



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Eliton Popovicz Seidel

**Colisões com Rearranjo no Princípio Variacional de Schwinger: Espalhamento Elástico,
Formação de Positrônio e Aniquilação de Póstrons por Átomos de Hidrogênio**

Florianópolis

2023

Eliton Popovicz Seidel

**COLISÕES COM REARRANJO NO PRINCÍPIO VARIACIONAL DE
SCHWINGER: ESPALHAMENTO ELÁSTICO, FORMAÇÃO DE
POSITRÔNIO E ANIQUILAÇÃO DE PÓSITRONS POR ÁTOMOS DE
HIDROGÊNIO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do
Grau de Doutorado.

Orientador (UFSC): Prof. Dr. Felipe Arretche

Florianópolis

2023

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

Popovicz Seidel, Eliton

Colisões com rearranjo no princípio variacional de
Schwinger: espalhamento elástico, formação de positrônio e
aniquilação de pósitrons por átomos de hidrogênio / Eliton
Popovicz Seidel ; orientador, Felipe Arretche, 2023.

131 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Física. 2. Pósitrons. 3. Princípio Variacional. 4.
Aniquilação. I. Arretche, Felipe. II. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III.
Título.

Eliton Popovicz Seidel

**COLISÕES COM REARRANJO NO PRINCÍPIO VARIACIONAL DE
SCHWINGER: ESPALHAMENTO ELÁSTICO, FORMAÇÃO DE
POSITRÔNIO E ANIQUILAÇÃO DE PÓSITRONS POR ÁTOMOS DE
HIDROGÊNIO**

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 14 de Abril de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Dr. Milton Massumi Fujimoto - UFPR

Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem - UFSCAR

Dr. Eduardo Inacio Duzzioni - UFSC

Dr. Ivan Helmuth Bechtold - UFSC

Dr. Wagner Tenfen - UFPEL

Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego - UFSC

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Física.

Coordenação do Programa de
Pós-Graduação em Física - UFSC

Prof. Dr. Felipe Arretche
Orientador (UFSC)

Florianópolis, 2023.

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais.

AGRADECIMENTOS

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

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

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

Gostaria de agradecer a todos os colegas que passaram pelo Grupo de Física Atômica e Molecular (GFAM) da UFSC, em especial ao Barp, ao Adolfo e ao Ricardo. Também gostaria de agradecer ao prof. Wagner Tenfen e seus alunos Josiney e Sarah da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL). As reuniões online incluindo os grupos situados na UFSC e na UFPEL durante a pandemia criaram um ótimo ambiente de discussão dos conceitos físicos de nossa área e, definitivamente, contribuíram para este trabalho.

Gostaria de agradecer à Danielle da Silva por todo o apoio e companherismo durante o difícil período do Doutorado.

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

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

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

(P. A. M. Dirac, 1929)

RESUMO

Nesta tese exploramos o Princípio Variacional de Schwinger (PVS) para calcular espalhamento de pósitrons por átomos. O trabalho é desenvolvido em duas partes. Na primeira, consideramos o PVS aplicado para o problema de espalhamento por um potencial semiempírico para descrever a polarização do átomo na presença do pósitron. Nessa aproximação, o problema é reduzido a uma formulação “*single-body*”, de tal forma que nos permite compreender o PVS em detalhes. Em especial, estudamos os efeitos das funções de base nos resultados e desenvolvemos um esquema de construção de base capaz de gerar resultados confiáveis. Na segunda parte, desenvolvemos um funcional, no contexto do PVS, capaz de descrever os efeitos de rearranjo de partículas no problema de três corpos. O funcional é construído levando em conta um sistema de equações de Lippmann-Schwinger projetadas e considerando as configurações apropriadas para descrever os arranjos de partículas na expansão da função de onda do sistema. O método desenvolvido é aplicado para pósitron-Hidrogênio na aproximação estática-acoplada, desconsiderando os efeitos de polarização. Resultados são obtidos para a seção de choque elástica e de formação de positrônio, e também para o parâmetro de aniquilação. Os resultados apresentaram excelente acordo com os calculados por outras metodologias presentes na literatura. Por fim, tomando vantagem do fato de que o PVS fornece a função de onda do sistema, exploramos o mapa de aniquilação para estudar o efeito da formação de positrônio virtual na aniquilação.

Palavras-chave: Física; Pósitrons; Princípio Variacional; Aniquilação.

ABSTRACT

In this thesis we explore the Schwinger Variational Principle (SVP) to calculate positron scattering by atoms. The work is developed in two parts. In the first one, we consider the SVP applied to the problem of scattering by a semi-empirical potential in order to describe the polarization of the atom in the presence of the positron. In this approach, the problem is reduced to a single-body formulation, in such a way that it allows us to understand the PVS in great detail. In particular, we study the effects of the basis functions on results and develop a basis set construction scheme capable of generating reliable results. In the second part, we develop a functional, in the context of SVP, capable of describing the rearrangement effects of particles in the three-body problem. The functional is constructed by taking into account a system of projected Lippmann-Schwinger equations and considering the appropriate configurations to describe the particle arrangements in the wavefunction expansion of the system. The developed methodology is applied to positron-Hydrogen in the static-coupled approximation, disregarding polarization effects. Results are obtained for the elastic and positronium cross section, and also for the annihilation parameter. The results showed excellent agreement with those calculated by other methodologies found in the literature. Finally, taking advantage of the fact that the SVP provides the wave function of the system, we explore the annihilation map to study the effect of virtual positronium formation on annihilation.

Keywords: Physics; Positrons; Variational Principle; Annihilation.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| <p>Figura 1 SCE na PAB e na BSBA em função de k na AE para pósitron-H. Curva tracejada: resultado exato da PAB. Curva sólida: resultado obtido pelo PVS na BSBA.</p> | 52 |
| <p>Figura 2 SCE para $l = 0$ em função de k para pósitron-H. Círculos: resultado para um conjunto de base $4s$. Curva sólida: mesmo que círculos, mas para uma base $5s$. Curva tracejada: mesmo que círculo, mas para uma base $6s$. Curva ponto-traço: resultado para $6s$ obtido usando o teorema óptico (TO). Curva pontilhada: mesmo que a curva tracejada, mas usando a pseudoinversa (PI).</p> | 53 |
| <p>Figura 3 Painel (a): SCE gerada pela onda parcial $l = 0$ para pósitron-H, obtida usando uma base $2s$ (curva sólida), $3s$ (curva tracejada) e $4s$ (curva pontilhada). Painel (b): o mesmo que (a), mas para $l = 1$. Painel (c): o mesmo que (a), mas para $l = 2$. Painel (d): Seção de choque total gerada considerando as ondas parciais $l = 1, 2$ e 3.</p> | 54 |
| <p>Figura 4 SCE para pósitron-Kr na AE. Curva tracejada: gerada por $l = 0$; Curva ponto-traço: mesmo que a curva tracejada, mas para $l = 1$; Curva pontilhada: mesmo que a tracejada, mas para $l = 2$; Curva sólida: SCE somada, com as contribuições de $l = 0, 1$ e 2; Círculos: resultados para pósitron-Kr na AE reportados por Arretche et al. (2019).</p> | 55 |
| <p>Figura 5 Parâmetro de aniquilação para pósitron-hidrogênio. Curva sólida, tracejada e ponto-traço: Z_{eff} calculado via PVS gerado por $l = 0$, $l = 1$ e $l = 2$ respectivamente; Círculo, quadrado e triângulo: Z_{eff} obtido via <i>Close-Coupling</i> (CC) para $l = 0$, $l = 1$ e $l = 2$ respectivamente (RYZHIKH; MITROY, 2000).</p> | 55 |
| <p>Figura 6 Painel esquerdo: potencial estático, de polarização e óptico para pósitron-H em função de x. Painel direito: Potencial estático, de polarização e óptico para pósitron-Ar em função de x. Legendas na figura.</p> | 57 |
| <p>Figura 7 SCE em função de k para $l = 0$ para pósitron-H. Curva pontilhada: calculado na PAB; Curva sólida: obtido via ID; Curva tracejada: obtido no PVS com a base A1; Curva ponto-traço: obtido no PVS com a base B1.</p> | 58 |
| <p>Figura 8 Razão entre a polarizabilidade dipolar efetiva e o valor correto em função de k para pósitron-H. A polarizabilidade dipolar efetiva foi obtida ajustando a SCE efetiva calculada via ID para reproduzir a SCE-A1 da fig. 7.</p> | 58 |
| <p>Figura 9 <i>Kernel</i> da integral da amplitude de espalhamento, como definido em (3.4), em função de x para $l = 0$. A Área Acumulativa (AA) em função de x para cada <i>kernel</i> também é mostrado. O painel superior esquerdo é para $k = 0,01 a_0^{-1}$; o painel superior direito é para $k = 0,35 a_0^{-1}$; o painel inferior esquerdo é para $k = 0,70 a_0^{-1}$; e o painel inferior direito é para $k = 1,00 a_0^{-1}$. Curvas sólidas são os <i>kernels</i> obtidos na ID; Curvas tracejadas são os <i>kernels</i> obtidos no PVS com a base A1; Curvas pontilhadas são as AA na ID; Curvas ponto-traço são as AA no PVS com a base A1.</p> | 60 |
| <p>Figura 10 <i>Kernel</i> do integrando da amplitude de espalhamento, como definido em (3.4), em função de x para $k = 0,75 a_0^{-1}$ e $l = 0$. Curva sólida: <i>kernel</i> obtido via ID; Curva tracejada: <i>kernel</i> obtido pelo PVS na base A1; Curva ponto-traço: <i>kernel</i> obtido pelo PVS na base B1; Curva ponto-traço-traço: <i>kernel</i> obtido na PAB.</p> | 61 |
| <p>Figura 11 Funções de base de $n = 1$ até $n = 5$ para $l = 0$. O painel superior é para</p> | |

| | |
|--|----|
| $g = 1, 0$; e o painel inferior é para $g = 0, 1$ | 62 |
| Figura 12 Parâmetro de aniquilação (Z_{eff}) para pósitron-H em função de k para $l = 0$. O Z_{eff} foi calculado usando a densidade estática do alvo. Curva sólida: Z_{eff} obtido via ID; Curva tracejada: Z_{eff} obtido via PVS com a base A1; Curva ponto-traço: Z_{eff} obtido via PVS com a base B1; Círculos: Z_{eff} obtido via PVS com a base A0,1; Quadrados: Z_{eff} obtido via PVS com a base B0,1. | 63 |
| Figura 13 Função delta Δ^g , como definido em (2.67), calculada para as bases A1 e A0,1 em função de x para $k = 0,7 a_0^{-1}$. Curva sólida: resultado para a base A1; Curva tracejada: resultado para a base A0,1. | 64 |
| Figura 14 SCE para pósitron-Ar em função de k para $l = 0$. Curva sólida: SCE obtido via ID; Curva pontilhada: SCE na PAB; Curva tracejada: SCE obtido via PVS com a base A1; Curva ponto-traço: SCE obtido via PVS com a base B1; Círculos: SCE obtido via PVS com a base A0,1; Quadrados: SCE obtido via PVS com a base B0,1. | 65 |
| Figura 15 Parâmetro de aniquilação (Z_{eff}) para pósitron-Ar em função de k para $l = 0$. O Z_{eff} foi calculado usando a densidade estática do alvo. Curva sólida: Z_{eff} obtido via ID; Curva tracejada: Z_{eff} obtido via PVS com a base A1; Curva ponto-traço: Z_{eff} obtido via PVS com a base B1; Círculos: Z_{eff} obtido via PVS com a base A0,1; Quadrados: Z_{eff} obtido via PVS com a base B0,1. | 66 |
| Figura 16 Painel superior: função radial do pósitron para $l = 0$ em função de x para $k = 0,5 a_0^{-1}$. O “inset” é o mesmo, mas para $x = 0 a_0$ até $x = 0,6 a_0$. Painel inferior: <i>kernel</i> da integral da amplitude de espalhamento, como definido em (3.4), em função de x para $l = 0$ e $k = 0,5 a_0^{-1}$. Legendas na figura. | 67 |
| Figura 17 Mapa de aniquilação (MA) para pósitron-Ar em função de x para $l = 0$ e $k = 0,5 a_0^{-1}$. A densidade eletrônica DE do alvo em seu estado fundamental é mostrado também. Curva tracejada: MA obtido via DI; Círculos: MA obtido via PVS com a base A0,1; Curva sólida: MA obtido via PVS com a base B0,1; Curva pontilhada: densidade eletrônica do Ar no estado fundamental. | 68 |
| Figura 18 SCE para $l = 0$ em função de k abaixo do limiar de abertura de formação de Ps. Legendas na figura. | 88 |
| Figura 19 Parte real do critério Δ^g para $l = 0$ em função de x . Legendas na figura. | 89 |
| Figura 20 SCE para $l = 0$ em função de k acima do limiar de abertura de formação de Ps. Legendas na figura. | 90 |
| Figura 21 Painel superior: Parte real do critério Δ^g para $l = 0$ em função de x . Painel inferior: Parte real do critério $\tilde{\Delta}^g$ para $l = 0$ em função de R . Legendas na figura. | 91 |
| Figura 22 SCE em função de k para $l = 0, 1, 2$ e 3 . Curvas sólidas: resultados obtidos pelo PVS com rearranjo; Círculos: resultados de Higgins e Burke (1991); Quadrados: resultados de (MITROY, 1993). | 92 |
| Figura 23 Painel superior: SCFPs somada em função de k . Curva tracejada: resultado obtido pelo PVS somado até a contribuição $l_{max} = 6$; Curva sólida: resultado obtido pelo PVS somado até a contribuição $l_{max} = 7$; Círculos: resultados de Basu, Banerji e Ghosh (1976). Painel inferior: SCFPs para $l = 0$ em função de k . Curva sólida: resultado obtido pelo PVS; Curva tracejada: resultado reportado por Higgins e Burke (1991); Quadrados: resultados reportados por Mitroy (1993). | 93 |
| Figura 24 Parâmetro de aniquilação em função de k para $l = 0, 1, 2$ e 3 . Curvas sólidas: resultados obtidos pelo PVS; Quadrados: resultados de Ryzhikh e Mitroy (2000). | 94 |

| | |
|---|----|
| Figura 25 Parâmetro de aniquilação em função de k para $l = 0$. Curva sólida: resultado na aproximação SC; Curva tracejada: resultado na AE. | 94 |
| Figura 26 MA em função de k para $l = 0$. Curva sólida: resultado obtido na aproximação SC; Curva tracejada: resultado obtido na AE; Curva ponto-traço: densidade de probabilidade eletrônica do H no estado fundamental. | 95 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|----------|---|-----|
| Tabela 1 | Valores de Z_{eff} para energia térmica fornecidos pelo SMC antes e depois da correção do erro (SMC/ Z) computacional comparados aos valores experimentais reportados em (IWATA et al., 1995; IWATA; GREAVES; SURKO, 1997)..... | 29 |
| Tabela 2 | Parâmetros para a descrição do potencial estático usando a forma geral (2.46). Para pósitron-H o potencial estático é exato e é dado por (2.45), para pósitron-Ar (argônio) e para pósitron-Kr conforme reportado em Salvat et al. (1987). | 38 |
| Tabela 3 | Deslocamento de fase para pósitron-H na AE. <i>a</i> indica os resultados deste trabalho, calculados usando um conjunto de base <i>3s3p3d</i> . <i>b</i> indica os resultados reportados por Burke e Smith (1962). | 52 |
| Tabela 4 | Conversão de unidades atômicas (u.a.) para unidades do Sistema Internacional (SI)..... | 113 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------|------------------------------------|
| H | Hidrogênio |
| SMC | Schwinger Multicanal |
| PVS | Princípio Variacional de Schwinger |
| LS | Lippmann-Schwinger |
| AE | Aproximação Estática |
| Kr | Criptônio |
| PAB | Primeira Aproximação de Born |
| DVS | Decomposição em Valores Singulares |
| PI | Pseudoinversa |
| SCE | Seção de Choque elástica |
| BSBA | Basis Set Born Approximation |
| ID | Integração Direta |
| Ar | Argônio |
| RT | Ramsauer-Townsend |
| AA | Área Acumulada |
| CC | Close-Coupling |
| SC | Static-Coupled |
| SCFPs | Seção de Choque de formação de Ps |
| VPC | Valor Principal de Cauchy |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 25 |
| 2 | PRINCÍPIO VARIACIONAL DE SCHWINGER PARA UM POTENCIAL ESPALHADOR | 31 |
| 2.1 | DEDUÇÃO DO FUNCIONAL DO PVS MULTICANAL | 31 |
| 2.2 | O PVS PARA A APROXIMAÇÃO ESTÁTICA | 35 |
| 2.3 | APROXIMAÇÃO COM POLARIZAÇÃO MODELO | 38 |
| 2.4 | FUNÇÕES DE BASE | 40 |
| 2.5 | CRITÉRIO DE AVALIAÇÃO DE BASE | 43 |
| 2.6 | ALTERNATIVA PARA A FUNÇÃO TENTATIVA | 44 |
| 2.7 | PRIMEIRA APROXIMAÇÃO DE BORN | 45 |
| 2.8 | IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA DO PVS | 46 |
| 3 | RESULTADOS PARA ESPALHAMENTO POR POTENCIAL | 51 |
| 3.1 | RESULTADOS NA APROXIMAÇÃO ESTÁTICA | 51 |
| 3.2 | RESULTADOS NA APROXIMAÇÃO COM POLARIZAÇÃO | 56 |
| 3.2.1 | Pósitron-H | 57 |
| 3.2.2 | Pósitron-Ar | 64 |
| 4 | O PRINCÍPIO VARIACIONAL DE SCHWINGER COM REARRANJO | 69 |
| 4.1 | O PROBLEMA DE TRÊS CORPOS | 69 |
| 4.2 | EQUAÇÃO DE LIPPMANN-SCHWINGER NO PROBLEMA DE TRÊS CORPOS | 73 |
| 4.3 | DESENVOLVENDO O PVS COM REARRANJO | 77 |
| 4.3.1 | Casos limites e a relação com outros funcionais | 82 |
| 4.4 | CONJUNTO DE BASE E CRITÉRIOS DE QUALIDADE | 83 |
| 5 | RESULTADOS COM FORMAÇÃO DE PS | 87 |
| 5.1 | CONVERGÊNCIA COM A BASE E VALORES DO FATOR DE ESCALA .. | 87 |
| 5.2 | PÓSITRON-H | 90 |
| 6 | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS | 97 |
| 6.1 | PVS PARA POTENCIAL MODELO | 97 |
| 6.2 | PVS COM REARRANJO | 97 |
| 6.3 | PERSPECTIVAS FUTURAS | 99 |
| 6.4 | TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS | 100 |
| | REFERÊNCIAS | 103 |
| | APÊNDICE A – Unidades Atômicas | 113 |
| | APÊNDICE B – Estabilidade variacional do PVS | 117 |
| | APÊNDICE C – Cálculo dos elementos de matriz | 121 |

1 INTRODUÇÃO

Na década de 20, um problema desafiava a física: o efeito Zeeman. Este problema originou-se uma vez que a então recém criada teoria quântica ondulatória de Schrödinger (SCHRÖDINGER, 1926) apresentava resultados discrepantes aos observados experimentalmente para sistemas atômicos hidrogenóides na presença de um campo magnético. Neste clássico exemplo de conflito entre teoria e experimento, as medições sugeriam um número duas vezes maior de estados estacionários do que o teoricamente previsto. Na tentativa de eliminar tal desacordo, foi introduzida na teoria quântica a hipótese de que os elétrons giravam em torno de seus próprios eixos (spin), possuindo, portanto, momento angular e magnético (UHLENBECK; GOUDSMIT, 1925; PAULI, 1927; DARWIN, 1927).

A inclusão do modelo de spin na teoria quântica ondulatória gerou, de fato, resultados em relativo acordo com os medidos experimentalmente. No entanto, o físico inglês Paul A. M. Dirac interpretou a necessidade da inclusão do modelo de spin como sendo uma prova da incompletude da teoria quântica ondulatória de Schrödinger. Com isso, Dirac desenvolveu sua própria teoria tendo como principal objetivo explicar o spin sem a necessidade de incluir modelos de forma arbitrária. De fato, em um artigo clássico e de grande beleza matemática, Dirac reportou sua descoberta de que o spin aparecia sem a necessidade de suposições ao formular uma teoria quântica ondulatória invariante por transformada de Lorentz fatorando a equação de Klein-Gordan (DIRAC, 1928).

Além de explicar os resultados experimentais e a origem do spin, a nova teoria desenvolvida por Dirac marcou o início da física da antimatéria. O que torna o artigo ainda mais interessante, é que Dirac não se deu conta de sua incrível descoberta teórica. Ao analisar sua nova equação, ele percebeu que ela apresentaria quatro vezes mais soluções do que as obtidas pela teoria quântica de Schrödinger, duas delas associadas ao elétron com energia cinética positiva, e duas associadas a um “elétron” com carga positiva e energia cinética negativa. Sem saber interpretar os resultados para o elétron com carga positiva, Dirac sugeriu simplesmente rejeitá-los:

“Desde que metade das soluções sejam rejeitadas por se referirem a um elétron com carga $+e$, o número correto restante descreverá o fenômeno da duplicidade”. (DIRAC, 1928)

No entanto, dois anos depois, o próprio Dirac reconheceu que as soluções com energias negativas não poderiam ser simplesmente rejeitadas no contexto da física quântica

(DIRAC, 1930). Sua principal linha de argumentação baseou-se no fato que transições entre os estados de energia positivas e negativas, quando sujeitos à perturbações, eram permitidos pela teoria. Ainda neste artigo, Dirac rechaçou a ideia de uma conexão direta entre as soluções com carga positiva com o próton, como proposta por Weyl (1929), argumentando que, entre outras razões, esta interpretação não respeitaria a lei de conservação de carga elétrica. Ainda assim, Dirac considerou a possibilidade da solução representar um próton sugerindo uma nova interpretação física de sua teoria para contornar os problemas apontados na interpretação de Weyl.

A solução proposta por Dirac foi supor um mar de estados correspondentes à energias negativas (chamados de “Buracos”) que poderiam ser preenchidos por elétrons. Por conta do princípio de exclusão de Pauli, o mesmo estado não poderia ser ocupado por mais do que um elétron. Dirac supôs que a grande parte dos buracos estavam ocupados, de tal forma que transições entre elétrons com energias positivas para o estado com energias negativas fossem extremamente raros. Dirac ainda sugeriu que um buraco se comportava como uma partícula com carga positiva, podendo ser um próton. Outra importante implicação gerada por esta interpretação, é que em uma colisão entre o par elétron-buraco existia a probabilidade do elétron saltar do estado com energia positiva para o com valor negativo, emitindo energia de $2mc^2$ em forma de radiação. Tal processo ficou conhecido como aniquilação.

A nova interpretação sugerida por Dirac sofreu duras críticas pelo físico americano Robert Oppenheimer (OPPENHEIMER, 1930). Usando a terminologia moderna informal, podemos dizer que Dirac tomou um “comment” do Oppenheimer. Em seu artigo, Oppenheimer argumentou que o átomo de Hidrogênio (H), caso fosse formado por um par elétron-buraco como cogitado por Dirac, simplesmente aniquilaria em frações de segundos. Influenciado pelas críticas de Oppenheimer, Dirac abandonou a interpretação de que o buraco poderia corresponder a um próton (DIRAC, 1931). Alternativamente, ele teorizou que a o buraco se manifestava como um antielétron, *i.e.*, uma nova partícula, até então não observada, semelhante ao elétron, porém, com carga contrária. Dirac demonstrou, entretanto, uma baixa expectativa de que o antielétron fosse detectado experimentalmente de fato, devido à dificuldade de encontrá-los na natureza por conta do processo de aniquilação e da falta de tecnologia para uma possível produção em laboratório.

Mesmo com as baixas expectativas de Dirac, o físico americano Carl D. Anderson reportou em 1932 a detecção de partículas se comportando como elétrons positivos ao estudar raios cósmicos utilizando uma câmara de Wilson (ANDERSON, 1932). De fato, a nova partícula que Anderson havia detectado era um antielétron, que recebeu o nome de “Pósitron” (uma conjunção do termo em inglês *Positive Electron*) (ANDERSON, 1933).

Apesar dos artigos revolucionários de Dirac estarem completando quase um século de existência, ainda existem vários problemas em aberto na área da física de pósitrons. Por exemplo, a interação de pósitrons com sistemas complexos, como átomos e moléculas, por exemplo, é, ainda, pouco compreendida. Em especial, a taxa de aniquilação de pósitrons por elétrons presentes nesses alvos complexos é de extrema dificuldade de ser calculada. A taxa de aniquilação para um pósitron imerso em um ambiente gasoso é calculada a partir da relação:

$$\lambda = n v \sigma_{2\gamma}, \quad (1.1)$$

onde n é o número de moléculas por unidade de volume do gás, v é a velocidade relativa entre o pósitron e o elétron alvo e $\sigma_{2\gamma}$ é a seção de choque de aniquilação pósitron-elétron. No limite de baixas energias ($v \ll c$), a seção de choque de aniquilação pósitron-elétron, onde assumimos um elétron livre, calculada via eletrodinâmica quântica, é dada por

$$\sigma_{2\gamma} = \pi r_0^2 \frac{c}{v}, \quad (1.2)$$

onde r_0 é o raio clássico do elétron ($r_0 = e^2/m_e c^2 \approx 2,81 \times 10^{-15} \text{ m}$), c é a velocidade da luz e v é a velocidade relativa. Note que a magnitude da seção de choque de aniquilação é várias ordens de grandeza menor que uma seção de choque elástica pósitron-átomo típica, a saber, da ordem de a_0^2 ($a_0 \equiv 0,529 \times 10^{-10} \text{ m}$). Para a aniquilação de pósitron por um átomo ou molécula, a seção de choque pode ser reparametrizada como:

$$\sigma_{2\gamma} = \pi r_0^2 \frac{c}{v} Z_{eff} \quad (1.3)$$

em que Z_{eff} é o parâmetro de aniquilação, interpretado como o número efetivo de elétrons do alvo que participam do processo de aniquilação. Inicialmente, acreditava-se que na colisão do pósitron com um alvo de Z elétrons, o Z_{eff} deveria variar entre 1 e Z , por conta da interação de repulsão entre o pósitron e o núcleo do alvo. No entanto, o inesperado foi encontrado quando as primeiras medidas do Z_{eff} foram publicadas (PAUL; SAINT-PIERRE, 1963). As taxas de aniquilação obtidas sugeriam valores de Z_{eff} sistematicamente maiores que Z para todas as espécies atômicas e moleculares estudadas no regime de energias térmicas (300 K).

Em uma abordagem inicial, o principal mecanismo capaz de explicar o aumento inesperado de Z_{eff} é a polarização do alvo. A polarização é uma distorção da nuvem eletrônica do alvo em resposta a presença de um campo elétrico, gerado, neste caso, pelo pósitron. Na prática, a densidade eletrônica do alvo aumenta na direção do pósitron, gerando um potencial atrativo que pode anular e até ser mais intenso do que a repulsão do núcleo. Esse potencial atrativo aumenta a densidade positrônica ao redor do alvo, e por conta disso, o processo de aniquilação torna-se mais provável.

O efeito de polarização sozinho, embora contribua significativamente, não é capaz

de explicar os altos valores de Z_{eff} . Outro mecanismo contribui de maneira ainda mais significativa: a formação de positrônio (Ps) virtual. Quando um pósitron se aproxima de um elétron do alvo, existe a possibilidade que estes se liguem e formem uma espécie de átomo exótico, chamado de positrônio. Esse processo pode ser virtual, caso o pósitron incidente não tenha energia suficiente para arrancar o elétron do alvo, ou real, caso contrário. Uma vez que o pósitron se liga ao elétron, a aniquilação é muito provável. Por conta disso, a formação de Ps virtual é a principal componente dos altos valores do parâmetro de aniquilação. O desenvolvimento de um novo método capaz de considerar explicitamente os canais de formação de Ps virtual e real para espalhamento de pósitron por átomo é o objetivo principal desta tese.

Desde o trabalho pioneiro de Massey e Mohr (MASSEY; MOHR, 1954), na década de 50, muitos modelos teóricos foram desenvolvidos para tratar do problema pósitron-átomo. Dentre eles, podemos citar, como exemplo, o método variacional de Kohn (HUMBERSTON; WALLACE, 1972; HUMBERSTON, 1984; ARMOUR; HUMBERSTON, 1991), a teoria Many-Body (GRIBAKIN; KING, 1994; GRIBAKIN; LUDLOW, 2004; GREEN; LUDLOW; GRIBAKIN, 2014), o método *Convergent Close-Coupling* (KADYROV; BRAY, 2000, 2002), a teoria da matriz-T (MITROY, 1993; RYZHIKH; MITROY, 2000), a teoria da Matriz-R (HIGGINS; BURKE; WALTERS, 1990; HIGGINS; BURKE, 1991, 1993), e as equações de Faddeev modificadas (KVITSINSKY; CARBONELL; GIGNOUX, 1995; KVITSINSKY; WU; HU, 1995; HU, 1999; YAKOVLEV; HU; CABALLERO, 2007).

Outro método bem estabelecido e regularmente usado para cálculos de espalhamento de pósitrons é o Schwinger Multicanal (SMC). O SMC é uma aplicação do Princípio Variacional de Schwinger (PVS) que incorpora a natureza multicanal do processo de espalhamento. Tal método foi inicialmente proposto por Takatsuka e McKoy (TAKATSUKA; MCKOY, 1980, 1981) para tratar o espalhamento de elétrons. Após aplicações de sucesso para elétrons colidindo com moléculas (TAKATSUKA; MCKOY, 1984; GIBSON et al., 1984), o SMC foi adaptado por Germano e Lima, em 1993, para calcular espalhamento de pósitrons por moléculas, e, um ano depois, para calcular o parâmetro de aniquilação (Z_{eff}) (GERMANO; LIMA, 1993; SILVA; GERMANO; LIMA, 1994). O método emergiu rapidamente como o único capaz de calcular um Z_{eff} em bom acordo com os valores experimentais de alvos complexos, como o He, H₂, e o C₂H₄ (SILVA; GERMANO; LIMA, 1996). Entretanto, como revelado por Varela, Carvalho e Lima (2002), todos os valores de Z_{eff} previamente reportados pelo SMC estavam superestimados por um fator Z , devido a um erro de programação computacional, e, portanto, o acordo com os valores experimentais era puramente acidental. Todos os valores de Z_{eff} , após correção, ficaram abaixo do valor experimental, como mostrado na tabela 1.

Como sugerido por Gribakin, Young e Surko (2010), o parâmetro de aniquilação

Tabela 1 – Valores de Z_{eff} para energia térmica fornecidos pelo SMC antes e depois da correção do erro (SMC/ Z) computacional comparados aos valores experimentais reportados em (IWATA et al., 1995; IWATA; GREAVES; SURKO, 1997).

| Átomo/Molécula | SMC | SMC/ Z | Exp. |
|-------------------------------|--------|----------|------|
| He | 4,29 | 2,145 | 3,94 |
| H ₂ | 14,592 | 7,296 | 14,6 |
| C ₂ H ₄ | 1162,2 | 72,64 | 1200 |
| C ₂ H ₂ | 2031,4 | 145,1 | 3160 |
| N ₂ | 130,8 | 9,341 | 30,5 |

subestimado do SMC é provavelmente por conta da falha deste em descrever as interações de correlação de curto alcance do pósitron-alvo. Desta análise, encontramos a motivação desta tese: buscamos desenvolver uma teoria de primeiros princípios, baseada no PVS, capaz de descrever os efeitos de Ps virtual no cálculo para melhorar a descrição das interações de curto alcance do pósitron com o átomo. Além disso, buscamos também uma formulação completa, na qual o rearranjo de partículas, a formação de Ps real neste caso, possa também ser calculado.

O PVS é o método ideal para calcular o parâmetro de aniquilação, pois ele fornece a função de onda do sistema. Assim, é bastante surpreendente a falta de uma aplicação do PVS capaz de realizar um bom cálculo para o Z_{eff} . A razão mais provável para isso é devida a notória dificuldade da equação de Lippmann-Schwinger (LS), que dá origem ao PVS, de lidar com o rearranjo de partículas (JOACHAIN, 1975). É de conhecimento que a solução da equação de LS não é única quando rearranjo é uma possibilidade (GERJUOY, 1958). Como uma alternativa para superar este problema, dois funcionais para o PVS, conhecidos como “Prior” e “Post” foram sugeridos por Lippmann (1956) e, depois, aplicados com sucesso por Kar e Mandal (1999) para calcular a formação de Ps em colisões de pósitron por H. O problema destes funcionais, no entanto, é que eles são extremamente difíceis de implementar numericamente e não fornecem o Z_{eff} .

Nesta tese, desenvolvemos uma nova maneira de atacar o problema. Ela é baseada na afirmação de que um conjunto de equações de LS deve ser suficiente para definir o estado de espalhamento unicamente (veja a seção 3.2 da ref. (GLÖCKLE, 1983)). Usando operadores de projeção, de maneira similar como feito por Takatsuka e McKoy (1981), no conjunto de equações de LS, podemos gerar um funcional *many-body* de fácil implementação numérica. O modelo é testado para o sistema mais básico: pósitron-H. A razão para começar com um problema de três corpos é pelo fato de que complicações numéricas são esperadas para mais complexos uma vez que as funções de onda do alvo não são analíticas. Portanto, a melhor estratégia possível para desenvolver uma teoria de primeiros princípios de sucesso é começar pelo mais simples antes de mergulhar em programação computacional pesada sem ter qualquer garantia de que o método funciona. Uma vez que

há indícios de que a metodologia é promissora, aí sim a generalização para sistemas mais complexos é encorajada.

Além de desenvolver um método de primeiros princípios *many-body*, exploramos, nesta tese, a aplicação do PVS para um potencial espalhador. Consideramos dois níveis de aproximação para o potencial: o estático e o com correlação-polarização modelo. Ao contrário do caso com rearranjo, a solução da equação de LS para espalhamento por um potencial do tipo “*single-body*” é única. Por perder a característica *many-body* do problema, os cálculos simplificam consideravelmente. No entanto, pode-se aprender muito com essa iniciativa. É natural que os resultados obtidos por uma metodologia variacional dependam da função tentativa (ou “*ansatz*”) usada, e essa dependência pode ser difícil de visualizar. Por isso um potencial modelo foi de suma importância nesta tese, pois ele facilitou a compreensão de como o método funciona de fato e ajudou a criar uma forte intuição em relação à base tentativa. Isso levou ao desenvolvimento de um esquema simples para tratar as funções de base e gerar resultados confiáveis.

Por fim, essa tese é separada em duas partes principais. Começamos explorando o PVS para potencial modelo, e avançamos, na sequência, para o desenvolvimento do PVS com rearranjo. Unidades atômicas são usadas ao longo dessa tese, conforme o apêndice A.

2 PRINCÍPIO VARIACIONAL DE SCHWINGER PARA UM POTENCIAL ESPALHADOR

2.1 DEDUÇÃO DO FUNCIONAL DO PVS MULTICANAL

Para encontrar a expressão de trabalho do PVS multicanal, partimos da equação de Schrödinger na formulação independente do tempo para um sistema pósitron-átomo:

$$(H + V)|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = E|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle, \quad (2.1)$$

onde $H = H_0 + H_{at}$, sendo H_0 o operador hamiltoniano de um pósitron livre e H_{at} o operador hamiltoniano do alvo atômico, \mathbf{k} é o vetor de onda do pósitron inicial e E é a energia total do sistema:

$$E = \varepsilon_1 + \frac{k^2}{2}, \quad (2.2)$$

com ε_μ sendo a energia atômica no estado μ (com $\mu = 1$ para o estado fundamental do alvo). Uma grande diferença entre os problemas de espalhamento em relação aos problemas de estado ligado é que a energia total E é um dado de entrada. V é o potencial de interação pósitron-alvo, composto pela interação eletrostática entre o pósitron e as partículas que compõem o alvo atômico:

$$V \equiv V(\mathbf{x}; \{\mathbf{r}_i\}) = \frac{Z}{x} - \sum_{i=1}^Z \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.3)$$

onde \mathbf{x} é um vetor que localiza o pósitron e \mathbf{r}_i é um vetor que localiza o i -ésimo elétron do alvo, que contêm um total de Z elétrons. Para escrever o potencial acima, assumimos que a origem do sistema de coordenadas está sobre o núcleo do alvo, que se mantém fixo durante todo o processo.

A eq. (2.1) pode ser escrita como uma equação de LS (JOACHAIN, 1975):

$$|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = |\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle + GV|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle, \quad (2.4)$$

onde G é o operador de Green e $|\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle$ é a solução homogênea do sistema, obtida impondo $V = 0$ na eq. de Schrödinger (2.1). Definimos:

$$|\phi_{\mathbf{k}}, \mu\rangle \equiv |\phi_{\mathbf{k}}\rangle \otimes |\psi_\mu\rangle, \quad (2.5)$$

onde $|\phi_{\mathbf{k}}\rangle$ representa a função de onda do pósitron incidente e $|\psi_\mu\rangle$ representa a função de onda do átomo no estado eletrônico μ , o qual assumimos que se encontra inicialmente no

estado fundamental, representado por $\mu = 1$. Projetando $|\phi_{\mathbf{k}}, \mu\rangle$ no espaço, obtemos:

$$\langle \mathbf{x}, \{\mathbf{r}_i\} | \phi_{\mathbf{k}}, \mu \rangle = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \psi_{\mu}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z), \quad (2.6)$$

onde $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ é uma onda plana:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}{(2\pi)^{3/2}}. \quad (2.7)$$

O próximo passo é construir o operador de Green de forma apropriada. Para tanto, usamos a equação de operadores que define G :

$$(E - H)G = I \quad (2.8)$$

onde I é uma identidade. Para construir o operador de Green, usamos a relação de completeza, dada por:

$$I = \sum_{\mu} \int d^3\mathbf{k}' |\phi_{\mathbf{k}', \mu}\rangle \langle \mu, \phi_{\mathbf{k}'}|. \quad (2.9)$$

É importante notar que a soma sobre o índice μ inclui todos os estados do discreto e o espectro do contínuo do alvo. Portanto, deve ser interpretado como $\sum_{\mu} = \sum_{\mu'} + \int dc$, onde a primeira soma do lado direito cobre o espectro discreto, enquanto que o segundo termo integra sobre o espectro do contínuo (ECONOMOU, 2006). Substituindo na eq. (2.8), obtemos:

$$G = (E - H)^{-1} \sum_{\mu} \int d^3k' |\phi_{\mathbf{k}', \mu}\rangle \langle \mu, \phi_{\mathbf{k}'}|. \quad (2.10)$$

Como $|\phi_{\mathbf{k}'}\rangle$ é um auto estado do hamiltoniano do pósitron livre H_0 e $|\psi_{\mu}\rangle$ é um auto estado do hamiltoniano atômica H_{at} , temos que:

$$H |\phi_{\mathbf{k}', \mu}\rangle = \left(\frac{k'^2}{2} + \varepsilon_{\mu} \right) |\phi_{\mathbf{k}', \mu}\rangle. \quad (2.11)$$

Logo, usando a energia total (2.2) e a relação acima, o operador de Green (2.10) toma a forma:

$$G = \sum_{\mu} \int d^3k' \frac{|\phi_{\mathbf{k}', \mu}\rangle \langle \mu, \phi_{\mathbf{k}'}|}{\frac{k_{\mu}^2}{2} - \frac{k'^2}{2}}, \quad (2.12)$$

sendo:

$$\frac{k_{\mu}^2}{2} \equiv \frac{k^2}{2} + \varepsilon_1 - \varepsilon_{\mu}. \quad (2.13)$$

No integrando da relação (2.12), podemos notar que a integral terá um polo em $k' = k_{\mu}$, e, por conta disso, a integral não é bem definida (ECONOMOU, 2006). Para superar esta dificuldade, o operador de Green é reescrito usando um processo de limite

para contornar o polo:

$$G^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\mu} \int d^3 k' \frac{|\phi_{\mathbf{k}'}, \mu\rangle \langle \mu, \phi_{\mathbf{k}'}|}{\frac{k_{\mu}^2}{2} - \frac{k'^2}{2} \pm i\epsilon}, \quad (2.14)$$

Ambos os limites laterais existem e obedecem a eq. (2.8), mas eles diferem entre si (*i.e.* $G^{(+)} \neq G^{(-)}$). A interpretação física de $G^{(\pm)}$ está atrelada à condição de contorno do problema de espalhamento. Se $G^{(+)}$ for usado, a solução representará um estado de espalhamento “*outgoing*” (ondas esféricas que movem-se divergindo do potencial de espalhamento), enquanto que o operador $G^{(-)}$ gera um estado de espalhamento “*incoming*” (ondas esféricas que movem-se convergindo para potencial de espalhamento) (JOACHAIN, 1975). Essa é uma diferença fundamental ao se trabalhar com a eq. de LS em relação à eq. de Schrödinger. Nesta última, a condição de contorno de espalhamento é imposta após encontrar a solução geral, já no formalismo de LS a condição de contorno já está embutida na forma do operador de Green usado.

