

Seções de Choque para Espalhamento Inelástico de Pósitrons por Moléculas.

AUTOR*

ADRIANE SCHNEIDER FALCK PINHO

Orientador :

PROF. DR. SÉRGIO EDUARDO MICHELIN

Trabalho apresentado ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Física.

UFSC - Florianópolis

Fevereiro de 2012

[†]Este trabalho contou com apoio financeiro da CNPq.

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

P654s Pinho, Adriane Schneider Falck

Seções de choque para espalhamento inelástico de pósitrons por moléculas [tese] / Adriane Schneider Falck Pinho ; orientador, Sérgio Eduardo Michelin. - Florianópolis, SC, 2012.

109 p.: il., tabs., grafs.

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

Inclui referências

1. Física. 2. Choque. 3. Colisões. 4. Excitação eletrônica. I. Michelin, Sérgio Eduardo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 53

Seções de Choque para Espalhamento Inelástico de Póstrons
por Moléculas.

Adriane Schneider Falck Pinho

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

Prof. Dr. Luis Guilherme De Carvalho Rego
Coordenadora do Curso

Prof. Dr. Sérgio Eduardo Michelin
(FSC/UFSC-Orientador)

Prof. Dr. Marcelo de Freitas Lima
(UFMT/Barra do Garça-Externo)

Prof. Dr. Oséias Alves Pessoa
(UDESC/Balneário Camboriú-Externo)

Prof. Dr. Kahio Tibério Mazon
(FSC/UFSC)

Prof. Dr. Gerson Renzetti Ouriques
(FSC/UFSC)

Prof. Dr. Frederico Firmo De Souza Cruz
(FSC/UFSC)

Dedicatória

Dedico esse trabalho aos meus maiores incentivadores:

ao meu marido Fabrício,

aos meus pais Zilmar e Irene,

aos meus irmãos Vanessa, Aline e Tiago.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Sérgio Eduardo Michelin pela amizade e paciência.

Ao Prof. Dr. Lee Mu Tao pelas valiosas sugestões na qualificação.

Aos professores da banca examinadora: Marcelo de Freitas Lima, Oséias Alves Pessoa, Khaio Tibério Mazon e Gerson Renzetti Ouriques pelas correções e sugestões inestimáveis para o aperfeiçoamento do trabalho.

Ao meu amigo Humberto Luz Oliveira pelas valorosas discussões e pela contribuição na utilização do COLUMBUS.

Aos meus amigos de todas as horas: Adriana Marin, Cezar Jacob e Marcos Scopel pelas longas horas de estudo e rodadas de chimarrão.

Aos meus colegas do grupo de Atômica e Molecular.

A minha família, que sempre me incentivou e me apoiou carinhosamente nesse período.

Ao secretário Antonio e a ex-secretária Telma do curso de pós-graduação em física pela eficiência e amizade.

A Angelina pela amizade e por deixar nosso ambiente de trabalho limpo e agradável.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Enfim, a todas as pessoas que me auxiliaram, aconselharam, discutiram e modificaram a minha maneira de ver, pensar e sentir o mundo.

Sumário

Resumo	vii
Abstract	viii
Introdução	9
1 Teoria Geral do Espalhamento	13
1.1 Descrição do Espalhamento	13
1.1.1 Espalhamento Elástico	14
1.1.2 Espalhamento Inelástico	14
1.2 Seção de Choque	15
1.3 Sistema de Referência e Unidades	16
1.4 Potencial de Espalhamento	16
1.5 Equação de Lippmann-Schwinger	18
1.6 Aproximação de Born	19
1.7 Método das Ondas Parciais	21
2 Métodos Utilizados no Espalhamento Inelástico	24
2.1 Potencial de Correlação	24
2.2 Método Variacional de Schwinger Iterativo (SVIM)	29
2.3 Método da Onda Distorcida (MOD)	33
2.4 Força do Oscilador Generalizado (GOS)	39
3 Aproximações utilizadas para a descrição do alvo.	41
3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	41
3.2 Método LCAO-MO-SCF (Linear Combination of Atomic Orbitals-Molecular Orbitals-Self Consistent Field).	43
3.3 Método de Hartree-Fock Molecular.	43

3.4	Funções de Bases.	46
3.5	Tratamento dos Alvos Utilizados.	46
3.5.1	Molécula de H_2	47
3.5.2	Molécula de N_2	48
3.5.3	Molécula de CO	49
3.5.4	Molécula de CO_2	50
4	Resultados e discussões	53
4.1	Montagem do Pacote Computacional	54
4.2	Seções de Choque Integrais (ICS) e Diferenciais (DCS) para a molécula H_2	56
4.3	Seções de Choque Integrais (ICS) e Diferenciais (DCS) para a molécula N_2	62
4.4	Seções de Choque Integrais (ICS) e Diferenciais (DCS) para a molécula CO	73
4.5	Força do Oscilador Generalizado (GOS), Seções de Choque Integrais (ICS) e Seção de Choque Diferenciais (DCS) para a molécula CO_2	84
5	Conclusões	102
	Conclusão	102
	Bibliografia	104

Resumo

Neste trabalho, aplicamos pela primeira vez, o método da onda distorcida (MOD) combinado com o método variacional iterativo de Schwinger (SVIM) para o espalhamento inelástico de pósitrons por moléculas. Apresentamos resultados dos cálculos das seções de choque diferenciais DCS e as seções de choque integrais ICS, para as transições eletrônicas a partir de camadas de valência para as moléculas de H_2 [$X^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow B^1\Sigma_u^+(1\sigma_u)$], N_2 [$X^1\Sigma_g^+(3\sigma_g) \rightarrow a^1\Pi_g(1\pi_g)$], CO [$X^1\Sigma^+(5\sigma) \rightarrow A^1\Pi(2\pi)$] e CO_2 [$X^1\Sigma_g^+(1\pi_g) \rightarrow B^1\Pi_u(4\sigma_u)$] na faixa de energias que começa no primeiro limiar de excitação até aproximadamente a energia de 50 eV para as moléculas alvo H_2 , N_2 e CO e até 200 eV para a molécula de CO_2 .

Os alvos H_2 , N_2 e CO escolhidos, já foram estudados por outros autores e possuem dados experimentais e resultados teóricos, o que possibilita a comparação destes com os resultados aqui obtidos para o espalhamento de pósitrons por moléculas. Já para o alvo de CO_2 , foi necessário comparar os resultados de pósitron incidente diretamente com os nossos próprios resultados para elétrons incidentes e os dados e resultados de alguns autores que encontramos na literatura também para a colisão de elétrons por moléculas. Devido a escassez de resultados disponíveis na literatura, também calculamos a Força do Oscilador Generalizado (GOS) para as energias de 100 eV e 200 eV do elétron incidente, de forma a comparar com os dados e resultados de alguns autores, com objetivo de comprovar a eficácia do nosso método.

Os resultados obtidos estão em bom acordo com os poucos dados encontrados na literatura.

Abstract

In the present work, for the first time, we applied the distorted wave method (DWM) combined with the Schwinger variational iterative method (SVIM) for the inelastic scattering of positrons by molecules. In order to obtain the differential cross sections (DCS) and the integral cross sections (ICS) for the valence levels of the following molecules H_2 [$X^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow B^1\Sigma_u^+(1\sigma_u)$], N_2 [$X^1\Sigma_g^+(3\sigma_g) \rightarrow a^1\Pi_g(1\pi_g)$], CO [$X^1\Sigma^+(5\sigma) \rightarrow A^1\Pi(2\pi)$] and CO_2 [$X^1\Sigma_g^+(1\pi_g) \rightarrow B^1\Pi_u(4\sigma_u)$] in the range of energies that begins on the first excitation threshold until approximately the energy of 200 eV of each target and for each transition studied.

The chosen targets, H_2 , N_2 and CO , have been studied by other authors and have experimental data and theoretical results, which enables the comparison of these with the results obtained for the scattering of positrons by molecules. As for the target of CO_2 , it was necessary to compare the results of positron incident directly with our own results for incident electrons and the data and results of other authors also found in the literature for the collision of electrons by molecules. Due to the lack of results from the literature, we also calculated the Generalized Oscillator Strength (GOS) for the energies of 100 eV and 200 eV incident electron, in order to compare with the data and results of some authors, in order to prove the efficiency of our method.

The obtained data are in very good agreement with the few ones that could be found in the literature.

Introdução

Dentro da linha de estudos, teóricos ou experimentais, para as colisões eletrônicas elétron-moléculas ou elétron-átomos, podemos encontrar inúmeros trabalhos na literatura [1, 2, 3, 4]. Devido ao fato de ainda existirem algumas diferenças entre os vários resultados apresentados, tanto teóricos quanto experimentais, os esforços para um total entendimento são enormes. Isso se deve ao fato de que processos de impacto eletrônico em átomos e moléculas continuam desempenhando um papel fundamental em muitas áreas, tanto em física [5, 6] quanto em áreas tecnológicas [7] e um exato conhecimento das seções de choque é de fundamental importância.

Agora, o que podemos aprender da excitação eletrônica por impacto de pósitrons? Do ponto de vista técnico, a ionização e excitação eletrônica são considerados os principais mecanismos para desacelerar os feixes de pósitrons depois de serem gerados pelo processo de decaimento radioativo com energia da ordem de keV [8]. A compreensão dos processos inelásticos pode ser muito útil num futuro próximo para criar técnicas alternativas para produção de feixes de pósitrons de baixa energia [9]. Porém, ainda são muito poucos os trabalhos científicos apresentados na literatura que estudam processos de excitação eletrônica por impacto de pósitrons. Para alguns átomos dos gases nobres He [9, 10], Ne [11, 12, 13], etc., e para alguns alvos simples como H_2 [14, 15, 16, 17, 18], N_2 [14, 19, 20] e o CO [21, 22].

Porém, em espalhamento de pósitrons por alvos moleculares, [23, 24], mesmo nas baixas energias, do lado teórico, a dinâmica colisional e que tipo de interação é dominante, a física do espalhamento ainda não é bem descrita. Embora termos de troca não sejam necessários, efeitos de correlação precisam ser incluídos de maneira correta e eficiente. Ainda, a delicada natureza dos efeitos de polarização, a ocorrência da formação do positrônio, real ou virtual e fenômenos de aniquilação, dificultam uma correta modelagem teórica deste tipo de espalhamento [25]. Mais recentemente, no entanto, é que

feixes de pósitrons têm sido utilizados como importante ferramenta para sondar vários fenômenos em química e na área molecular [26, 27, 28], e, neste caso, uma meticulosa descrição da interação entre pósitrons e átomos ou moléculas é de crucial importância em tais aplicações.

Algumas das razões para adentrarmos na área do espalhamento de pósitron por moléculas, podem ser enumeradas abaixo.

1) Antiátomos de hidrogênio estão sendo sintetizados em laboratório, com reais possibilidades de aplicações. O conhecimento das seções de choque pósitron-molécula dos mais variados tipos: elásticas, vibracional e excitação eletrônica são de interesse para a investigação teórica e experimental de plasmas de matéria e antimatéria [29].

2) Fontes de feixe de pósitrons são produzidas via radiação de aniquilação (511 keV) no Universo, emitindo pósitrons com um grande espectro de energia (que vão de MeV a eV - alta, média e baixas energias). A modelagem teórica para descrever a aniquilação, principalmente, em ambientes astrofísicos, como por exemplo em supernovas, núcleos de galáxias ativas e manchas solares, pode ser melhorada, se as seções de choque pósitron-molécula, tanto elásticas quanto inelásticas forem previamente conhecidas, teórica ou experimentalmente [5].

3) Pouco ou muito pouco tem sido feito quanto ao espalhamento inelástico de pósitrons por moléculas (dentre estes, o da excitação eletrônica e particularmente os que envolvem camadas externas [14, 19, 20, 21, 22, 30], mesmo para as de simetria linear, conforme pode ser verificado nestas referências. Por sua vez, o nosso grupo de trabalho tem atualmente um grupo de colaboradores com competência em várias ferramentas teóricas, originalmente desenvolvidas para estudos de colisões elétron-molécula, dentre eles o Método das Ondas Distorcidas (MOD), que tem obtido sucesso em casos de excitação eletrônica por impacto de elétrons, de Michelin e col. 2005 [31] e referências nele contidas. Amparados por estes fatos estamos investindo numa adaptação do MOD para obtermos as DCS e ICS para o espalhamento inelástico de pósitrons por alvos moleculares com simetria linear.

4) Nestes últimos anos, foram iniciados estudos sobre o espalhamento de pósitrons por moléculas. Primeiramente adaptamos nossos códigos computacionais para fazer espalhamento elástico de pósitrons [32] e trabalhos referentes a tais aplicações foram publicados [4, 33, 34]. É de suma importância, que agora seja dada continuidade a esta iniciativa direcionando tal progresso a uma gama maior de problemas, tais como:

a) Espalhamento elástico para moléculas de geometria arbitrária;

b) Excitação vibracional;

c) Excitação eletrônica: camadas de valência e camadas internas;

d) principalmente desenvolvendo novas ferramentas que permitam melhorar a qualidade dos resultados teóricos obtidos.

O objetivo deste trabalho é calcular as DCS, e ICS, para o espalhamento de pósitrons, para as transições singleto-singleto das moléculas: H_2 , N_2 , CO e CO_2 a partir de camadas de valência. As excitações singleto-singleto, para o impacto de elétrons, mostram ressonâncias de forma próximas ao limiar de energia em quase todos os alvos citados anteriormente. Sabemos da literatura, que ressonâncias no espalhamento pósitron-molécula são raras [35]. Apesar de que algumas teorias prevêem a formação de ressonâncias de forma ou de Feshbach, não há, até o momento, nenhuma medida direta no espalhamento de pósitrons por átomos ou moléculas que tenha confirmado esta hipótese. Uma possível justificativa, até o momento, seria devida ainda à baixa resolução dos equipamentos utilizados neste tipo de experimento [35]. A idéia é, então, investigar como funciona a possível ocorrência de ressonâncias de forma nesse tipo de processo colisional, porém, agora por impacto de pósitrons, identificando, esses possíveis canais de ressonância.

A adaptação dos atuais códigos computacionais e métodos por impacto de pósitrons por tais alvos, é, pelo menos em princípio, quase que imediata, pois retiramos o termo de troca, incluímos um potencial modelo para representar a dinâmica colisional entre pósitrons-moléculas e modificamos o sinal do potencial estático, sempre que este for utilizado nos cálculos. Este tipo de trabalho é inédito na literatura e permite comparação direta com os resultados obtidos para elétrons.

Os processos de excitação a partir de camadas internas, envolvendo a remoção ou promoção de elétrons de camadas $\sigma(1s)$ fortemente ligadas aos átomos mais internos da molécula, recebeu considerável atenção nas décadas de 80 e 90 [36]. Como resultado deste alto grau de localização, as formas e energias associadas com as excitações de elétrons a partir destes orbitais, não variam significativamente quando se migra do estado gás para o estado sólido [37]. Desta forma, a excitação e a ionização de moléculas, a partir de estados eletrônicos internos, vêm desempenhando um papel importante no desenvolvimento de equipamentos para caracterizar amostras, sólidas ou gases [38]. Especificamente, o grupo de Física Atômica e Molecular da UFSC estudou processos de excitação de camadas internas de moléculas por impacto de elétrons utilizando o Método das Ondas Distorcidas (MOD) [39, 40, 41, 42, 43, 44, 45] para algumas moléculas de simetria linear, tais como: CO_2 , CO , C_2 , OCS , N_2O , C_2N_2 e C_2H_2 . No caso específico das moléculas de CO e CO_2 ,

foram identificadas algumas estruturas ressonantes, próximas do primeiro limiar de tais excitações, inclusive por medidas experimentais, o que confirmou a viabilidade do método também para camadas de valência. A literatura atual mostra uma gama maior de dados confiáveis, de onde podemos citar os trabalhos de Buenker e col. [46] para o CO_2 , e o trabalho de Turci [47] para a molécula de CS_2 . Neste caso, o estudo envolvendo a força do oscilador generalizado (GOS), que possui vários dados experimentais na literatura, pode ser diretamente comparado com os presentes resultados.

Assim, considerando a simplicidade e baixo custo computacional do MOD em relação à outros métodos teóricos, computacionalmente mais caros ou até mesmo inviáveis, fica evidente o interesse em estender a aplicabilidade deste método para outros estudos, tais como o espalhamento de pósitrons por alvos moleculares leves, no estado gás. No caso específico do espalhamento de pósitrons por moléculas, daremos inicialmente ênfase na excitação eletrônica a partir de camadas de valência, para podermos comparar com os resultados existentes na literatura. Outros grupos de trabalho também têm demonstrado interesse no estudo do espalhamento de pósitrons por moléculas. Como exemplo, podemos citar o espalhamento de pósitrons por moléculas de C_2H_2 de Baluja e Jain [48] para uma faixa de energia de 1-5000 eV, e os trabalhos citados na discussão acima.

No presente trabalho, estudamos o impacto de pósitrons em moléculas de CO especificando uma transição eletrônica a partir de camadas de valência, e à título de comparação com resultados obtidos por Marler e Surko [21] e da Silva e col. [22]. Em seguida as DCS e ICS, para transições eletrônicas, partindo de camadas de valência para os alvos moleculares H_2 [$X^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow B^1\Sigma_u^+(1\sigma_u)$], N_2 [$X^1\Sigma_g^+(3\sigma_g) \rightarrow a^1\Pi_g(1\pi_g)$], CO [$X^1\Sigma^+(5\sigma) \rightarrow A^1\Pi(2\pi)$] e CO_2 [$X^1\Sigma_g^+(1\pi_g) \rightarrow B^1\Pi_u(4\sigma_u)$]. Num primeiro momento tentamos verificar qual a importância do alvo possuir ou não dipolo, possuir um ou mais átomos idênticos e se houver alguma estrutura ressonante.

Nos próximos capítulos apresentamos: no capítulo 1 a teoria geral do espalhamento, no capítulo 2 os métodos (Schwinger associado ao MOD) utilizados para calcular as Funções de ondas de Espalhamento e os Potenciais de interação, no capítulo 3 as aproximações utilizadas para a descrição dos alvos que escolhemos para esse trabalho e no capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos ao longo desse trabalho, as conclusões e as perspectivas.

Capítulo 1

Teoria Geral do Espalhamento

Neste capítulo será apresentado o formalismo do espalhamento de elétrons por alvos atômicos através de um resumo teórico, baseado no livro de Joachain [49, 50].

1.1 Descrição do Espalhamento

Conforme mostra a figura 1.1, em um processo de espalhamento típico, as partículas incidentes (A) colidem com partículas que compõem o alvo (B).

É necessário considerar o feixe de partículas incidentes (A) como homogêneo, colimado e monoenergético e, além disso, direcionado para um alvo (B) contendo centros espalhadores. De acordo com as condições experimentais determinadas, cada alvo (centro espalhador) atua como se ele estivesse sozinho. Posteriormente à colisão entre o feixe incidente (A) e o alvo (B), são registradas pelo detector algumas partículas espalhadas pela região de interação. O detector está colocado fora do caminho do feixe incidente de tal forma que podemos contabilizar o número de partículas espalhadas em função do ângulo de espalhamento [49].

Existem três processos da classificação de colisões: espalhamento elástico, espalhamento inelástico e reações. Contudo, o último não será aludido, pois não se trata do objetivo deste trabalho.

O interesse aqui é conseguir informações do espalhamento inelástico de anti-partículas (pósitrons), por alvos moleculares.

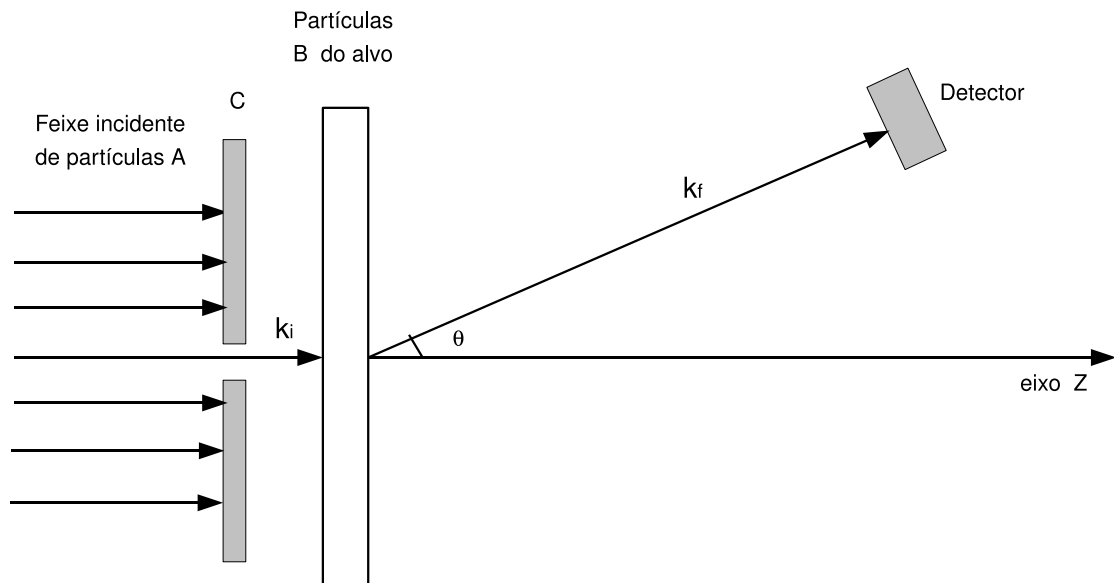
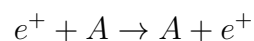


Figura 1.1: O diagrama mostra um experimento de colisão envolvendo as partículas do feixe incidente (A) e as partículas que compõem o alvo (B). O detector representado na figura mede o número de partículas espalhadas através do ângulo θ com relação ao feixe incidente.

1.1.1 Espalhamento Elástico

Como se sabe, a energia cinética e a energia potencial interna se conservam em processos elásticos, e por conta disso, podemos então, representar simbolicamente a colisão do feixe incidente de pósitrons (e^+) com o alvo (A), por:

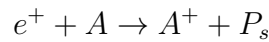
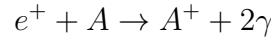
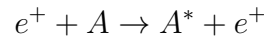


1.1.2 Espalhamento Inelástico

Quando se trata desse tipo de espalhamento, percebe-se uma diminuição da energia cinética e um aumento na energia interna das partículas.

A representação da colisão do feixe incidente de pósitrons (e^+) com o alvo (A) pode ser

simbolizada da seguinte forma:



onde (A^*) é estado excitado de (A) , (e^+) é o pósitron, (A^+) é o íon (A) (cátion), (γ) é raio gama e (P_s) é o positrônio.

1.2 Seção de Choque

Pode-se definir a seção de choque de espalhamento como sendo a razão entre o número de eventos observados por unidade de tempo por cada centro espalhador e o fluxo relativo de partículas incidentes com relação ao alvo [49].

Assim, pode-se analisar um experimento onde, N_A é o número médio de partículas A por unidade de tempo que incide no alvo perpendicularmente à área unitária S . O fluxo incidente sobre o alvo é dado por:

$$\phi_{inc} = \frac{N_A}{S}. \quad (1.1)$$

Sendo n_B o número de centros espalhadores na superfície S , isto é:

$$n_B = S \cdot \hat{N}_B. \quad (1.2)$$

onde \hat{N}_B é a densidade superficial (média) de partículas no alvo.

Considera-se N_{tot} o número total de partículas A espalhadas por unidade de tempo pelo alvo espalhador. A quantidade N_{tot} , diretamente proporcional ao fluxo relativo incidente ϕ_{inc} e ao número n_B de alvos espalhadores, será dada por:

$$N_{tot} = \phi_{inc} \cdot n_B \cdot \sigma_{tot} \quad (1.3)$$

sabendo que a quantidade σ_{tot} é uma constante que denominamos de *seção de choque total* para o espalhamento de partículas A pelas partículas B .

Podemos então reescrever a equação (1.3) como,

$$\sigma_{tot} = \frac{N_{tot}}{\phi_{inc} n_B}. \quad (1.4)$$

Verifica-se na equação acima que σ_{tot} tem dimensões de área.

1.3 Sistema de Referência e Unidades

Em análises teóricas de espalhamento, o sistema de referência apropriado é o sistema do centro de massa, onde o centro de massa do sistema elétron-molécula é considerado a origem das coordenadas. Com boa aproximação pode-se ponderar a origem dos eixos no centro de massa da molécula, visto a grande diferença entre a massa da molécula e a massa do elétron. Escolhe-se a direção do eixo-z desse sistema coincidente com o eixo principal de simetria da molécula [51].

Já em análises experimentais, emprega-se o sistema de laboratório para a realização das medidas. Nesse sistema de referência a origem de coordenadas é escolhida sobre o centro da região de colisão formada pela intersecção dos feixes de projéteis e alvos.

Deste modo, para que se possam fazer checagens entre resultados teóricos e experimentais é necessário executar uma transformação de coordenadas, executando uma rotação dos eixos, utilizando as matrizes de rotação finita com os ângulos de Euler.

Nesse trabalho, o sistema de unidades adotado nas equações apresentadas será a unidade atômica (ua), onde a massa do elétron, a sua carga elétrica e \hbar , a constante de Planck dividida por 2π , serão, respectivamente, iguais a 1. Apesar disso, as seções de choque são expressas em unidades de cm^2 (para as DCS) e cm^2 (para as ICS).

1.4 Potencial de Espalhamento

No estudo de processos colisionais, é imprescindível conhecer qual o potencial de interação entre o alvo e a partícula incidente. Nesta seção será discutido o espalhamento

de uma partícula em interação com um potencial $V(\vec{r})$ (desprezando a interação spin-orbita). Desta forma, a equação de Schroedinger pode ser escrita na forma dependente do tempo do sistema como [49, 52]:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right\} \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (1.5)$$

onde m é a massa da partícula incidente, \vec{r} é a coordenada espacial medida com relação ao centro de massa da molécula e $\Psi(\vec{r}, t)$ é a função de onda do elétron incidente.

Podemos expressar a equação (1.5), independente do tempo da seguinte forma:

$$[\nabla^2 + k^2 - U(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = 0 \quad (1.6)$$

onde $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ e $U(\vec{r})$ é o potencial reduzido dado por:

$$U(\vec{r}) = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) V(\vec{r}) \quad (1.7)$$

onde $V(\vec{r})$ um potencial de curto alcance.

A solução da equação (1.6), tem a seguinte forma para $r \rightarrow \infty$ (regiões assintóticas),

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A \left[e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \quad (1.8)$$

Sendo que $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ corresponde a função de onda da partícula incidente, $f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$ é a parte espalhada da onda incidente e $f(k, \theta, \phi)$ é a amplitude de espalhamento.

A amplitude de espalhamento pode ser deduzida do cálculo do fluxo de partículas. Usando a equação da continuidade dada por:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (1.9)$$

onde $\rho = |\psi|^2$, é a densidade de probabilidade e \vec{j} é a densidade de corrente de probabilidade que é escrita como:

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{1}{m} \text{Re}[\psi^*(\vec{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(\vec{r})]. \quad (1.10)$$

para o caso estacionário a equação (1.8), fica

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad (1.11)$$

Substituindo a equação (1.8) na equação (1.10), obtemos para o fluxo incidente a magnitude $\nu|A|^2$ ao longo do eixo polar e para o fluxo espalhado a magnitude $\frac{\nu|A|^2|f(\theta, \phi)|^2}{r^2}$ na direção radial, onde ν é o módulo da velocidade da partícula dada por $\nu = \frac{\hbar k}{m}$. Da definição da seção de choque, segue que:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(k, \theta, \phi)|^2. \quad (1.12)$$

Particularmente escolhemos A de modo que a função de onda possa ser normalizada, tal escolha é satisfeita ao tomarmos $A = \frac{1}{\nu^{1/2}}$.

1.5 Equação de Lippmann-Schwinger

Podemos escrever a equação (1.6) em unidades atômicas, como [49, 52]:

$$[\nabla^2 + k^2] \psi_k^{(\pm)}(k, \vec{r}) = U(\vec{r}) \psi_k^{(\pm)}(k, \vec{r}) \quad (1.13)$$

sendo o lado direito é o termo não homogêneo. A solução geral da equação (1.13) é:

$$\psi_k^{(\pm)}(\vec{r}) = \Phi_k(\vec{r}) + \int G_0^{(\pm)}(\vec{k}, \vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_k^{(\pm)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.14)$$

sendo definimos (+) como onda espalhada e (-) como onda incidente e $\Phi_k(\vec{r})$ é a solução da equação homogênea.

$$[\nabla^2 + k^2] \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0 \quad (1.15)$$

e $G_0(k, r, r')$ é uma função de Green correspondente ao operador $\nabla_{\vec{r}}^2$ e o número \vec{k} , tal que

$$[\nabla^2 + k^2] G_0(k, \vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1.16)$$

simplificando a notação omitiremos a dependência de k , nas funções ψ , ϕ e G_0 .

A solução da função de Green para a partícula livre é:

$$G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (1.17)$$

voltando a equação integral (1.14), podemos escrevê-la da seguinte forma, somente para a onda espalhada

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') (d\vec{r}') \quad (1.18)$$

onde $G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')$ é dada pela equação (1.17). A equação (1.18) é a equação integral de Lippmann-Schwinger que na região de interesse, longe do ponto onde ocorre a colisão, a saber no detector, pode ser escrito como:

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \frac{e^{ikr}}{r} \left[-\frac{1}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \right] \quad (1.19)$$

e define-se o vetor de onda final como $\vec{k}_f = k\vec{r}$.

Confrontando a equação (1.19) com a equação (1.18), chega-se a representação integral da amplitude de espalhamento, dada por:

$$f = -\frac{(2\pi)^{3/2}}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.20)$$

reescrevendo (1.20) usando a notação de Dirac, obtemos:

$$f = -2\pi^2 \langle \Phi_{\vec{k}_f} | U | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (1.21)$$

sendo $\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f|^2$, a seção de choque diferencial é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4\pi^4 |\langle \Phi_{\vec{k}_f} | U | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle|^2 \quad (1.22)$$

1.6 Aproximação de Born

São necessários alguns métodos de aproximação quando se analisa processos mais complicados, ou aparecem alguns problemas de convergência, como nas técnicas de ex-

pansões presentes nos cálculos. Nesta seção, concentra-se a atenção em um desses métodos de aproximação, a série de Born. Esta série é uma expansão perturbacional da função de onda de espalhamento ou da amplitude de espalhamento utilizada para potenciais de interação fracos, ou ainda, em problemas onde a partícula incidente/espalhada possui alta energia. É fácil perceber que a equação integral (1.18) não pode ser diretamente resolvida, uma vez que na mesma aparece a função indeterminada $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}')$. Entretanto, em determinados casos, o processo de colisão perturba muito pouco a função de onda espalhada, especialmente quando se trata de energias relativamente altas, ou quando o potencial de interação é fraco. Com isso, permite-se usar uma aproximação onde a função de onda espalhada seja igual à função de onda incidente. Pode-se descrever a aproximação de Born como uma expansão do tipo perturbacional da amplitude de espalhamento em termos do potencial de interação, onde a ideia central versa em expandir a função de onda na relativa forma [49]:

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \sum_{m=0}^{\infty} \Phi_m(\vec{r}) \quad (1.23)$$

onde Φ_m é dado por,

$$\Phi_m = \int K_m(\vec{r}, \vec{r}') \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.24)$$

onde $K_0 = 1$, $K_1 = G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')U(\vec{r}')$, $K_2 = G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')U(\vec{r}')G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')U(\vec{r}')$ e $K_m = K_1(\vec{r}, \vec{r}')K_{m-1}(\vec{r}', \vec{r}')d\vec{r}'$ para $m \geq 2$. De maneira análoga a amplitude de espalhamento, fica:

$$f = -\frac{1}{4\pi} \langle \Phi_{\vec{k}_f} | U + UG_0^{(+)}U + UG_0^{(+)}UG_0^{(+)}U + \dots | \Phi_{\vec{k}_i} \rangle \quad (1.25)$$

Desta série, o primeiro termo é chamado como primeira aproximação de Born (PAB) para a amplitude de espalhamento, dada pela expressão:

$$f_B^1 = -\frac{1}{4\pi} \langle \Phi_{\vec{k}_i} | U | \Phi_{\vec{k}_f} \rangle \quad (1.26)$$

1.7 Método das Ondas Parciais

Regressando ao potencial minimizado dado pela equação (1.13), tem-se que $U(\vec{r})$ é um potencial central com dependência radial. O Hamiltoniano comuta com os operadores L^2 e L_Z , portanto, procuram-se soluções que sejam comuns a esses operadores. Pode-se expandir a função de onda espalhada $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$ em ondas parciais, isto é, como produto de funções radiais e angulares da seguinte forma:

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(k, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(k) R_{lm}(k, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.27)$$

onde l e m são os índices quânticos angular e azimutal e explicita-se a dependência da $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(k, \vec{r})$ das funções radiais R_{lm} e dos coeficientes c_{lm} sobre o número de onda $k = \frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar}$.

A equação (1.13) para a onda espalhada e com o potencial esféricamente simétrico, para o caso de espalhamento de partículas por átomos é

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 - U(r) \right] u_l(k, l) = 0 \quad (1.28)$$

tendo a função $u_l(k, l) = rR_l(k, r)$ e omitimos o índice numérico de onda, pois não há dependência sobre o número quântico magnético m na parte radial. Uma solução razoável para a equação (1.28) é assumir que a função $u_l(k, l)$ é real [53] e tenda a zero suficientemente rápido para r grande [$u_l(k, l) \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$], onde a solução fica com a seguinte forma

$$u_l(k, l) = kr [B_l(k) j_l(kr) + C_l(k) n_l(kr)], \quad (1.29)$$

onde j_l e n_l são as funções esféricas de Bessel e Neumann. Dessas soluções chega-se ao seguinte resultado com o limite de r grande

$$R_l(k, r) = \frac{u_l(k, l)}{r} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{A_l(k)}{kr} \text{sen}[kr - l\pi/2 + \delta_l(k)] \quad (1.30)$$

onde

$$A_l(k) = [B_l^2(k) + C_l^2(k)]^{1/2} \quad (1.31)$$

$$tg \delta_l(k) = -\frac{C_l(k)}{B_l(k)}. \quad (1.32)$$

Com as equações (1.30) e (1.31), obtêm-se a função radial para a região fora da influência do potencial como

$$R_l(k, r) = \frac{u_l(k, l)}{r} = B_l(k) [j_l(kr) - tg \delta_l(k) n_l(kr)], \quad (1.33)$$

sendo que $\delta_l(k)$ é chamada de diferença de fase e mostra a influência da interação. A solução $n_l(kr)$ não é regular em $r = 0$, para evitar o pólo nesse ponto, força-se $C_l = 0$. Assim a função radial para partícula livre é proporcional à solução $j_l(kr)$, sendo possível expandir a onda plana em polinômios de Legendre,

$$Ae^{ikz} = Ae^{ikr \cos(\theta)} = A \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos(\theta)) \quad (1.34)$$

onde A é uma constante de normalização arbitrária como na equação (1.8). Prontamente, o comportamento assintótico da função radial é dado por:

$$R_l(k, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} A_l(kr)^{-1} \text{sen}(kr - l\pi/2). \quad (1.35)$$

Observa-se das equações (1.30) e (1.35) que o potencial ocasiona uma mudança de fase na solução assintótica da equação (1.28), onde obtenção da amplitude de espalhamento está ligada à diferença de fase.

