f l_i} \left[\frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \sum_{\mu\nu} (-1)^{m_f + m'_f} f_{l_f m_f}^{l_i m_f} (f_{l_f m'_f}^{l_i m'_f})^* \quad (4.14)$$

$$C(l_f l_i 2; -m_f m_f 0) C(l_f l_i 2; -m'_f m'_f 0) \right].$$

Precisamos avaliar quais são as ondas parciais que terão maior contribuição na seção de choque rotacional. Para tais propósitos, vamos reescrever a seção de choque total a núcleo fixo (B.10) como:

$$\begin{aligned} \sigma^{FN} &= \frac{1}{4\pi} \left[\sum_{l_f m_f} \left| f_{l_f m_f}^{l_i m_f} \right|^2 + \sum_{l_f \neq l_i} \sum_{m_f} \left| f_{l_f m_f}^{l_i m_f} \right|^2 \right] \\ &= \sum_{l_f} \sigma_{l_f l_f} + \sigma_{nd}, \end{aligned} \quad (4.15)$$

na qual σ_{nd} são os termos *não-diagonais*. A figura 6 demonstra que os termos não diagonais contribuem com menos de 1% da magni-

tude da seção choque total para praticamente todas as energias. Logo os coeficientes da expansão da amplitude de espalhamento a núcleo fixo (3.20) com $l_f = l_i$ tem magnitudes muito maiores do que $l_f \neq l_i$. Podemos perceber também que até aproximadamente $\approx 2 \text{ eV}$ os termos referentes as ondas SS são dominantes, sendo ultrapassados pelas ondas PP a partir desta energia.

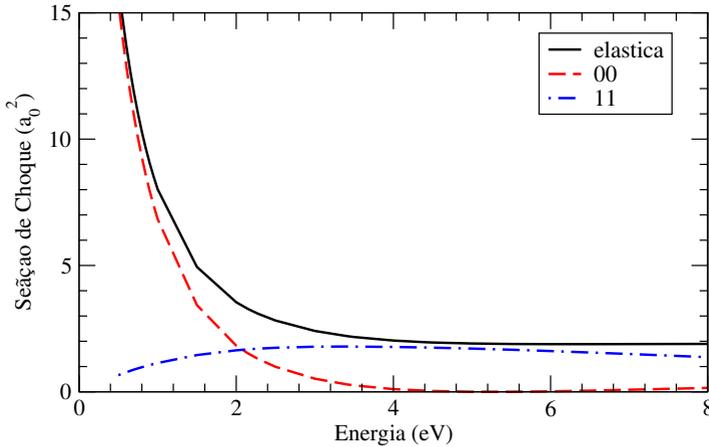


Figura 6 – Comparação entre a seção de choque elástica e as suas ondas parciais. Verifica-se que a soma das curvas referentes as ondas 00 e 11 chegam muito próximas a seção de choque elástica, mostrando que os termos cruzados $l_f \neq l_i$ tem uma contribuição muito pequena, sendo praticamente nula. As contribuições diagonais para $l_f \geq 2$ também tem a sua contribuição desprezível devido a sua magnitude.

Vamos então analisar os termos quando $l_f = l_i$ na equação (4.14). O primeiro passo é verificar como a desigualdade triangular irá afetar os coeficientes de Clebsch-Gordon:

$$|l_f - l_i| \leq 2 \leq l_f + l_i. \quad (4.16)$$

Ao substituímos $l_f = l_i = 0$, podemos ver que não é possível obedecer a desigualdade triangular em ambos os lados simultaneamente, do lado esquerdo temos que $0 \leq 2$, porém do lado direito $2 \leq 0$, o que não é possível. Logo os coeficientes de Clebsch-Gordon para $l_f = l_i = 0$ serão nulos, fazendo com que os coeficientes da expansão da amplitude de espalhamento $f_{0m_f}^{0m_f}$ não contribuam para a seção de choque rotacional. Deste modo o termo com maior magnitude será o com $l_f = l_i = 1$, referente às ondas PP.

Esta análise foi relevante na escolha das bases para que as nossas seções de choque rotacionais reproduzam corretamente a física do problema. As bases nas quais este critério não foi satisfeito foram desconsideradas.

A figura 7 mostra a convergência entre os métodos de cálculo da função de Green k e $3dk$ nos resultados obtidos da base A na seção de choque rotacional $0 \rightarrow 2$ total, ondas PP e DS. Já a figura 8 mostra a convergência das bases A e B nos mesmos cálculos. A base B também apresentou convergência entre os cálculos k e $3dk$.

4.4.1.1 Comparativo com Resultados Presentes na Literatura

Os resultados da transição $0 \rightarrow 2$, na figura 9, foram comparados com resultados obtidos por Mukherjee et al [9] e del Valle e Gianturco [10]. Ambos os cálculos foram realizados na aproximação de rotor rígido e utilizam potenciais modelo PCOP (positron-correlation-polarization-potential).

O potencial de interação e^+H_2 no PCOP é escrito como:

$$V(\vec{r}) = V_{st}(\vec{r}) + V_{cp}(\vec{r}), \quad (4.17)$$

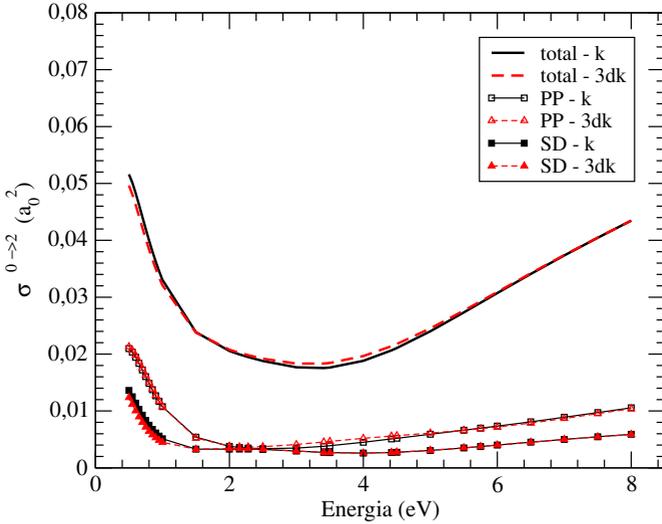


Figura 7 – Convergência entre os métodos de cálculo da função de Green k e $3dk$ para a base A nos cálculos da seção de choque $0 \rightarrow 2$ e as suas ondas parciais.

na qual $V_{st}(\vec{r})$ é o potencial estático. Já o potencial de correlação é escrito como:

$$\begin{aligned}
 V_{cp}(\vec{r}) &= V_{corr}(\vec{r}) & r \leq r_c \\
 V_{cp}(\vec{r}) &= -\frac{1}{2r^4} [\alpha_0 + \alpha_2 P_2(\cos(\theta))] & r \geq r_c.
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

O potencial V_{corr} é obtido pela energia de correlação de um pósitron imerso em um gás de elétrons. Mukherjee et al [9] definiram que o raio de corte r_c do PCOP é exatamente o primeiro ponto em que o potencial de polarização e o de correlação se cruzam. No artigo de del Valle e Gianturco [10] foi definido que $r_c \approx 4.0 a_0$.