Uma vez que o operador de Green é conhecido, damos o próximo passo para encontrar a expressão de trabalho básica do PVS multicanal. Começamos multiplicando a eq. de LS (2.4) por V , o que nos permite escrever uma eq. de LS modificada:

$$A^{(\pm)} |\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = V |\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle, \quad (2.15)$$

sendo

$$A^{(\pm)} \equiv V - VG^{(\pm)}V. \quad (2.16)$$

Da teoria de espalhamento, sabemos que a amplitude de espalhamento elástica na representação de momento linear, $\langle \mathbf{k}_f | f | \mathbf{k}_i \rangle \equiv f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)$, pode ser calculada usando o estado *incoming* ou o estado *outgoing* (JOACHAIN, 1975):

$$f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = -4\pi^2 \langle 1, \phi_{\mathbf{k}_f} | V | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle = -4\pi^2 \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | V | \phi_{\mathbf{k}_i}, 1 \rangle. \quad (2.17)$$

Usando a relação acima para a amplitude de espalhamento calculada a partir do estado *incoming* e a eq. (2.15), encontramos que:

$$f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = -4\pi^2 \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (2.18)$$

Combinando as expressões presentes em (2.17) e (2.18), um funcional da amplitude de espalhamento é construído:

$$f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = -4\pi^2 \left[\langle 1, \phi_{\mathbf{k}_f} | V | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | V | \phi_{\mathbf{k}_i}, 1 \rangle - \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (2.19)$$

Este funcional é chamado de forma bilinear do PVS, uma vez que depende linearmente das funções $\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}$ e $\Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}$: $f \equiv f[\Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}, \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}]$.

Tomando a variação de primeira ordem do estado de espalhamento (*i.e.* $\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} \rightarrow \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} + \delta\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}$) na relação (2.19) encontramos que $\delta f = 0$ se, e somente se, $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$, como demonstrado no apêndice B. Esta é uma propriedade bastante importante, sendo que ela assegura a estabilidade variacional do funcional (2.19). É fácil mostrar que o operador $A^{(\pm)}$ definido na relação (2.16) obedece essa propriedade, uma vez que $G^{(+)*} = G^{(-)}$ e $V^* = V$.

Uma vez que o funcional é conhecido, para seguir com o cálculo, uma forma “tentativa” para o estado de espalhamento dever ser escolhida. Por conta disso, expandimos o estado de espalhamento em uma base ortonormal:

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = \sum_{\alpha\beta} a_{\alpha\beta}^{(\pm)}(\mathbf{k}) |\varphi_{\alpha}\rangle \otimes |\psi_{\beta}\rangle = \sum_{\alpha\beta} a_{\alpha\beta}^{(\pm)}(\mathbf{k}) |\chi_{\alpha\beta}\rangle, \quad (2.20)$$

onde $\{a_{\alpha\beta}^{(\pm)}(\mathbf{k})\}$ forma um conjunto de coeficientes variacionais a serem determinados. Sendo assim, a base tentativa é composta pelo produto tensorial dos autoestados do alvo (ψ_{β}) com os orbitais de espalhamento do pósitron (φ_{α}). Uma importante observação é que foi imposto que a dependência na energia do pósitron está incorporada exclusivamente nos coeficientes de expansão do estado de espalhamento, e não nos orbitais de espalhamento do pósitron. Como efeito prático dessa forma de implementação, o mesmo conjunto de orbitais de espalhamento é usado para todas as energias consideradas.

Substituindo (2.20) no funcional (2.19) e impondo as relações que extremizam o funcional ($\delta f = 0$):

$$\frac{\partial f}{\partial a_{\alpha\beta}^{(+)}} = \frac{\partial f}{\partial a_{\alpha\beta}^{(-)*}} = 0, \quad (2.21)$$

calculamos os coeficientes $\{a_{\alpha\beta}^{(\pm)}(\mathbf{k})\}$:

$$a_{\alpha\beta}^{(+)}(\mathbf{k}_i) = \sum_{\lambda\gamma} [A^{(+)-1}]_{\alpha\beta,\lambda\gamma} \langle \chi_{\lambda\gamma} | V | \phi_{\mathbf{k}_i}, 1 \rangle, \quad (2.22)$$

$$a_{\alpha\beta}^{(-)*}(\mathbf{k}_f) = \sum_{\lambda\gamma} [A^{(+)-1}]_{\lambda\gamma,\alpha\beta} \langle \phi_{\mathbf{k}_f}, 1 | V | \chi_{\lambda\gamma} \rangle, \quad (2.23)$$

onde $A^{(+)-1}$ é a inversa da matriz $A^{(+)}$, a qual é composta pelos elementos de matriz:

$$[A^{(+)}]_{\alpha\beta,\lambda\gamma} \equiv \langle \chi_{\alpha\beta} | A^{(+)} | \chi_{\lambda\gamma} \rangle. \quad (2.24)$$

Logo, usando os coeficientes (2.22) e (2.23), a função de onda (2.20) pode ser escrita como:

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = \sum_{\alpha\beta} \sum_{\lambda\gamma} |\chi_{\alpha\beta}\rangle [A^{(\pm)-1}]_{\alpha\beta,\lambda\gamma} \langle \chi_{\lambda\gamma} | V | \phi_{\mathbf{k}}, 1 \rangle. \quad (2.25)$$

Finalmente, usando (2.25) e (2.17), a amplitude de espalhamento para uma transição

eletrônica $1 \rightarrow \mu$ toma a forma prática:

$$f_{1 \rightarrow \mu}(\mathbf{k}_\mu, \mathbf{k}_i) = -4\pi^2 \sum_{\alpha\beta} \sum_{\lambda\gamma} \langle \mu, \phi_{\mathbf{k}_\mu} | V | \chi_{\alpha\beta} \rangle [A^{(+)-1}]_{\alpha\beta, \lambda\gamma} \langle \chi_{\lambda\gamma} | V | \phi_{\mathbf{k}_i}, 1 \rangle. \quad (2.26)$$

Das expressões apresentadas acima, podemos notar que o verdadeiro desafio matemático presente no PVS é o cálculo dos elementos de matriz $[A^{(+)}]_{\alpha\beta, \lambda\gamma}$ e $\langle \chi_{\lambda\gamma} | V | \phi_{\mathbf{k}}, \mu \rangle$. Uma vez que os elementos de matriz sejam calculados, a função de onda (2.25) e a amplitude de espalhamento (2.26) podem ser prontamente calculados. O fato dessa formulação incluir os estados excitados do alvo é o que torna o método multicanal, embora amplitudes de espalhamento para rearranjo de partículas não sejam descritas, de maneira alguma, nessa formulação.

É importante apontar, no entanto, que existe um problema de natureza computacional nas expressões do PVS encontradas até aqui. Este problema se deve a soma infinita sobre os estados do alvo presente no operador de Green (2.14). Para que os elementos de matriz sejam corretamente estimados, um grande número de estados do discreto e a integral sobre o espectro do contínuo precisam ser levados em conta, e isso faz com que a implementação numérica do método seja não factível. Existe uma maneira de contornar esse problema usando o formalismo do operador projeção, conforme realizado por Takatsuka e McKoy (TAKATSUKA; MCKOY, 1981). Este formalismo será discutido com mais profundidade na formulação do PVS com rearranjo.

2.2 O PVS PARA A APROXIMAÇÃO ESTÁTICA

Antes de recorrer ao formalismo de projeção, podemos contornar o problema da soma no operador de Green invocando outras aproximações mais simples. Essas aproximações, como será demonstrado aqui, simplificam o método multicanal para uma formulação *single-body*. Essa simplificação nos permite realizar estudos importantes em relação ao método, como por exemplo, analisar os efeitos das funções de base que descrevem os orbitais de espalhamento do pósitron (funções φ_α).

Iniciamos com a aproximação mais básica possível: a aproximação estática (AE). Nessa aproximação, é considerado que o alvo permanece no estado fundamental durante todo o processo de interação com o pósitron, excluindo a possibilidade de polarização do alvo. Assim, o efeito prático da AE na expansão da função de onda (2.20) é:

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = \sum_{\alpha} a_{\alpha}^{(\pm)}(\mathbf{k}) |\varphi_{\alpha}\rangle \otimes |\psi_1\rangle. \quad (2.27)$$

Fisicamente, a expressão acima traduz o fato de que excitações eletrônicas ou distorções

do alvo não são permitidas, pois o átomo sempre estará em seu estado fundamental representado por ψ_1 .

A AE impacta, também, o operador de Green (2.14), uma vez que apenas o estado fundamental do alvo é levado em conta. Isto significa que (2.14) simplifica para:

$$G_{AE}^{(\pm)} = |\psi_1\rangle G_0^{(\pm)} \langle\psi_1|, \quad (2.28)$$

onde $G_0^{(\pm)}$ é o operador de Green para um pósitron livre:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int d^3k' \frac{|\phi_{\mathbf{k}'}\rangle \langle\phi_{\mathbf{k}'}|}{\frac{k^2}{2} - \frac{k'^2}{2} \pm i\epsilon}. \quad (2.29)$$

Portanto, o problema da soma infinita do operador de Green (2.14) não está presente quando a AE é invocada, como visto na relação (2.28). Na sequência, estudamos os efeitos da AE nos elementos de matriz presentes no método. São eles:

$$I_1 \equiv \langle\varphi_\alpha| \otimes \langle\psi_1|V|\psi_1\rangle \otimes |\phi_{\mathbf{k}_i}\rangle, \quad (2.30)$$

$$I_2 \equiv \langle\varphi_\alpha| \otimes \langle\psi_1|A^{(+)}|\psi_1\rangle \otimes |\varphi_\lambda\rangle. \quad (2.31)$$

Percebemos que o elemento de matriz:

$$\mathcal{V}_{11}(\mathbf{x}) = \langle\psi_1|V(\mathbf{x}; \{\mathbf{r}_i\})|\psi_1\rangle \quad (2.32)$$

é a definição do potencial estático (BRANSDEN; JOACHAIN, 1983). Ou seja, $\mathcal{V}_{st}(\mathbf{x}) \equiv \mathcal{V}_{11}(\mathbf{x})$, e por conta disso, usando (2.32) e (2.28), os elementos de matriz se tornam:

$$I_1 \equiv \langle\varphi_\alpha| \mathcal{V}_{st} |\phi_{\mathbf{k}_i}\rangle, \quad (2.33)$$

$$I_2 \equiv \langle\varphi_\alpha| A_{st}^{(+)} |\varphi_\lambda\rangle. \quad (2.34)$$

com:

$$A_{st}^{(+)} \equiv \mathcal{V}_{st} - \mathcal{V}_{st} G_0^{(\pm)} \mathcal{V}_{st}. \quad (2.35)$$

Com isso, os coeficientes na AE simplificam para:

$$a_\alpha^{(+)}(\mathbf{k}_i) = \sum_\lambda [A_{st}^{(+)}]_{\alpha,\lambda}^{-1} \langle\varphi_\lambda| \mathcal{V}_{st} |\phi_{\mathbf{k}_i}\rangle, \quad (2.36)$$

$$a_\alpha^{(-)*}(\mathbf{k}_f) = \sum_\lambda [A_{st}^{(+)}]_{\lambda,\alpha}^{-1} \langle\phi_{\mathbf{k}_f}| \mathcal{V}_{st} |\varphi_\lambda\rangle, \quad (2.37)$$

e, com os coeficientes conhecidos, a função de onda do sistema pode ser reescrita como:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{x}, \{\mathbf{r}\}) = F_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{x}) \psi_1(\{\mathbf{r}_i\}), \quad (2.38)$$

sendo:

$$F_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{x}) \equiv \sum_\alpha a_\alpha^{(\pm)}(\mathbf{k}) \varphi_\alpha(\mathbf{x}). \quad (2.39)$$

Por fim, a amplitude de espalhamento (2.26) na AE é dada por:

$$f_{st}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = -4\pi^2 \sum_{\alpha} \sum_{\lambda} \langle \phi_{\mathbf{k}_f} | \mathcal{V}_{st} | \varphi_{\alpha} \rangle [A_{st}^{(+)-1}]_{\alpha, \lambda} \langle \varphi_{\lambda} | \mathcal{V}_{st} | \phi_{\mathbf{k}_i} \rangle. \quad (2.40)$$

As simplificações que o PVS multicanal sofre, conforme demonstrado nas relações acima, são características da transformação de um problema *many-body* em um problema *single-body*. Na prática, resolver o problema na AE no PVS é equivalente a resolver a equação de Schrödinger considerando o potencial estático:

$$(H_0 + \mathcal{V}_{st}(\mathbf{x}))F_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{k^2}{2}F_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (2.41)$$

que pode ser transformado na eq. de LS:

$$|F_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = |\phi_{\mathbf{k}}\rangle + G_0^{(\pm)}\mathcal{V}_{st}|F_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle. \quad (2.42)$$

À vista disso, as expressões do PVS na AE demonstradas nesta seção podem, alternativamente, serem derivadas diretamente da eq. de LS apresentada acima.

Uma detalhe importante é que as expressões (2.41) e (2.42) não são restritas ao cálculo com o potencial estático, mesmo que essa tenha sido a hipótese de trabalho assumida. Na prática, podemos considerar um potencial de espalhamento $\mathcal{V}(\mathbf{x})$ qualquer, como, por exemplo, potenciais tipo poço esférico ou Yukawa.

Para efetuar os cálculos na AE o potencial estático precisa ser previamente conhecido. Assumindo inicialmente um sistema pósitron-H, o potencial de interação eletrostático é dado por:

$$V(\mathbf{x}, \mathbf{r}) = \frac{1}{x} - \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{r}|}, \quad (2.43)$$

e, pela definição do potencial estático, temos que:

$$\mathcal{V}_{st}(\mathbf{x}) = \langle \psi_1 | V(\mathbf{x}, \mathbf{r}) | \psi_1 \rangle = \int d^3\mathbf{r} \psi_1^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{x}, \mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}). \quad (2.44)$$

A função $\psi_1(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | \psi_1 \rangle$ representa o estado fundamental do H ($\psi_1(\mathbf{r}) = e^{-r}/\sqrt{\pi}$). Desta forma, resolvendo a integral, encontramos:

$$\mathcal{V}_{st}(\mathbf{x}) = e^{-2x} \left(1 + \frac{1}{x} \right). \quad (2.45)$$

Como esperado, o potencial estático é totalmente repulsivo. Isso não é uma exclusividade do potencial estático para pósitron-H, pois os potenciais estáticos para outros alvos também serão sempre repulsivos, devido a forte repulsão do pósitron pelo núcleo.

Podemos ir além do cálculo de espalhamento de pósitron por H e calcular o espalhamento de pósitron por átomos mais pesados, desde que o potencial estático seja

conhecido. Diferentemente do caso pósitron-H, o cálculo do potencial estático para outros átomos não apresenta solução analítica e mesmo a solução numérica é geralmente difícil de realizar. Isto ocorre por conta do potencial de interação eletrostático depender de todas as coordenadas eletrônicas ($V \equiv V(\mathbf{x}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z)$) e a função de onda do estado fundamental $\psi_1(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z)$ não apresentar soluções na forma analítica.

No entanto, mesmo com essas dificuldades, ainda assim podemos aplicar a metodologia facilmente assumindo um potencial estático ajustável, que toma a seguinte forma geral:

$$\mathcal{V}_{st}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{i_{max}} A_i \frac{e^{-\alpha_i x}}{x^{\beta_i}}, \quad (2.46)$$

onde A_i , α_i e β_i são parâmetros. A vantagem de utilizar essa forma de potencial é a possibilidade de estudar a combinação de diversos tipos de potenciais sem dificultar o cálculo dos elementos de matriz, como será mostrado mais adiante. Podemos, ainda, calcular o espalhamento de pósitrons na AE para qualquer alvo atômico de $Z=1$ até 92, uma vez que os parâmetros para esses alvos já foram reportados por Salvat et al. (1987). Como exemplo, além de pósitron-H, resultados para pósitron-Kr (criptônio) na AE serão também discutidos nesta tese. O valores usados para os parâmetros de (2.46) são listados na tabela 2 para os alvos de hidrogênio (potencial estático exato) e Kr (potencial estático ajustado usando combinações de potenciais de Yukawa).

Tabela 2 – Parâmetros para a descrição do potencial estático usando a forma geral (2.46). Para pósitron-H o potencial estático é exato e é dado por (2.45), para pósitron-Ar (argônio) e para pósitron-Kr conforme reportado em Salvat et al. (1987).

| | A_1 | A_2 | A_3 | α_1 | α_2 | α_3 | β_1 | β_2 | β_3 |
|----|-------|--------|-------|------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| H | 1 | 1 | - | 2 | 2 | - | 1 | 0 | - |
| Ar | 2,191 | -2,285 | 1,094 | 5,547 | 4,569 | 2,045 | 1 | 1 | 1 |
| Kr | 15,84 | 20,92 | - | 9,914 | 1,883 | - | 1 | 1 | - |

2.3 APROXIMAÇÃO COM POLARIZAÇÃO MODELO

Usando a formulação descrita na seção 2.2 podemos estender o potencial para incluir efeitos da polarização no cálculo usando um potencial modelo. O fundamento teórico para a inclusão do potencial de polarização modelo no PVS encontra-se no fato de que é possível reescrever a equação de Schrödinger como:

$$(H_0 + \mathcal{V}_{opt}(\mathbf{x}))F_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{k^2}{2}F_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (2.47)$$

onde o potencial efetivo \mathcal{V}_{opt} , chamado normalmente de potencial óptico, é determinado via teoria da perturbação (BRANDSEN; JOACHAIN, 1983):

$$\mathcal{V}_{opt}(\mathbf{x}) = \mathcal{V}_{st}(\mathbf{x}) + \mathcal{V}_{pol}(\mathbf{x}), \quad (2.48)$$

sendo que o potencial de polarização $\mathcal{V}_{pol}(\mathbf{x})$ é dado por:

$$\mathcal{V}_{pol}(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha \neq 1} \frac{|\langle \psi_1 | V(\mathbf{x}, \{\mathbf{r}_i\}) | \psi_\alpha \rangle|^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_\alpha}. \quad (2.49)$$

A soma na expressão acima inclui tanto os estados ligados do alvo quanto os estados do contínuo, o que torna o cálculo de uma forma exata do potencial inviável. A forma assintótica para $x \rightarrow \infty$, no entanto, pode ser calculado (veja Bransden e Joachain (1983) para mais detalhes):

$$\mathcal{V}_{pol}(\mathbf{x} \rightarrow \infty) \rightarrow -\frac{\alpha_d}{2x^4}, \quad (2.50)$$

onde α_d é a polarizabilidade dipolar do alvo. É necessário, entretanto, conhecer o potencial de polarização para todo o espaço para podermos usar as expressões do PVS. Por conta disso, faz-se necessário a utilização de um potencial de polarização modelo, com a forma:

$$\mathcal{V}_{pol}(\mathbf{x}) = -\frac{\alpha_d}{2x^4} f_c(x/r_c), \quad (2.51)$$

onde $f_c(x/r_c)$ é a função de corte com o raio de corte r_c sendo um parâmetro ajustável. A forma analítica de $f_c(x/r_c)$ pode ser sugerida livremente, desde que respeite duas condições: $f_c(x \rightarrow 0) = 0$, para evitar divergências e $f_c(x \rightarrow \infty) = 1$, para garantir que o potencial de polarização assuma sua forma assintótica. O parâmetro ajustável r_c é fixado a fim de descrever algum resultado já conhecido, seja experimental ou proveniente de cálculos de primeiros princípios. Embora o potencial acima seja chamado de potencial de polarização nesta tese, é importante observar que ele descreve também as correlações de curto alcance por meio da função de corte e, por conta disso, ele pode ser também chamado de potencial de correlação-polarização.

Muitas formas para a função de corte já foram propostas para a interação pósitron-átomo. Dentre elas, temos por exemplo a função de corte que gera o potencial de polarização de Buckingham (1937):

$$f_c(x/r_c) = \frac{1}{\left(1 + \frac{r_c^2}{x^2}\right)^2}, \quad (2.52)$$

a função de corte como aplicada por Mitroy e Ivanov (2002):

$$f_c(x/r_c) = (1 - e^{-x^6/r_c^6}), \quad (2.53)$$

bem como a função de corte sugerida por Gianturco e Thompson (1976):

$$f_c(x/r_c) = (1 - e^{-x/r_c})^6. \quad (2.54)$$

Na prática, podemos estudar o potencial de polarização considerando qualquer uma das funções de corte listadas acima. No entanto, nesta tese, focamos no potencial com a função de corte tipo Gianturco-Thompson (2.54). A principal razão para essa escolha é que existem soluções analíticas para os elementos de matriz quando esse potencial é considerado. Soluções analíticas são desejáveis para evitar dificuldades atreladas às soluções numéricas de integrais, principalmente para integrais cujo o integrando contém funções oscilantes.

Por fim, as expressões do PVS para o potencial óptico podem ser obtidas simplesmente fazendo $\mathcal{V}_{st} \rightarrow \mathcal{V}_{opt}$ na seção 2.2, obtendo:

$$a_\alpha^{(+)}(\mathbf{k}_i) = \sum_\lambda [A_{opt}^{(+)-1}]_{\alpha,\lambda} \langle \varphi_\lambda | \mathcal{V}_{opt} | \phi_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (2.55)$$

$$a_\alpha^{(-)*}(\mathbf{k}_f) = \sum_\lambda [A_{opt}^{(+)-1}]_{\lambda,\alpha} \langle \phi_{\mathbf{k}_f} | \mathcal{V}_{opt} | \varphi_\lambda \rangle, \quad (2.56)$$

sendo:

$$A_{opt}^{(\pm)} \equiv \mathcal{V}_{opt}(\mathbf{x}) - \mathcal{V}_{opt}(\mathbf{x}) G_0^{(\pm)} \mathcal{V}_{opt}(\mathbf{x}). \quad (2.57)$$

Por fim, a amplitude de espalhamento fica:

$$f_{opt}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = -4\pi^2 \sum_\alpha \sum_\lambda \langle \phi_{\mathbf{k}_f} | \mathcal{V}_{opt}(\mathbf{x}) | \varphi_\alpha \rangle [A_{opt}^{(+)-1}]_{\alpha,\lambda} \langle \varphi_\lambda | \mathcal{V}_{opt}(\mathbf{x}) | \phi_{\mathbf{k}_i} \rangle. \quad (2.58)$$

2.4 FUNÇÕES DE BASE

Tão importante como a teoria é o conjunto de base no qual a função de onda é expandida. Este tema é de grande preocupação em aplicações de métodos variacionais. Em alguns trabalhos do SMC, por exemplo, o conjunto de funções Gaussianas que compõem a base é testado analisando sua capacidade de descrever uma onda plana na primeira aproximação de Born (ARRETCHE; LIMA, 2006; SEIDEL et al., 2018; BARP et al., 2018). No método da matriz R, o conjunto de base é encontrado usando um programa computacional que otimiza orbitais tipo Gaussianas esféricas para descrever funções de Bessel e Coulomb para uma dada região do espaço (FAURE et al., 2002; GORFINKIEL; TENNYSON, 2005).

Portanto, uma importante escolha que devemos fazer no PVS é a forma das funções da base $\varphi_\alpha(\mathbf{x})$ que será usada para expandir a função de onda do pósitron. Na prática,

podemos escolher qualquer forma para tais funções, sendo elas ortonormais entre si ou não. Na literatura, é comum escolher funções Gaussianas, uma vez que elas simplificam as integrais devido à propriedade de que o produto de várias funções Gaussianas pode ser reescrito como uma única função Gaussiana com o centro deslocado¹. A principal desvantagem em usar Gaussianas é que, para ter resultados razoáveis, muitas funções são necessárias. Além disso, tais funções são incapazes de descrever corretamente o cuspide, se comparadas com funções de Slater. As funções de Slater (STO, do inglês *Slater-type orbitals*) possuem uma forma funcional $\propto x^{n-1}e^{-ax}$ e, em tese, são mais apropriadas para cálculos de química quântica. No entanto, diferentemente do caso das Gaussianas, a maior parte das integrais obtidas não possuirão soluções analíticas, e, portanto, devem ser estimadas numericamente. Métodos numéricos para estimar integrais tornam o cálculo muito custoso do ponto de vista computacional, o que explica a preferência na base Gaussiana da maioria dos trabalhos presentes na literatura.

Nesta tese, vamos considerar as autofunções do tipo átomo de H como base. Na prática, estas autofunções são nada mais que combinações de STOs. Assim sendo, evitamos o problema do cuspide e podemos analisar a dependência dos resultados na base de maneira mais concreta e ilustrativa. A forma explícita da função de base usada neste trabalho é:

$$\varphi_{\alpha=nlm}(\mathbf{x}) = R_{nl}^g(x)Y_{lm}(\hat{x}), \quad (2.59)$$

onde Y_{lm} é um harmônico esférico, com $\hat{x} = (\theta_x, \phi_x)$. A função $R_{nl}^g(x)$ tem a forma da solução radial do átomo de H, mas com um fator de escala g introduzido:

$$R_{nl}^g(x) = \sqrt{\left(\frac{2}{gn}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)}} e^{-x/gn} \left(\frac{2x}{gn}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2x}{gn}\right), \quad (2.60)$$

sendo $L_b^a(x)$ os polinômios de Laguerre generalizados. O fator de escala é formalmente introduzido considerando um raio de Bohr efetivo, dado por $a_0^* = ga_0$. O objetivo de incluir esse fator de escala é controlar o alcance das funções de base. Como pode ser notado na expressão acima, o termo $e^{-x/gn}$ é o termo determinante para estabelecer o alcance da função. Logo, quanto menor o valor de g , menor é o alcance da função, uma vez que e^{-ax} tende rapidamente a zero para a grande.

Uma discussão importante é que a escolha de um conjunto de base composto por funções que descrevem um estado ligado para expandir o pósitron pode parecer contraintuitivo. No entanto, esta escolha é justificada observando que todos os elementos de matriz presentes no método possuem o potencial $\mathcal{V}_{opt}(\mathbf{x})$ no integrando, como pode ser observado nas relações (2.57) e (2.58). Este potencial tende rapidamente a zero, e faz com

¹A química quântica agradece, pois é graças a essa propriedade que é possível realizar cálculos com moléculas.

que o integrando de todas as integrais também tenda a zero. Como um exemplo didático para ilustrar as implicações disso, supomos:

$$I \equiv \int_0^{\infty} dx x^2 j_l(kx) \mathcal{V}_{opt}(x), \quad (2.61)$$

onde $j_l(y)$ é uma função esférica de Bessel de ordem l . Esse tipo de integral é comum, por exemplo, ao tratar o problema de espalhamento na Primeira Aproximação de Born (PAB), onde assume-se que a função de onda do sistema é uma onda plana. Como o potencial tende a zero para x grande, a integral acima pode ser estimada pela expressão:

$$I \approx \int_0^{x_{max}} dx x^2 j_l(kx) \mathcal{V}_{opt}(x), \quad (2.62)$$

onde x_{max} representa um valor real, no qual o integrando já está muito próximo de zero e deixa de contribuir significativamente para I . Isso faz com que a forma assintótica da função esférica de Bessel também não seja importante para estimar o valor da integral, pois só precisamos dela para $x \leq x_{max}$. Agora, assumimos que a integral I envolva também a função de onda radial do sistema pósitron-átomo $F_{rad}^{(+)}(x)$:

$$I \approx \int_0^{x_{max}} dx x^2 j_l(kx) \mathcal{V}_{opt}(x) F_{rad}^{(+)}(x), \quad (2.63)$$

onde $F_{rad}^{(+)}(x)$ é limitada superiormente. Novamente, só precisamos conhecer a função de onda radial para $x \leq x_{max}$ para estimar a integral corretamente. Essa situação ocorre com todos os elementos de matriz do método, e isso implica que a função de onda do pósitron precisa ser bem descrita somente na região em que o potencial óptico é não-negligenciável.

Essa propriedade é de extrema importância, pois permite justamente que a função de onda seja expandida em uma base finita composta por funções do tipo quadrado-integrável \mathcal{L}^2 , pois sua forma assintótica não influencia o valor das integrais. Isso é uma grande vantagem frente a outros métodos baseados na eq. de Schrödinger. É uma consequência de trabalhar com a equação de LS, onde as condições de contorno já estão incorporadas nas funções de Green $G^{(+)}$ e $G^{(-)}$.

A descrição da função de onda do sistema justifica, também, o fator de escala incluído na função de base (2.60), pois as funções que compõem a base precisam cobrir principalmente o espaço limitado por $x \leq x_{max}$, onde x_{max} é obtido conforme o alcance do integrando da integral em questão. O cálculo dos elementos de matriz usando as funções de base descritas aqui são apresentados com detalhes no apêndice C.

2.5 CRITÉRIO DE AVALIAÇÃO DE BASE

O PVS, tal como qualquer outra metodologia variacional, depende do conjunto da base escolhido para expandir a função de onda, e esta dependência não é fácil de avaliar. Por conta disso, é de grande importância desenvolver um critério claro e auto-consistente capaz de permitir a avaliação da qualidade do conjunto de base.

Neste sentido, nessa tese, sugerimos um critério simples. Considerando o problema de espalhamento por um potencial simples, o PVS resolve a eq. de LS:

$$|F_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = |\phi_{\mathbf{k}}\rangle + G_0^{(\pm)}\mathcal{V}_{opt}|F_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.64)$$

que, projetada no espaço, fica:

$$F_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{x}) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) + \int d^3x' G_0^{(\pm)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')\mathcal{V}_{opt}(\mathbf{x}')F_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{x}'), \quad (2.65)$$

onde:

$$F_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha} a_{\alpha}^{(+)}(\mathbf{k})\varphi_{\alpha}^g(\mathbf{x}), \quad (2.66)$$

é calculado no PVS com um fator de escala g , conforme descrito nas seções anteriores. Para avaliar se a base φ_{α} está descrevendo a função de onda apropriadamente, basta testar se esta respeita a eq. de LS (2.65) para $x \leq x_{max}$. Assim, substituindo na eq. de LS, podemos definir o critério:

$$\begin{aligned} \Delta^g(\mathbf{k}, \mathbf{x}) \equiv & \sum_{\alpha} a_{\alpha}^{(+)}(\mathbf{k}) \left[\varphi_{\alpha}^g(\mathbf{x}) - \int d^3x' G_0^{(+)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')\mathcal{V}_{opt}(\mathbf{x}')\varphi_{\alpha}^g(\mathbf{x}') \right] \\ & - \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (2.67)$$

A interpretação física do critério, representado pela função $\Delta^g(\mathbf{k}, \mathbf{x})$ definida acima, é bastante simples e direta. Assumindo, em um cenário não realístico, que a função de onda encontrada via PVS é exata, então $\Delta^g(\mathbf{k}, \mathbf{x}) = 0$, o que significa que a solução obedece a equação de LS para todos os valores de x . No cenário real, no entanto, por conta das imperfeições da base, $\Delta^g(\mathbf{k}, \mathbf{x})$ varia em torno de 0, e nos revela em quais valores de x a função de onda não está bem descrita para $x < x_{max}$. Dessa forma, conseguimos analisar a qualidade da base na qual o pósitron é expandido. Como o fator de escala g foi incluído nas funções de base, podemos testar e comparar $\Delta^g(\mathbf{k}, \mathbf{x})$ para diversos valores numéricos de g , a fim de encontrar o que minimiza o máximo possível as variações de Δ^g . Temos, então, a possibilidade de testar inúmeras bases diferentes simplesmente alterando o valor de g . Mais que isso, como sabemos o efeito de g na base, podemos direcionar o valor numérico deste para melhorar a base nas regiões ao redor dos pontos mais problemáticos de x , conforme revelado pelo critério.

O desenvolvimento do critério discutido nesta seção é de grande importância, pois ajuda a resolver um dos problemas mais complicados do PVS que é a escolha da base. Através do critério, podemos facilmente analisar a qualidade da base e, dessa forma, atestar a qualidade dos resultados. Até onde sabemos, essa ideia, mesmo que sendo bastante simples, nunca foi explorada na literatura antes deste trabalho. De fato, é o que garantiu uma publicação, em conjunto com o orientador, no periódico internacional “Journal of Physics B” (SEIDEL; ARRETCHE, 2022).

2.6 ALTERNATIVA PARA A FUNÇÃO TENTATIVA

Nessa seção, é descrita uma forma alternativa de expandir a função de onda no PVS. A razão para que esta forma diferente de expandir a função de onda tenha sido explorada nessa tese está atrelada a um problema de base que encaramos no início do projeto. Inicialmente, o plano original era expandir o pósitron usando as autofunções do átomo de H, similarmente ao exposto na seção 2.4, porém sem considerar o fator de escala g . Nessa formulação, os resultados obtidos para o potencial estático foram excelentes. Quando o potencial de polarização modelo foi adicionado, no entanto, a base não era mais capaz de produzir os resultados esperados. Naquele momento, a ideia do critério descrito na seção anterior não tinha sido ainda concebida, e, portanto, não existia um diagnóstico claro do que estava dando errado.

Após algumas comparações dos resultados de pósitron-H com outros métodos, percebemos que a função de onda correta para este sistema era muito próxima de uma onda plana, apenas com pequenas distorções. Isso sugeriu que o problema poderia ser resolvido incluindo uma onda plana na função tentativa (ansatz):

$$|F_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = |\phi_{\mathbf{k}}\rangle + \sum_{\alpha} b_{\alpha}^{(\pm)}(\mathbf{k}) |\varphi_{\alpha}\rangle. \quad (2.68)$$

onde $\{b_{\alpha}^{(\pm)}\}$ são os coeficientes variacionais a serem encontrados. Substituindo na forma bilinear do funcional do PVS, obtemos os coeficientes:

$$b_{\alpha}^{(+)}(\mathbf{k}_i) = \sum_{\lambda} [A_{opt}^{(+)-1}]_{\alpha,\lambda} \langle \varphi_{\lambda} | \mathcal{V}_{opt} G_0^{(\pm)} \mathcal{V}_{opt} | \phi_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (2.69)$$

$$b_{\alpha}^{(-)*}(\mathbf{k}_f) = \sum_{\lambda} [A_{opt}^{(+)-1}]_{\lambda,\alpha} \langle \phi_{\mathbf{k}_f} | \mathcal{V}_{opt} G_0^{(\pm)} \mathcal{V}_{opt} | \varphi_{\lambda} \rangle. \quad (2.70)$$

Comparando os coeficientes acima com (2.55) e (2.56) notamos que a diferença está no elemento de matriz do “numerador”. De fato, nessa formulação este elemento de matriz se torna muito mais difícil de ser estimado, uma vez que envolverá a função de Green. A

amplitude de espalhamento, nesse caso, é:

$$f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = f^{PAB}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) - 4\pi^2 \sum_{\alpha} b_{\alpha}^{(+)}(\mathbf{k}_i) \langle \phi_{\mathbf{k}} | V | \varphi_{\alpha} \rangle, \quad (2.71)$$

onde $f^{PAB}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)$ é a amplitude de espalhamento na Primeira Aproximação de Born (PAB). Essa formulação é interessante, pois, na prática, a amplitude de espalhamento na PAB deve ser calculado à parte, enquanto que o PVS calcula a contribuição das ordens superiores da série de Born (JOACHAIN, 1975).

Apesar das dificuldades de estimar os elementos de matriz em questão, resultados foram obtidos nessa formulação e fazem parte da publicação (SEIDEL; ARRETCHE, 2022). Estes serão discutidos na seção 3.2.

2.7 PRIMEIRA APROXIMAÇÃO DE BORN

Na PAB, assume-se que a função de onda do pósitron não sofreu perturbação por conta do potencial espalhador, ou seja, matematicamente $|\Psi_{\mathbf{k}_f}^{(\pm)}\rangle = |\phi_{\mathbf{k}_f}, 1\rangle$, de forma que a amplitude de espalhamento fica:

$$f^{PAB}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = -4\pi^2 \langle 1, \phi_{\mathbf{k}_f} | V | \phi_{\mathbf{k}_i}, 1 \rangle. \quad (2.72)$$

Em geral, a PAB é uma aproximação adequada para energias altas $k \gg 1$. No entanto, mesmo em baixas energias a aproximação será útil no contexto deste trabalho, conforme discutido na seção anterior.