Relacionando a amplitude de espalhamento à diferença de fase, segundo o tratamento descrito [49], usamos a equação (1.34) e escrevemos a forma assintótica de $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(k, \vec{r})$, dada pela equação (1.8) como

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(k, \vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} A(k) & \left[\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{\text{sen}(kr - l\pi/2)}{kr} P_l \cos \theta + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \\ & = A(k) \left[\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} [4\pi(2l+1)]^{1/2} i^l \frac{\exp[i(kr - \frac{1}{2}l\pi)] - \exp[i(kr - \frac{1}{2}l\pi)]}{2ikr} \right. \\ & \quad \left. Y_{l,m}(\theta, \phi) \delta_{m,0} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right]. \end{aligned} \quad (1.36)$$

De outra maneira, se considerar a expansão em ondas parciais na equação (1.27) para r grande e utilizar a equação (1.30), chega-se a relação

$$\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(k, \mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(k) A_l(k) \left[\frac{1}{2ir} \exp \left\{ i(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l) \right\} - \exp \left\{ -i(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l) \right\} \right] Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (1.37)$$

onde igualando os coeficientes da $\exp(-ikr)$ nas equações (1.36) e (1.37) encontra-se

$$c_{lm}(k) = \frac{A_l(k)}{k A_l(k)} [4\pi(2l+1)]^{1/2} i^l \exp(i\delta_l) \delta_{m,0}. \quad (1.38)$$

e confrontando o resultado acima com os termos da $\exp(ikr)$ nas equações (1.36) e (1.37), finalmente tem-se na expressão da amplitude de espalhamento, em termos da diferença de fase, como

$$f(k, \theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \{ \exp[2i\delta_l(k)] - 1 \} P_l(\cos(\theta)), \quad (1.39)$$

e a seção de choque integral dada por

$$\sigma_{int}(k) = 2\pi \int |f(k, \theta)|^2 \sin(\theta) d\theta \quad (1.40)$$

que após uma integração em θ resulta

$$\sigma_{int}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2(\delta_l(k)) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k) \quad (1.41)$$

sendo $\delta_l(k)$ são as seções de choque parciais. A suposição da existência de ressonâncias pode ser considerado do comportamento das diferenças de fase da equação (1.41). Por exemplo, quando $\delta_l(k) = (n + \frac{\pi}{2})$ para n inteiro ocorre a máxima contribuição das seções de choque parciais para a seção de choque integrada.

Capítulo 2

Métodos Utilizados no Espalhamento Inelástico

2.1 Potencial de Correlação

No intuito de abordar o espalhamento inelástico de pósitrons por moléculas, que é o objetivo do presente trabalho, é necessário conhecer a forma do potencial através do qual as partículas envolvidas interagem. Por isso, considera-se o caso de um alvo que interage com uma partícula. Desta forma, o hamiltoniano total do sistema será [54, 55, 56].

$$H = H_0 - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 + U_i(\vec{r}_i, \vec{r}), \quad (2.1)$$

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 e:

$$U(\vec{r}_i, \vec{r}) = 2V(\vec{r}_i, \vec{r}) \quad (2.2)$$

O objetivo é resolver a equação de Schrodinger da forma descrita acima, como:

$$H\psi(\vec{r}_i, \vec{r}) = E\psi(\vec{r}_i, \vec{r}), \quad (2.3)$$

que, a priori, como já se sabe o valor de H , a equação acima está formalmente resolvida, bastando que se saiba encontrar a função

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{r}) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}). \quad (2.4)$$

Uma vez que se têm acoplamentos entre as coordenadas das $N + 1$ partículas, não é possível que as soluções sejam escritas na forma de produtos de funções. Para mitigar este problema, é necessário recorrer à descrição do alvo. Supondo que se conheça as auto funções do alvo ϕ_m , conseguidas a partir de uma combinação linear das funções de onda dos orbitais moleculares, como será visto no capítulo 3 adiante. Caso se conheça todas as funções do alvo então se pode escrever a função de onda total do sistema na forma de uma expansão, onde se projeta a função de espalhamento nestas funções moleculares

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{r}) = \sum_m \phi_m(\vec{r}_i) F_m(\vec{r}). \quad (2.5)$$

onde m é o número de canais de espalhamento.

Usando esta função na equação de Schrödinger, obtém-se

$$H \sum_m \phi_m(\vec{r}_i) F_m(\vec{r}) = E \sum_m \phi_m(\vec{r}_i) F_m(\vec{r}) \quad (2.6)$$

Multiplicando esta equação pela esquerda pelo complexo conjugado do conjunto de funções de base do alvo, obtêm-se

$$\phi_n^* \left(H_0 - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 + U_i(\vec{r}_i, \vec{r}) \right) \sum_m \phi_m F_m = E \sum_m \phi_n^* \phi_m F_m \quad (2.7)$$

que reorganizando os termos temos

$$\phi_n^* \sum_m \phi_m E_m F_m - \frac{1}{2} \phi_n^* \sum_m \phi_m \nabla_{\vec{r}}^2 F_m + \phi_n^* U_i(\vec{r}_i, \vec{r}) \sum_m \phi_m F_m = E \sum_m \phi_n^* \phi_m F_m. \quad (2.8)$$

Pode-se integrar esta expressão termo a termo, obtendo para cada um deles, a partir da esquerda

$$\left(\int \sum_m \phi_n^* \phi_m d\vec{r}_i \right) E_m F_m = \sum_m \delta_{mn} E_m F_m = E_n F_n \quad (2.9)$$

$$-\frac{1}{2} \left(\int \sum_m \phi_n^* \phi_m d\vec{r}_i \right) \nabla_{\vec{r}}^2 F_m = -\frac{1}{2} \sum_m \delta_{mn} \nabla_{\vec{r}}^2 F_m = -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 F_n \quad (2.10)$$

$$\int \left(\phi_n^* U_i(\vec{r}_i, \vec{r}) \sum_m \phi_m F_m \right) d\vec{r}_i = \sum_m \left(\int \phi_n^* U_i(\vec{r}_i, \vec{r}) \phi_m d\vec{r}_i \right) F_m \quad (2.11)$$

$$\int E \sum_m \phi_n^* \phi_m F_m d\vec{r}_i = E \sum_m \delta_{mn} F_m = E F_n. \quad (2.12)$$

Rearranjando os termos, obtêm-se

$$-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 F_n(\vec{r}) + E_n F_n(\vec{r}) - E F_n(\vec{r}) = - \sum_m \left(\int \phi_n^* U_i(\vec{r}_i, \vec{r}) \phi_m d\vec{r} \right) F_m(\vec{r}) \quad (2.13)$$

que resulta na equação de espalhamento em canais acoplados

$$\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 F_n(\vec{r}) + k_n^2 F_n(\vec{r}) = \sum_m U_{nm}(\vec{r}) F_m(\vec{r}). \quad (2.14)$$

onde k_n^2 é dado por:

$$k_n^2 = 2(E - E_n) \quad (2.15)$$

Ao fazer $m = n = 0$, obtêm-se

$$\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 F_0(\vec{r}) + k_0^2 F_0(\vec{r}) = U_{00}(\vec{r}) F_0(\vec{r}) \quad (2.16)$$

que é a equação de espalhamento na aproximação puramente estática no caso do espalhamento de pósitrons por moléculas.

O potencial estático definido nesta equação é expandido em harmônicos esféricos

$$U_{00}(\vec{r}) = \sum_{l,m} [U_{st}(r)]_{l,m} Y_{l,m}(\Omega). \quad (2.17)$$

Contudo, por si só este potencial não mostra o processo colisional, pois se deve levar em conta os outros termos da equação de espalhamento em canais acoplados. Isso é realizado assumindo que um potencial de polarização é suficiente para descrever a in-

teração em uma região longe alcance, e um potencial de correlação descreve a interação no espaço de curto. Estas aproximações são analisadas nos passos a seguir.

Todos os efeitos presentes no espalhamento de pósitrons por algum alvo molecular podem ser simulados, se o termo de longo alcance estiver presente no sentido de modelar a distorção da nuvem eletrônica conforme a aproximação do pósitron no campo molecular. Com isto, utiliza-se o potencial de polarização [57, 54].

$$U_{pol}(r) = -\frac{\alpha_0}{2r^4}, \quad (2.18)$$

onde α_0 é a polarizabilidade da molécula em estudo.

Em uma interação de curto alcance, interpreta-se o problema da seguinte maneira: ao penetrar na nuvem eletrônica do alvo molecular, o pósitron é localizado instantaneamente e passa a ser correlacionado com os elétrons ao redor, representado por uma densidade eletrônica $\eta_-(\vec{r})$. Para apresentar a função de onda de um pósitron num meio desta natureza, utiliza-se a seguinte equação [58] uma vez que pósitrons e elétrons tem a mesma massa então, $m_- = m_+ = m$ que leva a equação a seguir:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i^+(\vec{r}) + \left(\mu_{xc}(\eta_+(\vec{r})) - \phi(\vec{r}) + \frac{\delta E_c^{e-p}(\eta_+, \eta_-)}{\delta \eta_+(\vec{r})} \right) \psi_i^+(\vec{r}) = \varepsilon_i^+ \psi_i^+(\vec{r}), \quad (2.19)$$

onde $\mu_{xc}(\eta_+(\vec{r}))$ é o potencial de correlação-troca que equivale a zero devido ao fato dos elétrons e pósitrons serem distinguíveis entre si, $\phi(\vec{r})$ é o potencial de Hartree-Coulomb dado por:

$$\phi(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{\eta_-(\vec{r}') - \eta_+(\vec{r}') - \eta_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (2.20)$$

$\delta E_c^{e-p}(\eta_+, \eta_-)$ é o funcional energia-correlação entre pósitron e elétron constituindo uma **DFT** (Density Functional Theory) [59] 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

$$\eta_-(\vec{r}) = \sum_{\varepsilon_i (< \varepsilon_f)} |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.21)$$

$$\eta_+(\vec{r}) = \sum_i^{N_+} |\psi_i^+(\vec{r})|^2. \quad (2.22)$$

Deste modo, as equações (2.5), (2.6), (2.7) e (2.8) são resolvidas de maneira auto-consistente. Para o caso de apenas um pósitron no meio molecular, o potencial de correlação de acordo com Jain e Gianturco 1991 [55] é representado por:

$$2U_{corr}(r) = \frac{-1.82}{\sqrt{r_s}} + (0.051 \ln(r_s) - 0.115) \ln(r_s) + 1.167; r_s \leq 0.302 \quad (2.23)$$

$$2U_{corr}(r) = -0.92305 - \frac{0.09098}{r_s^2}; 0.302 \leq r_s \leq 0.56 \quad (2.24)$$

$$2U_{corr}(r) = -\frac{8.7674r_s}{(r_s + 2.5)^3} + \frac{-13.151 + 0.9552r_s}{(r_s + 2.5)^2} + \frac{2.8655}{(r_s + 2.5)} - 0.6298; 0.56 \leq r_s \leq 8.0 \quad (2.25)$$

onde não há preocupação 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

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 \rho(\vec{r}) = 1 \quad (2.26)$$

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

Conhecendo o potencial de correlação, define-se o potencial de correlação-polarização a ser utilizado

$$U_{cp}(r) = U_{corr}(r); r \leq r_c \quad (2.27)$$

$$U_{cp}(r) = U_{pol}(r); r \geq r_c \quad (2.28)$$

onde r_c é o raio de corte, que pode ser definido como sendo o ponto onde ocorre pela primeira vez o cruzamento dos dois potenciais. Este potencial de correlação-polarização é somado ao potencial estático e expandido em harmônicos esféricos para então ser utilizado no método variacional de Schwinger iterativo combinado com o método das ondas

distorcidas para o cálculo das seções de choque desejadas.

2.2 Método Variacional de Schwinger Iterativo (SVIM)

O cálculo das funções de onda do pósitron incidente e espalhado inicia o processo de espalhamento inelástico, usando o método variacional de Schwinger iterativo dentro da aproximação de Hartree-Fock do caroço congelado (FCHF). Usando esta aproximação, pode-se admitir que o estado inicial é descrito por uma configuração eletrônica na qual a molécula é mantida num estado fundamental, e o estado excitado final é obtido na aproximação dos orbitais virtuais melhorados [60, 50]. A equação de Schrödinger para os orbitais do contínuo é então dada em unidades atômicas:

$$[\nabla^2 + k^2 - U(\mathbf{r})] \Psi_k(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.29)$$

onde neste caso, o potencial de interação $U_i(\vec{r}_i, \vec{r})$ deve agora conter também os termos de correlação e polarização descritos nas equações (2.27) e (2.28), \vec{r}_i é a coordenada dos N constituintes da molécula e \vec{r} é a coordenada do pósitron incidente, \vec{k} o momentum do pósitron do contínuo, e $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ as soluções para o pósitron incidente e espalhado.

Devido à simplificação na resolução do problema, no método variacional de Schwinger, prefere-se resolver a equação de Lippmann-Schwinger (L.S.), dada na equação abaixo, que é equivalente à equação de Schrödinger mostrada na equação (2.29). Por simplicidade vamos omitir os índices nas equações que se seguem.

$$\psi_{\vec{k}}^{\pm} = \Phi_{\vec{k}} + G_0^{\pm} U \psi_{\vec{k}}^{\pm} \quad (2.30)$$

onde $G_0^{\pm} = (\nabla^2 + k^2)^{-1}$ é a função de Green da partícula livre, os índices + e - indicam condições de contorno para ondas espalhadas e ondas incidentes, respectivamente e $\Phi_{\vec{k}}$ é a função de onda plana com momentum linear \vec{k} .

Para resolver numericamente a equação (2.30) a mesma foi reescrita de uma forma mais prática, onde o interesse é em obter a matriz de transição:

$$T_{\vec{k}_f \vec{k}_i}^{\pm} = \langle \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) | U | \psi_{\vec{k}_f}^{(+)} \rangle = \langle \psi_{\vec{k}_i}^{(-)} | U | \Phi_{\vec{k}_f}(\vec{r}) \rangle = \langle \psi_{\vec{k}_i}^{(-)} | U - U G_0^{(+)} U | \Phi_{\vec{k}_f}^{(+)} \rangle \quad (2.31)$$

ou pode-se escrever (2.31) como,

$$T_{\vec{k}_f \vec{k}_i} = \langle \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) | U | \psi_{\vec{k}_f}^{(+)} \rangle + \langle \psi_{\vec{k}_i}^{(-)} | U | \Phi_{\vec{k}_f}(\vec{r}) \rangle - \langle \psi_{\vec{k}_i}^{(-)} | U - UG_0^{(+)} | \Phi_{\vec{k}_f}^{(+)} \rangle \quad (2.32)$$

a equação mostra-se exata se as funções de onda $\psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r})$ e $\psi_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r})$ são soluções exatas de (2.30). Ao representar soluções aproximadas, a equação (2.31), que é considerada como forma linear do princípio variacional de Schwinger, acaba por resultar numa matriz que é estacionária com respeito às variações de primeira ordem em $\psi_{\vec{k}_f}^{(+)}(\vec{r})$ e $\psi_{\vec{k}_f}^{(-)}(\vec{r})$.

No caso do espalhamento de elétrons, e também aqui, para o espalhamento de pósitrons por moléculas, é comum expandir $\psi_{\vec{k}_f}^{(+)}(\vec{r})$ e $\psi_{\vec{k}_i}^{(-)}(\vec{r})$ em termos de um conjunto de funções tentativas (g) do elétron do contínuo. No tratamento utilizado nesse trabalho, no caso de espalhamento de pósitrons, segue-se o mesmo procedimento adotado no caso de elétrons, ou seja:

$$\psi_{\vec{k}_f}^{(+)} = \sum_n a_n(\hat{k}_f) R_n \quad (2.33)$$

e

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(-)} = \sum_n a_n(\hat{k}_i) S_n \quad (2.34)$$

Assim sendo, com o auxílio de (2.33) e (2.34), obtemos que (2.32) fica,

$$T_{\vec{k}_f \vec{k}_i} = \sum_n a_n \langle \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) | U | R_n \rangle + \sum_m b_m \langle S_m | U | \Phi_{\vec{k}_f}(\vec{r}) \rangle - \sum_n \sum_m a_n b_m \langle S_m | U - UG_0^{(+)} | S_m \rangle \quad (2.35)$$

A exigência de que $T_{\vec{k}_f \vec{k}_i}$ seja estacionária em relação às variações de primeira ordem na expansão dos coeficientes a_n e b_m alcançado por,

$$\frac{\partial T_{\vec{k}}}{\partial a_n} = 0 \quad (2.36)$$

e

$$\frac{\partial T_{\vec{k}}}{\partial b_m} = 0 \quad (2.37)$$

e essas relações garantem que,

$$a_n = \sum_m D_{nm} \langle S_m | U | \Phi_{\vec{k}_f} \rangle \quad (2.38)$$

e

$$b_m = \sum_n D_{nm} \langle \Phi_{\vec{k}_i} | U | S_m \rangle D_{nm} \quad (2.39)$$

com

$$(D^{-1})_{nm} = \langle S_m | U - U G_0^{(+)} U | S_n \rangle \quad (2.40)$$

Assim utilizando o resultado variacional estável para $T_{\vec{k}}$, temos que:

$$T_{\vec{k}} = \sum_{nm} \langle \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) | U | S_n \rangle D_{nm} \langle S_m | U | \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle \quad (2.41)$$

A equação (2.41) é conhecida como a forma fracionada do Método Variacional de Schwinger. Esta equação tem a vantagem de ser independente da normalização de $\psi_{\vec{k}_f}^{(+)}(\vec{r})$ e $\psi_{\vec{k}_i}^{(-)}(\vec{r})$.

Então, pode-se escrever agora a equação de L.S. de uma forma mais simples:

$$\psi_{\vec{k}}^{\pm} = \Phi_{\vec{k}} + G_0^{\pm} U \left(\frac{1}{U - U G_0^{\pm} U} U \Phi_{\vec{k}} \right). \quad (2.42)$$

A equação de Lippmann-Schwinger já pode, desde que nesse formato, ser resolvida, com vantagem, na representação de coordenadas, onde neste caso as funções de onda $\psi_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{r})$ e $\Phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ poderão ser calculadas numericamente. Existe ainda, o problema da separabilidade dos vários operadores da segunda parcela no membro direito da equação (2.42). Este problema é mitigado pelo uso de um conjunto de funções de base L_2 -integráveis, suficientemente grande, para se obter a convergência. Neste caso, pode-se escrever:

$$\psi_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{r}) = \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) + \sum_{\alpha\beta} \langle \vec{r} | G_0^{\pm} U | \alpha \rangle [D^{-1}]_{\alpha\beta} \langle \beta | U | \Phi_{\vec{k}} \rangle, \quad (2.43)$$

onde D^{-1} denota a matriz inversa cujos elementos são:

$$D_{\alpha\beta} = \langle \alpha' | U - UG_0^\pm U | \beta' \rangle , \quad (2.44)$$

sendo α e β expandidos num conjunto de funções de base, que neste caso são do tipo gaussianas cartesianas.

Neste cálculo, usando o SVIM, as autofunções do contínuo são expandidas em centro único, para se aproveitando-se da simetria do alvo, como:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{lm} (i)^l \psi_{klm}(\vec{r}) Y_{lm}^*(\hat{k}) , \quad (2.45)$$

onde $Y_{lm}(\hat{k})$ são os harmônicos esféricos usuais. O cálculo de $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ se inicia com a expansão das funções tentativas num conjunto inicial R_0 de funções de base L^2 -integráveis do tipo $\alpha_i(\vec{r})$ como segue:

$$\psi_{klm}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N a_{ilm}(k) \alpha_i(\vec{r}) , \quad (2.46)$$

onde a_{ilm} são os parâmetros variacionais e $\alpha_i(\vec{r})$ é um conjunto de bases do tipo gaussianas cartesianas. Como esta expansão é somente a parte real das funções de onda tentativas, os elementos da matriz de reatância K podem ser escritos como:

$$K_{l'l'm}^{(R_0)} = \sum_{i,j=1}^N \langle \Phi_{kl'm} | U | \alpha_i \rangle [D^{-1}]_{ij} \langle \alpha_j | U | \Phi_{klm} \rangle , \quad (2.47)$$

com

$$D_{ij} = \langle \alpha_i | U - UG_0^P U | \alpha_j \rangle , \quad (2.48)$$

onde G_0^P é a parte principal do operador de Green da partícula livre e a solução da iteração de ordem zero da equação (2.30), $\psi_{kl'm}^{(R_0)}$ é obtida usando a equação (2.46) com os coeficientes calculados apropriadamente. Iniciamos o procedimento iterativo aumentando a base R_0 com um conjunto.

$$S_0 = \left\{ \psi_{k,l_1 m_1}^{(R_0)}(\vec{r}) , \psi_{k,l_2 m_2}^{(R_0)}(\vec{r}) , \dots , \psi_{k,l_c m_c}^{(R_0)}(\vec{r}) \right\} \quad (2.49)$$

onde l_c é o valor máximo de l para a qual a expansão da solução do espalhamento (2.45)

é truncada, $m_c = 7$ e $l_c = 89$.

O processo iterativo se dá ao se utilizar como uma nova base de expansão para as componentes parciais o conjunto $(R_0 \cup S_0)$. O cálculo é então feito nesta nova base, darão agora um novo conjunto de funções soluções em primeira iteração

$$S_1 = \psi_{k,l_1 m_1}^{(R_1)}(\vec{r}), \psi_{k,l_2 m_2}^{(R_1)}(\vec{r}), \dots, \psi_{k,l_c m_c}^{(R_1)}(\vec{r}), \quad (2.50)$$

Repete-se o processo até que se alcance a convergência da função $\psi_{\vec{k}}$.

2.3 Método da Onda Distorcida (MOD)

Inicialmente desenvolvido por Mott e Massey (1965) [53], o Método das Ondas Distorcidas (MOD) surgiu como um melhoramento para a Primeira Aproximação de Born (PAB). Este método analisa o acoplamento fraco entre os canais envolvidos num processo de excitação, desta forma, consideramos somente os estados inicial e final da molécula.

A aproximação das ondas distorcidas (MOD) [61] comparada com vários métodos teóricos, tem recebido considerável atenção nos últimos anos. Essencialmente similar ao MOD [62], a teoria de muitos corpos em primeira aproximação [63], e próprio MOD tem obtido bastante êxito no cálculo das seções de choque de excitação eletrônica e dos parâmetros de coerência e correlação, quando aplicados a alvos atômicos na região de médias a altas energias do elétron incidente. Tem sido demonstrado, em trabalhos mais recentes [64], [65],[66]e [67], que o MOD, em geral, produz resultados similares aos obtidos usando o método de Schwinger multicanal (SMC) com poucos canais acoplados [68] e [69].

Uma vez que o MOD considera o acoplamento fraco entre os dois canais, a análise quantitativa do processo de colisão elétron molécula pode ser obtida resolvendo-se diretamente a equação de Schrödinger, conforme já mencionado antes na equação (2.3):

$$(H_0 + U) \Psi = E \psi \quad (2.51)$$

onde H_0 é dado por:

$$H_0 = \nabla^2 + k^2 \quad (2.52)$$

Empregando, nesse caso, a equação de espalhamento do tipo da equação (2.16)

para cada canal envolvido na colisão, ou seja, isto equivale a resolver duas equações multicanais, desacopladas, da forma dada na equação (2.16), para o caso de elétrons:

$$(\nabla_0^2 + k_0^2) F_0 = (U_{00} + W_{00}) F_0 \quad (2.53)$$

$$(\nabla_1^2 + k_1^2) F_1 = (U_{11} + W_{11}) F_1 \quad (2.54)$$

U e W representando os potenciais direto e de troca respectivamente, para o caso do espalhamento de elétrons por moléculas. Na situação do espalhamento de pósitrons o termo de troca deve ser omitido, como já mencionado quando da formulação da equação (2.16), e aqui já fizemos a hipótese de que pode ser escrito como uma combinação linear de funções de onda do tipo:

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} A [\varphi_n(\vec{r}_i) F_n(\hat{r})] \quad (2.55)$$

onde A é o operador de antissimetriação e φ_n são as funções de onda dos estados ligados e F_n são as funções de onda do contínuo.

Voltando a equação (2.51), e recorda-se que agora, no caso do espalhamento de pósitrons, o termo de troca deve ser omitido e o potencial de interação deve conter os termos de correlação e de polarização do alvo, onde obtem-se a solução da parte homogênea:

$$\phi = \phi_n \exp(i\vec{k}_r \cdot \vec{r}) \quad (2.56)$$

onde ϕ_n é o coeficiente de normalização.

A função de onda φ_n da molécula, utilizada na equação (2.55), corresponde ao estado quântico "n" com energia E_n descrita na equação (2.15).

Para a parte não homogênea:

$$\psi = \left(\frac{1}{H_0 - E} \right) U\psi. \quad (2.57)$$

A solução total para a função de onda:

$$\psi = \phi + G_0 U\psi \quad (2.58)$$

onde G_0 , anteriormente definido, é dado por:

$$G_0 = \frac{1}{H_0 - E}. \quad (2.59)$$

que é a função de Green para a partícula livre.

Introduzindo o formalismo de potencial duplo:

$$U = U_1 + U_2 \quad (2.60)$$

onde:

$$U_2 = U - U_1$$

Reescrevendo a equação de Schrödinger como:

$$(H_0 + U_1 + U_2) \psi = E\psi \quad (2.61)$$

ou

$$(H_n + U_2) \psi = E\psi \quad (2.62)$$

onde na parte homogênea da equação:

$$(H_n) \chi = E\chi \quad (2.63)$$

a função de onda não representa mais função da partícula livre, mas sim uma função de onda já distorcida pelo alvo.

Para a parte não-homogênea temos:

$$\psi = \left(\frac{1}{H_n - E} \right) U_2 \psi. \quad (2.64)$$

A qual fornece uma solução mais geral na forma:

$$\psi = \chi + G_1 U_2 \psi \quad (2.65)$$

onde G_1 é a função de Green, não mais de partícula livre, para o sistema com potencial U_2 .

$$G_1 = \frac{1}{H_n - E}. \quad (2.66)$$

pode-se então escrever a matriz T_{if} de transição numa forma final para o formalismo do potencial duplo.

$$T = \left\langle \phi_f^{(-)} | U_1 | \chi_i^{(+)} \right\rangle + \left\langle \chi_f^{(-)} | U_2 | \psi_i^{(+)} \right\rangle. \quad (2.67)$$

Sendo as funções de onda soluções para as equações de espalhamento no campo do potencial U_1 são da forma das equações (2.55) e (2.56) ou mais especificamente:

$$\phi_f^{(-)} = \phi_f \exp(i\vec{k}_f \cdot \vec{r}) \quad (2.68)$$

e χ é escolhido como combinação linear das funções φ_i e F_n :

$$\chi_i^{(+)} = \phi_i F_n. \quad (2.69)$$

Pode-se indicar o potencial U_1 , adequadamente, na aproximação estático-troca para elétrons e estático + correlação + polarização para pósitrons, como definidos nas equações (2.18), (2.23), (2.24) e (2.25) de forma que o elemento primordial na equação (2.67) seja nulo. Isto é possível se U_1 depender exclusivamente da coordenada do pósitron espalhado, o que é feito no método do SVIM para o espalhamento de pósitrons. Desta forma, restará somente o segundo termo:

$$T_{fi} = \left\langle \chi_f^{(-)} | U_2 | \psi_i^{(+)} \right\rangle \quad (2.70)$$

Na aproximação em primeira ordem, considerando somente o primeiro termo da equação (2.65):

$$\psi_i^{(+)} \cong \chi_i^{(+)} \quad (2.71)$$

A matriz T será então da forma:

$$T_{fi} = \left\langle \chi_f^{(-)} | U_2 | \chi_i^{(+)} \right\rangle. \quad (2.72)$$

Reescrevendo a equação acima, já levando em conta a definição do potencial estático + polarização + correlação, U_2 , a matriz T_{fi} de transição na aproximação de onda distorcida pode ser escrita como

$$T_{fi} = \left\langle (\varphi_1 \chi_{k_f}^-) | U_2 | (\varphi_0 \chi_{k_i}^+) \right\rangle \quad (2.73)$$

onde, φ_0 e φ_1 são as autofunções da molécula no estado inicial e final, respectivamente, e $\chi_{k_i}^+$ e $\chi_{k_i}^-$ são as autofunções do contínuo do pósitron incidente e espalhado. O valor φ_0 foi obtido por cálculos SCF Hartree-Fock e as autofunções, φ_1 , do alvo no estado excitado são construídas na aproximação dos orbitais virtuais melhorados (IVO) [60].

Os presentes cálculos são feitos no sistema de referência centrado no corpo da molécula, utiliza-se as matrizes de rotação $D_{m_t m_t'}^{j_t}$ e neste caso a amplitude de espalhamento para o sistema de laboratório expandindo numa nova base j_t é fica da seguinte forma:

$$f(\hat{k}'_f) = \sum_{j_t m_t m_t'} B_{m_t m_t'}^{j_t}(\hat{k}'_f) D_{m_t m_t'}^{j_t}(\alpha, \beta, \gamma), \quad (2.74)$$

onde $\vec{j}_t = \vec{l}' - \vec{l}$ é o momento angular transferido durante colisão.

E o coeficiente $B_{m_t m_t'}^{j_t}$ pode ser escrito como:

$$B_{m_t m_t'}^{j_t} = \sum_{l' m m'} (-1)^m a_{l' m m'} (l' 0 m_t | j_t m_t) (l' m m' | j_t m_t') Y_{l m}(\hat{\mathbf{k}}'_f), \quad (2.75)$$

onde os $a_{l' m m'}$ são os coeficientes dinâmicos para a transição do estado inicial $|i\rangle$ para o estado final $|f\rangle$ e são escritos como:

$$a_{l' m m'}(f \leftarrow i) = - \left(\frac{\pi}{2} \right) [4\pi (2l' + 1)]^{\left(\frac{1}{2}\right)} i^{l' - l} T_{l m l' m'}. \quad (2.76)$$

Para que se determine a seção de choque diferencial no espalhamento eletrônico, soma-se sobre todas as orientações da molécula, no sistema de núcleos fixos, usando a equação:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = S M_f \frac{k'_f}{k'_i} \frac{1}{8\pi^2} \int d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma \left| f(\hat{k}'_i \hat{k}'_f) \right|^2, \quad (2.77)$$

Sendo o fator S é o termo de spin que vale meio para moléculas de camada fechada, M_f é o fator de degenerescência da projeção do momento angular orbital do estado final da molécula, $f(\hat{k}'_i, \hat{k}'_f)$ é a amplitude de espalhamento medida no sistema de laboratório (LF), \hat{k}'_f e \hat{k}'_i são os momentos dos pósitrons; espalhado e incidente no (LF). A direção de incidência do momento linear do pósitron é o eixo z no LF e (α, β, γ) são os ângulos de Euler no qual definida a direção ao longo do eixo principal de simetria da molécula.

Conforme já definido anteriormente, no sistema do corpo a amplitude de espalhamento está relacionada com os elementos da matriz T de transição, pela relação:

$$f(\hat{k}'_f, \hat{k}'_i) = -2\pi^2 T_{fi}^{MOD} \quad (2.78)$$

neste caso o (MOD) é usado para obter os elementos da matriz de transição de acordo com a equação (2.73).

Substituindo agora a equação (2.74) na equação (2.77) e fazendo as integrações angulares, a seção de choque no referencial de laboratório é escrita como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(f \leftarrow i) = SM_f \frac{k'_f}{k'_i} \sum_{j_t m_t m'_t} \frac{1}{(2j_t + 1)} \left| B_{m_t m'_t}^{j_t}(f \leftarrow i, k_i, k_f, \hat{r}) \right|^2. \quad (2.79)$$

Nas excitações que conduzem ao estado final singlete, situadas no presente tratamento, a convergência da expansão de ondas parciais da matriz de transição é mais lenta devido ao longo alcance do potencial direto [61]. Apesar da expansão de ondas parciais da matriz de transição ser, nesse caso, também truncada em algum valor de corte, as contribuições para ordens maiores das ondas parciais são adicionadas através da utilização da aproximação de Born, como apresentado anteriormente. Neste procedimento, os coeficientes de expansão, somente para os elétrons, ou pósitrons, no presente caso, de saída, são dados por:

$$B_{m_t m'_t}^{j_t}(\hat{k}'_f) = B_{m_t m'_t}^{\text{Born (Analítico)}, j_t}(\hat{k}'_f) + B_{m_t m'_t}^{MOD, j_t}(\hat{k}'_f) - B_{m_t m'_t}^{\text{Born (Matricial)}, j_t}(\hat{k}'_f) \quad (2.80)$$

sendo

$$B_{m_t m'_t}^{\text{Born (Matricial)}, j_t}(\hat{k}'_f) = - \sum_{l' m' m} (-1)^m i^{l-l'} (2l+1)^{-1} T_{l' m' m}^{\text{Born}} \quad (2.81)$$

onde os elementos da matriz de Born cujos elementos são:

$$T_{l'l'mm'}^{Born} = \langle S_{klm} | U_s | S_{kl'm'} \rangle \quad (2.82)$$

U_s é o potencial estático + correlação + polarização em unidades atômicas e S_{klm} são componentes das ondas parciais da função de onda da partícula livre.

E onde $B_{m_t m'_t}^{Born(Analítico),j_t}(\hat{k}'_f)$ é a amplitude de espalhamento na aproximação de Born na base j_t , definida como:

$$B_{m_t m'_t}^{Born(Analítico),j_t}(\hat{k}'_f) = \frac{(2j_t + 1)}{8\pi^2} \frac{k_f}{(i\pi)^{1/2}} \int d\hat{R} f^{Born}(d\hat{R}', \hat{k}'_f) D_{m_t m'_t}^{j_t}(\hat{R}) \quad (2.83)$$

e

$$B_{m_t m'_t}^{MOD,j_t}(\hat{k}'_f) = \sum_{l'lm'm} (-1)^m (i)^{l-l'} (2l+1)^{-1} T_{l'l'mm'} \quad (2.84)$$

é a parte obtida na aproximação da onda distorcida.

2.4 Força do Oscilador Generalizado (GOS)

A força do oscilador generalizado, $f_{on}(K)$, está absolutamente integrada à seção de choque diferencial inelástica para a excitação de um átomo ou molécula do estado fundamental “ o ” para um estado excitado “ n ” através da expressão:

$$f_{on}(K) = \frac{E_{on}}{2} \left(\frac{|k_i|}{|k_f|} \right) |K|^2 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{on} \quad (2.85)$$

onde E_{on} é a energia de excitação e K é o momento transferido dado por:

$$K = k_i - k_f \quad (2.86)$$

onde k_i e k_f são respectivamente o momento inicial e o momento final.

Com relação à energia do elétron incidente para energias nas quais a PAB é válida, a força do oscilador generalizado é independente. Lassettre e Skerbele [70] demonstram que a força do oscilador generalizado tende a força do oscilador óptico (OOS) no limite

em que K^2 tende a zero.