As principais diferenças nos resultados obtidos no presente trabalho e os de Mukherjee et al [9] e del Valle e Gianturco [10], são

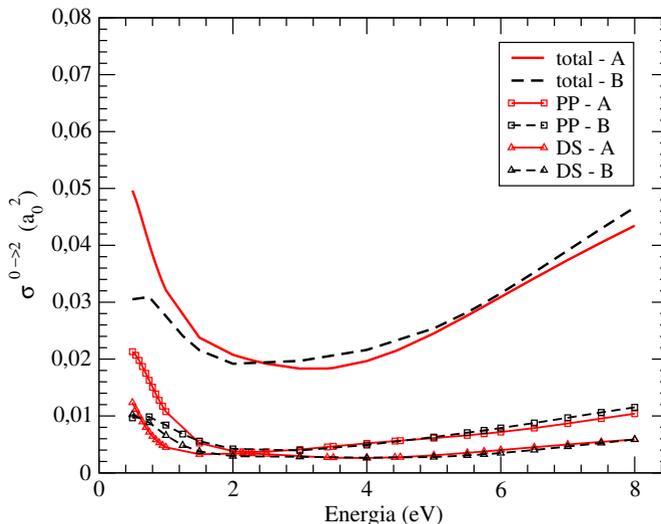


Figura 8 – Convergência no cálculo da seção de choque rotacional $0 \rightarrow 2$ entre as bases A e B e as suas respectivas ondas parciais. Para tal comparação foi utilizado os resultados obtidos pelo método 3dk. Esta comparação foi feita somente no método 3dk pois basa a base B obtemos um comportamento similar ao da base A na figura 7.

devidos ao modelo de correlação pósitron- H_2 adotado em cada metodologia. Esta diferença na descrição, faz com que as nossas seções de choque tenham uma menor magnitude comparados aos cálculos PCOP.

Apesar desta diferença, as metodologias de de Mukherjee et al [9] e del Valle e Gianturco [10] colocam os graus rotacionais diretamente na formulação do seu modelo de espalhamento na aproximação "Close-Coupling", diferente da nossa abordagem que utiliza a ARA para desacoplar os graus rotacionais, possibilitando que seja realizado o cálculo das seções de choques rotacionais com uma amplitude de espalhamento a núcleos fixos.

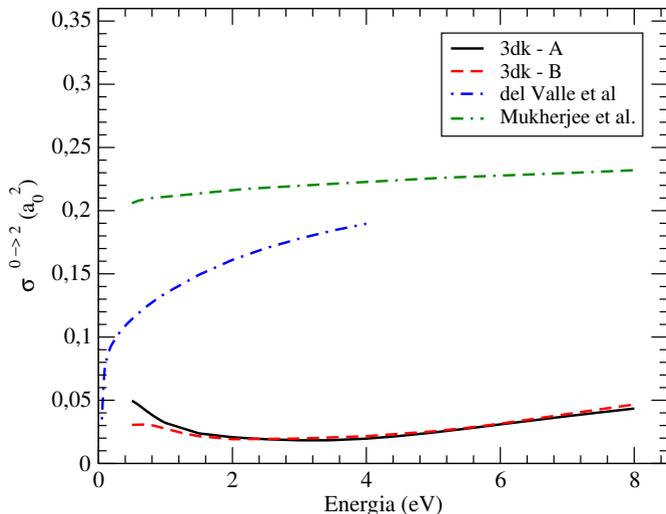


Figura 9 – Seção de choque rotacional $0 \rightarrow 2$ calculada para as Bases A e B na formulação 3dk. Comparamos nossos resultados com a curva verde del Valle e Gianturco [10] e a curva azul Mukherjee et al [9].

A figura 10 faz uma compilação dos primeiros cálculos de excitação rotacional apresentados na literatura. Historicamente Gerjuoy and Stein [7] 1955 foram os primeiros a apresentar um cálculo para elétrons, o qual tem a mesma forma para pósitrons. O método assume os seguintes pressupostos:

- A amplitude de espalhamento foi computada na FBA (é similar para pósitrons e elétrons);
- O potencial de interação foi escrito como uma expansão multipolar onde somente os termos associados a grandes distâncias do pósitron foram considerados e os momentos maiores que o quadrupolo foram descartados (os termos de monopolo e dipolo são nulos devido a natureza da molécula);

A expressão resultante no modelo GS (Gerjuoy and Stein) [7], feita explicitamente para uma transição $J_i \rightarrow J_i + 2$ é:

$$\sigma_{GS}^{k_i, J_i \rightarrow k_f, J_i + 2} = \frac{8\pi k_f}{15 k_i} Q^2 \frac{(J_i + 1)(J_i + 2)}{(2J_i + 1)(2J_i + 3)}, \quad (4.19)$$

na qual J_i é o estado inicial e Q é o momento de quadrupolo em unidades de ea_0^2 . Para energias longe do limiar da transição rotacional $k_f \approx k_i$. Logo para a transição $0 \rightarrow 2$, a seção de choque fica praticamente constante e é proporcional a Q^2 . A linha pontilhada em azul demonstra $\sigma_{GS}^{0 \rightarrow 2}$ para $Q = 0.474 ea_0^2$.

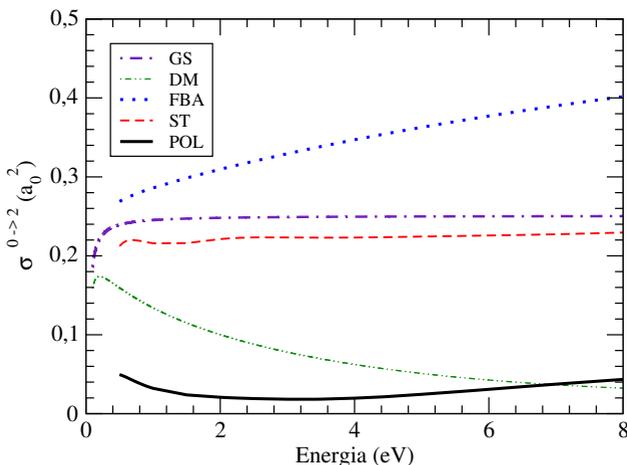


Figura 10 – Seção de choque rotacional calculada em diferentes métodos e aproximações. As legendas são GS - Gerjuoy-Stein [7]; DM - Dalgarno- Moffet [8]; FBA é a seção de choque calculada na primeira aproximação de Born; ST é o cálculo via SMC na aproximação estática; POL é o cálculo via SMC com potencial estático e de polarização gerada pela base A no método 3dk.