Assumindo que $\langle \psi_1 | V | \psi_1 \rangle \equiv \mathcal{V}_{opt}(\mathbf{x})$ em (2.72), teremos:

$$f^{PAB}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = f_{st}^{PAB}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) + f_{pol}^{PAB}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i), \quad (2.73)$$

com:

$$f_X^{PAB}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = -4\pi^2 \langle \phi_{\mathbf{k}_f} | \mathcal{V}_X(\mathbf{x}) | \phi_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (2.74)$$

sendo que $X = st$ para o potencial estático e ($X = pol$) para o potencial de polarização ($X = pol$). A amplitude de espalhamento para o potencial estático na PAB do sistema pósitron-H é resolvido como exemplo na seção 19.5 do livro do JOACHAIN (1975):

$$f_{st}^{PAB}(k, \theta) = -\frac{k^2 \sin^2(\theta/2) + 2}{2(k^2 \sin^2(\theta/2) + 1)^2}. \quad (2.75)$$

Já a solução para o potencial de polarização com a função de corte de Gianturco-Thompson (2.54) é relativamente mais difícil. Neste caso, após integração angular, ficamos

com:

$$f_{pol}^{PAB}(k, \theta) = \alpha_d \int_0^\infty \frac{f_{cut}(x/r_c)}{x^2} j_0(\Delta(\theta)x) dx \quad (2.76)$$

com $\Delta(\theta) \equiv 2k \sin(\theta/2)$. A integral encontrada na expressão acima é encontrada, também, no elemento de matriz $\langle \varphi_\alpha | \mathcal{V}_{pol}(\mathbf{x}) | \phi_{\mathbf{k}} \rangle$ e, por conta disso, sua solução é demonstrada em detalhes no apêndice C (mais precisamente a partir da equação (C.22)). Assim, obtemos:

$$\begin{aligned} f_{pol}^{PAB}(k, \theta) &= \frac{\alpha_d}{4\Delta(\theta)} \sum_{\lambda=0}^6 (-1)^\lambda \binom{6}{\lambda} \left\{ 2\Delta(\theta) \frac{\lambda}{r_c} \ln \left(\frac{\lambda^2}{r_c^2} + \Delta^2(\theta) \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{\lambda^2}{r_c^2} - \Delta^2(\theta) \right) \text{Arg} \left(\frac{\frac{\lambda}{r_c} - i\Delta(\theta)}{\frac{\lambda}{r_c} + i\Delta(\theta)} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (2.77)$$

onde $\text{Arg}(z)$ é o argumento do número complexo z .

Um importante resultado é o valor da amplitude de espalhamento no limite em que $k \rightarrow 0$, uma vez que permitirá calcular o comprimento de espalhamento. Da expressão acima, chegamos em:

$$\lim_{k \rightarrow 0} f_{pol}^{PAB}(k, \theta) \approx 0,5228 \frac{\alpha_d}{r_c}, \quad (2.78)$$

onde usamos (apenas utilizando propriedades de \ln):

$$\sum_{\lambda=0}^6 (-1)^\lambda \binom{6}{\lambda} \lambda \ln(\lambda) = 6(26 \ln 2 - 9 \ln 3 - 5 \ln 5) \approx 0,5228. \quad (2.79)$$

Portanto, considerando ambos os potenciais, calculamos o comprimento de espalhamento usando sua definição (JOACHAIN, 1975):

$$A^{PAB} \equiv -\lim_{k \rightarrow 0} f^{PAB}(k, \theta) \approx 1 - 0,5228 \frac{\alpha_d}{r_c}. \quad (2.80)$$

Por fim, uma vez que as amplitudes $f_{st}^{PAB}(\theta)$ e $f_{pol}^{PAB}(\theta)$ são conhecidas, podemos calcular a seção de choque na PAB.

2.8 IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA DO PVS

Para a implementação do cálculo da amplitude de espalhamento, é útil escrever a relação (2.58) como o produto de três matrizes:

$$f_{opt}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = -4\pi^2 S_{\mathbf{k}_f}^\dagger [A_{opt}^{(+)}]^{-1} S_{\mathbf{k}_i}, \quad (2.81)$$

com:

$$S_{\mathbf{k}} = \begin{bmatrix} \langle \varphi_1 | \mathcal{V}_{opt} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle \\ \langle \varphi_2 | \mathcal{V}_{opt} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle \\ \vdots \\ \langle \varphi_j | \mathcal{V}_{opt} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle \end{bmatrix}, \quad (2.82)$$

onde j representa a j -ésima função de base considerada, e $[A_{opt}^{(+)}]^{-1}$ sendo a inversa da matriz quadrada:

$$A_{opt}^{(+)} = \begin{bmatrix} \langle \varphi_1 | A_{opt}^{(+)} | \varphi_1 \rangle & \cdots & \langle \varphi_1 | A_{opt}^{(+)} | \varphi_j \rangle \\ \langle \varphi_2 | A_{opt}^{(+)} | \varphi_1 \rangle & \cdots & \langle \varphi_2 | A_{opt}^{(+)} | \varphi_j \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \varphi_j | A_{opt}^{(+)} | \varphi_1 \rangle & \cdots & \langle \varphi_j | A_{opt}^{(+)} | \varphi_j \rangle \end{bmatrix}. \quad (2.83)$$

Portanto, uma vez que as soluções dos elementos de matriz são conhecidas, o procedimento para calcular a amplitude de espalhamento é direto usando (2.81). A implementação, no entanto, precisa ser realizada com cautela, caso contrário a inversão de matriz $A_{opt}^{(+)}$ pode produzir resultados insatisfatórios. Problemas podem aparecer se uma, ou mais, linhas da matriz $A_{opt}^{(+)}$ possuírem valores muito próximos a zero, causando o determinante da mesma a também se aproximar de zero. Neste caso, é dito que a matriz é “mal-condicionada” e o método numérico que inverte a matriz pode falhar, gerando valores distantes dos valores corretos. Para lidar com isso, o método de Decomposição em Valores Singulares (DVS) para inversão de matriz é adotado (PRESS et al., 1992). No DVS, a matriz a ser invertida é decomposta em um produto de outras três matrizes:

$$A^{(+)} = U W V^\dagger, \quad (2.84)$$

onde W é uma matriz diagonal contendo os valores singulares w_i . U e V são matrizes unitárias. A matriz inversa é, portanto, calculada via:

$$[A^{(+)}]^{-1} = V W^{-1} U^\dagger, \quad (2.85)$$

com W^{-1} sendo uma matriz também diagonal composta pela inversa dos valores singulares $1/w_i$. A partir desses valores, podemos definir o número de “condicionamento” da matriz $A^{(+)}$:

$$C \equiv \max(w_i) / \min(w_i). \quad (2.86)$$

Este número é importante para fixar um critério para determinar se a matriz é “bem-condicionada” ou “mal-condicionada”. Em geral, a matriz é “mal-condicionada” se o recíproco do valor de C for da ordem da precisão de “float-point” do computador (PRESS et al., 1992). Para “single precision”, este valor é 10^{-6} , enquanto que, para “double precision”, o valor é de 10^{-12} .

No caso em que a matriz é bem-condicionada, a expressão (2.85) pode ser aplicada

diretamente. Se a matriz é mal-condicionada, entretanto, a expressão (2.85) não é numericamente estável. Podemos tratar esse problema usando a técnica da Pseudoinversa (PI). A PI é, formalmente, definida simplesmente mudando os valores $1/w_i = \infty$ para 0 na matriz W^{-1} (PRESS et al., 1992). Esta nova matriz é chamada de W_p^{-1} para diferenciá-la da inversa verdadeira. Logo, a matriz PI fica:

$$[A^+]_p^{-1} = VW_p^{-1}U^\dagger. \quad (2.87)$$

Embora este procedimento pareça drástico, pode ser provado que a PI é a matriz que minimiza o número residual r (PRESS et al., 1992), definido por:

$$r = |A^+x - b|, \quad (2.88)$$

com:

$$x = [A^+]_p^{-1}b. \quad (2.89)$$

O efeito prático de usar a PI no cálculo é eliminar automaticamente a função de base que está causando a dependência linear na matriz ($\det[A^{(+)}] \approx 0$).

Uma vez que a amplitude de espalhamento é obtida, devemos calcular a seção de choque. Da maneira mais geral, uma grade angular precisa ser definida para integrar numericamente a relação da seção de choque total com a amplitude de espalhamento:

$$\sigma(k) = \frac{v_f}{v_i} \int d\Omega |f(k, \theta)|^2, \quad (2.90)$$

com v_i e v_f sendo a velocidade inicial da partícula incidente e v_f a velocidade final da partícula espalhada ($v_i = v_f$ para espalhamento elástico) $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$, com θ sendo o ângulo entre $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f$ se definirmos $\mathbf{k}_i \equiv k\hat{z}$. Para evitar a integração numérica na grade radial, no entanto, podemos explorar o fato de que para problemas com simetria esférica, como espalhamento de pósitron por átomo, a amplitude de espalhamento pode ser escrita como:

$$f(k, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l(k) P_l(\cos\theta), \quad (2.91)$$

que substituindo em (2.90) leva a:

$$\sigma(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k), \quad (2.92)$$

com:

$$\sigma_l(k) = \frac{4\pi}{2l+1} \frac{v_f}{v_i} |f_l(k)|^2. \quad (2.93)$$

Portanto, na implementação numérica, podemos rodar o programa para $\theta = 0$ para cada valor de l individualmente para obter $f_l(k)$. Isso elimina completamente a necessidade de definir uma grade angular, e o cálculo se torna muito mais rápido e direto.

Outra maneira de calcular a seção de choque total é fazendo uso do teorema óptico TO (JOACHAIN, 1975):

$$\sigma(k) = \frac{4\pi}{k} \text{Im}\{f(k, \theta = 0)\}. \quad (2.94)$$

O parâmetro de aniquilação, $Z_{eff}(k)$ também pode ser calculado usando o PVS. Para tanto, utilizamos a expressão para parâmetro de aniquilação no regime de energias não relativísticas para um sistema pósitron-átomo (FRASER, 1968; GRIBAKIN, 2000):

$$Z_{eff}(k) = N^2 \sum_{i=1}^Z \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} | \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_i) | \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} \rangle, \quad (2.95)$$

onde $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_i)$ é chamado de operador contato, Z é o número de elétrons do átomo, e, por fim $N = (2\pi)^{3/2}$ é um fator que cancela a normalização da onda plana usada nesta tese. A razão para a necessidade deste fator é que, no limite assintótico de $x \rightarrow \infty$, a função de onda do sistema deve ser dada por:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z; \mathbf{x}) \approx \psi_1(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (2.96)$$

sendo que ψ_α representa a função de onda do átomo e a onda plana é normalizada afim de corresponder a densidade de um pósitron por unidade de volume (FRASER, 1968), o que é respeitado pelo termo $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$, pois $|e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}|^2 = 1$. Por consequência disso, como usamos $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} / (2\pi)^{3/2}$, a expressão do Z_{eff} precisa ser multiplicado por $N^2 = (2\pi)^3$ para cancelar esse fator e obter a densidade de um pósitron por unidade de volume no limite assintótico. Este fator N garante também que na primeira aproximação de Born, onde $|\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle \rightarrow |\psi_\alpha\rangle \otimes |\phi_{\mathbf{k}}\rangle$ o parâmetro de aniquilação (2.95) resulte em:

$$Z_{eff}(k) = \int d^3x \rho_{at}(x) = Z, \quad (2.97)$$

onde usamos que $\sum_{i=1}^Z \langle \psi_\alpha | \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_i) | \psi_\alpha \rangle = \rho_{at}(\mathbf{x})$, com $\rho_{at}(\mathbf{x})$ sendo a densidade eletrônica do átomo (SZABO; OSTLUND, 2012).

3 RESULTADOS PARA ESPALHAMENTO POR POTENCIAL

3.1 RESULTADOS NA APROXIMAÇÃO ESTÁTICA

Uma vez que usamos as autofunções do átomo de hidrogênio ($g = 1$) como funções de base, definimos a seguinte nomenclatura para ajudar a apresentar os resultados na AE: Ns significa que N funções de base com $l = 0$ em ordem ascendente a partir do menor n são considerados ($n = 1, \dots, N$, neste caso). Np e Nd indicam o mesmo, mas para $l = 1$ e $l = 2$ respectivamente (o menor n possível é $n = 2$ para p e $n = 3$ para d). Combinações de todos os tipos, expressadas como $NsMpKd$, também são possíveis, sendo que o número total de funções de base consideradas é a soma de N, M e K .

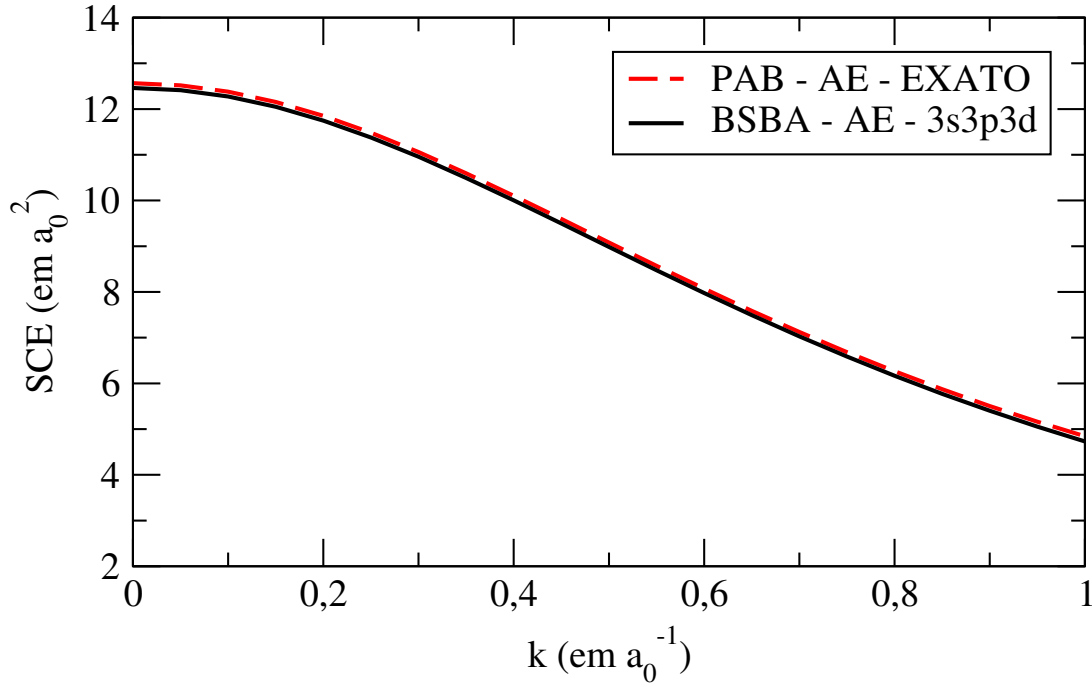
A fig. 1 apresenta a Seção de Choque Elástica (SCE) para o espalhamento pósitron-H na AE usando a PAB e a Primeira Aproximação de Born na Base (BSBA, to termo em inglês *Basis Set Born Approximation*). A BSBA é obtida impondo $G_0^{(\pm)} = 0$ no PVS, de forma que as funções de base serão combinadas para descrever uma onda plana. Ao comparar o resultado obtido via BSBA (curva sólida) com o resultado exato da PAB (curva tracejada), calculado na seção 2.7, observamos que ambos estão bem convergidos entre si. Fisicamente, isso nos permite afirmar que a expansão da função de onda utilizada no PVS descreve com boa precisão uma onda plana dentro do alcance do potencial estático: $F_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})\mathcal{V}_{st}(x) \approx \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})\mathcal{V}_{st}(x)$. Notamos ainda que este resultado foi obtido utilizando apenas três funções de base para cada l considerado ($l = 0, l = 1$ e $l = 2$) e, ainda assim, a concordância com o resultado exato é evidente em todo o regime de energia analisado.

Uma vez que os resultados dentro da BSBA se mostraram bastante satisfatórios, seguimos para a discussão dos resultados considerando a função de Green no cálculo. Para verificar a validade dos resultados obtidos via PVS na AE, comparamos com os resultados reportados por Burke e Smith (1962). A primeira grandeza que comparamos é o comprimento de espalhamento. O comprimento de espalhamento A pode ser calculado através de sua definição (JOACHAIN, 1975):

$$A \equiv -\lim_{k \rightarrow 0} f(k), \quad (3.1)$$

Considerando um conjunto de base $3s$, encontramos $A = 0,580 a_0$, que é, de fato, um valor bastante próximo de $0,582 a_0$ reportado por Burke e Smith (1962). A segunda grandeza que comparamos são os deslocamentos de fase, extraídos a partir da amplitude de espalhamento (veja o capítulo 4 de JOACHAIN (1975)). Como mostra a tabela 3, os

Figura 1 – SCE na PAB e na BSBA em função de k na AE para pósitron-H. Curva tracejada: resultado exato da PAB. Curva sólida: resultado obtido pelo PVS na BSBA.



valores encontrados em nosso trabalho estão muito próximos dos reportados por Burke e Smith (1962). Tais comparações nos dão confiança de que o PVS está devidamente implementado e produzindo resultados confiáveis.

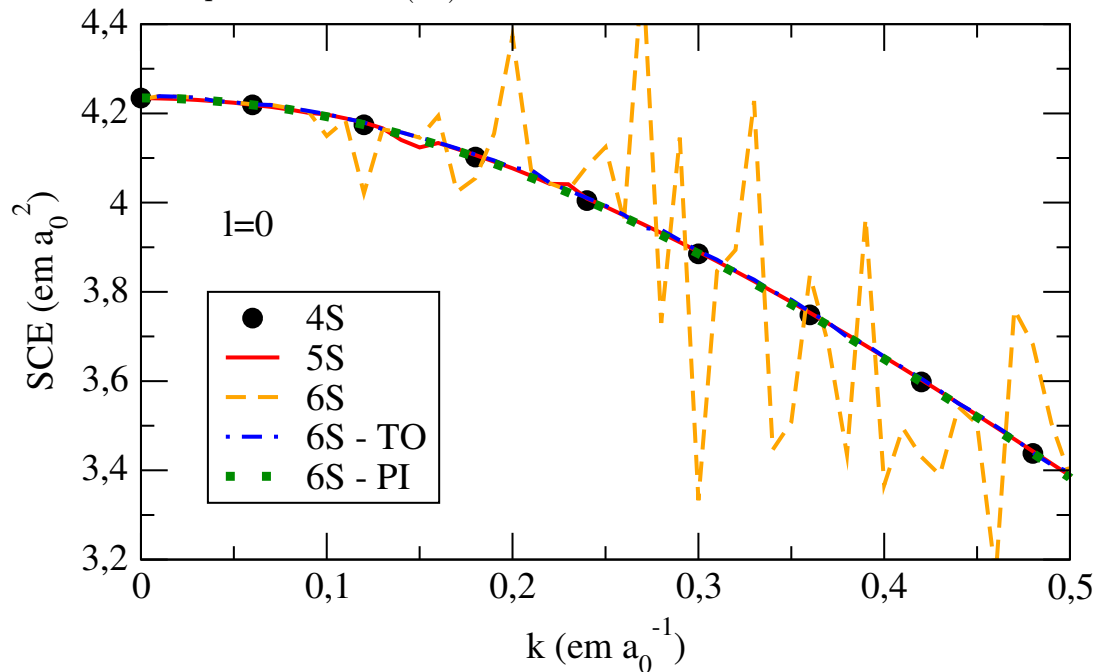
Tabela 3 – Deslocamento de fase para pósitron-H na AE. a indica os resultados deste trabalho, calculados usando um conjunto de base $3s3p3d$. b indica os resultados reportados por Burke e Smith (1962).

| k^2 | | $\delta_{l=0}$ | $\delta_{l=1}$ | $\delta_{l=2}$ |
|-------|-----|----------------|----------------|----------------|
| 0,01 | a | -0,0577 | - | - |
| | b | -0,0580 | - | - |
| 0,16 | a | -0,2170 | -0,0120 | -0,0005 |
| | b | -0,2181 | -0,0121 | -0,0005 |
| 0,64 | a | -0,3745 | -0,0577 | -0,0081 |
| | b | -0,3713 | -0,0584 | -0,0082 |

Na fig. 2, comparamos a SCE considerando diferentes números de bases tipo s para testar o número de condicionamento (definido pela relação (2.86)) da matriz $A^{(+)}$. O resultado representado por círculos foi obtido usando uma base $4s$, e o recíproco do número condicional apresentou valores abaixo de 10^{-11} para todo k , sendo, portanto, uma matriz bem-condicionada. Incluindo uma função de base a mais ($5s$), a matriz torna-se mal-condicionada, apresentando valores de C^{-1} variando entre 10^{-12} e 10^{-13} . Mesmo nesta situação os resultados parecem consistentes, possuindo apenas uma pequena estrutura espúria em $k \approx 0,15a_0^{-1}$, como mostra a curva sólida. Considerando uma base $6s$, o valor de C^{-1} fica entre 10^{-15} e 10^{-18} , e o resultado obtido por integração direta apresenta

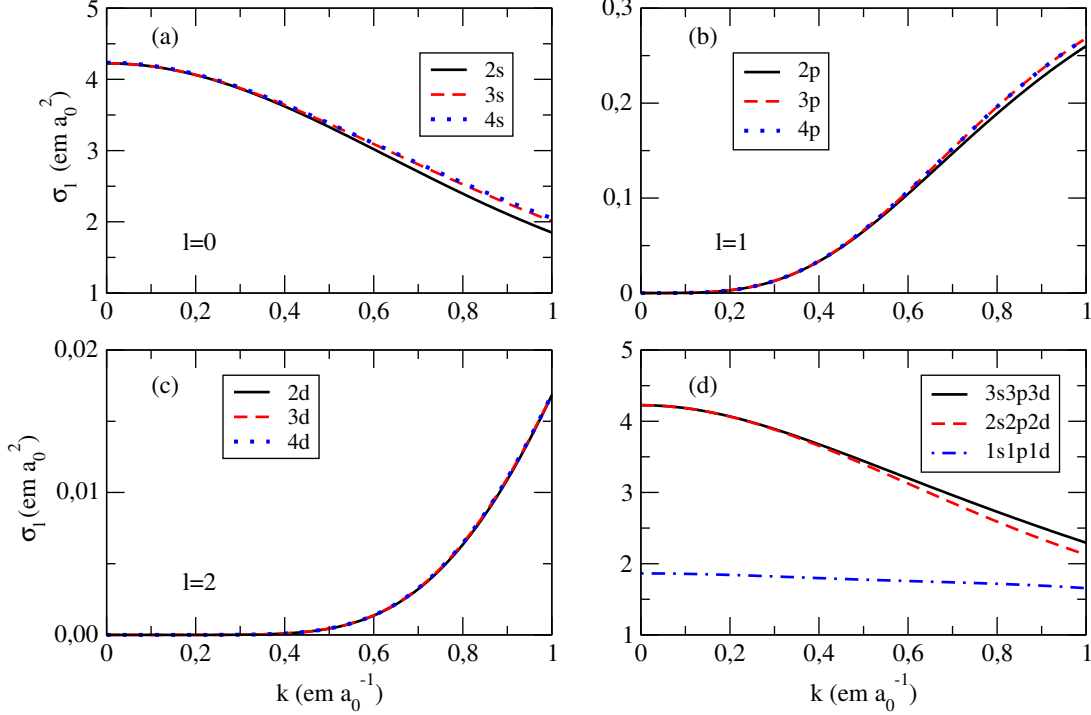
diversas estruturas não físicas (curva tracejada). Se a seção de choque for calculada usando o teorema óptico (curva ponto-traço), no entanto, o resultado fica em acordo com o obtido usando uma base $4s$. Isso mostra que a parte real da amplitude de espalhamento é a mais afetada pelo erro numérico gerado pela inversão da matriz mal-condicionada. A curva pontilhada é similar à curva tracejada, utilizando, porém, a Pseudoinversa (PI) (2.87) ao invés da inversa real. Como discutido no seção 2.8, a PI elimina as funções de base que causam a matriz $A^{(+)}$ ser mal-condicionada. Portanto, o resultado usando a PI é equivalente ao obtido considerando uma base $4s$.

Figura 2 – SCE para $l = 0$ em função de k para pósitron-H. Círculos: resultado para um conjunto de base $4s$. Curva sólida: mesmo que círculos, mas para uma base $5s$. Curva tracejada: mesmo que círculo, mas para uma base $6s$. Curva ponto-traço: resultado para $6s$ obtido usando o teorema óptico (TO). Curva pontilhada: mesmo que a curva tracejada, mas usando a pseudoinversa (PI).



A fig. 3 apresenta a SCE decomposta em contribuições de ondas parciais. O propósito desta figura é observar como a SCE para cada onda parcial converge com o número de funções de base consideradas. Em geral, encontramos que para $l = 0$ (painel (a)), $l = 1$ (painel (b)), e $l = 2$ (painel (c)), apenas três funções de base já são suficientes para atingir a convergência dos resultados. Isto nos leva a concluir que as autofunções do átomo de H são capazes de expandir a função de onda de espalhamento com boa precisão na região onde o potencial estático é não negligenciável. No painel (d), a SCE somada é mostrada usando um conjunto de base $1s1p1d$ (curva ponto-traço), $2s2p2d$ (curva tracejada) e $3s3p3d$ (curva sólida). É evidente que a base $1s1p1d$ não é suficiente para convergência. A $2s2p2d$, por outro lado, apresenta um resultado quase próximo do convergido, enquanto que $3s3p3d$ pode ser considerado a base ideal na AE.

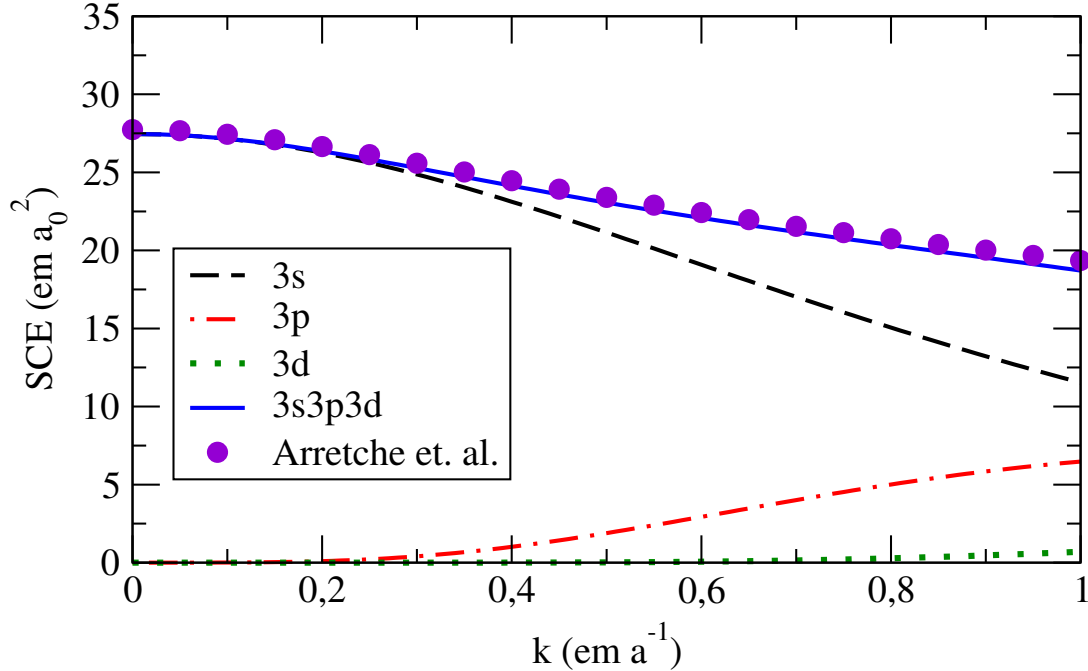
Figura 3 – Painel (a): SCE gerada pela onda parcial $l = 0$ para pósitron-H, obtida usando uma base $2s$ (curva sólida), $3s$ (curva tracejada) e $4s$ (curva pontilhada). Painel (b): o mesmo que (a), mas para $l = 1$. Painel (c): o mesmo que (a), mas para $l = 2$. Painel (d): Seção de choque total gerada considerando as ondas parciais $l = 1, 2$ e 3 .



Na fig. 4 é mostrado os resultados para espalhamento de pósitron por átomo de Kr usando os parâmetros do potencial estático conforme a tabela 2. Embora a contribuição da onda parcial $l = 0$ (curva tracejada) seja a dominante, a gerada pela onda parcial $l = 1$ (curva ponto-traço) tem um papel importante para valores de k maiores que $\approx 0,3 a_0^{-1}$. A contribuição de $l = 2$, por outro lado, é praticamente negligenciável (curva pontilhada). A SCE somada (curva sólida), calculada usando um conjunto de base $3s3p3d$, é comparada com o resultado reportado por Arretche et al. (2019) (círculos), obtido por integração numérica direta da equação de Schrödinger. O acordo entre os resultados é evidente, mostrando que, de fato, a expansão da função de onda de espalhamento em um conjunto autofunções do átomo de hidrogênio produz bons resultados para diferentes tipos de potenciais estáticos.

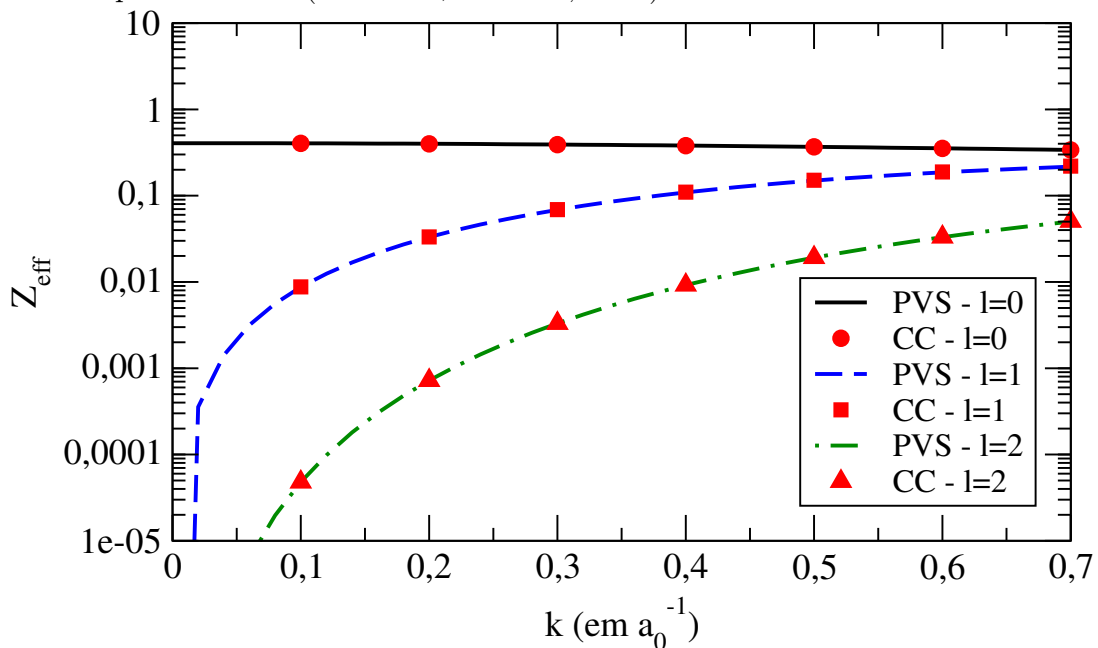
A fig. 5 traz o parâmetro de aniquilação Z_{eff} decomposto em contribuições das ondas parciais $l = 0$, $l = 1$ e $l = 2$ para pósitron-H na AE. Todos os resultados do PVS foram obtidos usando três vetores de base para cada onda parcial. Os resultados são comparados com os reportados por Ryzhikh e Mitroy (2000) na AE, que foram obtidos usando o formalismo de acoplamento forte (*Close-Coupling*). Os resultados gerados pelo PVS estão em completo acordo com os gerados pelo CC. Desta forma, concluímos que o PVS aplicado utilizando uma base tentativa de autofunções do H produz bons resultados

Figura 4 – SCE para pósitron-Kr na AE. Curva tracejada: gerada por $l = 0$; Curva ponto-traço: mesmo que a curva tracejada, mas para $l = 1$; Curva pontilhada: mesmo que a tracejada, mas para $l = 2$; Curva sólida: SCE somada, com as contribuições de $l = 0, 1$ e 2 ; Círculos: resultados para pósitron-Kr na AE reportados por Arretche et al. (2019).



dentro da AE para o parâmetro de aniquilação.

Figura 5 – Parâmetro de aniquilação para pósitron-hidrogênio. Curva sólida, tracejada e ponto-traço: Z_{eff} calculado via PVS gerado por $l = 0$, $l = 1$ e $l = 2$ respectivamente; Círculo, quadrado e triângulo: Z_{eff} obtido via *Close-Coupling* (CC) para $l = 0$, $l = 1$ e $l = 2$ respectivamente (RYZHIKH; MITROY, 2000).



3.2 RESULTADOS NA APROXIMAÇÃO COM POLARIZAÇÃO

Todos os resultados apresentados nesta seção são para $l = 0$ (onda parcial S). A razão para fixar este valor do momento angular do pósitron é devido ao fato de que as conclusões para $l = 0$ são, também, válidas para $l > 0$. Dessa forma, evitamos figuras e discussões repetitivas.

Desenvolvemos aqui uma nomenclatura útil para apresentar os resultados e a discussão de maneira mais eficiente. Primeiro, dois tipos de funções tentativa diferentes foram desenvolvidas e testadas. Temos a função tentativa dada pela expansão:

$$F_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha} a_{\alpha}^{(\pm)}(\mathbf{k}) \varphi_{\alpha}^g(\mathbf{x}), \quad (3.2)$$

conforme desenvolvido na seção 2.2. Denominamos essa forma de A. Temos também a forma alternativa:

$$F_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{x}) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) + \sum_{\alpha} b_{\alpha}^{(\pm)}(\mathbf{k}) \varphi_{\alpha}^g(\mathbf{x}), \quad (3.3)$$

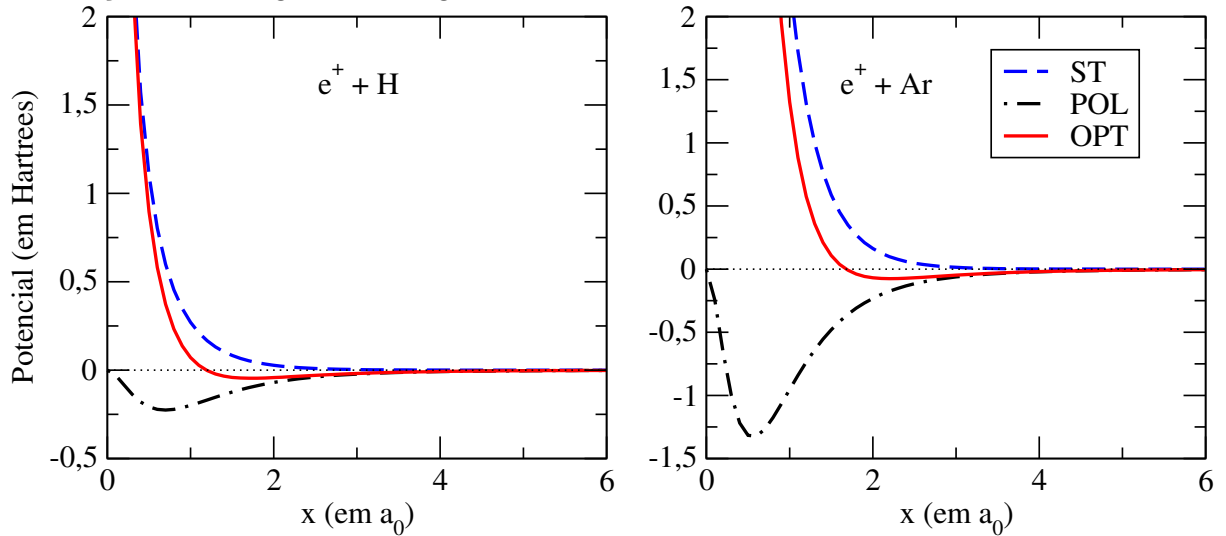
conforme desenvolvido da seção 2.6. Está será denominada de B.

Ambas as expansões A e B dependem do fator de escala g . Portanto definimos a nomenclatura Xg , onde $X = \{A, B\}$ e g especifica o fator de escala usado para gerar os resultados. Todos os resultados nessa seção convergiram usando 12 funções de base, definidas na seção 2.4, em ordem crescente de n , para $l = 0$. Portanto, como um exemplo, a nomenclatura B0,1 significa que a função tentativa (3.3) foi usada, considerando 12 funções de base com o fator de escala $g = 0, 1$.

Por fim, os resultados obtidos no PVS serão comparados com os obtidos por Integração Direta (ID) da eq. de Schrödinger, similarmente ao realizado no trabalho de Arretche et al. (2019). Os resultados obtidos via ID servem como uma referência, que nos ajuda a avaliar se o PVS está gerando resultados dentro do esperado.

Resultados serão reportados para pósitron-H e pósitron-Ar nesta seção. Os valores da polarizabilidade dipolar usados são $\alpha_d = 4,50 a_0^3$ para átomo de H e $\alpha_d = 11,07 a_0^3$ para o átomo de Ar (MILLER; BEDERSON, 1978). O parâmetro r_c é ajustado para reproduzir no método de ID o comprimento de espalhamento A reportados na literatura. Usamos $A = -2,10 a_0$ para pósitron-H (HOUSTON; DRACHMAN, 1971), e $A = -4,90 a_0$ para pósitron-Ar (ZECCA et al., 2011), que resultou em $r_c = 0,908 a_0$ e $r_c = 0,730 a_0$, respectivamente. A fig. 6 mostra o potencial para o pósitron-H e pósitron-Ar obtidos usando os parâmetros descritos aqui e na tabela 2.

Figura 6 – Paineis esquerdo: potencial estático, de polarização e óptico para pósitron-H em função de x . Painel direito: Potencial estático, de polarização e óptico para pósitron-Ar em função de x . Legendas na figura.



3.2.1 Pósitron-H

A fig. 7 apresenta a SCE da onda-S obtidos com o PVS para as bases $A1$ e $B1$, comparados com o resultado obtido via ID. Observamos que a SCE- $A1$ (curva tracejada) está bastante próxima da SCE-ID (curva sólida) para $k \leq 0,5 a_0^{-1}$. Para valores de k acima disso, no entanto, as duas SCE se afastam uma da outra, mostrando dependências distintas em k , bem como uma posição diferente do mínimo de Ramsauer-Townsend (RT). O resultado melhora bastante quando a função tentativa $B1$ é empregada. A única diferença entre a SCE- $B1$ (curva ponto-traço) e a SCE-ID é o valor numérico para $k \approx 0,75 a_0^{-1}$, onde o mínimo de RT está localizado. Ainda nessa figura, podemos notar que, embora a SCE-PAB (curva pontilhada) tenha magnitude e dependência em k diferentes da SCE-ID, ela possui a principal característica da SCE em questão: o mínimo de RT.

Para entender melhor o resultado insatisfatório obtido usando a base $A1$, aplicamos o método da ID considerando, no entanto, uma polarizabilidade efetiva, a qual assumimos que depende de k (*i.e.*, $\alpha_{eff} \equiv \alpha_{eff}(k)$). Os valores de $\alpha_{eff}(k)$ foram determinados fazendo com que a SCE “efetiva” obtida na ID reproduza a SCE- $A1$ (curva tracejada da fig. 7). A razão $\alpha_{eff}(k)/\alpha_d$ é mostrada na fig. 8. Desta figura, podemos identificar que o PVS com a base $A1$ está gerando uma SCE com uma perda sistemática de polarização do alvo conforme k aumenta, o que é fisicamente incorreto, pois a polarizabilidade é uma grandeza própria do alvo e independe da partícula incidente.