Capítulo 3

Aproximações utilizadas para a descrição do alvo.

3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Versando em desprezar o movimento nuclear, esta aproximação, uma vez que o núcleo possui uma massa muito maior que a dos elétrons, que por sua vez implica que o movimento do núcleo seja relativamente mais lento quando comparado com o movimento dos elétrons. Desta forma, considera-se que os núcleos estejam fixos, separados por uma distância R , e resolve-se a equação de Schrödinger para obter as funções de onda para os elétrons [71, 50].

Para este caso, o tratamento matemático para a aproximação de Born-Oppenheimer consiste na separação do movimento eletrônico do nuclear, ou seja,

$$\Psi(q_i, q_\alpha) = \Psi_{el}(q_i; q_\alpha)\Psi_N(q_\alpha) \quad (3.1)$$

onde Ψ a função de onda molecular, Ψ_{el} a função de onda do elétron e Ψ_N a função de onda nuclear, de tal forma que q_i corresponde às coordenadas coletivas espaciais e de spin do elétron e o q_α as coordenadas espaciais do núcleo.

Considerando-se que o elétron e o núcleo são pontos de massas e negligenciando a interação spin-órbita e outras interações relativísticas, o Hamiltoniano molecular tem a seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (3.2)$$

onde: $e' = \frac{e}{(4\pi\epsilon_0)^{1/2}}$, α e β referem-se ao núcleo e i e j referem-se aos elétrons, respectivamente. O primeiro termo é o operador da energia cinética referente ao núcleo. O segundo termo é o operador para a energia cinética dos elétrons. O terceiro termo é o potencial de repulsão entre os núcleos sendo $r_{\alpha\beta}$ é a distância entre os núcleos α e β com os números atômicos Z_{α} e Z_{β} . O quarto termo é o potencial de atração entre os elétrons e o núcleo $r_{i\alpha}$ é a distância entre o elétron i e os núcleos α . O quinto e último termo é o potencial de repulsão entre os elétrons do alvo, na qual r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j .

Analisando a aproximação descrita acima, com núcleos fixos, devido ao fato de que o núcleo é muito mais pesado que o elétron ($m_{\alpha} \gg m_e$), e omitindo o termo da energia cinética nuclear, na equação (3.2), obtêm-se assim a respectiva equação de Schrödinger para o movimento eletrônico.

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\Psi_{el} = U\Psi_{el} \quad (3.3)$$

onde \hat{H}_{el} é o Hamiltoniano puramente eletrônico, dado por;

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (3.4)$$

e V_{NN} corresponde ao termo de repulsão nuclear,

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (3.5)$$

U corresponde aos autovalores das energias eletrônicas incluindo a repulsão nuclear. Portanto, a equação de Schrödinger para o movimento nuclear é dada por:

$$\hat{H}_N \Psi_N = E \Psi_N \quad (3.6)$$

onde \hat{H}_N é igual a:

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha}) \quad (3.7)$$

com E sendo os autovalores da energia total da molécula para o Hamiltoniano dado pela equação (3.2).

3.2 Método LCAO-MO-SCF (Linear Combination of Atomic Orbitals-Molecular Orbitals-Self Consistent Field).

Já que as moléculas são formadas de átomos, pode-se propor uma aproximação da função de onda molecular a partir das funções de onda atômicas. A teoria dos orbitais moleculares (MO) é uma aproximação muito usada na física molecular e na química, sendo que estes MO são gerados pela combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO).

O método LCAO-MO baseia-se na ideia de que, se um elétron puder ser encontrado num orbital atômico de um átomo genérico A e, também, num outro orbital atômico de um átomo genérico B, a função de onda geral é a superposição dos dois orbitais atômicos [71],

$$\Psi_{\pm} = N(\psi_A \pm \psi_B) \quad (3.8)$$

onde ψ_A e ψ_B são funções de onda e N é um fator de normalização.

À combinação dada pela equação (3.8) denominamos combinação linear de orbitais atômicos para formar orbitais moleculares (LCAO-MOs).

3.3 Método de Hartree-Fock Molecular.

Faz-se necessário apresentar aqui uma descrição sucinta do método de Hartree-Fock, porém sem adentrar em detalhes do cálculo. Desenvolvido inicialmente por D. R. Hartree e em seguida foi modificado por V. Fock, o método de Hartree-Fock ou do campo auto-consistente (SCF) é um processo de aproximação poderoso, que em linhas gerais surgiu da dificuldade em se separar a equação de Schrodinger, termo a termo para os elétrons, devido a parte de repulsão eletrônica. Uma maneira para simplificar o problema, seria

achar uma função de onda aproximada que correspondesse ao produto de ‘ n ’ orbitais hidrogenóide, isto é, uma aproximação de ordem-zero, pois despreza-se o termo de repulsão eletrônica.

O procedimento de SCF inicia-se supondo uma função de onda molecular, especificamente tomamos a aproximação LCAO-MOs [71],

$$\phi_0 = S_1(r_1, \theta_1, \phi_1) S_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \cdots S_n(r_n, \theta_n, \phi_n) \quad (3.9)$$

onde S_n são os orbitais moleculares da molécula. A densidade de probabilidade do elétron i é $|S_i|^2$. No momento, a ideia é focar a atenção no elétron 1 e os elétrons restantes serão considerados como uma nuvem de distribuição de carga elétrica, neste caso o potencial de interação, que toma a respectiva forma,

$$V_{12} + V_{13} + \cdots + V_{1n} = \sum_{j=2}^n e'^2 \int \frac{|S_j|^2}{r_{1j}} d\nu_j \quad (3.10)$$

Desta forma, reescrevendo a energia potencial de interação entre o elétron 1, os outros elétrons e o núcleo, tem-se:

$$V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) = \sum_{j=2}^n e'^2 \int \frac{|S_j|^2}{r_{1j}} d\nu_j - \frac{Ze'^2}{r_1} \quad (3.11)$$

Utiliza-se a aproximação de campo central, isto é, integrando sobre todos os ângulos, onde resulta;

$$V_1(r_1) = \frac{\int_{2\pi}^0 \int_{\pi}^0 \pi^0 V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \text{sen}\theta_1 d\theta_1 d\phi_1}{\int_{2\pi}^0 \int_{\pi}^0 \text{sen}\theta \phi} \quad (3.12)$$

Escreve-se, portanto a equação de Schrödinger para um elétron como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] t_1(1) = \varepsilon_1 t_1(1) \quad (3.13)$$

de forma que t_1 será o orbital molecular melhorado para o elétron 1.

Para o elétron 2, usa-se o orbital melhorado na equação (3.13), escrevendo a densidade de carga como:

$$-e[|t_1(1)|^2 + |S_3(3)|^2 + |S_4(4)|^2 + \dots + |S_n(n)|^2] \quad (3.14)$$

Foi calculada, assim, a energia potencial $V_2(r_2)$, e foi resolvida a equação de Schrödinger para o elétron 2 melhorando o orbital molecular $t_2(2)$. Continua o processo iterativo até que se obtenham os orbitais moleculares para os n elétrons. Os conjuntos finais desses orbitais são as funções de onda na aproximação SCF.

A energia de SCF é obtida, através da expressão;

$$E = \sum_{i=2}^n \varepsilon_i - \sum_i \sum_{j>i} J_{ij} \quad (3.15)$$

ε_i é a energia de cada orbital e J_{ij} é dado por:

$$J_{ij} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \int \int \frac{e'^2 |g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{r_{ij}} d\nu_i d\nu_j \quad (3.16)$$

onde g_i e g_j são funções que minimizam as integrais variacionais e podem ser assumidas como:

$$g_i = h_i(r_i) Y_{lm_i}(\theta_i, \varphi_i) \quad (3.17)$$

em unidades atômicas, onde separamos em duas partes, $h(r)$ e a parte radial, Y_{lm} é a parte angular, que são os harmônicos esféricos.

A equação (3.16) é a integral de Coulomb, de forma que o segundo termo da equação (3.15) é introduzido para que não se leve em consideração a soma dupla das energias.

Podem-se reescrever as mesmas expressões anteriores levando em consideração a parte de spin. Assim, a expressão de Hartree-Fock (SCF) para a energia é dada por:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \hat{H}_{ii}^{caroco} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (3.18)$$

onde \hat{H}^{caroco} [71] é o operador hamiltoniano do caroço para um elétron desprezando interações com outros elétrons. A soma em i e j é sobre os $n/2$ orbitais espaciais ocupados ϕ_i , J_{ij} é a integral de Coulomb dado pela equação (3.16) e K_{ij} é o termo de troca, que é

dado por:

$$K_{ij} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^n \int \int g_i(i) g_j(j) \frac{e'^2}{r_{ij}} g_i(j) g_j(i) d\nu_i d\nu_j \quad (3.19)$$

3.4 Funções de Bases.

Para descrever os orbitais moleculares, usam-se combinações lineares de um conjunto completo de bases conhecido com as funções de base, assim, é possível escrever os orbitais moleculares expandidos da seguinte forma:

$$f = \sum_i b_i \chi_i \quad (3.20)$$

onde b_i são os coeficientes da expansão e χ_i as funções de base.

Funções de base muito usadas na física atômicas e moleculares são as funções do tipo Gaussiana Cartesianas que tem a forma geral:

$$\chi_{ijk} = N X_a^i Y_a^j Z_a^k e^{-\alpha r_a^2} \quad (3.21)$$

onde N é a constante de normalização, i, j e k são inteiros não negativos e α é um expoente orbital positivo.

3.5 Tratamento dos Alvos Utilizados.

Ao calcular as funções de onda dos estados excitados de todos os alvos a seguir, utilizou-se o método dos orbitais virtuais melhorados (IVO). Essencialmente, este método baseia-se no cálculo dos estados virtuais da molécula ionizada a partir de um orbital ocupado ϕ_n , isto é, o orbital excitado é autofunção do potencial V_{N-1} [60]. O passo posterior do método é a combinação de orbital virtual ϕ_ν com os orbitais do estado fundamental excluídos de um ϕ_n . Assim, a energia de excitação será dada por:

$$\Delta E_{n \rightarrow \nu} = \varepsilon_\nu - \varepsilon_n \quad (3.22)$$

onde ε_n e ε_ν são as energias de ionização de um elétron do orbital e ϕ_n, ϕ_ν respectivamente.

Neste trabalho foram utilizados quatro alvos moleculares, onde nesta seção faremos uma descrição detalhada de cada alvo, iniciando pelo estado fundamental e com as mesmas bases obtemos os estados excitados para as moléculas de H_2 , N_2 , CO e CO_2 .

Enquanto as moléculas H_2 , CO e N_2 , foram tratadas com o pacote computacional ALCHEMY, dentro do método Hartree-Fock, o alvo de CO_2 foi tratado, tanto o estado fundamental quanto o estado excitado, pelo pacote computacional COLUMBUS, também na aproximação de Hartree-Fock. No ALCHEMY os coeficientes direto e de troca são fixos, já no COLUMBUS, os termos de sobreposição, direto e de troca são livres e podem ser calculados e em seguida inseridos neste pacote.

3.5.1 Molécula de H_2

A molécula de hidrogênio ou hidrogênio molecular H_2 é uma molécula linear e simétrica, pertencente ao grupo de simetria $D_{\infty h}$. Esta molécula possui simetria de reflexão nos planos XZ, YZ e XY. Sua distância experimental de equilíbrio é $R_{HH} = 1.40028ua$ e seu estado eletrônico fundamental possui 2 elétrons e se encontram no primeiro orbital $1\sigma_g^2$.

Para a molécula de H_2 , a função de onda SCF da molécula neutra foi construída usando um conjunto completo de bases Gaussianas Cartesianas contraídas na forma $[5s]/[3s]$ para os átomos de hidrogênio, acrescentando-se algumas funções difusas tipo s , p e d [72]. As funções que foram acrescentadas são: três do tipo s cujos expoentes são ($\alpha = 0.0473, \alpha = 0.01571, \alpha = 0.00437$), cinco do tipo p ($\alpha = 1.1233, \alpha = 0.2711, \alpha = 0.0697, \alpha = 0.02331, \alpha = 0.00611$) e uma do tipo d ($\alpha = 0.5371$). Estes coeficientes, para facilitar a conferência, são mostrados na tabela (3.1) logo a seguir.

Para estas bases e geometria, encontramos uma energia na aproximação SCF de $-1,13ua$ para este alvo no estado fundamental. Este resultado pode ser comparado com $-1,1336u.a.$, mostrados na referência de Kolos e col. [73]. Este mesmo conjunto de base foi utilizado para se obter as funções de onda do estado excitado $B^1\Sigma_u^+$, na transição a partir da camada de valência, $X^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow B^1\Sigma_u^+(1\sigma_u)$, na aproximação dos orbitais virtuais melhorados (IVO) [30] descrito anteriormente. A energia de transição, em nosso caso é de $12,75eV$, comparável à de Arretche e Lima 2006 [30] de $12,74eV$ obtida na mesma aproximação SCF, comparável também ao resultado R Matrix de $13,15eV$ [74], Exact de $12,75eV$ [73] e o Experimental de $11,19eV$ [75].

Hidrogênio	
expoentes s	coeficientes [6s]
33.6400	0.025374
5.05800	0.189684
1.14700	0.852933
0.32110	1.000000
0.10130	1.000000
0.04730	1.000000
0.01571	1.000000
0.00437	1.000000
expoentes p	coeficientes [5p]
1.12330	1.000000
0.27110	1.000000
0.06970	1.000000
0.02331	1.000000
0.00611	1.000000
expoentes d	coeficientes [1d]
0.5371	1.000000

Tabela 3.1: Bases originais de Dunning 1971 [72] usadas no estado fundamental do H_2 , junto com as adicionais.

3.5.2 Molécula de N_2

A segunda molécula, o Nitrogênio molecular também chamada de molécula de Nitrogênio N_2 é uma molécula linear e simétrica, pertencente ao grupo de simetria $D_{\infty h}$. Possuem simetria de reflexão nos planos XZ, YZ e XY. Sua distância experimental de equilíbrio é $R_{NN} = 2.068ua$ e seu estado eletrônico fundamental de 14 elétrons estão distribuídos em sete orbitais com a seguinte configuração: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4$.

Para a molécula de N_2 , a função de onda SCF para a molécula neutra foi construída usando um conjunto completo de bases gaussianas cartesianas contraídas na forma $[11s6p]/[5s4p]$ para os átomos de Nitrogênio, acrescentando-se algumas funções difusas tipo s , p e d [72]. As funções que foram acrescentadas são: três do tipo s cujos expoentes são ($\alpha = 0.07571, \alpha = 0.0293, \alpha = 0.00971$), três do tipo p ($\alpha = 0.0441, \alpha = 0.0113, \alpha = 0.00571$) e três do tipo d ($\alpha = 1.343, \alpha = 0.5337, \alpha = 0.1213$). E para o Centro de Massa são: duas do tipo s cujos expoentes são ($\alpha = 4.517, \alpha = 0.551$), duas do tipo p ($\alpha = 3.737, \alpha = 0.835$) e uma do tipo d ($\alpha = 0.601$). Estes coeficientes, para facilitar a conferência, são mostrados na tabela (3.2) logo a seguir.

Para estas bases e geometria, encontramos uma energia na aproximação SCF de

Nitrogênio		Centro de Massa	
expoentes s	coeficientes [8s]	expoentes s	coeficientes [2s]
13520.0	0.000760	4.517	1.000000
1999.00	0.006076	0.551	1.000000
440.00	0.032847		
120.90	0.132396		
38.470	0.393261		
13.460	0.546339		
13.460	0.252036		
4.9930	0.779385		
1.5690	1.000000		
0.5800	1.000000		
0.1923	1.000000		
0.07571	1.000000		
0.02930	1.000000		
0.00971	1.000000		
expoentes p	coeficientes [7p]	expoentes p	coeficientes [2p]
35.91	0.040319	3.737	1.000000
8.480	0.243602	0.835	1.000000
2.706	0.805968		
0.9921	1.000000		
0.3727	1.000000		
0.1346	1.000000		
0.0441	1.000000		
0.0113	1.000000		
0.00571	1.000000		
expoentes d	coeficientes [3d]	expoentes d	coeficientes [1d]
1.3430	1.000000	0.601	1.000000
0.5337	1.000000		
0.1213	1.000000		

Tabela 3.2: Bases originais de Dunning 1971 [72] usadas no estado Fundamental do N_2 , junto com as adicionais.

$-108,98ua$ para este alvo no estado fundamental. Este mesmo conjunto de base foi utilizado para se obter as funções de onda do estado excitado $^1\Pi_g$, na transição a partir da camada de valência, $X^1\Sigma_g^+(3\sigma_g) \rightarrow a^1\Pi_g(1\pi_g)$, na aproximação dos orbitais virtuais melhorados (IVO) [60] descrito no início da seção. A energia de transição, em nosso caso é de $10,399eV$, comparável à de Chaudhuri e col. 2004 [20] de $10,347eV$ obtida na mesma aproximação HF SCF, comparável também ao resultado experimental de $8,549eV$ [35].

3.5.3 Molécula de CO

A terceira molécula escolhida, o monóxido de carbono (CO) é uma molécula linear sem ponto de inversão no eixo principal Z , pertence ao grupo de simetria $C_{\infty v}$, logo

apresenta reflexão nos planos XZ e YZ . Seu comprimento de ligação $R_{CO} = 2.132ua$ [76]. No seu estado eletrônico fundamental possui 14 elétrons que estão distribuídas em seis orbitais com a respectiva configuração eletrônica $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^4$ [76].

A função de onda SCF para a molécula neutra foi construída usando um conjunto completo de bases gaussianas cartesianas contraídas na forma $[11s6p]/[5s4p]$ para os átomos de oxigênio e de carbono, acrescentando-se algumas funções difusas tipo s , p e d [72]. As funções que foram acrescentadas são: duas do tipo s cujos expoentes são ($\alpha = 0.03131, \alpha = 0.00959$), duas do tipo p ($\alpha = 0.03470, \alpha = 0.00310$) e uma do tipo d ($\alpha = 0.241$), estas funções são centradas nos átomos de carbono C. Similamente as centradas no átomo de oxigênio são do tipo s cujos expoentes são ($\alpha = 0.09157, \alpha = 0.03189, \alpha = 0.00887$), duas do tipo p ($\alpha = 0.02137, \alpha = 0.00995$) e uma do tipo d ($\alpha = 0.9750$). E para o Centro de Massa são: três do tipo s cujos expoentes são ($\alpha = 0.47211, \alpha = 1.5233, \alpha = 0.3215$), duas do tipo p ($\alpha = 0.40379, \alpha = 0.01372$) e uma do tipo d ($\alpha = 0.26710$). Estes coeficientes, para facilitar a conferência, são mostrados na tabela (3.3) logo a seguir.

Para estas bases e geometria, encontramos uma energia na aproximação SCF de $-112,778ua$ e um momento de dipolo de $-0,122ua$ para este alvo no estado fundamental. Estes resultados podem ser comparados com os seguintes valores; $-112,782$ e $-0,105ua$ também obtidos à nível de Hartree-Fock SCF, mostrados na referência [77]. Este mesmo conjunto de base foi utilizado para se obter as funções de onda do estado excitado $^1\Pi$, na transição a partir da camada de valência, $X^1\Sigma^+(5\sigma) \rightarrow A^1\Pi(2\pi)$, na aproximação dos orbitais virtuais melhorados (IVO) [60] descrito nesta seção. A energia de transição, em nosso caso é de $9,4224eV$, comparável à de da Silva 2005 e col. [22] de $9,5eV$ obtida na mesma aproximação SCF, comparável também ao resultado experimental de $8,4eV$ [78].

3.5.4 Molécula de CO_2

A quarta e última molécula, o Dióxido de Carbono CO_2 é uma molécula linear e simétrica, pertencente ao grupo de simetria $D_{\infty h}$. Esta molécula possui simetria de reflexão nos planos XZ , YZ e XY . A distância experimental de equilíbrio dela é $R_{CO} = 2.1944ua$ e seu estado eletrônico fundamental possui 22 elétrons que estão distribuídos em nove orbitais cuja configuração é: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 4\sigma_g^2 3\sigma_u^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$.

carbono		oxigênio		Centro de Massa	
expoentes s	coeficiente [7s]	expoentes s	coeficientes [8s]	expoentes s	coeficientes [3s]
9471.	0.000776	18050.	0.000757	0.47211	1.000000
1398.	0.006218	2660.	0.006066	1.5233	1.000000
307.5	0.033575	585.7	0.032782	0.3215	1.000000
84.54	0.134278	160.9	0.132609		
26.91	0.393668	51.16	0.396839		
9.409	0.544169	17.90	0.542572		
9.409	0.248075	17.90	0.262490		
3.500	0.782844	6.639	0.769828		
1.068	1.000000	2.077	1.000000		
0.4002	1.000000	0.7736	1.000000		
0.1351	1.000000	0.2558	1.000000		
0.03131	1.000000	0.09157	1.000000		
0.00959	1.000000	0.03189	1.000000		
		0.00887	1.000000		
expoentes p	coeficientes [5p]	expoentes p	coeficientes [5p]	expoentes p	coeficientes [2p]
25.37	0.016295	49.83	0.016358	0.40379	1.000000
5.776	0.102098	11.49	0.106453	0.01372	1.000000
1.787	0.340228	3.609	0.349302		
0.6577	0.668269	1.321	0.657183		
0.2480	1.000000	0.4821	1.000000		
0.09106	1.000000	0.1651	1.000000		
0.03470	1.000000	0.02137	1.000000		
0.00310	1.000000	0.00995	1.000000		
expoentes d	coeficientes [1d]	expoentes d	coeficientes [1d]	expoentes d	coeficientes [1d]
0.241	1.000000	0.9750	1.000000	0.26710	1.000000

Tabela 3.3: Bases originais de Dunning 1971 [72] usadas no estado Fundamental do CO , junto com as adicionais.

A função de onda SCF para a molécula neutra de CO_2 foi construída usando um conjunto completo de bases gaussianas cartesianas contraídas na forma $[11s6p]/[5s4p]$ para os átomos de oxigênio e de carbono, acrescentando-se algumas funções difusas tipo s , p e d [72]. As funções que foram acrescentadas são: três do tipo s cujos expoentes são ($\alpha = 0.0453, \alpha = 0.0157, \alpha = 0.00537$), duas do tipo p ($\alpha = 0.0323, \alpha = 0.00917$) e duas do tipo d ($\alpha = 1.373, \alpha = 0.523$), estas funções são centradas nos átomos de carbono C. Similarmente as centradas no átomo de oxigênio são do tipo s cujos expoentes são ($\alpha = 0.0853, \alpha = 0.0287, \alpha = 0.00473$), três do tipo p ($\alpha = 0.0551, \alpha = 0.0183, \alpha = 0.003111$) e duas do tipo d ($\alpha = 1.471, \alpha = 0.671$). Estes coeficientes, para facilitar a conferência, são mostrados na tabela (3.4) a seguir.

Para estas bases e geometria, encontramos uma energia na aproximação SCF de

carbono		oxigênio	
expoentes s	coeficiente [8s]	expoentes s	coeficientes [8s]
9471.	0.000776	18050.	0.000757
1398.	0.006218	2660.	0.006066
307.5	0.033575	585.7	0.032782
84.54	0.134278	160.9	0.132609
26.91	0.393668	51.16	0.396839
9.409	0.544169	17.90	0.542572
9.409	0.248075	17.90	0.262490
3.500	0.782844	6.639	0.769828
1.068	1.000000	2.077	1.000000
0.4002	1.000000	0.7736	1.000000
0.1351	1.000000	0.2558	1.000000
0.0453	1.000000	0.08530	1.000000
0.0157	1.000000	0.02870	1.000000
0.00537	1.000000	0.00473	1.000000
expoentes p	coeficientes [5p]	expoentes p	coeficientes [6p]
25.37	0.016295	49.83	0.016358
5.776	0.102098	11.49	0.106453
1.787	0.340228	3.609	0.349302
0.6577	0.668269	1.321	0.657183
0.2480	1.000000	0.4821	1.000000
0.09106	1.000000	0.1651	1.000000
0.03230	1.000000	0.05510	1.000000
0.00917	1.000000	0.01830	1.000000
		0.003111	1.000000
expoentes d	coeficientes [2d]	expoentes d	coeficientes [2d]
1.3730	1.000000	1.4710	1.000000
0.523	1.000000	0.6710	1.000000

Tabela 3.4: Bases originais de Dunning 1971 [72] usadas no estado Fundamental do CO_2 , junto com as adicionais.

$-187,718ua$ para este alvo no estado fundamental. Este resultado pode ser comparado com a metodologia CI (Interação de Configuração) e Correções Multireferenciais de Davidson [79, 80] que dão valores de $-188,032eV$ e $-188,027eV$. Este mesmo conjunto de base foi utilizado para se obter as funções de onda do estado excitado $^1\Pi_u$, na transição a partir da camada de valência, $X^1\Sigma_g^+(1\pi_g) \rightarrow B^1\Pi_u(4\sigma_u)$, na aproximação dos orbitais virtuais melhorados (IVO) [60] descrito anteriormente. A energia de transição, em nosso caso é de $12,62eV$, comparável à de Green e col. [81] de $11,40eV$ obtida na mesma aproximação SCF.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste capítulo discutiremos os resultados obtidos para o espalhamento inelástico de pósitrons por algumas moléculas de simetria linear, como o, H_2 , N_2 , CO e CO_2 .

Escolhemos a molécula de CO como alvo para os primeiros testes, uma vez que encontramos na literatura tanto dados experimentais quanto cálculos teóricos, para a transição eletrônica a partir da camada de valência para podermos efetuar algumas comparações [21, 22].

Para completar o trabalho utilizamos como alvo, além do CO , as moléculas de H_2 e N_2 , pois também encontramos na literatura resultados referentes a estas moléculas para comparar com os nossos cálculos. Outro motivo pelo qual escolhemos essas moléculas, foi devido ao fato de serem lineares, o que facilita os cálculos e também por não possuírem momento de dipolo permanente.

Escolhemos também o alvo CO_2 , em função de já termos efetuados alguns cálculos desta natureza para o caso do espalhamento de elétrons, os quais também serão apresentados neste trabalho, como objeto de comparação entre os resultados para pósitrons e elétrons, com respectiva transição eletrônica a partir de camadas de valência.

A adaptação dos pacotes computacionais é quase que imediata, pois excluimos o termo de troca, visto que nesse caso as partículas (pósitrons e elétrons) são distinguíveis, e ainda, trocamos o sinal do potencial estático sempre que este for utilizado nos cálculos. Utilizamos um potencial de correlação, como descrito no capítulo dois, quando o pósitron está sofrendo efeitos de um potencial de curto alcance e um potencial de polarização, quando o pósitron está sofrendo efeitos de um potencial de longo alcance [54, 55].

Para o cálculo das funções de onda de espalhamento utilizamos o método matemático denominado de: “Método Variacional de Schwinger Iterativo” (SVIM). As funções

de onda dos estados ligados do fundamental, são obtidas via cálculo Hartree-Fock (SCF) e do estado excitado é obtida utilizando o método dos “orbitais virtuais melhorados” (IVO). Em seguida utilizamos o MOD para obtermos as matrizes de transição “ T ”, como descrito no capítulo dois. Após obtermos a matriz “ T ” verificamos a convergência desta. Geralmente, é necessário se completar os cálculos com a utilização da primeira aproximação de Born, visto que não podemos expandir todos os termos até $l = \infty$. Assim truncamos a matriz T num $l_{máx}$ e em seguida adicionamos os termos restantes via primeira aproximação de Born.

Todos os cálculos aqui desenvolvidos utilizam métodos *ab initio* desenvolvidos para estudar colisões de elétrons com moléculas de geometrias conhecidas.

4.1 Montagem do Pacote Computacional

Para a obtenção dos coeficientes das funções de onda para o estado fundamental das moléculas por nós estudadas no grupo, utilizamos a aproximação SCF (Aproximação de campo auto consistente). Para se obter as funções de onda para os estados excitados usamos a aproximação dos orbitais virtuais melhorados (IVO) [60]. Para isso, nas moléculas de H_2 , N_2 e CO utilizamos o programa ALCHEMY [82] e para a molécula de CO_2 utilizamos o programa COLUMBUS versão 5.9.0.1 [83]. Após a obtenção destas funções de onda, usamos uma expansão em centro único para obter o potencial estático dos alvos. O programa utilizado expande os orbitais moleculares em centro único, faz a normalização dos MO e gera o termo direto do potencial. Em nossos cálculos realizados, a normalização dos orbitais foi sempre melhor que 0,999 para $l_{máx} = 90$.

O próximo passo no processo computacional consiste em montar o conjunto de funções de espalhamento tentativa. As bases utilizadas estão nas tabelas (3.1), (3.2), (3.3) e (3.4). O procedimento iterativo descrito é realizado por um conjunto de programas denominado SVIM (do inglês *Schwinger variational iterative method*). As expansões em ondas parciais das funções de espalhamento foram até $l_c = 90$ para todas as energias, em todas as moléculas e em todas as simetrias das funções do pósitron e elétron incidente.

Finalmente, para o cálculo da matriz de transição e das seções de choque utilizamos, como já descrito, o método das onda distorcidas. As expansões em ondas parciais da matriz de transição foram truncadas em $l_c = 90$ e $m_c = 9$, para a transição singleto-singleto. Na expansão em ondas parciais das equações utilizadas no SVIM, o índice m é somado somente até $m_c = 9$. Isto não diz respeito a nenhum problema teórico, mas

simplesmente ao fato do programa ter sido desenvolvido somente para estas simetrias. A experiência tem mostrado que uma soma até $m_c = 9$, geralmente é suficiente para se atingir a convergência. Porém em alguns casos raros, pode ser necessário efetuar esta soma usando-se $m_c > 2$ e nestes casos usamos de um artifício: substituímos as funções de ondas incidentes e espalhadas, dadas pelo SVIM, por funções de onda plana usando a Primeira Aproximação de Born, como já mencionado. Todos os resultados convergiram para no máximo até quatro iterações no SVIM.

4.2 Seções de Choque Integrais (ICS) e Diferenciais (DCS) para a molécula H_2

Na figura (4.1), apresentamos os resultado para a seção de choque integrada, ICS. A transição estudada foi $X^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow B^1\Sigma_u^+(1\sigma_u)$, a partir de camadas de valência. O gráfico analisado em duas partes ilustra de forma mais adequada à questão.

Na parte superior da figura estão os nossos resultados representados pela linha vermelha. Podemos observar o mesmo comportamento dos resultados de Arretche e Lima [30], representados pela linha traço-ponto-ponto-estrela, onde os autores utilizam a primeira aproximação de Born. Da mesma forma, os resultados concordam tanto qualitativo quanto quantitativamente com os dados experimentais de Sullivan e col. [14] para baixas energias de até 19 eV. Para energias maiores, os dados experimentais indicam queda e os nossos resultados não acompanham. Como trabalhamos com um potencial semi-empírico [54, 55], e este potencial de correlação é baseado no modelo de gás de elétrons livres, e como a molécula de H_2 é uma molécula muito pequena que possui apenas 2 elétrons na nuvem eletrônica, supomos que para ela, esse potencial pode não ser o mais indicado, quando o alvo molecular possui poucos elétrons.

A parte inferior da figura possui outro conjunto de resultados teóricos e dados experimentais que possuem comportamento muito semelhante. Na linha tracejada são os resultados de Lino e col. [18] obtidos pelo método do Schwinger multicanal completado com Born-closure (BSMC). Na linha sólida estão os resultados de Arretche e Lima [30] também utilizando BSMC. Na linha tracejada com X apresenta os resultados de Arretche e Lima [30] obtidas pelo método Schwinger multicanal (SMC). Na linha pontilhada tem-se os resultados de Lino e col. [18] também obtidos pelo SMC. Os quadrados sólidos são os resultados teóricos de Rescigno utilizando o método de Khon complexo (KCM). Os círculos abertos são os dados experimentais de Khakoo e Trajmar [84] para elétrons.

Quando observamos os diferentes valores obtidos para a ICS, mesmo para esse alvo molecular tão simples quanto o H_2 , notamos a grande variação e discordância entre os diferentes autores, o que mostra a necessidade de mais investigações e melhorias nos modelos adaptados para representar este tipo de interação entre pósitron-alvo.

As figuras (4.2), (4.3) e (4.4), apresentam alguns resultados para as seções de choque diferenciais, DCS, para as energias de 15 eV, 30 eV e 50 eV. Para essas energias, só podemos demonstrar os cálculos em vermelho, devido a falta de resultados na literatura até onde foi possível pesquisar.

Notamos que o comportamento das curvas para este alvo, segue o padrão para o espalhamento de pósitrons por alvos moleculares decaindo monotonicamente sem formar pontos de mínimo acentuados. No espalhamento a 180° as DCS formam pouco *back scattering*, sendo o dominante, o *forward scattering* como era esperado.

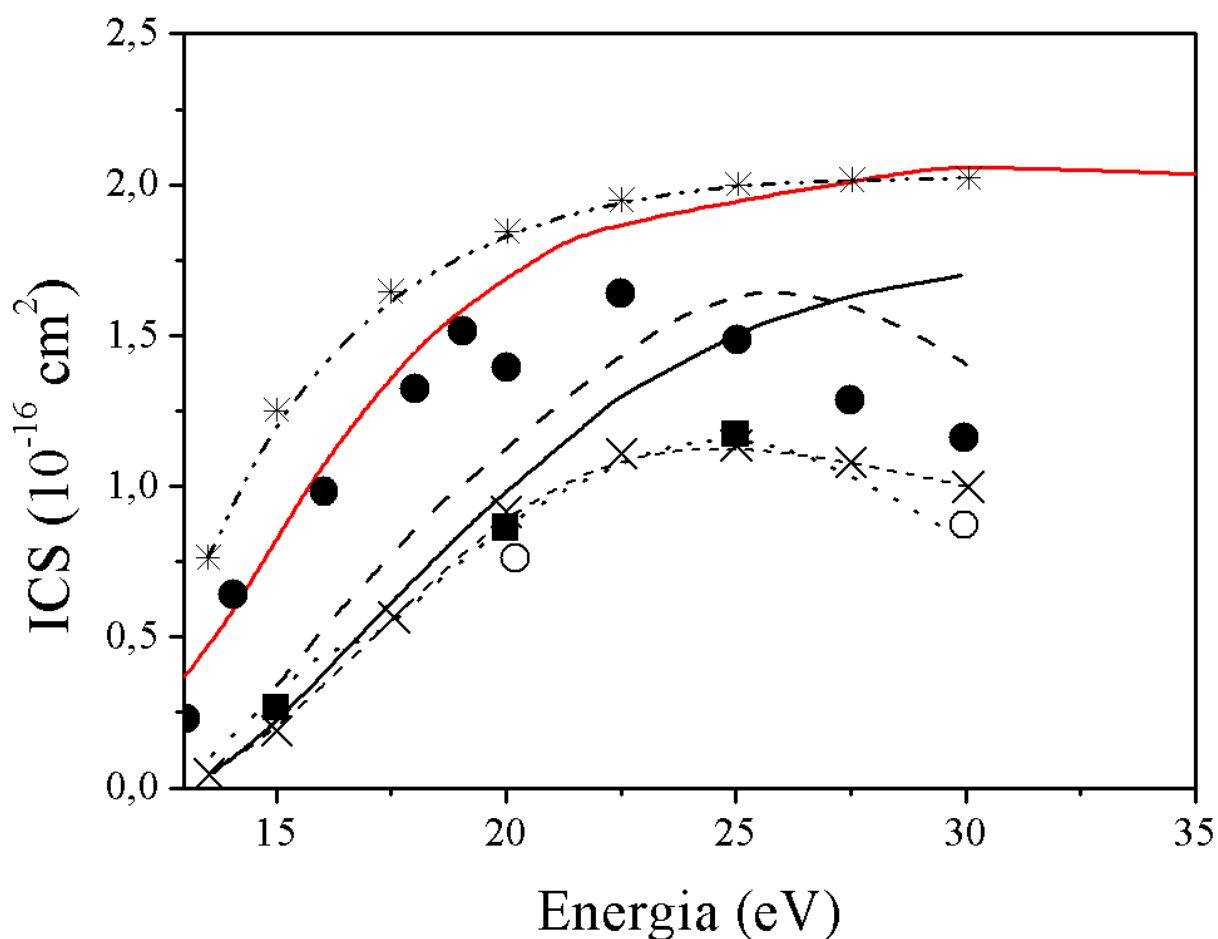


Figura 4.1: Seção de choque integral para a colisão de pósitrons com moléculas de H_2 para a transição $X^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow B^1\Sigma_u^+(1\sigma_u)$. (*-...-*) dados de Arretche e Lima (FBA) [30]. (—) nossos resultados para impacto de pósitrons. (●) dados experimentais de Sullivan e col. [14]. (---) dados de Lino e col. (BSMC) [18]. (—) dados de Arretche e Lima (BSMC) [30]. (- - × - -) dados de Arretche e Lima (SMC) [30]. (···) dados de Lino e col. (SMC) [18]. (■) dados experimentais de Rescigno (KCM) [85]. (○) dados experimentais de Khakoo e Trajmar [84] para elétrons.