Em 1963 Dalgarno e Moffet [8] propuseram um modelo na mesma linha do GS adicionando polarização, ou seja, o potencial

utilizado tem a seguinte forma:

$$V(\vec{r}) = \left[\pm \frac{Q}{r^3} - \frac{\alpha_2}{2r^4} \right] P_2(\vec{r} \cdot \vec{s}), \quad (4.20)$$

o sinal positivo é válido para pósitrons, já o negativo é para elétrons. Utilizando o potencial (4.20), as seções de choque rotacionais na teoria de DM [8] ficam:

$$\begin{aligned} \sigma_{DM}^{k_i, J_i \rightarrow k_f, J_i+2} = \sigma_{GS}^{k_i, J_i \rightarrow k_f, J_i+2} & \left[1 \pm \frac{\pi}{4k_i} \frac{\alpha_2}{Q} \left(k_i^2 - \frac{\Delta k^2}{4} \right) \right. \\ & \left. + \frac{9\pi 2}{512} \left(\frac{\alpha_2}{Q} \right)^2 \left(k_i^2 - \frac{\Delta k^2}{2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.21)$$

O sinal positivo representa a seção de choque rotacional para o elétron, já o sinal negativo é para o pósitron. O termo Δk é:

$$\Delta k = k_i^2 - k_f^2 = 4(2J_i + 3)B, \quad (4.22)$$

onde B é a constante rotacional do H_2 ($B_{rot} = 7.544 \text{ meV}$). Ao analisarmos a equação (4.21) é possível verificar que se desligarmos a polarização $\alpha_2 = 0$, recuperamos o resultado de GS (4.19).

Na figura 10 comparamos os resultados com outros modelos além do GS e DM. No cálculo FBA + ARA, consideramos que o potencial de interação pósitron- H_2 pode ser expandido na seguinte forma:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\lambda=0,2,4,\dots} f_\lambda(\vec{r}) P_\lambda(\vec{r} \cdot \hat{s}), \quad (4.23)$$

onde f_λ são os coeficientes da expansão multipolar (monopolo, dipolo,...). No caso da molécula de H_2 devido a sua simetria, somente termos com λ par não são nulos. No caso do modelo de GS e DM esta

expansão é realizada somente para grandes distâncias do pósitron, já no cálculo FBA são consideradas também as pequenas distâncias do pósitrons. Esta diferença na descrição da expansão multipolar faz com que a seção de choque rotacional $0 \rightarrow 2$ cresça a medida que a energia do pósitron cresce.

Na última curva proposta (**ST**), mantemos somente o potencial estático, desligando a polarização. Isto faz com que a seção de choque fique praticamente constante independente do valor da energia incidente do pósitron.

Analisando os resultados para a transição $0 \rightarrow 2$ foi possível observar que ao melhorarmos a correlação entre o pósitron e a molécula de H_2 as seções de choque rotacionais são bastante afetadas, fazendo com que a sua magnitude caia. Isto certamente afetará o processo resfriamento do pósitron em um meio gasoso. Para conseguir fazer tal estudo precisaríamos chegar em energias térmicas ($\approx meV$), o que infelizmente não é possível com a ARA.

4.4.2 Transição Rotacional $0 \rightarrow 4$

A segunda transição rotacional estudada é a $J_i = 0 \rightarrow J_f = 4$. Foram feitos os estudos para as bases A e B nos mesmos moldes da $0 \rightarrow 2$. A figura 11 mostra os resultados para esta transição obtidos para as bases A e B nos métodos k e 3dk. Verifica-se que para esta transição obtemos diferenças em magnitude entre as bases A e B no limite entre 0.5 e 3.2 eV, porém o comportamento da curva é similar.

Da mesma forma que a transição $0 \rightarrow 2$, os resultados foram comparados com os obtidos por Mukherjee et al [9] e del Valle e Gianturco [10].

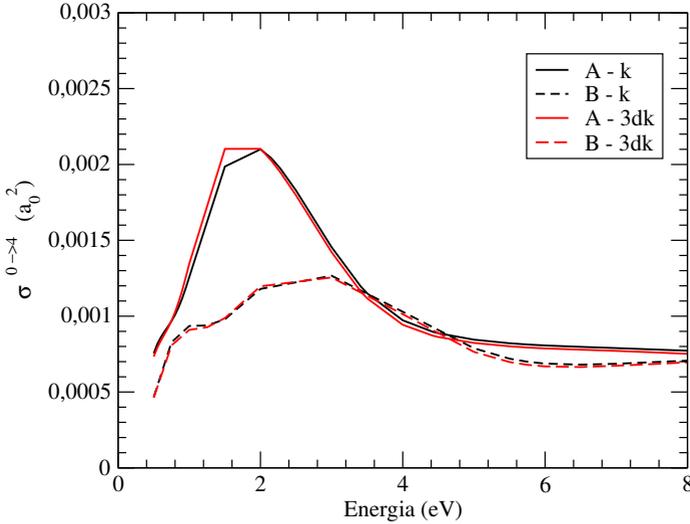


Figura 11 – Seções de choques rotacionais $0 \rightarrow 4$ calculadas para as bases A e B nos métodos k e 3dk.

Além dos resultados presentes na literatura, calculamos a seção de choque rotacional utilizando a mesma teoria de GS para transições $J \rightarrow J+4$. Neste modelo verifica-se que diferente da seção de choque $0 \rightarrow 2$ que é uma transição quadrupolar, esta será hexadecapolar. Os termos maiores que o hexadecapolo foram desconsiderados e devido as regras de seleção dos coeficientes de Clebsh-Gordan, as transições de quadrupolo são nulas. Obtemos então a seguinte expressão para as seções de choque rotacionais :

$$\sigma_{GS}^{J \rightarrow J+4} \approx \frac{k_f}{k_i} [k^4 a_0^6] \left(\frac{H}{\epsilon a_0^4} \right)^2 \frac{2\pi}{178605} \frac{(J+1)(J+2)(J+3)(J+4)}{(2J+1)(2J+3)(2J+5)(2J+7)}, \quad (4.24)$$

na qual H é o momento de hexadecapolo da molécula de H_2 e

$k^2 \approx k_i^2 + k_f^2$. Os parâmetros utilizados foram $H = 0.1 ea_0^4$ [40].

