

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Centro de Ciências Físicas e Matemáticas – CFM

Departamento de Física

Curso de Pós-Graduação em Física

Cálculo das Seções de Choque para Colisão de Pósitrons em Moléculas*

Wagner Tenfen

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

Florianópolis

Agosto 2009

* Trabalho financiado pelo CNPq

Dedico aos meus pais, Eliseu e Anilda,
por terem me dado a vida
e ensinado a lavrar a terra.

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador, Dr. Sérgio Eduardo Michelin, por ser mais do que um orientador, ser um amigão para todas as horas.
- Ao professor Kahio Tibério Mazon, pela coorientação deste trabalho, pelas ricas discussões, pelos incentivos durante o trabalho e pela amizade que surgiu durante a nossa convivência.
- Ao professor Felipe Arretche pela amizade que cultivamos durante a sua passagem por Florianópolis, pelas discussões sobre espalhamento e pelos seminários.
- À minha esposa Danielle, com quem eu sempre pude contar, não importando a situação.
- Ao meu irmão Jonas, pela inestimável amizade e revisão ortográfica deste trabalho.
- Aos amigos Ninja, Nah, Re, Caser, Loserzinho, Ian, Daniel (e mais um monte) pelo companheirismo e pelos cafézinhos.
- A todos os colegas de turma que tive ao longo dos quatro anos de graduação e quase dois de pós graduação.
- Ao L^AT_EX por deixar o “word” no chinelo!

SUMÁRIO

1. <i>Introdução</i>	1
2. <i>Considerações Gerais sobre Espalhamento</i>	5
2.1 Espalhamento por um potencial	5
2.2 Seções de Choque	7
2.3 Equação Integral de Espalhamento	8
2.4 Método das Ondas Parciais	11
3. <i>Descrição do Alvo Molecular</i>	15
3.1 Equação de Schrödinger para um Sistema de Muitos Corpos	15
3.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer	16
3.3 Aproximação de Hartree-Fock	17
3.4 O Operador de Fock e Funções de Onda para Moléculas de Camada Fechada	18
3.5 Método LCAO Para a Obtenção dos Orbitais Moleculares	21
4. <i>Método das Frações Continuadas - MCF</i>	22
4.1 Teoria do Método	22
4.2 Processo Iterativo	26
4.2.1 Iteração $i = 1$	27
4.2.2 Iteração $i = 2$	27
4.2.3 Iteração $i = 3$	27
4.2.4 Iteração $i = N$	27
4.3 Propriedades do Método	28

4.3.1	Do Potencial de Interação	28
4.3.2	Das Funções Calculadas no MCF	29
4.4	Potencial de Interação Utilizado	29
5.	<i>Resultados e Discussão</i>	34
5.1	Seção de Choque para Pósitron - N_2O	34
5.2	Seção de Choque para Pósitron - H_2O	44
5.3	Seção de Choque para Pósitron - NH_3	56
5.4	Seção de Choque para Pósitron - CH_4	61
6.	<i>Conclusões e Perspectivas</i>	69

LISTA DE FIGURAS

5.1	Potencial de correlação polarização para a molécula de N_2O	38
5.2	Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de N_2O em uma energia incidente de 0.5 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A cheia vermelha representa a curva obtida utilizando MCF apresentado na referência [12]. A linha cinza representa a curva obtida com o método Schwinger multicanal [12].	39
5.3	Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de N_2O em uma energia incidente de 1.0 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha vermelha representa a curva obtida utilizando MCF apresentado na referência [12]. A linha cinza representa a curva obtida com o método Schwinger multicanal [12].	40
5.4	Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de N_2O em uma energia incidente de 4.0 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha vermelha representa a curva obtida utilizando MCF apresentado na referência [12]. A linha cinza representa a curva obtida com o método Schwinger multicanal [12]. Os pontos experimentais são as medidas quasi-elásticas de Przybyla <i>et. al.</i> [24].	41
5.5	Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de N_2O em uma energia incidente de 10.0 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha vermelha representa a curva obtida utilizando MCF apresentado na referência [12]. A linha cinza representa a curva obtida com o método Schwinger multicanal [12]. Os pontos experimentais são as medidas quasi-elásticas de Przybyla <i>et. al.</i> [24].	42

5.6	Seção de choque integral para a colisão de pósitrons com a molécula de N_2O . A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha vermelha representa a curva obtida utilizando MCF apresentado na referência [12]. A linha cinza representa a curva obtida com o método Schwinger multicanal [12]. Os pontos experimentais são as medidas efetuadas por Kwan <i>et al.</i> [23]. A seta indica a energia em que o canal de positrônio passa a fazer parte do processo colisional.	43
5.7	Potencial de correlação polarização para a molécula de H_2O	47
5.8	Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de H_2O em uma energia incidente de 2.0 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha cinza representa a curva obtida utilizando SMC [37]. A linha vermelha representa a curva apresentada por Baluja <i>et al.</i> [13].	48
5.9	Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de H_2O em uma energia incidente de 5.0 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha cinza representa a curva obtida utilizando SMC [37]. A linha vermelha a curva apresentada por Baluja <i>et al.</i> [13].	49
5.10	Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de H_2O em uma energia incidente de 0.5 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha cinza representa a curva apresentada por Arretche [37].	51
5.11	Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de H_2O em uma energia incidente de 1.0 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha cinza representa a curva apresentada por Arretche [37].	52

5.12	Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de H_2O em uma energia incidente de 3.0 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha cinza representa a curva apresentada por Arretche [37].	53
5.13	Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de H_2O em uma energia incidente de 7.0 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha cinza representa a curva apresentada por Arretche [37].	54
5.14	Seção de choque integral para a colisão de pósitrons com a molécula de H_2O . A linha azul representa os resultados apresentados neste trabalho. Os quadrados abertos pretos representam as medidas de Sueoka <i>et. al.</i> [29]. Os círculos abertos verdes representam as medidas de Kimura <i>et. al.</i> [30]. Os triângulos abertos vermelhos representam as medias de Zecca <i>et. al.</i> [31]. Os dois triângulos cheios de cor laranja representam as medias de Beale <i>et. al.</i> [32].	55
5.15	Seção de choque integral para a colisão de pósitrons com a molécula de H_2O . A linha azul representa os resultados apresentados neste trabalho. A linha cinza representa os resultados fornecidos por Arretche [37]. A linha vermelha representa os dados de Baluja <i>et. al.</i> [13]. A linha roxa representa os dados de Gianturco <i>et. al.</i> [15].	56
5.16	Potencial de correlação polarização para a molécula de NH_3	58
5.17	Seções de choque diferenciais para colisão de pósitrons com a molécula de NH_3 . A linha vermelha representa a curva obtida com a energia do pósitron incidente igual a 4.0 eV. A linha azul representa a energia do pósitron incidente igual a 6.0 eV. A linha cinza representa a energia do pósitron incidente igual a 8.0 eV. A linha roxa representa a energia do pósitron incidente igual a 10.0 eV.	59

-
- 5.18 Seção de choque integral para a colisão de pósitrons com a molécula de NH_3 . A linha azul representa os resultados apresentados neste trabalho. A linha vermelha representa os resultados de Gianturco *et. al.* [15]. Os quadrados abertos pretos são os dados experimentais de Sueoka *et. al.* [29]. 60
- 5.19 Potencial de correlação polarização para a molécula de CH_4 62
- 5.20 Seção de choque diferencial para colisão de pósitrons com a molécula de CH_4 com uma energia incidente de 6.0 eV. A linha azul representa o presente cálculo. A linha vermelha representa o cálculo de Gianturco *et. al.* [14]. A linha roxa representa o cálculo de Germano *et. al.* [42]. Os círculos pretos representam o dado experimental de Przybyla *et. al.* [41]. . 64
- 5.21 Seção de choque diferencial para colisão de pósitrons com a molécula de CH_4 com uma energia incidente de 10.0 eV. A linha azul representa o presente cálculo. A linha vermelha representa o cálculo de Gianturco *et. al.* [14]. A linha roxa representa o cálculo de Germano *et. al.* [42]. Os círculos pretos representam o dado experimental de Przybyla *et. al.* [41]. . 65
- 5.22 Seção de choque diferencial para colisão de pósitrons com a molécula de CH_4 com uma energia incidente de 0.75 eV e 0.8 eV. A linha azul representa o presente cálculo, feito a 0.75 eV. A linha vermelha representa o cálculo de Gianturco *et. al.* feito a 0.8 eV [14]. 66
- 5.23 Seção de choque integral para a colisão de pósitrons com a molécula de CH_4 . A linha azul representa os resultados apresentados neste trabalho. A linha vermelha representa os cálculos de Gianturco *et. al.* [14]. A linha roxa representa os cálculos de Germano *et. al.* [42]. Os círculos pretos são os dados experimentais de Sueoka *et. al.* [38]. Os quadrados de cor laranja são os dados experimentais de Dababneh *et. al.* [39]. 68

LISTA DE TABELAS

- 5.1 Base de funções gaussianas cartesianas para o átomo de Nitrogênio[5s4p+2s2p1d] 36
- 5.2 Base de funções gaussianas cartesianas para o átomo de Oxigênio[5s4p+2s2p1d] 37
- 5.3 Base de funções gaussianas cartesianas para o átomo de Oxigênio[3s3p2d] . 45
- 5.4 Base de funções gaussianas cartesianas para o átomo de Hidrogênio[2s1p] . 46

Resumo

Neste trabalho apresentamos estudos teóricos sobre a colisão de pósitrons com moléculas de qualquer geometria. Realizamos os cálculos para determinar as seções de choque elásticas para as moléculas N_2O , H_2O , NH_3 e CH_4 , utilizando o método das frações continuadas, no qual utilizamos um potencial de correlação-polarização local. Os resultados apresentados aqui estão em excelente concordância com dados teóricos e experimentais contidos na literatura.

Abstract

In this work we present positron molecule scattering theoretical studies, using molecules with any geometry. We accomplished calculations in order to determine the elastic cross sections for the molecules N_2O , H_2O , NH_3 and CH_4 , using the method of continued fractions, in which we incorporate a local correlation-polarization potential. The results presented here are in excellent agreement with theoretical and experimental data from literature.

Lista de Siglas e Abreviaturas

BO	-	Born-Oppenheimer
DCS	-	Differential Cross Section
DFT	-	Density Functional Theory
HF	-	Hartree-Fock
ICS	-	Integral Cross Section
LCAO	-	Linear Combination of Atomic Orbital
MCF	-	Method of Continued Fractions
MO	-	Molecular Orbital
PET	-	Positron Emission Tomography
RHF	-	Restrict Hartree-Fock
SMC	-	Schwinger Multi-Channel
SCF	-	Self Consistent Field

Capítulo 1

Introdução

Os estudos de espalhamento entre pósitrons e moléculas são de fundamental importância para que sejam compreendidos os diversos mecanismos de interesse na interação da matéria com a anti matéria. Citamos como um exemplo, a tomografia por emissão de pósitrons (**PET** - *positron emission tomography*) [1,2] que, por fazer uso de pósitrons em um meio material, é capaz de localizar o ponto da aniquilação do pósitron dentro de um organismo vivo. Isto posto, aparentemente uma interação inelástica entre pósitrons e um meio aquoso (nosso corpo é formado por mais que 70% de água [3]), é suficiente para identificar a localização de células em acelerado processo de multiplicação ou até mesmo o monitoramento de tecidos vivos sem danificá-los [4]. Esta é mais uma das muitas aplicações da física em nossas vidas, visando o nosso bem estar. Mas como de fato ocorre este tipo de interação (pósitron- H_2O) ainda não está bem esclarecido, uma vez que até o presente momento a física teórica não é capaz de modelar todos os fenômenos envolvidos neste tipo de processo colisional.

Uma outra aplicação tecnológica que faz uso de pósitrons em meios materiais é o uso destas partículas para identificar defeitos e vacâncias em redes cristalinas. Neste sentido, pesquisadores da área de física do estado sólido utilizam pósitrons para produzir materiais melhores em cada aplicação específica, que pode se refletir diretamente em nosso cotidiano [5].

Já na área da astrofísica, pósitrons são observados indiretamente (através da radiação emitida devido a sua aniquilação em algum meio material) e podem ser usados como ferramentas para determinação do tipo de ambiente astrofísico em estudo [6, 7].

É também conhecido que os ventos solares que chegam em nossa atmosfera são formados de diversas partículas carregadas, entre elas o pósitron. Conduzidas aos pólos do planeta pelo campo magnético terrestre, estas partículas aniquilam em diversos gases na nossa atmosfera, e a radiação de tal processo participa de fenômenos atmosféricos, tal como a aurora boreal ou aurora austral. Mas, de fato, nem mesmo a interação elástica entre pósitrons e os gases constituintes da atmosfera está bem determinada teoricamente, deixando os dados observacionais sem verificação conclusiva.

Neste sentido, podemos compreender porque estudos de colisões pósitron-molécula e elétron-molécula ganham mais e mais destaque no que concerne à atividade de pesquisa, tanto experimental quanto teórica. Estas duas atividades científicas (formulação de uma teoria e experimentação) têm papéis fundamentais na construção de uma compreensão geral de determinado fenômeno.

O trabalho aqui presente é de cunho teórico, e é entendido pelo autor como uma tentativa de incorporar mais um método para o arsenal teórico no estudo das colisões entre pósitrons e moléculas. Como muitos outros contidos na literatura, o presente método para a efetiva obtenção das seções de choque integrais (**ICS's**) e diferenciais (**DCS's**) para espalhamento de pósitrons por moléculas foi adaptado de um outro voltado para o espalhamento de elétrons por moléculas. Este método, o **MCF** (Método das Frações Continuadas) já foi aplicado com grande sucesso no espalhamento de elétrons por átomos [8,9] e moléculas [10], mostrando ser um método numericamente eficiente e que conduz a **DCS's** e **ICS's** em acordo com os dados experimentais para uma grande faixa de energia de incidência do projétil.

Os estudos mais recentes de colisão de pósitrons com moléculas feitos pelo grupo de física atômica e molecular da Universidade Federal de Santa Catarina [11,12] foram muito encorajadores, uma vez que novamente o **MCF** se mostra tão bom e eficiente quanto qualquer outro método disponível para a nossa utilização. Estes trabalhos em questão tratam de moléculas com uma geometria singela: a linear. Com o intuito de estender a metodologia utilizada (**MCF** linear) para uma utilização mais generalizada, este trabalho consiste em adaptar o já disponível **MFC3D** (construído para estudar o espalhamento de elétrons) para o espalhamento de pósitrons. Deste modo, trazemos um já consagrado método de espalhamento para a utilização na obtenção de seções de choque elásticas para pósitrons.

Até mesmo do ponto de vista experimental, o nosso conhecimento sobre colisões de pósitrons com moléculas é muito limitado, já que nem mesmo uma única seção de choque diferencial foi determinada para o sistema pósitron- H_2O , tampouco para pósitron- NH_3 , por exemplo. Sem tal informação não podemos definir qual método computacional tem maior acuidade na computação das seções de choque, afinal, cada um deles tem o seu mérito e a sua parcela de modelização sobre o problema em questão, já que todos possuem alguma particularidade: ser variacional, ser iterativo, resolver o problema de $N+1$ corpos, ou o problema de apenas um corpo através de um potencial aproximado, são alguns exemplos de características dos métodos disponíveis para o estudo deste problema. Neste trabalho, utilizamos o potencial de interação pósitron-molécula na aproximação estático correlação polarização, onde descrevemos a interação de curto alcance através de um potencial local.

Após a adaptação do método **MFC3D** para espalhamento de pósitrons por moléculas de qualquer geometria, foi aplicada a metodologia para o cálculo do espalhamento de pósitrons pelas moléculas N_2O , H_2O , NH_3 e CH_4 . O cálculo para a molécula de N_2O é feito em mérito comparativo com um estudo recente para essa mesma molécula [12] usando o mesmo método para o caso linear. O cálculo para as moléculas de H_2O e CH_4 são

comparados com cálculos feitos por outros grupos [13, 14], além de dados experimentais que constam na literatura. Já a molécula de NH_3 não foi ainda estudada de forma sistemática, de forma que existe apenas um cálculo para a **ICS** neste sistema [15], porém esta dissertação traz o cálculo da seção de choque diferencial para tal sistema, sem critério comparativo por ser um cálculo inédito na literatura.

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: após esta breve introdução, são feitas considerações gerais sobre espalhamento (capítulo 2). Na sequência, as considerações sobre a descrição do alvo são feitas (capítulo 3). Em seguida, o Método das Frações Continuadas, o método utilizado para fazer os cálculos deste trabalho, é apresentado em detalhes (capítulo 4) e em seguida, os resultados obtidos são apresentados em acompanhamento das devidas discussões e conclusões (capítulo 5). Perspectivas futuras são apresentadas, à parte, no capítulo 6.

Capítulo 2

Considerações Gerais sobre Espalhamento

Neste capítulo é apresentado o formalismo para o espalhamento de um feixe de partículas incidentes sobre um alvo, neste caso pósitrons incidindo em moléculas. A metodologia aplicada na solução da equação de Lippmann-Schwinger é apresentada mais a diante, quando se trata especificamente do Método das Frações Continuadas (**MCF**).¹

2.1 Espalhamento por um potencial

Por questões didáticas, vamos considerar o espalhamento não-relativístico de uma partícula sem spin que possui uma massa m por um potencial $V(\vec{r})$. A equação de Schrödinger dependente do tempo para o problema é

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

e admite soluções da forma

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

¹ O capítulo 2 foi baseado nas referências [16] [17] [18]

onde a função de onda $\psi(\vec{r})$ é a solução para a equação de Schrödinger independente do tempo, e a energia E da partícula tem o valor definido como

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.3)$$

Nesta expressão

$$\vec{p}_i = \hbar \vec{k}_i \quad (2.4)$$

é o momento inicial da partícula, tal que \vec{k}_i é o seu vetor de onda inicial. Introduzindo o potencial reduzido

$$U(\vec{r}) = \left[\frac{2m}{\hbar^2} \right] V(\vec{r}) \quad (2.5)$$

podemos re-escrever a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.6)$$

como

$$[\nabla_r^2 + k^2 - U(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = 0. \quad (2.7)$$

Se assumirmos que o potencial $V(\vec{r})$ tende a zero mais rápido que r^{-1} conforme $r \rightarrow \infty$, então em uma certa região do espaço o potencial $U(\vec{r})$ vai a zero, região esta chamada de região assintótica. Nesta região podemos considerar uma solução particular para a equação 2.7, que chamaremos de função de onda estacionária de espalhamento $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$.

Esta função satisfaz a condição de contorno para a região assintótica, tal que

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} A \left[e^{i\vec{k}\vec{r}} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (2.8)$$

onde verificamos que para qualquer função $f(\theta, \phi)$ a função 2.8 satisfaz a equação de Schrödinger independente do tempo 2.6 assintoticamente, pois desprezamos termos de ordem $\frac{1}{r}$ na região onde $U(\vec{r})$ pode ser desconsiderado.

A expressão 2.8 significa que na região assintótica esperamos que a solução da equação de Schrödinger 2.6 seja uma superposição da onda plana incidente com uma onda esférica emergente do centro espalhador, com uma amplitude dependente de θ e de ϕ , e inversamente proporcional a r .

2.2 Seções de Choque

Definimos a grandeza seção de choque como

$$\sigma(\Omega)d\Omega = \frac{d\sigma}{d\Omega}d\Omega \quad (2.9)$$

que é o número de partículas emitidas por unidade de tempo e unidade de fluxo incidente em um ângulo sólido $d\Omega$ na direção $\Omega(\theta, \phi)$.