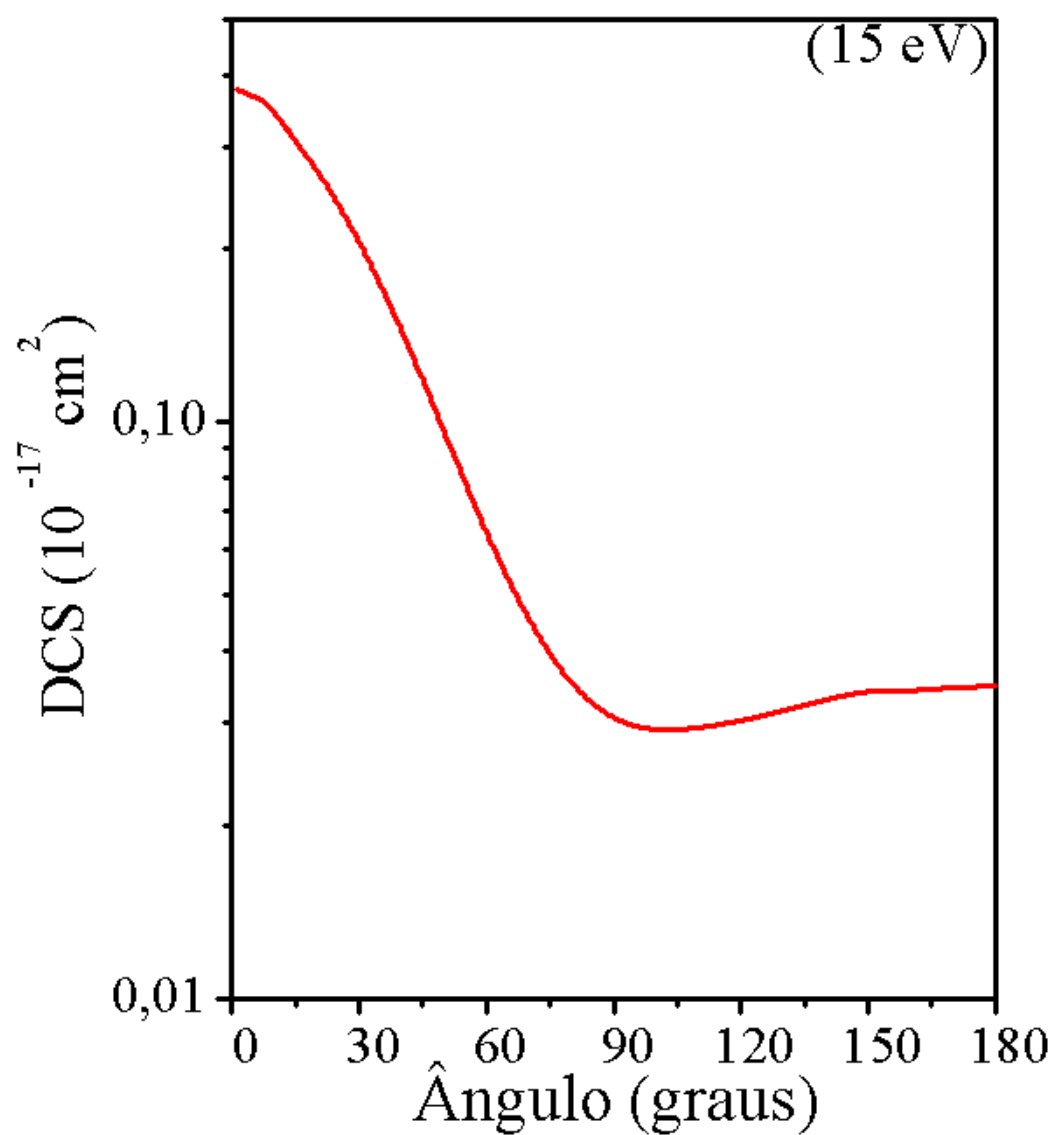


Figura 4.2: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de H_2 para a transição $X^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow B^1\Sigma_u^+(1\sigma_u)$. (—) nossos resultados para impacto de pósitrons.

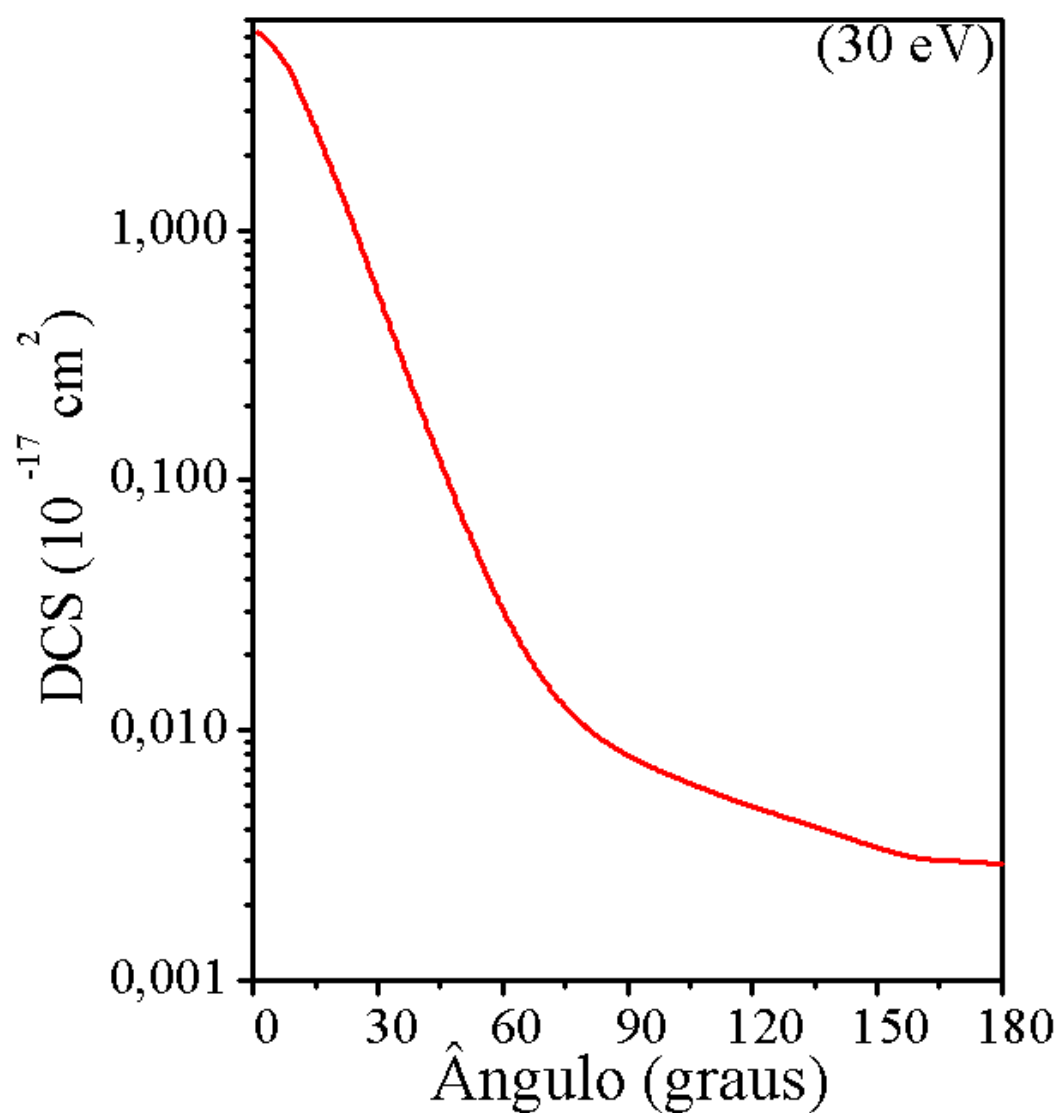


Figura 4.3: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de H_2 para a transição $X^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow B^1\Sigma_u^+(1\sigma_u)$. (—) nossos resultados para impacto de pósitrons.

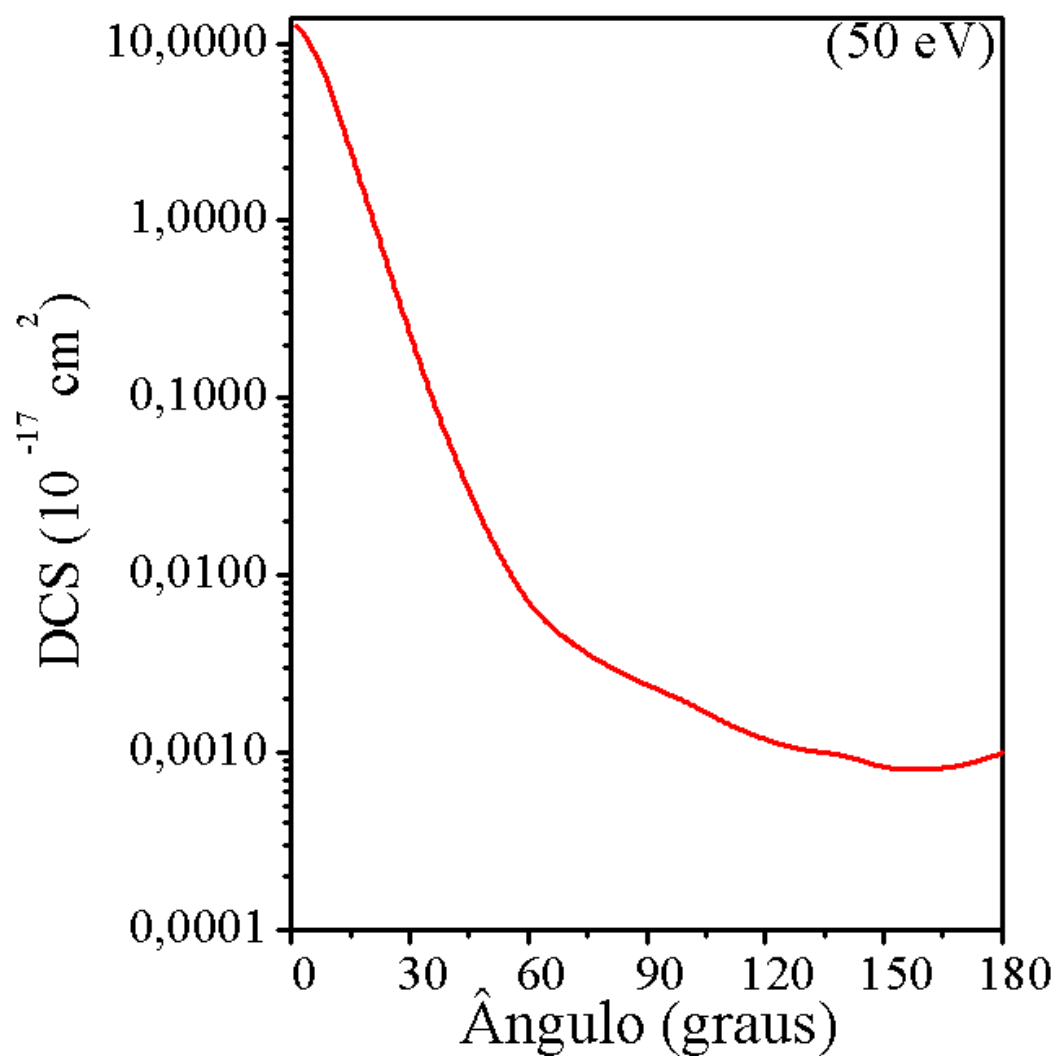


Figura 4.4: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de H_2 para a transição $X^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow B^1\Sigma_u^+(1\sigma_u)$. (—) nossos resultados para impacto de pósitrons.

4.3 Seções de Choque Integrais (ICS) e Diferenciais (DCS) para a molécula N_2

Na figura (4.5), apresentamos os resultados para a seção de choque integrada, ICS. Estudamos, a partir de camadas de valência, a transição $X^1\Sigma_g^+(3\sigma_g) \rightarrow a^1\Pi(1\pi_g)$. Podemos observar nossos resultados através das linhas coloridas. A linha sólida vermelha mostra os nossos resultados para impacto de pósitrons, somadas todas as simetrias. A linha azul sólida são os nossos resultados para a simetria σ_g . A linha azul tracejada mostra os nossos resultados para a simetria σ_u . A linha rosa sólida apresenta os nossos resultados para a simetria π_g . A linha rosa tracejada ilustra os nossos resultados para a simetria π_u . A linha verde sólida representa os nossos resultados para a simetria δ_g . A linha verde tracejada é a mostra dos nossos resultados para a simetria δ_u . Notamos um ponto de máximo em 13,5 eV na nossa ICS total, onde a mesma é dominada pela colisão frontal devido as simetrias σ_u e σ_g , logo não é considerada ressonância e sim um ponto de máximo.

Nas seguintes linhas apresentamos os resultados de Chaudhuri e col. [20]. Os orbitais ligantes estão representados pela linha pontilhada, os orbitais na aproximação de Hartree-Fock estão representados pela linha tracejada e os orbitais antiligantes estão representados pela linha traço e ponto. Os dados experimentais em círculos sólidos estão os dados de Marler e Surko [21] para impacto de pósitrons, círculos abertos e quadrados abertos são os dados para impacto de elétrons Campbell e col. e Mason e col. [86, 87]. Os resultados dos orbitais ligantes da linha pontilhada, estão mais próximo dos nossos do que com os antiligantes.

Podemos observar um boa concordância, dos nossos resultados calculados em relação aos resultados da literatura, tanto teórico como experimental. Notamos que os dados experimentais de Marler e col. [21], apesar do ponto de máximo deslocado, possuem as mesmas intensidade que os nossos resultados teóricos. Esse deslocamento é perfeitamente justificável, pois nossa aproximação na descrição do alvo é a nível de Hartree-Fock, e nestas energias tanto do estado fundamental quanto do excitado, obtemos valores mais altos.

No geral, os cálculos teóricos de outros autores possuem menor intensidade nas baixas energias e tendem a valores semelhantes aos nossos para as altas energias. Lembrando que os mesmos também possuem limiares de excitação menores que os nossos. Estes três resultados teóricos apresentados na literatura [20] utilizam o mesmo método, o Schwinger multicanal, incluem todos os canais abertos, porém utilizam-se de conjunto de bases diferentes. Os diferentes resultados podem indicar algum tipo de problema na

escolha das bases. Enquanto o método utilizado mostra o mesmo formato que os dados experimentais e, desde que utilizamos um conjunto de bases completo, os resultados obtidos não devem se modificar em função da base utilizada.

Os resultados para N_2 são melhores que os nossos resultados para H_2 em função da molécula de N_2 possuir mais elétrons na nuvem eletrônica, aparentemente se aproxima mais do modelo de gás de elétrons livres utilizado no potencial de correlação.

As figuras (4.6), (4.7), (4.8) e (4.9), apresentam os resultados para as seções de choque diferenciais, DCS. Podemos observar que os nossos resultados em vermelho, mostram boa concordância em relação as linhas pretas, que são os resultados de Chaudhuri e col. [20], embora ambas não possuam o mesmo *threshold*. Notamos que nas baixas energias, próximas ao primeiro limiar de excitação o comportamento de nossas DCS, está sempre um pouco acima das DCS de Chaudhuri e col. [20] usando o método Multicanal de Schwinger, como já mencionados anteriormente. A medida que aumenta a energia de impacto do pósitron, notamos que os cálculos teóricos à sete canais de Chaudhuri e col. [20] e os nossos dados tendem a uma certa concordância. Para energias acima de 20eV, a literatura não apresenta resultados, até onde foi possível investigar. Porém, notamos que a tendência das curvas é o decaimento monotônico como esperado no espalhamento de pósitrons por alvos moleculares.

As figuras (4.10), (4.11), (4.12) e (4.13), apresentam os resultados para as seções de choque diferenciais, DCS, para as energias de 30 eV, 35 eV, 40 eV e 50 eV. Para essas energias, não há como comparar esses cálculos, devido a falta de resultados na literatura, até onde conseguimos investigar.

Podemos observar que as curvas comportam-se como o esperado, a medida que a energia de impacto do pósitron aumenta, o decaimento é monotônico. Para ângulos acima de 120° notamos uma pequena oscilação na curva, não se sabe se isto é real ou uma falta de mais ondas parciais. Acreditamos que não seja a falta de mais ondas parciais, pois expandimos todos os nossos resultados até um determinado número de l , mais que o suficiente para garantindo a convergência, mesmo para o N_2 onde a exigência de altas ondas parciais não é tão crucial.

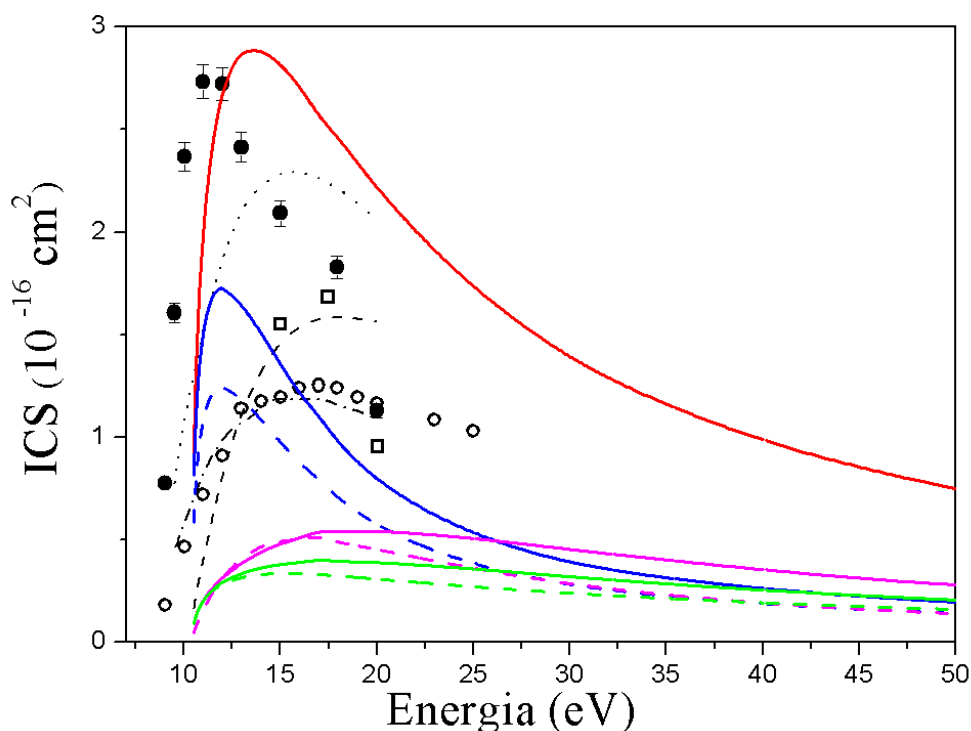


Figura 4.5: Seção de choque integral para a colisão de pósitrons com moléculas de N_2 para a transição $X^1\Sigma_g^+(3\sigma_g) \rightarrow a^1\Pi(1\pi_g)$. (—) nossos resultados para impacto de pósitrons somadas todas as simetrias. (—), (— — —), (— — —), (— — —) e (— — —) nossos resultados para impacto de pósitrons por simetria. (●) resultados experimentais para pósitrons de Marler e col. [21]. (○) e (□) dados experimentais para impacto de elétrons de Campbell e col. e Mason e col. [86, 87]. Todas as curvas foram calculadas utilizando o formalismo multicanal de Schwinger com escolhas diferentes para os conjuntos de base [21]: (·-·) orbitais antiligante, (···) orbitais ligante, (- - -) orbitais na aproximação Hartree Fock.

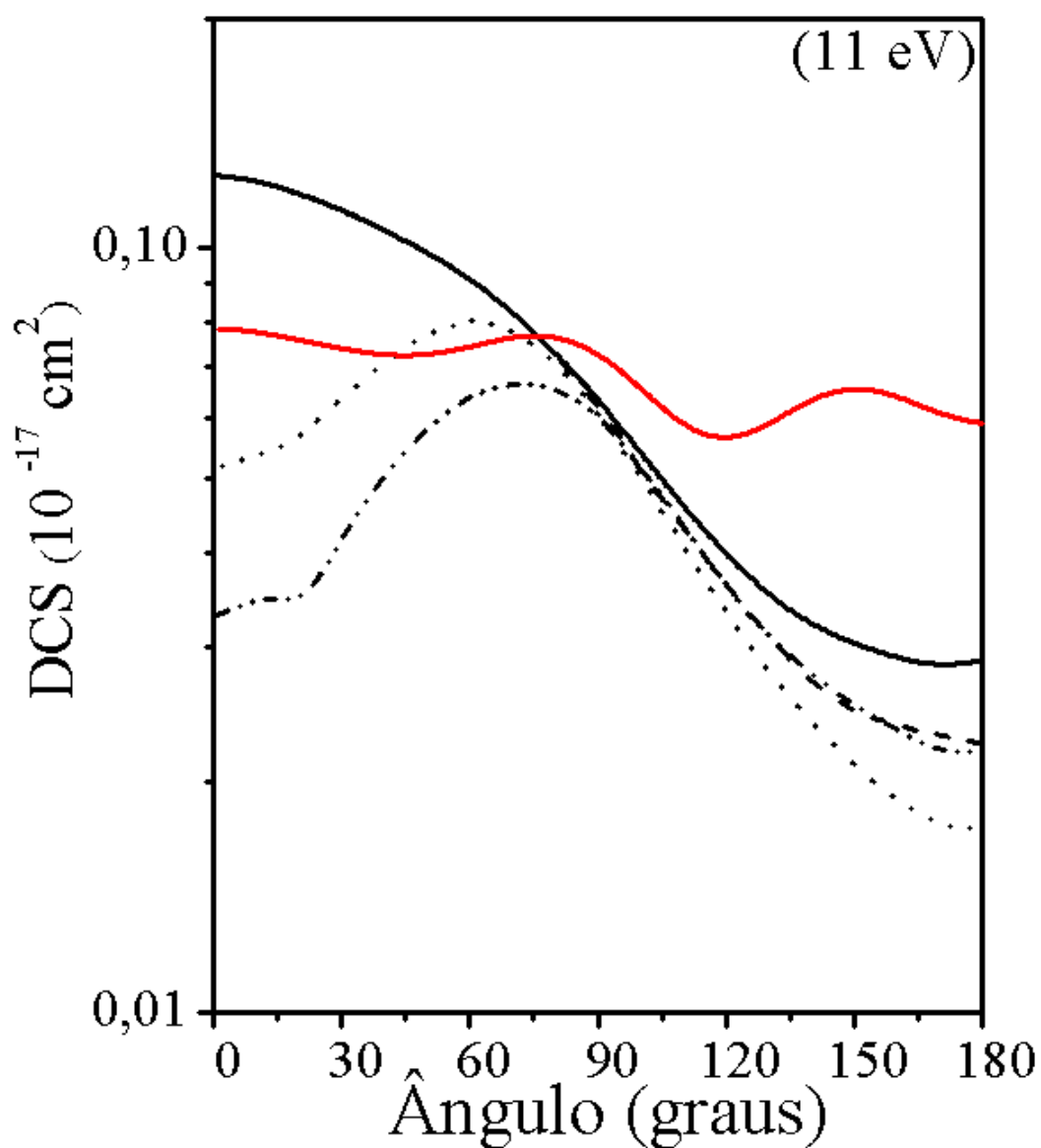


Figura 4.6: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de N₂ para a transição $X^1\Sigma_g^+(3\sigma_g) \rightarrow a^1\Pi(1\pi_g)$. Dados de Chaudhuri e col. [20] (\cdots) para cálculo CUT1, ($---$) para cálculo CUT2, ($\cdot-\cdot$) para cálculo CUT1 + Closure e ($—$) para cálculo CUT2 + Closure. ($—$) nossos resultados para impacto de pósitrons.

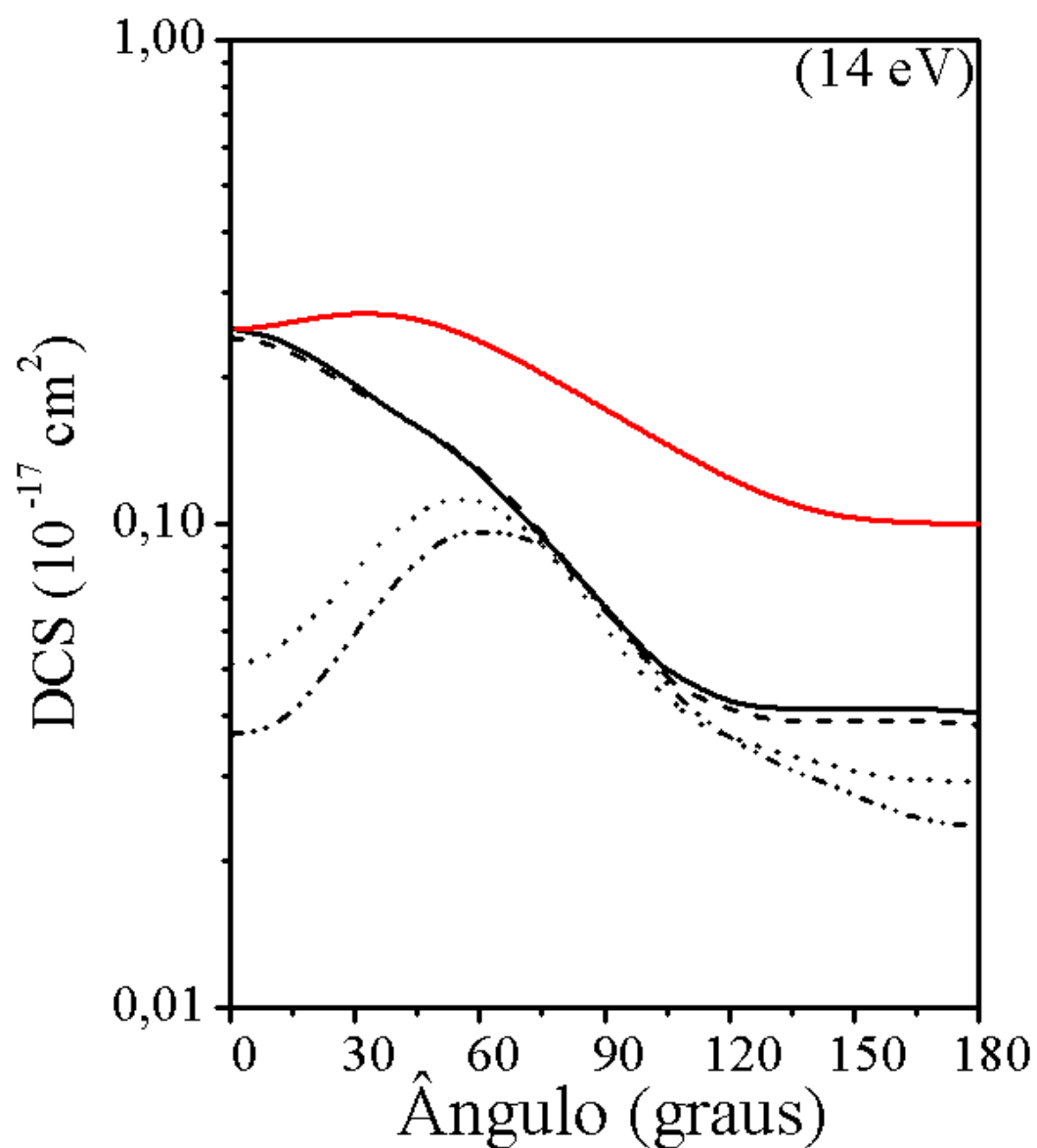


Figura 4.7: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de N_2 para a transição $X^1\Sigma_g^+(3\sigma_g) \rightarrow a^1\Pi(1\pi_g)$. Dados de Chaudhuri e col. [20] (\cdots) para cálculo CUT1, ($---$) para cálculo CUT2, ($\cdot-\cdot$) para cálculo CUT1 + Closure e ($—$) para cálculo CUT2 + Closure. ($—$) nossos resultados para impacto de pósitrons.

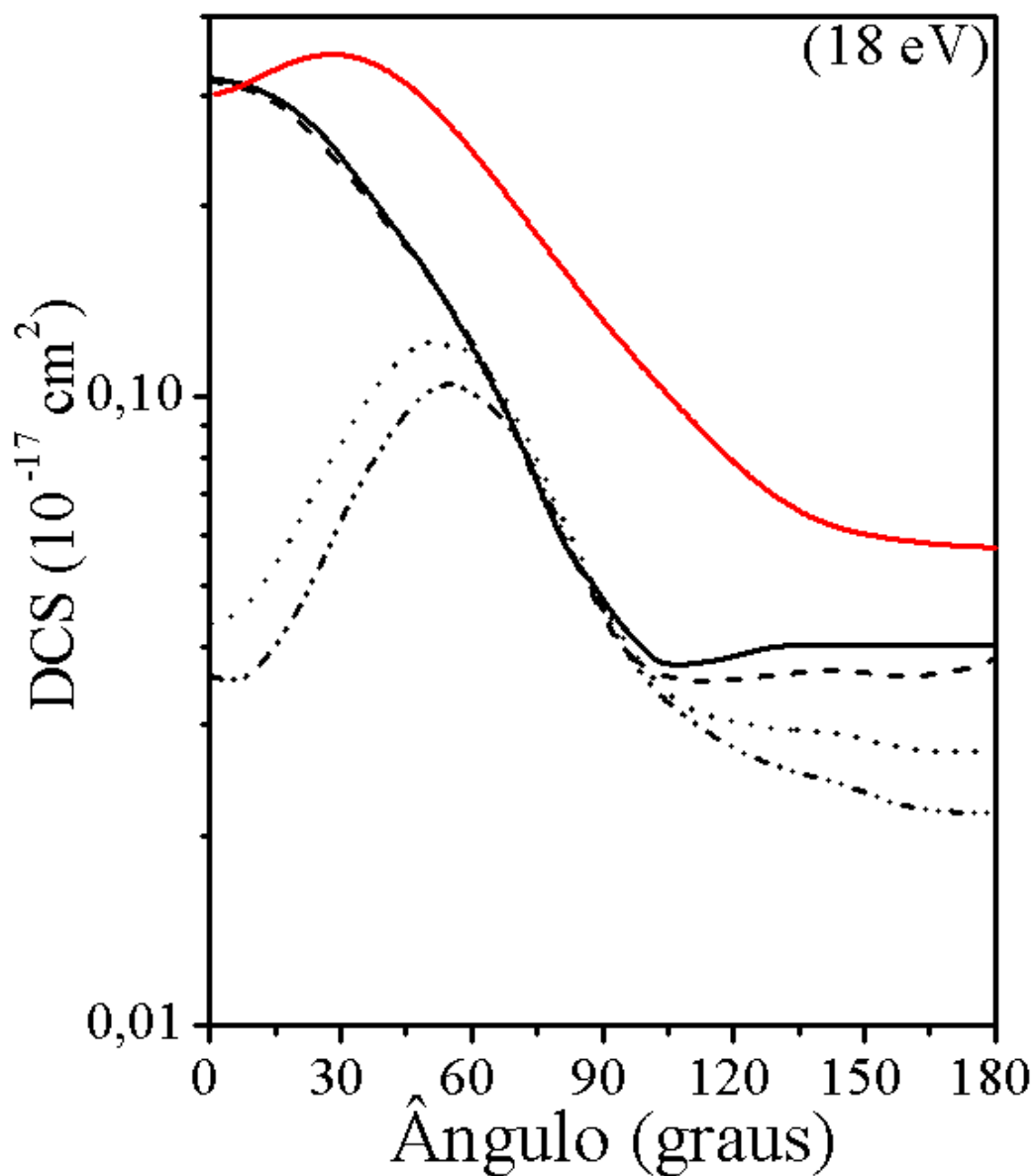


Figura 4.8: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de N_2 para a transição $X^1\Sigma_g^+(3\sigma_g) \rightarrow a^1\Pi(1\pi_g)$. Dados de Chaudhuri e col. [20] (\cdots) para cálculo CUT1, ($---$) para cálculo CUT2, ($\cdot-\cdot$) para cálculo CUT1 + Closure e ($—$) para cálculo CUT2 + Closure. ($—$) nossos resultados para impacto de pósitrons.