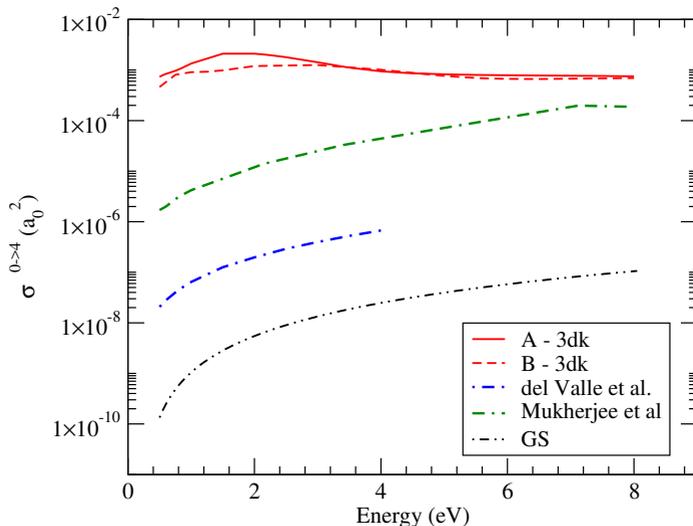


Figura 12 – Comparativo entre as seções de choque rotacionais calculadas no presente trabalho e as disponíveis na literatura calculadas por Mukherjee et al [9] e del Valle e Gianturco [10]. Comparamos também com o modelo GS para $J \rightarrow J + 4$

A figura 12, em escala logarítmica, mostra os resultados para transição $0 \rightarrow 4$ calculados para as bases A (curva vermelha cheia) e B (curva vermelha tracejada) na formulação 3dk comparados com os resultados na aproximação de rotor rígido de Mukherjee et al [9] (curva verde) e del Valle e Gianturco [10] (curva azul). Comparamos também com $\sigma_{GS}^{0 \rightarrow 4}$ (equação 4.24). Verifica-se que diferente da transição $0 \rightarrow 2$ nossos resultados são maiores em magnitude que os cálculos feitos com potenciais modelo.

Os cálculos realizados por Mukherjee et al [9] e del Valle e Gianturco [10] tem comportamento similar ao cálculo GS. Observa-se também que os três cálculos parecem tender a saturação no limite de

maiores energias. No caso da GS no limite em que $k_f \approx k_i$ a equação (4.24) fica proporcional a k^4 . Comparado com estes modelos nossas cálculos tem um comportamento mais suave, sendo praticamente constante.

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

No presente trabalho, conseguimos desenvolver com sucesso um protocolo para escolha das bases (CGF's) utilizadas nos cálculos de seções de choque rotacionais. Tal metodologia será usada futuramente nos próximos trabalhos do grupo de pesquisa, sejam eles para seções de choque elásticas ou rotacionais.

Os artigos de Morrison et al [41] e Lane and Geltman [42] afirmavam que no espalhamento de elétrons pela molécula de H_2 ondas P-P deveriam dominar no espalhamento rotacional $0 \rightarrow 2$. Porém nenhum deles realizava uma demonstração matemática de como este processo ocorria. Devido a similaridade no espalhamento de elétrons e pósitrons não víamos motivos para tal processo ser diferente nas nossas seções de choque rotacionais. Neste trabalho foi possível demonstrar matematicamente o porque deste tipo de onda é dominante (seção 4.4.1). Este foi primordial para a validação das CGF's utilizadas no espalhamento rotacional.

Com este trabalho foi possível entender melhor o porque das ondas P-P dominarem o espalhamento rotacional, pois até então os artigos de Morrison et al [41] e Lane and Geltman [42] afirmavam que isto deveria ocorrer no espalhamento $e^- - H_2$, porém não davam provas matemáticas provando esta afirmação. Existem diferenças na formulação do espalhamento entre elétrons e pósitrons, porém não são grandes o suficiente para nos fizesse acreditar que tal resultado deveria ser diferente. Na seção 4.4.1 esta prova foi realizada.

Ao compararmos nossos resultados de excitação rotacional com metodologias modelo GS [7] e DM [8] além de cálculos teóricos mais robustos como Mukherjee et al [9] e del Valle e Gianturco [10], os quais utilizaram potencial do tipo PCOP, verificou-se que a forma

como a correlação e^+-H_2 é descrita afeta mais as seções de choque rotacionais se comparado à cálculos que utilizam funções de ondas de espalhamento mais robustas. Os modelos GS e DM trabalham com a primeira aproximação de Born e os cálculos PCOP utilizam funções de onda mais robustas que incluem os graus rotacionais na sua formulação.

Ao analisarmos as seções de choque rotacionais $0 \rightarrow 2$, foi possível observar que uma melhor descrição desta correlação, no caso do SMC, faz com que a magnitude da seção de choque caia consideravelmente em comparação com os outros cálculos. Outra diferença é que os nossos resultados são quase constantes na faixa de energia de $0.5 \text{ eV} \approx 8.0 \text{ eV}$, enquanto os outros tendem a ter um certo crescimento na magnitude da seção de choque rotacional a medida que a energia aumenta.

Na transição rotacional $0 \rightarrow 4$, diferente do esperado em relação aos resultados obtidos em $\sigma^{0 \rightarrow 2}$, houve a inversão das magnitudes das seções de choque. Os resultados de Mukherjee et al [9] e del Valle e Gianturco [10] tem um comportamento muito similar aos da formulação GS $\sigma_{GS}^{0 \rightarrow 4}$ e o nosso resultado continua sendo praticamente constante.

As perspectivas futuras para este trabalho são adicionar os graus rotacionais diretamente na função de onda, fazendo com que seja possível estudarmos o regime de energias térmicas ($\approx \text{meV}$) e então calcularmos as curvas de resfriamento de pósitrons em meios gasosos tal como foi realizado as medições por Natisin et al [5].