Com o objetivo de obter estas quantidades, consideramos a densidade de corrente de probabilidade associada com a equação de Schrödinger 2.6

$$\vec{j}(\vec{r}) = \text{Re} \left[\frac{\hbar}{mi} \psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_r \psi(\vec{r}) \right]. \quad (2.10)$$

Isto satisfaz a equação da continuidade

$$\vec{\nabla}_r \cdot \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (2.11)$$

onde $\rho = \psi^* \psi$ é a densidade de probabilidade. Como estamos estudando um caso estacionário, $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$, e a equação 2.11 se resume a

$$\vec{\nabla}_r \cdot \vec{j} = 0. \quad (2.12)$$

Substituindo a função de onda estacionária 2.8 na equação da continuidade 2.12, obtemos o fluxo incidente através de uma unidade de área normal ao vetor \vec{k}_i dada por

$$\vec{j}_{inc} \vec{k}_i = |A|^2 \frac{\hbar k}{m}, \quad (2.13)$$

e o fluxo radial da onda esférica emergente dado por

$$\vec{j}_{out} \hat{r} = |A|^2 \frac{\hbar k |f(\Omega)|^2}{mr^2}. \quad (2.14)$$

Para r grande, o fluxo de partículas saindo através de uma superfície esférica $r^2 d\Omega$ é dado por $(\vec{j} \hat{r} d\Omega)/d\Omega$, de maneira que se dividirmos pelo fluxo incidente (2.13) obtemos a seção de choque diferencial

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\Omega)|^2. \quad (2.15)$$

Para obter a seção de choque integral, somamos todas estas contribuições para uma dada energia em todos os elementos de ângulo sólido do espaço definido na região assintótica

$$\sigma = \int \frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} d\Omega, \quad (2.16)$$

de maneira que a grandeza $f(\Omega)$ é a chamada amplitude de espalhamento. A equação 2.15 é de fundamental importância para estudos da natureza de espalhamento, pois esta relação conecta o conhecimento teórico contido na função de onda estacionária de espalhamento $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$ com uma das grandezas físicas que podem ser medidas experimentalmente, no caso o fluxo de partículas por unidade de área por unidade de tempo $\frac{d\sigma}{d\Omega}$.

2.3 Equação Integral de Espalhamento

Até agora definimos a função de onda estacionária de espalhamento $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$ como uma solução da equação diferencial parcial 2.7, que deve satisfazer as condições de contorno 2.8. O objetivo aqui é demonstrar que a função $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$ também é solução de uma equação integral equivalente, que incorpora as condições de contorno: a equação de Lippmann-Schwinger.

Escrevemos a equação 2.7 na seguinte forma

$$[\nabla_r^2 + k^2]\psi(k, \vec{r}) = U(\vec{r})\psi(k, \vec{r}), \quad (2.17)$$

onde o termo à direita é considerado um termo inhomogêneo da equação diferencial. A solução geral para este tipo de equação é

$$\psi(k, \vec{r}) = \Phi(k, \vec{r}) + \int G_0(k, \vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi(k, \vec{r}') d\vec{r}', \quad (2.18)$$

e, nesta expressão, $\Phi(k, \vec{r})$ é a solução da equação homogênea

$$[\nabla_r^2 + k^2]\Phi(k, \vec{r}) = 0 \quad (2.19)$$

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

$$[\nabla_r^2 + k^2]G_0(k, \vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.20)$$

Na sequência, a notação é simplificada, eliminando a dependência explícita em k nas funções ψ , ϕ e G_0 .

De fato, a função $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$ soluciona o problema 2.17, devido às propriedades da função delta. Além disso, a solução homogênea de 2.17 é a condição de não espalhamento, ou seja, é uma solução particular para a equação de Schrödinger de partícula livre. Com isso, re-escrevemos a equação 2.18, já normalizada

$$\psi_{\vec{k}}^-(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}\vec{r}} + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}^-(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (2.21)$$

Ainda é necessário determinar a função de Green $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$, de forma que a função $\psi_{\vec{k}}^-(\vec{r})$ fique completamente descrita. Usamos a representação integral da função delta

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} d\vec{k}' \quad (2.22)$$

e re-escrevendo

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int g_0(\vec{k}', \vec{r}') e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} d\vec{k}'. \quad (2.23)$$

Após substituir a equação 2.23 na equação 2.20, encontramos que

$$g_0(\vec{k}', \vec{r}') = \frac{e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'}}{k'^2 - k^2}, \quad (2.24)$$

portanto

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = -(2\pi)^{-3} \int \frac{e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{k'^2 - k^2} d\vec{k}'. \quad (2.25)$$

Integrando esta expressão contornando os pólos em $k' = \pm k$, garantimos que a função de Green satisfaça as condições de contorno para a função $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}')$. Como resultado para a função de Green do problema

$$G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.26)$$

e substituindo na equação integral 2.21

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (2.27)$$

que é a equação de Lippmann-Schwinger.

A solução desta equação satisfaz a equação diferencial com potencial reduzido, bem como as condições de contorno na região assintótica, ou seja, substitui a equação de Schrödinger e mais as condições de contorno, através da função de Green $G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')$.

Para verificar o comportamento assintótico de $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$, devemos analisar, em um limite tal que r seja muito grande, a integral

$$J = \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (2.28)$$

Expandindo o denominador para $r' \ll r$

$$|\vec{r}-\vec{r}'| \xrightarrow{r \rightarrow \infty} r - \hat{r} \cdot \vec{r}' + \dots \quad (2.29)$$

de forma que podemos escrever

$$\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{e^{ikr}}{r} e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} \quad (2.30)$$

onde os termos de ordem mais elevada em r foram desprezados. Voltando para a equação de onda estacionária de espalhamento

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \frac{e^{ikr}}{r} \left[-\frac{1}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \right], \quad (2.31)$$

onde o vetor de onda final é definido como $\vec{k}_f = k\hat{r}$.

Comparando a equação 2.30 com a equação 2.8, sendo que $A = (2\pi)^{-3/2}$, verificamos que

$$f = -\frac{(2\pi)^{-3/2}}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.32)$$

ou de forma mais conveniente na notação de Dirac

$$f = -2\pi^2 \langle \Phi_{\vec{k}_f} | U | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (2.33)$$

onde foi introduzida a onda plana $\Phi_{\vec{k}_f}$ correspondente ao vetor de onda \vec{k}_f .

Se escrevermos a amplitude de espalhamento 2.33 em termos do potencial $V(\vec{r}) = \frac{\hbar^2 U(\vec{r})}{2m}$

$$f = -\frac{(2\pi)^2 m}{\hbar^2} \langle \Phi_{\vec{k}_f} | V | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (2.34)$$

onde o elemento de matriz T_{fi} é definido como

$$T_{fi} = \langle \Phi_{\vec{k}_f} | V | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (2.35)$$

sendo T a matriz de transição, portanto

$$f = -\frac{(2\pi)^2 m}{\hbar^2} T_{fi}. \quad (2.36)$$

Voltando para a seção de choque diferencial $\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f|^2$, temos então:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(2\pi)^4 m^2}{\hbar^4} |T_{fi}|^2. \quad (2.37)$$

2.4 Método das Ondas Parciais

Vamos considerar que V seja um potencial central $V(\vec{r})$. Devemos procurar por soluções da equação de Schrödinger

$$\nabla_r^2 \psi(\vec{r}) + k^2 \psi(\vec{r}) - U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = 0 \quad (2.38)$$

que tenham a forma assintótica

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \sim (2\pi)^{-3/2} \left[e^{ikr \cos \theta} + f(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r} \right]. \quad (2.39)$$

É necessário estabelecer conexões entre estas soluções e soluções separáveis da equação de Schrödinger

$$\psi(\vec{r}) = R(r)Y(\Omega), \quad (2.40)$$

ou escrito de forma equivalente

$$R_{l,k}(r)Y_l^m(\Omega) = \frac{u_{l,k}(r)}{r} Y_l^m(\Omega) \quad (2.41)$$

que são autofunções simultâneas de H , \vec{L}^2 e L_z . As funções radiais $R_{l,k}(r)$ e $u_{l,k}(r)$ satisfazem as equações diferenciais

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r) - k^2 \right] R_{l,k}(r) = 0 \quad (2.42)$$

e

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + U(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right] u_{l,k}(r) = 0 \quad (2.43)$$

respectivamente, bem como a condição de contorno na origem referente à finitude da função $R_{l,k}(r)$ na origem, que se resume a

$$u_{l,k}(0) = 0. \quad (2.44)$$

A equação radial para a região assintótica, onde o potencial espalhador não exerce mais influência, é

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} R = k^2 R, \quad (2.45)$$

que possui solução geral da forma

$$R_{l,k}(r) = \frac{u_{l,k}}{r} = A_l j_l(kr) + B_l n_l(kr), \quad (2.46)$$

sendo $j_l(kr)$ e $n_l(kr)$, respectivamente, as funções de Bessel e de Neumann esféricas. Usando a aproximação assintótica para estas funções, temos para kr grande

$$R_{l,k}(r) = \frac{u_{l,k}}{r} \sim A_l \frac{\text{sen}(kr - \frac{l\pi}{2})}{kr} - B_l \frac{\text{cos}(kr - \frac{l\pi}{2})}{kr}. \quad (2.47)$$

Na ausência de um potencial espalhador em todos os pontos do espaço, a condição de contorno na origem deve excluir a solução irregular, e teremos $B_l = 0$. Portanto, a magnitude de B_l comparada com A_l é uma medida da intensidade do espalhamento. O valor da razão $\frac{B_l}{A_l}$ deve ser determinado resolvendo a equação de Schrödinger dentro da região assintótica sujeito à condição de contorno na origem (2.44), e juntando com a solução para a região fora da região assintótica (2.47). Para fazer este procedimento é necessário conhecer o potencial $V(\vec{r})$ explicitamente e resolver a equação radial através de métodos numéricos.

Expressões úteis podem ainda ser obtidas introduzindo as razões $\frac{B_l}{A_l}$ como parâmetros. Desde que o potencial espalhador seja real, a função $u_{l,k}(r)$ e estes parâmetros devem ser assumidos como reais, e portanto

$$\frac{B_l}{A_l} = -\tan(\delta_l), \quad (2.48)$$

onde δ_l é um ângulo real para qualquer l . Notamos que a equação (2.47) pode ser escrita como

$$\frac{u_{l,k}(r)}{r} \sim \frac{\text{sen}(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)}{kr}, \quad (2.49)$$

onde a quantidade δ_l é chamado de deslocamento de fase de espalhamento (*scattering phase shift*), e mede quanto difere do caso de não espalhamento ($\delta_l = 0$) cada diferença de fase para o momento angular l da função radial. É evidente que cada diferença de fase é função da energia (ou de k), portanto vamos usar uma notação em que isto fica implícito.

Com o objetivo de expressarmos a seção de choque diferencial, ou a amplitude de espalhamento, através das diferenças de fase, devemos expandir $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$ em termos de soluções separáveis da forma 2.41, já que constituem um conjunto ortonormal de autofunções. Para tanto, expandimos a onda plana e re-escrevemos a equação de onda estacionária de espalhamento como

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \left[\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_l(k) i^l \frac{e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} - e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)}}{2ikr} Y_l^m(\Omega) \delta_{m,0} + f(k, \Omega) \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (2.50)$$

e igualamos esta à expansão da equação de onda estacionária de espalhamento em termos das soluções 2.41, ou seja, expandimos a função em termos das ondas parciais

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(k) R_{lm}(k, r) Y_l^m(\Omega). \quad (2.51)$$

resultando em

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(k) A_l(k) \left[\frac{1}{2ir} e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)} - e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)} \right] Y_l^m(\Omega), \quad (2.52)$$

e comparando as duas formas assintóticas

$$c_{lm}(k) = \frac{A_l(k)}{kA_l(k)} [4\pi(2l+1)]^{1/2} i^l \exp(i\delta_l) \delta_{m,0}. \quad (2.53)$$

Podemos agora comparar os coeficientes em $\frac{e^{ikr}}{r}$ nas expressões da função de onda estacionária de espalhamento 2.50 e 2.52, e finalmente obtemos

$$f(k, \theta) = \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \frac{e^{2i\delta_l} - 1}{2ik} P_l(\cos\theta) \quad (2.54)$$

ou re-escrito como

$$f(k, \theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \text{sen}(\delta_l) P_l(\cos\theta). \quad (2.55)$$

Esta equação é importante, uma vez que ela fornece a amplitude de espalhamento através das diferenças de fase. Através desta expressão, podemos ainda obter a seção de choque diferencial

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \text{sen}(\delta_l) P_l(\cos\theta) \right|^2, \quad (2.56)$$

que fornece a seção de choque total através da integração sobre os ângulos sólidos

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \text{sen}^2(\delta_l). \quad (2.57)$$

Esta expressão é muito útil na obtenção da seção de choque, uma vez que podemos calcular $\tan(\delta_l)$ através da equação de Schrödinger, como explicitado anteriormente.

Capítulo 3

Descrição do Alvo Molecular

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

3.1 Equação de Schrödinger para um Sistema de Muitos Corpos

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

$$H\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Phi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.1)$$

onde H é o operador Hamiltoniano, E é o autovalor da energia e $\Phi(\vec{r}, \vec{R})$ são as autofunções do sistema em questão.

Para um sistema de muitos corpos, levando em conta a interação eletrostática entre cada constituinte do sistema e a energia cinética de cada um deles, escrevemos o Hamiltoniano

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (3.2)$$

¹ Este capítulo foi baseado nas referências [19] e [20]

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

3.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

O Hamiltoniano dado pela equação 3.2 envolve as coordenadas dos elétrons e dos núcleos de tal maneira que uma tentativa de resolver a equação de Schrödinger de muitos corpos através de uma separação de variáveis será falha.

Contudo, se pensarmos de maneira qualitativa, pelo fato de que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons devemos esperar que eles se movam muito mais lentamente. Portanto, uma boa aproximação é considerar o movimento dos elétrons no campo dos núcleos estáticos. Nesta aproximação, o termo de energia cinética dos núcleos não deve ser levado em conta, e o termo de repulsão internuclear passa a ser uma constante no Hamiltoniano. Uma constante em um operador não tem efeito sobre as autofunções do operador. O operador Hamiltoniano resultante é chamado de Hamiltoniano eletrônico

$$H_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (3.3)$$

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

A solução da equação de Schrödinger que envolve o Hamiltoniano eletrônico

$$H_{elec}\Phi_{elec} = E_{elec}\Phi_{elec} \quad (3.4)$$

é a função de onda eletrônica

$$\Phi_{elec} = \Phi_{elec}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}), \quad (3.5)$$

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

$$E_{elec} = E_{elec}(\{\vec{R}_A\}). \quad (3.6)$$

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

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (3.7)$$

3.3 Aproximação de Hartree-Fock

O Hamiltoniano eletrônico (3.3) depende apenas das coordenadas espaciais dos elétrons. Entretanto, para descrever completamente um elétron é necessário especificar o seu spin, ou seja, para considerar os efeitos de spin a função de onda deve incluir as coordenadas espaciais dos elétrons e uma coordenada de spin. A função de onda fica:

$$\Phi(1, 2, \dots, N_e) = \phi_1(\vec{r}_1, \chi_1) \phi_2(\vec{r}_2, \chi_2) \cdots \phi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}, \chi_{N_e}), \quad (3.8)$$

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

$$\Phi(1, \dots, i, j, \dots, N) = -\Phi(1, \dots, j, i, \dots, N), \quad (3.9)$$

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

$$\Phi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i) \chi_i, \quad (3.10)$$

sendo esta aproximação conhecida como método de Hartree.

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

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (3.11)$$

ou de forma mais conveniente

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \hat{\mathbf{A}} |\phi_1(1)\phi_2(2) \cdots \phi_N(N)\rangle, \quad (3.12)$$

onde $\hat{\mathbf{A}}$ é o operador anti-simetrizador dado por

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^{\varepsilon_P} \hat{\mathbf{P}}, \quad (3.13)$$

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

Para resolver a equação de Schrödinger e obter a função de onda molecular usamos a aproximação de campo auto-consistente, onde mudamos o Hamiltoniano de N elétrons para N Hamiltonianos de um elétron, onde os elétrons interagem via campo médio. Utilizando a aproximação **SCF** e descrevendo os orbitais moleculares através da combinação de orbitais atômicos (**LCAO** - *linear combination of atomic orbitals*) é possível resolver o problema variacional de Hartree-Fock.

3.4 O Operador de Fock e Funções de Onda para Moléculas de Camada Fechada

As aproximações apresentadas previamente permitem que o Hamiltoniano eletrônico (3.3) seja escrito como

$$H_{HF} = h + \nu^{HF} \quad (3.14)$$

onde h são os operadores de um elétron

$$h = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1, A=1}^{N, M} \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.15)$$

e ν^{HF} são os operadores de dois elétrons

$$\nu^{HF} = \sum_{i=1, j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.16)$$

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

$$\Phi = \hat{\mathbf{A}} |(\phi_1(1)\alpha(1))(\phi_1(2)\beta(2)) \cdots (\phi_N(2N-1)\alpha(2N-1))(\phi_N(2N)\beta(2N))\rangle \quad (3.17)$$

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

$$\Phi^{RHF} = |1\bar{1} \cdots N\bar{N}\rangle, \quad (3.18)$$

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

Com a função de onda em mãos, calculamos a energia

$$E = \frac{\langle \Phi | H_{HF} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}. \quad (3.19)$$

Utilizando a equação 3.14, analisamos o numerador em duas partes

$$\langle 1\bar{1} \cdots N\bar{N} | h | 1\bar{1} \cdots N\bar{N} \rangle = \sum_{i=1}^N 2h_{ii} \quad (3.20)$$

e

$$\langle 1\bar{1} \cdots N\bar{N} | \nu^{HF} | 1\bar{1} \cdots N\bar{N} \rangle = \sum_{i,j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (3.21)$$

e a energia eletrônica fica

$$E_{el}^{HF} = \sum_{i=1}^N 2h_{ii} + \sum_{i,j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (3.22)$$

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

$$J^i(1) = \int d\vec{r}_2 \frac{\phi_i^*(1)\phi_i(2)}{r_{12}}, \quad (3.23)$$

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

$$J_{ij} = J_{ji} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_j^*(1) J^i(1) \phi_j(2) \quad (3.24)$$

resultando em

$$J_{ij} = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{|\phi_i(1)|^2 |\phi_j(2)|^2}{r_{12}}, \quad (3.25)$$

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

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

$$K_{ij} = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\phi_i^*(1) \phi_j(1) \phi_j^*(2) \phi_i(2)}{r_{12}}, \quad (3.26)$$

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

Os estados avaliados pelo princípio variacional, equação 3.19, de uma função de onda aproximada, são um limite superior para a energia exata. Portanto, os orbitais ϕ_i mais apropriados para o cálculo são aqueles que fornecem a energia mais baixa da função de onda total. Enquanto que o orbital ϕ_i muda para $(\phi_i + \delta\phi_i = \phi_i + \delta)$, a energia eletrônica na equação 3.19 muda para

$$E(i + \delta) = E(i) + 4 \sum_i^N \langle \delta | F^i | i \rangle + \mathcal{O}(\delta^2), \quad (3.27)$$

onde F^i é o operador de Fock dado por

$$F^i = h + J^i + \sum_{j \neq i} (2J^i - K^i). \quad (3.28)$$

O resultado para camada fechada é que

$$F_{ij} = \langle i | F | j \rangle \quad (3.29)$$

que é o mesmo para todos os orbitais duplamente preenchidos, ou seja, de camada fechada.