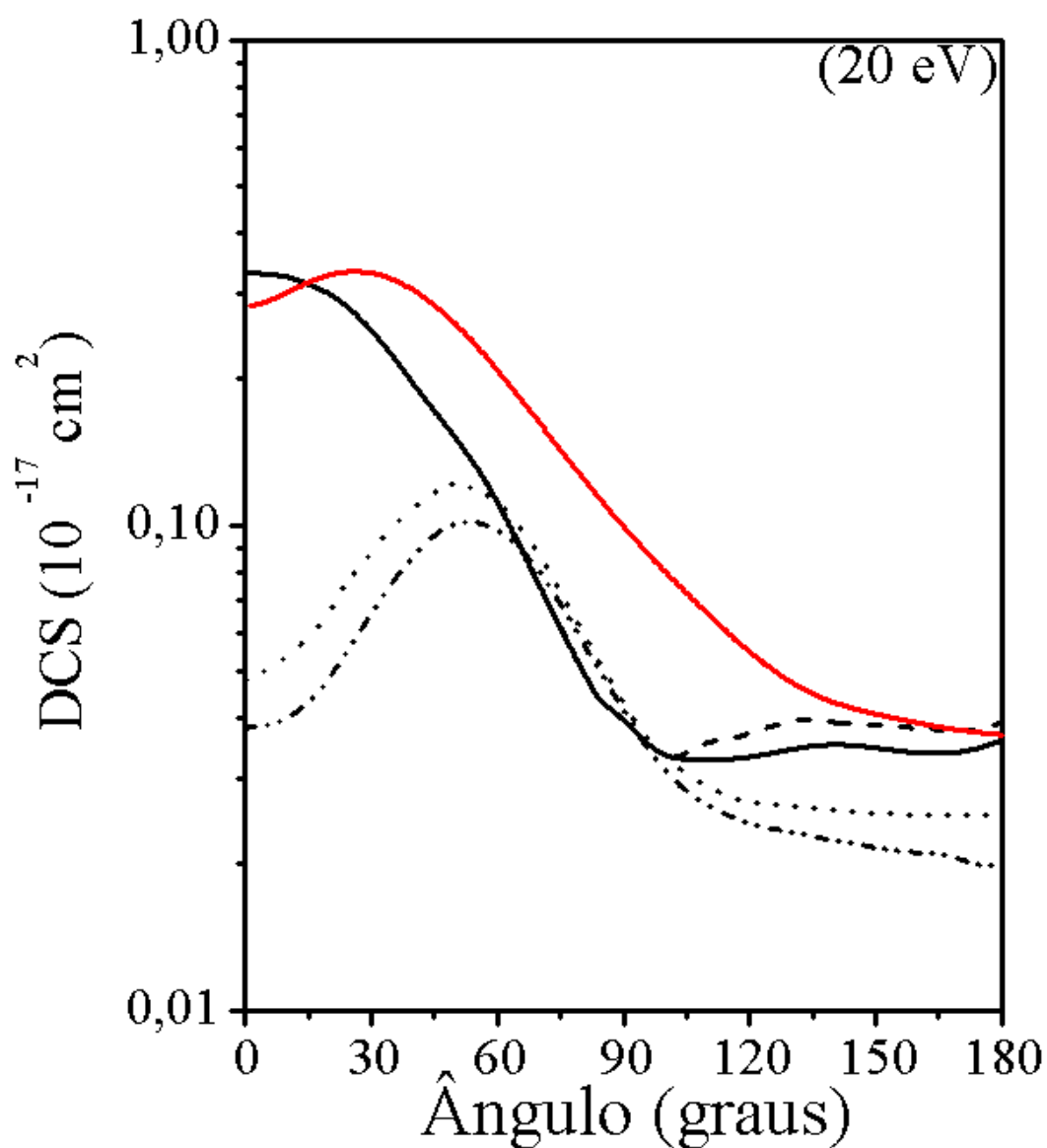


Figura 4.9: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de N_2 para a transição $X^1\Sigma_g^+(3\sigma_g) \rightarrow a^1\Pi(1\pi_g)$. Dados de Chaudhuri e col. [20] (\cdots) para cálculo CUT1, ($---$) para cálculo CUT2, ($\cdot-\cdot$) para cálculo CUT1 + Closure e ($—$) para cálculo CUT2 + Closure. ($—$) nossos resultados para impacto de pósitrons.

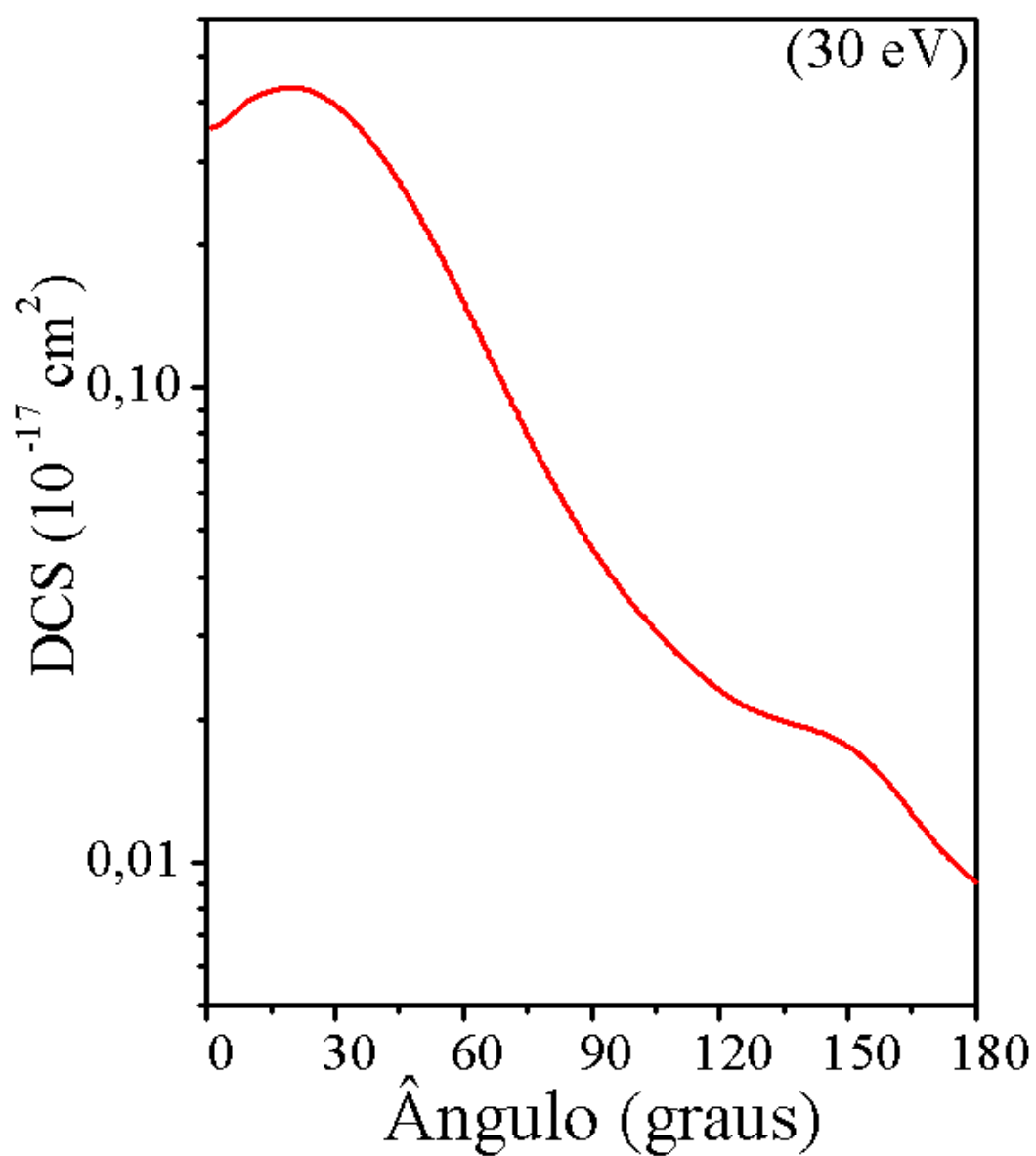


Figura 4.10: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de N_2 para a transição $X^1\Sigma_g^+(3\sigma_g) \rightarrow a^1\Pi(1\pi_g)$. (—) nossos resultados para impacto de pósitrons.

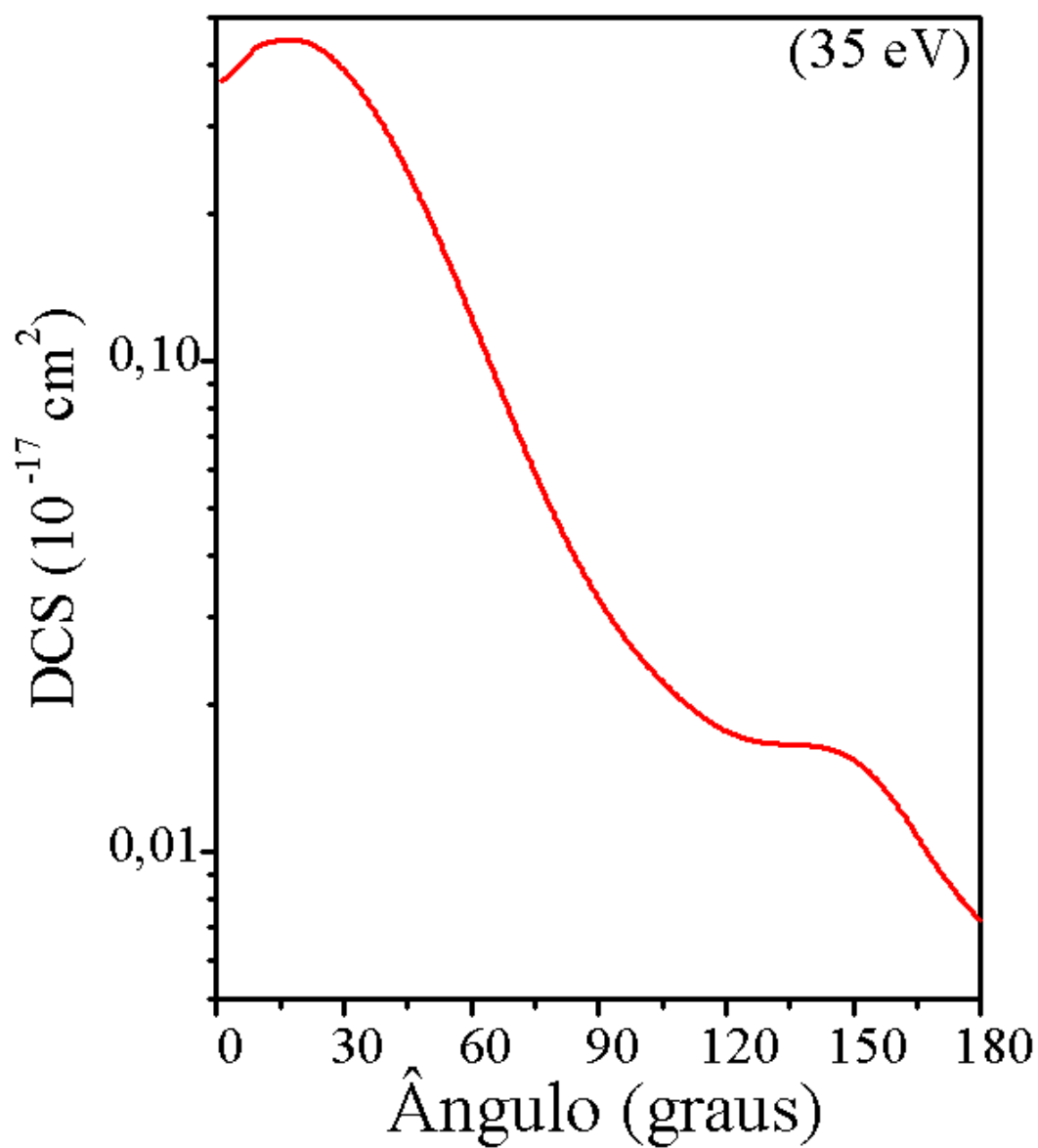


Figura 4.11: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de N_2 para a transição $X^1\Sigma_g^+(3\sigma_g) \rightarrow a^1\Pi(1\pi_g)$. (—) nossos resultados para impacto de pósitrons.

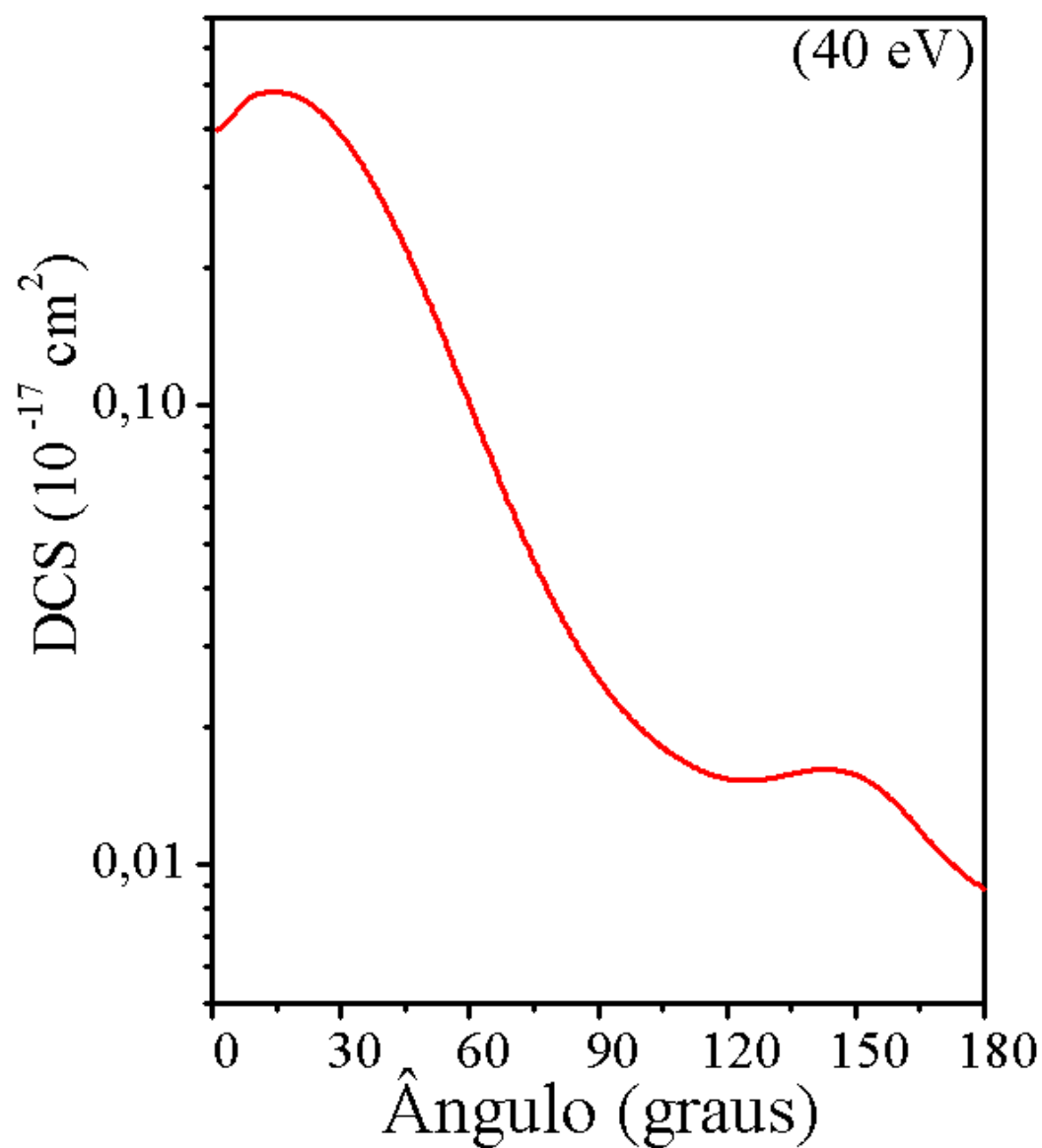


Figura 4.12: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de N_2 para a transição $X^1\Sigma_g^+(3\sigma_g) \rightarrow a^1\Pi(1\pi_g)$. (—) nossos resultados para impacto de pósitrons.

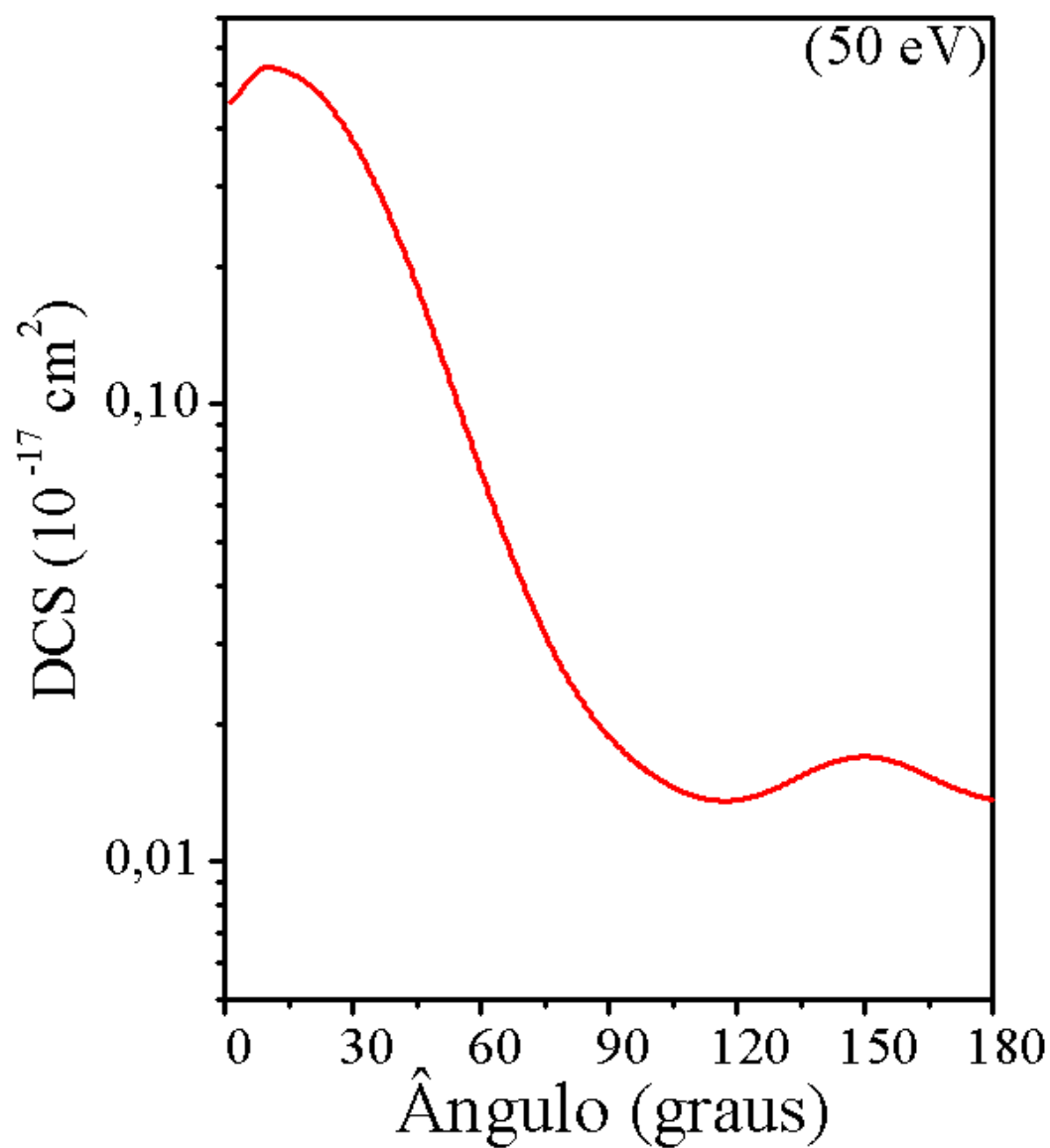


Figura 4.13: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de N_2 para a transição $X^1\Sigma_g^+(3\sigma_g) \rightarrow a^1\Pi(1\pi_g)$. (—) nossos resultados para impacto de pósitrons.

4.4 Seções de Choque Integrais (ICS) e Diferenciais (DCS) para a molécula CO

A figura (4.14) apresenta os resultados para a seção de choque integrada, ICS. A transição estudada, a partir de camadas de valência foi $X^1\Sigma(5\sigma) \rightarrow A^1\Pi(2\pi)$, é a mesma apresentada no artigo de da Silva [22], utilizando o Método de Schwinger Multicanal.

Na linha sólida vermelha mostramos os nossos resultados, a linha preta sólida apresenta os cálculos de da Silva [22] e a linha azul representa os resultados de Lee e col. [88] para o espalhamento de elétrons por moléculas. Os círculos sólidos ilustram os pontos experimentais para impacto de pósitrons de Marler e col. [21] e os quadrados sólidos para impacto de elétrons de Ajello [89]. As linhas traço e ponto representam as simetrias σ , tracejada mostram as simetrias π e pontilhadas representam as simetrias δ , onde os nossos cálculos estão em vermelho e os resultados de da Silva [22] estão em preto.

Observamos uma boa concordância entre os nossos resultados e os de Marler e col. [21]. Nas baixas energias, os nossos resultados são semelhantes aos experimentais e para energias maiores, acima de 20eV, os presentes resultados são maiores que os experimentais. Todavia, cabe ressaltar que o decaimento segue a mesma tendência, apesar das ICS apresentadas em vermelho possuírem uma maior magnitude. Da mesma maneira, que para a molécula de N_2 , observamos um ponto de máximo nos nossos resultados por simetria total, aparentemente em função da forma da linha traço e ponto da simetria σ . Embora ambas as moléculas tenham 14 elétrons na nuvem eletrônica, a única que possui dipolo é a molécula de CO . Provavelmente esse fato justifique essa maior magnitude.

Os cálculos de da Silva e col. [22] vão somente até 20eV para o pósitron incidente e aparentam mostrar que o ponto de máximo, por eles obtidos, está deslocado em relação ao aqui apresentado. Novamente lembramos que o deslocamento é justificável, pois a aproximação aqui apresentada na descrição do alvo é do tipo Hartree-Fock e as energias tanto do estado fundamental quanto do excitado dão valores mais altos.

As figuras (4.15), (4.16), (4.17) e (4.18), apresentam os resultados para as seções de choque diferenciais, DCS. Podemos observar que os nossos resultados em vermelho, apresentam maior magnitude, mas uma boa concordância em relação as linhas pretas, que são os resultados de da Silva [22], utilizando o Método de Schwinger Multicanal.

Nas baixas energias as DCS estão com valores mais altos que as DCS de da Silva, porém para energias maiores, a concordância é muito boa entre os dois dados teóricos. Como da Silva e col. [22] publicou resultados somente até 20 eV, não foi possível fazer

comparações para energias maiores, porém notamos que as DCS decaem como usualmente no espalhamento de pósitrons por moléculas.

Nas energias maiores que 20 eV, podemos notar nos altos ângulos que as DCS tendem a formar um mínimo próximo do 150° . Para 50 eV surgem oscilações próximas dos 120° , onde talvez sejam necessárias mais ondas parciais para retirar esta oscilação. Porém, com os atuais computadores, o tempo de cálculo fica inviável. E mesmo nesta faixa de energia não temos valores, tanto experimentais quanto teóricos para as DCS. Além disso, temos os problemas inerentes ao espalhamento de pósitrons, quais quer que sejam, a aniquilação nas altas energias que não são levadas em conta no modelo adotado.

Nas figuras (4.19), (4.20), (4.21) e (4.22), apresentamos os resultados para as seções de choque diferenciais, DCS. Para essas energias, só podemos demonstrar os resultados em vermelho, devido a falta de resultados na literatura. Notamos o mesmo comportamento dos resultados anteriores nas altas energias, onde a curva decai monotonicamente.

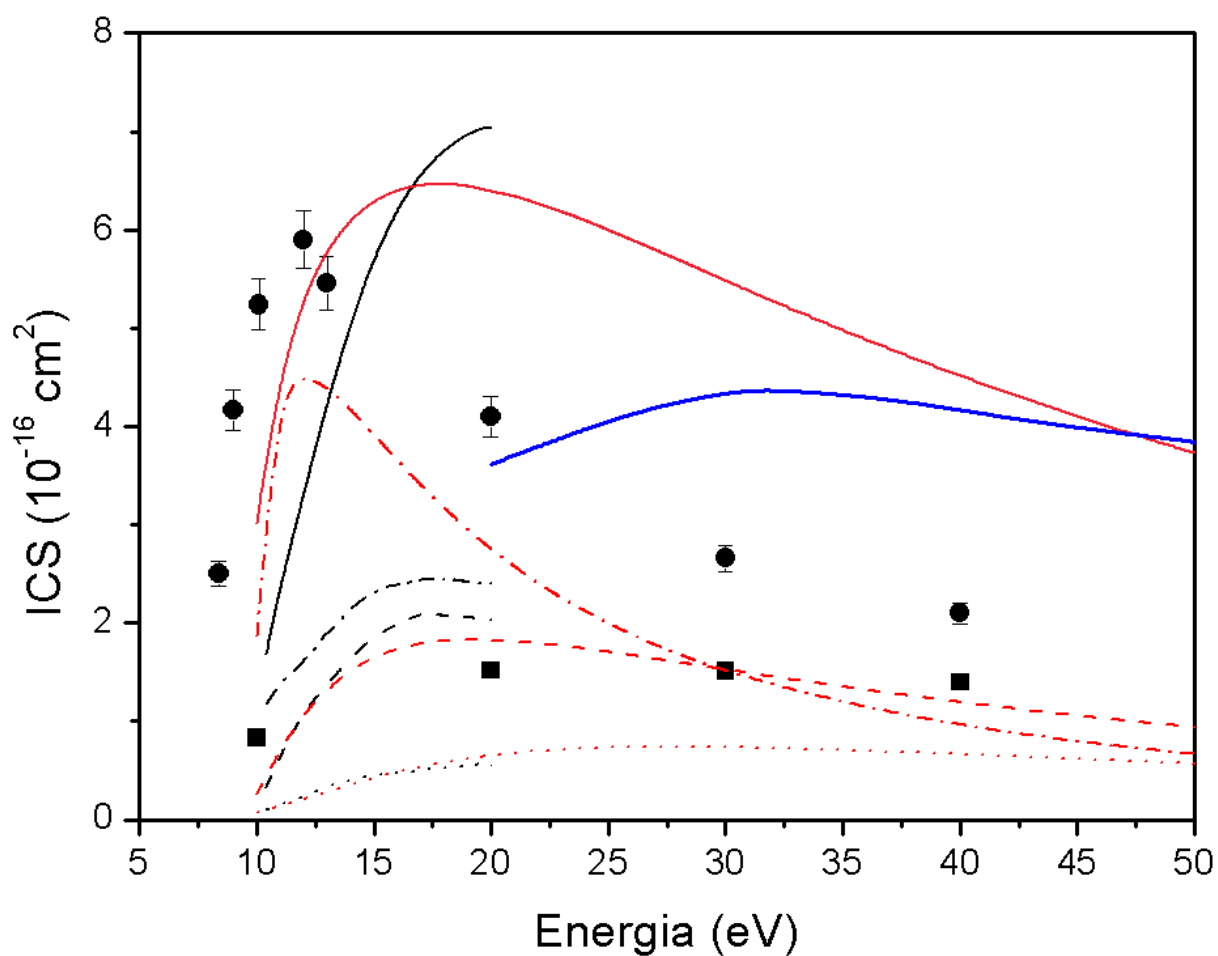


Figura 4.14: Seção de choque integral para a colisão de pósitrons com moléculas de CO para a transição $X^1\Sigma(5\sigma) \rightarrow A^1\Pi(2\pi)$. (—) nossos resultados somadas todas as simetrias. Nossos resultados por simetria: (\cdots), ($-\cdot-$) ($- - -$). (—) resultados de da Silva e col. [22]. (\bullet) dados experimentais para impacto pósitrons de Marler e col. [21]. (\blacksquare) dados experimentais para impacto de elétrons de Ajello [89]. (—) resultados de Lee e col. [88].

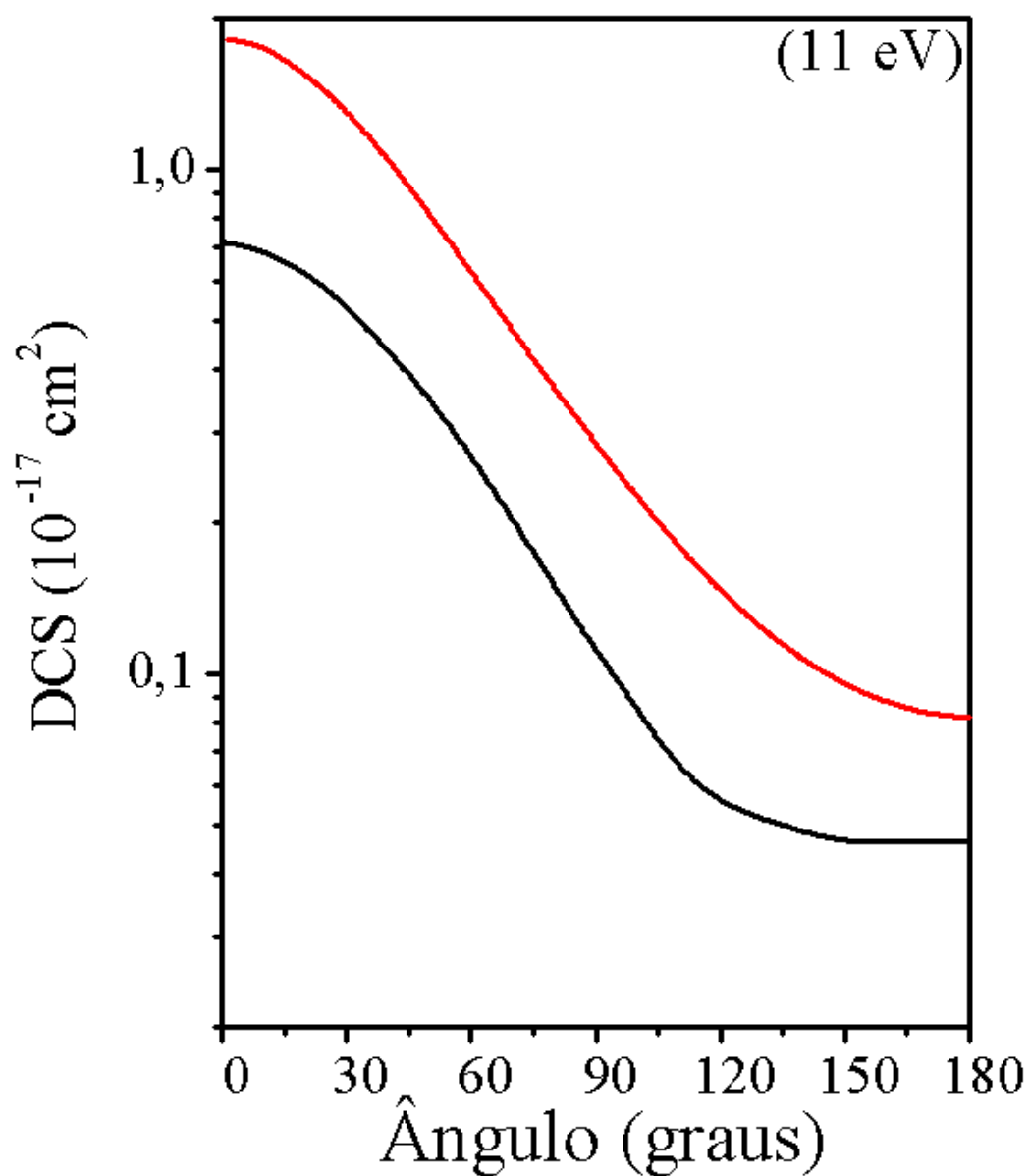


Figura 4.15: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de CO para a transição $X^1\Sigma(5\sigma) \rightarrow A^1\Pi(2\pi)$. (—) nossos resultados. (—) resultado de da Silva e col. [22].

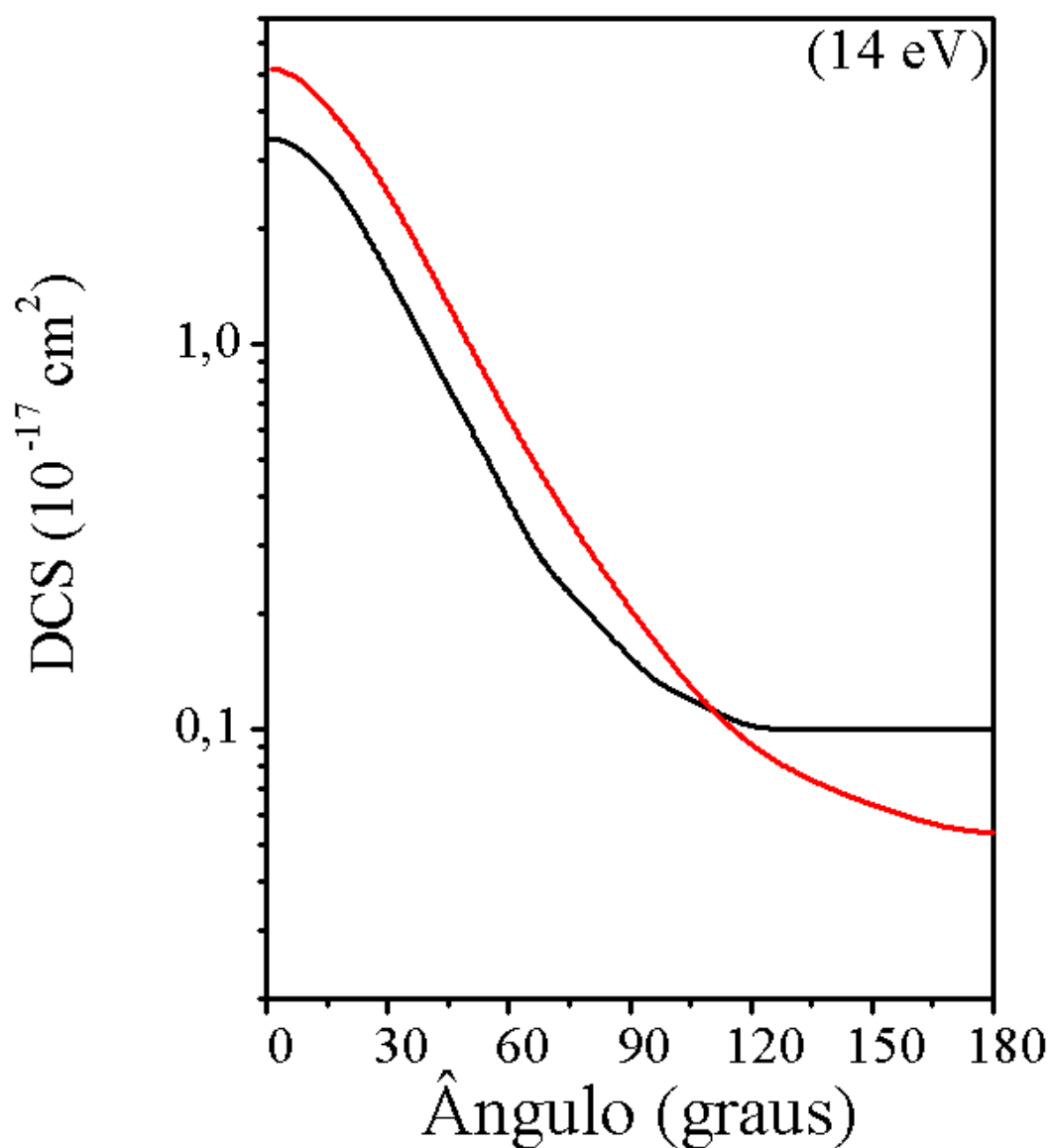


Figura 4.16: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de CO para a transição $X^1\Sigma(5\sigma) \rightarrow A^1\Pi(2\pi)$. (—) nossos resultados. (—) resultado de da Silva e col. [22].