Conclusões interessantes podem ser obtidas analisando o integrando (*kernel*) do

Figura 7 – SCE em função de k para $l = 0$ para pósitron-H. Curva pontilhada: calculado na PAB; Curva sólida: obtido via ID; Curva tracejada: obtido no PVS com a base A1; Curva ponto-traço: obtido no PVS com a base B1.

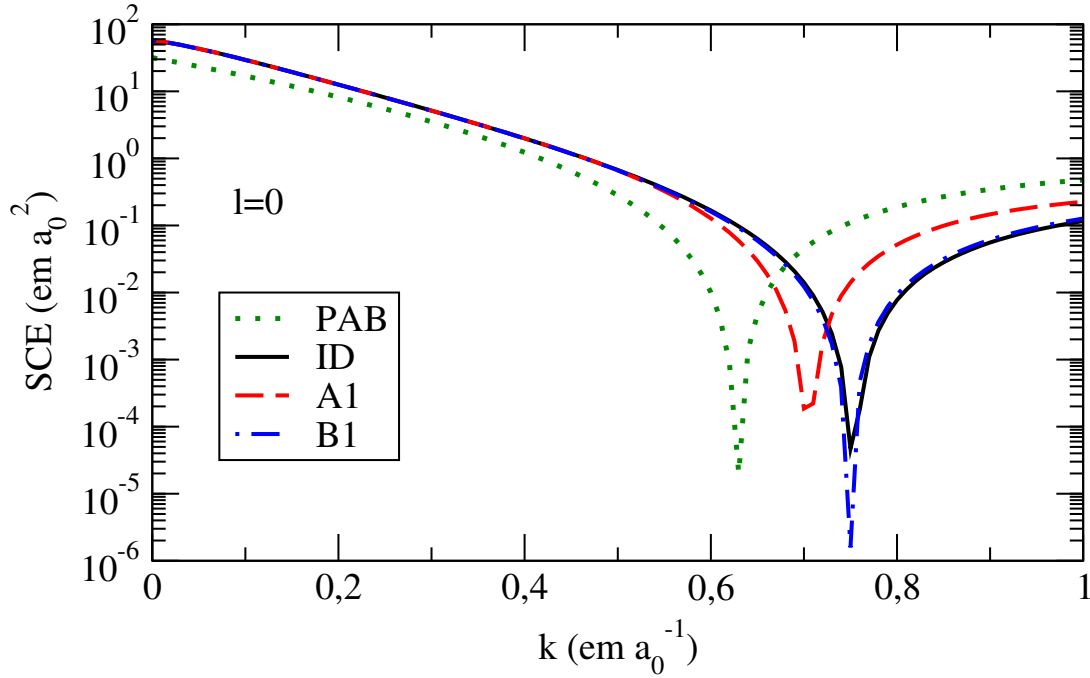
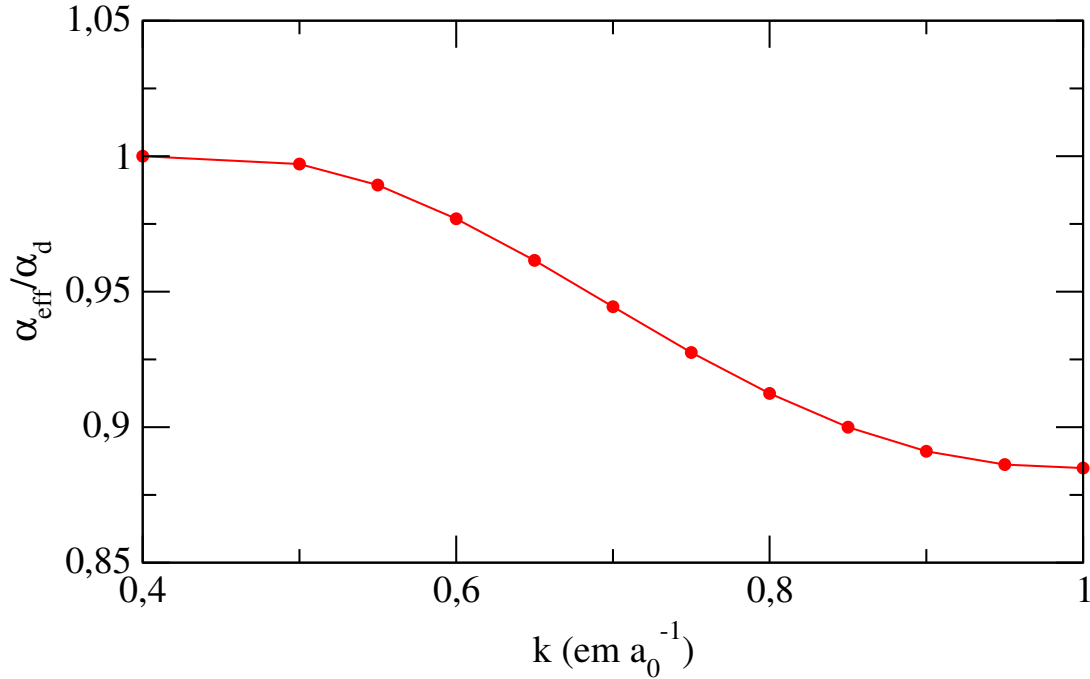


Figura 8 – Razão entre a polarizabilidade dipolar efetiva e o valor correto em função de k para pósitron-H. A polarizabilidade dipolar efetiva foi obtida ajustando a SCE efetiva calculada via ID para reproduzir a SCE-A1 da fig. 7.



elemento de matriz de define a amplitude de espalhamento. Para este propósito, definimos:

$$K^{SA}(x) \equiv K^+(x) - K^-(x) \equiv x^2 j_l(kx) V_{opt}(x) F_l(k, x), \quad (3.4)$$

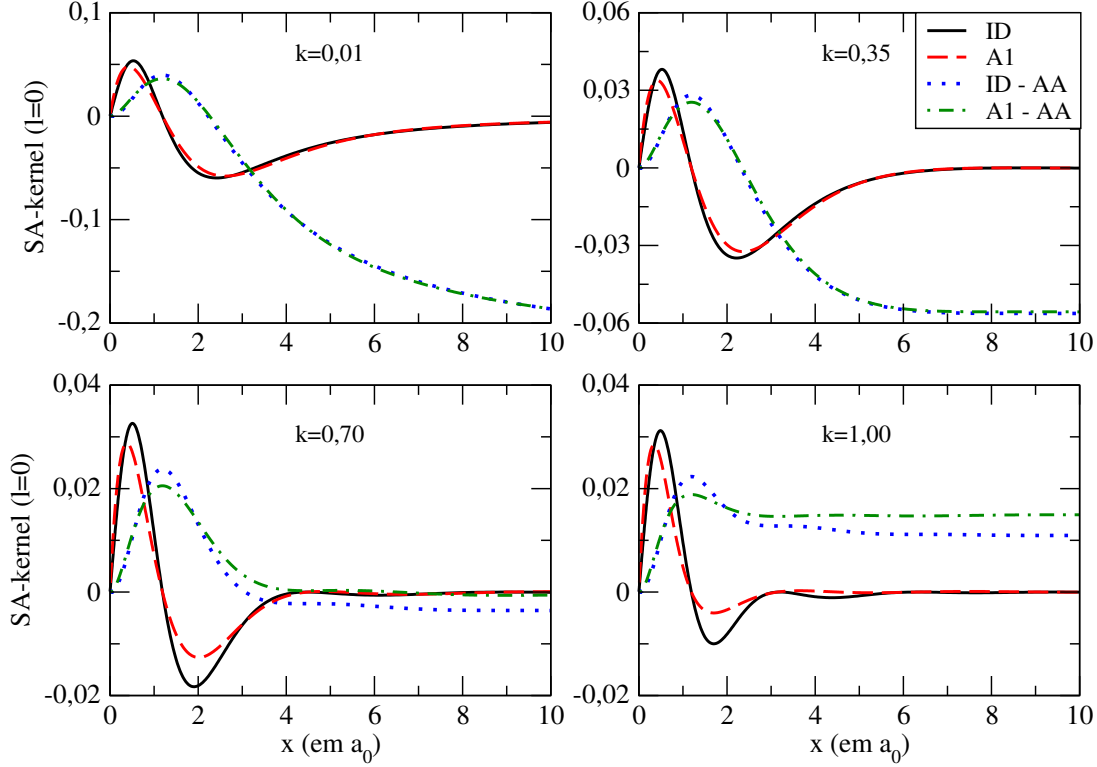
onde $K^{SA}(x)$ representa o *kernel* da integral, que pode, na prática, ser decomposto em uma contribuição positiva e uma negativa: $K^\pm(x) = (|K^{SA}(x)| \pm K^{SA}(x))/2$; $F_l(k, x)$ representa a parte real da função de onda radial do pósitron para um dado l e k . Desta forma, a integral sobre a variável x deste *kernel* pode ser interpretada como um balanço entre as contribuições positiva e negativa: $K^{SA} = K^+ - K^-$, onde $K^\pm \equiv \int_0^\infty K^\pm(x)dx$. Naturalmente, a SCE é proporcional a $(K^+ - K^-)^2$.

A fig. 9 traz o *kernel* da integral, conforme definido em (3.4), como uma função de x para $k = 0,01, 0,35, 0,70$, e $1,00 a_0^{-1}$ gerados pelo PVS-A1 e pela ID. A Área Acumulada (AA) como uma função de x ($AA \equiv \int_0^x K^\pm(x')dx'$) para cada *kernel* também é mostrada. Para $k = 0,01 a_0^{-1}$, o *kernel*-A1 (curva tracejada) apresenta pequenos desvios em relação ao *kernel*-ID (curva sólida) aos redores dos pontos de máximo e mínimo. A combinação destes desvios, no entanto, produzem uma AA (curva ponto-traço) similar à AA da ID (curva pontilhada). Este comportamento é ainda mais evidente para $k = 0,35 a_0^{-1}$. Para estes valores de k , notamos que ambas as contribuições K_{A1}^+ e K_{A1}^- são menores do que seus correspondentes na ID. Entretanto, o balanço entre eles resulta em um valor muito próximo ao obtido via ID ($K_{A1}^+ - K_{A1}^- \approx K_{ID}^{SA}$), o que explica o porquê da SCE-A1 estar de acordo com a SCE-ID para $k \approx 0,5 a_0^{-1}$ (veja a fig. 7), mesmo para um *kernel*-A1 imperfeito.

Ainda na fig. 9, para $k = 0,70 a_0^{-1}$, o PVS com a base A1 continua falhando na descrição do *kernel* se comparado com o da ID. Só que neste caso, com graves consequências para o valor de K_{A1}^\pm , como pode ser observado pelas curvas da AA. Em comparação com $k = 0,01 a_0^{-1}$ e $k = 0,35 a_0^{-1}$, o *kernel*-ID varia muito mais rapidamente com x , e, por essa razão, os desvios do *kernel*-A1 aumentam consideravelmente, gerando uma estrutura de mínimo muito mais rasa do que deveria. O mesmo ocorre para $k = 1,00 a_0^{-1}$, só que ainda mais evidente. Como a estrutura do mínimo é devida ao potencial de polarização, o desbalanço entre a contribuição positiva e negativa da integral ($K_{A1}^+ - K_{A1}^- < K_{DI}^{SA}$) explica a aparente perda de polarização do alvo para $k > 0,5 a_0^{-1}$, como discutido na fig. 8.

A fig. 10 mostra o *kernel* para $k = 0,75 a_0^{-1}$ calculado pelo PVS-A1 (curva tracejada), PVS-B1 (curva ponto-traço), PAB (curva ponto-traço-traço) e ID (curva sólida). O objetivo desta figura é entender como a função tentativa B1 melhora a SCE como observado na fig. 7. Notamos que o *kernel*-PAB é bastante similar ao do ID para $x > 1 a_0$, descrevendo o mínimo do *kernel* com boa precisão. Por esta razão, uma vez que a função tentativa B1 pode ser interpretada com a PAB mais correções de ordem superior da série de Born, uma subpolarização como a encontrada nos resultados da base A1 não ocorre nesse caso. De fato, a base B1 age principalmente na região onde a PAB falha ($x < 1 a_0$). É importante, também, notar que para $k = 0,75 a_0^{-1}$, o valor numérico de K^+ é muito próximo de K^- , de tal forma que a SCE tenha um valor muito pequeno. Por conta disso,

Figura 9 – *Kernel* da integral da amplitude de espalhamento, como definido em (3.4), em função de x para $l = 0$. A Área Acumulativa (AA) em função de x para cada *kernel* também é mostrado. O painel superior esquerdo é para $k = 0,01 a_0^{-1}$; o painel superior direito é para $k = 0,35 a_0^{-1}$; o painel inferior esquerdo é para $k = 0,70 a_0^{-1}$; e o painel inferior direito é para $k = 1,00 a_0^{-1}$. Curvas sólidas são os *kernels* obtidos na ID; Curvas tracejadas são os *kernels* obtidos no PVS com a base A1; Curvas pontilhadas são as AA na ID; Curvas ponto-traço são as AA no PVS com a base A1.

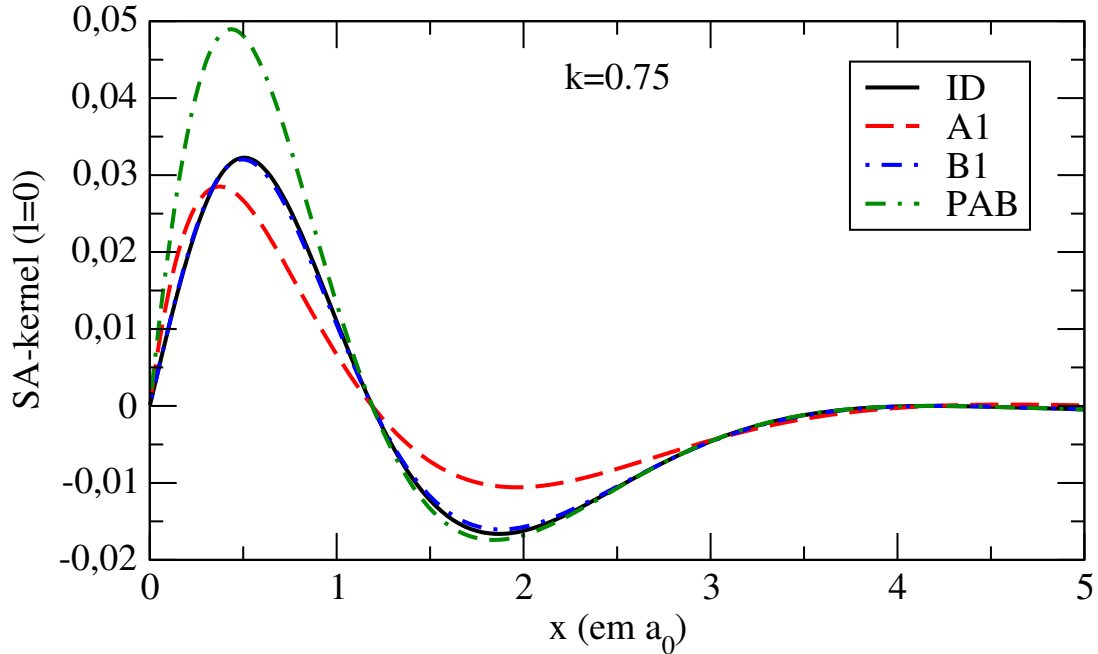


qualquer pequeno desvio do *kernel* da integral pode causar um grande impacto no valor da SCE, explicando, assim, a diferença entre a SCE-B1 e a SCE-ID para este valor específico de k , conforme observado na fig. 7.

Os resultados apresentados nas fig. 9 e fig. 10 nos levaram a concluir que a base A1 está sobrecarregada. Conforme k aumenta, o função de onda do pósitron varia mais rapidamente, e, como consequência, a base A1 não consegue descrever as oscilações, gerando, assim, os resultados inadequados que observamos até agora. Este problema é suavizado quando usamos a função tentativa B1, pois as oscilações da função de onda do pósitron já são bem descritas pela componente da PAB. Assim, o conjunto de base precisa apenas descrever as correções de ordem maior da série de Born.

A falha do conjunto de base A1 pode ser compreendida analisando o valor esperado de x para as funções que compõem a base: $\langle x \rangle_{g,n} = \langle \psi_{n00} | x | \psi_{n00} \rangle = 1,5n^2 ga_0$. Na base A1 e B1, temos que $g = 1,0$. Neste caso, para $n=3$, por exemplo, obtemos $\langle x \rangle_{1,0;3} = 13,5 a_0$, o que basicamente significa que essa função de base seria ideal para descrever a função

Figura 10 – *Kernel* do integrando da amplitude de espalhamento, como definido em (3.4), em função de x para $k = 0,75 a_0^{-1}$ e $l = 0$. Curva sólida: *kernel* obtido via ID; Curva tracejada: *kernel* obtido pelo PVS na base A1; Curva ponto-traço: *kernel* obtido pelo PVS na base B1; Curva ponto-traço-traço: *kernel* obtido na PAB.

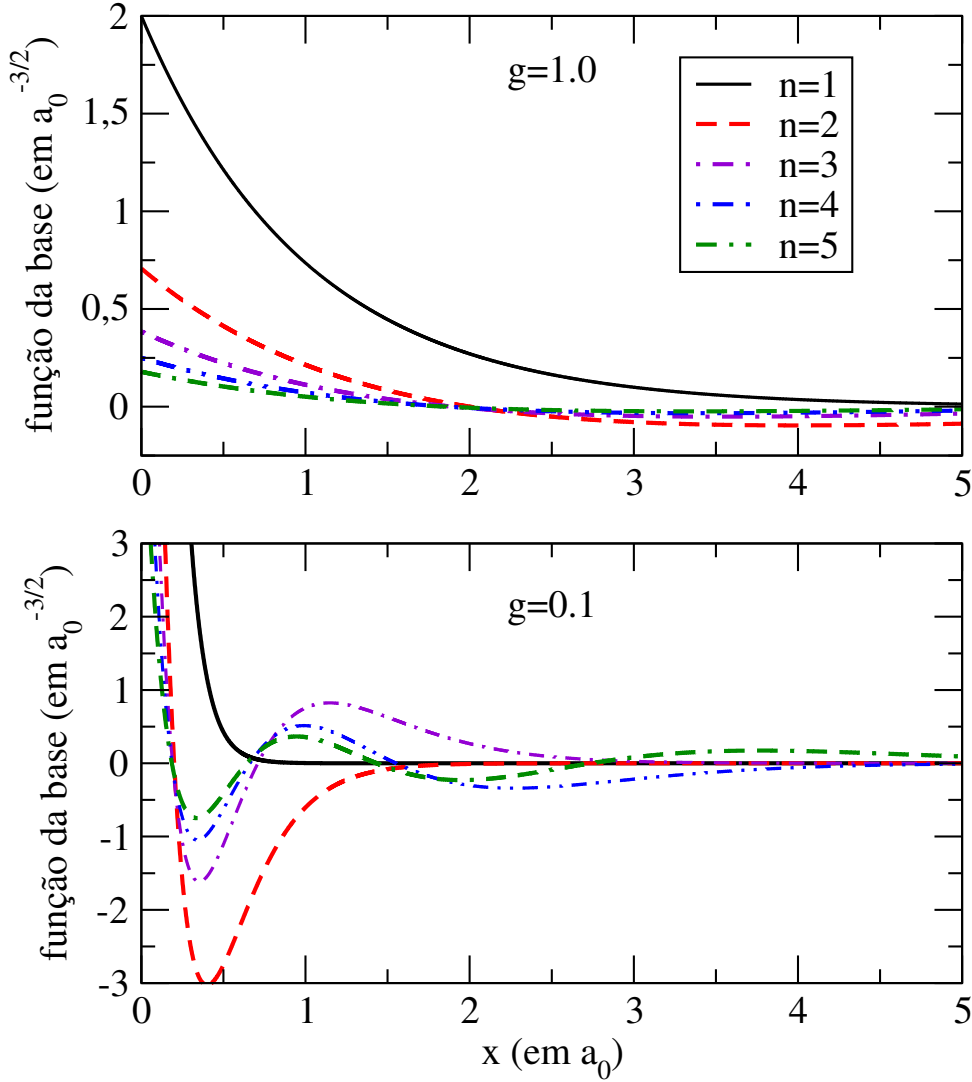


de onda do pósitron aos redores desta distância. No entanto, no PVS, o pósitron deve ser bem descrito apenas dentro do alcance do potencial óptico. Como a fig. 9 sugere, o alcance dos *kernels* da amplitude de espalhamento não devem passar de $\approx 10 a_0$. Desta forma, o valor esperado de $\langle x \rangle_{1,0;3}$ encontra-se fora do alcance do potencial, e a situação piora para valores maiores de n , uma vez que é proporcional a n^2 . Isto também impõe um limite no número máximo de funções de base consideradas (n_{max}). Na prática, as funções de base com n grande estão muito longe da região de interesse, de forma que incluir estas no cálculo não muda os resultados em nada, ou causa problemas de dependência linear na matriz que é invertida (a PI, se usada, elimina a função de base problemática neste caso).

Uma solução engenhosa para melhorar o conjunto de base é considerando diferentes valores para g . Como $\langle x \rangle_{g,n} \propto g$, um valor numérico pequeno para g deve ser preferido para trazer as funções de base para dentro da região de interesse. Exploraremos agora o valor de $g = 0, 1$. A fig. 11 traz as 5 primeiras funções de base, para a onda s , considerando $g = 1, 0$ (painel superior) e $g = 0, 1$ (painel inferior). Como esperado, a base com $g = 1, 0$ é muito limitada na região de interesse e, por essa, razão ela falha na descrição da função de onda do pósitron. Por outro lado, a base com $g = 0, 1$ parece muito mais apropriada para descrever a função de onda oscilatória do pósitron.

O parâmetro de aniquilação, embora calculado considerando a densidade estática

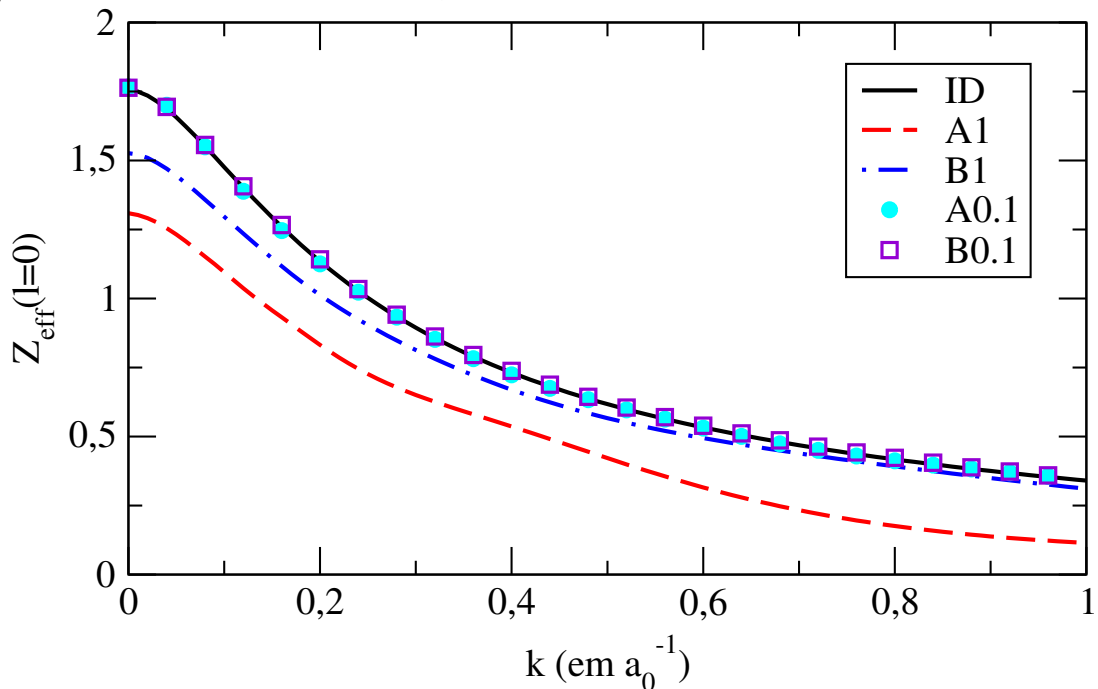
Figura 11 – Funções de base de $n = 1$ até $n = 5$ para $l = 0$. O painel superior é para $g = 1,0$; e o painel inferior é para $g = 0,1$.



do alvo, pode ser interpretado como uma boa medida da sobreposição da função de onda do pósitron com a densidade eletrônica do alvo. Por conta disso, um pequeno desvio na função de onda do pósitron, em relação ao método de ID, afeta fortemente o Z_{eff} . Desta forma, Z_{eff} funciona como um bom critério para medir a qualidade do cálculo. A fig. 12 apresenta o Z_{eff} , para a onda s, calculado para ambos as funções tentativas A1 e B1, e para a ID. É interessante observar que a magnitude do Z_{eff} -A1 (curva tracejada) é sistematicamente menor do que o Z_{eff} -ID, mesmo para valores de $k < 0,5 a_0^{-1}$, onde a SCE-A1 e a SCE-ID apresentaram um bom acordo entre si, como mostrado na fig. 7. Isto pode ser facilmente entendido notando que a SCE depende principalmente do equilíbrio entre $K^+ - K^-$ e não da qualidade da função de onda do pósitron, como discutido na fig. 9. Isto leva a uma importante conclusão: um bom resultado para a SCE não garante um bom Z_{eff} . Os resultados tiveram uma boa melhora para a base B1 (curva ponto-traço), mas ainda continuam com uma magnitude menor em relação ao resultado de referência

(Z_{eff-ID}). Isto é interessante, sendo que mostra que a base com $g = 1,0$ não é totalmente capaz de reproduzir as correções superiores da série de Born com precisão suficiente. Embora isso não afete a SCE consideravelmente, os desvios na função de onda do pósitron devido as limitações da base se manifestam claramente no resultado do Z_{eff} , mostrando o quão importante é a escolha do conjunto de base é para um cálculo de aniquilação. Nos parágrafos anteriores, nós levantamos a hipótese de que uma base com $g = 0,1$ poderia melhorar os resultados. Mostramos aqui que isso é de fato verdade, como pode ser visto pelos resultados para $Z_{eff-A0,1}$ (círculos) e $Z_{eff-B0,1}$ (quadrados) na fig 12. A adoção de tal valor de g levou a uma função de onda para o pósitron bastante precisa, em ambas as funções tentativas. Como consequência, as SCEs também melhoram, ficando em total acordo com a SCE-ID, embora esses resultados não sejam mostrados aqui para evitar figuras e discussões repetitivas.

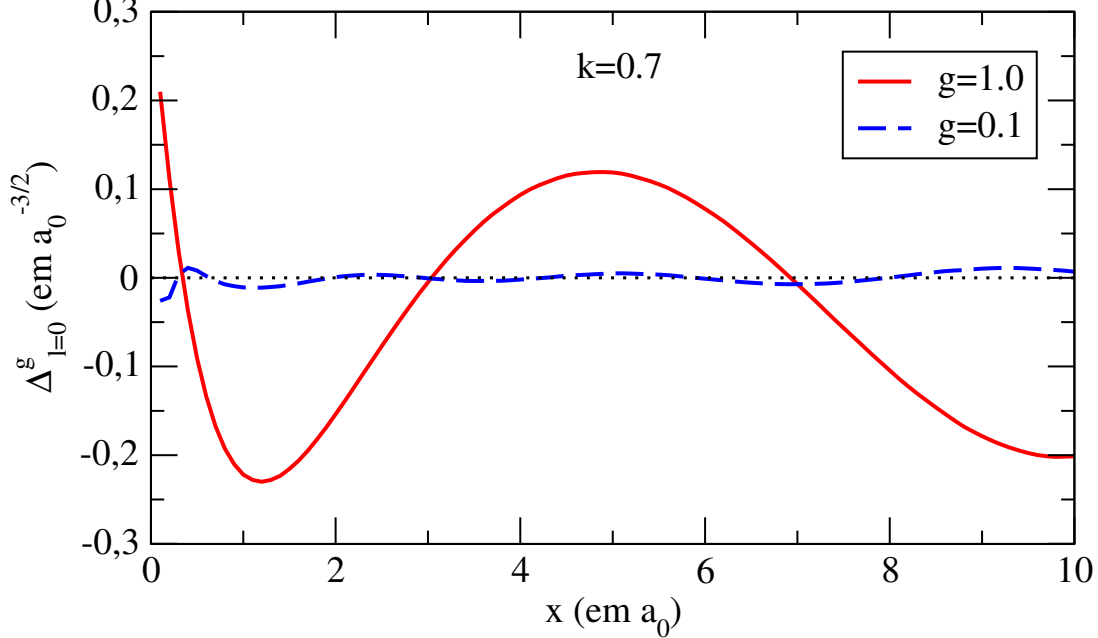
Figura 12 – Parâmetro de aniquilação (Z_{eff}) para pósitron-H em função de k para $l = 0$. O Z_{eff} foi calculado usando a densidade estática do alvo. Curva sólida: Z_{eff} obtido via ID; Curva tracejada: Z_{eff} obtido via PVS com a base A1; Curva ponto-traço: Z_{eff} obtido via PVS com a base B1; Círculos: Z_{eff} obtido via PVS com a base A0,1; Quadrados: Z_{eff} obtido via PVS com a base B0,1.



Uma questão interessante é como um valor ótimo para g pode ser encontrado sem ter que recorrer a uma referência externa, tal qual o método de ID usado aqui. A resposta para essa questão é o critério de base desenvolvido na seção 2.5. Embora o cálculo da função $\Delta_l^g(k, x)$ seja computacionalmente custoso, ela é capaz de mapear para quais valores de x a função de onda do pósitron desvia de seu valor verdadeiro. A fig. 13 mostra a função $\Delta_l^g(k, x)$ para $l = 0$, $k = 0,7 a_0^{-1}$, com $g = 1,0$ (curva sólida) e $g = 0,1$ (curva tracejada). Nesta figura é demonstrado que a base com $g = 0,1$ produz de fato uma função de onda

muito superior do que $g = 1, 0$.

Figura 13 – Função delta Δ^g , como definido em (2.67), calculada para as bases A1 e A0,1 em função de x para $k = 0,7 a_0^{-1}$. Curva sólida: resultado para a base A1; Curva tracejada: resultado para a base A0,1.



Para ter um parâmetro que soma todos os desvios, e facilitar a análise, é útil, para um dado l e k , definir:

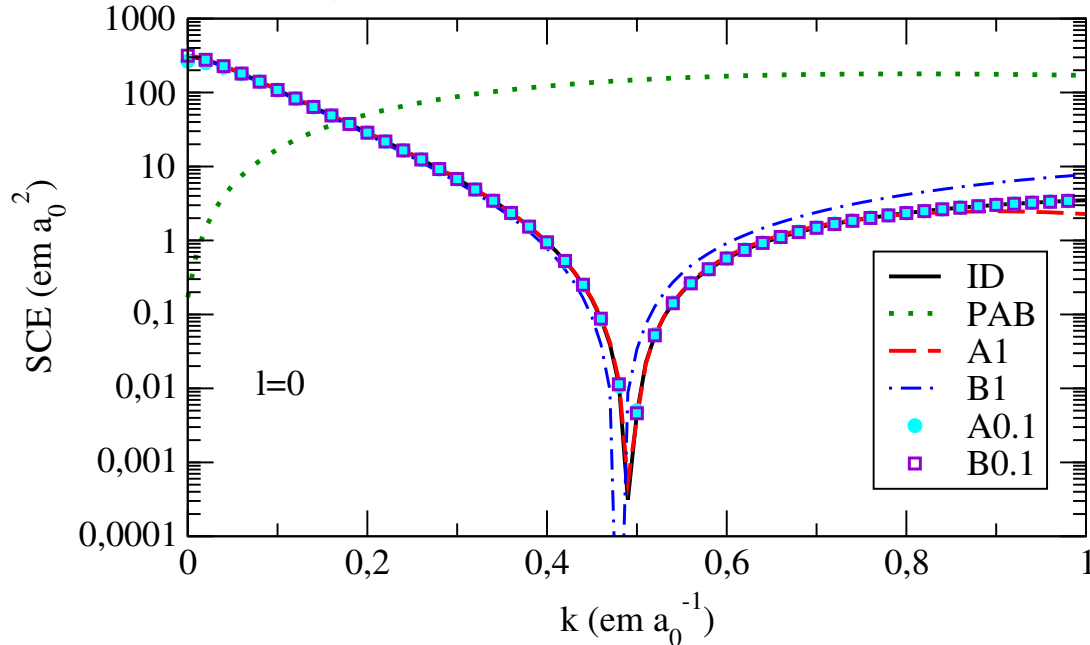
$$\varepsilon(g) \equiv \int_{x_{min}}^{x_{max}} |\Delta_l^g(k, x)| dx, \quad (3.5)$$

onde x_{min} e x_{max} definem a região de interesse. Finalmente, o valor ótimo do fator de escala g pode ser determinado minimizando $\varepsilon(g)$. Para $l = 0$ e $k = 0,7 a_0^{-1}$, por exemplo, encontramos $\varepsilon(0,1)/\varepsilon(1,0) \approx 0,05$. O número de funções de base considerados (n_{max}) para um dado g também pode ser determinado por meio deste parâmetro.

3.2.2 Póstron-Ar

A fig. 14 apresenta a SCE calculada no PVS e na ID para póstron-Ar. Diferentemente do obtido para a SCE no problema póstron-H, a SCE-B1 (curva ponto-traço) apresentou resultados piores do que a SCE-A1 (curva tracejada) quando comparados com o resultado de referência, a SCE-ID (curva sólida). Isso ocorre devido a grande diferença de magnitude e dependência de k da SCE-PAB (curva tracejada) em relação às outras. Isso significa que considerar a função de onda não perturbada para o póstron espalhado é uma aproximação bastante inadequada para este alvo. A SCE-A1 apresenta um ótimo acordo com a SCE-ID para valores de k até $\approx 0,8 a_0^{-1}$. Usar $g = 0,1$, como esperado, melhorou os resultados para ambas as SCE-A0,1 (círculos) e SCE-B0,1 (quadrados).

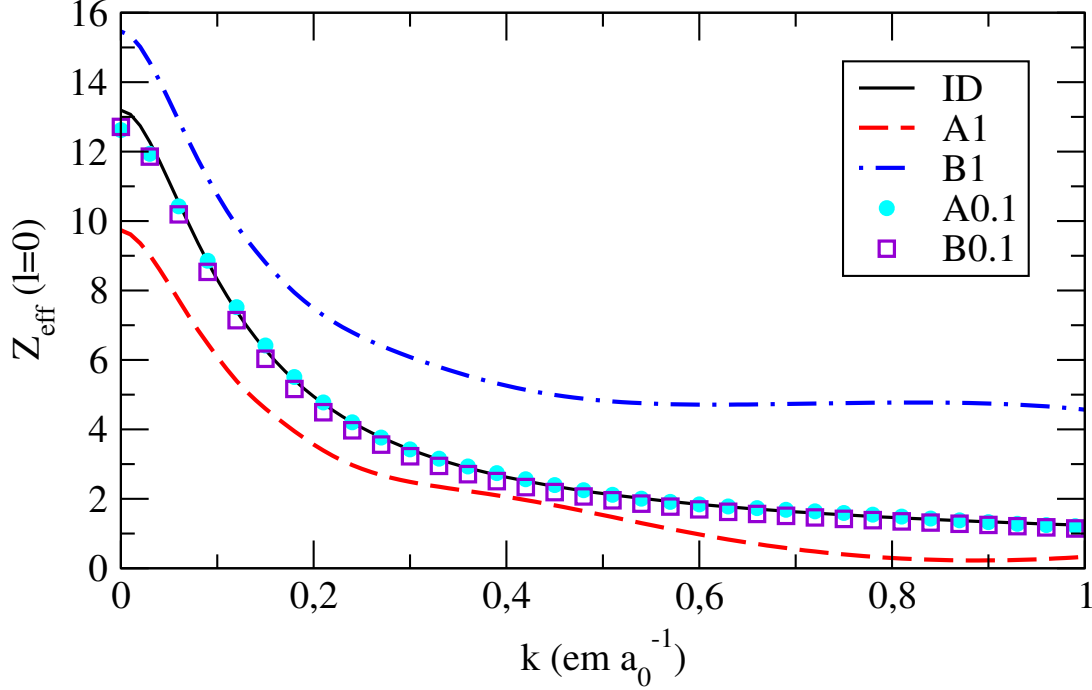
Figura 14 – SCE para pósitron-Ar em função de k para $l = 0$. Curva sólida: SCE obtido via ID; Curva pontilhada: SCE na PAB; Curva tracejada: SCE obtido via PVS com a base A1; Curva ponto-traço: SCE obtido via PVS com a base B1; Círculos: SCE obtido via PVS com a base A0,1; Quadrados: SCE obtido via PVS com a base B0,1.



Como discutido para pósitron-H, bons resultados para a SCE não implicam, necessariamente, em resultados bons para o Z_{eff} , e isto é outra vez observado na fig. 15. Embora a SCE-A1 tenha um bom acordo com a SCE de referência, o Z_{eff} -A1 (curva tracejada) é notavelmente pior em relação ao Z_{eff} -ID (curva sólida). Como notado na fig. 9, este resultado sugere que o PVS está gerando uma função de onda de qualidade ruim, mas que, apesar disso, produz um equilíbrio $K_{A1}^+ - K_{A1}^-$ correto. Como esperado, o Z_{eff} -B1 (curva ponto-traço) falha por conta da PAB não ser uma aproximação adequada para este alvo. Os resultados, entretanto, melhoram consideravelmente para as bases A0,1 (círculos) e B0,1 (quadrados). Deve ser notado que a magnitude do Z_{eff} -B1 é ainda, mesmo que por uma quantidade mínima, sistematicamente menor do que o Z_{eff} obtidos para A0,1 e ID.