3.5 Método LCAO Para a Obtenção dos Orbitais Moleculares

Não é absurda a ideia de que os orbitais moleculares podem ser obtidos através de uma combinação linear de orbitais atômicos. Isto porque é esperado de fato que os orbitais moleculares venham a surgir pela distorção dos orbitais atômicos, na presença de outros orbitais atômicos de outros átomos. Levando esta interpretação em conta, a aproximação **LCAO** é bastante razoável. As próprias funções matemáticas que descrevem os orbitais atômicos são funções aproximadas.

Utilizar este tipo de orbital nas equações de Hartree-Fock foi a proposta de Roothaan [20]. Portanto, utilizar estes orbitais nas equações de Hartree-Fock significa dizer que estamos obtendo os orbitais moleculares, e conseqüentemente a função de onda molecular, através de um método autoconsistente (**HF-SCF**).

Para o caso em que a função de onda tem a forma da equação 3.10, escrevemos os orbitais moleculares na forma de uma combinação linear

$$\phi_i(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad (3.30)$$

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

A utilização deste método para a obtenção dos orbitais moleculares é de particular conveniência, uma vez que conhecida a descrição dos átomos constituintes da molécula, podemos escrever os orbitais moleculares segundo esta combinação linear e obtê-los numericamente através de recursos iterativos até a convergência desejada.

Capítulo 4

Método das Frações Continuadas - MCF

O método das frações continuadas consiste em um método iterativo para a obtenção da matriz de espalhamento e conseqüentemente resolver a equação integral de espalhamento. Esta matriz é escrita na forma de frações continuadas, daí a nomenclatura do método. Tal método consiste em resolver iterativamente a equação de espalhamento para um potencial enfraquecido, e recursivamente obter a matriz de espalhamento para o potencial de interação. Este método se mostrou eficiente e preciso em diversas aplicações [8–10].

4.1 Teoria do Método

Em se tratando da interação entre pósitrons e moléculas (de forma equivalente a elétrons), supomos um potencial Hermiteano. Consideramos, portanto, a equação de espalhamento

$$|\psi\rangle = |u\rangle + G_0^P U |\psi\rangle, \quad (4.1)$$

onde U é o potencial considerado anteriormente, $|\psi\rangle$ é a função de onda que descreve a dinâmica de espalhamento, u é uma onda plana e G_0^P é o valor principal da função de Green, dada em termos das funções de Bessel ($u_l(kr)$) e de Neumann ($\nu_l(kr)$) esféricas

como

$$G_0^P(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{k} \sum_{lm} S_l(kr_{<}) C_l(kr_{>}) \cdot Y_{lm}^*(\Omega') Y_{lm}(\Omega) \quad (4.2)$$

onde

$$S_l(kr) = kr u_l(kr), C_l(kr) = -kr v_l(kr) \quad (4.3)$$

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

$$K = \langle u|U|\psi\rangle \quad (4.4)$$

e que se relaciona às diferenças de fase (*phase shifts*) através da relação

$$K = -\frac{1}{k} \tan \delta, \quad (4.5)$$

e com isso obter a seção se choque desejada.

Supomos que a primeira aproximação de Born para a matriz K seja diferente de zero, ou seja, $\langle u|U|u\rangle \neq 0$. Com isto definimos um novo potencial, $U^{(1)}$ dado por

$$U^{(1)} = U - \frac{U|u\rangle \langle u|U}{\langle u|U|u\rangle}, \quad (4.6)$$

e observamos a atuação deste operador potencial na função $|u\rangle$ se anula

$$U^{(1)}|u\rangle = 0, \langle u|U^{(1)} = 0. \quad (4.7)$$

Substituindo este potencial na equação de espalhamento 4.1, obtemos

$$|\psi\rangle = |u\rangle + G_0^P U|u\rangle \frac{\langle u|U|\psi\rangle}{\langle u|U|u\rangle} + G_0^P U^{(1)}|\psi\rangle \quad (4.8)$$

que, usando a propriedade (4.7), pode ser re-escrito de forma mais conveniente

$$|\psi\rangle = |u\rangle + (1 - G_0^P U^{(1)})^{-1} G_0^P U|u\rangle \frac{\langle u|U|\psi\rangle}{\langle u|U|u\rangle}. \quad (4.9)$$

Com o objetivo de obter a solução $|\psi\rangle$ e usá-la na equação 4.4 para obter a matriz K , definimos as seguintes funções

$$|u_1\rangle = G_0^P U |u\rangle \quad (4.10)$$

$$|\psi_1\rangle = (1 - G_0^P U^{(1)})^{-1} |u_1\rangle \quad (4.11)$$

e re-escrevemos a equação 4.9 através destas funções

$$|\psi\rangle = |u\rangle + |\psi_1\rangle \frac{\langle u|U|\psi\rangle}{\langle u|U|u\rangle}. \quad (4.12)$$

Multiplicando esta expressão por $\langle u|U$ em ambos os lados da igualdade, e após algum trabalho algébrico, obtemos

$$|\psi\rangle = |u\rangle + |\psi_1\rangle \frac{\langle u|U|u\rangle}{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\psi_1\rangle}, \quad (4.13)$$

e substituindo esta expressão na equação 4.4 chegamos finalmente na expressão para a matriz K

$$K = \frac{\langle u|U|u\rangle^2}{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\psi_1\rangle}, \quad (4.14)$$

e com estas equações em mãos terminamos o primeiro passo do processo iterativo.

O próximo passo é feito de maneira similar, onde observamos na equação 4.11 que a função $|\psi_1\rangle$ satisfaz a equação de Lippmann-Schwinger

$$|\psi_1\rangle = u_1 + G_0^P U^{(1)} |\psi_1\rangle, \quad (4.15)$$

que é do mesmo tipo da equação de partida do passo anterior (4.1). Portanto, podemos seguir o mesmo procedimento do passo anterior com o objetivo de resolver esta equação.

De acordo com as equações 4.6, 4.10 e 4.11, definimos as funções

$$U^{(2)} = U^{(1)} - \frac{U^{(1)} |u_1\rangle \langle u_1| U^{(1)}}{\langle u_1|U^{(1)}|u_1\rangle}, \quad (4.16)$$

$$|u_2\rangle = G_0^P U^{(1)} |u_1\rangle \quad (4.17)$$

e

$$|\psi_2\rangle = (1 - G_0^P U^{(2)})^{-1} |u_2\rangle. \quad (4.18)$$

A operação do potencial $U^{(2)}$ nas funções $|u_1\rangle$ e $|u\rangle$ é

$$U^{(2)} |u\rangle = U^{(2)} |u_1\rangle = 0. \quad (4.19)$$

Com estas expressões, obtemos as equações para $|\psi_1\rangle$ e para $|\psi_2\rangle$

$$|\psi_1\rangle = |u_1\rangle + |\psi_2\rangle \frac{\langle u_1|U|u_1\rangle}{\langle u_1|U^{(1)}|u_1\rangle - \langle u_1|U^{(1)}|\psi_2\rangle} \quad (4.20)$$

e

$$|\psi_2\rangle = |u_2\rangle + G_0^P U^{(2)} |\psi_2\rangle. \quad (4.21)$$

Repetindo todo este procedimento, após N passos obtemos

$$|\psi_N\rangle = |u_N\rangle + |\psi_{N+1}\rangle \frac{\langle u_N|U^{(N)}|u_N\rangle}{\langle u_N|U^{(N)}|u_N\rangle - \langle u_N|U^{(N)}|\psi_{N+1}\rangle} \quad (4.22)$$

$$|u_{N+1}\rangle = G_0^P U^{(N)} |u_N\rangle \quad (4.23)$$

e

$$|\psi_{N+1}\rangle = |u_{N+1}\rangle + G_0^P U^{(N+1)} |\psi_{N+1}\rangle. \quad (4.24)$$

A operação de $U^{(N)}$ nas funções $|u\rangle, |u_1\rangle, \dots, |u_{N-1}\rangle$ resulta em

$$U^{(N)} |u_i\rangle = 0, \langle u_i|U^{(N)}, i = 0, 1, \dots, N-1. \quad (4.25)$$

De acordo com a definição dos potenciais de interação em cada passo, esperamos que o potencial enfraqueça conforme aumenta o valor de N . Como resultado deste enfraquecimento, podemos parar o processo após M passos, de forma que negligenciamos o termo $G_0^P U^{(M)} |\psi_M\rangle$, e de acordo com a expressão 4.24 podemos escrever

$$|\psi_M\rangle \approx |u_M\rangle, \quad (4.26)$$

e utilizando de trás-para-frente as equações do processo iterativo, construímos a função $|\psi\rangle$.

Mesmo tendo em mãos o material para construir a função de onda $|\psi\rangle$, é mais fácil e prático construir a matriz K . De acordo com as equações 4.23 e 4.25, temos as seguintes relações

$$\langle u_N|U^{(N)}|u_{N+2}\rangle = \langle u_{N+1}|U^{(N+1)}|u_{N+1}\rangle \quad (4.27)$$

$$\langle u_N|U^{(N)}|u_{N+M}\rangle = 0, M = 3, 4, \dots \quad (4.28)$$

sendo que $|u_0\rangle = |u\rangle$ e $U^0 = U$.

Definimos cada matriz K obtida no processo iterativo, K_i , ($i = 1, 2, \dots$) conforme

$$K_i = \langle u_{i-1} | U^{i-1} | \psi_i \rangle, \quad (4.29)$$

e então expressamos K_i na forma de frações continuadas, utilizando as equações 4.22, 4.23, 4.24, 4.27 e 4.28

$$K_i = \langle u_{i-1} | U^{i-1} | u_i \rangle + \frac{\langle u_i | U^i | u_i \rangle^2}{\langle u_i | U^i | u_i \rangle - K_{i+1}}. \quad (4.30)$$

O termo K_1 dado pela equação 4.30 é relacionado à matriz K por

$$K = K_B + K_1 \frac{K_B}{K_B - K_1} \quad (4.31)$$

onde usamos $K_B = \langle u | U | u \rangle$. Pelo motivo da equação 4.30 ser escrita na forma de uma fração continuada, e ser central para o método proposto, este método é chamado de método das frações continuadas. Ao obter K_1 , a função de onda $|\psi\rangle$ será calculada com o auxílio da equação 4.13, e expressa como

$$|\psi\rangle = |u\rangle + |\psi_1\rangle \frac{K_B}{K_B - K_1}, \quad (4.32)$$

onde calculamos a função $|\psi_1\rangle$ utilizando as equações 4.10 e 4.11.

4.2 Processo Iterativo

Com o objetivo de deixar claro o processo iterativo, analisamos cada termo da equação 4.30 em relação aos índices. Desta forma, adotamos a convenção

$$\langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | u_i \rangle = K_{i-1, i-1, i} \quad (4.33)$$

$$\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle = K_{i, i, i}, \quad (4.34)$$

e re-escrevendo a equação 4.30 conforme esta convenção, obtemos

$$K_i = K_{i-1, i-1, 1} + K_{i, i, i} \frac{1}{K_{i, i, i} - K_{i+1}} K_{i, i, i}. \quad (4.35)$$

Utilizando os primeiros valores de i , obtemos cada matriz K correspondente ao número da iteração.

4.2.1 Iteração $i = 1$

Para o cálculo da matriz K com apenas uma iteração, utilizamos $i = 1$ e $K_2 = 0$ na equação 4.35, e obtemos

$$K_1 = K_{0,0,1} + K_{1,1,1}. \quad (4.36)$$

4.2.2 Iteração $i = 2$

Considerando agora duas frações na equação 4.35, usamos $i = 2$ e $K_3 = 0$, obtendo

$$K_2 = K_{1,1,2} + K_{2,2,2}, \quad (4.37)$$

que deve ser substituído na expressão

$$K_1 = K_{0,0,1} + K_{1,1,1} \frac{1}{K_{1,1,1} - K_2} K_{1,1,1}, \quad (4.38)$$

resultando em

$$K_1 = K_{0,0,1} + K_{1,1,1} \frac{1}{K_{1,1,1} - K_{1,1,2} - K_{2,2,2}} K_{1,1,1}. \quad (4.39)$$

4.2.3 Iteração $i = 3$

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

$$K_3 = K_{2,2,3} + K_{3,3,3}, \quad (4.40)$$

$$K_2 = K_{1,1,2} + K_{2,2,2} \frac{1}{K_{2,2,2} - K_{2,2,3} - K_{3,3,3}} K_{2,2,2} \quad (4.41)$$

e finalmente

$$K_1 = K_{0,0,1} + K_{1,1,1} \frac{1}{K_{1,1,1} - K_{1,1,2} - K_{2,2,2} \frac{1}{K_{2,2,2} - K_{2,2,3} - K_{3,3,3}} K_{2,2,2}} K_{1,1,1}. \quad (4.42)$$

4.2.4 Iteração $i = N$

Com os três primeiros passos já podemos compreender o processo iterativo de maneira a poder generalizá-lo, de maneira que usando $i = N$ na equação 4.35 e fazendo $K_{N+1} = 0$ obtemos

$$K_N = K_{N-1,N-1,N} + K_{N,N,N}, \quad (4.43)$$

e substituindo recursivamente na expressão para a matriz K anterior

$$K_{N-1} = K_{N-2, N-2, N-1} + K_{N-1, N-1, N-1} \frac{1}{K_{N-1, N-1, N-1} - K_N} K_{N-1, N-1, N-1} \quad (4.44)$$

até obter K_1 .

Executando o processo descrito acima $N + 1$ vezes e verificando que o resultado não difere do resultado obtido para o processo executado N vezes, então consideramos que a matriz K_1 está convergida e portanto o processo pode ser interrompido nesta interação, pois a matriz K obtida é a matriz K exata para o sistema em estudo de acordo com a convergência desejada.

4.3 Propriedades do Método

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

4.3.1 Do Potencial de Interação

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

$$U = \sum_{i=1}^N |g_i\rangle \langle g_i|, \quad (4.45)$$

o potencial $U^{(N)}$ desaparece após N interações. Como resultado, obtemos o resultado exato após N interações.

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

4.3.2 Das Funções Calculadas no MCF

A partir da segunda iteração, todas as funções que são calculadas no processo iterativo do **MCF** são de alcance finito. Isto se deve às relações 4.25, especialmente

$$\langle u | U^{(n)} = 0 \rightarrow n = 1, 2, \dots, \quad (4.46)$$

e também pelo fato de que a função de Green se comporta assintoticamente como

$$G_0 \sim -\frac{1}{k} |\nu\rangle \langle u|. \quad (4.47)$$

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

$$\lim_{r \rightarrow \infty} G_0 U^{(n)} |\zeta\rangle = -\frac{1}{k} |\nu\rangle \langle u | U^{(n)} |\zeta\rangle = 0. \quad (4.48)$$

Como resultado, todas as funções $u_i (i = 1, 2, \dots)$ definidas pela equação 4.23 são de alcance finito e regulares na origem.

4.4 Potencial de Interação Utilizado

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

$$H = H_0 - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 + U_i(\vec{r}_i, \vec{r}), \quad (4.49)$$

onde H_0 é o hamiltoniano molecular, \vec{r}_i é a coordenada dos N constituintes da molécula e \vec{r} é a coordenada do pósitron.

O nosso objetivo é resolver a equação de Schrödinger

$$H\psi(\vec{r}_i, \vec{r}) = E\psi(\vec{r}_i, \vec{r}), \quad (4.50)$$

que, a princípio, como conhecemos H , a equação acima está formalmente resolvida, bastando que saibamos encontrar a função

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{r}) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}). \quad (4.51)$$

Os acoplamentos entre as coordenadas das $N + 1$ partículas não permitem que as soluções sejam escritas na forma de produtos de funções. Para contornar este problema, recorreremos à descrição do alvo. Supondo que conhecemos as autofunções do alvo, dados por exemplo como determinantes de Slater como na equação 3.12. Se conhecemos todas as funções do alvo, então podemos escrever a função de onda total do sistema na forma de uma expansão, onde prejetamos a função de espalhamento nestas funções moleculares

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{r}) = \sum_m \phi_m(\vec{r}_i) F_m(\vec{r}). \quad (4.52)$$

Usando esta função na equação de Schrödinger, obtemos portanto

$$H \sum_m \phi_m(\vec{r}_i) F_m(\vec{r}) = E \sum_m \phi_m(\vec{r}_i) F_m(\vec{r}) \quad (4.53)$$

Multiplicando esta equação pela esquerda pelo complexo conjugado do conjunto de funções de base do alvo, obtemos

$$\phi_n^* \left(H_0 - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 + U_i(\vec{r}_i, \vec{r}) \right) \sum_m \phi_m F_m = E \sum_m \phi_n^* \phi_m F_m \quad (4.54)$$

que reorganizando os termos temos

$$\phi_n^* \sum_m \phi_m E_m F_m - \frac{1}{2} \phi_n^* \sum_m \phi_m \nabla_{\vec{r}}^2 F_m + \phi_n^* U_i(\vec{r}_i, \vec{r}) \sum_m \phi_m F_m = E \sum_m \phi_n^* \phi_m F_m. \quad (4.55)$$

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

$$\left(\int \sum_m \phi_n^* \phi_m d\vec{r}_i \right) E_m F_m = \sum_m \delta_{mn} E_m F_m = E_n F_n \quad (4.56)$$

$$-\frac{1}{2} \left(\int \sum_m \phi_n^* \phi_m d\vec{r}_i \right) \nabla_{\vec{r}}^2 F_m = -\frac{1}{2} \sum_m \delta_{mn} \nabla_{\vec{r}}^2 F_m = -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 F_n \quad (4.57)$$

$$\int \left(\phi_n^* U_i(\vec{r}_i, \vec{r}) \sum_m \phi_m F_m \right) d\vec{r}_i = \sum_m \left(\int \phi_n^* U_i(\vec{r}_i, \vec{r}) \phi_m d\vec{r}_i \right) F_m \quad (4.58)$$

$$\int E \sum_m \phi_n^* \phi_m F_m d\vec{r}_i = E \sum_m \delta_{mn} F_m = E F_n. \quad (4.59)$$

Rearranjando os termos, obtemos

$$-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 F_n(\vec{r}) + E_n F_n(\vec{r}) - E F_n(\vec{r}) = -\sum_m \left(\int \phi_n^* U_i(\vec{r}_i, \vec{r}) \phi_m d\vec{r} \right) F_m(\vec{r}) \quad (4.60)$$

que resulta na equação de espalhamento em canais acoplados

$$\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 F_n(\vec{r}) + k_n^2 F_n(\vec{r}) = \sum_m U_{nm}(\vec{r}) F_m(\vec{r}). \quad (4.61)$$

Se fizermos $m = n = 0$, obtemos

$$\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 F_0(\vec{r}) + k_0^2 F_0(\vec{r}) = U_{00}(\vec{r}) F_0(\vec{r}) \quad (4.62)$$

que é a equação de espalhamento na aproximação puramente estática.