REFERÊNCIAS

- [1] P. A. M. Dirac. The quantum theory of the electron. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 117(778):610–624, 1928.
- [2] Carl D. Anderson. The positive electron. *Phys. Rev.*, 43:491–494, Mar 1933.
- [3] C M Surko, G F Gribakin, and S J Buckman. Low-energy positron interactions with atoms and molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 38(6):R57, 2005.
- [4] S J Tao, J H Green, and G J Celitans. Thermalization of positrons in argon. *Proceedings of the Physical Society*, 81(6):1091, 1963.
- [5] M R Natisin, J R Danielson, and C M Surko. Positron cooling by vibrational and rotational excitation of molecular gases. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47(22):225209, 2014.
- [6] A. Banković, S. Dujko, R.D. White, S.J. Buckman, and Z.Lj. Petrović. Monte carlo simulation and boltzmann equation analysis of non-conservative positron transport in {H2}. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 279:92 – 95, 2012. Proceedings of the Fifth International Conference on Elementary Processes in Atomic Systems Belgrade, Serbia, 21-25 June 2011.
- [7] E. Gerjuoy and S. Stein. Rotational excitation by slow electrons. *Phys. Rev.*, 97:1671–1679, Mar 1955.

-
- [8] A. Dalgarno and R.J. J. Moffett. Rotational excitation of molecular nitrogen by slow electrons. *Proc. Nat. Acad. Sci. India A*, 63:511, 1963.
- [9] T. Mukherjee, A. S. Ghosh, and Ashok Jain. Low-energy positron collisions with h_2 and n_2 molecules by using a parameter-free positron-correlation-polarization potential. *Phys. Rev. A*, 43:2538–2541, Mar 1991.
- [10] J. A. Sabin del Valle and F. A. Gianturco. Collisional 'heating' of molecular rotations by positron impact: a computational analysis of the quantum dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7:318–325, 2005.
- [11] José S. E. Germano and Marco A. P. Lima. Schwinger multichannel method for positron-molecule scattering. *Phys. Rev. A*, 47:3976–3982, May 1993.
- [12] Charles J. Joachain. *Quantum Collision Theory*. Elsevier Science Ltd, 1984.
- [13] A. Temkin and Kashyap V. Vasavada. Scattering of electrons from h_2^+ : The method of polarized single-center orbitals. *Phys. Rev.*, 160:109–117, Aug 1967.
- [14] A. Temkin, K. V. Vasavada, Edward S. Chang, and A. Silver. Scattering of electrons from h_2^+ . ii. *Phys. Rev.*, 186:57–66, Oct 1969.
- [15] Edward S. Chang and A. Temkin. Rotational excitation of diatomic molecules by electron impact. *Phys. Rev. Lett.*, 23:399–403, Aug 1969.
- [16] M.E. Rose. *Elementary Theory of Angular Momentum*. Inc. London, 1957.

-
- [17] V. Devanathan. *Angular Momentum Techniques in Quantum Mechanics*. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [18] A.R. Edmonds. *Angular Momentum in Quantum Mechanics*. New Jersey, 1957.
- [19] Kiyosi O-ohata, Hiroshi Taketa, and Sigeru Huzinaga. Gaussian expansions of atomic orbitals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 21(11):2306–2313, 1966.
- [20] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry. Dover Publications, 1989.
- [21] Edward S. Chang. Elastic scattering of very slow electrons by molecules. *Phys. Rev. A*, 9:1644–1655, Apr 1974.
- [22] F. Arretche and M. A. P. Lima. Electronic excitation of h_2 by positron impact. *Phys. Rev. A*, 74:042713, Oct 2006.
- [23] C.M. Surko and F.A. Gianturco. *New Directions in Antimatter Chemistry and Physics*. Springer Netherlands, 2007.
- [24] G. F. Gribakin. Mechanisms of positron annihilation on molecules. *Phys. Rev. A*, 61:022720, Jan 2000.
- [25] Marco A. P. Lima, Luiz M. Brescansin, Antˆonio J. R. da Silva, Carl Winstead, and Vincent McKoy. Applications of the schwinger multichannel method to electron-molecule collisions. *Phys. Rev. A*, 41:327–332, Jan 1990.
- [26] Neal F. Lane and S. Geltman. Rotational excitation of diatomic molecules by slow electrons: Application to h_2 . *Phys. Rev.*, 160:53–67, Aug 1967.
- [27] Edward S. Chang. Study of $e-\text{h}_2$ scattering near the rotational threshold. *Phys. Rev. A*, 2:1403–1406, Oct 1970.

- [28] J L S Lino, J S E Germano, and M A P Lima. Electronic excitation of h_2 by positron impact: an application of the schwinger multichannel method. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 27(9):1881, 1994.
- [29] W. Kolos and C. C. J. Roothaan. Accurate electronic wave functions for the h_2 molecule. *Rev. Mod. Phys.*, 32:219–232, Apr 1960.
- [30] Geerd H. F. Diercksen and Andrzej J. Sadlej. Finite-field many-body perturbation theory iv. basis set optimization in mbpt calculations of molecular properties. molecular quadrupole moments. *Theoretica chimica acta*, 63(1):69–82, 1983.
- [31] R. G. Barnes, P. J. Bray, and N. F. Ramsey. Variations of hydrogen rotational magnetic moments with rotational quantum number and with isotopic mass. *Phys. Rev.*, 94:893–902, May 1954.
- [32] A. D. McLean and M. Yoshimine. Molecular properties which depend on the square of the electronic coordinates; h_2 and n_2 . *The Journal of Chemical Physics*, 45(10):3676–3681, 1966.
- [33] W. Kolos and L. Wolniewicz. Polarizability of the hydrogen molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 46(4):1426–1432, 1967.
- [34] L. Nelissen, J. Reuss, and A. Dymanus. Measurement of the anisotropy of the static polarizability of molecular hydrogen. *Physica*, 42(4):619 – 625, 1969.
- [35] W. Tenfen, K. T. Mazon, S. E. Michelin, and F. Arretche. Low-energy elastic positron cross sections for h_2 and n_2 using an *ab initio* target polarization. *Phys. Rev. A*, 86:042706, Oct 2012.