Para investigar a pequena diferença de Z_{eff} -B0,1 em relação aos outros, o painel superior da fig. 16 mostra a função radial do pósitron para $l = 0$ calculada na ID (curva tracejada) comparada com as calculadas no PVS-A0,1 (círculos) e B0,1 (curva sólida) para $k = 0,5 a_0^{-1}$. O acordo entre as curvas parece razoável de maneira geral, com alguns pequenos desvios para B0,1. O *inset* nesta figura destaca a função de onda do pósitron para $x < 0,6 a_0$, de onde pode ser notado desvios de B0,1 em relação a ID. Embora esses desvios sejam quase invisíveis na figura cheia, eles possuem um papel importante no *kernel* da integral da amplitude de espalhamento, como pode ser visto no painel inferior da mesma figura. Basicamente, os desvios da função de onda B0,1 são amplificados pela considerável magnitude do potencial estático próximo ao núcleo, afetando o equilíbrio de

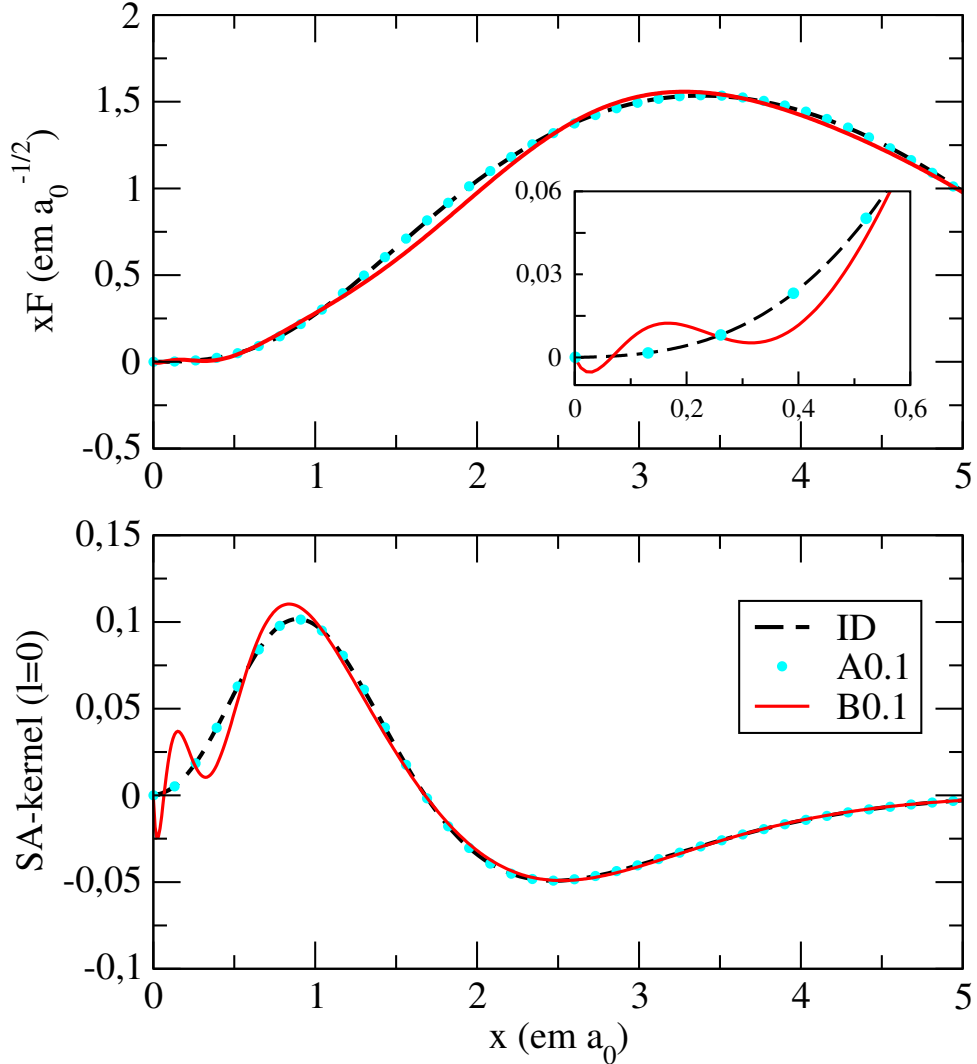
Figura 15 – Parâmetro de aniquilação (Z_{eff}) para pósitron-Ar em função de k para $l = 0$. O Z_{eff} foi calculado usando a densidade estática do alvo. Curva sólida: Z_{eff} obtido via ID; Curva tracejada: Z_{eff} obtido via PVS com a base A1; Curva ponto-traço: Z_{eff} obtido via PVS com a base B1; Círculos: Z_{eff} obtido via PVS com a base A0,1; Quadrados: Z_{eff} obtido via PVS com a base B0,1.



$K_{B0,1}^+ - K_{B0,1}^-$ nesta região. Para compensar esse desbalanço, o PVS gera uma função de onda do pósitron com desvios entre $x \approx 0,6 a_0$ e $\approx 3 a_0$, os quais não estão necessariamente relacionadas a imperfeições das funções de base, mas estão “restaurando” o equilíbrio de $K_{B0,1}^+ - K_{B0,1}^-$. Isto é, de certa forma, esperado, pois o método é construído para computar o melhor valor possível da amplitude de espalhamento e não a melhor função de onda. É interessante, no entanto, observar como um pequeno defeito em uma região restrita do espaço pode afetar toda a região de interesse, mesmo onde as funções de base deveriam funcionar corretamente. Embora essa discussão tenha sido gerada via resultados da base B0,1, ela pode ser generalizada para qualquer outra base do PVS, uma vez que este problema tem origem na hipótese de trabalho do PVS: a extremização da amplitude de espalhamento.

As características do PVS discutidas no parágrafo anterior possuem um grande impacto no cálculo do Z_{eff} . Para analisar isso mais profundamente, a fig. 17 mostra o Mapa de Aniquilação (MA) para $l = 0$ e $k = 0,5 a_0^{-1}$, definido neste trabalho como o integrando de Z_{eff} após a integração angular: $MA_l \equiv x^2 |F_l(k, x)|^2 \rho_{at}(x)$. Para fins de comparação, a Densidade Eletrônica (DE) do Ar no estado fundamental é, também, mostrada (curva pontilhada). Como esperado, o MA-A0,1 está em ótimo acordo com o MA-ID. O MA-B0,1, no entanto, é problemático como previsto. Como a DE do Ar é

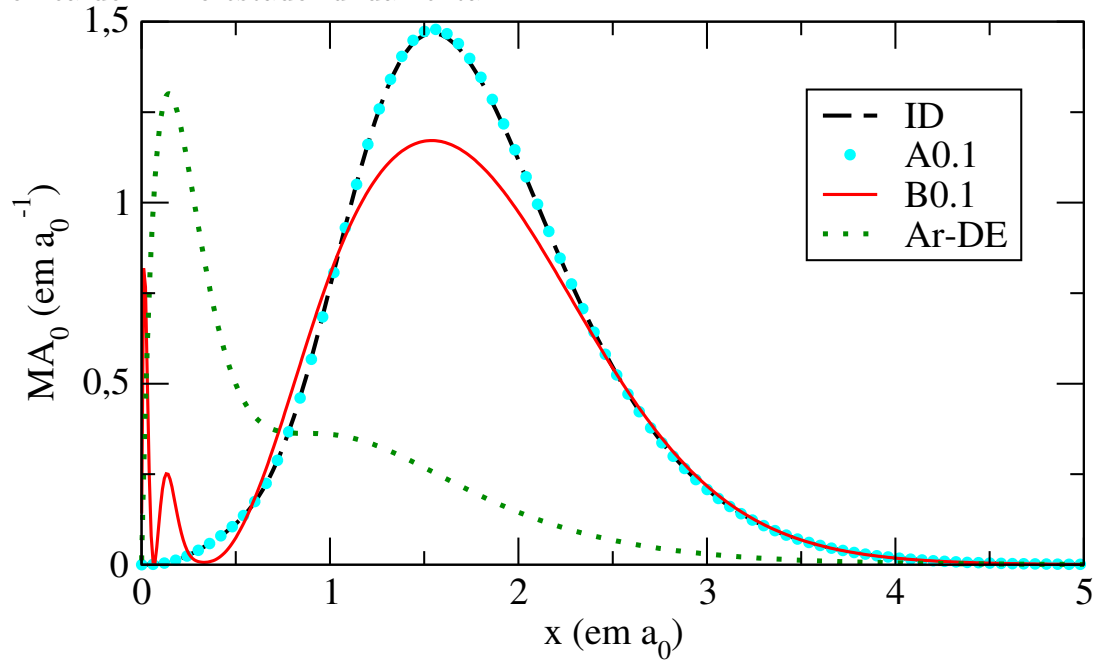
Figura 16 – Painel superior: função radial do pósitron para $l = 0$ em função de x para $k = 0,5 a_0^{-1}$. O “inset” é o mesmo, mas para $x = 0 a_0$ até $x = 0,6 a_0$. Painel inferior: *kernel* da integral da amplitude de espalhamento, como definido em (3.4), em função de x para $l = 0$ e $k = 0,5 a_0^{-1}$. Legendas na figura.



considerável para $x < 0,6 a_0$, os desvios da função de onda do pósitron formam estruturas espúrias, o que significa que o processo de aniquilação é mais provável do que deveria nessa região. Por outro lado, o processo de aniquilação é menos provável do que deveria para $1 a_0 < x < 2,5 a_0$.

Para $k = 0,50 a_0^{-1}$, o Z_{eff} -ID resulta em $\approx 2,15$, enquanto que Z_{eff} -B0,1 fornece $\approx 1,99$, o que poderia ser considerado como um bom acordo (fortuito) caso o MA não seja conhecido. Esses resultados mostram mais uma vez o quanto a base é importante se o objetivo é um bom cálculo do parâmetro de aniquilação. Especialmente porque uma pequena imperfeição na função de onda do pósitron em uma região aparentemente irrelevante pode gerar um efeito cascata gerando problemas em uma região relevante, produzindo, assim, um bom valor para a amplitude de espalhamento, mas, ao mesmo

Figura 17 – Mapa de aniquilação (MA) para pósitron-Ar em função de x para $l = 0$ e $k = 0,5 a_0^{-1}$. A densidade eletrônica DE do alvo em seu estado fundamental é mostrado também. Curva tracejada: MA obtido via DI; Círculos: MA obtido via PVS com a base A0,1; Curva sólida: MA obtido via PVS com a base B0,1; Curva pontilhada: densidade eletrônica do Ar no estado fundamental.



tempo, comprometendo o cálculo do Z_{eff} .

4 O PRINCÍPIO VARIACIONAL DE SCHWINGER COM REARRANJO

4.1 O PROBLEMA DE TRÊS CORPOS

Nesta seção, introduzimos a física básica de espalhamento de um sistema de três corpos no contexto da mecânica quântica. Para guiar a discussão, assumimos o sistema inicial formado por um pósitron colidindo com um átomo de Hidrogênio ($e^+ + H$). Para facilitar a notação, denominamos o próton como partícula 1, o elétron como partícula 2, e o pósitron como partícula 3.

Nesta situação, temos três possíveis canais de reação de rearranjo de partículas para o sistema:

$$(1, 2) + 3 \rightarrow (1, 2) + 3 \quad (\text{Canal elástico}); \quad (4.1)$$

$$\rightarrow 1 + (2, 3) \quad (\text{Formação de Ps}); \quad (4.2)$$

$$\rightarrow 1 + 2 + 3 \quad (\text{Ionização}); \quad (4.3)$$

onde (i, j) representa um estado ligado entre a partícula i e j . Portanto, $(1, 2)$ representa o átomo de H e $(2, 3)$ o átomo de Ps.

A energia inicial do sistema pósitron-H, onde consideramos o H inicialmente em seu estado fundamental, é dada pela relação:

$$E = \frac{k^2}{2} + \varepsilon_1, \quad (4.4)$$

onde k é o momento inicial do pósitron e ε_1 é a energia do estado fundamental do átomo de H. A energia necessária para a formação de um Ps real no estado n é dada por $I + \tilde{\varepsilon}_n$, onde I é a energia de ionização do alvo e $\tilde{\varepsilon}_n$ é a autoenergia do Ps em um estado n . Dessa forma, a energia mínima, em Hartree, necessária para a formação de um Ps real no estado n é:

$$E_n^{Ps} \equiv \frac{1}{2} - \frac{1}{4n^2} = \frac{2n^2 - 1}{4n^2}. \quad (4.5)$$

Assim, o primeiro canal de formação de Ps real, para $n = 1$, abre com $E^{Ps} \equiv 0,25$ Hartree $\approx 6,80$ eV. Com isso, o pósitron incidente precisa ter um momento inicial de pelo menos $k_{Ps} \equiv \sqrt{0,5} a_0^{-1} \approx 0,707 a_0^{-1}$ para que a formação de Ps real seja possível.

A partir daqui, a discussão é focada para o espalhamento elástico e para a reação de formação de Ps. O processo de ionização é negligenciado. Desconsiderar esse efeito

não deve afetar consideravelmente o parâmetro de aniquilação, pois é improvável que um pósitron e um elétron livre no espaço venham a aniquilar.

A definição de arranjo de partículas significa, na prática, que o hamiltoniano total do sistema pode ser arranjada em diferentes formas nas quais a solução homogênea é conhecida. Desta forma, considerando o próton fixo na origem do sistema de coordenadas, o hamiltoniano total do sistema pode ser escrita como:

$$H = H_\alpha + V_\alpha = H_\beta + V_\beta, \quad (4.6)$$

onde $V_\alpha \equiv V_{13} + V_{23}$ e $V_\beta \equiv V_{13} + V_{12}$, sendo V_{ij} o potencial eletrostático entre as partículas i e j :

$$V_{12} = -\frac{1}{r} = -\frac{1}{|\mathbf{R} + \frac{\boldsymbol{\rho}}{2}|}; \quad (4.7)$$

$$V_{13} = \frac{1}{x} = \frac{1}{|\mathbf{R} - \frac{\boldsymbol{\rho}}{2}|}; \quad (4.8)$$

$$V_{23} = -\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} = -\frac{1}{\rho}; \quad (4.9)$$

e:

$$H_\alpha \equiv -\frac{\nabla_{\mathbf{x}}^2}{2} - \frac{\nabla_{\mathbf{r}}^2}{2} + V_{12}, \quad (4.10)$$

$$H_\beta \equiv -\frac{\nabla_{\mathbf{R}}^2}{4} - \nabla_{\boldsymbol{\rho}}^2 + V_{23}, \quad (4.11)$$

onde \mathbf{x} é um vetor que localiza o pósitron e \mathbf{r} localiza o elétron, $\mathbf{R} = (\mathbf{r} + \mathbf{x})/2$ localiza o centro de massa do Ps e $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{x}$ é a coordenada interna do Ps. Observando que:

$$\left(-\frac{\nabla_{\mathbf{r}}^2}{2} + V_{12}\right)\psi_\mu(\mathbf{r}) = \varepsilon_\mu\psi_\mu(\mathbf{r}), \quad (4.12)$$

$$\left(-\nabla_{\boldsymbol{\rho}}^2 + V_{23}\right)\tilde{\psi}_\nu(\boldsymbol{\rho}) = \tilde{\varepsilon}_\nu\tilde{\psi}_\nu(\boldsymbol{\rho}), \quad (4.13)$$

com $\psi_\mu(\mathbf{r})$ ($\tilde{\psi}_\nu(\boldsymbol{\rho})$) e ε_μ ($\tilde{\varepsilon}_\nu$) sendo a autofunção e autoenergia, respectivamente, do átomo de H (Ps) para um dado estado μ (ν). Portanto, pelas equações (4.10), (4.11), (4.12) e (4.13), encontramos a solução homogênea dos hamiltonianos no canal de arranjo α e β :

$$H_\alpha\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})\psi_\mu(\mathbf{r}) = \left(\frac{k^2}{2} + \varepsilon_\mu\right)\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})\psi_\mu(\mathbf{r}), \quad (4.14)$$

$$H_\beta\tilde{\phi}_{\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{R})\tilde{\psi}_\nu(\boldsymbol{\rho}) = \left(\frac{\kappa^2}{4} + \tilde{\varepsilon}_\nu\right)\tilde{\phi}_{\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{R})\tilde{\psi}_\nu(\boldsymbol{\rho}). \quad (4.15)$$

Das expressões acima, fica claro que o canal de arranjo α (β) corresponde à configuração pósitron-H (próton-Ps). As funções $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ e $\tilde{\phi}_{\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{R})$ são ondas planas que descrevem, respectivamente, o movimento do pósitron livre e do centro de massa do Ps livre, escritas

como:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}{(2\pi)^{3/2}}, \quad (4.16)$$

$$\tilde{\phi}_{\kappa}(\mathbf{R}) = \frac{e^{i\kappa\cdot\mathbf{R}}}{(2\pi)^{3/2}}. \quad (4.17)$$

O desafio, portanto, é resolver a equação de Schrödinger estacionária para encontrar a função de onda total do sistema:

$$H\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}) = E\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}), \quad (4.18)$$

considerando a possibilidade de rearranjo. A função de onda do sistema pode ser expandida em termos das autofunções do átomo e do Ps (MITROY, 1993):

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}) = \sum_{\mu} F_{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{x})\psi_{\mu}(\mathbf{r}) + \sum_{\nu} \tilde{F}_{\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{R})\tilde{\psi}_{\nu}(\boldsymbol{\rho}), \quad (4.19)$$

onde, em teoria, a soma em μ e ν contempla tanto os estados do espectro discreto quanto o do contínuo. Na prática, para que o cálculo seja numericamente viável, apenas estados discretos são considerados e as somas são truncadas em um valor máximo. A expansão acima é conhecida como expansão “*Close-Coupling*” (CC), ou, em português, expansão de acoplamento forte. Desconsiderar os estados do contínuo na expansão acima leva à uma aproximação em que o processo de ionização do alvo é completamente ignorado. Já o número máximo de estados μ e ν considerados determina o nível de aproximação em que o problema será tratado. Temos por exemplo:

1. Aproximação estática (AE) - Nesta aproximação, apenas o estado fundamental do átomo de H é considerado na expansão (4.19):

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}) = F_1(\mathbf{k}, \mathbf{x})\psi_1(\mathbf{r}). \quad (4.20)$$

Este é o nível de aproximação mais básico possível, onde o alvo permanece inerte durante a interação com a partícula incidente. Devido a isso, o cálculo se reduz ao espalhamento de pósitron por um potencial de corpo único (o potencial estático, neste caso).

2. Aproximação estática + polarização (ST+POL) - Nesta aproximação, apenas auto-estados do átomo de H são considerados na expansão, enquanto que os estados do Ps são completamente ignorados:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{\mu_m} F_{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{x})\psi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (4.21)$$

Esta forma de expandir a função de onda permite a excitação eletrônica do alvo.

Este processo pode ser real, caso o pósitron incidente tenha energia suficiente para excitar o alvo, ou virtual, caso contrário. Neste caso, os efeitos da excitação eletrônica virtuais descrevem a polarização do alvo (distorção da nuvem atômica) devido ao campo elétrico da partícula incidente. μ_m representa o número máximo de estados eletrônicos do alvo considerados na expansão até que a convergência dos resultados seja atingida. Apesar de ignorar completamente a possibilidade de rearranjo de partículas, esta é a aproximação mais utilizada na literatura por modelos que calculam espalhamento de pósitron por átomos e moléculas, como, por exemplo, o SMC.

3. Aproximação estática-acoplada (SC, do inglês *Static-Coupled*) - Neste caso, é considerado o estado fundamental do H e do Ps:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}) = F_1(\mathbf{k}, \mathbf{x})\psi_1(\mathbf{r}) + \tilde{F}_1(\mathbf{k}, \mathbf{R})\tilde{\psi}_1(\boldsymbol{\rho}) \quad (4.22)$$

Está é a aproximação mais simples que considera o rearranjo de partículas. Apesar de desconsiderar a polarização do átomo de H e do Ps, o efeito da formação de Ps está presente. A formação de Ps pode ser real, caso o pósitron possua energia cinética suficiente para tanto, ou virtual, caso contrário. A formação de Ps virtual contribui para a correlação de curto alcance entre o pósitron e o átomo, o que afeta fortemente, por exemplo, o cálculo do parâmetro de aniquilação.

4. Aproximação estática-acoplada + polarização (SC + POL) - Esta é a aproximação mais completa, que permite a polarização do H e do Ps:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{\mu_m} F_{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{x})\psi_{\mu}(\mathbf{r}) + \sum_{\nu=1}^{\nu_m} \tilde{F}_{\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{R})\tilde{\psi}_{\nu}(\boldsymbol{\rho}), \quad (4.23)$$

μ_m e ν_m são determinados conforme a convergência dos resultados com o número de estados considerados. Da mesma forma como os canais de excitação eletrônica fechados do alvo descrevem a polarização do mesmo, os canais de formação de Ps energeticamente inacessíveis descrevem a polarização do Ps.

Por fim, substituindo a expansão do CC na equação de Schrödinger (4.18) e usando as relações de (4.6) até (4.17) quando necessário, escrevemos:

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} \left(E + \frac{\nabla_{\mathbf{x}}^2}{2} - \varepsilon_{\mu} \right) F_{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{x})\psi_{\mu}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mu} V_{\alpha}(\mathbf{x}, \mathbf{r})F_{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{x})\psi_{\mu}(\mathbf{r}) \\ &- \sum_{\nu} \hat{H} \tilde{F}_{\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{R})\tilde{\psi}_{\nu}(\boldsymbol{\rho}) \end{aligned} \quad (4.24)$$

onde, definimos $\hat{H} = E - H$. Multiplicando a relação acima por $\psi_{\mu'}^*(\mathbf{r})$ e integrando em

d^3r , obtemos:

$$\begin{aligned} \left(E + \frac{\nabla_{\mathbf{x}}^2}{2} - \varepsilon_{\mu'}\right) F_{\mu'}(\mathbf{k}, \mathbf{x}) &= \sum_{\mu} \langle \psi_{\mu'} | V_{\alpha}(\mathbf{x}, \mathbf{r}) | \psi_{\mu} \rangle F_{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{x}) \\ &- \sum_{\nu} \langle \psi_{\mu'} | \hat{H} | \tilde{F}_{\nu} \tilde{\psi}_{\nu} \rangle. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Repetindo o mesmo procedimento nas coordenadas do canal β , obtemos também:

$$\begin{aligned} \left(E + \frac{\nabla_{\mathbf{R}}^2}{4} - \tilde{\varepsilon}_{\nu'}\right) \tilde{F}_{\nu'}(\mathbf{k}, \mathbf{R}) &= \sum_{\nu} \langle \tilde{\psi}_{\nu'} | V_{\beta}(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}) | \tilde{\psi}_{\nu} \rangle \tilde{F}_{\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{R}) \\ &- \sum_{\mu} \langle \tilde{\psi}_{\nu'} | \hat{H} | F_{\mu} \psi_{\mu} \rangle. \end{aligned} \quad (4.26)$$

As equações (4.25) e (4.26) são conhecidas como sistema de equações do CC (MITROY, 1993). Resolver essas equações integro-diferenciais acopladas é uma tarefa extremamente complicada quando a formação de Ps é levada em conta na expansão do CC. No entanto, se este efeito for desconsiderado, matematicamente isso é feito considerando $\{\tilde{F}_{\nu}\} = 0$, grandes simplificações ocorrem: no lado direito da (4.25) apenas o primeiro termo permanece, enquanto que a eq. (4.26) se torna redundante, já que, neste caso, $\sum_{\mu} \hat{H} | F_{\mu} \psi_{\mu} \rangle = 0$. Esta é a principal razão pela qual a maioria dos modelos que calculam pósitron-alvo desconsideram a formação de Ps. O ganho em termos de simplificações no cálculo e a redução de tempo de computação é altamente atrativa. Além das simplificações, desenvolver um método capaz de resolver o sistema de equações do CC com formação de Ps é, por si só, um grande desafio.

É importante, no entanto, observar que a inclusão dos estados de formação de Ps impactam consideravelmente no espalhamento elástico, mesmo em baixas energias (formação de Ps virtual, neste caso). Como mostrado por Gribakin e King (1994), a formação de Ps virtual corresponde a cerca de 30% do potencial total de correlação no espalhamento de pósitron-H e cerca de 20% espalhamento de pósitron-Hélio. Portanto, modelos que consideram a formação de Ps virtual devem ser privilegiados, uma vez que estes devem descrever os dados experimentais com maior precisão.

4.2 EQUAÇÃO DE LIPPMANN-SCHWINGER NO PROBLEMA DE TRÊS CORPOS

Nesta seção, é apresentada uma breve discussão sobre a equação de Lippmann-Schwinger para o problema de três corpos. Como na seção anterior, assumimos o estado inicial no arranjo pósitron-H.

Para encontrar a forma da equação integral de LS, partimos da relação:

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = \Omega^{(\pm)} |\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle, \quad (4.27)$$

onde $\Omega^{(\pm)}$ é o operador de Møller (JOACHAIN, 1975), $|\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle$ representa o estado de espalhamento e $|\phi_{\mathbf{k}}, \mu\rangle = |\phi_{\mathbf{k}}\rangle \otimes |\psi_{\mu}\rangle$. Em termos práticos, o operador de Møller transforma o estado inicial do sistema no estado de espalhamento, e pode ser escrito como (JOACHAIN, 1975):

$$\Omega^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{\pm i\epsilon}{E - H \pm i\epsilon}. \quad (4.28)$$

Para a discussão presente nesta seção, usaremos também:

$$G(z) = \frac{1}{z - H}, \quad (4.29)$$

onde o operador acima é chamado de resolvente do operador H (JOACHAIN, 1975). Assim como temos o resolvente do operador H , teremos também resolventes para os hamiltonianos no canal de arranjo α (eq. (4.10)) e β (eq. (4.11)):

$$G_i(z) = \frac{1}{z - H_i}, \quad (4.30)$$

com $i = \{\alpha, \beta\}$. A partir do resolvente, podemos definir o operador de Green fazendo $z = E \pm i\epsilon$ e tomando o limite lateral pela direita em relação à variável ϵ :

$$G_i^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} G_i(E \pm i\epsilon). \quad (4.31)$$

Usando as expressões (4.27), (4.28) e (4.29), podemos reescrever o estado de espalhamento como:

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = \pm \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} i\epsilon G(E \pm i\epsilon) |\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle. \quad (4.32)$$

Para o próximo passo, usamos a propriedade:

$$G(z) = G_{\alpha}(z) + G_{\alpha}(z)V_{\alpha}G(z), \quad (4.33)$$

que é derivada a partir das relações (4.29) e (4.30), usando $H = H_{\alpha} + V_{\alpha}$. Logo, a eq. (4.32) pode ser reescrita como:

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = \pm \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} i\epsilon [G_{\alpha}(E \pm i\epsilon) + G_{\alpha}(E \pm i\epsilon)V_{\alpha}G(E \pm i\epsilon)] |\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle. \quad (4.34)$$

Mas, temos que:

$$\pm \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} i\epsilon G_{\alpha}(E \pm i\epsilon) |\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{\pm i\epsilon}{E \pm i\epsilon - H_{\alpha}} |\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle = |\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle, \quad (4.35)$$

pois $H_{\alpha} |\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle = E |\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle$. Finalmente tomando o limite na eq. (4.34) e usando as expres-

sões (4.31), (4.32) e (4.35), obtemos:

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = |\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle + G_{\alpha}^{(\pm)}V_{\alpha}|\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle, \quad (4.36)$$

que nada mais é do que a equação de LS para um potencial V_{α} . Projetando a equação sobre o espaço e usando a identidade $I = \int d^3r d^3x |\mathbf{r}, \mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{r}, \mathbf{x}|$, encontramos a equação integral:

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{x}, \mathbf{r}) &= \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})\psi_1(\mathbf{r}) \\ &+ \int d^3x' d^3r' G_{\alpha}^{(\pm)}(\mathbf{x}, \mathbf{r}; \mathbf{x}', \mathbf{r}')V_{\alpha}(\mathbf{x}', \mathbf{r}')\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{x}', \mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (4.37)$$

com:

$$\begin{aligned} G_{\alpha}^{(\pm)}(\mathbf{x}, \mathbf{r}; \mathbf{x}', \mathbf{r}') &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\mu} \int d^3k' \frac{\psi_{\mu}^*(\mathbf{r})\phi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{x})\phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{x}')\psi_{\mu}(\mathbf{r}')}{E - \frac{k'^2}{2} - \varepsilon_{\mu} \pm i\epsilon} \\ &= - \sum_{\mu} \psi_{\mu}^*(\mathbf{r}') \frac{e^{\pm ik_{\mu}|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{2\pi|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \psi_{\mu}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (4.38)$$

sendo $k_{\mu} = \sqrt{2(E - \varepsilon_{\mu})}$.

Agora, devemos analisar a eq. (4.37) no limite assintótico $x \rightarrow +\infty$. Para tanto, observamos que:

$$G_{\alpha}^{(+)}(\mathbf{x} \rightarrow +\infty, \mathbf{r}; \mathbf{x}', \mathbf{r}') = - \sum_{\mu} \psi_{\mu}^*(\mathbf{r}') \frac{e^{ik_{\mu}x} e^{-i\mathbf{k}_{\mu} \cdot \mathbf{x}'}}{2\pi x} \psi_{\mu}(\mathbf{r}), \quad (4.39)$$

com o representado os canais energeticamente abertos. Os canais fechados não contribuem no limite assintótico, pois, neste caso, $k_{\mu} = i\kappa_{\mu}$ e $e^{ik_{\mu}x} = e^{-\kappa_{\mu}x}$ tende rapidamente a zero. Logo, a eq. (4.37) no limite assintótico torna-se:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{x} \rightarrow \infty, \mathbf{r}) \approx \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_{\mu} \left[e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \delta_{\mu 1} + f_{1 \rightarrow \mu}(\mathbf{k}_{\mu}, \mathbf{k}) \frac{e^{ik_{\mu}x}}{x} \right] \psi_{\mu}(\mathbf{r}), \quad (4.40)$$

sendo:

$$f_{1 \rightarrow \mu}(\mathbf{k}_{\mu}, \mathbf{k}) = -4\pi^2 \langle \mu, \phi_{\mathbf{k}_{\mu}} | V_{\alpha} | \Psi_{\mathbf{k}}^{(+)} \rangle. \quad (4.41)$$

É fácil identificar a relação (4.40) como a condição de contorno de espalhamento multicanal, bem como a relação (4.41) como a amplitude de espalhamento em sua forma integral para uma dada transição eletrônica $1 \rightarrow \mu$ (JOACHAIN, 1975).

Em princípio, o fato da condição de contorno de espalhamento multicanal (4.40) ter aparecido como esperado é um bom indicativo. No entanto, existe um problema grave: a condição de contorno descreve o processo espalhamento elástico e de excitação eletrônica do átomo de H, mas não descreve, de maneira alguma, a formação de um Ps como um produto final. Isso mostra que a equação de LS (4.36) simplesmente não é capaz de

descrever o processo de formação de Ps e, naturalmente, isso tem sérias implicações.

Para compreender melhor este problema devemos nos perguntar aonde a informação sobre um possível rearranjo de partículas foi perdida durante a dedução da eq. de LS (4.36). É fácil notar que este problema se inicia ao usar a relação (4.33), pois para encontrar essa relação é assumido que $H = H_\alpha + V_\alpha$ o que define um arranjo particular (pósitron-H, neste caso). Estudamos agora o que acontece se assumirmos $H = H_\beta + V_\beta$. Da mesma forma que a relação (4.33) foi derivada, encontramos que:

$$G(z) = G_\beta(z) + G_\beta(z)V_\beta G(z). \quad (4.42)$$

Usando a relação acima na eq. (4.32), obtemos:

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = \pm \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} i\epsilon [G_\beta(E \pm i\epsilon) + G_\beta(E \pm i\epsilon)V_\beta G(E \pm i\epsilon)] |\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle. \quad (4.43)$$

No entanto, diferentemente do limite (4.35), neste caso temos que:

$$\pm \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} i\epsilon G_\beta(E \pm i\epsilon) |\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{\pm i\epsilon}{E \pm i\epsilon - H_\beta} |\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle = 0. \quad (4.44)$$

O limite acima, que foi demonstrado por Lippmann (LIPPMANN, 1956) e é conhecido como identidade de Lippmann, resulta em zero devido ao fato de que $|\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle$ não é um autoestado da hamiltoniano H_β . Portanto, tomando o limite na eq. (4.43) e usando a relação acima, obtemos:

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = G_\beta^{(\pm)} V_\beta |\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle, \quad (4.45)$$

que, projetando no espaço e usando $I = \int d^3 R d^3 \rho |\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}\rangle \langle \boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}|$, vira a equação integral:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}) = \int d^3 R' d^3 \rho' G_\beta^{(\pm)}(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}; \mathbf{R}', \boldsymbol{\rho}') V_\beta(\mathbf{R}', \boldsymbol{\rho}') \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{R}', \boldsymbol{\rho}'), \quad (4.46)$$

com:

$$\begin{aligned} G_\beta^{(\pm)}(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}; \mathbf{R}', \boldsymbol{\rho}') &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_\nu \int d^3 k' \frac{\tilde{\psi}_\nu^*(\boldsymbol{\rho}) \tilde{\phi}_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{R}) \tilde{\phi}_{\mathbf{k}'}(\mathbf{R}') \tilde{\psi}_\nu(\boldsymbol{\rho}')}{E - \frac{k'^2}{4} - \tilde{\epsilon}_\nu \pm i\epsilon} \\ &= - \sum_\nu \tilde{\psi}_\nu^*(\boldsymbol{\rho}') \frac{e^{\pm i\tilde{k}_\nu |\mathbf{R} - \mathbf{R}'|}}{\pi |\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \tilde{\psi}_\nu(\boldsymbol{\rho}), \end{aligned} \quad (4.47)$$

com $\tilde{k}_\nu = \sqrt{4(E - \tilde{\epsilon}_\nu)}$. Logo, no limite assintótico $R \rightarrow +\infty$, a eq. (4.46), considerando apenas o estado de espalhamento “*outgoing*”, torna-se:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{R} \rightarrow \infty, \boldsymbol{\rho}) \approx \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_\nu^{\tilde{o}} f_{1 \rightarrow \tilde{\nu}}(\tilde{\mathbf{k}}_\nu, \mathbf{k}) \frac{e^{i\tilde{k}_\nu R}}{R} \tilde{\psi}_\nu(\boldsymbol{\rho}), \quad (4.48)$$

sendo \tilde{o} o número de canais de formação de Ps abertos e:

$$f_{1 \rightarrow \tilde{\nu}}(\tilde{\mathbf{k}}_\nu, \mathbf{k}) = -8\pi^2 \langle \tilde{\nu}, \tilde{\phi}_{\tilde{\mathbf{k}}_\nu} | V_\beta | \Psi_{\mathbf{k}}^{(+)} \rangle, \quad (4.49)$$

é a amplitude de espalhamento de formação de Ps no estado ν .

O fato de existir uma “segunda” eq. de LS (4.45) que descreve condições de contorno diferentes da anterior expõe um problema grave da teoria: a solução da eq. de LS (4.36) não é única (GERJUOY, 1958; GLÖCKLE, 1983) quando rearranjo de partículas é uma possibilidade. Como consequência, usar apenas a eq. de LS (4.36) não define o estado de espalhamento completo.

Este problema descrito no parágrafo acima foi resolvido pelo físico e matemático russo Ludvig Faddeev, na qual ele propõe uma nova teoria e apresenta as equações integrais de Faddeev (FADDEEV, 1961). Diferentemente da teoria de LS, as eqs. integrais de Faddeev apresentam um solução única e definem o estado de espalhamento completamente. Apesar da beleza matemática da teoria de Faddeev, resolver o sistema de eqs. integrais é de extrema complexidade e exige um tempo de cálculo computacional muito elevado. Para pósitron-H, as equações de Faddeev foram resolvidas nos trabalhos de Kvit-sinsky, Carbonell e Gignoux (1995), Kvit-sinsky, Wu e Hu (1995) e Hu (1999). No entanto, o método nunca foi generalizado para alvos mais complexos, devido a extrema dificuldade numérica que tal generalização traria.

Portanto, devemos nos perguntar, existe alguma maneira de resolver o problema de rearranjo via formulação integral sem precisar recorrer as eqs. de Faddeev?

4.3 DESENVOLVENDO O PVS COM REARRANJO

Como discutido na seção 4.2, a eq. de LS, como usualmente usada, não define o estado de espalhamento unicamente quando rearranjo de partículas é possível no sistema. Isso é um claro problema para os métodos baseados no PVS, pois este é construído a partir de uma única equação de LS no canal de arranjo de partículas α (4.36). Portanto, temos a seguinte pergunta de pesquisa: É possível construir um funcional baseado no Princípio Variacional de Schwinger capaz de descrever o rearranjo de partículas? A resposta é sim. Na sequência demonstramos como atingir este objetivo.

Apesar dos problemas em relação à eq. de LS, como observado por W. Glöckle, considerar as eqs. de LS encontradas na seção 4.2 como um sistema de equações pode ser uma condição suficiente para definir o estado de espalhamento unicamente. Inspirados por esta observação, assumimos, para o desenvolvimento desta tese, o seguinte sistema de

eqs. de LS conforme encontrado na seção 4.2:

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = |\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle + G_{\alpha}^{(\pm)} V_{\alpha} |\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle, \quad (4.50)$$

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = G_{\beta}^{(\pm)} V_{\beta} |\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle. \quad (4.51)$$

Embora essa afirmação, até onde sabemos, não tenha sido apropriadamente testada, estabelecemos como hipótese que se uma solução para as eqs. de LS acima forem encontradas, então o processo de rearranjo deve ser bem descrito pela teoria. O desafio é, portanto, desenvolver uma metodologia capaz de resolver de maneira eficiente este sistema de equações.

Nas eqs. (4.50) e (4.51), os operadores de Green, em suas formas abstratas, nos canais α e β , são escritos como:

$$G_{\alpha}^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\mu} \int d^3 k' \frac{|\phi_{\mathbf{k}'}, \mu\rangle \langle \mu, \phi_{\mathbf{k}'}|}{E - \frac{k'^2}{2} - \epsilon_{\mu} \pm i\epsilon}, \quad (4.52)$$

$$G_{\beta}^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\nu} \int d^3 \kappa \frac{|\tilde{\phi}_{\mathbf{\kappa}}, \tilde{\nu}\rangle \langle \tilde{\nu}, \tilde{\phi}_{\mathbf{\kappa}}|}{E - \frac{\kappa^2}{4} - \tilde{\epsilon}_{\nu} \pm i\epsilon}. \quad (4.53)$$

sendo $|\tilde{\phi}_{\mathbf{\kappa}}, \tilde{\nu}\rangle \equiv |\tilde{\phi}_{\mathbf{\kappa}}\rangle \otimes |\tilde{\psi}_{\nu}\rangle$. Nas expressões acima, a soma em μ e ν incluem todos os estados do espectro discreto e do contínuo do H e do Ps, respectivamente. Desta forma, as somas devem ser interpretadas como $\sum_{\gamma} = \sum_{\gamma'} + \int dc$, onde γ' representa o espectro discreto e a integral leva em conta o espectro do contínuo do sistema (ECONOMOU, 2006).

Na prática, podemos multiplicar as expressões (4.50) e (4.51) por V_{α} e V_{β} , respectivamente, e combiná-las em um funcional no PVS. Entretanto, como demonstrado por Goldflam *et al.* (GOLDFLAM; THALER; TOBOCMAN, 1981), este tipo de funcional é numericamente instável devido a sua grande dependência na forma assintótica das funções de base usadas para expandir a função de onda do sistema. Além disso, a implementação numérica de tal funcional seria basicamente impraticável por conta das somas ilimitadas presentes nos operadores de Green (4.52) e (4.53).