O potencial estático definido nesta equação é expandido em harmônicos esféricos

$$U_{00}(\vec{r}) = \sum_{l,m} [U_{st}(r)]_{l,m} Y_{l,m}(\Omega). \quad (4.63)$$

Entretanto, apenas este potencial não dá conta do processo colisional, pois devemos levar em conta os outros termos da equação de espalhamento em canais acoplados. Isto é feito assumindo que um potencial de polarização é suficiente para descrever a interação em uma região do espaço longe do alvo, e um potencial de correlação descreve a interação no espaço próximo ao alvo.

O termo de longo alcance deve estar presente no sentido de modelar a distorção da nuvem eletrônica conforme a aproximação do pósitron no campo molecular. Para isto, utilizamos o potencial de polarização

$$U_{pol}(r) = -\frac{\alpha_0}{2r^4}, \quad (4.64)$$

onde α_0 é a polarizabilidade da molécula em estudo.

Para a interação de curto alcance, interpretamos o problema da seguinte maneira: quando um pósitron penetra na nuvem eletrônica do alvo molecular, consideramos que o pósitron é localizado instantaneamente e passa a ser correlacionado com os elétrons ao seu redor, representado por uma densidade $\eta_-(r)$. Para descrever a função de onda de um pósitron em tal plasma, utilizamos [21]

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i^+(\vec{r}) + \left(\mu_{xc}(\eta_+(\vec{r})) - \phi(\vec{r}) + \frac{\delta E_c^{e-p}(\eta_+, \eta_-)}{\delta \eta_+(\vec{r})} \right) \psi_i^+(\vec{r}) = \varepsilon_i^+ \psi_i^+(\vec{r}), \quad (4.65)$$

onde $\mu_{xc}(\eta_+(r))$ é o potencial de correlação-troca (que vale zero neste caso, pois elétrons e pósitrons são distinguíveis entre si), $\phi(r)$ é o potencial de Hartree-Coulomb dado por

$$\phi(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{\eta_-(\vec{r}') - \eta_+(\vec{r}') - \eta_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (4.66)$$

$\delta E_c^{e-p}(\eta_+, \eta_-)$ é o funcional energia-correlação entre pósitron e elétron (constituindo uma teoria *Density Functional Theory* [22] - **DFT** de duas componentes), o termo $\eta_0(\vec{r})$ que aparece no potencial de Hartree-Coulomb representa a densidade de cargas positivas que geram um campo externo ao sistema e

$$\eta_-(\vec{r}) = \sum_{\varepsilon_i < \varepsilon_f} |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (4.67)$$

$$\eta_+(\vec{r}) = \sum_i^{N_+} |\psi_i^+(\vec{r})|^2. \quad (4.68)$$

As equações 4.51, 4.52, 4.53 e 4.54 são resolvidas de maneira auto-consistente. Para o caso de apenas um pósitron no meio molecular, obtivemos o potencial de correlação [14]

$$2U_{corr}(r) = \frac{-1.82}{\sqrt{r_s}} + (0.051 \ln(r_s) - 0.115) \ln(r_s) + 1.167; r_s \leq 0.302 \quad (4.69)$$

$$2U_{corr}(r) = -0.92305 - \frac{0.09098}{r_s^2}; 0.302 \leq r_s \leq 0.56 \quad (4.70)$$

$$2U_{corr}(r) = -\frac{8.7674r_s}{(r_s + 2.5)^3} + \frac{-13.151 + 0.9552r_s}{(r_s + 2.5)^2} + \frac{2.8655}{(r_s + 2.5)} - 0.6298; 0.56 \leq r_s \leq 8.0 \quad (4.71)$$

onde não nos preocupamos com este potencial para $r_s > 8.0$, pois o potencial é corretamente descrito pelo potencial de polarização nesta região do espaço, e r_s é definido tal que

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 \rho(\vec{r}) = 1 \quad (4.72)$$

e $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica do alvo não distorcido.

Conhecendo o potencial de correlação, definimos o potencial de correlação-polarização a ser utilizado

$$U_{cp}(r) = U_{corr}(r); r \leq r_c \quad (4.73)$$

$$U_{cp}(r) = U_{pol}(r); r \geq r_c \quad (4.74)$$

onde r_c é o raio de corte, definido como sendo o ponto onde os dois potenciais se cruzam pela primeira vez. Este potencial de correlação-polarização é somado ao potencial estático e expandido em harmônicos esféricos para então ser utilizado no método das frações continuadas para o cálculo das seções de choque desejadas.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

Neste capítulo, apresentamos as seções de choque diferenciais (**SCD's**) e integrais (**SCI's**) obtidas ao longo deste projeto de mestrado. Introduzindo cada molécula estudada, apresentamos uma breve revisão bibliográfica acerca de cada sistema específico, e em seguida, apresentamos os resultados e fazemos uma comparação com os dados existentes na literatura, além de uma discussão geral.

5.1 Seção de Choque para Póstron - N_2O

Seções de choque para o espalhamento de pósitrons por N_2O vem sendo reportadas na literatura desde a década de 80. Medidas de seção de choque total (elásticas mais inelásticas) foram feitas por Kwan *et. al.* [23] na escala de energia ≤ 500 eV, o que inclui a região de baixas energias, de particular interesse para o presente trabalho. As seções de choque diferenciais, que são particularmente importantes para testar a qualidade das aproximações utilizadas, foram apresentadas em 1999 por Przybyla *et. al.* [24] no regime de medidas quasi-elásticas, também na região de baixas e intermediárias energias.

Sob o ponto de vista teórico, o espalhamento de pósitrons pela molécula de N_2O , foi estudado apenas na referência [12], sendo este um estudo comparativo entre dois métodos amplamente utilizados no cálculo de seções de choque, o **MCF** e o Schwinger Multicanal

(SMC).

Este estudo teórico foi de extrema importância na realização deste projeto, pois utilizamos os resultados obtidos com o método das frações continuadas para moléculas lineares como base de comparação direta com os resultados obtidos aqui. Vale ressaltar que o objetivo do cálculo apresentado aqui, para a molécula de N_2O , é o de verificar a correção das modificações implementadas no **MCF** para moléculas não lineares.

Antes de apresentar os resultados para a seção de choque, vamos fazer uma breve explanação da descrição do alvo. Para a descrição do estado fundamental, utilizamos neste trabalho a base de funções gaussianas cartesianas [5s4p/5s4p] proposta por Dunning [25], a qual foi aumentada de duas funções s ($\alpha = 0.0653, 0.0213$), duas p ($\alpha = 0.0449, 0.0123$) e uma d ($\alpha = 0.373$) não contraídas centradas no átomo de nitrogênio, e duas s ($\alpha = 0.083, 0.0237$), duas p ($\alpha = 0.0537, 0.0133$) e uma d ($\alpha = 0.471$) funções não contraídas centradas no átomo de oxigênio. A geometria de equilíbrio utilizada foi a mesma de Lee *et. al.* [26], sendo $R_{N-N} = 2.127$ u.a. e $R_{N-O} = 2.242$ u.a., e no cálculo do potencial de correlação-polarização utilizamos o valor da polarizabilidade esférica $\alpha_0 = 20.22$ u.a. de acordo com Hirschfelder *et. al.* [27].

Apresentamos, nas duas tabelas subsequentes, as funções Gaussianas Cartesianas usadas no cálculo **SCF** para a obtenção da função de onda do estado fundamental do N_2O .

Utilizando esta base de funções e a geometria de equilíbrio acima, encontramos a energia do estado fundamental como sendo -183.697747 u.a. e o momento de dipolo da molécula como sendo 0.6745 D. Para este cálculo utilizamos o código **GAMESS** [28]. Estes resultados são compatíveis com os obtidos por Arretche *et. al.* [12] para o mesmo sistema. Pequenas discrepâncias são devidas à diferença no conjunto de funções de base utilizadas. Vale ressaltar que os resultados obtidos para as seções de choque obtidas pelo **MCF** são fracamente dependentes do conjunto de bases atômicas utilizadas.

Tab. 5.1: Base de funções gaussianas cartesianas para o átomo de Nitrogênio[5s4p+2s2p1d]

Tipo de função	Expoente	Coefficiente
<i>s</i>	13520	0.000760
	1999	0.006076
	440.0	0.032847
	120.9	0.132396
	38.47	0.393261
	13.46	0.546339
	13.46	0.252036
	4.993	0.779385
	1.569	1.000000
	0.5800	1.000000
<i>p</i>	0.1923	1.000000
	0.0653	1.000000
	0.0213	1.000000
	35.91	0.040319
	8.480	0.243602
	2.706	0.805968
	0.9921	1.000000
<i>d</i>	0.3727	1.000000
	0.1346	1.000000
	0.0449	1.000000
	0.0123	1.000000
	0.3730	1.000000

Tab. 5.2: Base de funções gaussianas cartesianas para o átomo de Oxigênio[5s4p+2s2p1d]

Tipo de função	Expoente	Coeficiente
<i>s</i>	18050	0.000757
	2660	0.006066
	585.7	0.032782
	160.9	0.132609
	51.16	0.396839
	17.90	0.542572
	17.90	0.262490
<i>p</i>	6.639	0.769828
	2.077	1.000000
	0.7736	1.000000
	0.2558	1.000000
	0.0830	1.000000
	0.0273	1.000000
<i>p</i>	49.83	0.037778
	11.49	0.245844
	3.609	0.806685
	1.321	1.000000
	0.4821	1.000000
	0.1651	1.000000
	0.0537	1.000000
0.0133	1.000000	
<i>d</i>	0.4710	1.000000

Na figura 5.1, apresentamos o potencial de correlação polarização obtido para a molécula de N_2O . Neste caso, o raio de corte obtido foi 2.6590 u.a., lembrando que o raio de corte é definido como sendo o ponto em que o potencial de correlação e polarização se cruzam pela primeira vez, conforme descrito nas equações 4.73 e 4.74. Observamos o mínimo presente no potencial de correlação a uma distância radial de 2.2406 u.a. do nitrogênio central, e atribuímos este mínimo à presença dos átomos de oxigênio e de nitrogênio externo, que se encontram aproximadamente nesta posição radial. Espera-se de fato que o potencial de correlação seja mais intenso na região dos núcleos, pois a densidade de carga é alta, influenciando diretamente no parâmetro r_s , definido na equação 4.72.

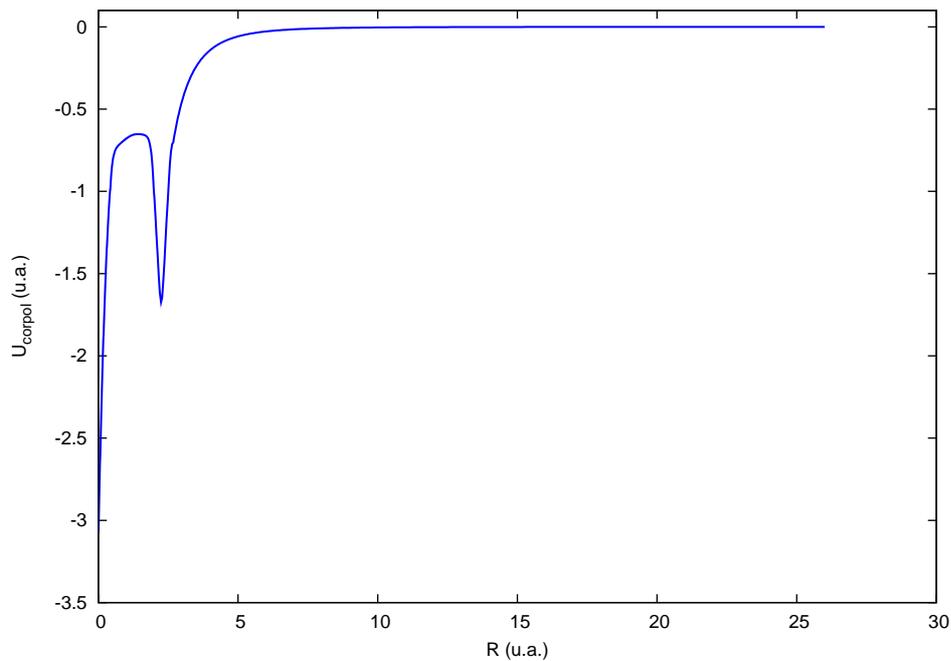


Fig. 5.1: Potencial de correlação polarização para a molécula de N_2O

Na figura 5.2, apresentamos a seção de choque diferencial obtida para a energia de 0.5 eV em comparação com os resultados apresentados por Arretche *et. al.* [12]. Para este cálculo, utilizamos $l = 4$ na expansão em ondas parciais do potencial (equação 4.63) e das funções de onda não perturbadas, sendo que Arretche *et. al.* [12] leva esta expansão

em até $l = 47$ no cálculo utilizando o **MCF**. Em princípio, a expansão em ondas parciais deveria ser levada até valores muito maiores, porém, os elementos de alto momento angular contribuem mais substancialmente para a seção de choque a baixos ângulos, sendo pouco importantes para ângulos superiores a 30 graus. Neste sentido, podemos comparar nossos resultados com os de Arretche *et. al.* [12] para ângulos de espalhamento superiores a 30 graus. O que se nota é que o comportamento geral é muito semelhante para a faixa angular onde a comparação pode ser realizada.

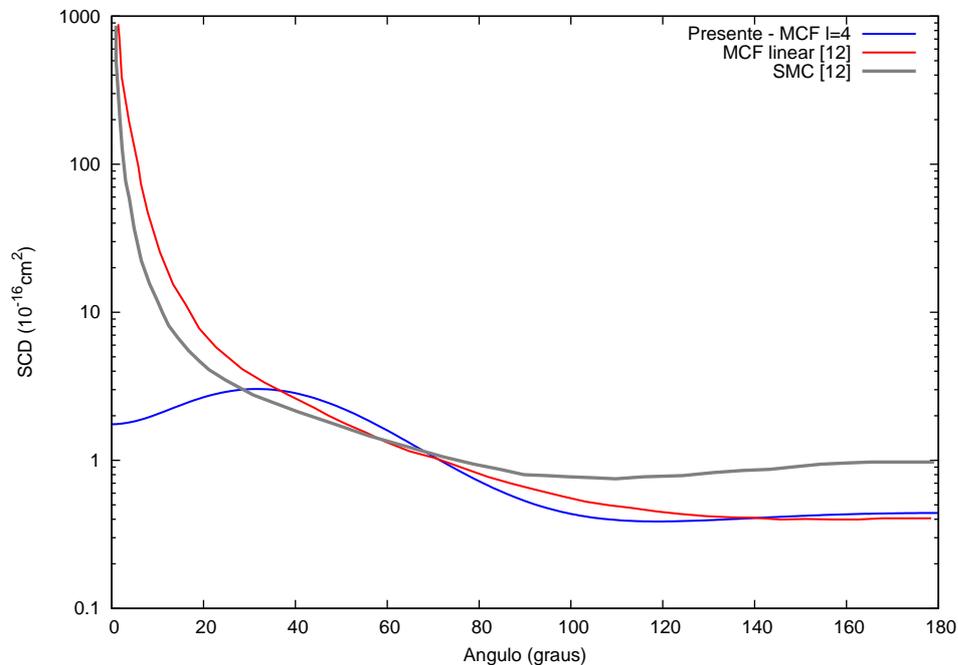


Fig. 5.2: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de N_2O em uma energia incidente de 0.5 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha vermelha representa a curva obtida utilizando **MCF** apresentado na referência [12]. A linha cinza representa a curva obtida com o método Schwinger multicanal [12].

Como estes cálculos foram feitos com objetivo de teste, não foram feitas as correções para baixo ângulo de espalhamento.

Na figura 5.3, apresentamos o mesmo que para a figura 5.2, porém com uma energia incidente do pósitron de 1.0 eV. Novamente o resultado está em plena concordância com os demais resultados teóricos.

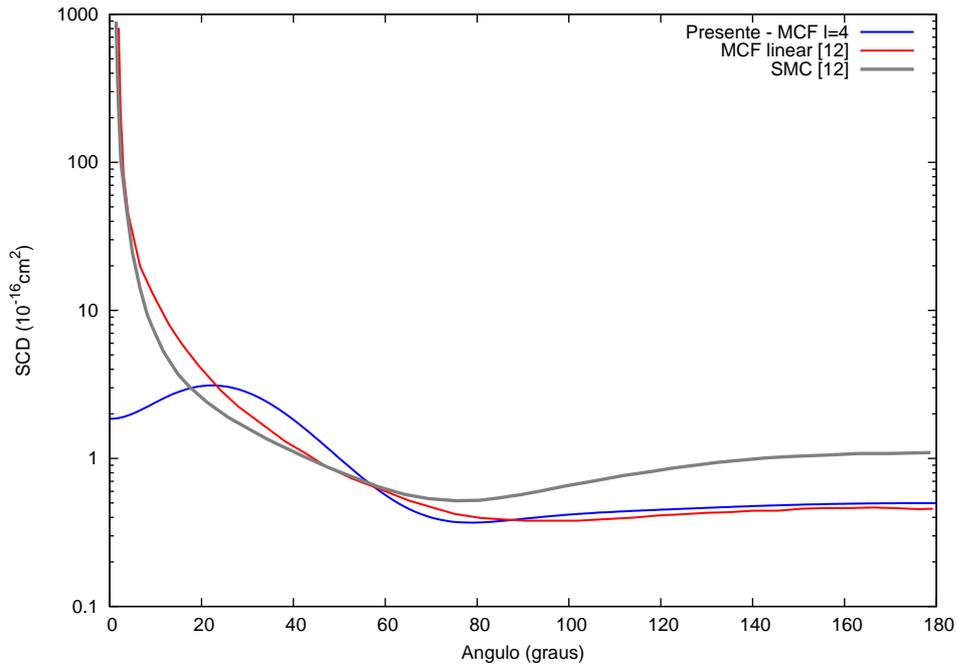


Fig. 5.3: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de N_2O em uma energia incidente de 1.0 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha vermelha representa a curva obtida utilizando **MCF** apresentado na referência [12]. A linha cinza representa a curva obtida com o método Schwinger multicanal [12].

Na figura 5.4 comparamos os resultados teóricos com os dados experimentais para a seção de choque diferencial da referência [24]. Os dados experimentais quasi-elásticos foram normalizados ao cálculo **MCF** da referência [12]. Nas figuras 5.4 e 5.5, apresentamos as seções de choque obtidas para as energias de incidência do pósitron iguais a 4 eV e 10 eV respectivamente.

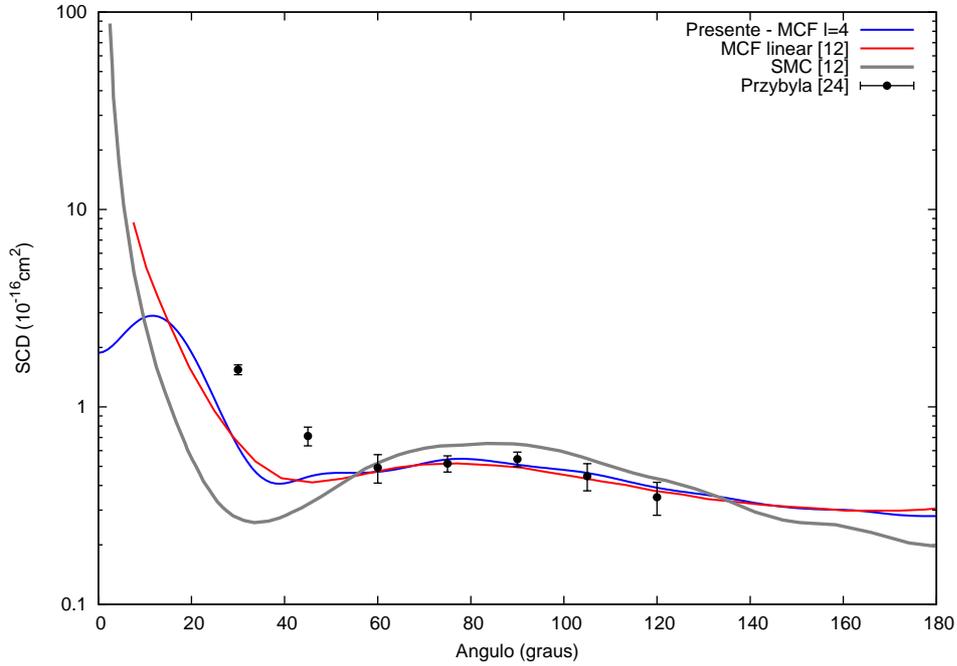


Fig. 5.4: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de N_2O em uma energia incidente de 4.0 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha vermelha representa a curva obtida utilizando **MCF** apresentado na referência [12]. A linha cinza representa a curva obtida com o método Schwinger multicanal [12]. Os pontos experimentais são as medidas quasi-elásticas de Przybyla *et. al.* [24].