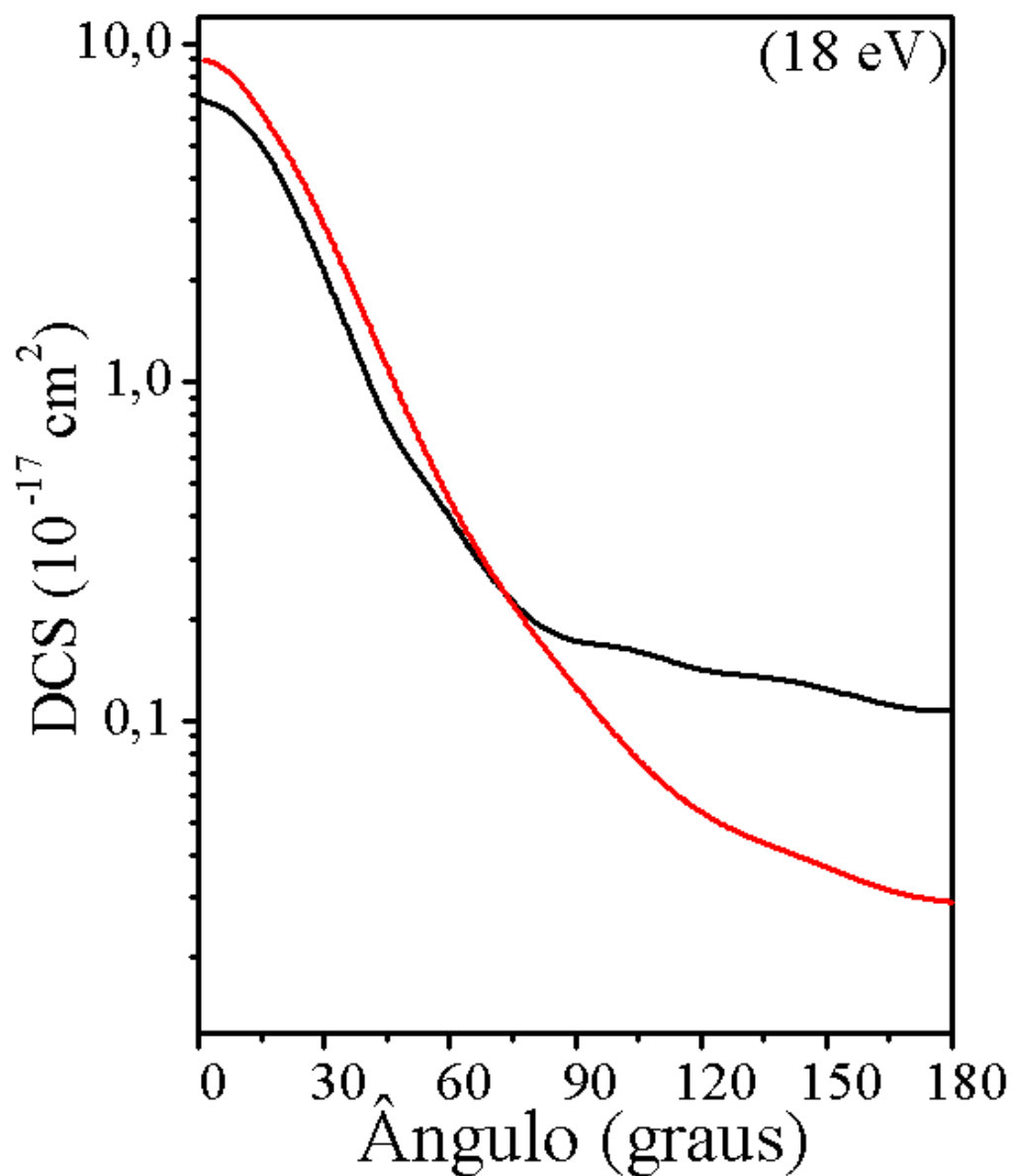


Figura 4.17: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de CO para a transição $X^1\Sigma(5\sigma) \rightarrow A^1\Pi(2\pi)$. (—) nossos resultados. (—) resultado de da Silva e col. [22].

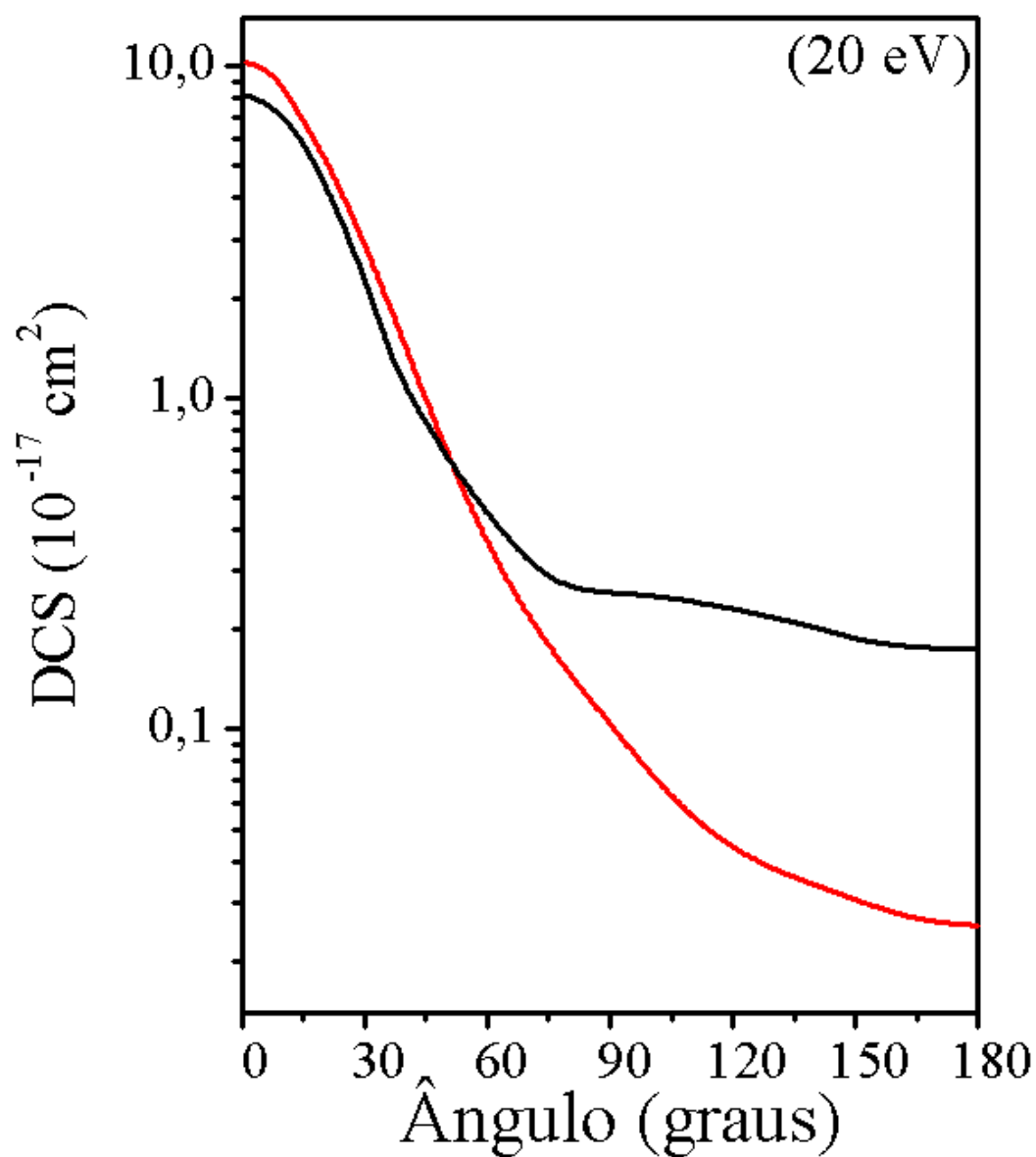


Figura 4.18: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de CO para a transição $X^1\Sigma(5\sigma) \rightarrow A^1\Pi(2\pi)$. (—) nossos resultados. (—) resultado de da Silva e col. [22].

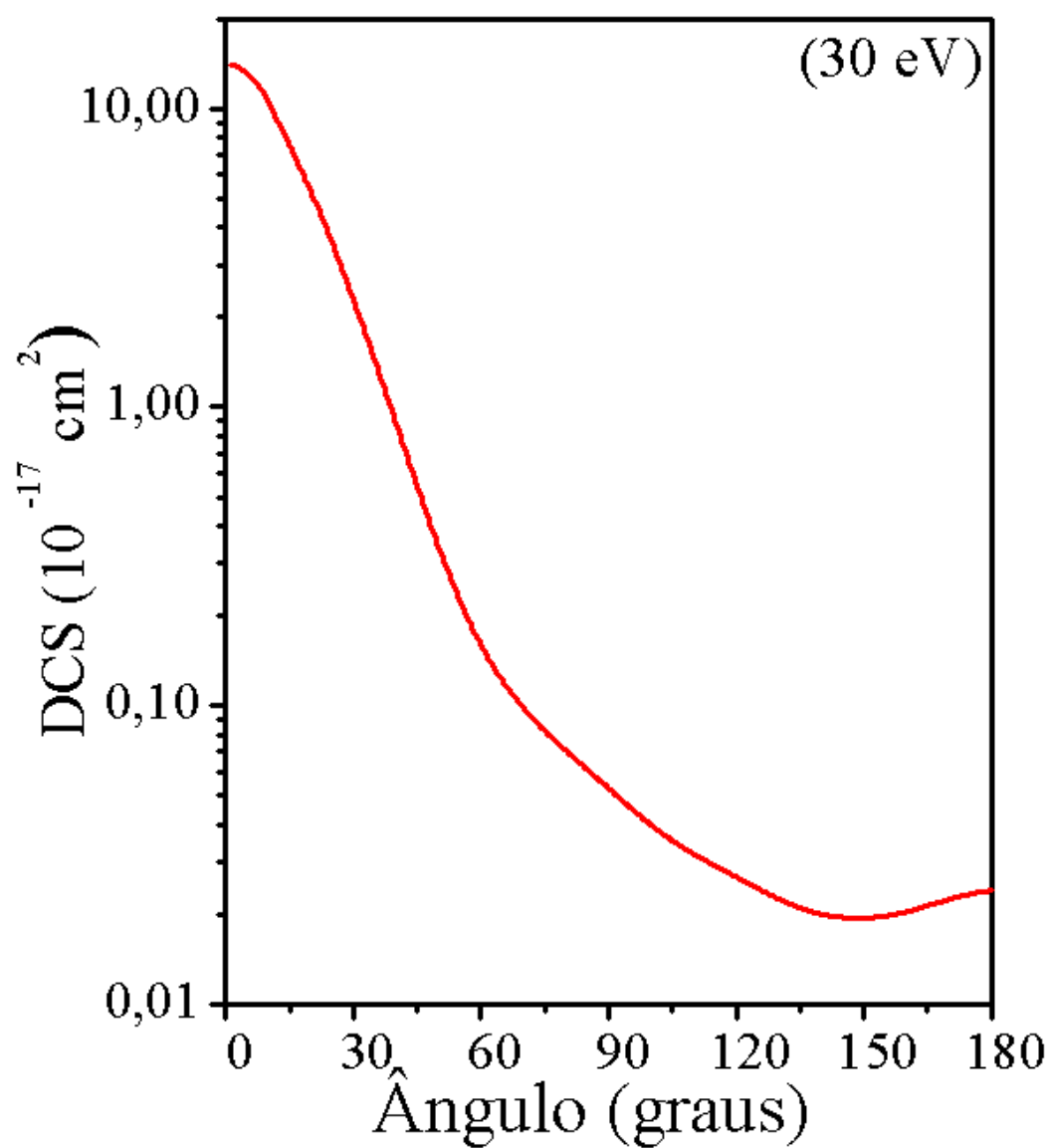


Figura 4.19: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de CO para a transição $X^1\Sigma(5\sigma) \rightarrow A^1\Pi(2\pi)$. (—) nossos resultados.

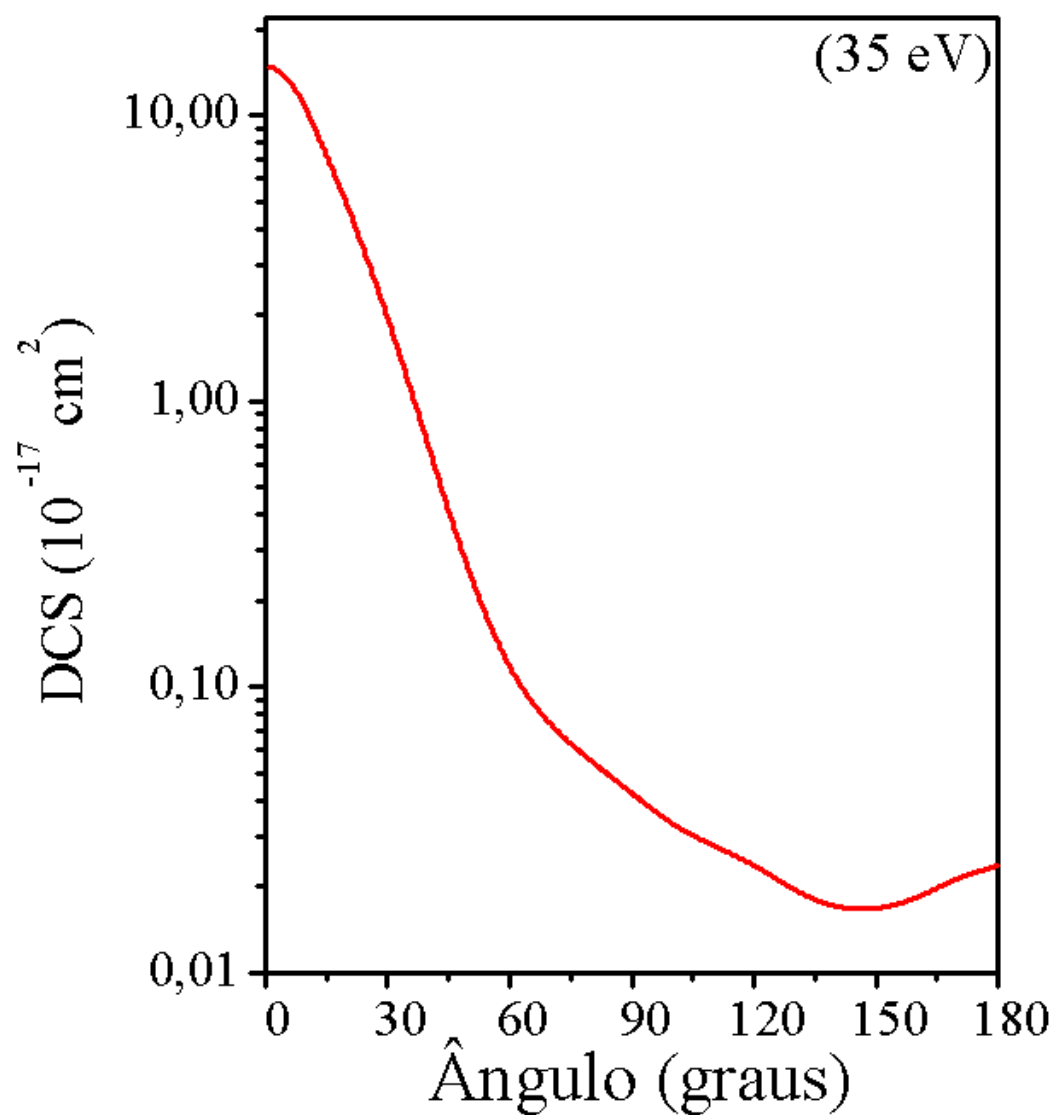


Figura 4.20: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de CO para a transição $X^1\Sigma(5\sigma) \rightarrow A^1\Pi(2\pi)$. (—) nossos resultados.

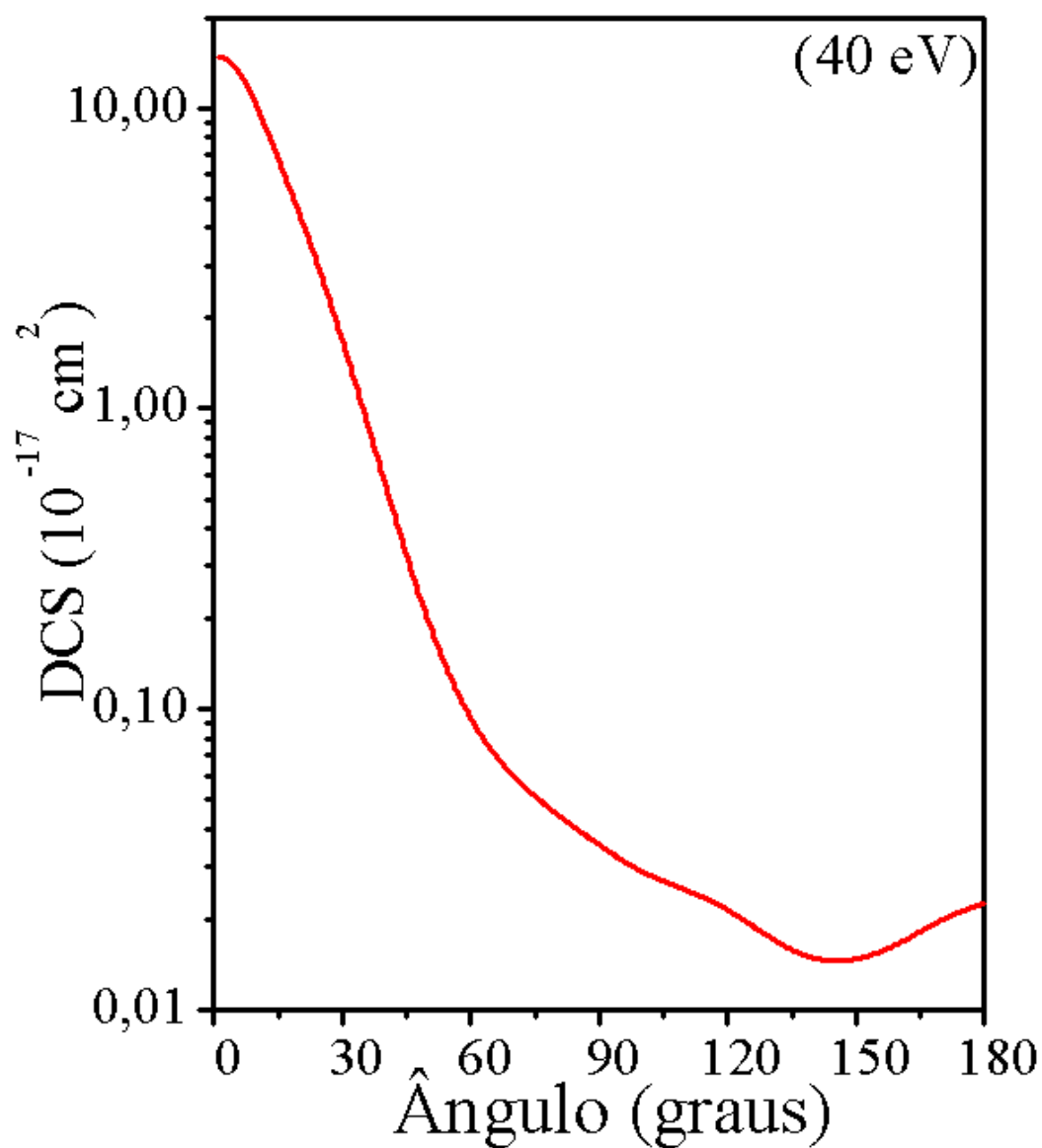


Figura 4.21: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de CO para a transição $X^1\Sigma(5\sigma) \rightarrow A^1\Pi(2\pi)$. (—) nossos resultados.

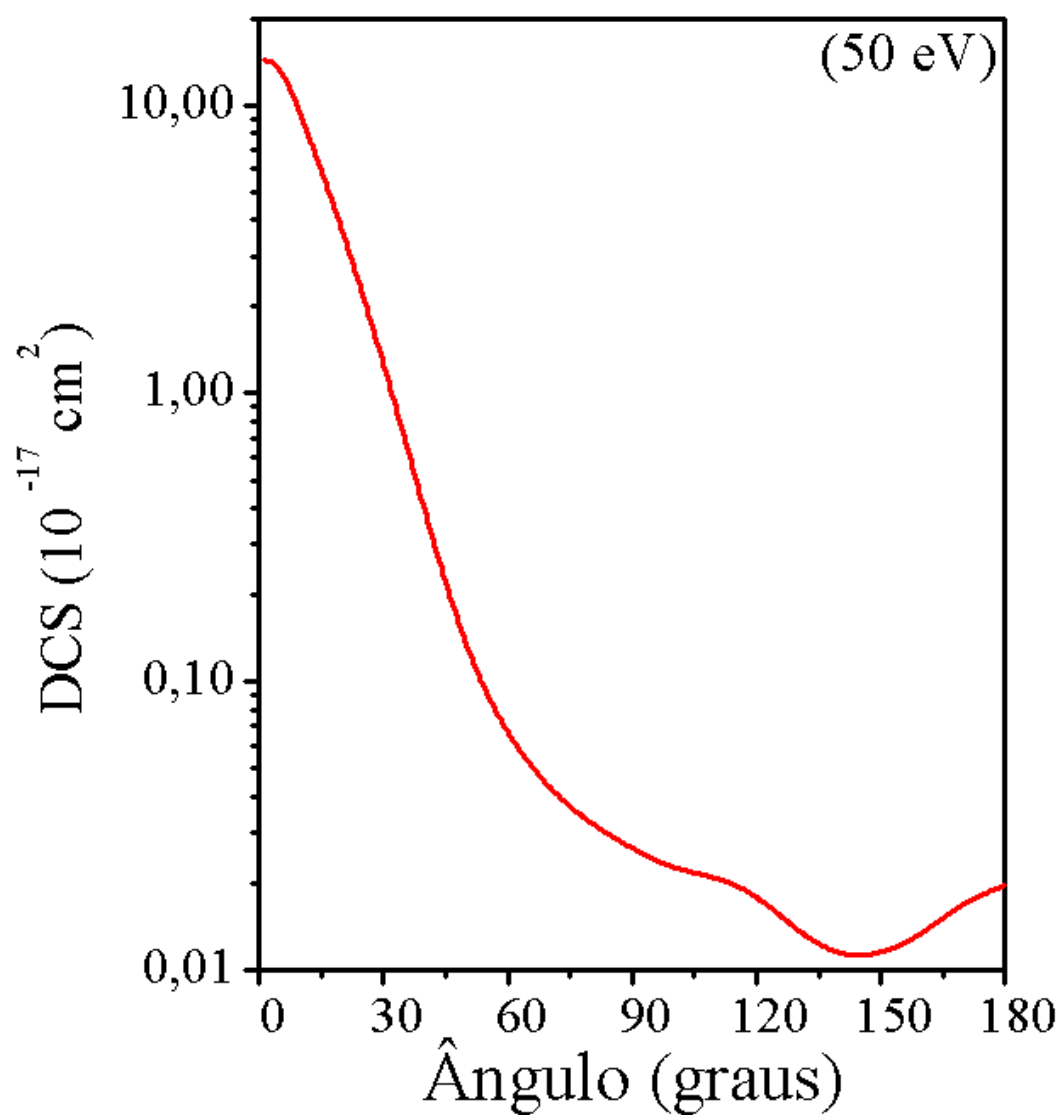


Figura 4.22: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons com moléculas de CO para a transição $X^1\Sigma(5\sigma) \rightarrow A^1\Pi(2\pi)$. (—) nossos resultados.

4.5 Força do Oscilador Generalizado (GOS), Seções de Choque Integrais (ICS) e Seção de Choque Diferenciais (DCS) para a molécula CO_2

Calculamos a Força do Oscilador Generalizado (GOS) para a transição $^1X\Sigma_g(1\pi_g) \rightarrow (4\sigma_u)B^1\Pi_u$ para o espalhamento de elétrons por moléculas de CO_2 . A comparação foi feita nas energias de 100 eV e 200 eV para o elétron incidente. Podemos observar a boa concordância entre os nossos resultados e os resultados dos demais autores [46, 81, 90, 91].

Nesse caso, usamos o MOD para calcular as DCS, o que garante uma melhor descrição para a GOS também nas baixas energias.

Na figura (4.23), realizamos comparações dos resultados de 100eV e 200eV com vários autores. Observamos uma boa concordância tanto para os dados experimentais quanto os cálculos teóricos. Mesmo para energias diferentes, de 100eV até 500eV, notamos que para baixos valores de K^2 , a tendência destes dados é todos convergirem para um valor comum, tendendo a Força do Oscilado Óptico (OOS), como afirma Lassette e Skerbele [70].

Na figura (4.24), os nossos resultados são comparados com dados do autor Green [81], usando um fit semi empírico à 100eV como energia de impacto e mostra que os dados experimentais e os nossos teóricos estão em uma boa concordância.

A figura (4.25) é a 200eV para a energia de impacto eletrônico, a concordância entre os dados também é boa, o que confirma a viabilidade do aqui aplicado método.

Neste caso, o cálculo para a obtenção das GOS para 100eV e 200eV serve como um teste termômetro para verificar a viabilidade do método, como podemos observar comparando cálculos obtidos com os resultados de diferentes autores, devido a boa concordância obtida.

Na figura (4.26), apresentamos os resultados para a seção de choque integrada, ICS. Neste caso, a transição estudada, a partir de camadas de valência foi $X^1\Sigma_g(1\pi_g) \rightarrow B^1\Pi_u(4\sigma_u)$. Devido a falta de resultados na literatura, tivemos que comparar nossos resultados para impacto de pósitrons em verde, com os resultados para impacto de elétrons em vermelho.

A curva em vermelho é para o espalhamento de pósitrons por moléculas de CO_2 , a curva em verde é para o impacto de elétrons pelo mesmo alvo e para a mesma transição eletrônica. Notamos que no caso do espalhamento por pósitrons, a seção de choque é mais

efetiva, possui uma maior magnitude. Porém notamos a ausência de pico acentuado no caso do espalhamento de pósitrons por moléculas, enquanto que no caso do espalhamento de elétrons, fica evidente o surgimento de uma ressonância próximo dos 18eV para a energia do elétron incidente. Comparamos os nossos resultados entre pósitrons e elétrons, devido ao fato de que não foram localizados resultados, para o espalhamento por pósitrons, na literatura.

Para as DCS, nas figuras (4.27), (4.28), (4.29), (4.30) e (4.31), notamos uma boa concordância entre os dados experimentais de Green e col. [81] e os resultados obtidos, no caso do espalhamento de elétrons por moléculas de CO_2 . A linha verde mostra os cálculos para o espalhamento de elétrons e a curva vermelha para o espalhamento de pósitrons. A medida que aumenta a energia do elétron incidente, ou pósitron, notamos que a concordância, entre resultados teóricos e experimentais tendem a melhorar, os dados experimentais apresentados nestas figuras são para o caso do espalhamento de elétrons por moléculas de CO_2 . Na literatura só foram encontrados estes dados experimentais para a transição, até onde foi averigado, não existe nenhum tipo de resultados teórico, mesmo para o espalhamento de elétrons, assim, os resultados, tanto para o caso de espalhamento de elétrons ou pósitrons são inéditos. As medidas efetuadas por Green e col. [81] só abrangem baixos ângulos, e a medida que aumentamos a energia do elétron incidente, o ângulo de espalhamento diminui, talvez isto se deva à dificuldades experimentais, ou ao valor absoluto da medida que decaiu muito. Ressaltamos a boa concordância entre os cálculos teóricos e os dados experimentais para estes baixos ângulos. Observamos a maior efetividade para o caso do espalhamento de pósitrons em relação ao espalhamento de elétrons.

Na figura (4.32), apresentamos os resultados para a seção de choque integrada, ICS. Para as transições singleto \rightarrow singleto e singleto \rightarrow tripleto para o caso do espalhamento de elétrons por moléculas de CO_2 , que são as transições $X^1\Sigma_g^+(1\pi_g) \rightarrow^1 \Pi_u(4\sigma_u)$ representada pela linha verde e $X^1\Sigma_g^+(1\pi_g) \rightarrow^3 \Pi_u(4\sigma_u)$ representado pela linha azul.

Os resultados mostram que diferente do caso para o espalhamento de pósitrons por moléculas de CO_2 , para as mesmas transições, localizamos ressonâncias de forma logo após o limiar de excitação, tanto para o estado final singleto quanto para o estado final tripleto. A energia onde ocorre a ressonância é por volta dos 15-20eV. Para o caso do espalhamento de pósitrons, por serem partículas distinguíveis, não há termos de troca, logo não temos a transição tripleto.

Nas figuras (4.33), (4.34), (4.35), (4.36) e (4.37), são apresentados alguns resultados para a transição $X^1\Sigma_g^+(1\pi_g) \rightarrow^3 \Pi_u(4\sigma_u)$, para o espalhamento de elétrons por

moléculas de CO_2 . Como não foram encontrados, até onde foi averiguado, resultados na literatura para esta transição, mostramos somente nossos dados para algumas energias nos gráficos seguintes de impacto do elétron incidente.

Uma análise nestes resultados mostra que há uma grande variação na forma das curvas nas baixas energias, porém a medida que a energia de impacto aumenta, notamos um certo padrão no comportamento das curvas. Um aumento nas DCS nos baixos ângulos e a formação de um ponto de mínimo por volta dos 110° , 120° . Comportamento este característico nas transições singleto \rightarrow tripleto.

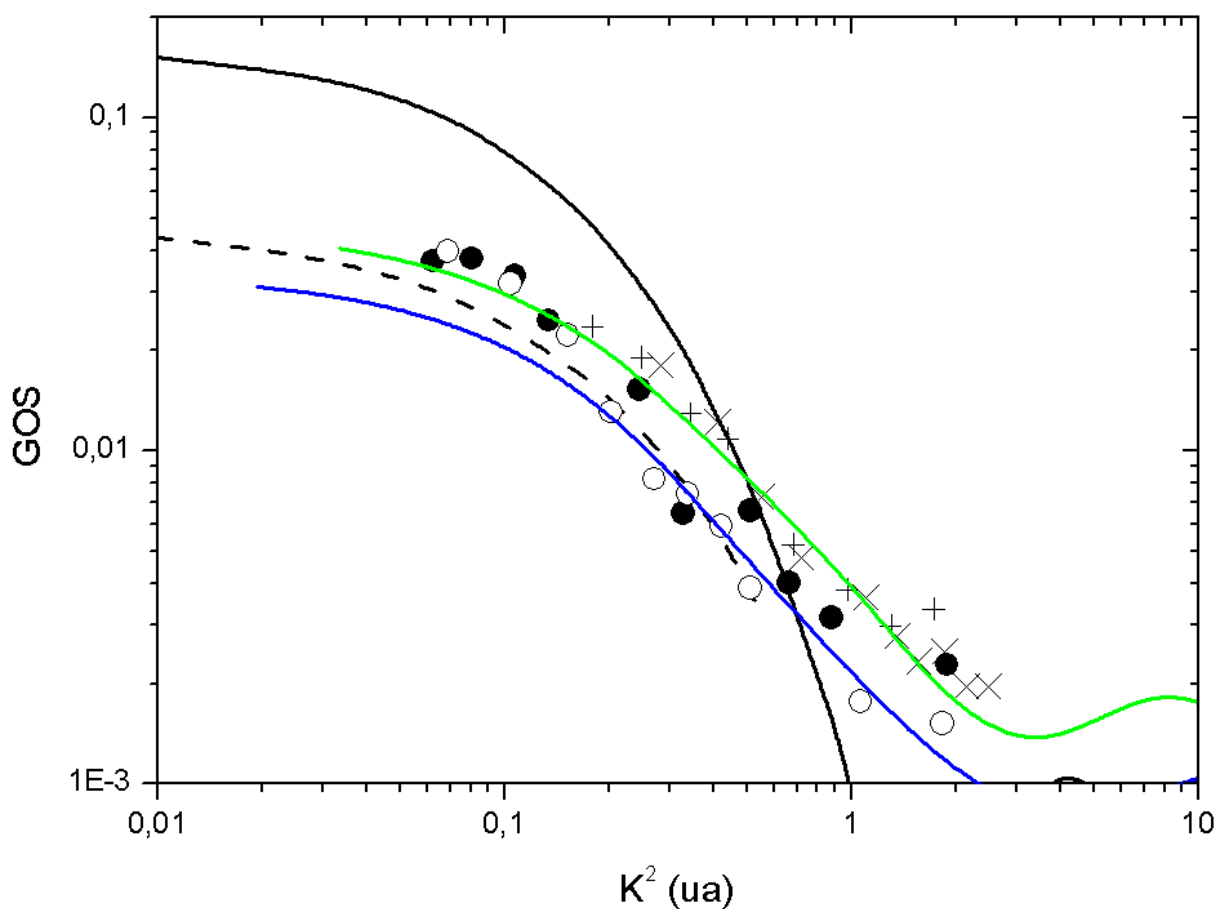


Figura 4.23: GOS versus K^2 para a molécula de CO_2 para a transição $^1X\Sigma_g(1\pi_g) \rightarrow (4\sigma_u)B^1\Pi_u$. (●) dados de Green e col. para 100eV [81]. (○) dados de Green e col. para 200eV [81]. (+) dados de Klump e Lassette para 300eV [90]. (×) dados de Klump e Lassette para 500eV [90]. (—) dados de McCurdy e McKoy [91]. (- - -) dados de Buenker e Col. [46]. (—) Nossos dados para 100eV. (—) Nossos dados para 200eV

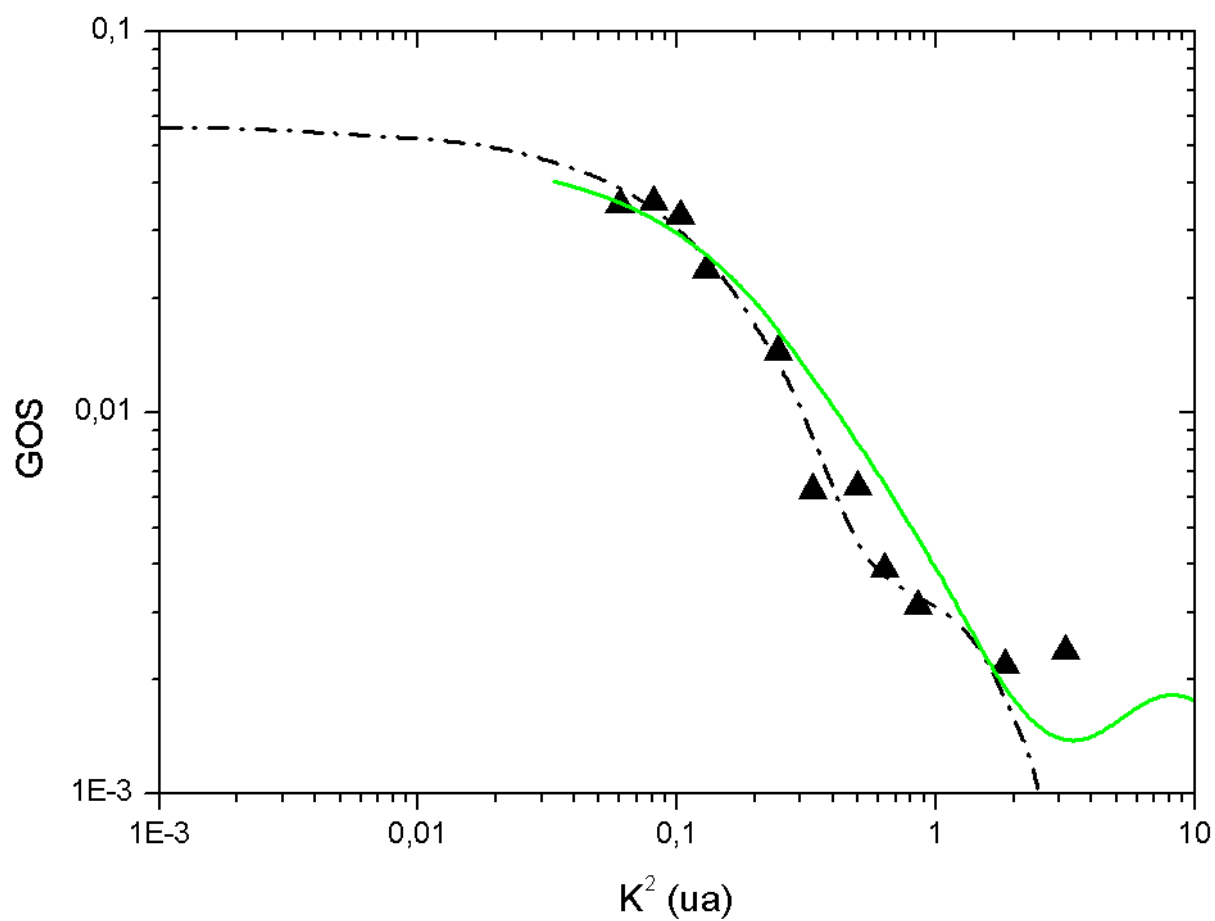


Figura 4.24: GOS versus K^2 para fórmula semi-empírica para a molécula de CO_2 para a transição $^1X\Sigma_g(1\pi_g) \rightarrow (4\sigma_u)B^1\Pi_u$. (—) Nossos dados para 100eV . (· - ·) fórmula semi-empírica [70] para 100eV . (▲) dados experimentais.