Podemos superar essas dificuldades, seguindo o trabalho pioneiro de Takatsuka e McKoy (1981), fazendo uso do formalismo de operadores de projeção. Como em nosso caso existem duas eqs. de LS, são necessários dois operadores de projeção para limitar ambas as somas dos operadores de Green. Assim, definimos o operador projeção de canais abertos no arranjo α :

$$P_{\alpha} \equiv \sum_{\lambda=1}^o |\psi_{\lambda}\rangle \langle \psi_{\lambda}|, \quad (4.54)$$

onde o representa o número de canais de excitação eletrônica abertos para um dado k .

Definimos, também o operador de projeção de canais abertos no arranjo β :

$$P_\beta \equiv \begin{cases} 0, & \text{se } \tilde{\sigma} = 0; \\ \sum_{\lambda=1}^{\tilde{\sigma}} |\tilde{\psi}_\lambda\rangle \langle \tilde{\psi}_\lambda|, & \text{caso contrário;} \end{cases} \quad (4.55)$$

onde $\tilde{\sigma}$ representa o número de canais de formação de Ps abertos para um dado k . Atuando com os operadores P_α e P_β nas eqs. de LS no arranjo α (4.50) e β (4.51), respectivamente, obtemos:

$$P_\alpha |\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = |\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle + G_{\alpha P}^{(\pm)} V_\alpha |\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle, \quad (4.56)$$

$$P_\beta |\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = G_{\beta P}^{(\pm)} V_\beta |\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle, \quad (4.57)$$

onde $G_{\gamma P}^{(\pm)} \equiv P_\gamma G_\gamma^{(\pm)}$ é o operador de Green projetado sobre os canais abertos:

$$G_{\alpha P}^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\mu}^{\sigma} \int d^3 k' \frac{|\phi_{\mathbf{k}'}, \mu\rangle \langle \mu, \phi_{\mathbf{k}'}|}{E - \frac{k'^2}{2} - \epsilon_\mu \pm i\epsilon}, \quad (4.58)$$

$$G_{\beta P}^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\nu}^{\tilde{\sigma}} \int d^3 \kappa \frac{|\tilde{\phi}_{\boldsymbol{\kappa}}, \tilde{\nu}\rangle \langle \tilde{\nu}, \tilde{\phi}_{\boldsymbol{\kappa}}|}{E - \frac{\kappa^2}{4} - \tilde{\epsilon}_\nu \pm i\epsilon}. \quad (4.59)$$

Multiplicando a eq. (4.56) por V_α e a eq. (4.57) por V_β e combinando-as, obtemos:

$$A_{\alpha\beta}^{(\pm)} |\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = V_\alpha |\phi_{\mathbf{k}}, 1\rangle, \quad (4.60)$$

com:

$$A_{\alpha\beta}^{(\pm)} \equiv V_\alpha P_\alpha - V_\alpha G_{\alpha P}^{(\pm)} V_\alpha + V_\beta P_\beta - V_\beta G_{\beta P}^{(\pm)} V_\beta + \mathcal{O}\hat{H}, \quad (4.61)$$

onde, fazendo uso da eq. de Schrödinger $\hat{H} |\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = 0$, adicionamos também o termo $\mathcal{O}\hat{H}$, sendo \mathcal{O} um operador qualquer. Como extensivamente discutido por Winstead e McKoy (1993), a razão para adicionar este termo está na propriedade de hermiticidade, que garante a estabilidade variacional no PVS: $A_{\alpha\beta}^{(+)\dagger} = A_{\alpha\beta}^{(-)}$ (demonstrada no apêndice B). Caso $\mathcal{O} = 0$, esta propriedade não é obedecida, pois $V_\gamma P_\gamma \neq P_\gamma V_\gamma$, com $\gamma = \{\alpha, \beta\}$. Desta forma, o operador \mathcal{O} é usado como uma ferramenta para reestabelecer a estabilidade variacional do método, mas também pode ser usado para evitar dependências na forma assintótica da função de onda (4.19), evitando, desta maneira, a necessidade de usar funções não- \mathcal{L}^2 como funções de base.

Por essas razões, assumimos que o operador \mathcal{O} na expressão (4.61) toma a forma geral de $\mathcal{O} = \mathcal{O}' + a$, onde \mathcal{O}' é um operador e a é um número real. Assim, obtemos:

$$A_{\alpha\beta}^{(\pm)} \equiv V_\alpha P_\alpha - V_\alpha G_{\alpha P}^{(\pm)} V_\alpha + V_\beta P_\beta - V_\beta G_{\beta P}^{(\pm)} V_\beta + \mathcal{O}'\hat{H} + a\hat{H}. \quad (4.62)$$

Tomando $A_{\alpha\beta}^{(+)\dagger}$ e impondo a relação $A_{\alpha\beta}^{(+)\dagger} = A_{\alpha\beta}^{(-)}$, chegamos em:

$$\mathcal{O}'\hat{H} - \hat{H}\mathcal{O}'^\dagger = P_\alpha V_\alpha - V_\alpha P_\alpha + P_\beta V_\beta - V_\beta P_\beta. \quad (4.63)$$

Usando $\hat{H}_\gamma = E - H_\gamma$ e $P_\gamma \hat{H}_\gamma = \hat{H}_\gamma P_\gamma$ para $\gamma = \{\alpha, \beta\}$; encontramos que:

$$\mathcal{O}' = -P_\alpha - P_\beta. \quad (4.64)$$

Portanto, o operador do PVS torna-se:

$$A_{\alpha\beta}^{(\pm)} \equiv V_\alpha P_\alpha - V_\alpha G_{\alpha P}^{(\pm)} V_\alpha + V_\beta P_\beta - V_\beta G_{\beta P}^{(\pm)} V_\beta - P_\alpha \hat{H} - P_\beta \hat{H} + a \hat{H}, \quad (4.65)$$

que é variacionalmente estável para qualquer valor real de a .

Agora, devemos determinar o valor de a de maneira que as formas assintóticas de $F_i^{(\pm)}(\mathbf{k}, \mathbf{x})$ e $\tilde{F}_j^{(\pm)}(\mathbf{k}, \mathbf{R})$, para i e j representando canais abertos, não contribuam nos elementos de matriz. Os elementos de matriz que podem ser problemáticos são os que acoplam estados ligados e não possuem um termo que tende a zero no integrando, pois neste caso, o resultado da integral é influenciado pelo integrando em todo o espaço. Portanto, isto elimina os elementos de matriz que contêm os potenciais V_α ou V_β , uma vez que estes tendem a zero em longas distâncias. Isto não é verdade, no entanto, para os elementos de matriz que possuem \hat{H} no integrando. Também observamos que o produto $\psi_i(\mathbf{r})\tilde{\psi}_j(\boldsymbol{\rho})$ tende a zero rapidamente para um x ou R grande, e, portanto, os elementos de matriz que acoplam um estado ligado do átomo H com um estado ligado do Ps não dependem da forma assintótica da função de onda mesmo para canais abertos. Logo, nos resta:

$$\langle F_i^{(-)}, \psi_i | [a \hat{H} - P_\alpha \hat{H}] | \psi_j, F_j^{(+)} \rangle = \langle F_i^{(-)}, \psi_i | [a - 1] \hat{H} | \psi_j, F_j^{(+)} \rangle, \quad (4.66)$$

$$\langle \tilde{F}_i^{(-)}, \tilde{\psi}_i | [a \hat{H} - P_\beta \hat{H}] | \tilde{\psi}_j, \tilde{F}_j^{(+)} \rangle = \langle \tilde{F}_i^{(-)}, \tilde{\psi}_i | [a - 1] \hat{H} | \tilde{\psi}_j, \tilde{F}_j^{(+)} \rangle. \quad (4.67)$$

Das expressões acima é fácil ver que considerando $a = 1$, esses elementos de matriz indesejáveis somem. Isso torna o método independente da forma assintótica da função de onda do sistema, pois, matematicamente, todos os elementos de matriz presentes no método possuem um integrando que tende rapidamente para zero para x ou R grandes.

Finalmente, o operador $A_{\alpha\beta}^{(\pm)}$ toma sua forma final:

$$\begin{aligned} A_{\alpha\beta}^{(\pm)} &= V_\alpha P_\alpha - V_\alpha G_{\alpha P}^{(\pm)} V_\alpha - P_\alpha \hat{H} + \hat{H} \\ &+ V_\beta P_\beta - V_\beta G_{\beta P}^{(\pm)} V_\beta - P_\beta \hat{H}. \end{aligned} \quad (4.68)$$

Usando a forma integral da amplitude de espalhamento elástica (JOACHAIN, 1975):

$$f(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = -4\pi^2 \langle 1, \phi_{\mathbf{k}_f} | V_\alpha | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (4.69)$$

$$= -4\pi^2 \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | V_\alpha | \phi_{\mathbf{k}_i}, 1 \rangle \quad (4.70)$$

e a eq. (4.60), obtemos o funcional do PVS na sua forma bilinear:

$$f(\Psi_{\mathbf{k}_f}^{(+)}, \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}) = -4\pi^2 \left[\langle 1, \phi_{\mathbf{k}_f} | V_\alpha | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | V_\alpha | \phi_{\mathbf{k}_i}, 1 \rangle - \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | A_{\alpha\beta}^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (4.71)$$

Uma vez que o funcional do PVS é conhecido, precisamos na sequência expandir o estado de espalhamento em uma base tentativa:

$$|\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = \sum_{\gamma=1}^{N+\tilde{N}} a_\gamma^{(\pm)}(\mathbf{k}) |\chi_\gamma\rangle, \quad (4.72)$$

com $\{a_\gamma^{(\pm)}\}$ sendo os parâmetros variacionais e $|\chi_\gamma\rangle$ sendo a base variacional, composta, neste caso, por:

$$|\chi_\gamma\rangle \equiv \begin{cases} |\varphi_\lambda\rangle \otimes |\psi_\mu\rangle, & \text{para } 1 \leq \gamma \leq N; \\ |\tilde{\varphi}_\lambda\rangle \otimes |\tilde{\psi}_\mu\rangle, & \text{para } N+1 \leq \gamma \leq N+\tilde{N}; \end{cases} \quad (4.73)$$

onde φ_λ ($\tilde{\varphi}_\lambda$) representa a função de base centrada no pósitron (Ps) e ψ_μ ($\tilde{\psi}_\mu$) é o autoestado do átomo de H (Ps). Cada valor de γ está associado com um par (λ, μ) , os quais definem uma configuração para o canal pósitron-átomo, caso $1 \leq \gamma \leq N$, e uma configuração para o canal Ps-próton, caso $\gamma > N$. N e \tilde{N} são, respectivamente, o número total de configurações para os canais pósitron-H e Ps-próton considerados na expansão da função de onda. Por fim, N e \tilde{N} são o produto do número de funções de base (N_b para funções centradas no pósitron e \tilde{N}_b para funções centradas no Ps) pelo número de estados (N_s para o átomo de H e \tilde{N}_s para o Ps) considerados na expansão: $N = N_b \times N_s$ e $\tilde{N} = \tilde{N}_b \times \tilde{N}_s$.

Finalmente, substituindo a expansão (4.72) em (4.71), e extremizando o funcional da amplitude de espalhamento, conforme manda o PVS, obtemos os coeficientes da expansão:

$$a_\gamma^{(+)}(\mathbf{k}_i) = \sum_{v=1}^{N+\tilde{N}} [A_{\alpha\beta}^{(+)-1}]_{\gamma,v} \langle \chi_v | V_\alpha | \phi_{\mathbf{k}_i}, 1 \rangle, \quad (4.74)$$

$$a_\gamma^{(-)*}(\mathbf{k}_f) = \sum_{v=1}^{N+\tilde{N}} [A_{\alpha\beta}^{(+)-1}]_{v,\gamma} \langle 1, \phi_{\mathbf{k}_f} | V_\alpha | \chi_v \rangle, \quad (4.75)$$

e, portanto, a função de onda do sistema é totalmente conhecida.

Finalmente, a expansão da função de onda como realizada em (4.72), isto é, incluindo explicitamente as configurações próton-Ps, em conjunto com o funcional bilinear (4.71) com o operador $A_{\alpha\beta}^{(\pm)}$ (4.68) é suficiente para incluir o processo de rearranjo, real ou virtual, na teoria. Como discutido, a grande vantagem do método é que todas as integrais presentes nele possuem termos que tendem rapidamente a zero, o que significa que não é necessário descrever a parte assintótica da função de onda do sistema. Isso permite usar

funções do tipo quadrado integrável como base variacional e garante uma convergência rápido em relação ao número de funções de base usadas. Isso é uma grande vantagem em relação a outros métodos que são baseados na eq. de Schrödinger, como por exemplo o princípio variacional de Kohn ou a matriz-R.

4.3.1 Casos limites e a relação com outros funcionais

O funcional (4.71) em conjunto com a definição do operador $A_{\alpha\beta}^{(\pm)}$ (4.68) são, sem dúvidas, o ponto central da teoria desenvolvida nesta tese. Portanto, uma análise mais profunda para melhor entender a relação do funcional desenvolvido nesta tese com o funcional desenvolvido por Takatsuka e McKoy (TM) (TAKATSUKA; MCKOY, 1981) e o desenvolvido por Germano e Lima (GL) (GERMANO; LIMA, 1993) é de grande importância. O funcional de TM foi desenvolvido para tratar o problema de espalhamento de elétron-alvo, enquanto que o funcional de GL é apropriado para tratar pósitron-alvo. Ambos os funcionais não descrevem o rearranjo de partículas. Por conta disso, limitamos a análise para energias abaixo da energia de abertura de formação de Ps ($E < E_{Ps}$), onde o operador $A_{\alpha\beta}^{(\pm)}$ simplifica para:

$$A_{\alpha}^{(\pm)} \equiv V_{\alpha}P_{\alpha} - V_{\alpha}G_{\alpha P}^{(\pm)}V_{\alpha} - P_{\alpha}\hat{H} + \hat{H}, \quad (4.76)$$

pois P_{β} é um operador nulo nesse regime de energia. O operador acima é semelhante ao de TM a menos de uma constante $\frac{1}{Z+1}$ que multiplica o último termo do lado direito (veja a eq. 2.27a da ref. (TAKATSUKA; MCKOY, 1981)). Tal constante tem origem devido à anti-simetrização da função de onda, necessária para descrever a troca no problema de espalhamento de elétrons, mas desnecessária no problema de espalhamento por pósitrons por H.

O operador sugerido por GL, tem a forma:

$$A^{(\pm)} = Q_{\alpha}\hat{H}Q_{\alpha} + P_{\alpha}V_{\alpha}P_{\alpha} - V_{\alpha}G_{\alpha P}^{(\pm)}V_{\alpha}, \quad (4.77)$$

onde Q_{α} é o operador de canais fechados no arranjo α :

$$Q_{\alpha} \equiv \sum_{\lambda=0}^{+\infty} |\psi_{\lambda}\rangle \langle \psi_{\lambda}|, \quad (4.78)$$

de tal forma que $P_{\alpha} + Q_{\alpha} = I$. É importante mencionar que, para deduzir o operador (4.77), o formalismo de operadores projeção (P_{α} e Q_{α}) é usado para separar a eq. de Schrödinger em um subespaço de canais abertos e um de canais fechados. Esta maneira de atacar o problema só é viável se os canais de formação de Ps não são considerados na expansão da função de onda (4.19). A razão matemática para esta dificuldade está no fato

que $P_\alpha |\tilde{\varphi}_\mu\rangle \otimes |\tilde{\psi}_\nu\rangle \neq 0$, mesmo para um canal de formação de Ps fechado. Por conta disso, essa técnica leva a um espaço de canais fechados inviável de ser calculado se os canais de formação de Ps estão incluídos na expansão da função de onda. No modelo apresentado nesta tese não encaramos este problema, pois nossa motivação para usar os projetores é apenas limitar as somas dos operadores de Green e não separar a eq. de Schrödinger em subespaços de canais abertos e fechados.

Apesar das complicações mencionadas na dedução do operador de GL (4.77), é possível, ainda, demonstrar uma equivalência entre ele e o operador desenvolvido nesta tese, usando a relação $P_\alpha + Q_\alpha = I$ em (4.76). No entanto, invocar o operador Q_α explicitamente torna os cálculos dos elementos de matriz que envolvem o canal Ps-próton numericamente impraticáveis devido à soma infinita, uma vez que:

$$Q_\alpha |\tilde{\varphi}_\mu, \tilde{\psi}_\nu\rangle = \sum_{\lambda=0}^{\infty} |\psi_\lambda\rangle \int d^3x d^3r |\mathbf{x}\rangle \psi_\lambda^*(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{r}) \tilde{\psi}_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{r}). \quad (4.79)$$

Portanto, o operador de GL, do jeito que é apresentado na literatura, só é aplicável para aproximações que não consideram a formação de Ps virtual, como a ST e ST+POL, discutidas na seção 4.1. Por consequência disso, diferentemente do afirmado por Silva, Germano e Lima (1996), o cálculo apresentado por estes autores não inclui a formação de Ps virtual, o que explica o Z_{eff} calculado pelo SMC ficar abaixo dos valores experimentais (após a correção do erro computacional, conforme reportado em Varella, Carvalho e Lima (2002)).

4.4 CONJUNTO DE BASE E CRITÉRIOS DE QUALIDADE

Para testar a metodologia desenvolvida para tratar o rearranjo de partículas e analisar as dependências dos resultados no conjunto de base usado, invocamos a aproximação estática-acoplada (SC), como definida na seção 4.1. O efeito matemático desta aproximação no PVS é considerar apenas o estado fundamental do átomo de H ($N_s = 1$) e do Ps ($\tilde{N}_s = 1$) na expansão da função de onda (4.72).

Inspirado nos desenvolvimentos do PVS para potencial semi-empírico realizadas nesta tese, usaremos uma base formada por autofunções do átomo de H incluindo fatores de escalas (SEIDEL; ARRETCHE, 2022):

$$\varphi_{\lambda=nlm}^g(\mathbf{x}) = R_{nl}^g(x) Y_{lm}(\hat{x}), \quad (4.80)$$

$$\tilde{\varphi}_{\lambda=nlm}^{\tilde{g}}(\mathbf{R}) = \tilde{R}_{nl}^{\tilde{g}}(R) Y_{lm}(\hat{R}), \quad (4.81)$$

onde Y_{lm} é um harmônico esférico, $\hat{x} = (\theta_x, \phi_x)$, g e \tilde{g} são os fatores de escala, e:

$$R_{nl}^g(x) = \sqrt{\left(\frac{2}{gn}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)}} e^{-x/gn} \left(\frac{2x}{gn}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2x}{gn}\right), \quad (4.82)$$

com $L_b^a(y)$ sendo os polinômios associados de Laguerre. A função $\tilde{R}_{nl}^{\tilde{g}}(R)$ tem a mesma forma que a função acima, mas para a coordenada R e o fator de escala \tilde{g} . Como discutido na seção 2.4, através de g e \tilde{g} ajustamos o alcance das funções que compõem o conjunto de base. Realizar esse procedimento é muito importante, uma vez que a função de onda precisa ser bem descrita apenas em uma região do espaço limitada, e, por conta disso, a base precisa ser especialmente adequada nesta região.

A principal hipótese deste trabalho é que se temos a solução para as eqs. de LS projetadas (4.56) e (4.57), então, devemos encontrar resultados com rearranjo confiáveis. Portanto, parece natural substituir a função de onda $\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}$ obtida por meio do PVS e analisar se $\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}$ é, de fato, a solução do sistema. Isto nos leva a dois critérios. O primeiro é para $F_\lambda^{(+)}$, com λ sendo um canal aberto:

$$\begin{aligned} \Delta_\lambda^g(\mathbf{k}_i, \mathbf{x}) &\equiv F_\lambda^{(+)}(\mathbf{k}_i, \mathbf{x}) + \sum_{\nu=1}^{\tilde{N}_s} \int d^3r \psi_\lambda^*(\mathbf{r}) \tilde{\psi}_\nu(\boldsymbol{\rho}) \tilde{F}_\nu^{(+)}(\mathbf{k}_i, \mathbf{R}) \\ &- \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \delta_{\lambda 1} - \int d^3k' \frac{\phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{x}) \langle \phi_{\mathbf{k}'}, \lambda | V^\alpha | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle}{E - \frac{k'^2}{2} - \varepsilon_\lambda + i\epsilon}, \end{aligned} \quad (4.83)$$

sendo δ_{ij} uma delta de Kronecker. O segundo critério, para canal aberto $\tilde{F}_\lambda^{(+)}$, é:

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}_\lambda^{\tilde{g}}(\mathbf{k}_i, \mathbf{R}) &\equiv \tilde{F}_\lambda^{(+)}(\mathbf{k}_i, \mathbf{R}) + \sum_{\mu=1}^{N_s} \int d^3\rho \tilde{\psi}_\lambda^*(\boldsymbol{\rho}) \psi_\mu(\mathbf{r}) F_\mu^{(+)}(\mathbf{k}_i, \mathbf{x}) \\ &- \int d^3\kappa \frac{\tilde{\phi}_{\boldsymbol{\kappa}'}(\mathbf{R}) \langle \tilde{\phi}_{\boldsymbol{\kappa}'}, \tilde{\lambda} | V^\beta | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle}{E - \frac{\kappa'^2}{4} - \tilde{\varepsilon}_\lambda + i\epsilon}. \end{aligned} \quad (4.84)$$

A interpretação física dos critérios definidos acima é bastante simples e direta: se a solução é exata, em um cenário perfeito e irrealístico, então teríamos que $\Delta_\lambda^g = 0 = \tilde{\Delta}_\lambda^{\tilde{g}}$. Em um cenário realístico, Δ_λ^g e $\tilde{\Delta}_\lambda^{\tilde{g}}$ variam ao redor de 0 e revelam a qualidade do conjunto de base usado para expandir $F_\lambda^{(+)}$ e $\tilde{F}_\lambda^{(+)}$ respectivamente. Na prática, usando este critério, podemos determinar os valores numéricos de g e \tilde{g} que melhor minimizam os erros. Desta forma, podemos garantir a qualidade da função de onda obtida pelo PVS, o que leva à resultados confiáveis.

Por fim, a relação da expansão (4.72) com as funções F e \tilde{F} , definidas na expressão

(4.19), necessárias para calcular os critérios (4.83) e (4.84), é:

$$F_{\mu}^{(\pm)}(\mathbf{k}, \mathbf{x}) = \sum_{\lambda=1}^{N_b} \alpha_{\lambda\mu}^{(\pm)}(\mathbf{k}) \varphi_{\lambda}(\mathbf{x}), \quad (4.85)$$

$$\tilde{F}_{\mu}^{(\pm)}(\mathbf{k}, \mathbf{R}) = \sum_{\lambda=1}^{\tilde{N}_b} \beta_{\lambda\mu}^{(\pm)}(\mathbf{k}) \tilde{\varphi}_{\lambda}(\mathbf{R}), \quad (4.86)$$

onde $\alpha_{\lambda\mu}^{(\pm)}$ corresponde ao coeficiente $a_{\gamma}^{(\pm)}$ em uma configuração (λ, μ) do canal pósitron-átomo, bem como $\beta_{\lambda\mu}^{(\pm)}$ corresponde ao coeficiente $a_{\gamma}^{(\pm)}$ para uma configuração (λ, μ) do canal próton-Ps.

5 RESULTADOS COM FORMAÇÃO DE PS

Como discutido na seção 4.1, a aproximação SC é a mais básica que leva em conta o rearranjo de partículas. Naturalmente, é também a melhor aproximação para testar se o modelo desenvolvido neste teste é, de fato, capaz de gerar resultados corretos. Além disso, resultados considerados definitivos existem na literatura nessa aproximação. Para a seção de choque elástica e de formação de Ps, temos os resultados obtidos pela matriz-R de Higgins e Burke (1991) e os obtidos pela matriz-T de Mitroy (1993). Já para o Z_{eff} , temos os resultados da matriz-T reportados por Ryzhikh e Mitroy (2000). Reproduzi-los é fundamental para validar o método aqui proposto.

Os resultados são obtidos numericamente de maneira similar a descrita na seção 2.8.

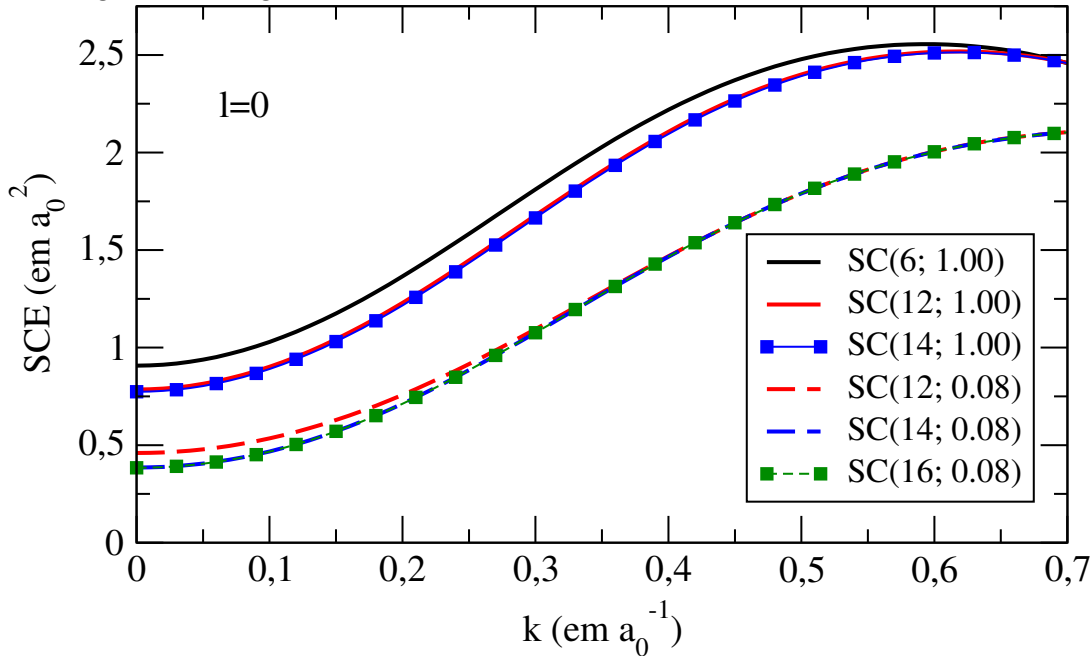
5.1 CONVERGÊNCIA COM A BASE E VALORES DO FATOR DE ESCALA

A convergência do cálculo com o número de funções de base consideradas é um dos aspectos mais importantes da metodologia, e precisa ser demonstrada e discutida com muita seriedade. Para tanto, consideraremos o mesmo número de vetores de base para expandir as funções F (4.85) e \tilde{F} (4.86) na aproximação SC, *i.e.*, $N_b = \tilde{N}_b$. Os valores numéricos de ambos os fatores de escala são considerados o mesmo: $g = \tilde{g}$. Essas são escolhas arbitrárias que levam a uma estratégia mais direta para obter resultados, pois evitam a necessidade de estudar diversas possibilidades de combinações envolvendo N_b , \tilde{N}_b , g e \tilde{g} . A notação usada nesta seção, é definida como: $SC(2N_b; g)$, que significa que, para um dado valor de l , os resultados foram obtidos na aproximação SC, usando N_b funções de base (como definidas em (4.80) e (4.81)) em ordem crescente de n , com um fator de escala g , para cada centro, de forma que o número total de funções de base usadas é $2N_b$.

A fig. 18 mostra a convergência da SCE para a onda S, abaixo do limiar de abertura do canal de formação de Ps, com o número de funções de base consideradas para $g = 1,00$ (curvas sólidas) e $g = 0,08$ (curvas tracejadas). Uma vez que as curvas com quadrados representam os resultados completamente convergidos para cada valor de g , observamos que a convergência foi atingida com 14 funções de base para $g = 1,00$ e com 16 para $g = 0,08$. Como esperado no PVS, a convergência com o número de funções de base é rápida e consistente. O que não é consistente, no entanto, é o fato de que o resultado convergido para $g = 1,00$ é muito diferente do obtido para $g = 0,08$, o que torna explícito a

dependência do método no conjunto de base empregado. Isso nos leva ao questionamento: qual dos resultados é o melhor?

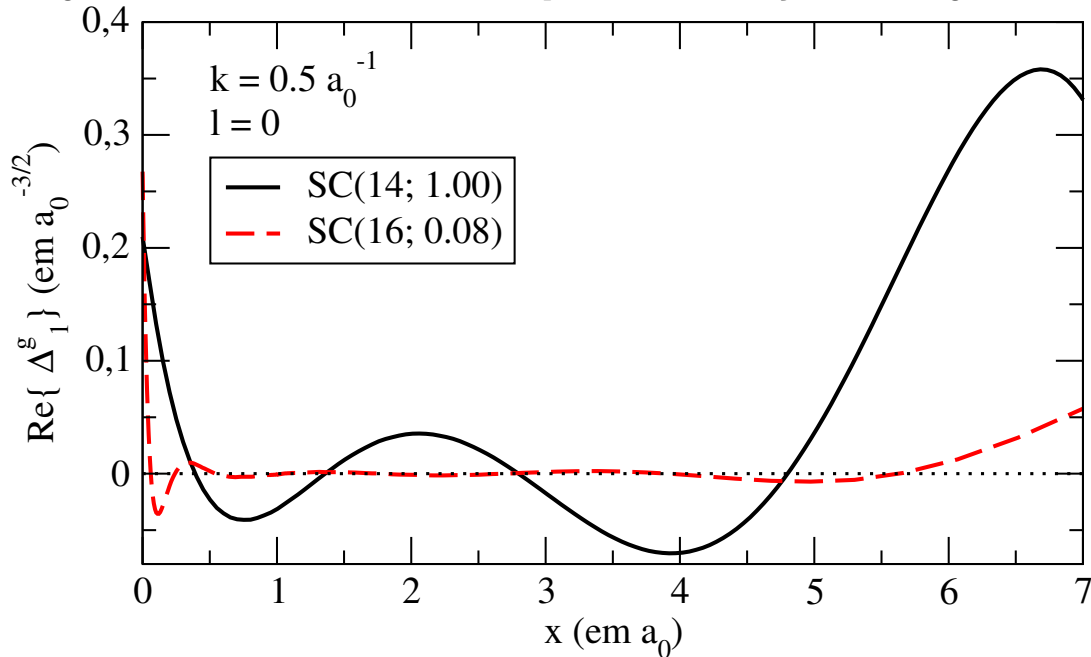
Figura 18 – SCE para $l = 0$ em função de k abaixo do limiar de abertura de formação de Ps. Legendas na figura.



Existem muitas estratégias que poderiam ser usadas para tentar responder tal questionamento. Uma maneira possível é comparar os resultados com outros já presentes na literatura. Esta, no entanto, leva a uma grande dependência em trabalhos externos, de maneira que o modelo não garante resultados confiáveis a menos que estes já estejam reportados em algum outro lugar. Além disso, se não usada corretamente, esta estratégia pode tornar o cálculo de primeiros princípios em um método semiempírico, na qual um conjunto de base imperfeito é propositalmente empregado para ajustar as curvas conforme necessidade ao invés de gerar o melhor resultado previstos pelo modelo. Logo, este procedimento não é convincente e, por conta disso, nós desenvolvemos os critérios autossuficientes como descritos na seção 4.4 desta tese. A fig. 19 traz a parte real do critério Delta (4.83) (a parte imaginária leva as mesmas conclusões) como função de x , para $k = 0,5 a_0^{-1}$ e $l = 0$. Desta figura, fica claro que o resultado para SC(16; 0,08) é muito melhor do que o obtido com o conjunto de base SC(14; 1,00). Como chegamos na mesma conclusão para outros valores de k abaixo do limiar de formação de Ps, podemos seguramente afirmar que, dentre os resultados apresentados na fig. 18, o SC(16;0,08) é o mais próximo do exato. Como extensivamente discutido na seção 3.2 desta tese, os resultados melhores para $g = 0,08$ podem ser fisicamente interpretados observando que essas funções de base possuem um alcance muito menor do que para $g = 1,00$, o que torna $g = 0,08$ mais apropriadas para expandir a função de onda dentro da espaço limitado onde os integrando dos elementos de matriz contribuem significativamente. Embora a discussão acima tenha

sendo focada para a onda S, o mesmo é obtido para as ondas parciais superiores.

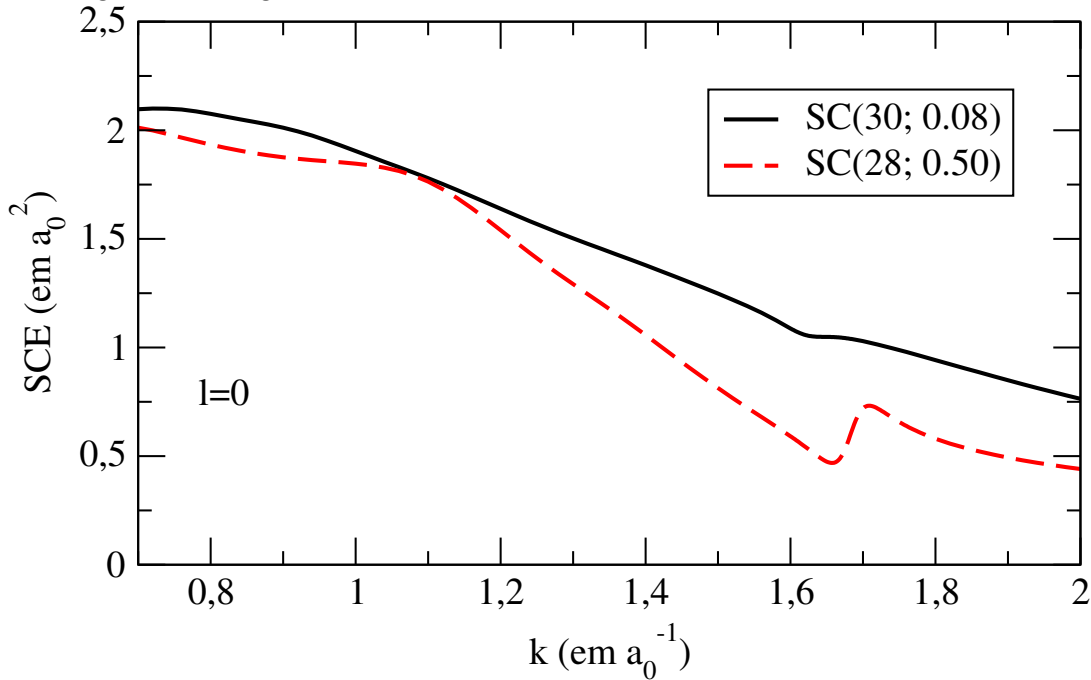
Figura 19 – Parte real do critério Δ^g para $l = 0$ em função de x . Legendas na figura.



No caso onde o canal de formação de Ps está aberto ($k > 0,707 a_0$), a dependência do resultados no conjunto de base aumenta. Para $g = 0,08$, a convergência dos resultados com a função de base é atingida com um número total de 30 funções de base. Também notamos que o cálculo torna-se muito mais sensível aos valores do fator de escala g se comparados com o caso em que não há canal de formação de Ps aberto. Como um exemplo, fig. 20 mostra a SCE para $g = 0,08$ e para $g = 0,50$. Há duas razões que explicam esse aumento repentino na dependência dos resultados no conjunto de base. A primeira é devida ao rearranjo de partículas, onde a base agora precisa descrever tanto o canal de arranjo pósitron-átomo como o canal Ps-proton. A segunda razão tem relação com o momento do pósitron incidente k . Quando o valor de k aumenta, o comprimento de onda do pósitron diminui, exigindo, assim, mais funções de base com um valor pequeno de g para expandir a função de onda com sucesso.

Da mesma maneira como feito para energias abaixo do limiar de formação de Ps, exploramos os critérios do conjunto de base Δ_1^g e $\tilde{\Delta}_1^g$ como definidos em (4.83) e (4.84). A fig. 21 apresenta a parte real de Δ_1^g no painel superior e $\tilde{\Delta}_1^g$ no painel inferior para $k = 1,7 a_0^{-1}$ e $l = 0$. Estes resultados sugerem que a base SC(30;0,08) é muito melhor do que a SC(28;0,50). O mesmo é obtido para outros valores de k , e por esta razão, podemos garantir que a SCE da base SC(30; 0,08) na fig. 20 é a mais próxima da exata. O valor $g = 0,08$ não é escolhido aleatoriamente, uma vez que ele é o valor que apresentou melhores resultados para todo o regime de valores de k estudados para $l = 0$ até $l = 4$. A exceção acontece para $l \geq 5$, onde resultados melhores foram obtidos para a base SC(34;

Figura 20 – SCE para $l = 0$ em função de k acima do limiar de abertura de formação de Ps. Legendas na figura.



0,05).

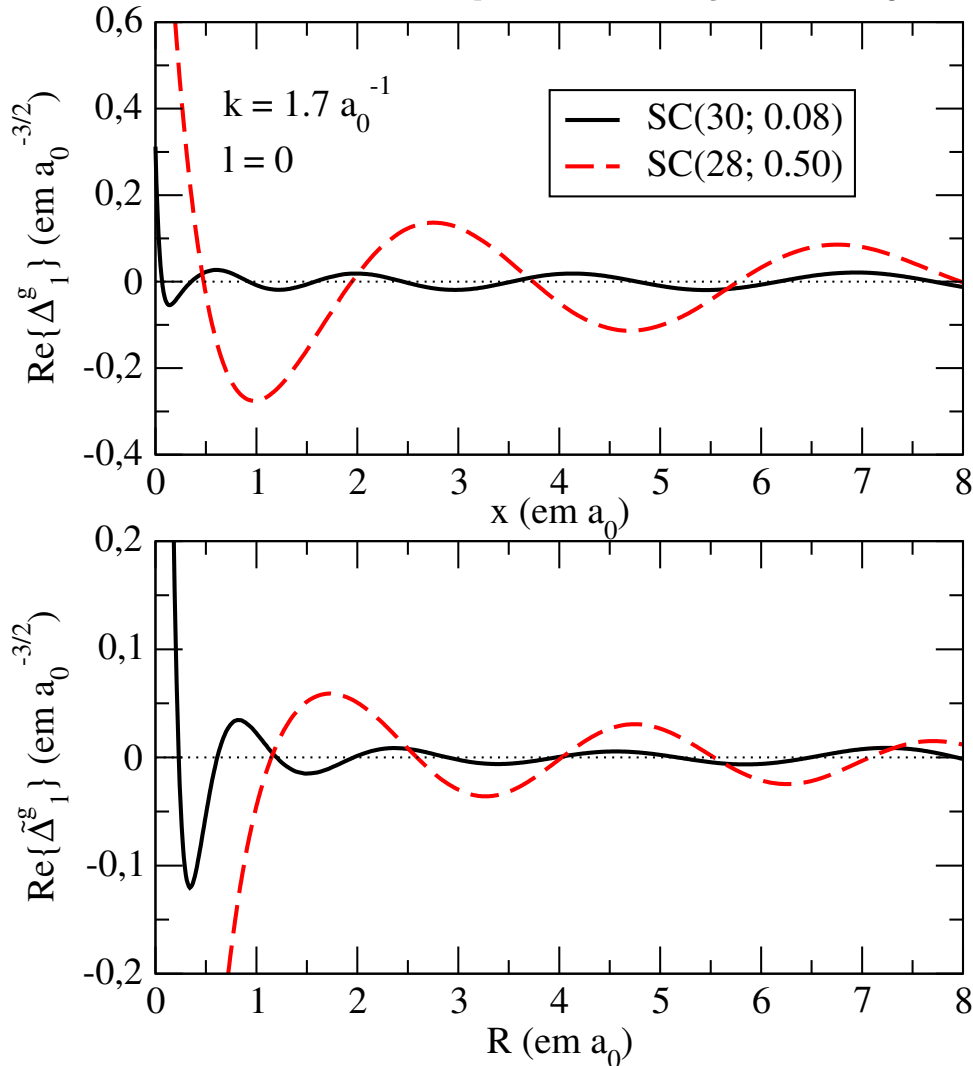
Portanto, todos os resultados apresentados a partir daqui foram calculados com a base SC(16; 0,08) para $k < k_{Ps}$, SC(30; 0,08) para $k \geq k_{Ps}$ e $0 \leq l \leq 4$, e SC(34; 0,05) para $k \geq k_{Ps}$ e $l > 4$.