- [36] Antonio Zecca, Luca Chiari, A. Sarkar, Kate L. Nixon, and Michael J. Brunger. Total cross sections for positron scattering from h_2 at low energies. *Phys. Rev. A*, 80:032702, Sep 2009.
- [37] S. Zhou, H. Li, W. E. Kauppila, C. K. Kwan, and T. S. Stein. Measurements of total and positronium formation cross sections for positrons and electrons scattered by hydrogen atoms and molecules. *Phys. Rev. A*, 55:361–368, Jan 1997.
- [38] K. R. Hoffman, M. S. Dababneh, Y.-F. Hsieh, W. E. Kauppila, V. Pol, J. H. Smart, and T. S. Stein. Total-cross-section measurements for positrons and electrons colliding with h_2 , n_2 , and co_2 . *Phys. Rev. A*, 25:1393–1403, Mar 1982.
- [39] M Charlton, T C Griffith, G R Heyland, and G L Wright. Total scattering cross sections for low-energy positrons in the molecular gases h_2 , n_2 , co_2 , o_2 and ch_4 . *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 16(2):323, 1983.
- [40] Gabriel Karl, Edward Obryk, and J. D. Poll. The hexadecapole moment of the hydrogen molecule. *Canadian Journal of Physics*, 51(20):2216–2217, 1973.
- [41] Michael A. Morrison, Andrew N. Feldt, and David Austin. Adiabatic approximations for the nuclear excitation of molecules by low-energy electron impact: Rotational excitation of h_2 . *Phys. Rev. A*, 29:2518–2540, May 1984.
- [42] Neal F. Lane and S. Geltman. Rotational excitation of diatomic molecules by slow electrons: Application to h_2 . *Phys. Rev.*, 160:53–67, Aug 1967.
- [43] Donald A. McQuarrie. *Quantum chemistry*. University Science Books,, 2nd edition, 2008.

APÊNDICE A – AUTOESTADOS ROTACIONAIS DA MOLÉCULA DE H_2

Neste anexo serão descritos quem são os autoestados e autoenergias de uma molécula diatômica na aproximação de rotor rígido. Nesta aproximação considera-se que a distância entre os átomos é fixa. Seguimos o tratamento de D. A. McQuarrie [43].

Vamos trabalhar com um sistema de duas partículas de acordo com a figura 13. Na qual a partícula as partículas tem posições l_1 e

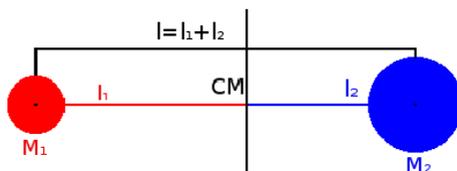


Figura 13 – Aproximação de rotor rígido para uma molécula diatômica, na qual a origem do sistema é o centro do átomo 1.

l_2 em relação ao CM e massas M_1 e M_2 respectivamente.

Vamos considerar que este sistema está rotacionando em torno do seu centro de massa (CM) com l_1 e l_2 fixos. Logo $l = l_1 + l_2$ é constante. A energia cinética para este sistema pode ser escrita como:

$$T = \frac{M_1 v_1^2}{2} + \frac{M_2 v_2^2}{2}. \quad (\text{A.1})$$

O sistema como um todo rotaciona com uma frequência ν_{rot} ciclos por segundo. Logo as velocidades das partículas podem ser escritas

como:

$$v_1 = 2\pi l_1 \nu_{rot} \quad (\text{A.2})$$

e

$$v_2 = 2\pi l_2 \nu_{rot}. \quad (\text{A.3})$$

Inserindo as equações (A.2) e (A.3) em (A.1) obtemos:

$$T = \frac{M_1 l_1^2 \omega^2}{2} + \frac{M_2 l_2^2 \omega^2}{2} = \frac{I \omega^2}{2}, \quad (\text{A.4})$$

com

$$I = M_1 l_1^2 + M_2 l_2^2. \quad (\text{A.5})$$

Sabemos que $l = l_1 + l_2$ e para o CM $l_1 M_1 = l_2 M_2$. Podemos escrever l_1 e l_2 como:

$$l_1 = \frac{M_2}{M_1 + M_2} l \quad (\text{A.6})$$

e

$$l_2 = \frac{M_1}{M_1 + M_2} l. \quad (\text{A.7})$$

Sabemos que a massa reduzida é definida como:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}. \quad (\text{A.8})$$

Substituindo as equações (A.6 a A.8) na equação (A.5) obtemos uma expressão para o momento de inércia que depende somente da massa reduzida e da separação internuclear do sistema:

$$I = \mu l^2. \quad (\text{A.9})$$

O momento angular de um corpo rotacionando em torno do CM pode ser escrito em função do seu momento de inércia e de sua frequência angular (ω), conforme:

$$L = I\omega, \quad (\text{A.10})$$

então a energia cinética pode ser reescrita como:

$$T = \frac{L^2}{2I}. \quad (\text{A.11})$$

Como não temos um potencial de interação, sobrando somente o termo referente a energia cinética, podemos escrever a Hamiltoniana para um rotor rígido ($\vec{r} = cte$) como:

$$\hat{H} = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2. \quad (\text{A.12})$$

Na qual ∇^2 é o laplaciano em coordenadas cartesianas. Em coordenadas esféricas, levando em conta que $r = l = cte$, a Hamiltoniana (equação A.12) é escrita como:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu l^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

reescrevendo-a em termos do momento angular:

$$\hat{H} = \frac{L^2}{2I} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right]. \quad (\text{A.14})$$

Na aproximação de rotor rígido, teremos somente a parte angular. Devido a isso os autoestados da Hamiltoniana vão depender somente das variáveis θ e ϕ , com as quais o sistema é completamente descrito. Neste caso os autoestados que satisfazem a Hamiltoniana da equação (A.14) são os harmônicos esféricos $Y_{JM}(\theta, \phi)$ [43]. Por conseguinte a equação de Schroedinger para este sistema torna-se:

$$\hat{H}Y_{JM}(\theta, \phi) = EY_{JM}(\theta, \phi). \quad (\text{A.15})$$

Substituindo a equação (A.14) na equação de Schroedinger para o rotor rígido (A.15), obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{L^2}{2I} Y_{JM}(\theta, \phi) &= -\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right] Y_{JM}(\theta, \phi) \\ &= E Y_{JM}(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Conhecemos os autovalores do operador L^2 atuando nos harmônicos esféricos:

$$\frac{L^2}{2I} Y_{JM}(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) Y_{JM}(\theta, \phi) = E Y_{JM}(\theta, \phi). \quad (\text{A.17})$$

Obtemos então as autoenergias rotacionais:

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = B J(J+1), \quad (\text{A.18})$$

na qual B é a constante rotacional da molécula e depende do seu momento de inércia. Ela é definida como:

$$B = \frac{\hbar^2}{2I}. \quad (\text{A.19})$$

Para a molécula de H_2 , $B_{rot} = 7.544 \text{ meV}$.

Desta forma se utilizarmos a aproximação de rotor rígido para uma molécula diatômica, verificamos que seus autoestados rotacionais serão os harmônicos esféricos $Y_{JM}(\theta, \phi)$ e a equação (A.18) nos fornece as autoenergias dos níveis rotacionais da molécula.