Considerando os dados experimentais, todos os cálculos aqui apresentados estão muito satisfatórios. A comparação entre os nossos resultados e os do **MCF** apresentados por Arretche *et. al.* [12] demonstra que o programa por nós desenvolvido está correto, já que se trata do mesmo método utilizando as mesmas aproximações. Observamos também através destes resultados, que a seção de choque diferencial é praticamente insensível à base de funções Gaussianas Cartesianas que descrevem o alvo molecular. A parcela de sensibilidade do **MCF** em relação à base se dá exclusivamente através do potencial de interação, pois uma base de funções diferentes representa densidades de cargas ligeiramente diferentes, influenciando o potencial de correlação através do parâmetro r_s . Em geral pequenas

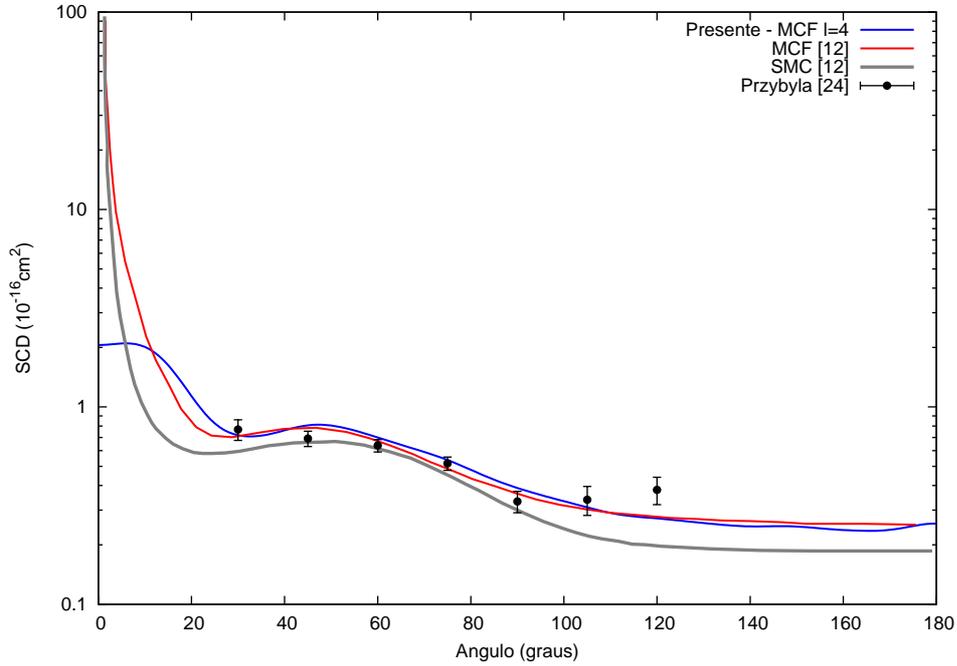


Fig. 5.5: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de N_2O em uma energia incidente de 10.0 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha vermelha representa a curva obtida utilizando **MCF** apresentado na referência [12]. A linha cinza representa a curva obtida com o método Schwinger multicanal [12]. Os pontos experimentais são as medidas quasi-elásticas de Przybyla *et. al.* [24].

variações na seção de choque diferencial podem ser creditadas à diferença do momento de dipolo obtido com diferentes bases Gaussianas.

Finalmente, apresentamos na figura 5.6 a seção de choque integral, em uma faixa de energia entre 0.5 eV e 10 eV. Apresentamos também os resultados experimentais fornecidos por Kwan *et. al.* [23]. A seta na figura indica a energia de abertura do canal de formação de positrônio. Como era esperado pelo comportamento das seções de choque diferenciais, observamos que os resultados obtido para a seção de choque integral estão de acordo com os resultados teóricos e com as medidas de Kwan *et. al.* [23]. Notemos que o fato dos nossos resultados concordarem melhor com os dados experimentais na faixa de

baixa energia, não significa que a qualidade dos nossos resultados é melhor que os demais apresentados na literatura. Pelo contrário, fisicamente são incompletos já que as correções para baixo ângulo de espalhamento não foram realizadas. A simples comparação entre um resultado teórico e um conjunto de dados experimentais não é critério para qualquer afirmação sobre a qualidade do método empregado.

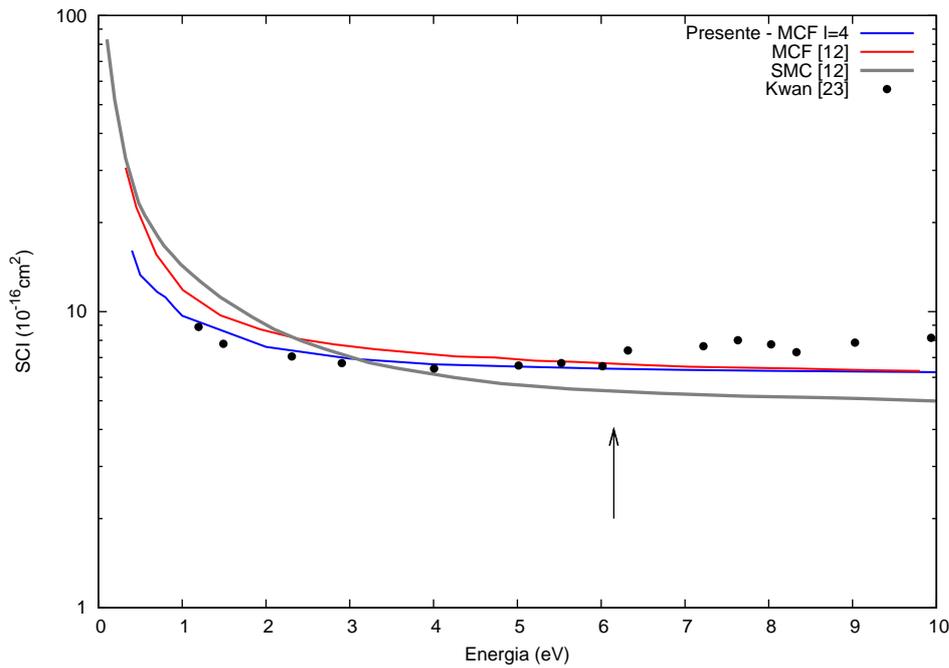


Fig. 5.6: Seção de choque integral para a colisão de pósitrons com a molécula de N_2O . A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha vermelha representa a curva obtida utilizando **MCF** apresentado na referência [12]. A linha cinza representa a curva obtida com o método Schwinger multicanal [12]. Os pontos experimentais são as medidas efetuadas por Kwan *et. al.* [23]. A seta indica a energia em que o canal de positrônio passa a fazer parte do processo colisional.

Quando decidimos estudar a molécula de N_2O , nosso objetivo principal era o de testar a correção das modificações efetuadas no código **MCF** para geometria geral. Observando os resultados apresentados anteriormente, podemos concluir que o método está computacionalmente correto e apto a calcular as seções de choque para moléculas de qualquer

geometria.

5.2 Seção de Choque para Póstron - H_2O

Nos últimos anos, houve várias tentativas para determinar experimentalmente a seção de choque total de pósitrons em H_2O [29–32]. Mesmo havendo vários estudos experimentais para a determinação da seção de choque total, nenhum estudo foi voltado à determinação experimental das seções de choque diferenciais para este sistema.

Em se tratando de estudos teóricos, encontramos somente estudos em que são relatadas as seções de choque integrais [15] [33], exceto pelo trabalho de Baluja *et. al.* [13] que forneceu os resultados para as seções de choque diferenciais. Os cálculos teóricos que fornecem comparação para a seção de choque integral foram devidos a Gianturco *et. al.* [15] e Baluja *et. al.* [13].

Com o objetivo de descrever o estado fundamental da molécula de H_2O , utilizamos a base de funções Gaussianas Cartesianas utilizada por Castro *et. al.* [34], e aumentamos com uma função tipo p ($\alpha = 0.065$) e uma função tipo d ($\alpha = 0.185$) centradas no átomo de oxigênio, obtendo a energia do estado fundamental como sendo igual a -76.048535 u.a., e um momento de dipolo igual a 1.977676 D utilizando o código computacional **GAMESS** [28], que pode ser comparado com o valor experimental do momento de dipolo 1.854 D [35]. Por se tratar de um cálculo via **SCF**, consideramos o valor do momento de dipolo aqui obtido como satisfatório. Utilizamos a geometria de equilíbrio da molécula de H_2O como sendo $R_{H-O} = 1.81$ u.a. e $\theta_{O-H-O} = 104.5$ graus, de acordo com a referência [36], que é a mesma geometria utilizada por Baluja *et. al.* [13], que se faz importante neste estudo por utilizarmos a referência [13] como critério comparativo nas seções de choque diferenciais calculadas. As seções de choque apresentadas aqui foram calculadas com expansão em ondas parciais até $l = 6$, e a matriz de espalhamento obteve convergência após 6 iterações.

Tab. 5.3: Base de funções gaussianas cartesianas para o átomo de Oxigênio[3s3p2d]

Tipo de função	Expoente	Coeficiente
<i>s</i>	7817	0.001176
	1176	0.008968
	273.2	0.042868
	81.17	0.143930
	27.18	0.355630
	9.532	0.461248
	3.414	0.140206
	9.532	-0.154153
	0.9398	1.056914
	0.2846	1.000000
<i>p</i>	45.18	0.019580
	7.904	0.124200
	2.305	0.394714
	0.7171	0.627376
	0.2137	1.000000
	0.0650	1.000000
<i>d</i>	1.0400	1.000000
	0.1850	1.000000

Tab. 5.4: Base de funções gaussianas cartesianas para o átomo de Hidrogênio[2s1p]

Tipo de função	Expoente	Coeficiente
s	13.36	0.032828
	2.013	0.231204
	0.4538	0.817226
	0.1233	1.000000
p	1.120	1.000000

Para a molécula de H_2O , obtivemos o raio de corte r_c igual a 2.4401 u.a., e o potencial de correlação correspondente está apresentado na figura 5.7. Neste caso não observamos um mínimo sobre os átomos periféricos como o observado para o mesmo potencial da molécula de N_2O , mas na distância radial em que se localizam os átomos de hidrogênio observamos um platô na forma do potencial de correlação. Isto se dá porque a densidade de carga sobre os átomos de hidrogênio é muito pequena se comparada à densidade de carga sobre o átomo de oxigênio. Mesmo assim, a presença da densidade de cargas dos átomos de hidrogênio nesta região influencia suficientemente o parâmetro r_s , de modo que o potencial apresente alguma estrutura neste ponto radial.

Na figura 5.8, apresentamos a seção de choque diferencial obtida para a energia de 2 eV. Comparamos os nossos resultados com os obtidos por Baluja *et. al.* [13] via método da Matriz- R e os de Arretche [37] via **SMC**. Os cálculos apresentados aqui foram completados levando-se em conta as excitações rotacionais que o pósitron efetua sobre a molécula de H_2O , a exemplo de Baluja *et. al.* [13]. Podemos perceber a excelente concordância entre estes resultados teóricos, embora a falta de dados experimentais para a seção de choque diferencial, não nos permita concluir qual método reproduz a forma correta das **SCD's**. Todas estas seções de choque diferenciais têm o mesmo comportamento, inclusive aproximadamente a mesma magnitude, até o ângulo de 120 graus, onde cada uma das

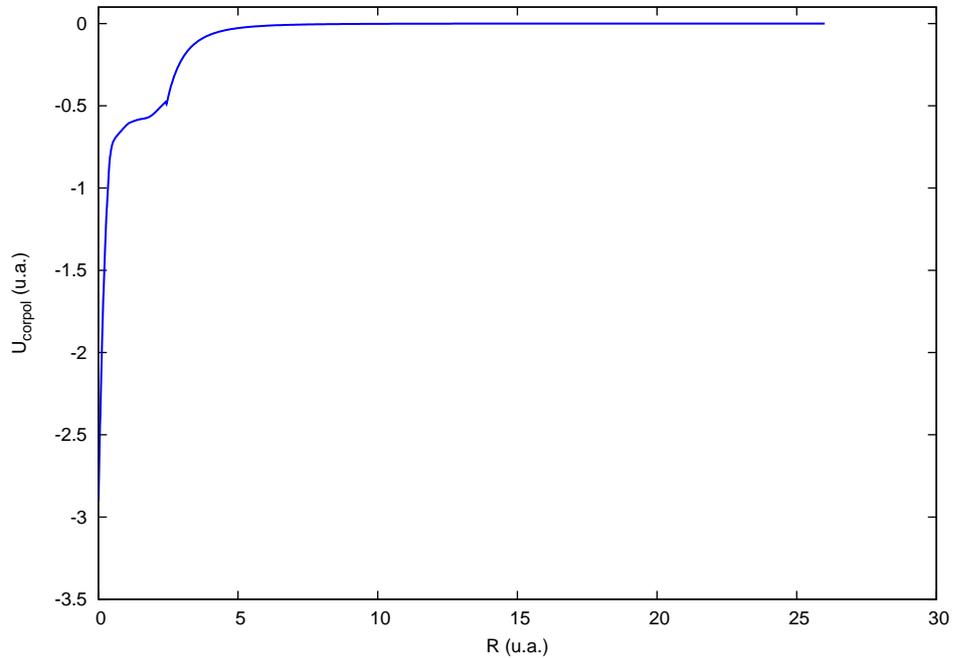


Fig. 5.7: Potencial de correlação polarização para a molécula de H_2O

curvas apresenta um comportamento diferente, mas mesmo assim próximos em magnitude. Podemos creditar estas diferenças às diferentes abordagens no tratamento do potencial de correlação. Mesmo se existissem dados experimentais para a seção de choque diferencial para pósitrons incidentes na molécula de H_2O a essa energia, não poderíamos concluir qual a melhor curva, pois não é usual que estes dados se apresentem em ângulos mais elevados que 140 graus.

Na figura 5.9, apresentamos a seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de H_2O com uma energia incidente de 5.0 eV. Novamente a concordância entre o resultado aqui apresentado e os outros dois métodos teóricos é muito boa. O comportamento das curvas é praticamente o mesmo até o ângulo de 110 graus, com magnitudes diferentes nesta região, portanto um dado experimental seria muito bem vindo neste caso no sentido de tirar a dúvida sobre qual método é mais conveniente para calcular esta seção de choque nesta energia. Na região de alto ângulo, o comportamento da curva

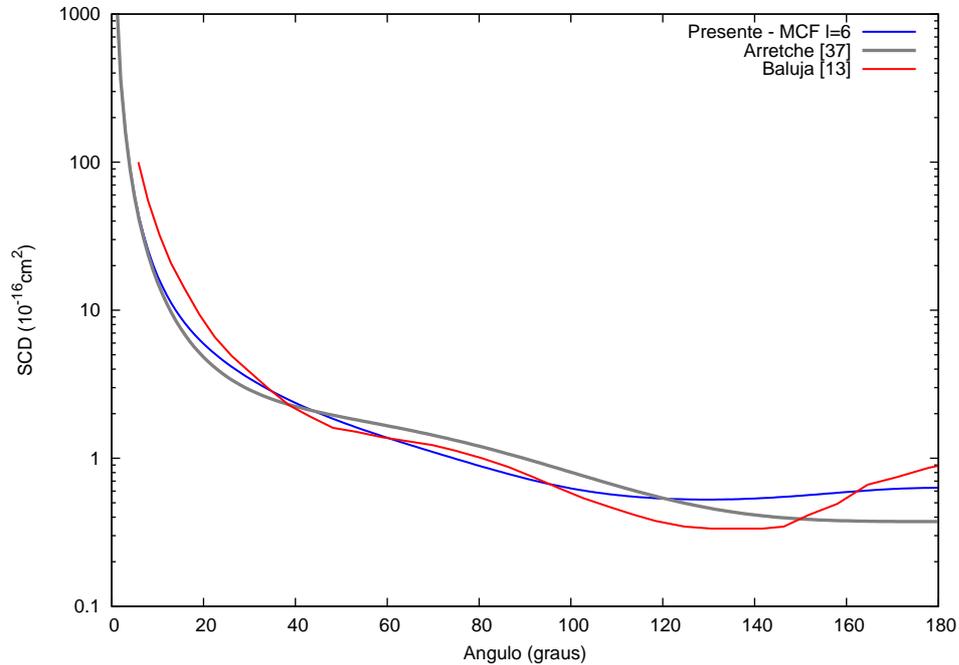


Fig. 5.8: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de H_2O em uma energia incidente de 2.0 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha cinza representa a curva obtida utilizando **SMC** [37]. A linha vermelha representa a curva apresentada por Baluja *et. al.* [13].

apresentada neste trabalho é equivalente ao comportamento obtido por Arretche [37], mas a magnitude da seção de choque não é a mesma. Nesta região, a única curva que não concorda com as demais é a apresentada por Baluja *et. al.* [13], mas a magnitude é equivalente à da curva obtida com o **MCF** apresentada neste trabalho. Novamente uma medida experimental seria muito conveniente para tirar a dúvida sobre qual método possui maior acuidade na obtenção da seção de choque diferencial, mas dificilmente os dados experimentais alcançam esta região angular.