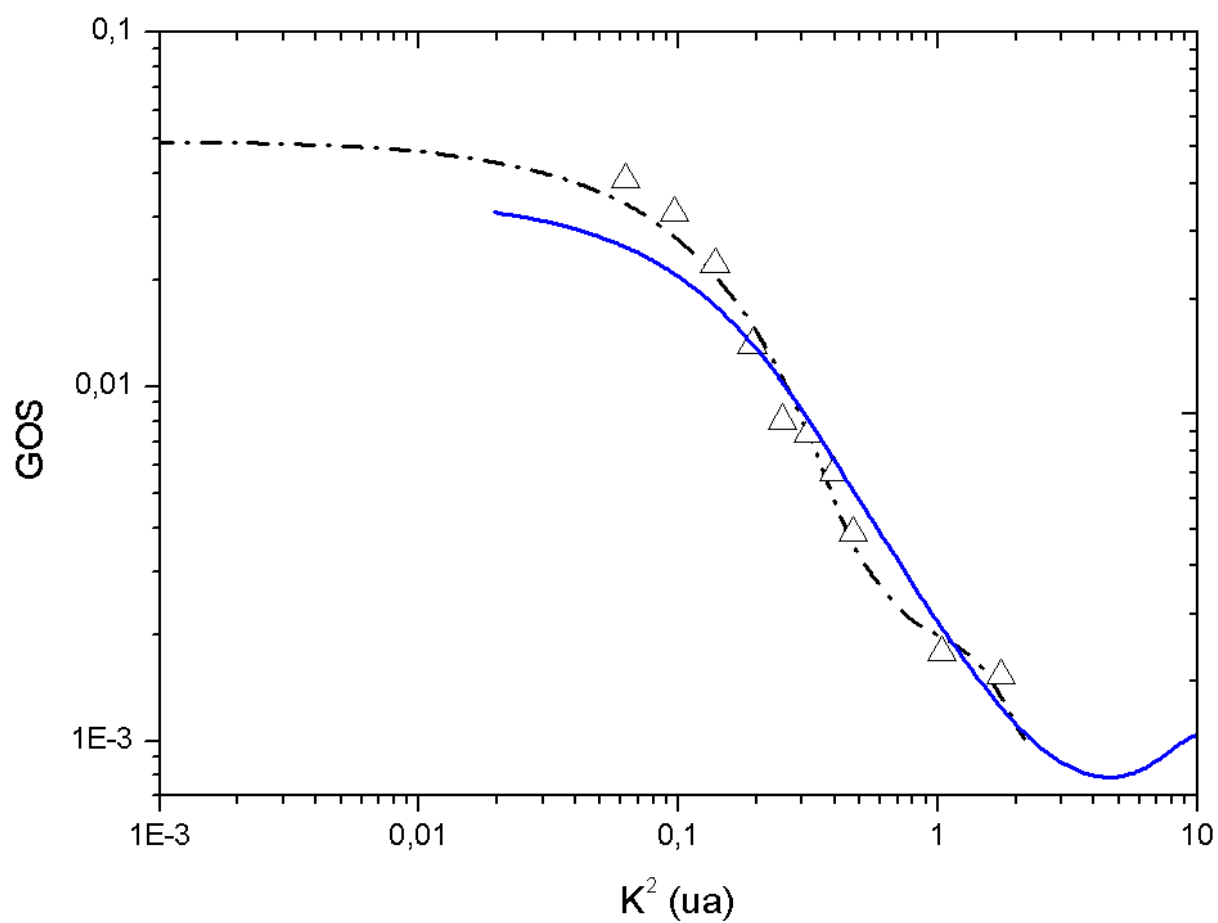


Figura 4.25: GOS versus K^2 para fórmula semi-empírica para a molécula de CO_2 para a transição $^1X\Sigma_g(1\pi_g) \rightarrow (4\sigma_u)B^1\Pi_u$. (—) Nossos dados para 200eV. (- · -) fórmula semi-empírica [70] para 200eV. (Δ) dados experimentais.

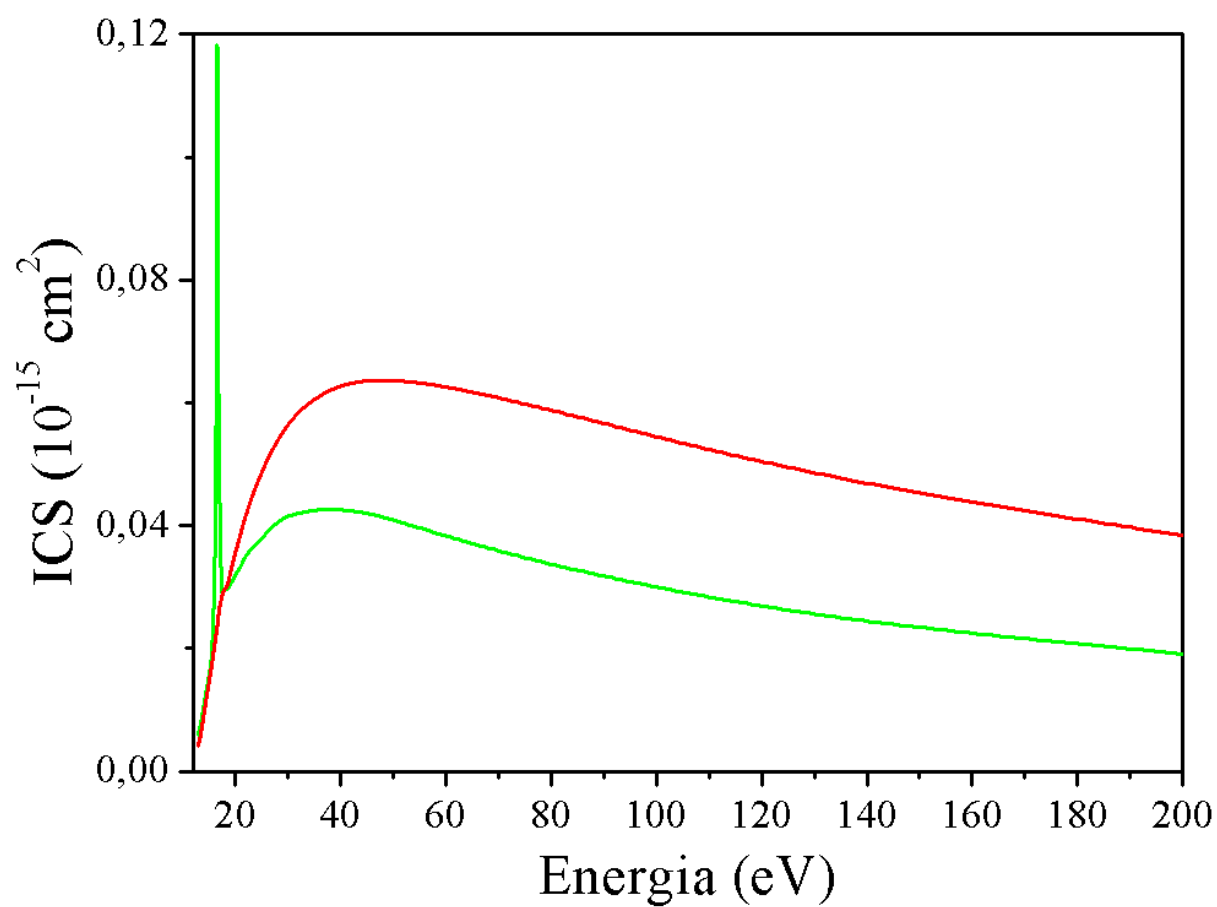


Figura 4.26: Seção de choque integral para a colisão de pósitrons e elétrons com moléculas de CO_2 para a transição $^1X\Sigma_g(1\pi_g) \rightarrow (4\sigma_u)B^1\Pi_u$. (—) nossos resultados para impacto de elétrons. (—) nossos resultados para impacto de pósitrons.

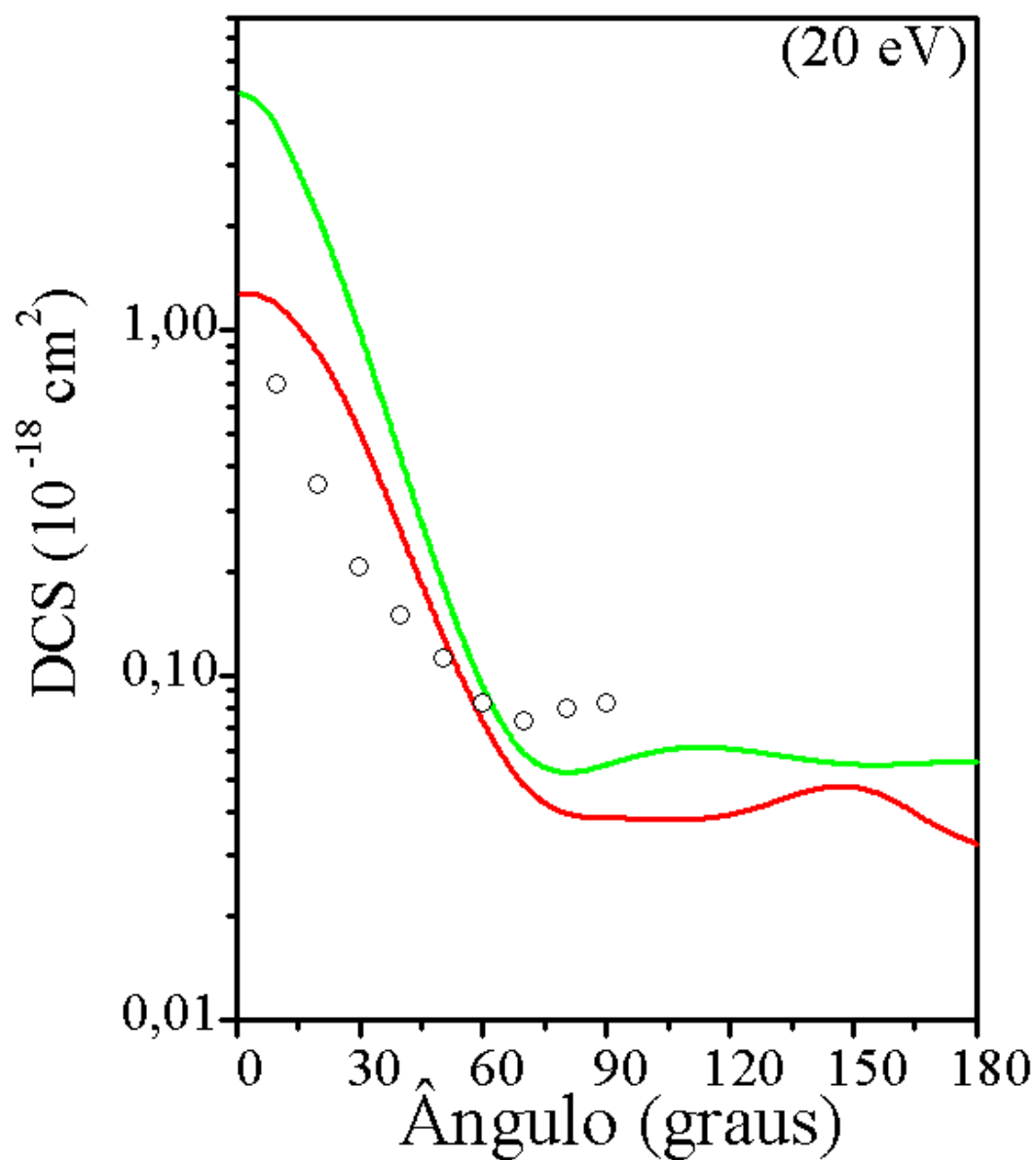


Figura 4.27: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons e elétrons com moléculas de CO_2 para a transição $^1X\Sigma_g(1\pi_g) \rightarrow (4\sigma_u)B^1\Pi_u$. (—) nossos resultados para impacto de elétrons. (—) nossos resultados para impacto de pósitrons. (○) dados experimentais para impacto de elétrons de Green e col. [81].

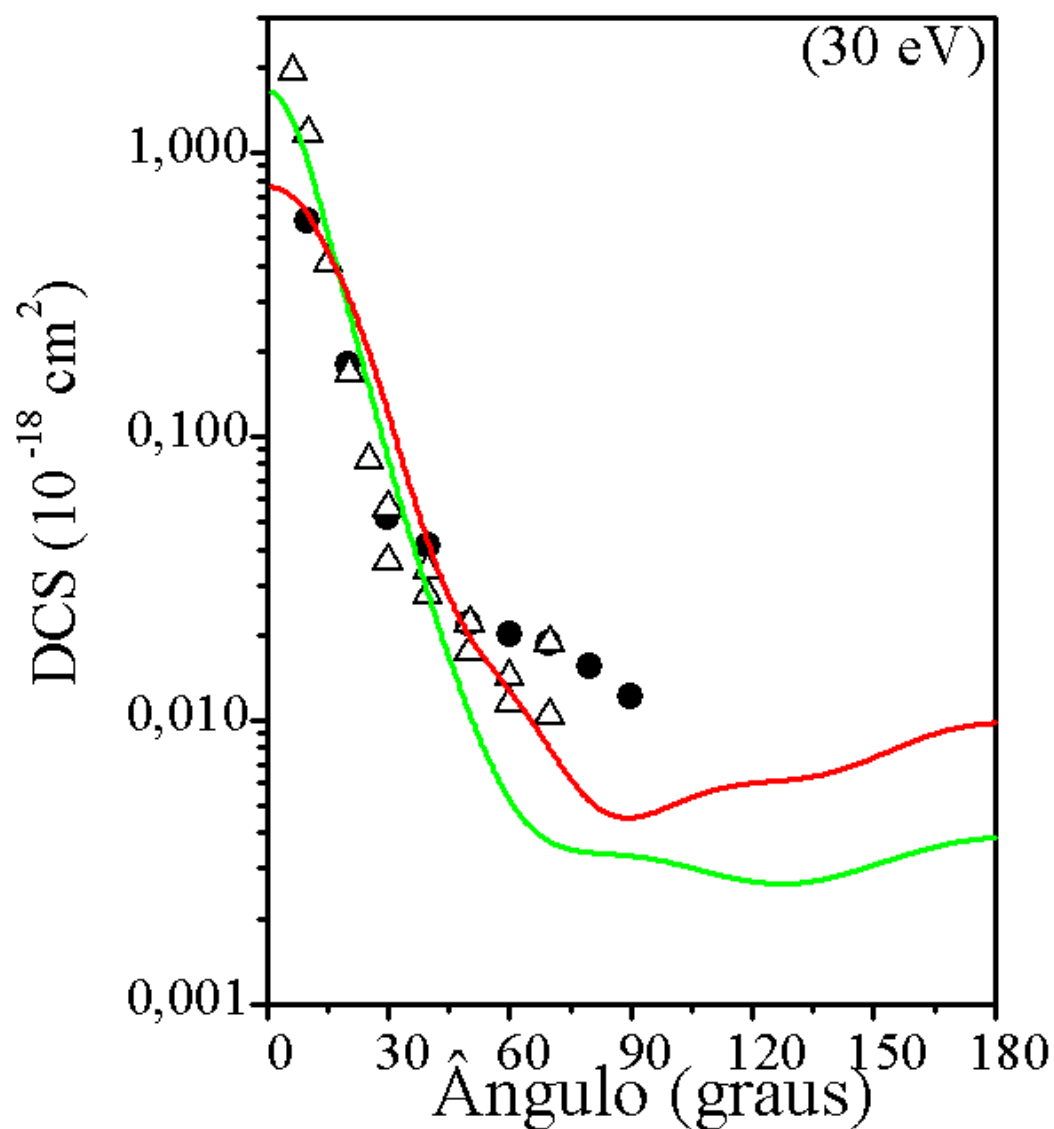


Figura 4.28: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons e elétrons com moléculas de CO₂ para a transição $^1X\Sigma_g(1\pi_g) \rightarrow (4\sigma_u)B^1\Pi_u$. (—) nossos resultados para impacto de elétrons. (—) nossos resultados para impacto de pósitrons. (●) e (△) dados experimentais para impacto de elétrons de Green e col. [81].

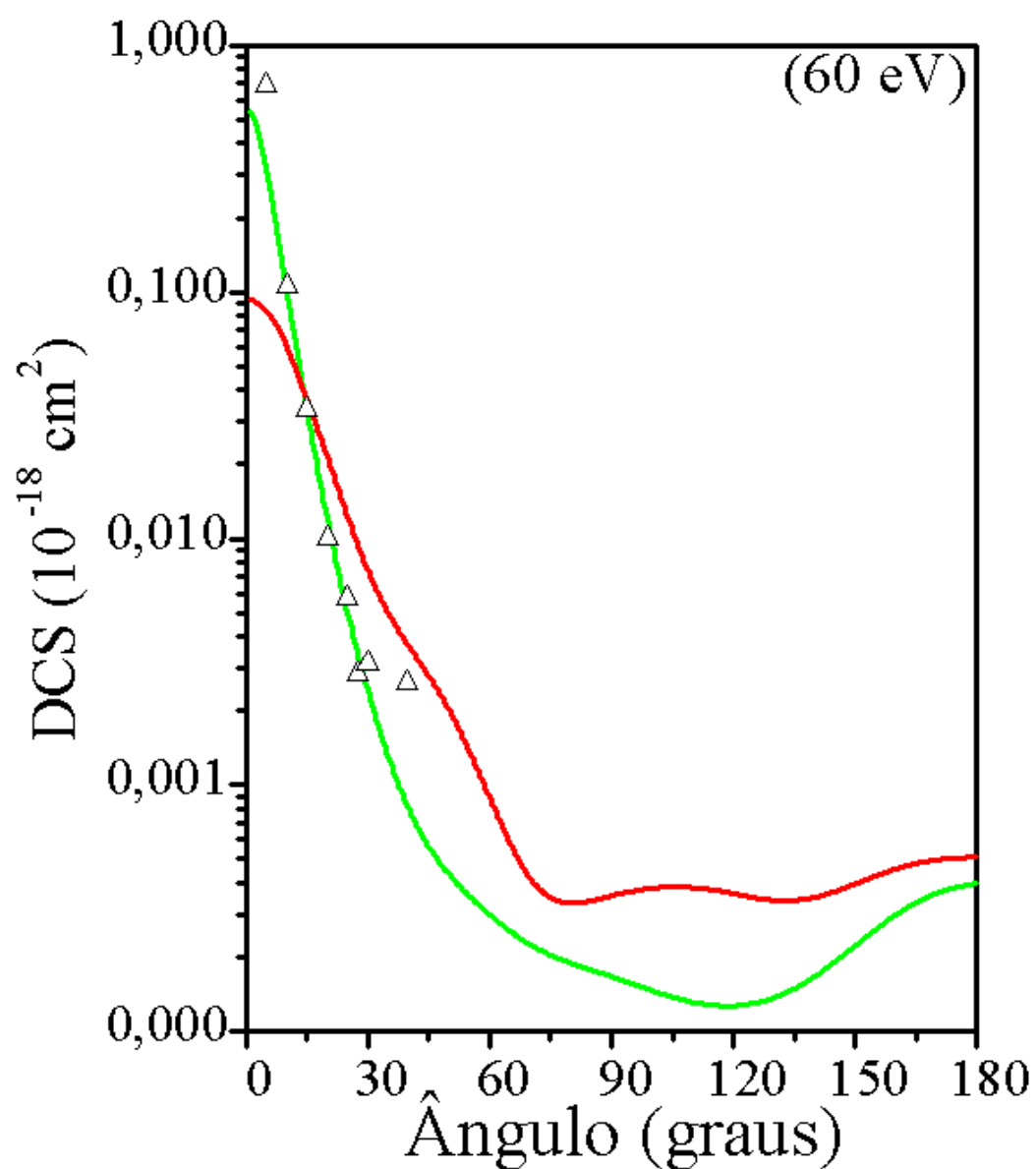


Figura 4.29: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons e elétrons com moléculas de CO₂ para a transição $^1X\Sigma_g(1\pi_g) \rightarrow (4\sigma_u)B^1\Pi_u$. (—) nossos resultados para impacto de elétrons. (—) nossos resultados para impacto de pósitrons. (Δ) dados experimentais para impacto de elétrons de Green e col. [81].

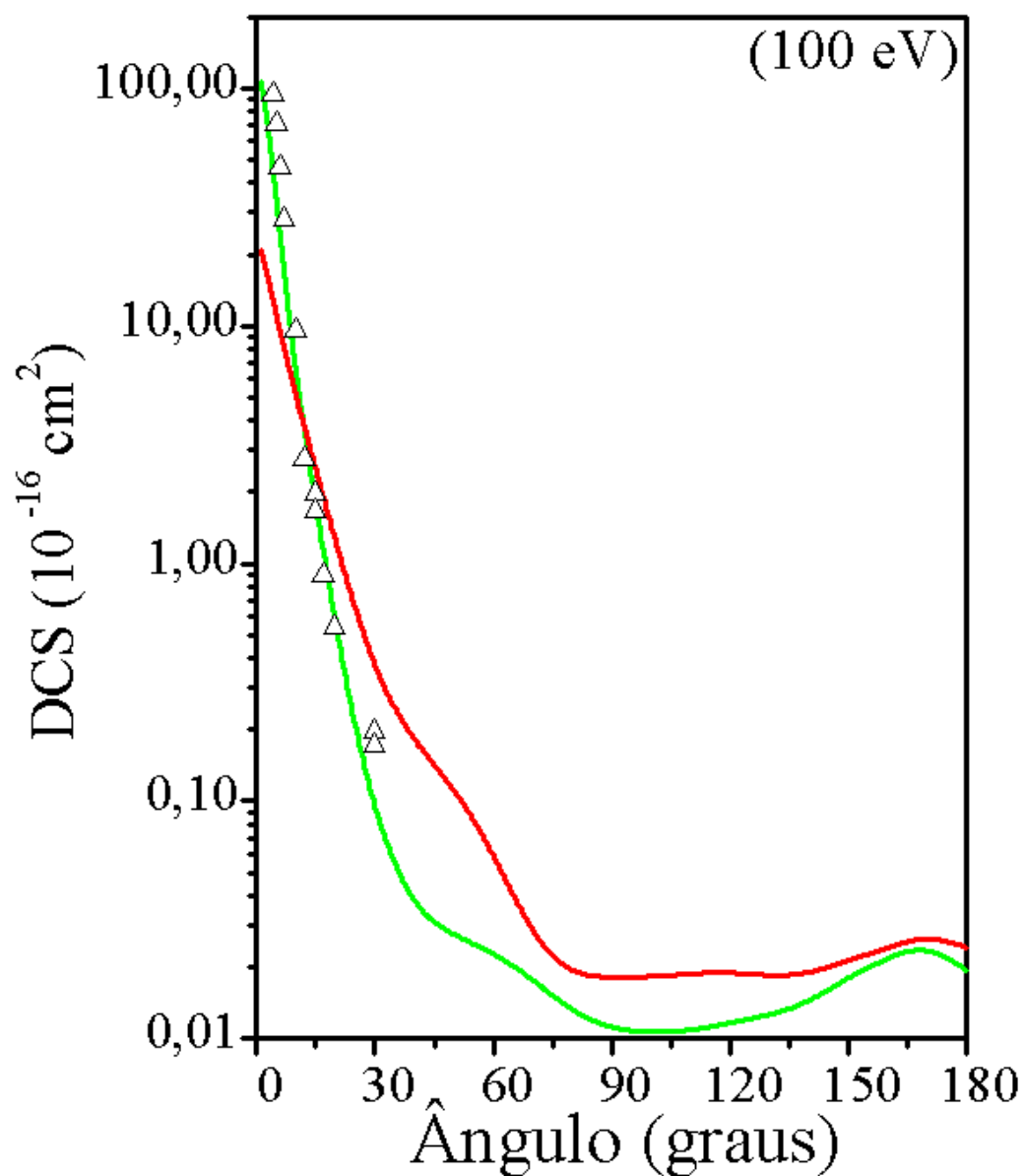


Figura 4.30: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons e elétrons com moléculas de CO₂ para a transição $^1X\Sigma_g(1\pi_g) \rightarrow (4\sigma_u)B^1\Pi_u$. (—) nossos resultados para impacto de elétrons. (—) nossos resultados para impacto de pósitrons. (Δ) dados experimentais para impacto de elétrons de Green e col. [81].

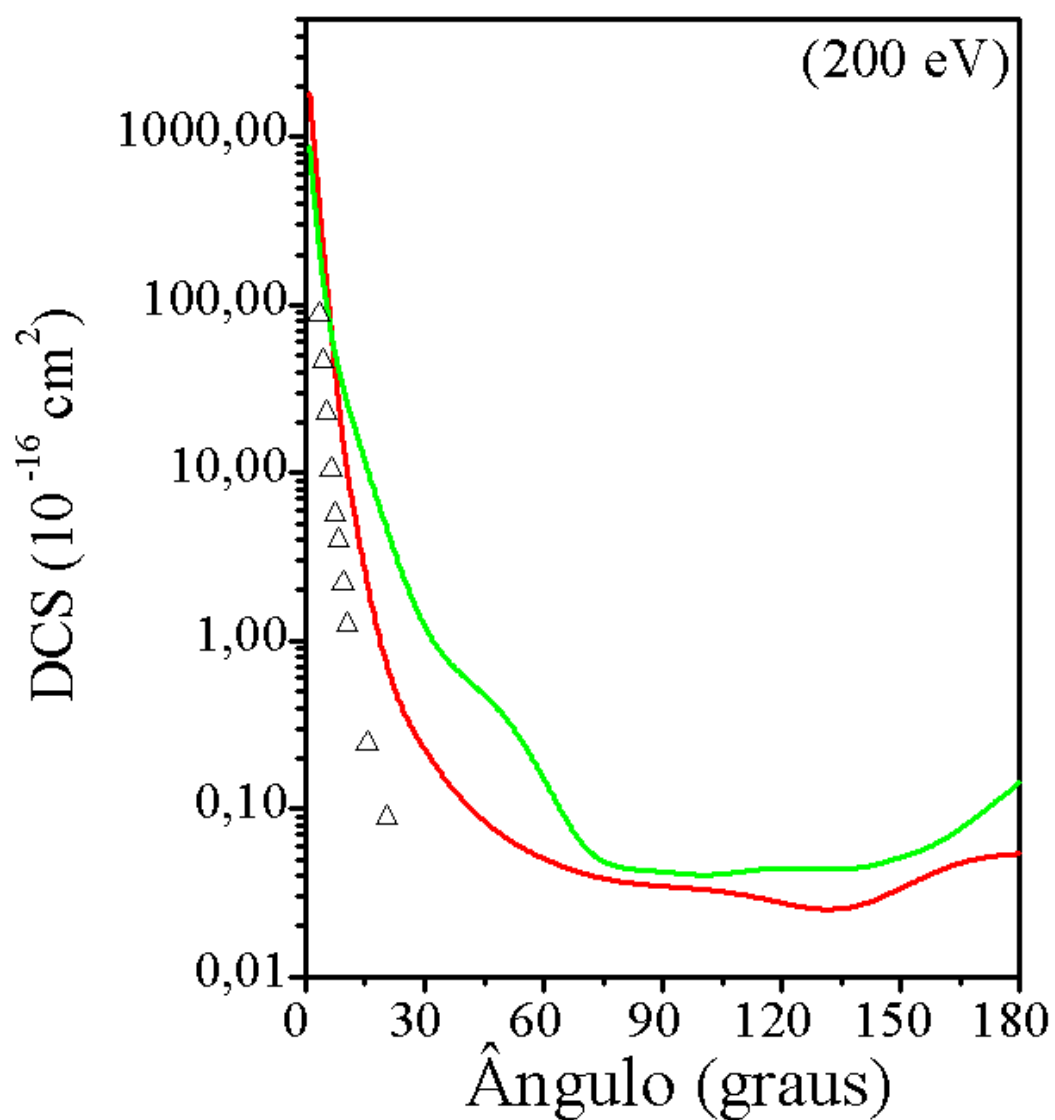


Figura 4.31: Seção de choque diferencial para a colisão de pósitrons e elétrons com moléculas de CO_2 para a transição $^1X\Sigma_g(1\pi_g) \rightarrow (4\sigma_u)B^1\Pi_u$. (—) nossos resultados para impacto de elétrons. (—) nossos resultados para impacto de pósitrons. (Δ) dados experimentais para impacto de elétrons de Green e col. [81].

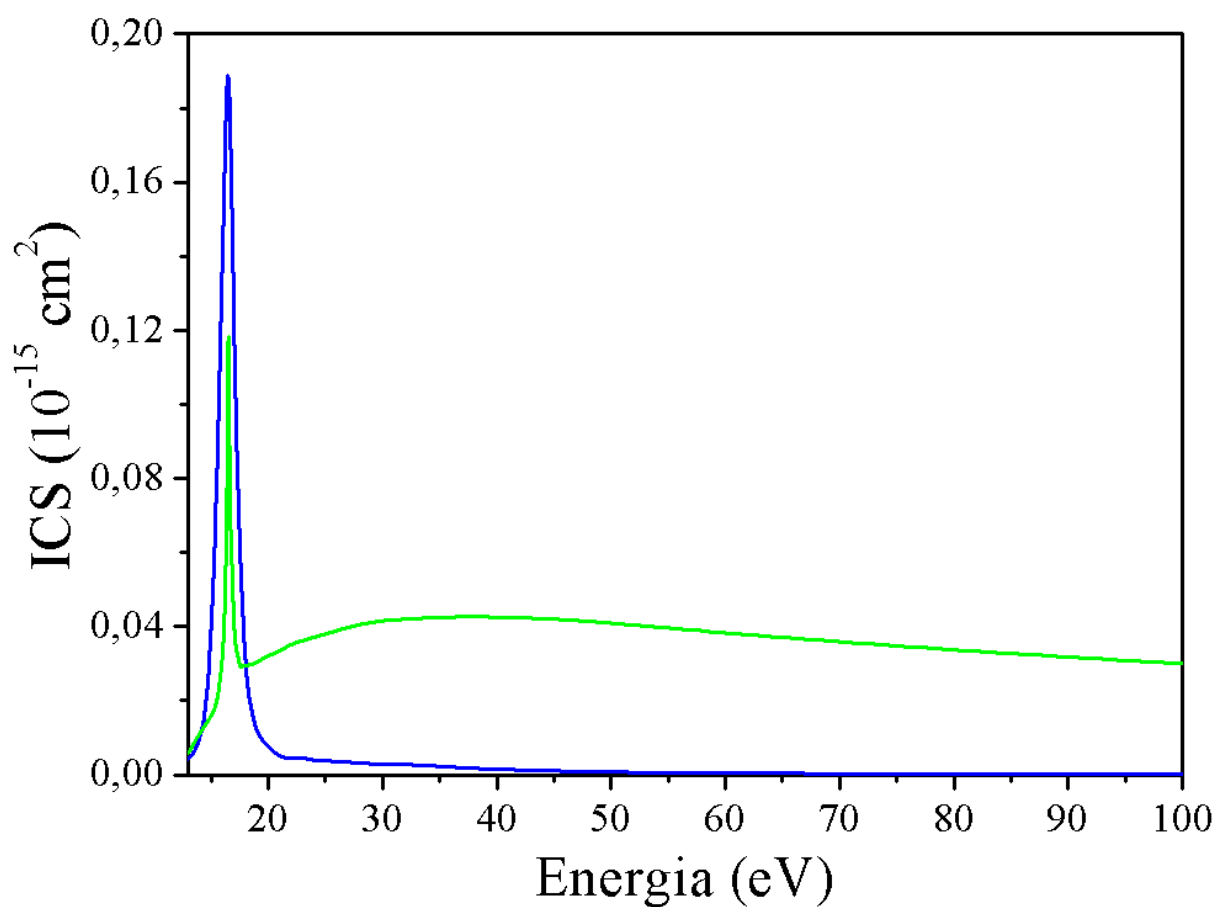


Figura 4.32: Seção de choque integral para a colisão de elétrons com moléculas de CO_2 para as transições $X^1\Sigma_g^+(1\pi_g) \rightarrow ^1\Pi_u(4\sigma_u)$ e $X^1\Sigma_g^+(1\pi_g) \rightarrow ^3\Pi_u(4\sigma_u)$. (—) nossos resultados para impacto de elétrons Singleto \rightarrow Singleto. (—) nossos resultados para impacto de elétrons Singleto \rightarrow Tripleto.