APÊNDICE B – SOMA DAS SEÇÕES DE CHOQUE ROTACIONAIS A NÚCLEOS FIXOS

Na tabela 1 mostramos que dado um estado rotacional inicial J_i e somando sobre todos os estados finais J_f , devemos obter a seção de choque elástica calculada a núcleos fixos:

$$\sum_{J_f} \sigma^{J_i \rightarrow J_f} = \sigma_{elas}. \quad (\text{B.1})$$

Nesta demonstraremos a equação (B.1). Partiremos da equação (3.62):

$$\begin{aligned} \sigma^{J_i \rightarrow J_f} = & \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \sum_{l_f l_i} \sum_{m_f m'_f} f_{l_f m_f}^{l_i m_f} (f_{l_f m_f}^{l_i m'_f})^* (-1)^{m_f + m'_f} \\ & \sum_j C(J_i j J_f; 000)^2 C(l_f l_i j; -m_f m_f 0) C(l_f l_i j; -m'_f m'_f 0). \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Longe do limiar de excitação rotacional temos que $k_f \sim k_i$ (isto é possível pois as energias envolvidas nas transições são da ordem de meV .) A expressão (B.2) fica:

$$\begin{aligned} \sigma^{J_i \rightarrow J_f} = & \frac{1}{4\pi} \sum_{l_f l_i} \sum_{m_f m'_f} f_{l_f m_f}^{l_i m_f} (f_{l_f m_f}^{l_i m'_f})^* (-1)^{m_f + m'_f} \\ & \sum_j C(J_i j J_f; 000)^2 C(l_f l_i j; -m_f m_f 0) C(l_f l_i j; -m'_f m'_f 0). \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Somando sob todos os estados finais, obtemos:

$$\sum_{J_f} \sigma^{J_i \rightarrow J_f} = \frac{1}{4\pi} \sum_{l_f l_i} \sum_{m_f m'_f} f_{l_f m_f}^{l_i m_f} (f_{l_f m_f}^{l_i m'_f})^* (-1)^{m_f + m'_f} \sum_j C(l_f l_i j; -m_f m_f 0) C(l_f l_i j; -m'_f m'_f 0) \sum_{J_f} C(J_i j J_f; 000)^2. \quad (\text{B.4})$$

Os coeficientes de Clebsch-Gordan gozam da seguinte propriedade [16]:

$$\sum_{j, m} C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) C(j_1 j_2 j; m'_1 m'_2 m) = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}, \quad (\text{B.5})$$

a partir da qual podemos concluir que:

$$\sum_{J_f} C(J_i j J_f; 000)^2 = 1. \quad (\text{B.6})$$

Temos então:

$$\sum_{J_f} \sigma^{J_i \rightarrow J_f} = \frac{1}{4\pi} \sum_{l_f l_i} \sum_{m_f m'_f} f_{l_f m_f}^{l_i m_f} (f_{l_f m_f}^{l_i m'_f})^* (-1)^{m_f + m'_f} \sum_j C(l_f l_i j; -m_f m_f 0) C(l_f l_i j; -m'_f m'_f 0) \quad (\text{B.7})$$

. Aplicando a propriedade (3.52) para os coeficientes de Clebsch-Gordan restantes chegamos em:

$$\sum_j C(l_f l_i j; -m_f m_f 0) C(l_f l_i j; -m'_f m'_f 0) = \delta_{m_f m'_f}. \quad (\text{B.8})$$

Obtemos então que a soma das seções de choque rotacionais fica:

$$\sum_{J_f} \sigma^{J_i \rightarrow J_f} = \frac{1}{4\pi} \sum_{l_f l_i m_f} |f_{l_f m_f}^{l_i m_f}|^2. \quad (\text{B.9})$$

Ao inserirmos a expansão (3.20) na equação (3.9):

$$\sigma_{elas} = \frac{1}{4\pi} \sum_{l_f l_i m_f} |f_{l_f m_f}^{l_i m_f}|^2, \quad (\text{B.10})$$

a partir da qual concluímos que:

$$\sum_{J_f} \sigma^{J_i \rightarrow J_f} = \sigma_{elas}. \quad (\text{B.11})$$

Esta expressão nos mostra que, para um estado inicial fixo J_i , somando sobre todos os estados possíveis J_f , reproduzimos exatamente a seção de choque elástica a núcleos fixos (FN). Este foi o principal teste utilizado para validar o código que realiza o cálculo das seções de choque rotacionais $\sigma^{J_i \rightarrow J_f}$.

APÊNDICE C – PROPRIEDADES DOS COEFICIENTES DA EXPANSÃO DA AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO

Neste apêndice será feita a dedução das propriedades dos coeficientes $f_{l_i m_i}^{l_f m_f}$, os quais são provenientes da expansão da amplitude de espalhamento nos harmônicos esféricos (3.20). Vamos provar as seguintes propriedades:

$$f_{l_i m_i}^{l_f m_f} = 0 \quad \text{se} \quad m_i \neq m_f \quad (\text{C.1})$$

e

$$f_{l_i m}^{l_f m} = f_{l_i -m}^{l_f -m}. \quad (\text{C.2})$$

Para tais objetivos, devemos respeitar a seguinte condição da amplitude de espalhamento:

$$f[\vec{k}_f, \vec{k}_i] = f[-\vec{k}_f, -\vec{k}_i] \quad \rightarrow \quad l_i + l_f = \text{par}. \quad (\text{C.3})$$

Esta propriedade é proveniente da propriedade de paridade dos harmônicos esféricos, de acordo com a equação D.12 do livro de V. Devanathan [17]:

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (\text{C.4})$$

Ao aplicarmos a paridade nos harmônicos esféricos da amplitude de espalhamento no BF (equação 3.18), obtemos a seguinte expressão:

$$Y_{l_f m_f}(-\hat{k}_f) Y_{l_i m_i}^*(-\hat{k}_i) = (-1)^{l_f} Y_{l_f m_f}(\hat{k}_f) (-1)^{l_i} Y_{l_i m_i}^*(\hat{k}_i). \quad (\text{C.5})$$

Ao analisar a equação (C.5) concluímos que a condição de paridade da amplitude de espalhamento (C.3) implica que $l_i + l_f = \text{par}$, pois neste caso o termo $(-1)^{l_i + l_f} = 1$ fazendo com que o produto

destes harmônicos esféricos, nesta condição, seja invariante a esta transformação.