Como Baluja *et. al.* [13] apresentaram apenas as seções de choque para as energias de 2.0 eV e 5.0 eV, as comparações com estes cálculos já se esgotaram, porém em critério comparativo ainda temos os dados fornecidos por Arretche [37], e nas figuras seguintes apresentamos estes dados. Apresentamos e comparamos as seções de choque obtidas para

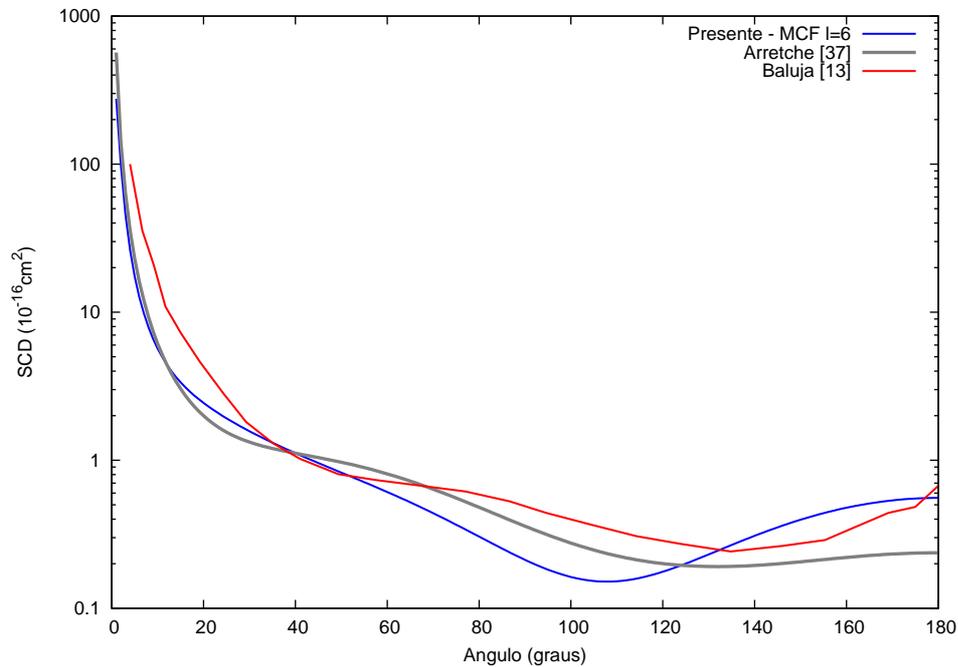


Fig. 5.9: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de H_2O em uma energia incidente de 5.0 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha cinza representa a curva obtida utilizando **SMC** [37]. A linha vermelha a curva apresentada por Baluja *et. al.* [13].

as energias 0.5 eV, 1.0 eV, 3.0 eV e 7.0 eV (respectivamente figuras 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13). Em todas estas figuras, o cálculo aqui apresentado está representado pela linha azul, e o cálculo fornecido por Arretche [37] está representado pela linha cinza. Na figura 5.10, onde está representada a seção de choque diferencial na energia de incidência do pósitron de 0.5 eV, observamos uma excelente concordância entre os dois dados apresentados. A forma da seção de choque diferencial é a mesma, e a concordância em magnitude é total. Mesmo com dados experimentais em mãos não poderíamos dizer qual o melhor modelo, pois esperamos que a diferença em magnitude que aparece nas curvas será compensada pela barra de erro da medida experimental, isto pois a diferença em magnitude é muito pequena. Para a figura 5.11 (energia de 1.0 eV), observamos uma concordância excelente também. As seções de choque apresentam uma pequena diferença estrutural a partir do ângulo de 80

graus, mas mesmo assim de maneira muito sutil, de modo que não esperamos que qualquer dado experimental evidencie qualquer um dos dois comportamentos, mas de fato o dado experimental poderia tirar a dúvida sobre a magnitude da seção de choque diferencial nesta região angular. Na figura 5.12 (energia de 3.0 eV), observamos novamente uma concordância excelente na forma geral da seção de choque diferencial. Existem algumas diferenças estruturais, mas ainda muito tênues para podermos tirar qualquer dúvida sobre isto com dados experimentais. Na figura 5.13, apresentamos a seção de choque diferencial em uma energia do pósitron incidente de 7.0 eV. A concordância é razoável, pois as seções de choque apresentam o mesmo comportamento geral, embora o **MCF** evidencie uma depressão em torno do ângulo de 100 graus e um forte retroespalhamento. Apenas dados experimentais podem tirar a dúvida sobre a forma correta da seção de choque diferencial nesta energia de incidência do pósitron. Nós atribuímos esta diferença ao potencial de correlação utilizado neste trabalho. Arretche [37] não utiliza um potencial de correlação local, como é o caso deste trabalho, e sim um potencial obtido de primeiros princípios, através da distorção da nuvem eletrônica na presença do pósitron.

Em contraste às seções de choque diferenciais, as seções de choque totais apresentam dados experimentais [29–32], dando critério comparativo para as seções de choque integrais obtidas neste trabalho e por Baluja *et. al.* [13]. Na figura 5.14, apresentamos a seção de choque integral obtida neste trabalho comparada com os dados experimentais existentes na literatura. Observamos a excelente concordância entre o resultado obtido neste trabalho e as medidas de Zecca *et. al.* [31]. Nossos cálculos concordam muito bem com o dado experimental a energias abaixo da energia de formação de positrônio, o que nos leva a afirmar que o nosso método de cálculo é tão confiável quanto as demais metodologias, a despeito da afirmação de Baluja *et. al.* [13]. Na figura 5.15 apresentamos o cálculo para a seção de choque integral em comparação com outros dados teóricos presentes na literatura, inclusive os de Arretche [37]. Percebemos que os cálculos de Baluja *et. al.* [13] são muito parecidos com os de Gianturco *et. al.* [15], indo novamente contra a afirmação de que os cálculos feitos por Baluja *et. al.* [13] são os mais razoáveis para esta faixa de

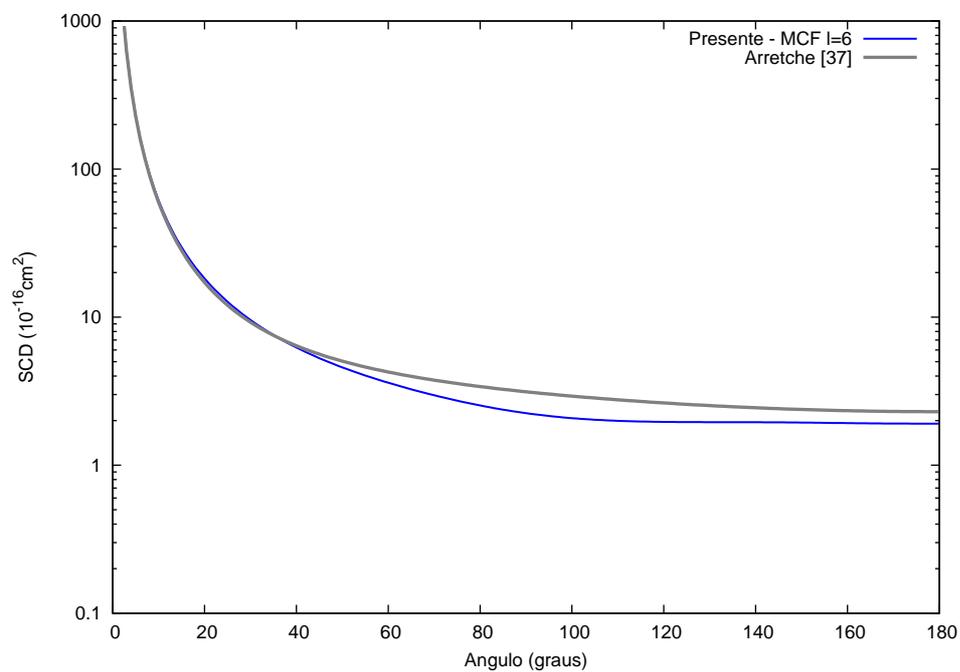


Fig. 5.10: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de H_2O em uma energia incidente de 0.5 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha cinza representa a curva apresentada por Arretche [37].

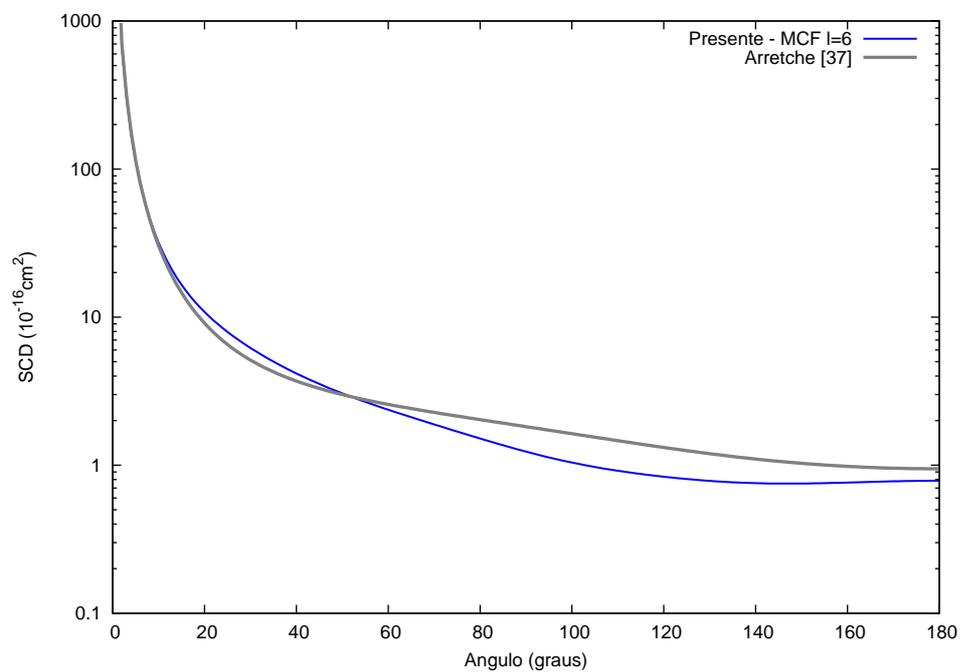


Fig. 5.11: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de H_2O em uma energia incidente de 1.0 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha cinza representa a curva apresentada por Arretche [37].

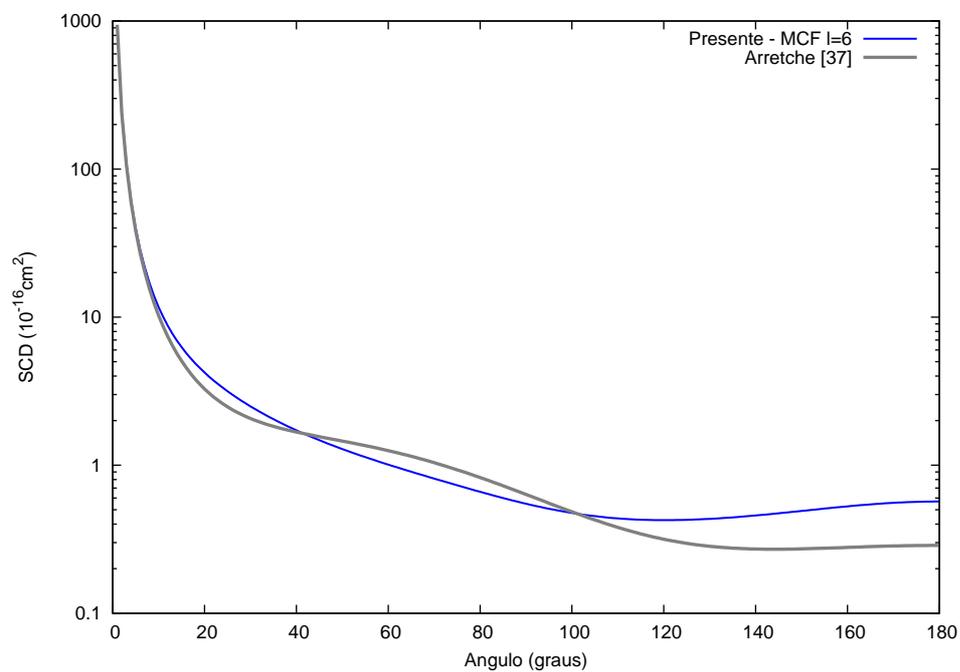


Fig. 5.12: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de H_2O em uma energia incidente de 3.0 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha cinza representa a curva apresentada por Arretche [37].

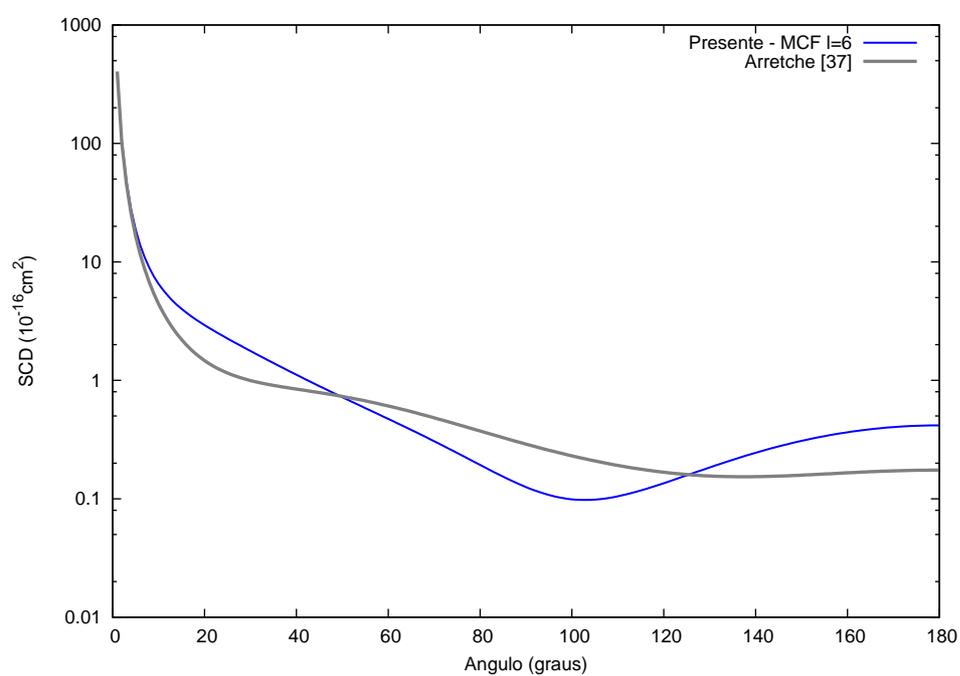


Fig. 5.13: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com a molécula de H_2O em uma energia incidente de 7.0 eV. A linha azul representa o resultado obtido neste trabalho. A linha cinza representa a curva apresentada por Arretche [37].

energia. Considerando as medidas de Zecca *et. al.* [31], percebemos que o presente cálculo e o de Arretche [37] são mais razoáveis do que os de Baluja *et. al.* [13] e Gianturco *et. al.* [15], pois os cálculos aqui apresentados concordam com estes dados experimentais de maneira mais satisfatória.

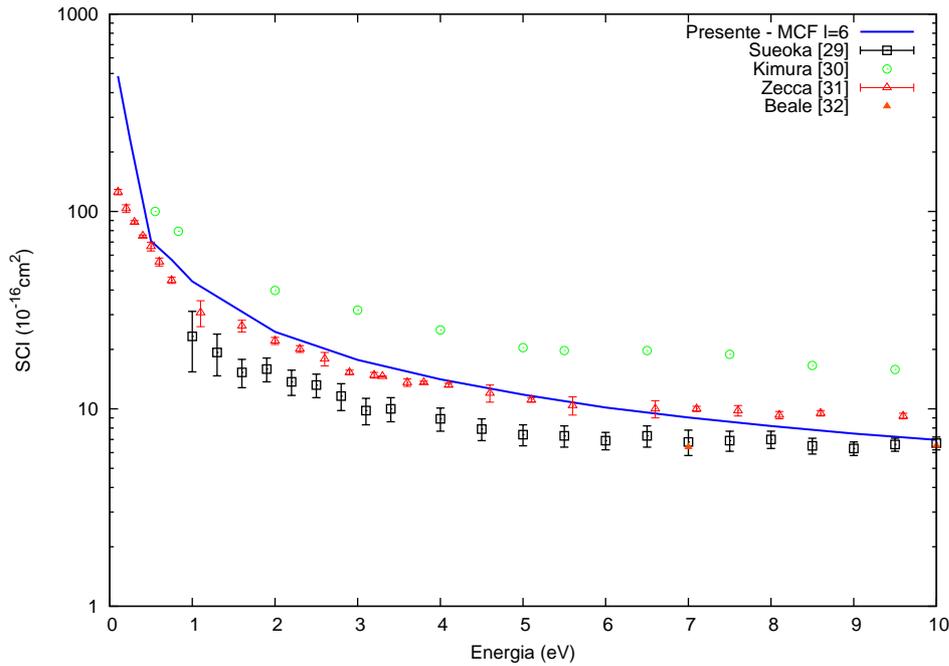


Fig. 5.14: Seção de choque integral para a colisão de pósitrons com a molécula de H_2O . A linha azul representa os resultados apresentados neste trabalho. Os quadrados abertos pretos representam as medidas de Sueoka *et. al.* [29]. Os círculos abertos verdes representam as medidas de Kimura *et. al.* [30]. Os triângulos abertos vermelhos representam as medias de Zecca *et. al.* [31]. Os dois triângulos cheios de cor laranja representam as medias de Beale *et. al.* [32].

Como estes resultados para o espalhamento de pósitrons pela molécula de H_2O estão muito razoáveis e extremamente condizentes com os dados já existentes na literatura, concluímos que o método não é bom apenas para tratar do espalhamento de moléculas de geometria linear, mas também de moléculas de qualquer geometria, como era o objetivo deste trabalho. Agora que obtivemos com sucesso seções de choque já contidas na litera-

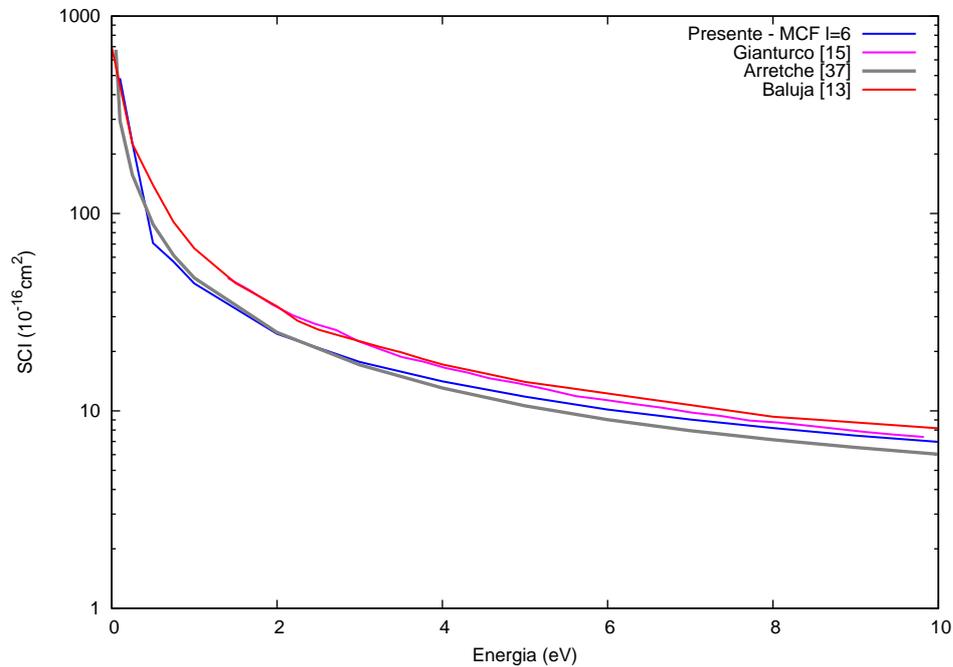


Fig. 5.15: Seção de choque integral para a colisão de pósitrons com a molécula de H_2O . A linha azul representa os resultados apresentados neste trabalho. A linha cinza representa os resultados fornecidos por Arretche [37]. A linha vermelha representa os dados de Baluja *et. al.* [13]. A linha roxa representa os dados de Gianturco *et. al.* [15].

tura, partimos para um cálculo mais inovador, ou seja, obter alguma seção de choque que ainda não tenha sido reportada na literatura.

5.3 Seção de Choque para Pósitron - NH_3

Medidas para determinar a seção de choque total de colisões de pósitrons com a molécula de NH_3 foram realizadas apenas em 1987 por Sueoka *et. al.* [29]. Este trabalho não teve como enfoque a obtenção das seções de choque diferenciais, apenas totais.