5.2 PÓSITRON-H

A SCE para $l = 0$ até $l = 3$ na aproximação SC é mostrada na fig. 22. Os resultados obtidos com o PVS (curvas sólidas) são comparados com os obtidos por Higgins e Burke (círculos) na aproximação SC calculados usando a metodologia da matriz-R (HIGGINS; BURKE, 1991), e com os de Mitroy (quadrados), obtidos usando o formalismo da matriz-T (MITROY, 1993). O acordo entre os resultados é evidente, e isso nos dá confiança em relação ao esquema baseado nos critérios (4.83) e (4.84) para a determinação do conjunto de base ótimo, conforme descrito na seção 5.1.

Conclusões similares são obtidas analisando a seção de choque de formação de Ps (SCFPs). No painel superior da fig. 23, é apresentada a SCFPs somando as contribuições das ondas parciais até $l_{max} = 6$ (curva tracejada) e 7 (curva sólida), onde a convergência em relação a l é alcançada. O resultado está em completo acordo com o trabalho de Basu, também calculado na aproximação SC (BASU; BANERJI; GHOSH, 1976). Como apontado

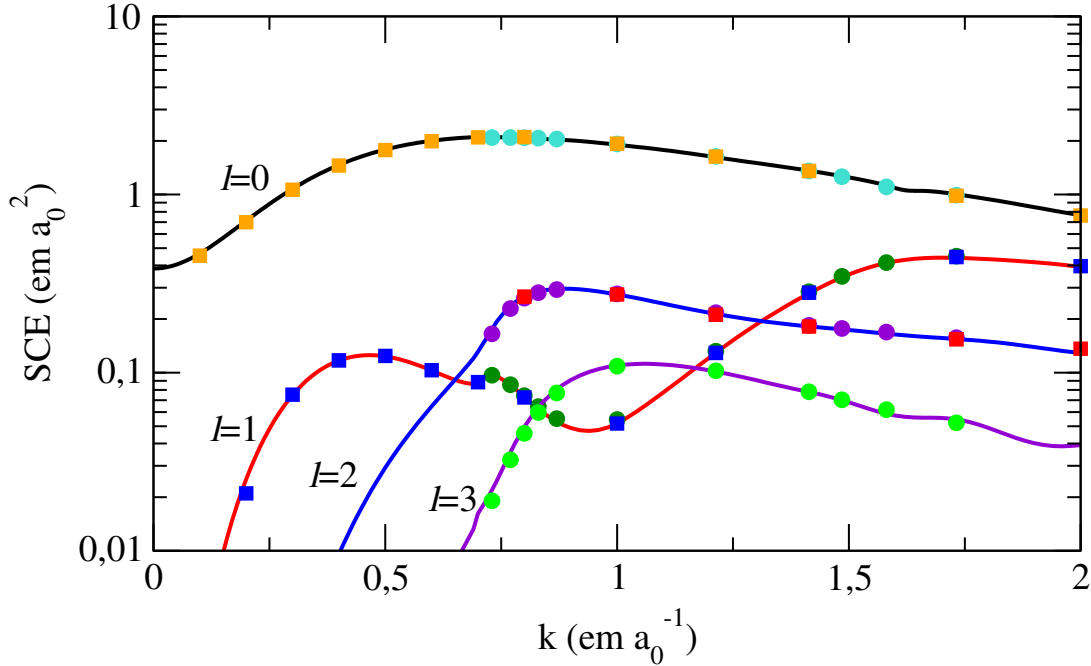
Figura 21 – Painel superior: Parte real do critério Δ^g para $l = 0$ em função de x . Painel inferior: Parte real do critério $\tilde{\Delta}^g$ para $l = 0$ em função de R . Legendas na figura.



por Higgins e Burke (1991), um efeito de ressonância interessante é encontrado para a SCFPs na onda S. Devido a pequena magnitude, este efeito não é visível na SCFPs somada. O painel inferior da fig. 23 traz a SCFPs para a onda parcial S calculada pelo PVS (curva sólida), comparada com os resultados reportados por Higgins e Burke (1991) (curva tracejada) e Mitroy (MITROY, 1993) (quadrados). Como esperado, a ressonância é também encontrado em nossos cálculos, com uma forma similar as encontradas pelos métodos da matriz R e T. Os resultados discutidos neste parágrafo são de suma importância, uma vez que eles mostram que, de fato, o método desenvolvido nesta tese é capaz de incorporar o fenômeno do rearranjo de partículas corretamente, desde que provido de um conjunto de base apropriado.

A fig. 24 mostra o Z_{eff}^l para as ondas parciais de $l = 0$ até 3 em função de k (curvas sólidas) comparados com os resultados de Ryzhikh e Mitroy (2000). O acordo entre os resultados é, mais uma vez, evidente. A importância destes resultados deve, também, ser

Figura 22 – SCE em função de k para $l = 0, 1, 2$ e 3 . Curvas sólidas: resultados obtidos pelo PVS com rearranjo; Círculos: resultados de Higgins e Burke (1991); Quadrados: resultados de (MITROY, 1993).

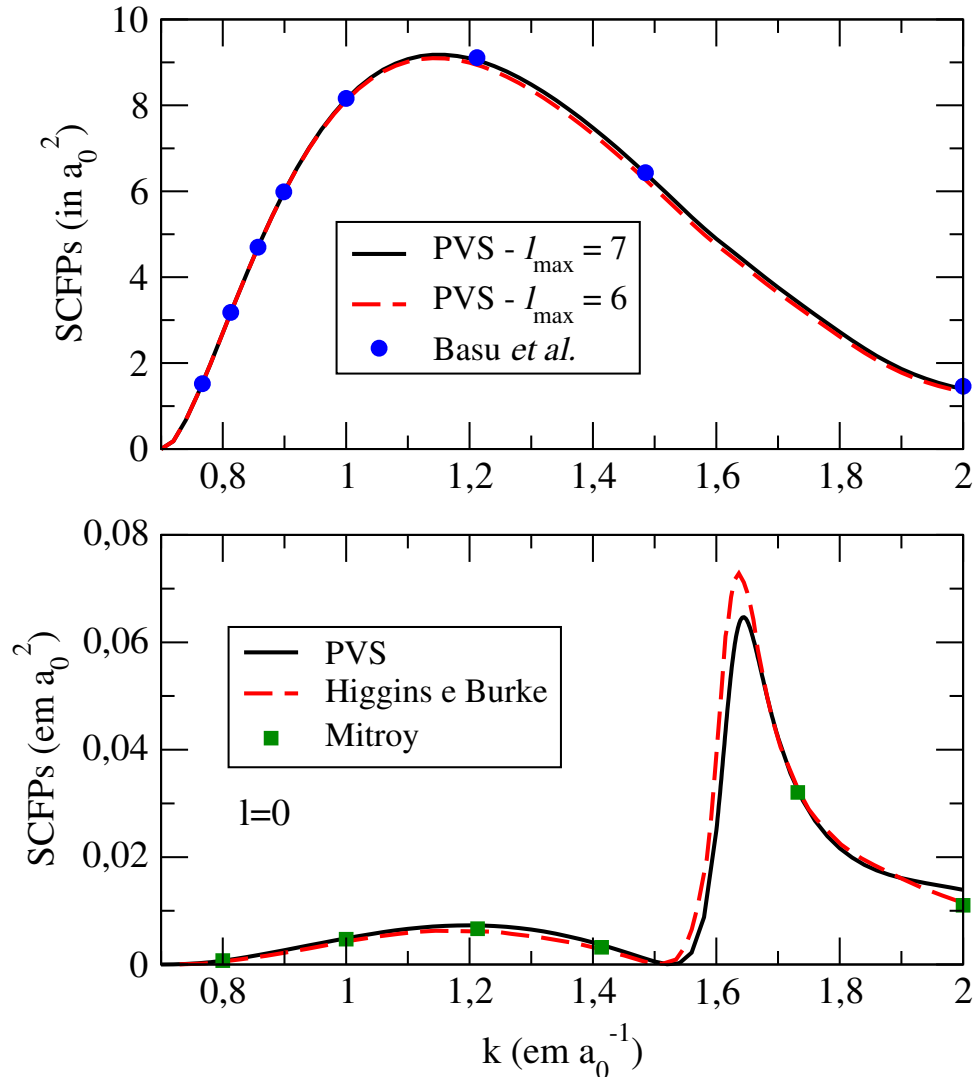


notada. Como foi mostrado para o espalhamento de pósitrons por um potencial, na seção 3.2, bons resultados para seções de choque não significam, necessariamente, o mesmo para o parâmetro de aniquilação, uma vez que o PVS é baseado em um funcional para a amplitude de espalhamento e não tem obrigação alguma de gerar uma função de onda de boa qualidade. Matematicamente, isso ocorre porque o PVS impõe que a variação da amplitude de espalhamento seja zero ($\delta f = 0$). A variação de primeira ordem da função de onda, entretanto, é, pela construção do modelo, diferente de zero ($\delta \Psi \neq 0$) e isso impacta fortemente no Z_{eff} , pois gera uma variação de primeira ordem nele também ($\delta Z_{eff} \neq 0$). Sendo assim, o parâmetro de aniquilação obtido pelo PVS só será adequado se o conjunto de base é capaz de minimizar $\delta \Psi$ o máximo possível, de forma que seu impacto no Z_{eff} seja, também, mínimo.

Um dos efeitos mais interessantes de incluir a formação de Ps virtual no cálculo é, sem dúvidas, o aumento da taxa de aniquilação (MITROY, 1993). Na fig. 25, o Z_{eff}^0 calculado na aproximação SC e na aproximação estática (AE) em função de k são mostrados. Desta figura, é claro que o parâmetro de aniquilação na SC (curva sólida) é muito maior do que o calculado na AE (curva tracejada). Este aumento é esperado, pois a formação de Ps virtual aumenta a correlação entre o pósitron e o elétron. No entanto, devemos nos perguntar: aonde exatamente esta correlação contribui para a aniquilação?

Como o PVS permite obter a função de onda do sistema, podemos explorar o Mapa de Aniquilação (MA) para estudar em qual região do espaço a aniquilação do pósitron

Figura 23 – Painel superior: SCFPs somada em função de k . Curva tracejada: resultado obtido pelo PVS somado até a contribuição $l_{max} = 6$; Curva sólida: resultado obtido pelo PVS somado até a contribuição $l_{max} = 7$; Círculos: resultados de Basu, Banerji e Ghosh (1976). Painel inferior: SCFPs para $l = 0$ em função de k . Curva sólida: resultado obtido pelo PVS; Curva tracejada: resultado reportado por Higgins e Burke (1991); Quadrados: resultados reportados por Mitroy (1993).



aumenta de fato. A fig. 26 mostra o MA para a onda S em função de x para a AE (curva tracejada) e para a aproximação SC (curva sólida) em $k=0,1 a_0^{-1}$. A densidade de probabilidade eletrônica (DPE) do H em seu estado fundamental é, também, mostrada (curva ponto-traço) para fins de comparação. A área abaixo das curvas do MA resultam em $Z_{eff}^0 \approx 0,40$ e $\approx 1,05$ para a AE e o SC, respectivamente, que está de acordo com a fig. 25. Primeiramente, como esperado, o MA na AE está sempre abaixo da DPE do H. Isto é explicado notando que, por conta do potencial estático ser sempre completamente repulsivo, o pósitron não penetra profundamente no campo atômico, e por esta razão, o número efetivo de elétrons participando do processo de aniquilação será sempre inferior ao número real de elétrons do alvo ($Z_{eff} < Z$). Quando o Ps virtual é incluído na conta, o MA

Figura 24 – Parâmetro de aniquilação em função de k para $l = 0, 1, 2$ e 3 . Curvas sólidas: resultados obtidos pelo PVS; Quadrados: resultados de Ryzhikh e Mitroy (2000).

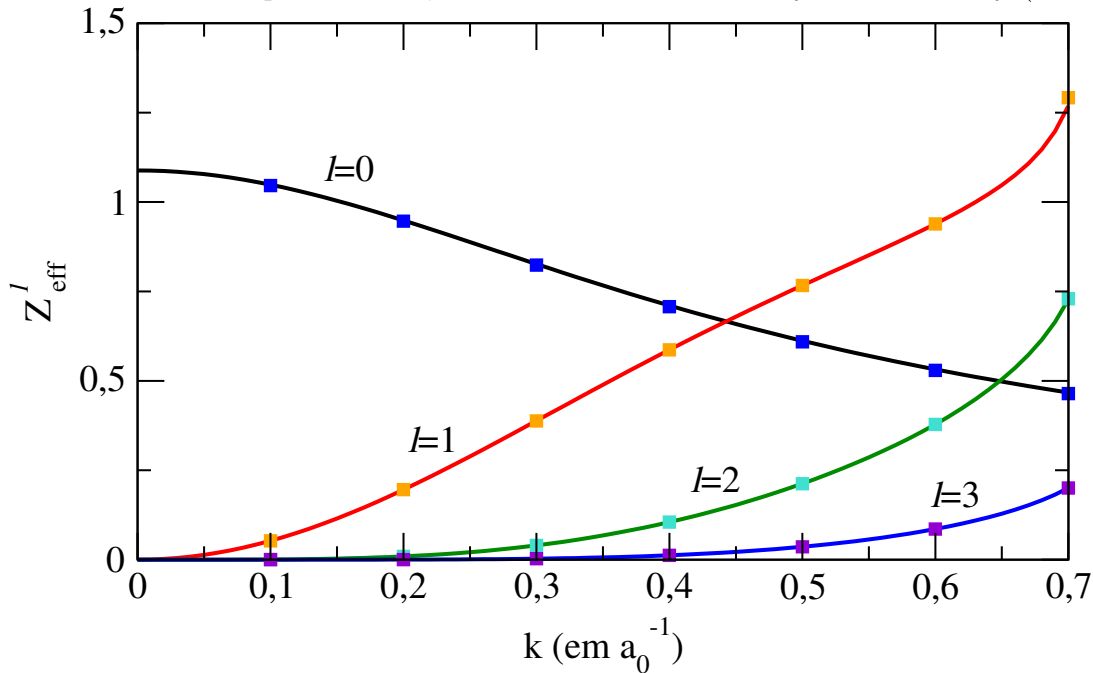
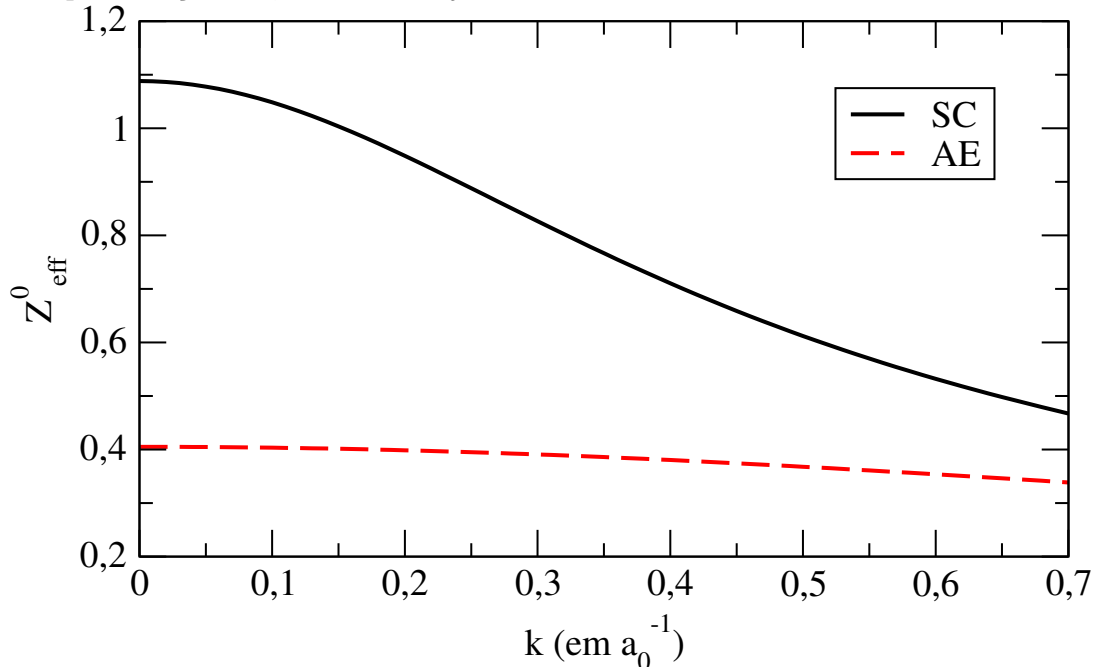


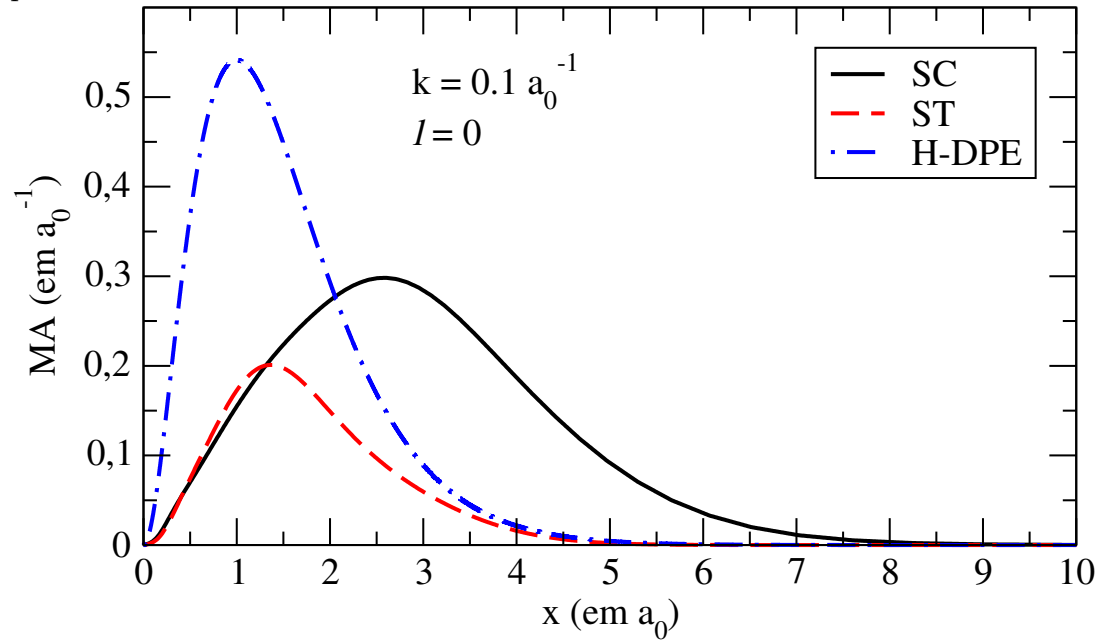
Figura 25 – Parâmetro de aniquilação em função de k para $l = 0$. Curva sólida: resultado na aproximação SC; Curva tracejada: resultado na AE.



se torna muito interessante. Diferentemente do caso na AE, o MA na SC assume valores maiores do que a DPE do alvo para $x > 2 a_0$. O ponto de aniquilação máxima se desloca de $x \approx 1,37 a_0$ na AE para $x \approx 2,60 a_0$ na SC. De fato, o principal efeito do Ps virtual é permitir que o pósitron aniquile aos redores do átomo com grande probabilidade, embora a probabilidade de se encontrar um elétron do alvo estático nessa região seja muito pequena.

Este é o mecanismo que faz com que a taxa de aniquilação aumente consideravelmente quando o Ps virtual é considerado no cálculo.

Figura 26 – MA em função de k para $l = 0$. Curva sólida: resultado obtido na aproximação SC; Curva tracejada: resultado obtido na AE; Curva ponto-traço: densidade de probabilidade eletrônica do H no estado fundamental.



6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1 PVS PARA POTENCIAL MODELO

No desenvolvimento desta tese, o primeiro passo foi aplicar o PVS para um potencial óptico, usando o potencial de polarização-correlação modelo. Essa se mostrou uma estratégia bastante vitoriosa, que levou a importantes conclusões e “insights” em relação ao método variacional. De fato, as simplificações que obtivemos nesta aplicação nos permitiram ver através do método e entender as implicações físicas do mesmo.

A principal conquista dentro da aplicação do PVS para potencial modelo, foi, sem dúvidas, o desenvolvimento de um esquema bastante direto e simples para tratar das funções de base, por meio de uma simples inclusão de um fator de escala e um critério autossuficiente. Dessa forma, resolvemos um dos principais problemas do PVS: a dependência dos resultados no conjunto de base usado para expandir a função de onda do sistema.

Vale mencionar também que o programa computacional usado para os cálculos foram desenvolvidos inteiramente a partir do zero. Construir um código computacional próprio auxiliou fortemente no desenvolvimento das habilidades numéricas, o que, mais tarde, foi fundamental para a inclusão da formação de Ps no modelo.

6.2 PVS COM REARRANJO

A inclusão da formação de Ps no PVS é o principal resultado dessa tese. Durante o desenvolvimento do trabalho, o problema se mostrou bastante desafiador. Inicialmente, desconhecíamos o fato de que uma eq. de LS não define o estado de espalhamento completamente. Isso, naturalmente, tornou o problema muito difícil de tratar e exigiu um estudo bastante aprofundando sobre a teoria de espalhamento para tratar o rearranjo de partículas.

A compreensão dos conceitos da teoria de espalhamento descritos na seção 4.2 “Equação de Lippmann-Schwinger no problema de três corpos”. Além disso, um estudo extensivo em relação aos conceitos relacionados ao PVS também teve que ser realizado para possibilitar a inclusão dos efeitos de rearranjo. Foi notado que ao longo desse último estudo

uma grande falta de artigos que tratam o PVS com rearranjo. De fato, até onde sabemos, não encontramos outro trabalho que tratou o rearranjo de partículas com sucesso no PVS. Uma possível razão para isso, além da dificuldade já descrita aqui, pode ter sido o desenvolvimento dos funcionais “Post” e “Prior”, por Lippmann (1956). Vale lembrar que, no entanto, os funcionais Post e Prior são princípios variacionais diferentes do PVS. Eles também são de difícil implementação numérica, já que envolvem funções de Green com somas ilimitadas, um problema que contornamos em nosso funcional. Outra possível razão que contribuiu para que o PVS perdesse popularidade é a teoria de Faddeev (FADDEEV, 1961). Após o trabalho de Faddeev, parece que ficou bastante difundido na comunidade a ideia de que o formalismo de LS simplesmente não seria capaz de resolver o problema com rearranjo de maneira alguma. Existe, por exemplo, uma seção inteira no livro mais popular na área (seção 19.2 “Difficulties with the Lippmann-Schwinger equations” de JOACHAIN (1975)) mostrando que o formalismo de LS é incapaz de tratar o problema de três corpos. De fato isso é verdade, caso o problema seja atacado de maneira iterativa. Frente a tudo que discutimos aqui, podemos dizer que uma das principais conclusões dessa tese é mostrar que o problema pode sim ser tratado com sucesso no formalismo de LS, sem precisar recorrer a complicada teoria de Faddeev.

Felizmente, as diversas dificuldades encontradas no processo de desenvolvimento do PVS com rearranjo foram superadas. Nesta tese, apresentamos resultados para pósitron-H na aproximação estática-acoplada. O acordo entre os resultados obtidos neste tese com outros presentes na literatura foram excelentes. Portanto, os efeitos da formação de Ps virtual e real estão descritos corretamente pela teoria. Uma importante característica que encontramos na descrição do PVS com rearranjo é que nosso funcional não depende da forma assintótica da função de onda do sistema. Isso leva a uma importante conclusão: o conjunto de base pode ser composto por funções quadrado-integráveis \mathcal{L}^2 . Essa é uma das maiores vantagens do PVS em relação a outras metodologias, pois facilita o cálculo dos elementos de matriz.

O esquema de construção de base, desenvolvido inicialmente para tratar o PVS com potencial modelo, se mostrou eficaz também no PVS com rearranjo. Isto é de suma importância, uma vez que nos permite garantir que os resultados são de alta qualidade de maneira muito intuitiva.

A possibilidade de estudar o mapa de aniquilação com e sem a influência do Ps virtual é, também, uma grande vantagem do método comparado com outros. Através desta técnica, podemos compreender mais a fundo a influência da formação de Ps virtual no processo de aniquilação. Isto é uma discussão essencial para a área, pois é reconhecido que o mecanismo de formação de Ps virtual contribui fortemente para as altas taxa de aniquilação medidas experimentalmente. No entanto, devido justamente as dificuldades

de descrever o Ps virtual, pouco se sabe ainda sobre este processo. Na aproximação estática-acoplada, encontramos, por exemplo, que o Ps virtual aumenta consideravelmente a aniquilação praticamente “fora” do átomo, algo que não ocorre se desconsiderar esse processo.

6.3 PERSPECTIVAS FUTURAS

No momento, os resultados para o PVS com rearranjo, como reportados nesta tese, são ainda preliminares. Uma das razões para isso é que faltou tempo para aprofundar a discussão, e, por consequência disso, focamos no objetivo principal de demonstrar que o método funciona adequadamente, mostrando seu potencial. Um trabalho com uma discussão mais aprofundada, principalmente sobre os mapas de aniquilação com Ps virtual, é uma perspectiva futura de fácil realização.

Na sequência, a inclusão da polarização do átomo de H e do Ps é o caminho natural que o trabalho deve tomar no futuro. Discutir os mapas de aniquilação nas aproximações com polarização com e sem Ps virtual deve gerar uma ótima discussão de como o mecanismo de polarização e formação de Ps virtual contribuem para a aniquilação. O trabalho necessário para atingir esse objetivo está em incluir configurações com os estados excitados do H e do Ps na expansão da função de onda.

Uma vez que a polarização esteja inclusa no modelo, pretendemos adaptá-lo para tratar o espalhamento de Ps por anti-próton, estudando com detalhes a formação de um anti-átomo de H ($Ps + \tilde{p} \rightarrow e^- + \tilde{H}$). Essa é uma reação bastante importante para a comunidade, pois é usada para gerar anti-H no experimento GBAR (*Gravitational Behaviour of Antihydrogen at Rest*) (WERF; COLLABORATION, 2014), realizado no LHC. Adaptar o modelo para este caso será bastante direto, uma vez que os elementos de matriz são praticamente os mesmos e o que muda é somente o arranjo inicial das partículas.

Por fim, a generalização do modelo para alvos maiores. Esta não é direta e, tão pouco, fácil de realizar. No caso de sistemas de 4 corpos ou mais, o íon residual, que “sobra” após a formação de Ps, precisa ser incluído na expansão da função de onda. Além disso, muitos estados do íon residual precisam ser incluídos, pois este também sofre o efeito de polarização (MITROY; RATNAVELU, 1994). Descrever o efeito de troca (não existente no caso pósitron-H) do elétron que formou o Ps com os elétrons do íon residual é também um grande desafio. Uma aproximação razoável para entrar no problema de átomos maiores, como invocada no trabalho de Mitroy e Ratnavelu (1994) para espalhamento de pósitrons por átomos alcalinos, é desconsiderar a troca.

Portanto, conforme discutido, existem muitas possibilidades de aplicação do modelo do PVS com rearranjo desenvolvido nesta tese. As vantagens frente as outras metodologias torna o método muito convidativo, pois ele pode ser numericamente implementado facilmente e gerar resultados muito rápido. Todos os resultados apresentados na aproximação estática-acoplada não levaram mais do que 3 horas para serem gerados, isso rodando o programa para centenas de valores de k em um computador comum. É claro que incluir a polarização deve aumentar o tempo de computação consideravelmente, mas permanecendo, ainda, dentro do razoável. Finalmente, por todas as razões explicitadas aqui, acreditamos em um futuro bastante promissor para a teoria.

6.4 TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

Durante o período que contempla o doutorado, de março de 2019 até março de 2023, tive participação em 10 artigos publicados, sendo primeiro autor em 5 deles. Os artigos são listados abaixo.

1. “Zero range potential approximation in quantum scattering problems” (SEIDEL; ARRETICHE, 2019): esse artigo é uma introdução pedagógica ao potencial de alcance zero em problemas de espalhamento publicado no periódico American Journal of Physics. Essa técnica foi amplamente explorada durante o mestrado.
2. “Semiempirical models for low energy positron scattering by Ar, Kr and Xe” (ARRETICHE et al., 2019): esse artigo estuda os modelos de potencial semiempírico para pósitron-átomo, publicado no periódico Journal of Physics B. A participação neste trabalho teve grande impacto sobre essa tese, pois, os resultados do PVS para o potencial óptico são comparados com os obtidos usando a técnica descrita nesse artigo.
3. “Electronic excitation of H₂O by positron impact” (ARRETICHE et al., 2020): esse artigo estuda o processo de excitação eletrônica do H₂O por impacto de pósitrons, publicado no periódico the European Physical Journal D como uma contribuição à edição especial POSMOL2019.
4. “Positron scattering by the Ar₂ and Xe₂ dimers” (SEIDEL; ARRETICHE, 2020): esse artigo estuda a interação pósitron-dímeros de Ar₂ e Xe₂ usando a técnica do Zero Range Potential, publicado no periódico the European Physical Journal D como uma contribuição à edição especial POSMOL2019.
5. “The Hidden Ramsauer-Townsend Effect in Positron Scattering by Rare Gas Atoms” (ARRETICHE et al., 2020): esse artigo estuda o mínimo de Ramsauer-Townsend em

espalhamento de pósitrons por gases nobres, publicado no *Brazilian Journal of Physics*.

6. “A pedagogical introduction to the Schwinger variational principle: an application to low energy positron-atom scattering” (SEIDEL; ARRETCHE, 2021): esse artigo apresenta, de maneira didática, a dedução básica das expressões do PVS e a implementação numérica do método, publicado no periódico *European Journal of Physics*. Este artigo marca o primeiro resultado da presente tese, onde os resultados da aproximação estática foram reportados.
7. “Higher order polarizabilities and the positron forward scattering problem: Convergence between calculated and measured cross sections in the very low energy regime” (TENFEN et al., 2022): esse artigo mostra a convergência entre os resultados teóricos com os experimentais quando se melhora a descrição dos efeitos de polarizabilidade do alvo e leva em conta a correção de espalhamento de baixos ângulos nas medidas experimentais, publicado no periódico *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*.
8. “The basis set, scattering wavefunction and Schwinger variational principle: an application for low energy positron-atom scattering” (SEIDEL; ARRETCHE, 2022): nesse artigo é apresentada a técnica para a construção de base no PVS para potencial óptico, publicado no periódico *Journal of Physics B*. É um dos principais artigos que reportam os resultados da presente tese.
9. “Polarization effects, shape resonances and bound states in low energy positron elastic scattering by Zinc and Cadmium vapours” (ARRETCHE et al., 2022): esse artigo discute a ressonância de forma e estados ligados de pósitron-átomo, publicado no periódico *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*.
10. “Rearrangement Collisions in the Schwinger Variational Principle: A Long-Standing Problem in Positron Scattering Physics” (SEIDEL; ARRETCHE, 2023): é o artigo mais recente e importante, onde apresentamos o método do PVS com rearranjo. Foi publicado como uma letter no periódico *The Journal of Physical Chemistry Letters*.

REFERÊNCIAS

- ANDERSON, C. D. The apparent existence of easily deflectable positives. **Science**, v. 76, p. 238–239, 1932.
- ANDERSON, C. D. The positive electron. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 43, p. 491–494, Mar 1933. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.43.491>>.
- ARMOUR, E.; HUMBERSTON, J. Methods and programs in collisions of positrons with atoms and molecules. **Physics Reports**, v. 204, n. 2, p. 165–251, 1991. ISSN 0370-1573. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370157391901108>>.
- ARRETCHE, F. et al. Polarization effects, shape resonances and bound states in low energy positron elastic scattering by zinc and cadmium vapours. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 257, p. 147186, 2022. ISSN 0368-2048. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204822000275>>.
- ARRETCHE, F. et al. Mechanisms of positron annihilation on molecules. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 52, p. 215201, Oct 2019.
- ARRETCHE, F. et al. The hidden ramsauer-townsend effect in positron scattering by rare gas atoms. **Brazilian Journal of Physics**, v. 50, n. 6, p. 844–856, Dec 2020. ISSN 1678-4448. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13538-020-00789-0>>.
- ARRETCHE, F.; LIMA, M. A. P. Electronic excitation of h_2 by positron impact. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 74, p. 042713, Oct 2006. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.74.042713>>.
- ARRETCHE, F. et al. Electronic excitation of h_2o by positron impact. **The European Physical Journal D**, v. 74, p. 1, 2020.
- BARP, M. V. et al. Rotational excitation of n_2 by positron impact in the adiabatic rotational approximation. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 51, n. 20, p. 205201, sep 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1361-6455/aade81>>.
- BASU, D.; BANERJI, G.; GHOSH, A. S. Positron-hydrogen scattering using an integral approach. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 13, p. 1381–1387, Apr 1976. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.13.1381>>.
- BRANDSEN, B.; JOACHAIN, C. J. **Physics of Atoms and Molecules**. Longman: Pearson Education, 1983.
- BUCKINGHAM, R. A. The quantum theory of atomic polarization. i. polarization by a uniform field. **Proc. R. Soc. Lond. A**, v. 160, p. 94–113, 1937.

BURKE, P. G.; SMITH, K. The low-energy scattering of electrons and positrons by hydrogen atoms. **Rev. Mod. Phys.**, American Physical Society, v. 34, p. 458–502, Jul 1962. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.34.458>>.

DARWIN, C. G. The electron as a vector wave. **Proc. R. Soc. Lond. A**, v. 116, p. 227–253, 1927.

DIRAC, P. A. M. The quantum theory of the electron. **Proc. R. Soc. Lond. A**, v. 117, p. 610–624, 1928.

DIRAC, P. A. M. A theory of electrons and protons. **Proc. R. Soc. Lond. A**, v. 126, p. 360–365, 1930.

DIRAC, P. A. M. Quantised singularities in the electromagnetic field. **Proc. R. Soc. Lond. A**, v. 122, p. 60–72, 1931.

ECONOMOU, E. N. **Green's functions in quantum physics**. 3. ed. Germany: Springer Science & Business Media, 2006.

FADDEEV, L. D. Scattering theory for a three-particle system. **Zhur. Eksptl'. i Teoret. Fiz.**, v. 12, n. 5, 1961. Disponível em: <<http://faddeev.com/wp-content/uploads/2017/06/Scattering-Theory-for-a-Three-Particle-System-.pdf>>.

FAURE, A. et al. Gtobas: fitting continuum functions with gaussian-type orbitals. **Computer Physics Communications**, v. 144, n. 2, p. 224–241, 2002. ISSN 0010-4655. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465502001418>>.

FRASER, P. Positrons and positronium in gases. In: BATES, D.; ESTERMANN, I. (Ed.). Academic Press, 1968, (Advances in Atomic and Molecular Physics, v. 4). p. 63 – 107. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065219908601852>>.

GERJUOY, E. Outgoing boundary condition in rearrangement collisions. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 109, p. 1806–1814, Mar 1958. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.109.1806>>.

GERMANO, J. S. E.; LIMA, M. A. P. Schwinger multichannel method for positron-molecule scattering. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 47, p. 3976–3982, May 1993. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.47.3976>>.

GIANTURCO, F. A.; THOMPSON, D. G. The ramsauer-townsend effect in methane. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, IOP Publishing, v. 9, n. 12, p. L383–L385, aug 1976. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0022-3700/9/12/010>>.

GIBSON, T. L. et al. Ab initio inclusion of polarization effects in the schwinger multichannel formulation: Application to elastic e - h_2 scattering. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 30, p. 3005–3011, Dec 1984. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.30.3005>>.

GLÖCKLE, W. **The quantum mechanical few-body problem**. Berlin, Germany: Springer Berlin, Heidelberg, 1983.

GOLDFLAM, R.; THALER, R.; TOBOCMAN, W. Multipartition generalizations of the schwinger variational principle. **Nuclear Physics A**, v. 359, n. 1, p. 122–130, 1981.

ISSN 0375-9474. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375947481902153>>.

GORFINKIEL, J. D.; TENNYSON, J. Electron impact ionization of small molecules at intermediate energies: the molecularR-matrix with pseudostates method. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 38, n. 11, p. 1607–1622, may 2005. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1088/0953-4075/38/11/003>>.

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

GREEN, D. G.; LUDLOW, J. A.; GRIBAKIN, G. F. Positron scattering and annihilation on noble-gas atoms. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 90, p. 032712, Sep 2014. Disponível em:

<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.90.032712>>.

GRIBAKIN, G. F. Mechanisms of positron annihilation on molecules. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 61, p. 022720, Jan 2000. Disponível em:

<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.61.022720>>.

GRIBAKIN, G. F.; KING, W. A. The effect of virtual positronium formation on positron-atom scattering. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 27, n. 12, p. 2639, jun 1994. Disponível em:

<<https://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/27/12/021>>.

GRIBAKIN, G. F.; LUDLOW, J. Many-body theory of positron-atom interactions.

Phys. Rev. A, American Physical Society, v. 70, p. 032720, Sep 2004. Disponível em:

<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.70.032720>>.

GRIBAKIN, G. F.; YOUNG, J. A.; SURKO, C. M. Positron-molecule interactions: Resonant attachment, annihilation, and bound states. **Rev. Mod. Phys.**, American Physical Society, v. 82, p. 2557–2607, Sep 2010. Disponível em:

<<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.2557>>.

HIGGINS, K.; BURKE, P. G. Positron scattering by atomic hydrogen including positronium formation. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 24, n. 14, p. L343–L349, jul 1991. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/24/14/003>>.

HIGGINS, K.; BURKE, P. G. Positron scattering by atomic hydrogen including positronium formation. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 26, n. 22, p. 4269, nov 1993. Disponível em:

<<https://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/26/22/029>>.

HIGGINS, K.; BURKE, P. G.; WALTERS, H. R. Positron scattering by atomic hydrogen at intermediate energies. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 23, n. 8, p. 1345, apr 1990. Disponível em:

<<https://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/23/8/011>>.