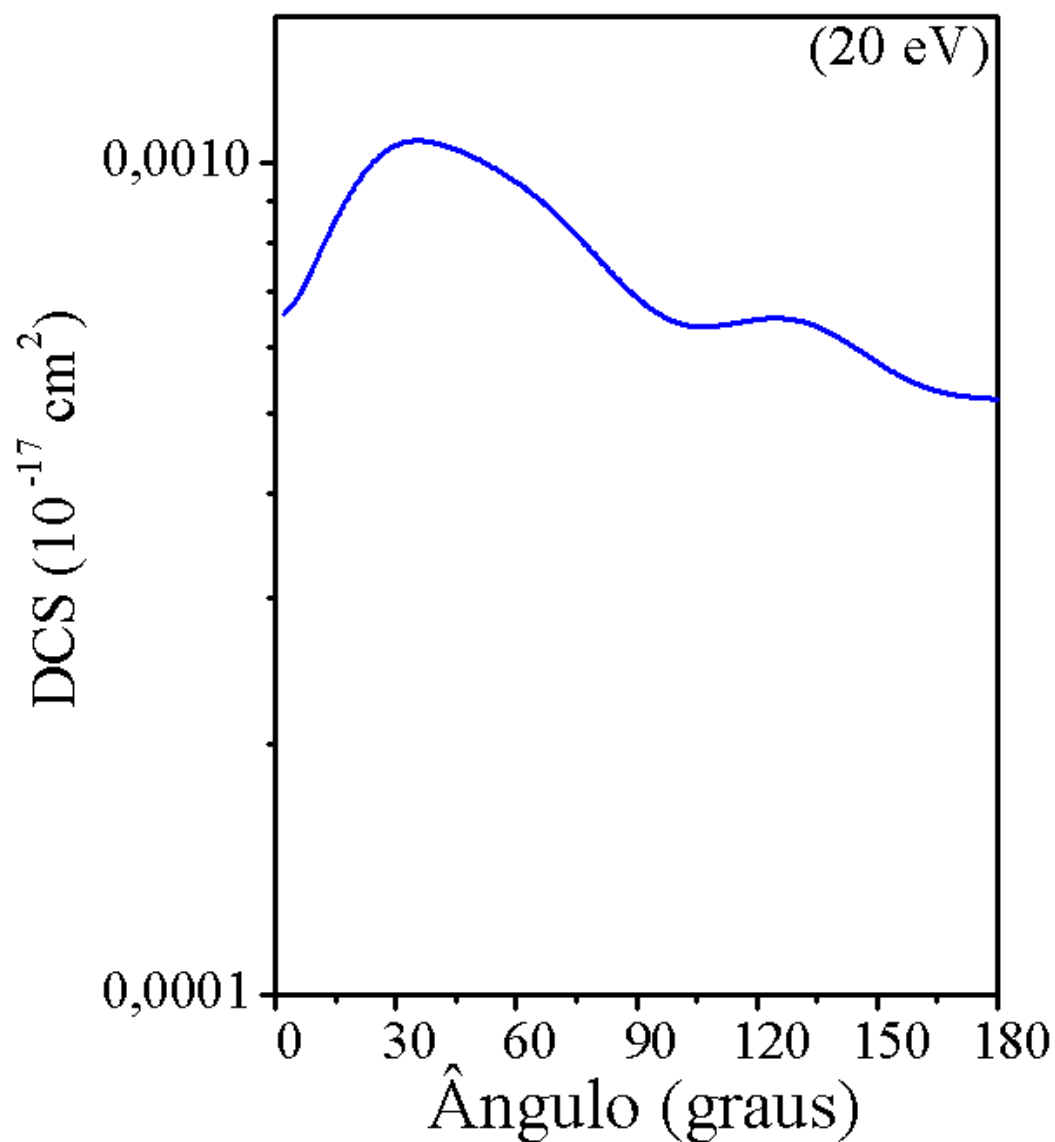


Figura 4.33: Seção de choque diferencial para a colisão de elétrons com moléculas de CO_2 para a transição $X^1\Sigma_g^+(1\pi_g) \rightarrow {}^3\Pi_u(4\sigma_u)$. (—) nossos resultados para impacto de elétrons Singlete \rightarrow Tripleto.

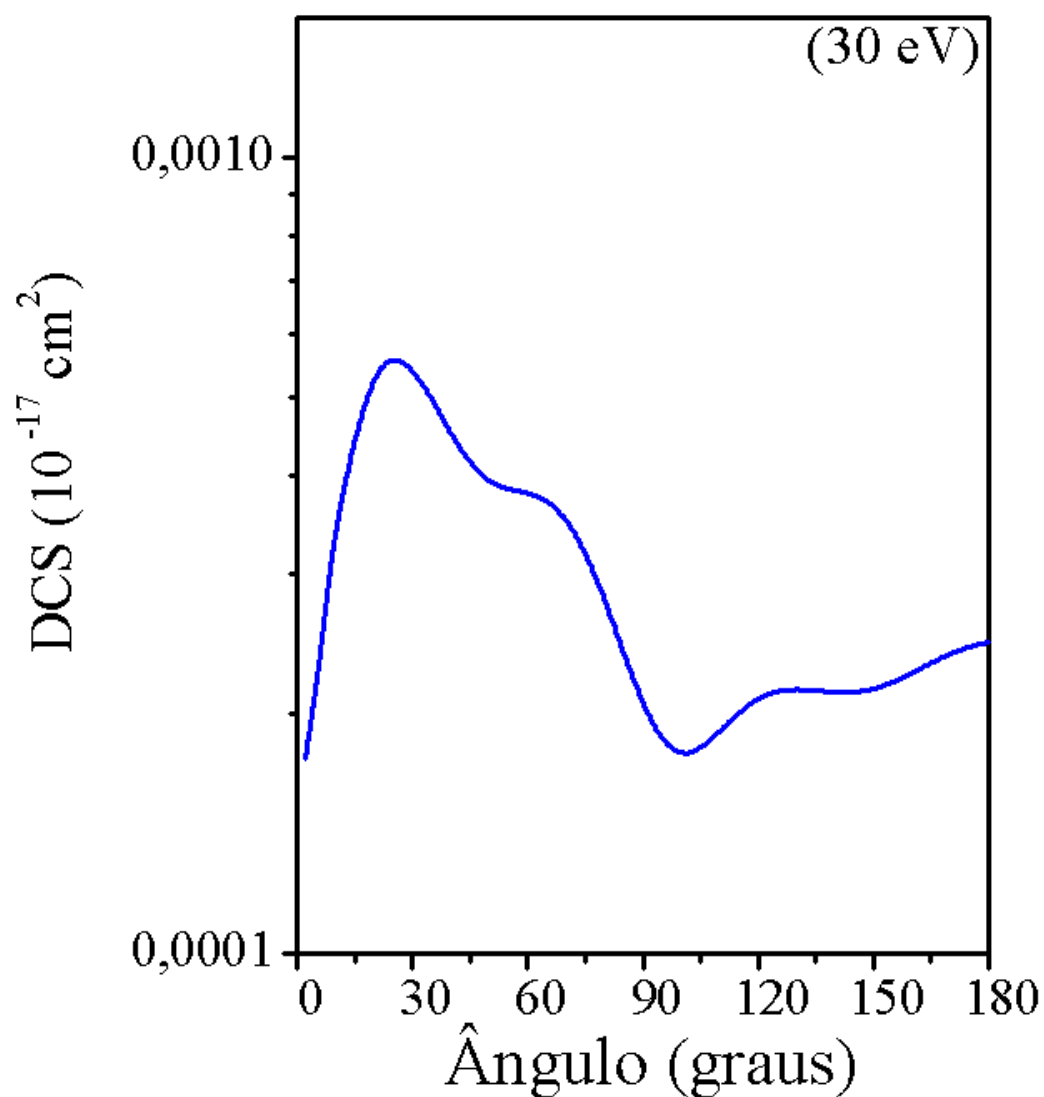


Figura 4.34: Seção de choque diferencial para a colisão de elétrons com moléculas de CO₂ para a transição $X^1\Sigma_g^+(1\pi_g) \rightarrow {}^3\Pi_u(4\sigma_u)$. (—) nossos resultados para impacto de elétrons Singlete \rightarrow Tripleto.

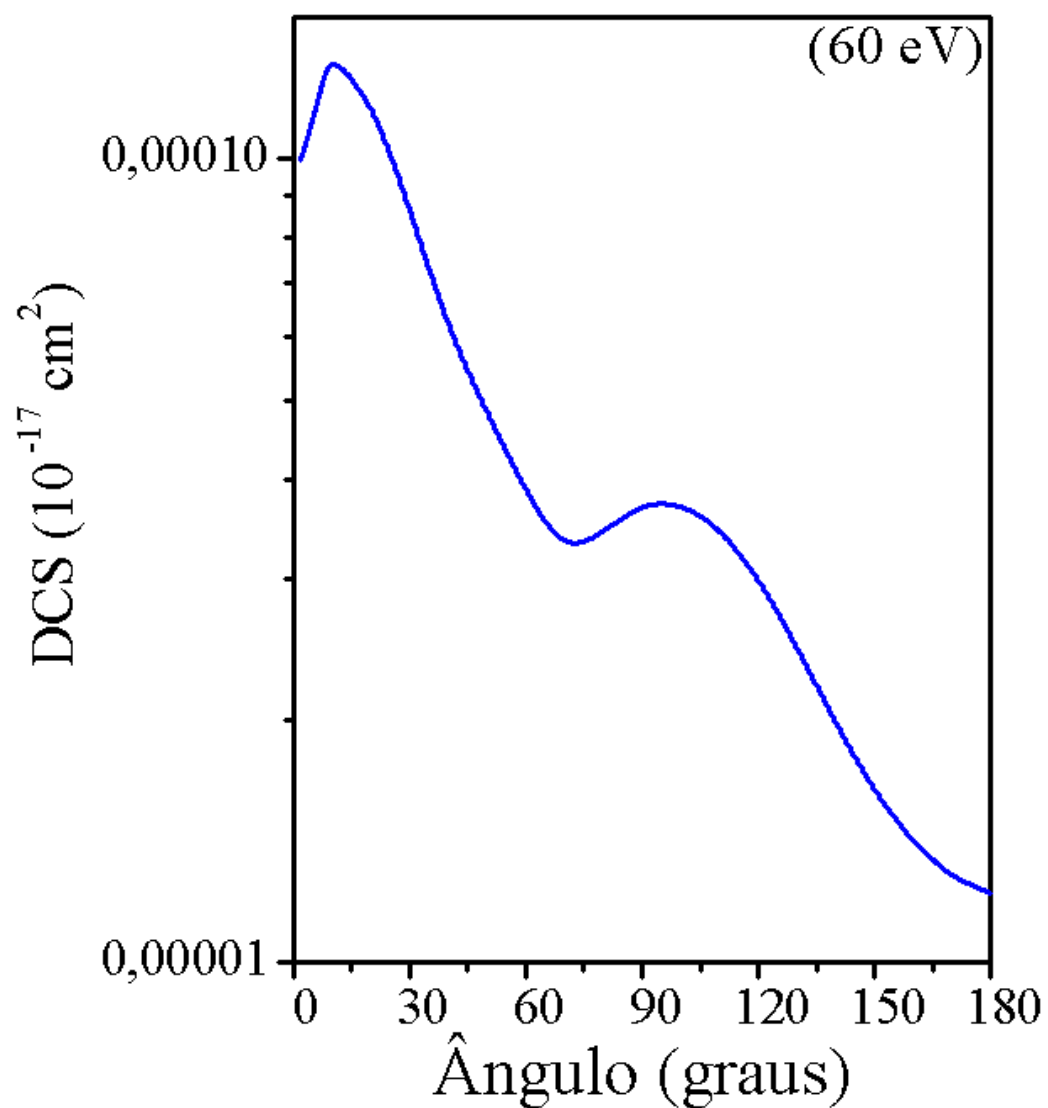


Figura 4.35: Seção de choque diferencial para a colisão de elétrons com moléculas de CO_2 para a transição $X^1\Sigma_g^+(1\pi_g) \rightarrow {}^3\Pi_u(4\sigma_u)$. (—) nossos resultados para impacto de elétrons Singlete \rightarrow Tripleto.

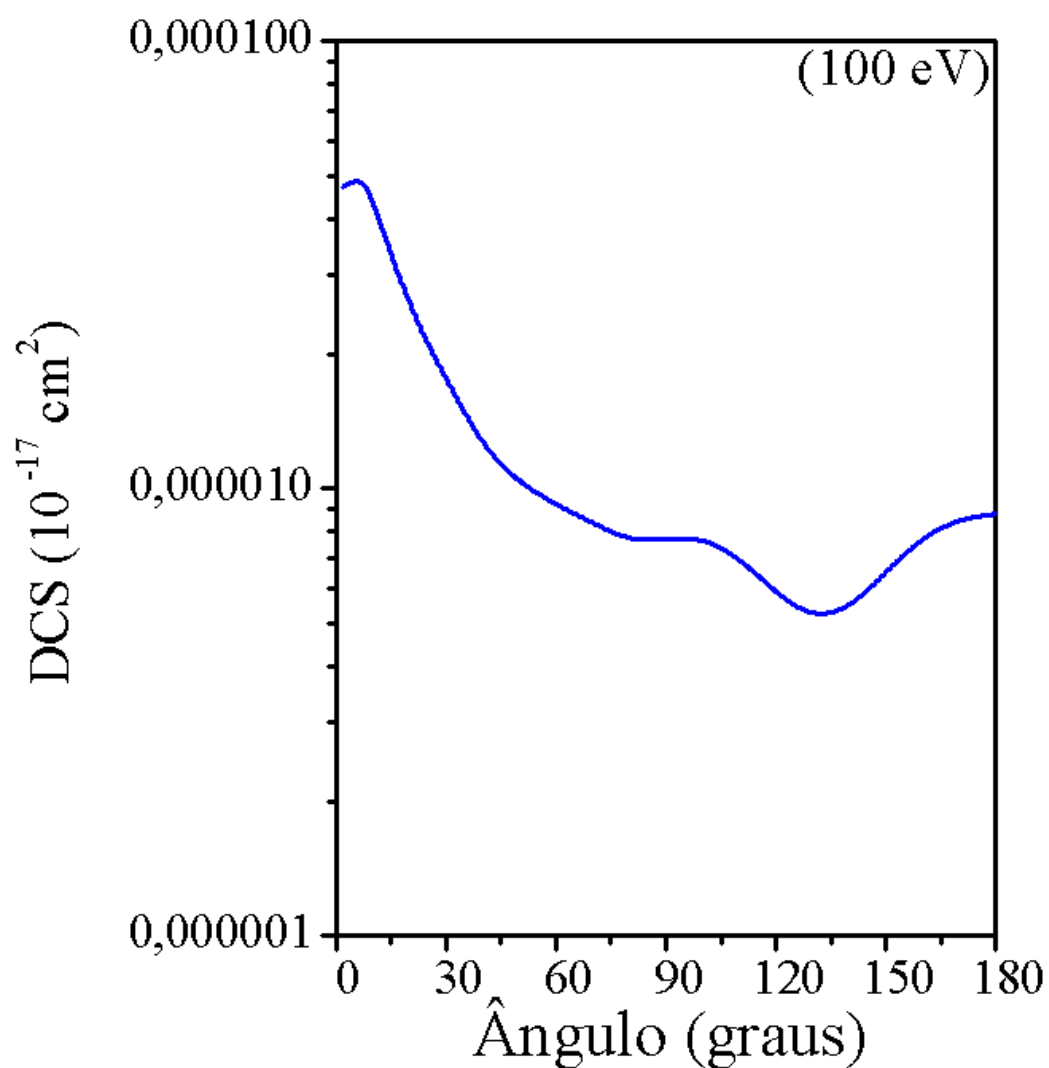


Figura 4.36: Seção de choque diferencial para a colisão de elétrons com moléculas de CO_2 para a transição $X^1\Sigma_g^+(1\pi_g) \rightarrow {}^3\Pi_u(4\sigma_u)$. (—) nossos resultados para impacto de elétrons Singlete \rightarrow Tripleto.

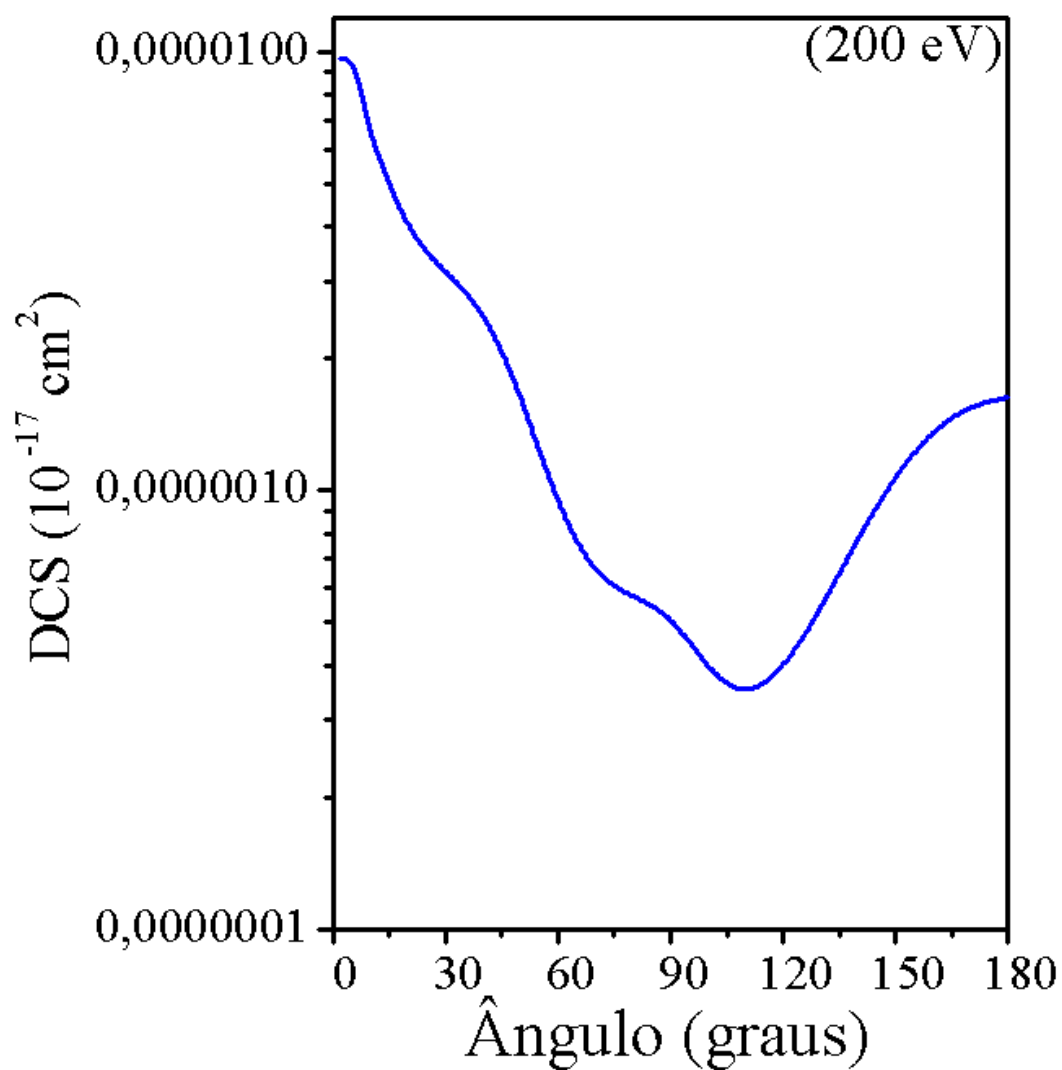


Figura 4.37: Seção de choque diferencial para a colisão de elétrons com moléculas de CO_2 para a transição $X^1\Sigma_g^+(1\pi_g) \rightarrow {}^3\Pi_u(4\sigma_u)$. (—) nossos resultados para impacto de elétrons Singlete \rightarrow Tripleto.

Capítulo 5

Conclusões

Esta foi uma primeira tentativa para se estudar o espalhamento inelástico de pósitrons por alvos moleculares com simetria definida utilizando uma combinação entre o SVIM e o MOD. Realizamos as adaptações dos métodos SVIM e MOD para o estudo da transição eletrônica por impacto de pósitrons, quais sejam $X^1\Sigma_g^+(1\sigma_g) \rightarrow B^1\Sigma_u^+(1\sigma_u)$ para o alvo molecular de H_2 , $X^1\Sigma_g^+(3\sigma_g) \rightarrow a^1\Pi_g(1\pi_g)$ para o alvo molecular de N_2 , $X^1\Sigma^+(5\sigma) \rightarrow A^1\Pi(2\pi)$ para o alvo molecular do CO e $X^1\Sigma_g^+(1\pi_g) \rightarrow B^1\Pi_u(4\sigma_u)$ para o alvo molecular de CO_2 . No geral, os resultados mostram que a concordância é razoável, quando usamos o potencial modelo de Jain e Gianturco [55] para representar a dinâmica do espalhamento entre pósitrons e alvos moleculares.

Notamos que no caso dos alvos moleculares H_2 , N_2 e CO a concordância entre as curvas não é totalmente exata, mas se visualizarmos os diferentes resultados disponíveis na literatura, verificamos que cada autor obtém resultados que estão também deslocados tanto em magnitude quanto em formato.

No caso do CO_2 , como só conseguimos localizar resultados para o espalhamento de elétrons, usamos estes resultados para comparar com os obtidos por nós para o espalhamento de pósitrons. Verificamos uma boa concordância entre os resultados para elétrons e pósitrons, o que comprova a eficácia do método aplicado. Para as transições estudadas, quais sejam $(1\pi_u) \rightarrow (2\pi_g)$ e $(1\pi_g) \rightarrow (4\sigma_u)$ [81], optamos pelo estudo teórico da última transição por ser um caso não degenerado e de mais fácil tratamento na aproximação Hartree-Fock. Com a utilização do pacote computacional “COLUMBUS” que leva em consideração os diferentes coeficientes para os termos de troca, direto e de sobreposição de orbitais, obtivemos as funções de onda dos estados fundamental e excitados em estudo. Neste tipo de aproximação, com este pacote computacional, também foi obtido o estado

excitado, como mencionado, e assim fica viável a aproximação dos orbitais virtuais melhorados dentro da teoria Hartree-Fock [92]. Até onde foi possível verificarmos, nossos resultados não mostram a presença de ressonância de forma para pósitrons incidentes em nenhum dos alvos aqui estudados. Percebemos uma pequena corcova para a ICS do CO_2 , na figura (4.26), mas não conseguimos identificar isto como uma ressonância.

No caso da excitação eletrônica por impacto de pósitrons, notamos uma maior efetividade nas DCS e nas ICS, o que nos indica a exatidão de nossos cálculos.

Quanto as perspectivas futuras, a idéia é tentar utilizar um potencial de correlação entre alvos e pósitrons mais realísticos, tal como a idéia do pósitron revestido, desenvolvido por Mohallem [93]. Esperamos com isto obter uma melhoria, em relação aos dados experimentais, nos nossos resultados aqui apresentados.

Referências Bibliográficas

- [1] M. A. P. Lima, T. L. Gibson, K. Takatsuka and V. McKoy. *Phys. Rev. A* **30**,(1984) 4.
- [2] F. Arretche, D. P. Almeida, W. Tenfen, D. E. Zanellato, S. E. Michelin, A. C. F. Santos and J. B. P. Diaz . *Revista Mexicana de Física*.**56**,(2010) 47.
- [3] S. E. Michelin, F. Arretche, K. T. Mazon, M.-T. Lee, W. Tenfen, H. L. Oliveira, A. S. Falck, M. A. Scopel, L. S. S. Silva, M. M. Fujimoto and I. Iga. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*.**171**,(2009) 30.
- [4] F. Arretche, K. T. Mazon, S. E. Michelin, M. A. P. Lima and M.-T. Lee. *Phys. Rev. A* **77**,(2008) 042708.
- [5] N. Guessoum, P. Jean and W. Gillard. *Astron. Astrophys.* **436**,(2005) 171.
- [6] C. M. Surko, G. F. Gribakin and S. J. Buckman. *J. Phys. B* **38**,(2005) R57.
- [7] I. Makkonen, M. Hakala and M. J. Puska. *Phys. Rev. B* **73**,(2006) 035103.
- [8] T. J. Murphy and C. M. Surko. *Phys. Rev. A* **46**,(1992) 5696.
- [9] O. Sueoka. *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**,(1982) 3757.
- [10] P. Chaudhuri and S. K. Adhikari. *Phys. Rev. A* **57**,(1998) 984.
- [11] P. G. Coleman, J. T. Hutton, D. R. Cook and C. A. Chandler. *Can. J. Phys.* **60**,(1982) 584.
- [12] S. Mori and O. Sueoka. *J. Phys. B* **27**,(1994) 4349.
- [13] L. A. Parcell, R. P. McEachran and A. D. Stauffer. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **143**,(1998) 37.

- [14] J. P. Sullivan, J. P. Marler, S. J. Gilbert, S. J. Buckman and C. M. Surko. *Phys. Rev. Lett.* **87**,(2001) 073201.
- [15] T. Mukherjee, S. Sur and A. S. Ghosh. *J. Phys. B* **24**,(1991) 1449.
- [16] M. Mukherjee, T. Mukherjee and A. S. Ghosh. *J. Phys. B* **24**,(1991) L463.
- [17] A. S. Ghosh and T. Mukherjee. *Hyperfine Interact* **89**,(1994) 299.
- [18] J. L. S. Lino, J. S. E. Germano and M. A. P. Lima. *J. Phys. B* **27**,(1994) 1881.
- [19] P. Chaudhuri, M. T. D. Varella, C. R. C. de Carvalho and M. A. P. Lima. *Nucl. Instrum. Methods Phys Res. B* **221**,(2004) 69.
- [20] P. Chaudhuri, M. T. D. Varella, C. R. C. de Carvalho and M. A. P. Lima. *Phys. Rev. A* **69**,(2004) 042703.
- [21] J. P. Marler and C.M. Surko. *Phys. Rev. A* **72**,(2005) 062713.
- [22] E. P. da Silva, M. T. D. Varella and M. A. P. Lima. *Phys. Rev. A* **72**,(2005) 062715.
- [23] Edited by J. W. Humbertson and E. A. G. Armour. *Atomic Physics with Positrons*. (Plenum, New York, 1988).
- [24] Edited by R. J. Drachman. *Annihilation in Gases and Galaxies. NASA Conf. Publication No. 3058* (NASA, Greenbelt, MD, 1990).
- [25] F. A. Gianturco, T. Mukherjee, and P. Paoletti. *Phys. Rev. A* **56**,(1997) 3638.
- [26] E. A. G. Armour. *Comments Atom. Mol. Phys.* **22**,(1989) 173.
- [27] W. Raith and G. Sinapius. *Comments Atom. Mol. Phys.* **22**,(1989) 199.
- [28] Edited by S. C. Sharma. *Positron Annihilation Studies in Fluids*. (World Scientific, Singapore, 1988).
- [29] D. A. Przybyla, W. Addo-Asah, W. E. Kauppila, C. K. Kwan and T. S. Stein. *Phys. Rev. A* **60**,(1983) 359.
- [30] F. Arretche and M. A. P. Lima. *Phys. Rev. A* **74**,(2006) 042713.
- [31] S. E. Michelin, H. L. Oliveira, L. S. S. Soares, E. Veiteinheimer, C. A. R. Luz, K. T. Mazon, M. M. Fujimoto and M-T Lee. *Chem. Phys.* **309**,(2005b) 117.

- [32] K. T. Mazon, W. Tenfen, S. E. Michelin, F. Arretche, M.-T. Lee and M. M. Fujimoto *Phys. Rev. A* **82**,(2010) 032704.
- [33] M. M. Fujimoto, M.-T. Lee, S. E. Michelin, F. Arretche, K. T. Mazon and I. Iga. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **21**,(2010) 226.
- [34] S. E. Michelin, K. T. Mazon, A. S. Falck, A. Marin, H. L. Oliveira, O. A. Pessoa, D. Travessini, M. M. Fujimoto and M.-T. Lee. *Journal of Physics* **115**,(2008) 012007.
- [35] J. P. Sullivan, S. J. Gilbert, S. J. Buckman and C. M. Surko. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**,(2001) L467.
- [36] M. P. Miranda, C. E. Bielschowsky, H. M. B. Roberty and G. G. B. de Souza. *Phys. Rev. A* **49** (1994) 2399.
- [37] J. Hedman, P.-F. Hedén, C. Nordling and K. Siegbahn. *Phys. Lett. A* **29**,(1969) 178.
- [38] J. R. Stöhr. *X-Ray Absorption, Principal Application, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. (Wiley, New York, 1986).
- [39] T. Kroin, S. E. Michelin, K. T. Mazon, D. P. Almeida and M.-T. Lee. *J. Of. Mol. Struct. (TEOCHEM)* **464**,(1999) 49.
- [40] T. Kroin, S. E. Michelin and M.-T. Lee. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**,(2001) 1829.
- [41] T. Kroin, S. E. Michelin, A. S. Falck, F. Arretche, M.-T. Lee and I. Iga. *Phys. Rev. A* **68**,(2003) 012701-1.
- [42] S. E. Michelin, T. Kroin, A. S. Falck, E. A. y Castro, O. Pessoa, H. L. Oliveira and M.-T. Lee. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**,(2003) 1525.
- [43] S. E. Michelin, O. Pessoa, H. L. Oliveira, E. Veiteinheimer, A. M. S. Santos, M. M. Fujimoto, I. Iga and M.-T. Lee. *Phys. Rev. A* **72**,(2005a) 022730.
- [44] S. E. Michelin, F. Arretche, K. T. Mazon, J. J. Piacentini, A. Marin, H. L. Oliveira, D. Travessini, M.-T. Lee, I. Iga and M. M. Fujimoto. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40**,(2007) 4333.
- [45] M. M. Fujimoto, M.-T. Lee and S. E. Michelin. *J. Of. Mol. Struct. (TEOCHEM)* **671**,(2004) 59.

- [46] R. J. Buenker, M. Honigmann, H-P Liebermann and M. Kimura. *J. Chem. Phys.* **113**(2000) 1046.
- [47] C. C. Turci, A. B. Rocha, M. Barbatti, C. E. Bielschowsky, I. G. Eustatiu, T. Tylliszczak, G. Cooper and A. P. Hitchcock. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* **155**(2007) 21.
- [48] K. L. Baluja and A. Jain. *Phys. Rev. A* **45**,(1992) 7838.
- [49] C. J. Joachain. *Quantum Collision Theory*. North-Holland, Amsterdam, (1975).
- [50] A. S. Falck Pinho. *Cálculo das seções de choque para o espalhamento inelástico de elétrons por moléculas de CO₂, CS₂ e OCS. (Dissertação de Mestrado, UFSC, 2003).*
- [51] M. A. Scopel, *Método das ondas distorcidas aplicado no espalhamento inelástico de elétrons por moléculas de metano (Tese de Doutorado, UFSC, 2009).*
- [52] B. H. Bransden & C. J. Joachain. *Quantum Collision Theory*, North-Holland, (1987).
- [53] N. F. Mott & H. S. W. Massey. *The Theory of Atomic Collisions*, Oxford University Press, (1965).
- [54] A. Jain. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23**,(1990b) 863.
- [55] A. Jain and F. A. Gianturco. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**,(1991) 2387.
- [56] W. Tenfen. *Cálculo das seções de choque para colisão de pósitrons em moléculas. (Dissertação de Mestrado, UFSC, 2009).*
- [57] A. Jain. *Phys. Rev. A* **41**,(1990a) 2437.
- [58] E. Boronski and R. M. Nieminen. *Phys. Rev. B* **34**,(1986) 3820.
- [59] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.* **140**,(1965) A1133.
- [60] W. A. Goddard III and W. J. Hunt. *Chem. Phys. Lett.* **24**(1974) 464.
- [61] A. W. Fliflet and V. Mckoy. *Phys. Rev. A* **21**,(1980) 1863.
- [62] K. Bartschat and D. H. Madison. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20**(1987) 5839.
- [63] G. D. Meneses, C. B. Pagan and L. E. Machado. *Phys. Rev. A* **41**(1990) 4740.
- [64] M.-T. Lee, S. E. Michelin, T. Kroin, L. E. Machado and L. M. Brescansin. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**(1995a) 1859.

- [65] M.-T. Lee, L. M. Brescansin, M. A. P. Lima. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.***23**(1990) 3859.
- [66] M.-T. Lee, I. Iga, M. M. Fujimoto, O. Lara. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28** (1995) L299.
- [67] M.-T. Lee, S. E. Michelin, G. D. Meneses, L. M. Brescansin e L. E. Machado. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.***29**(1996) 2337.
- [68] M. A. P. Lima, T. L. Gibson, V. McKoy and W. M. Hou. *Phys. Rev. A* **38**(1988) 4527.
- [69] Q. Sun, C. Winstead and V. McKoy. *Phys. Rev. A* **46**(1992) 6987.
- [70] E. N. Lassette and A. Skerbele *Meth. Exp. Phys.* **3**(1974) 868.
- [71] I. N. Levine. *The Theory of Atomic Collisions* , Oxford University Press, (1965).
- [72] T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.* **55**, (1971) 716.
- [73] W. Kolos and J. Rychlewski. *J. Mol. Spectrosc.* **66**(1977) 428.
- [74] S. E. Branchett and J. Tennyson. *Phys. Rev. Lett.* **64**(1990) 2889.
- [75] T. E. Sharp. *At. Data.* **2**(1971) 119.
- [76] R. M. Dickson and A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **99**, (1993) 3898.
- [77] J. Zobel, U. Mayer, K. Jung , H. Ehrhardt, H. Pritchard, C. Winstead and V. McKoy. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.***29**,(1996) 839.
- [78] V. Meyer, A. Skerbele and E. N. Lassette. *J. Chem. Phys.* **43**, (1965) 805.
- [79] E. R. Davidson, in *The World of Quantum Chemistry*, edited by R. Daudel and B. Pullman (Reidel, Dordrecht, 1974) p.17.;
- [80] G. Hirsch, P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff and R. J. Buenker. *Chem. Phys. Lett.* **52**(1977) 442.; D. B. Knowles, R. J. Alvarez-Collado, G. Hirsch and R. J. Buenker. *J. Chem. Phys.* **92**(1990) 585.
- [81] M. A. Green, P. J. O. Teubner, L. Campbell, M. J. Brunger, M. Hoshino, T. Ishikawa, M. Kitajima, H. Tanaka, Y. Itikawa, M. Kimura and R. J. Buenker. *J. Phys. B* **35**(2002) 567.

- [82] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis and J. A. Montgomery Jr. *J. Comp. Chem.* **14**(1993) 1347.
- [83] http://www.univie.ac.at/columbus/documentation/documentation_main.html
- [84] M. Khakoo and S. Trajmar. *Phys. Rev. A* **34**(1986) 146.
- [85] T. N. Rescigno. (*Private communication*).
- [86] L. Campbell, M. J. Brunger, A. M. Nolan, L. J. Kelly, A. B. Wedding, J. Harrison, P. J. O. Teubner, D. C. Cartwright and B. McLaughlin. *J. Phys. B* **34**(2001) 1185.
- [87] N. J. Mason and W. R. Newell. *J. Phys. B* **20**(1987) 1987.
- [88] M.-T. Lee, A. M. Machado, M. M. Fujimoto, L. E. Machado and L. M. Brescansin. *J. Phys. B* **29**(1996) 4285.
- [89] J. M. Ajello. *J. Chem. Phys.* **55**(1971) 3158.
- [90] K. N. Klump and E. N. Lassettre. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **14**(1978) 215.
- [91] C. W. McCurdy and V. McKoy. *J. Chem. Phys.* **61**(1974) 2820.
- [92] W. J. Hunt and W. A. Goddard *Chem. Phys. Lett.* **3**(1969) 414.
- [93] J. R. Mohallem *J. Chem. Phys.* **128**(2008) 144113.