Da mesma forma, apenas um cálculo para determinação da seção de choque integral na molécula de NH_3 [15] foi efetuado até hoje. Este trabalho também não visava encontrar as seções de choque diferenciais, de forma que elas não foram reportadas ainda, tanto do ponto de vista experimental como teórico.

Com o objetivo de obter estas grandezas, aplicamos o **MCF** no cálculo do espalhamento de pósitrons com a molécula de NH_3 e obtivemos as seções de choque diferenciais e integrais. A seção de choque integral pode ser comparada diretamente com o cálculo feito por Gianturco *et. al.* [15] e as medias de Sueoka *et. al.* [29].

A base de funções gaussianas cartesianas utilizada para descrever o estado fundamental desta molécula foi baseada nas bases usadas para descrever as moléculas anteriores. As funções gaussianas centradas no átomo de nitrogênio foram extraídas da tabela 5.1, e as funções centradas no átomo de hidrogênio foram extraídas da tabela 5.4. Utilizamos a geometria de equilíbrio como sendo a obtida experimentalmente, que consta na referência [40], $R_{N-H} = 1.012$ u.a. e $\theta_{H-N-H} = 106,7$ graus. Com o pacote computacional **GAMESS** [28], obtivemos a energia do estado fundamental como sendo -56.1994 u.a. e o momento de dipolo igual a 1.7951 D. Para efetuar os cálculos, não centramos o átomo de nitrogênio na origem, mas sim a uma distância de 0.82 u.a. da origem, resultando no aparecimento de uma forte depressão no potencial de correlação nesta região, e deslocando a contribuição dos átomos de hidrogênio para a direita, conforme mostramos na figura 5.16. Percebemos também que não se forma um platô no potencial de correlação como para a molécula de H_2O . Isto se deve ao fato de que a nuvem eletrônica do nitrogênio não influencia tanto nesta região, e mesmo havendo três átomos de hidrogênio em um único ponto radial, o potencial de correlação para o NH_3 não é tão forte quanto para o H_2O na coordenada dos hidrogênios. Todos os cálculos feitos para esta molécula foram com expansão em ondas parciais em até $l = 6$ e a matriz de espalhamento convergiu na oitava iteração.

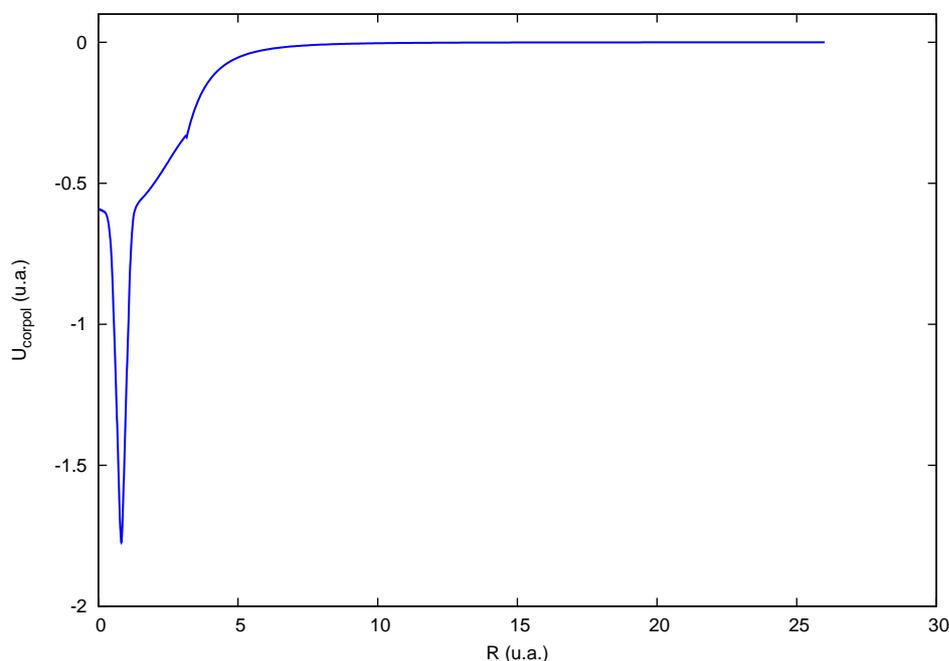


Fig. 5.16: Potencial de correlação polarização para a molécula de NH_3

Na figura 5.17, apresentamos as seções de choque diferenciais para diversas energias, já que não existe dado comparativo disponível na literatura. Estes dados já foram completados com correções para baixo ângulo de espalhamento, já que se trata de uma molécula polar.

Em contrapartida, o resultados para a seção de choque integral podem ser comparados com outros resultados, já que existem as seções de choque totais medidas por Sueoka *et. al.* [29] e as calculadas por Gianturco *et. al.* [15]. Apresentamos esta comparação na figura 5.18, e observamos excelente concordância com os dados experimentais de Sueoka *et. al.* [29]. Já a seção de choque integral apresentada por Gianturco *et. al.* [15] não apresenta uma concordância tão boa quanto as apresentadas neste trabalho. Lembramos que isto também ocorreu para o caso da molécula de H_2O . Como estas discrepâncias se dão em energias maiores, sendo que os nossos cálculos e os de Gianturco *et. al.* utilizam o mesmo potencial de correlação, podemos especular que tais diferenças se devem a não

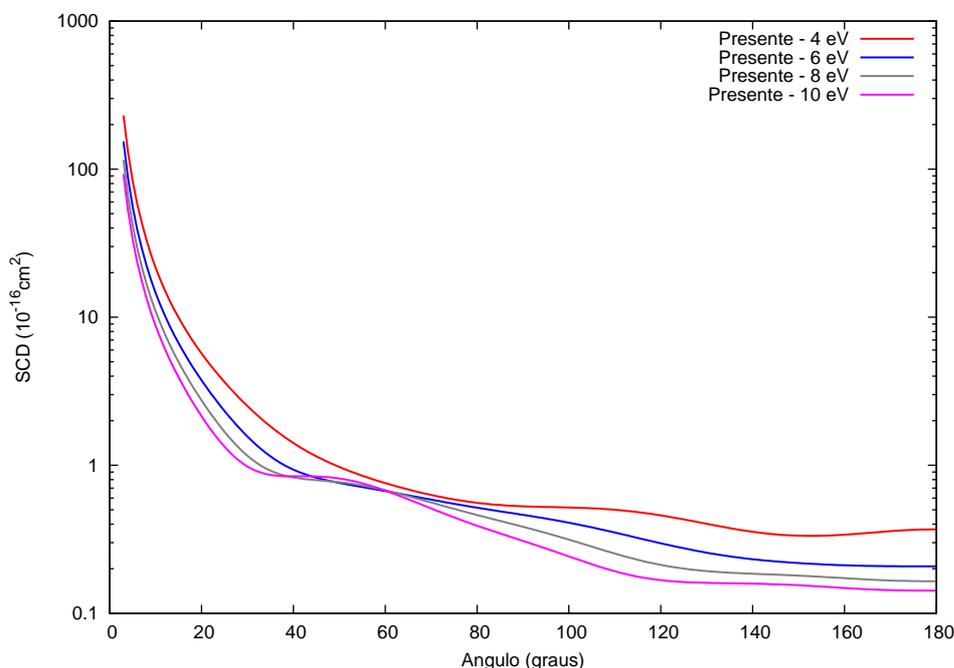


Fig. 5.17: Seções de choque diferenciais para colisão de pósitrons com a molécula de NH_3 . A linha vermelha representa a curva obtida com a energia do pósitron incidente igual a 4.0 eV. A linha azul representa a energia do pósitron incidente igual a 6.0 eV. A linha cinza representa a energia do pósitron incidente igual a 8.0 eV. A linha roxa representa a energia do pósitron incidente igual a 10.0 eV.

convergência da expansão em ondas parciais no cálculo do referido autor. Isto porque, o espalhamento a altos momentos angulares é importante a medida que aumenta a energia.

Não temos muito a concluir acerca das seções de choque diferenciais, uma vez que não há outros dados na literatura. Já em relação à seção de choque integral, novamente chegamos à conclusão de que o **MCF** é muito conveniente para fazer estes cálculos. Pelo fato de a curva apresentada se comportar como o dado experimental em forma e magnitude abaixo da energia de abertura dos canais inelásticos, diferentemente da curva apresentada por Gianturco *et. al.* [15], entendemos que o **MCF** adaptado para o espalhamento de pósitrons por moléculas fornece seções de choque muito precisas, sendo portanto um dos

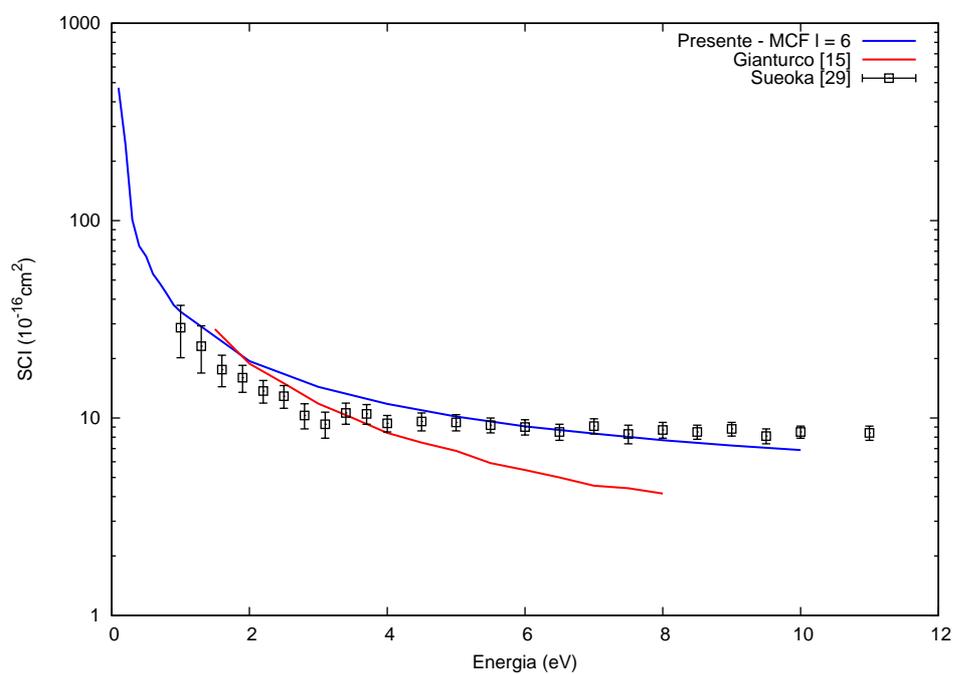


Fig. 5.18: Seção de choque integral para a colisão de pósitrons com a molécula de NH_3 . A linha azul representa os resultados apresentados neste trabalho. A linha vermelha representa os resultados de Gianturco *et. al.* [15]. Os quadrados abertos pretos são os dados experimentais de Sueoka *et. al.* [29].

melhores métodos disponíveis para a resolução da equação de Lippmann-Schwinger.

5.4 Seção de Choque para Póstron - CH_4

A molécula de CH_4 já vem sendo estudada experimentalmente desde 1986 [38], acompanhado de um estudo posterior [39] com o intuito de determinar a seção de choque total para o impacto de pósitrons. Mais tarde, as seções de choque diferenciais em unidades arbitrárias foram medidas por Przybyla *et. al.* [41], não tendo sido assim determinadas as seções de choque integrais neste trabalho.

Sob o ponto de vista teórico, as seções de choque diferenciais e integrais para espalhamento de pósitrons pela molécula de CH_4 foram calculadas em 1991 por Gianturco *et. al.* [14], e posteriormente por Germano *et. al.* [42] utilizando o método Schwinger multi canal.

No presente trabalho, aplicamos o **MCF** para a obtenção das seções de choque diferenciais e integrais para este sistema. Os dados obtidos são comparados diretamente com os dados das referências [14] e [42].

As funções gaussianas cartesianas utilizadas para descrever o alvo molecular no estado fundamental foram extraídas da referência [25] no caso do carbono, e da tabela 5.4 no caso do hidrogênio. As funções gaussianas cartesianas usadas para descrever o átomo de carbono foram melhoradas com a inclusão de duas funções tipo s ($\alpha = 0.0657, 0.0171$), uma tipo p ($\alpha = 0.03711$) e duas funções tipo d ($\alpha = 1.3311, 0.3571$). Utilizamos a geometria de equilíbrio como sendo $R_{C-H} = 1.0837$ u.a. e usando a o grupo de simetria T_d conforme a referência [43]. Com estas funções e coordenadas, realizamos o cálculo **SCF** com o código computacional **GAMESS** [28] e obtivemos a energia do estado fundamental como sendo -40.194951 u.a. Para a obtenção do potencial de correlação polarização, utilizamos a polarizabilidade simétrica experimental da molécula de CH_4 como $\alpha_0 = 17.51$ u.a. [44], e obtivemos o raio de corte $r_c = 2.9208$ u.a. Na figura 5.19, apresentamos

o potencial de correlação polarização obtido para a molécula de CH_4 , e observamos a presença do platô no potencial na distância radial em que se encontram os hidrogênios, pelo fato de haver quatro átomos neste ponto.

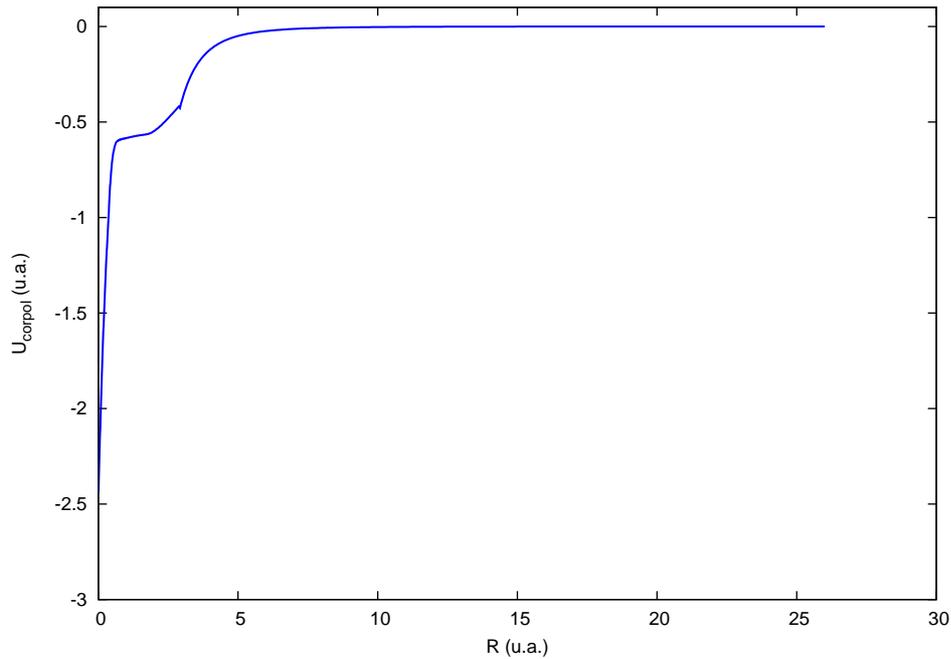


Fig. 5.19: Potencial de correlação polarização para a molécula de CH_4

Para efetuar os cálculos de seção de choque, usamos as expansões em ondas parciais até $l = 8$. A matriz de espalhamento convergiu após 4 iterações, ao contrário das demais moléculas apresentadas, cuja convergência se deu após 6 ou 8 iterações. Esta diferença se deve ao fato do metano ser uma molécula apolar, implicando em um potencial de curto alcance.

As seções de choque obtidas nestas condições estão em razoável concordância com os dados disponíveis para comparação. A seção de choque integral não possui o comportamento esperado na faixa de energias abaixo de 3.0 eV. A presença de um mínimo na curva da seção de choque integral para esta energia não condiz com o que é observado

experimentalmente. Notemos que o mesmo comportamento é observado nos cálculos de Germano *et. al.* [42], não estando presente nos de Gianturco *et. al.* [14].

Na figura 5.20, apresentamos a comparação entre os resultados obtidos neste trabalho com os dados extraídos das referências [14, 41, 42] para a colisão de pósitrons com a molécula de CH_4 a uma energia incidente de 6.0 eV. Os dados experimentais da referência [41] foram normalizados com os dados de Gianturco *et. al.* [14] no ângulo de 90 graus. Observamos a excelente concordância dos resultados obtidos neste trabalho com os dados experimentais e com a curva de Gianturco *et. al.* [14], na forma da seção de choque diferencial. Já os resultados de Germano *et. al.* [42] não concordam nem com os resultados teóricos nem experimentais. Visto que o **SMC** é um método *ab initio*, o estranho comportamento dos resultados apresentados nos leva a crer que problemas na descrição do alvo devem ter ocorrido no desenvolvimento do referido trabalho. A concordância entre o presente resultado e o cálculo de Gianturco *et. al.* [14] era esperada pelo fato de que o mesmo potencial de correlação polarização foi usado em ambas as abordagens.

Notemos que os resultados teóricos apresentam uma forma semelhante aos dados experimentais com um mínimo bem definido na seção de choque diferencial, porém deslocado de cerca de 20 graus. Este mesmo comportamento já foi observado para outras moléculas, como por exemplo o N_2O [12]. A origem de tal deslocamento angular é até o presente desconhecida, sendo talvez devido a efeitos de absorção ou de formação de positrônio virtual que não foram incluídos nos cálculos existentes.

Na figura 5.21, apresentamos a seção de choque diferencial para a energia do pósitron incidente de 10.0 eV. Mesmo não esperando que a seção de choque integrada através desta curva obtenha a magnitude desejada, afinal estamos considerando um cálculo elástico para uma energia acima da energia de formação de positrônio, esperamos observar o comportamento geral da seção de choque diferencial. Novamente os dados experimentais de Przybyla *et. al.* [41] foram normalizados ao cálculo de Gianturco *et. al.* [14] no ângulo de 90 graus. Observamos uma boa concordância entre os dados experimentais e teóricos

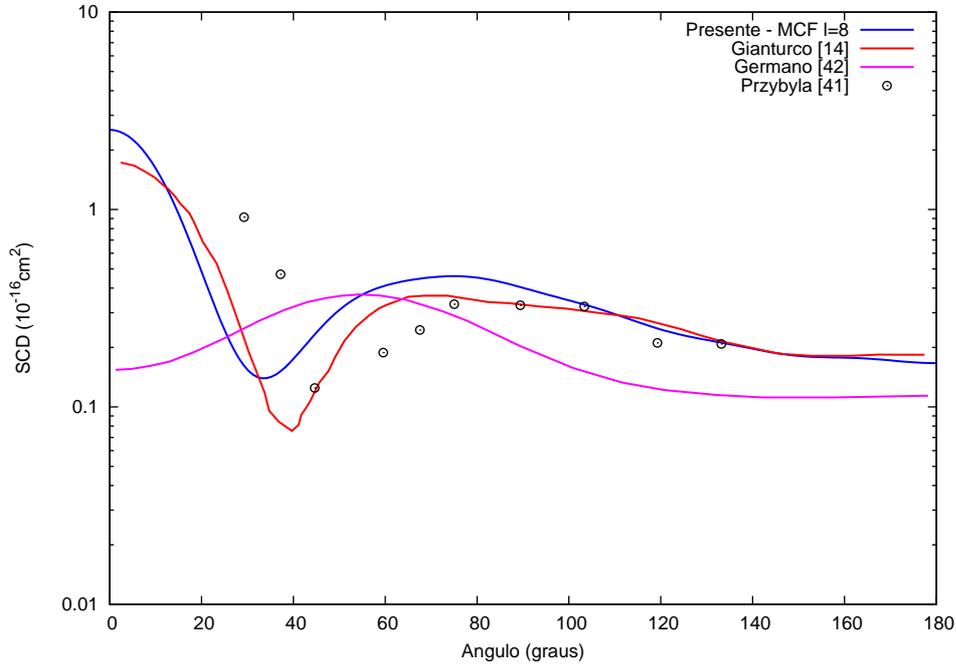


Fig. 5.20: Seção de choque diferencial para colisão de pósitrons com a molécula de CH_4 com uma energia incidente de 6.0 eV. A linha azul representa o presente cálculo. A linha vermelha representa o cálculo de Gianturco *et. al.* [14]. A linha roxa representa o cálculo de Germano *et. al.* [42]. Os círculos pretos representam o dado experimental de Przybyla *et. al.* [41].

comparados, exceto, novamente, para o cálculo de Germano *et. al.* [42]. O mesmo tipo de deslocamento também é observado para esta energia.