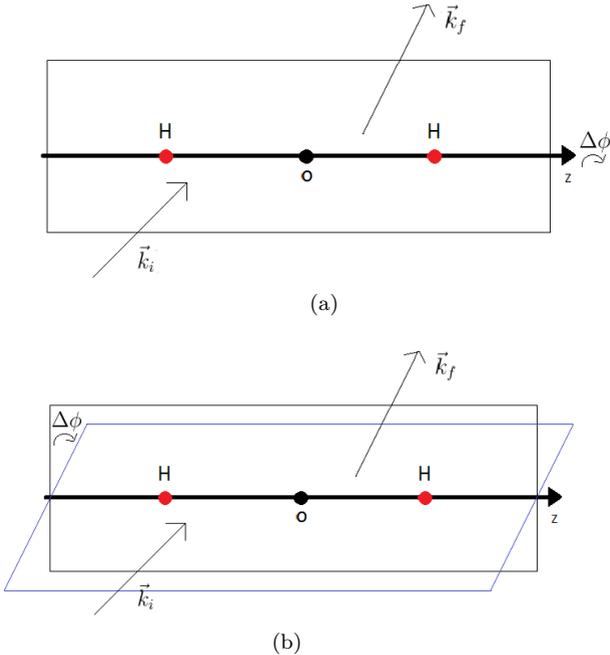


Figura 14 – A figura 14a representa uma versão pictórica em que o pósitron com uma direção incidente \hat{k}_i , após interagir com a molécula de H_2 é espalhado em uma direção \hat{k}_f . A figura 14b mostra a situação na qual o espalhamento ocorre em um plano diferente, com outro ângulo ϕ . Verifica-se que neste novo plano que a relação entre as direções incidente e espalhadas da partícula permanecem inalteradas.

Os coeficientes $f_{l_i m_i}^{l_f m_f}$ podem ser escritos como:

$$\begin{aligned}
 f_{l_i m_i}^{l_f m_f}(k_f, k_i) &\equiv \int d\hat{k}_f \int d\hat{k}_i Y_{l_i m_i}(\hat{k}_i) Y_{l_f m_f}^*(\hat{k}_f) f[\vec{k}_f, \vec{k}_i] \\
 &= \int_0^\pi \sin \theta_f d\theta_f \int_0^{2\pi} d\phi_f \int_0^\pi \sin \theta_i d\theta_i \int_0^{2\pi} d\phi_i \quad (\text{C.6}) \\
 &Y_{l_i m_i}(\hat{k}_i) Y_{l_f m_f}^*(\hat{k}_f) f[\theta_f, \phi_f; \theta_i, \phi_i].
 \end{aligned}$$

Na figuras 14a e 14b podemos observar que um único vetor não define um plano. No entanto, dados \hat{k}_i e \hat{k}_f temos um plano de colisão bem definido.

Claramente este plano de colisão deve fornecer a mesma seção de choque se rotacionarmos o mesmo por um ângulo $\Delta\phi$. Podemos então fixar $\phi_i = \phi_f$ pois esta condição simplesmente estabelece que a amplitude de espalhamento é invariante por rotações (em torno do eixo molecular) do plano de colisão.

Vamos então reescrever a amplitude de espalhamento como:

$$f[\theta_f, \phi_f; \theta_i, \phi_i] = f[\theta_f, \theta_i] \delta(\phi_i - \phi_f). \quad (\text{C.7})$$

Substituindo (C.7) em (C.6), obtemos:

$$\begin{aligned}
 f_{l_i m_i}^{l_f m_f}(k_f, k_i) &= \int_0^\pi \sin \theta_f d\theta_f \int_0^{2\pi} d\phi_f \int_0^\pi \sin \theta_i d\theta_i \int_0^{2\pi} d\phi_i \\
 &\quad Y_{l_i m_i}(\theta_i, \phi_i) Y_{l_f m_f}^*(\theta_f, \phi_f) f[\theta_f, \theta_i] \delta(\phi_i - \phi_f) \\
 &= \int_0^\pi \sin \theta_f d\theta_f \int_0^\pi \sin \theta_i d\theta_i \\
 &\quad \left[\int_0^{2\pi} d\phi Y_{l_i m_i}(\theta_i, \phi) Y_{l_f m_f}^*(\theta_f, \phi) \right] f[\theta_f, \theta_i],
 \end{aligned} \tag{C.8}$$

ao analisar somente o termo dentro dos colchetes verificamos que:

$$\begin{aligned}
 \int_0^{2\pi} d\phi Y_{l_i m_i}(\theta_i, \phi) Y_{l_f m_f}^*(\theta_f, \phi) &\sim \int_0^{2\pi} d\phi e^{i(m_i - m_f)\phi} \\
 &= \begin{cases} 2\pi & \text{se } m_i = m_f \\ 0 & \text{se } m_i \neq m_f \end{cases}
 \end{aligned} \tag{C.9}$$

Concluimos então que $m_f = m_i = m$ e a propriedade (C.1) está provada. Segue que a expressão final para o cálculo dos coeficientes $f_{l_i m}^{l_f m}$ é:

$$\begin{aligned}
 f_{l_i m}^{l_f m}(k_f, k_i) &= \int_0^\pi \sin \theta_f d\theta_f \int_0^\pi \sin \theta_i d\theta_i \\
 &\quad \left[\int_0^{2\pi} d\phi Y_{l_i m}(\theta_i, \phi) Y_{l_f m}^*(\theta_f, \phi) \right] f[\theta_f, \theta_i]
 \end{aligned} \tag{C.10}$$

Para provar a equação (C.2), vamos fazer $m \rightarrow -m$ em (C.10):

$$f_{l_i-m}^{l_f-m}(k_f, k_i) = \int_0^\pi \sin \theta_f d\theta_f \int_0^\pi \sin \theta_i d\theta_i \left[\int_0^{2\pi} d\phi Y_{l_i-m}(\theta_i, \phi) Y_{l_f-m}^*(\theta_f, \phi) \right] f[\theta_f, \theta_i], \quad (\text{C.11})$$

da qual vamos analisar a integral em ϕ

$$\int_0^{2\pi} d\phi Y_{l_i-m}(\theta_i, \phi) Y_{l_f-m}^*(\theta_f, \phi) \rightarrow \int_0^{2\pi} d\phi e^{i(+m-m)\phi} = 2\pi, \quad (\text{C.12})$$

podemos concluir então que:

$$f_{l_i m}^{l_f m} = f_{l_i - m}^{l_f - m}. \quad (\text{C.13})$$

Assim, a propriedade (C.2) também está provada.