HOUSTON, S. K.; DRACHMAN, R. J. Positron-atom scattering by the kohn and harris methods. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 3, p. 1335–1342, Apr 1971. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.3.1335>>.

HU, C.-Y. The modified faddeev equation and multichannel positron-hydrogen scattering calculation. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 32, n. 12, p. 3077, jun 1999. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/32/12/323>>.

HUMBERSTON, J. W. Positronium formation in s-wave positron-hydrogen scattering. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, v. 17, n. 11, p. 2353, jun 1984. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/17/11/026>>.

HUMBERSTON, J. W.; WALLACE, J. B. G. The elastic scattering of positrons by atomic hydrogen. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, v. 5, n. 6, p. 1138, jun 1972. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/5/6/016>>.

IWATA, K. et al. Measurements of positron-annihilation rates on molecules. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 51, p. 473–487, Jan 1995. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.51.473>>.

IWATA, K.; GREAVES, R. G.; SURKO, C. M. γ -ray spectra from positron annihilation on atoms and molecules. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 55, p. 3586–3604, May 1997. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.55.3586>>.

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

KADYROV, A. S.; BRAY, I. Convergence of two-centre expansions in positron-hydrogen collisions. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 33, n. 18, p. L635, sep 2000. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/33/18/101>>.

KADYROV, A. S.; BRAY, I. Two-center convergent close-coupling approach to positron-hydrogen collisions. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 66, p. 012710, Jul 2002. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.66.012710>>.

KAR, S.; MANDAL, P. Multichannel schwinger's principle for rearrangement collisions: Positronium formation in positron-hydrogen collisions. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 59, p. 1913–1925, Mar 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.59.1913>>.

Keisan Online Calculator. **Nodes and Weights of Gaussian quadrature**. [S.l.], 2021. Disponível em: <<https://keisan.casio.com/exec/system/1329114617>>. Acesso em: 20 jan. 2021.

KVITSINSKY, A. A.; CARBONELL, J.; GIGNOUX, C. s-wave positron-hydrogen scattering via faddeev equations: Elastic scattering and positronium formation. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 51, p. 2997–3004, Apr 1995. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.51.2997>>.

KVITSINSKY, A. A.; WU, A.; HU, C. Y. Scattering of electrons and positrons on hydrogen using the faddeev equations. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 28, n. 2, p. 275, jan 1995. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/28/2/015>>.

LIPPMANN, B. A. Rearrangement collisions. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 102, p. 264–268, Apr 1956. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.102.264>>.

MASSEY, H. S. W.; MOHR, C. B. O. Gaseous reactions involving positronium. **Proceedings of the Physical Society. Section A**, v. 67, n. 8, p. 695, aug 1954. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0370-1298/67/8/306>>.

MILLER, T. M.; BEDERSON, B. Atomic and molecular polarizabilities—a review of recent advances. In: BATES, D.; BEDERSON, B. (Ed.). Academic Press, 1978, (Advances in Atomic and Molecular Physics, v. 13). p. 1–55. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065219908600548>>.

MITROY, J. Close coupling theory of positron? hydrogen scattering. **Australian journal of physics**, CSIRO Publishing, v. 46, n. 6, p. 751–772, 1993.

MITROY, J.; IVANOV, I. A. Semiempirical model of positron scattering and annihilation. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 65, p. 042705, Mar 2002. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.65.042705>>.

MITROY, J.; RATNAVELU, K. Close coupling theory of positron scattering from alkali atoms. **Australian Journal of Physics**, CSIRO Publishing, v. 47, n. 6, p. 721–742, 1994.

OPPENHEIMER, J. R. On the theory of electrons and protons. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 35, p. 562–563, Mar 1930. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.35.562>>.

PAUL, D. A. L.; SAINT-PIERRE, L. Rapid annihilations of positrons in polyatomic gases. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 11, p. 493–496, Dec 1963. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.11.493>>.

PAULI, W. Zur quantenmechanik des magnetischen elektrons. **Z. Physik**, v. 43, p. 601, 1927.

PIESSENS, R. Numerical evaluation of cauchy principal values of integrals. **BIT Numerical Mathematics**, Springer, v. 10, n. 4, p. 476–480, 1970.

PRESS, W. H. et al. **Numerical Recipes in FORTRAN 77: The Art of Scientific Computing**. 2. ed. USA: Cambridge University Press, 1992.

RYZHIKH, G. G.; MITROY, J. T-matrix theory of positron annihilation on hydrogen. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 33, n. 12, p. 2229–2243, jun 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0953-4075/33/12/306>>.

SALVAT, F. et al. Analytical dirac-hartree-fock-slater screening function for atoms ($z=1-92$). **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 36, p. 467–474, Jul 1987. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.36.467>>.

SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 28, p. 1049–1070, Dec 1926. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.28.1049>>.

SEIDEL, E. P.; ARRETCHE, F. Zero range potential approximation in quantum scattering problems. **American Journal of Physics**, v. 87, n. 10, p. 796–801, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1119/1.5125110>>.

SEIDEL, E. P.; ARRETCHE, F. Positron scattering by the ar2 and xe2 dimers. **European Physical Journal D**, v. 74, p. 34, 2020.

SEIDEL, E. P.; ARRETCHE, F. A pedagogical introduction to the schwinger variational principle: an application to low energy positron-atom scattering. **European Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 42, n. 4, p. 045403, may 2021. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1361-6404/abf8c7>>.

SEIDEL, E. P.; ARRETCHE, F. The basis set, scattering wavefunction and schwinger variational principle: an application for low energy positron-atom scattering. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 55, n. 6, p. 065202, apr 2022. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1361-6455/ac5e7c>>.

SEIDEL, E. P.; ARRETCHE, F. Rearrangement collisions in the schwinger variational principle: A long-standing problem in positron scattering physics. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, American Chemical Society, p. 2263–2267, Feb 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.3c00129>>.

SEIDEL, E. P. et al. Elastic scattering and rotational excitation of li2 by positron impact. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 227, p. 9–14, 2018. ISSN 0368-2048. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204818300665>>.

SILVA, E. P. da; GERMANO, J. S. E.; LIMA, M. A. P. z_{eff} according to the schwinger multichannel method in positron scattering. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 49, p. R1527–R1530, Mar 1994. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.49.R1527>>.

SILVA, E. P. da; GERMANO, J. S. E.; LIMA, M. A. P. Annihilation dynamics of positrons in molecular environments: theoretical study of low-energy positron- C_2H_4 scattering. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 77, p. 1028–1031, Aug 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.1028>>.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. [S.l.]: Courier Corporation, 2012.

TAKATSUKA, K.; MCKOY, V. Schwinger variational principle for multichannel scattering. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 45, p. 1396–1399, Oct 1980. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.1396>>.

TAKATSUKA, K.; MCKOY, V. Extension of the schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 24, p. 2473–2480, Nov 1981. Disponível em:

<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.24.2473>>.

TAKATSUKA, K.; MCKOY, V. Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 30, p. 1734–1740, Oct 1984. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.30.1734>>.

TENFEN, W. et al. Higher order polarizabilities and the positron forward scattering problem: Convergence between calculated and measured cross sections in the very low energy regime. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 255, p. 147160, 2022. ISSN 0368-2048. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204822000032>>.

UHLENBECK, G. E.; GOUDSMIT, S. Spinning electrons and the structure of spectra. **Z. Physik**, v. 31, p. 373–385, 1925.

VARELLA, M. T. d. N.; CARVALHO, C. R. de; LIMA, M. A. The schwinger multichannel method (smc) calculations for zeff were off by a factor of z. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Elsevier, v. 192, n. 1-2, p. 225–237, 2002.

WERF, D. V. D.; COLLABORATION, G. The gbar experiment. In: **WORLD SCIENTIFIC. International Journal of Modern Physics: Conference Series**. [S.l.], 2014. v. 30, p. 1460263.

WEYL, H. Gravitation and the electron. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Academy of Sciences, v. 15, n. 4, p. 323–334, 1929. ISSN 0027-8424. Disponível em: <<https://www.pnas.org/content/15/4/323>>.

WINSTEAD, C.; MCKOY, V. Variational stability and the form of the schwinger multichannel variational principle. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 47, p. 1514–1516, Feb 1993. Disponível em:

<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.47.1514>>.

YAKOVLEV, S. L.; HU, C.-Y.; CABALLERO, D. Multichannel formalism for positron/hydrogen scattering and annihilation. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 40, n. 10, p. 1675, apr 2007. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/40/10/003>>.

ZECCA, A. et al. Positron scattering from argon: total cross sections and the scattering length. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 45, n. 1, p. 015203, dec 2011. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1088/0953-4075/45/1/015203>>.

APÊNDICE A – Unidades Atômicas

A tabela 4 apresenta os fatores X de conversão entre unidades atômicas (u.a.) e unidades do Sistema Internacional (SI), tal que o valor de qualquer grandeza física q no SI é relacionado com seu valor em u.a. q' por:

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

Tabela 4 – Conversão de unidades atômicas (u.a.) para unidades do Sistema Internacional (SI).

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

APÊNDICE B – Estabilidade variacional do PVS

Neste apêndice, demonstramos a exigência $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ para que o PVS seja variacionalmente estável. De maneira geral, o operador $A^{(\pm)}$ é definido a partir de uma relação do tipo:

$$A^{(\pm)} |\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}\rangle = V |S_{\mathbf{k}}\rangle, \quad (\text{B.1})$$

que é obtida através da eq. de LS.

O objetivo do método variacional é fazer com que as variações de primeira ordem do funcional da amplitude de espalhamento seja zero ($\delta f = 0$) ao tomar variações de primeira ordem das funções de onda *incoming* e *outgoing* em torno de seus valores corretos ($\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} \rightarrow \Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} + \delta\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}$). Matematicamente, temos que:

$$\delta f = f[\Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} + \delta\Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}, \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} + \delta\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}] - f[\Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}, \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}], \quad (\text{B.2})$$

onde a forma bilinear do funcional do PVS, de maneira geral, é escrito como:

$$f[\Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}, \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}] = -4\pi^2 \left[\langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (\text{B.3})$$

Portanto, obtemos que:

$$\begin{aligned} \delta f \approx & -4\pi^2 \left[\langle \delta\Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle - \langle \delta\Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle \right. \\ & \left. + \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \delta\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle - \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \delta\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle \right], \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

onde variações superiores a primeira ordem foram negligenciadas. Da relação acima, notamos que δf só será igual a zero se:

$$A^{(+)} |\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = V |S_{\mathbf{k}_i}\rangle \quad (\text{B.5})$$

$$A^{(+)\dagger} |\Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}\rangle = V |S_{\mathbf{k}_f}\rangle \quad (\text{B.6})$$

a primeira condição nada mais é que a expressão (B.1) e não representa problema. A segunda relação, no entanto, só estará de acordo com a expressão (B.1) se, e somente se, $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$. Assim, notamos que caso essa propriedade não seja obedecida, então $\delta f \neq 0$, e o método variacional não gerará resultados apropriados. Portanto, ao derivar a forma explícita do operador $A^{(\pm)}$, é sempre importante verificar se essa propriedade está sendo obedecida.

APÊNDICE C – Cálculo dos elementos de matriz

Neste capítulo, os elementos de matriz necessários para obter a amplitude de espalhamento para pósitron-átomo no PVS usando a expressão (2.58) são desenvolvidos. Temos três elementos de matriz que precisam ser resolvidos:

$$I_1 \equiv \langle \varphi_\lambda | \mathcal{V}_{opt}(\mathbf{x}) | \phi_{\mathbf{k}} \rangle, \quad (\text{C.1})$$

$$I_2 \equiv \langle \varphi_\alpha | \mathcal{V}_{opt}(\mathbf{x}) | \varphi_\lambda \rangle, \quad (\text{C.2})$$

$$I_3 \equiv \langle \varphi_\alpha | \mathcal{V}_{opt}(\mathbf{x}) G_0^{(\pm)} \mathcal{V}_{opt}(\mathbf{x}) | \varphi_\lambda \rangle. \quad (\text{C.3})$$

Como $\mathcal{V}_{opt}(\mathbf{x}) = \mathcal{V}_{st}(\mathbf{x}) + \mathcal{V}_{pol}(\mathbf{x})$, podemos separar os elementos de matriz $I_1 = I_1^{st} + I_1^{pol}$ e $I_2 = I_2^{st} + I_2^{pol}$. Se o potencial modelo de polarização com a função de corte de Giantuco e Thompson for utilizado, ambos I_1 e I_2 apresentarão forma analítica. O I_3 , por outro lado, é o elemento de matriz mais difícil de ser calculado, pois não possui expressão analítica. Desta forma, uma solução numérica precisa ser empregada para este cálculo.

C.1 ELEMENTOS DE MATRIZ PARA O POTENCIAL ESTÁTICO

Uma vez que a base escolhida são as autofunções do átomo de hidrogênio, temos que:

$$\langle \mathbf{x} | \varphi_{nlm} \rangle = R_{nl}^g(x) Y_{lm}(\hat{x}), \quad (\text{C.4})$$

onde $Y_{lm}(\hat{x})$ são os harmônicos esféricos, com $\hat{x} = (\theta_x, \phi_x)$, e:

$$R_{nl}^g(x) = N_{nl}^g e^{-x/gn} x^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2x}{gn} \right), \quad (\text{C.5})$$

com $L_b^a(x)$ sendo os polinômios generalizados de Laguerre e:

$$N_{nl}^g = \sqrt{\left(\frac{2}{gn} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{2}{gn} \right)^l}. \quad (\text{C.6})$$

Logo, temos que:

$$I_1^{st} \equiv \langle \varphi_{nlm} | \mathcal{V}_{st} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle = \int d^3x R_{nl}^g(x) Y_{lm}^*(\hat{x}) \mathcal{V}_{st}(x) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (\text{C.7})$$

onde

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \equiv \langle \mathbf{x} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}{(2\pi)^{3/2}}. \quad (\text{C.8})$$

É importante observar que a normalização da onda plana (o fator $(2\pi)^{-3/2}$) está atrelado ao operador identidade $I = \int d^3k |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}|$. Alguns livros e artigos normalizam a onda plana com um fator unitário, neste caso o operador identidade deve ser escrito como $I = (2\pi)^{-3} \int d^3k |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}|$. Confusões na normalização da onda plana e do operador identidade podem gerar consequências no cálculo do parâmetro de aniquilação.

Para resolver a integral (C.7), o primeiro passo é utilizar a expansão da onda plana

em coordenadas esféricas:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = 4\pi \sum_{\lambda\mu} i^\lambda j_\lambda(kx) Y_{\lambda\mu}^*(\hat{k}) Y_{\lambda\mu}(\hat{x}), \quad (\text{C.9})$$

de forma que a integração angular pode ser realizada invocando a propriedade de ortonormalidade dos harmônicos esféricos. Na expansão colocada acima, $j_l(x)$ representa a função esférica de Bessel. Para tratar a integral radial, escrevemos os polinômios de Laguerre como:

$$L_b^a(x) = \sum_{j=0}^b (-1)^j \binom{b+a}{b-j} \frac{x^j}{j!}, \quad (\text{C.10})$$

onde $\binom{n}{m}$ é o coeficiente binomial. Dessa forma, o elemento de matriz (C.7) fica:

$$\begin{aligned} I_1^{st} &= i^l Y_{lm}^*(\hat{k}) \sqrt{\frac{2}{\pi}} N_{nl}^g \sum_i^{i_{max}} \sum_{j=0}^{n-l-1} \frac{A_i}{j!} \left(\frac{-2}{gn}\right)^j \binom{n+l}{n-l-j-1} \\ &\times \int_0^\infty dx x^{2-\beta_i+l+j} e^{-x(\alpha_i+1/gn)} j_l(kx) \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

onde o potencial estático definido na expressão (2.46) foi usado. A integral na expressão acima é bem conhecida na teoria de espalhamento, e tem solução analítica (JOACHAIN, 1975):

$$\int_0^\infty dx x^{\mu-1} e^{-ax} j_l(bx) = \frac{\sqrt{\pi} b^l \Gamma(\mu+l)}{2^{l+1} a^{\mu+l} \Gamma(l+\frac{3}{2})} {}_2F_1\left(\frac{\mu+l}{2}, \frac{\mu+l+1}{2}, l+\frac{3}{2}; -\frac{b^2}{a^2}\right), \quad (\text{C.12})$$

sendo ${}_2F_1$ a função Hipergeométrica e Γ a função gamma. Algumas condições precisam ser obedecidas para que a solução acima seja válida: $Re(a+ib) > 0$; $Re(a-ib) > 0$ e $Re(\mu+l) > 0$. Como tais condições serão verdadeiras para a integral presente em (C.11), a solução do elemento de matriz (C.7) é completamente conhecida.

Já o elemento de matriz I_2^{st} pode ser facilmente calculado usando (C.10) e a definição da função Gamma $\Gamma(x)$:

$$\begin{aligned} I_2^{st} &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} N_{nl}^g N_{n'l'}^g \sum_v^{v_{max}} A_v \sum_{i=0}^{n-l-1} \left(\frac{-2}{gn}\right)^i \binom{n+l}{n-l-1-i} \frac{1}{i!} \\ &\times \sum_{j=0}^{n'-l-1} \left(\frac{-2}{gn'}\right)^j \binom{n'+l}{n'-l-1-j} \frac{1}{j!} \frac{\Gamma(3+2l-\beta_v+i+j)}{\left(\alpha_v + \frac{1}{gn} + \frac{1}{gn'}\right)^{3+2l-\beta_v+i+j}}. \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

Sendo assim, tanto I_1^{st} e I_2^{st} são conhecidos e já são suficientes para o cálculo da amplitude de espalhamento na AE, como descrito na seção 2.2 .

C.2 ELEMENTOS DE MATRIZ PARA O POTENCIAL DE POLARIZAÇÃO

Voltamos a atenção, agora, para os elementos de matriz I_1^{pol} e I_2^{pol} . Por conta da forma do potencial de polarização, o cálculo dos elementos de matriz é relativamente mais

complicado em relação ao cálculo usando o potencial estático.

Iniciamos com:

$$I_1^{pol} \equiv \langle \varphi_{nlm} | \mathcal{V}_{pol}(\mathbf{x}) | \phi_{\mathbf{k}} \rangle = \int d^3x R_{nl}^g(x) Y_{lm}^*(\hat{x}) \mathcal{V}_{pol}(x) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \quad (\text{C.14})$$

Usando a expansão da onda plana em coordenadas esféricas e usando a propriedade da ortonormalidade dos harmônicos esféricos, obtemos:

$$I_1^{pol} = \frac{4\pi}{(2\pi)^{3/2}} i^l Y_{lm}^*(\hat{k}) \int_0^\infty dx x^2 R_{nl}^g(x) \mathcal{V}_{pol}(x) j_l(kx). \quad (\text{C.15})$$

O potencial semiempírico de polarização tem a forma geral:

$$\mathcal{V}_{pol}(x) = -\frac{\alpha_0}{2x^4} f_c\left(\frac{x}{r_c}\right). \quad (\text{C.16})$$

Logo, escrevendo a função de base em sua forma explícita, a integral fica:

$$I_1^{pol} = -\frac{2\pi\alpha_d N_{nl}^g}{(2\pi)^{3/2}} i^l Y_{lm}^*(\hat{k}) \sum_{j=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^j}{j!} \left[\frac{2}{gn} \right]^j \binom{n+l}{n-l-1-j} I_{nlj}(r_c, k), \quad (\text{C.17})$$

com:

$$I_{nlj}(r_c, k) \equiv \int_0^\infty dx e^{-x/gn} x^{l+j-2} f_c\left(\frac{x}{r_c}\right) j_l(kx). \quad (\text{C.18})$$

A integral definida acima é, de fato, oscilante devido à presença da função esférica de Bessel no integrando. Por conta disso, buscar uma função de corte que possua solução analítica é desejável, pois, em um primeiro momento, elimina dificuldades relacionadas às soluções numéricas. A solução analítica é também importante para validar uma versão do cálculo do elemento de matriz utilizando um método numérico, dando confiança para usar potenciais cujo os elementos de matriz não possuam soluções analíticas.

Após o teste de várias formas para $f_c(x/r_c)$, constatamos que a função de corte sugerida por Gianturco e Thompson (2.54) apresenta solução analítica. Como primeiro passo, escrevemos:

$$f_c\left(\frac{x}{r_c}\right) = (1 - e^{-x/r_c})^{\lambda_m} = \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} e^{-\lambda x/r_c}, \quad (\text{C.19})$$

com $\lambda_m = 6$. Assim, (C.18) é reescrita como:

$$I_{nlj}(r_c, k) = \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \int_0^\infty dx e^{-x(\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{r_c})} x^{l+j-2} j_l(kx). \quad (\text{C.20})$$

A integral acima é semelhante à encontrada para o potencial estático, e, sob algumas condições, existe uma solução analítica direta (C.12). No entanto, devemos observar que, no caso da integral presente em (C.20), a condição para o uso da solução analítica (C.12) pode ser escrita como $\mu + l = 2l + j > 1$. Portanto, tal condição leva a 3 situações:

1. Para $l \geq 1$ ou $j \geq 2$. Nesta situação, todas as condições para que a solução analítica (C.12) seja aplicável são satisfeitas.

2. Para $l = 0$ e $j = 1$. Neste caso, $2l + j = 1$ e a solução (C.12) não é aplicável. Portanto, uma nova solução analítica deve ser buscada para a integral:

$$I_{n01}(r_c, k) = \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \int_0^\infty \frac{dx}{x} e^{-x(\frac{1}{g_n} + \frac{\lambda}{r_c})} j_0(kx). \quad (\text{C.21})$$

3. Para $l = 0$ e $j = 0$. Como no caso anterior, a solução (C.12) não é válida. Logo, uma nova solução analítica também precisa ser buscada para esta situação:

$$I_{n00}(r_c, k) = \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \int_0^\infty \frac{dx}{x^2} e^{-x(\frac{1}{g_n} + \frac{\lambda}{r_c})} j_0(kx). \quad (\text{C.22})$$

Para encontrar a solução analítica das integrais apresentadas no caso 2 e 3 acima, utilizaremos a representação integral da função esférica de Bessel:

$$j_l(kx) = \frac{(-i)^l}{2} \int_{-1}^1 dy P_l(y) e^{ikxy} \quad (\text{C.23})$$

sendo $P_l(y)$ o polinômio de Legendre de ordem l . Tal representação pode ser obtida a partir da expansão da onda plana em coordenadas esféricas, explorando o teorema da adição para harmônicos esféricos e a propriedade de ortogonalidade dos polinômios de Legendre.

Para o cálculo de $I_{n01}(r_c, k)$, notando que $P_0(y) = 1$, podemos reescrever:

$$I_{n01}(r_c, k) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dy \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \int_0^\infty \frac{dx}{x} e^{-x(\frac{1}{g_n} + \frac{\lambda}{r_c} - iky)}. \quad (\text{C.24})$$

Sabemos que (GRADSHTEYN; RYZHIK, 2014):

$$\int \frac{e^{-az}}{z} dz = Ei(-az) + C, \quad (\text{C.25})$$

com C sendo uma constante de integração e $Ei(-az)$ sendo a integral exponencial, definida por:

$$Ei(-az) \equiv - \int_{az}^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt. \quad (\text{C.26})$$

Portanto, no caso de uma integral limitada, temos que:

$$\int_0^\infty \frac{e^{-az}}{z} dz = - \lim_{z \rightarrow 0} Ei(-az), \quad (\text{C.27})$$

uma vez que $\lim_{z \rightarrow \infty} Ei(-az) = 0$ (observe a expressão (C.26)). A expansão de Taylor da integral exponencial, para $z \approx 0$, é dada por:

$$Ei(-az) \approx -\gamma - \ln(az), \quad (\text{C.28})$$

onde γ é a constante de Euler-Mascheroni e, é assumido, que az está fora do eixo real negativo. Com isso, notamos que $\lim_{z \rightarrow 0} Ei(-az)$ não converge. No entanto, isso não será um problema ao calcular a integral I_{n01} (o mesmo ocorrerá para I_{n00}), devido a soma em

λ , como será mostrado nos próximos passos. Utilizando as expressões (C.27) e (C.28) em (C.24), ficamos com:

$$I_{n01}(r_c, k) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dy \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \left(-\gamma - \lim_{x \rightarrow 0} \ln \left[x \left(\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{r_c} - iky \right) \right] \right). \quad (\text{C.29})$$

Pela expansão binomial, sabemos que:

$$\sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} = (1-1)^{\lambda_m} = 0, \quad (\text{C.30})$$

e, usando as propriedades de logaritmo natural, podemos demonstrar que:

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \ln \left[x \left(\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{r_c} - iky \right) \right] \\ = \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \ln \left[\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{r_c} - iky \right]. \end{aligned} \quad (\text{C.31})$$

Portanto, como mostrado acima, apesar de $\lim_{z \rightarrow 0} \ln(az)$ não convergir, quando consideramos a soma em λ , devido as propriedades da função logarítmica, um cancelamento em x ocorre, fazendo com que a integral I_{n01} não apresente problemas de convergência.

Assim, usando (C.30) e (C.31), I_{n01} se reduz à:

$$I_{n01}(r_c, k) = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \int_{-1}^1 dy \ln \left[\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{r_c} - iky \right], \quad (\text{C.32})$$

que resolvendo a integral restante e simplificando a expressão, toma a forma final:

$$\begin{aligned} I_{n01}(r_c, k) = -\frac{1}{2k} \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \left\{ k \ln \left[\left(\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{r_c} \right)^2 + k^2 \right] \right. \\ \left. - \left(\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{r_c} \right) \left(\text{Arg} \left[\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{r_c} - ik \right] - \text{Arg} \left[\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{r_c} + ik \right] \right) \right\}, \end{aligned} \quad (\text{C.33})$$

onde $\text{Arg}(z)$ é o argumento do número complexo z .

Para calcular $I_{n00}(r_c, k)$, usamos a forma integral da função de Bessel (C.23) em (C.22), obtemos a integral:

$$I_{n00}(r_c, k) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dy \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \int_0^\infty \frac{dx}{x^2} e^{-x \left(\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{r_c} - iky \right)}. \quad (\text{C.34})$$

No entanto, ao integrar em relação à variável x por partes e usar (C.27) e (C.28), obser-

vamos que:

$$\int_0^\infty \frac{dx}{x^2} e^{-x\left(\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{rc} - iky\right)} = \lim_{x \rightarrow 0} \left\{ \frac{e^{-x\left(\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{rc} - iky\right)}}{x} + \left(\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{rc} - iky\right) \left(\gamma + \ln \left(\left[\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{rc} - iky \right] x \right) \right) \right\}, \quad (\text{C.35})$$

o limite presente acima diverge, no entanto, de maneira análoga ao que ocorreu no cálculo $I_{n01}(r_c, k)$, a soma em λ presente em (C.34) elimina a divergência. Para tanto, notamos, primeiramente que:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{e^{-x\left(\frac{1}{gn} - iky\right)}}{x} \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} \binom{\lambda_m}{\lambda} (-e^{-x/r_c})^\lambda = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{(1 - e^{-x/r_c})^{\lambda_m}}{x} = 0 \quad (\text{C.36})$$

para $\lambda_m \geq 2$.

Derivando a expansão binomial de $(1 - x)^{\lambda_m}$ em ambos os lados e impondo $x = 1$, obtemos que:

$$\sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \lambda = 0. \quad (\text{C.37})$$

E, usando as propriedades logarítmicas de maneira análoga a realizada em (C.31), temos que:

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \left(\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{rc} - iky \right) \ln \left(\left[\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{rc} - iky \right] x \right) \\ = \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \left(\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{rc} - iky \right) \ln \left[\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{rc} - iky \right] \end{aligned} \quad (\text{C.38})$$

Logo, substituindo (C.35) em (C.34) e usando as propriedades (C.30), (C.36), (C.37) e (C.38), ficamos com:

$$I_{n00}(r_c, k) = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \int_{-1}^1 dy \left(\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{rc} - iky \right) \ln \left[\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{rc} - iky \right]. \quad (\text{C.39})$$

Resolvendo a integral acima e simplificando a expressão:

$$\begin{aligned} I_{n00}(r_c, k) = \frac{1}{4k} \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \left\{ 2k \left(\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{rc} \right) \ln \left[\left(\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{rc} \right)^2 + k^2 \right] \right. \\ \left. - \left[\left(\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{rc} \right)^2 - k^2 \right] \left[\text{Arg} \left(\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{rc} - ik \right) - \text{Arg} \left(\frac{1}{gn} + \frac{\lambda}{rc} + ik \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{C.40})$$

Desta forma, I_1^{pol} , definido em (C.17), é completamente conhecido, uma vez que $I_{nlj}(r_c, k)$ tem solução analítica dada por (C.40) para $l = 0$ e $j = 0$, por (C.33) para $l = 0$ e $j = 1$, e por (C.20) junto com (C.12) para $l + j \geq 2$.

Por fim, devemos calcular também o elemento de matriz:

$$I_2^{pol} \equiv \langle \varphi_\alpha | \mathcal{V}_{pol}(\mathbf{x}) | \varphi_\lambda \rangle = \int d^3x R_{nl}^g(x) Y_{lm}^*(\hat{x}) \mathcal{V}_{pol}(x) R_{n'l'}^g(x) Y_{l'm'}(\hat{x}). \quad (\text{C.41})$$

Que fica:

$$I_2^{pol} = -\frac{\alpha_d}{2} \delta_{ll'} \delta_{mm'} N_{nl}^g N_{n'l}^g \sum_{i=0}^{n-l-1} \left(\frac{-2}{gn}\right)^i \binom{n+l}{n-l-1-i} \frac{1}{i!} \\ \times \sum_{j=0}^{n'-l-1} \left(\frac{-2}{gn'}\right)^j \binom{n'+l}{n'-l-1-j} \frac{1}{j!} I_{lij}^{nn'}(r_c), \quad (C.42)$$

sendo:

$$I_{lij}^{nn'}(r_c) \equiv \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \int_0^\infty dx x^{2l+i+j-2} e^{-x\left(\frac{1}{gn} + \frac{1}{gn'} + \frac{\lambda}{r_c}\right)}. \quad (C.43)$$

De maneira análoga ao cálculo de I_1^{pol} , teremos 3 casos para a integral acima:

1. Para $2l+i+j \geq 2$. Neste caso a integral presente em (C.43) vira uma função Gamma e a solução fica:

$$I_{lij}^{nn'}(r_c) = \Gamma(2l+i+j-1) \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \left(\frac{1}{gn} + \frac{1}{gn'} + \frac{\lambda}{r_c}\right) \quad (C.44)$$

2. Para $l=0$ e $i+j=1$. Nesta caso, usamos (C.27) e (C.28), e, após simplificações, obtemos:

$$I_{0ij}^{nn'}(r_c) = - \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \ln \left(\frac{1}{gn} + \frac{1}{gn'} + \frac{\lambda}{r_c}\right) \quad (C.45)$$

3. Para $l=i=j=0$. Para este caso, integramos uma vez por partes e usamos (C.27) e (C.28), obtendo:

$$I_{0ij}^{nn'}(r_c) = \sum_{\lambda=0}^{\lambda_m} (-1)^\lambda \binom{\lambda_m}{\lambda} \left(\frac{1}{gn} + \frac{1}{gn'} + \frac{\lambda}{r_c}\right) \ln \left(\frac{1}{gn} + \frac{1}{gn'} + \frac{\lambda}{r_c}\right). \quad (C.46)$$

C.3 ELEMENTO DE MATRIZ COM A FUNÇÃO DE GREEN

O elemento de matriz que envolve a função de Green, ao contrário dos anteriores, não terá solução analítica e, portanto, uma técnica para a integração numérica será discutida nesta seção. Temos que:

$$I_3 \equiv \langle \varphi_{nlm} | \mathcal{V}_{opt} G_0^{(+)} \mathcal{V}_{opt} | \varphi_{n'l'm'} \rangle = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int d^3 k' \frac{\langle \varphi_{nlm} | \mathcal{V}_{opt} | \phi_{\mathbf{k}'} \rangle \langle \phi_{\mathbf{k}'} | \mathcal{V}_{opt} | \varphi_{n'l'm'} \rangle}{\frac{k^2}{2} - \frac{k'^2}{2} + i\epsilon}. \quad (C.47)$$

Para I_3 na AE, impomos $\mathcal{V}_{opt} \rightarrow \mathcal{V}_{st}$, e a técnica de integração segue o mesmo procedimento descrito ao longo desta seção.

O primeiro passo para o cálculo de I_3 é reescrever o elemento de matriz presente no integrando:

$$\langle \varphi_{nlm} | \mathcal{V}_{opt} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle = i^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) I_{nl}^{opt}(k), \quad (C.48)$$

tal que $I_{nl}^{opt}(k) = I_{nl}^{st}(k) + I_{nl}^{pol}(k)$, onde definimos $i^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) I_{nl}^{st}(k) \equiv I_1^{st}$, bem como $i^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) I_{nl}^{pol}(k) \equiv$

I_1^{pol} . Desta forma, a parte angular de (C.47) pode ser integrado diretamente usando a propriedade de ortonormalidade dos harmônicos esféricos. Ficamos com:

$$I_3 = \delta_{ll'}\delta_{mm'} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dk' \frac{k'^2 I_{nl}^{opt}(k') I_{n'l}^{opt}(k')}{\frac{k^2}{2} - \frac{k'^2}{2} + i\epsilon}. \quad (C.49)$$

Para efetivamente resolver a integral presente na expressão acima, usaremos a seguinte propriedade (ECONOMOU, 2006):

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_A^B \frac{f(y)}{y \pm i\epsilon} dy = P \int_A^B \frac{f(y)}{y} dy \mp i\pi f(y=0), \quad (C.50)$$

com $A < 0 < B$ e $f(y)$ sendo uma função bem comportada no intervalo $[A, B]$. O primeiro termo do lado direito de (C.50) é chamado de Valor Principal de Cauchy (VPC) e o segundo termo é chamado de valor de resíduo. O VPC é definido como:

$$P \int_A^B \frac{f(y)}{y} dy \equiv \lim_{c \rightarrow 0^+} \left[\int_A^c \frac{f(y)}{y} dy + \int_c^B \frac{f(y)}{y} dy \right]. \quad (C.51)$$

Fazendo a mudança de variável $2u = k^2 - k'^2$ na integral em (C.49), usando a propriedade (C.50) e retornando para a variável original, obtemos:

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dk' \frac{k'^2 I_{nl}^{opt}(k') I_{n'l}^{opt}(k')}{\frac{k^2}{2} - \frac{k'^2}{2} + i\epsilon} &= 2P \int_0^\infty dk' \frac{k'^2 I_{nl}^{opt}(k') I_{n'l}^{opt}(k')}{k^2 - k'^2} \\ &- i\pi k I_{nl}^{opt}(k) I_{n'l}^{opt}(k). \end{aligned} \quad (C.52)$$

Desta maneira, o elemento de matriz é separado em VPC e o valor de resíduo:

$$I_3^P = \langle \varphi_\alpha | \mathcal{V}_{opt} G_P^{(+)} \mathcal{V}_{opt} | \varphi_\lambda \rangle \equiv \delta_{ll'}\delta_{mm'} 2P \int_0^\infty dk' \frac{k'^2 I_{nl}^{opt}(k') I_{n'l}^{opt}(k')}{k^2 - k'^2}, \quad (C.53)$$

$$I_3^R = \langle \varphi_\alpha | \mathcal{V}_{opt} G_R^{(+)} \mathcal{V}_{opt} | \varphi_\lambda \rangle \equiv -i\pi \delta_{ll'}\delta_{mm'} k I_{nl}^{opt}(k) I_{n'l}^{opt}(k), \quad (C.54)$$

onde $\bar{G}_0^{(+)} = \bar{G}_P^{(+)} + \bar{G}_R^{(+)}$ e $I_3 = I_3^P + I_3^R$. O cálculo do valor de resíduo é direto, uma vez que $I_{nl}^{opt}(k)$ é conhecido. O VPC, no entanto, precisa ser numericamente calculado.

Voltamos nossa atenção agora para o cálculo do VPC da integral (C.53). Para esse cálculo, pode ser útil determinar a paridade da função $I_{nl}^{opt}(k)$. Usando a propriedade $j_l(-kx) = (-1)^l j_l(kx)$ nos elementos de matriz I_1^{st} (C.11) e I_1^{pol} (C.15), podemos demonstrar facilmente que $I_{nl}^{opt}(-k) = (-1)^l I_{nl}^{opt}(k)$. Ou seja, a função $I_{nl}^{opt}(k)$ é par para l par e ímpar para l ímpar. Por consequência disso, podemos garantir que o produto $I_{nl}^{opt}(k') I_{n'l}^{opt}(k')$ é uma função par e isso nos permite reescrever:

$$\begin{aligned} I_3^P &= \delta_{ll'}\delta_{mm'} \frac{1}{2} P \left[\int_{-\infty}^\infty dk' \frac{k' I_{nl}^{opt}(k') I_{n'l}^{opt}(k')}{(k' - k)} - \int_{-\infty}^\infty dk' \frac{k' I_{nl}^{opt}(k') I_{n'l}^{opt}(k')}{(k' + k)} \right] \\ &= \delta_{ll'}\delta_{mm'} \frac{1}{2} P \int_{-\infty}^\infty dy \frac{f_{knl}(y)}{y}, \end{aligned} \quad (C.55)$$

com:

$$f_{knl}(y) \equiv (y+k) I_{nl}^{opt}(y+k) I_{n'l}^{opt}(y+k) - (y-k) I_{nl}^{opt}(y-k) I_{n'l}^{opt}(y-k). \quad (C.56)$$

Uma possibilidade para encontrar o VPC numericamente é usando uma fórmula de quadratura Gaussiana (PIESSENS, 1970):

$$P \int_{-1}^1 \frac{f(y)}{y} dy \approx \sum_{v=1}^N A_v \frac{f(y_v)}{y_v}, \quad (\text{C.57})$$

onde A_v são os pesos, y_v são as abscissas e N é um número par (caso contrário o valor $y_i = 0$ estará incluso). Para usar a fórmula (C.57), reescrevemos (C.55) como:

$$P \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{f_{knl}(y)}{y} = P \int_{-1}^1 dy \frac{f_{knl}(y) + f_{knl}(1/y)}{y} \quad (\text{C.58})$$

$$\approx \sum_{v=1}^N A_v \frac{f_{knl}(y_v) + f_{knl}(1/y_v)}{y_v}, \quad (\text{C.59})$$

em que usamos:

$$\int_{-\infty}^{-1} dy \frac{f_{knl}(y)}{y} + \int_1^{\infty} dy \frac{f_{knl}(y)}{y} = \int_{-1}^1 dt \frac{f_{knl}(1/t)}{t}. \quad (\text{C.60})$$

Portanto, uma vez que os pesos e abscissas são conhecidos, o VPC pode ser facilmente determinado. Para este trabalho, utilizamos $N = 100$, com A_v e y_v obtidos no site “Kesian Online Calculator” (Kesian Online Calculator, 2021). Desta forma, todos os elementos de matriz necessários para o cálculo da amplitude de espalhamento são conhecidos.