Como visto nas figuras anteriores, o comportamento obtido para as seções de choque diferenciais, utilizando o potencial de correlação polarização no **MCF**, produz bons resultados. Devemos nos preocupar agora em obter a magnitude correta da seção de choque integral na faixa de energia do espalhamento elástico. Por motivo de comparação, apresentamos na figura 5.22 a seção de choque obtida neste trabalho para a energia de 0.75 eV e a curva obtida por Gianturco *et. al.* [14] para a energia de 0.8 eV. Não esperamos que nada muito exótico ocorra na seção de choque na faixa de energia entre estas duas curvas, ou seja, esperamos o mesmo comportamento mas não a mesma magnitude, afinal

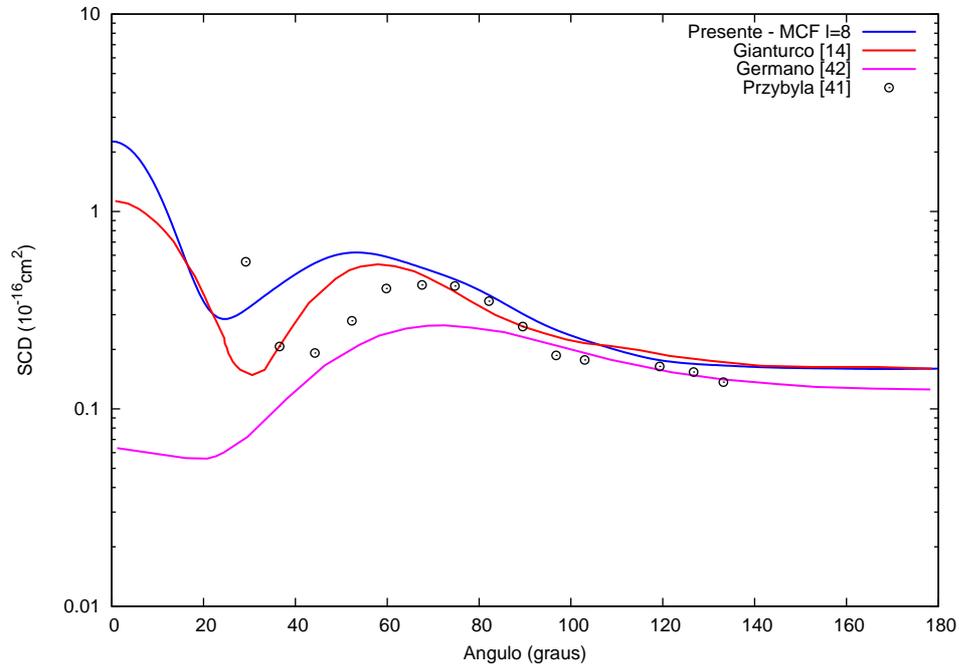


Fig. 5.21: Seção de choque diferencial para colisão de pósitrons com a molécula de CH_4 com uma energia incidente de 10.0 eV. A linha azul representa o presente cálculo. A linha vermelha representa o cálculo de Gianturco *et. al.* [14]. A linha roxa representa o cálculo de Germano *et. al.* [42]. Os círculos pretos representam o dado experimental de Przybyla *et. al.* [41].

em se tratando de espalhamento de baixíssima energia a seção de choque integral varia rapidamente. O objetivo desta comparação é concluir que não esperamos que a seção de choque integral apresentada por Gianturco *et. al.* [14] seja muito maior que a seção de choque integral apresentada aqui, pelo menos para esta energia em específico. Observamos novamente uma excelente concordância com a curva de Gianturco *et. al.* [14], e novamente o mínimo na estrutura apresentada pela seção de choque diferencial do cálculo apresentado aqui está deslocado para a esquerda em relação ao cálculo apresentado por Gianturco *et. al.* [14]. Olhando para a figura, de fato esperamos que a seção de choque integral obtida destas curvas seja aproximadamente a mesma.

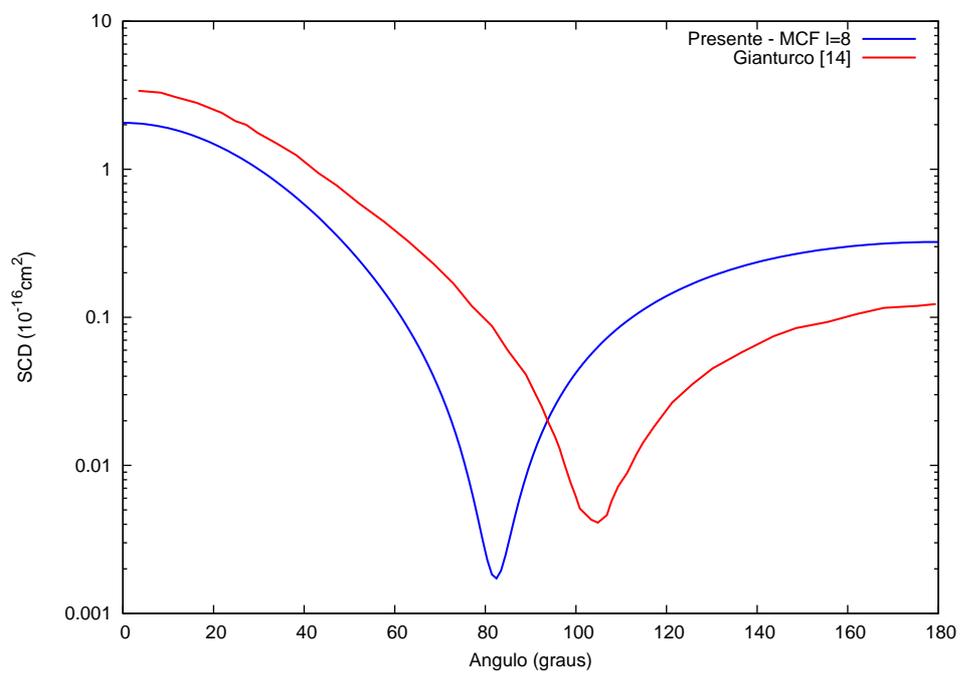


Fig. 5.22: Seção de choque diferencial para colisão de pósitrons com a molécula de CH_4 com uma energia incidente de 0.75 eV e 0.8 eV. A linha azul representa o presente cálculo, feito a 0.75 eV. A linha vermelha representa o cálculo de Gianturco *et. al.* feito a 0.8 eV [14].

Mas, observando a seção de choque integral na figura 5.23, chegamos a uma conclusão diferente. O cálculo apresentado neste trabalho evidencia a presença de um mínimo na seção de choque integral na região de espalhamento elástico, o que é equivocado. Os pontos experimentais devidos a Sueoka *et. al.* [38] e Dababneh *et. al.* [39] não indicam tal comportamento. Além disso, observamos a grande discrepância entre o cálculo apresentado aqui e todos os outros, nesta faixa de energia. Para a faixa de energia acima de 3.0 eV os cálculos apresentados neste trabalho concordam melhor com os dados experimentais. Em todas as energias analisadas, o cálculo feito por Germano *et. al.* [42] está bem abaixo dos dados experimentais. Observando a forma das seções de choque diferenciais apresentadas por Germano *et. al.* [42], esperamos que isto aconteça, afinal estas curvas estão com o valor muito baixo para o espalhamento de baixo ângulo. Já a seção de choque integral de Gianturco *et. al.* [14] concorda muito bem com os dados experimentais na faixa de energias apresentada.

Olhando para esta figura, não poderíamos de forma alguma afirmar que o mínimo que aparece na seção de choque integral do presente cálculo é devido ao potencial de correlação polarização, afinal Gianturo *et. al.* [14] utiliza o mesmo potencial e tal fenômeno não fica evidenciado na sua curva. Além do mais, a curva de Germano *et. al.* [42] apresenta o mesmo mínimo e não faz uso do potencial de correlação polarização.

Não é este tipo de ocorrência que faz o **MCF** deixar de ser um excelente método para calcular as seções de choque para colisões de pósitrons com moléculas poliatômicas. As seções de choque diferenciais estão em pleno acordo com outros cálculos e com dados experimentais. Mesmo assim, devemos estudar a molécula de CH_4 com mais cuidado, talvez levando em conta a expansão em ondas parciais até um l mais elevado, melhorar a convergência do método para este estudo em específico ou até mesmo tentar o uso de um potencial de correlação diferente. O fato é que os resultados são encorajadores para um estudo futuro.

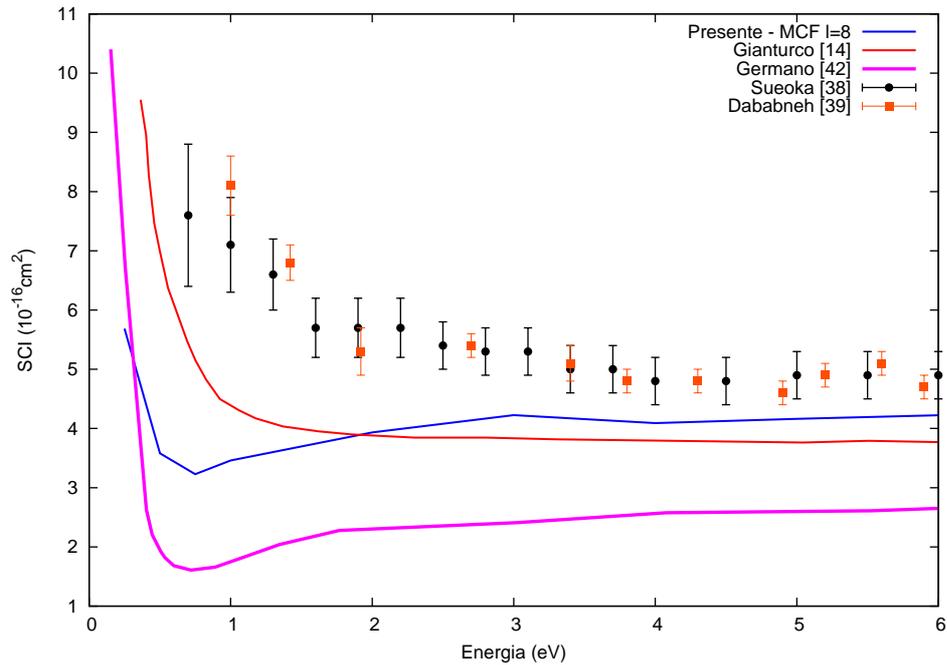


Fig. 5.23: Seção de choque integral para a colisão de pósitrons com a molécula de CH_4 . A linha azul representa os resultados apresentados neste trabalho. A linha vermelha representa os cálculos de Gianturco *et. al.* [14]. A linha roxa representa os cálculos de Germano *et. al.* [42]. Os círculos pretos são os dados experimentais de Sueoka *et. al.* [38]. Os quadrados de cor laranja são os dados experimentais de Dababneh *et. al.* [39].

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, aplicamos o método das frações continuadas com o objetivo de obter as seções de choque diferenciais e integrais para o espalhamento de pósitrons por moléculas de geometria arbitrária, e observado os resultados apresentados no capítulo anterior concluímos que o objetivo foi alcançado. Os cálculos de espalhamento para a molécula de N_2O , mesmo tendo sido feitos com o objetivo de testar o método e comparar diretamente com cálculos feitos através do mesmo método para a simetria linear, resultaram em seções de choque muito precisas quando comparadas com os dados experimentais. O mesmo vale para as moléculas H_2O e NH_3 . Para a molécula CH_4 a concordância nas seções de choque diferenciais continua sendo excelente. Apenas os dados para baixa energia (> 3.0 eV) precisam ser investigados com mais atenção, pois resultam em uma seção de choque que apresenta um mínimo de Ramsauer-Townsend, assim como os dados apresentados na referência [42].

Mesmo que a implementação do potencial de correlação no **MCF** tenha sido bem sucedido, ainda existem objetivos a serem alcançados no estudo da colisão de pósitrons com moléculas. Uma destas perspectivas seria obter a forma correta para a seção de choque integral para a molécula de CH_4 . Este objetivo pode ser alcançado fazendo o cálculo nesta faixa de energia com mais cuidado ou com a inclusão de diferentes potenciais que levam em conta a interação de curto alcance do pósitron com o alvo molecular [43].

É também uma perspectiva para a continuação deste trabalho, a inclusão de um potencial que leve em conta os canais inelásticos neste tipo de espalhamento, com o objetivo de obter a seção de choque integral concordante com os dados experimentais de seção de choque total em toda a faixa de energias estudada.

O que é mais concreto no presente momento, e pode ser feito em um futuro próximo é calcular as seções de choque integrais e diferenciais para moléculas grandes, para as quais há estudos experimentais para a seção de choque total [45,46], mas nenhuma teoria ainda foi capaz de gerar tais dados em critério comparativo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Z. Chen, B.J. Parker, D.D. Feng and R. Fulton, *IEEE Trans. on Nucl. Scien.* **51** 2612 (2004).
- [2] H.D. Burns, T.G. Hamill, E. Wai-si, B. Francis, C. Fioravanti and R.E. Gibson, *Current Opinion in Chemical Biology* **3** 388 (1999).
- [3] <http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%Água>, acessado em 29/06/09 as 20:00 hs.
- [4] M.R. Palmer, X.P. Zhu and J.A. Parker, *IEEE Trans. on Nucl. Scien.* **52** 1391 (2005).
- [5] I. Makkonen, M. Hakala and M.J. Puska, *Phys. Rev. B* **73** 035103 (2006).
- [6] M. Casse, B. Cordier, J. Paul and S. Schanne, *Astrop. Journ.* **602** L17 (2004).
- [7] N. Guessoum, P. Jean and W. Gillard, *Astron. and Astroph.* **436** 171 (2005).
- [8] J. Horáček and T. Sasakawa, *Phys. Rev. A* **28** 2151 (1983).
- [9] J. Horáček and T. Sasakawa, *Phys. Rev. A* **30** 2274 (1984).
- [10] E.M.S. Ribeiro, L.E. Machado, M.-T. Lee and L.M. Brescansin, *Computer Physics Communications* **136** 117 (2001).
- [11] F. Arretche, K.T. Mazon, S.E. Michelin, M.M. Fujimoto, I. Iga and M.-T. Lee, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **266** 441 (2008).
- [12] F. Arretche, K.T. Mazon, S.E. Michelin, M.-T. Lee and M.A.P. Lima, *Phys. Rev. A* **77** 042708 (2008).

-
- [13] K.L. Baluja, R. Zhang, J. Franz and J. Tennyson, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40** 3515 (2007).
- [14] A. Jain and F.A. Gianturco, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 2387 (1991).
- [15] F.A. Gianturco, T. Mukherjee and A. Occhigrossi, *Phys. Rev. A* **64** 032715 (2001).
- [16] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (Wiley, New York, 1970).
- [17] C.J. Joachain, *Quantum Collision Theory* (North-Holland, 1987).
- [18] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists* (Academic Press, New York, 1970).
- [19] A. Szabo and N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (Dover, Mineola, 1996).
- [20] H.L. Oliveira, *Estudo de Excitação Eletrônica em Moléculas de Camada Aberta* (Tese de doutorado, UFSC, 2008).
- [21] E. Boroński and R.M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **34** 3820 (1986).
- [22] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140** A1333 (1965).
- [23] Ch.K Kwan, Y.-F. Hsieh, W.E Kauppila, S.J. Smith, T.S. Stein and M.N Uddin, *Phys. Rev. Lett.* **52** 1417 (1984).
- [24] D.A. Przybyla, W. Addo-Asah, W.E. Kauppila, C.K. Kwan and T.S. Stein, *Phys. Rev. A* **60** 359 (1999).
- [25] T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **55** 716 (1971).
- [26] M.-T. Lee, I. Iga, M.G.P. Homem, L.E. Machado and L.M. Brescansin, *Phys. Rev. A* **65** 062702 (2002).
- [27] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis and R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (Wiley, New York, 1954).
- [28] M.W. Schmidt *et. al.*, *J. Comput. Chem.* **14** 1347 (1993).

- [29] O. Sueoka, S. Mori and Y. Katayama, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20** 3237 (1987).
- [30] M. Kimura, O. Sueoka, A. Hamada and Y. Itikawa, *Adv. Chem. Phys.* **111** 537 (2000).
- [31] A. Zecca, D. Sanyal, M. Chakrabarti and M.J. Brunger, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** 1597 (2006).
- [32] J. Beale, S. Armitage and G. Laricchia, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** 1337 (2006).
- [33] T. Nishimura and F.A. Gianturco, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **221** 24 (2004).
- [34] E.A. y Castro, G.L.C. de Souza, I. Iga, L.E. Mechado, L.M. Brescansin and M.-T. Lee, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **159** 30 (2007).
- [35] S.J. Suresh and V.M. Naik, *J. Chem. Phys.* **113** 9727 (2000).
- [36] A.G. Csaszar, G. Czako, T. Furtenbacher, J. Tennyson, V. Szalay, S.V. Shirin, N.F. Zobov and O.L. Polyansky, *J. Chem. Phys.* **122** 214205 (2005).
- [37] F. Arretche, Comunicação privada (2009).
- [38] O. Sueoka and S. Mori, *J. Phys. B* **19** 4035 (1986).
- [39] M.S. Dababneh, Y.-F. Hsieh, W.E. Kaupilla, C.K. Kwan, S.J. Smith, T.S. Stein and M.N Uddin, *Phys. Rev. A* **38** 1207 (1988).
- [40] G. Herzberg, *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1966).
- [41] D.A. Przybyla, W.E. Kaupilla, C.K. Kwan, S.J. Smith and T.S. Stein, *Phys. Rev. A* **55** 4244 (1997).
- [42] J.S.E. Germano and M.A.P. Lima, *Phys. Rev. A* **47** 3976 (1993).
- [43] F.A. Gianturco, T.L. Gibson, P. Nichols, R.R. Lucchese and T. Nishimura, *Rad. Phys. and Chem.* **68** 673 (2003).

- [44] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th edition (2007-2008).
- [45] C. Makochekanwa, M. Hoshino, H. Kato, O. sueoka, M. Kimura and H. Tanaka, *Phys. Rev. A* **77** 042717 (2008).
- [46] O. Sueoka, C. Makochekanwa and M. Kimura, *Eur. Phys. Journ. D* **37** 377 (2007).