

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

TESE DE DOUTORADO

Aplicações do Método Multicanal de Schwinger ao Espalhamento de Elétrons e Pósitrons por Moléculas

Eliane Marques de Oliveira

Prof. Dr. Márcio Teixeira do Nascimento Varella (orientador)

Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima (co-orientador)

*Tese apresentada ao Instituto
de Física "Gleb Wataghin" para a
obtenção do título de Doutora em Ciências*

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Márcio Teixeira do Nascimento Varella - CCNH/UFABC

Prof. Dr. Luiz Marco Brescansin - DFMC/IFGW/UNICAMP

Profa. Dra. Carola Dobrigkeit Chinellato - DRCC/IFGW/UNICAMP

Profa. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes - Departamento de Física/UFJF

Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega - Departamento de Física/UFPR

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pela aluna Eliane Marques de Oliveira e aprovada pela Comissão Julgadora.

25/06/2010


Prof. Dr. Márcio Teixeira do Nascimento Varella

DEQ - IFGW - UNICAMP

Campinas, 11 de Junho de 2010.

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

OL4a Oliveira, Eliane Marques de
Aplicações do método multicanal de Schwinger ao espalhamento de elétrons e pósitrons por moléculas / Eliane Marques de Oliveira. -- Campinas, SP : [s.n.], 2010.

Orientadores: Márcio Teixeira do Nascimento Varella e Marco Aurélio Pinheiro Lima.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Método multicanal de Schwinger. 2. Elétrons – Espalhamento. 3. Pósitrons – Espalhamento. 4. Ressonância. 5. Excitação vibracional. I. Varella, Márcio Teixeira do Nascimento. II. Lima, Marco Aurélio Pinheiro. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". IV. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Applications of the Schwinger multichannel method to electron and positron scattering by molecules
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Schwinger multichannel method
 2. Electron scattering
 3. Positron scattering
 4. Resonance
 5. Vibrational excitation
- **Área de Concentração:** Física Atômica e Molecular
- **Titulação:** Doutora em Ciências
- **Banca Examinadora:**

Prof. Márcio Teixeira do Nascimento Varella
Prof. Márcio Henrique Franco Bettega
Profª Maria Cristina Andreolli Lopes
Profª Carola Dobrigkeit Chinellato
Prof. Luiz Marco Brescansin
- **Data da Defesa:** 11-06-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ELIANE MARQUES DE OLIVEIRA - RA 981038**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 11/06/2010.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Márcio Teixeira do Nascimento Varella – CCNH/UFABC
(Orientador da Candidata)

Prof. Dr. Luiz Marco Brescansin – DFMC/IFGW/UNICAMP

Profa. Dra. Carola Dobrigkeit Chinelato – DRCC/IFGW/UNICAMP

Profa. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes – Departamento de Física/UFJF

Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega – Departamento de Física/UFPR

AGRADECIMENTOS

Ao término deste trabalho, expresso meus sinceros agradecimentos àqueles que contribuíram para o seu desenvolvimento:

- Aos estimados e brilhantes professores Márcio Teixeira do Nascimento Varella e Marco Aurélio Pinheiro Lima, orientadores de longa data... desde 2004, tempo da dissertação de mestrado, sem contar a época da iniciação científica. Seguramente são as pessoas que mais podem falar sobre minha vida profissional e, sobretudo, são os grandes responsáveis por minha conquista do título de doutora. Presentes ou ausentes, sempre tive incentivo mais que suficiente para realizar este valioso trabalho. Obrigada pelo apoio e confiança!
- Ao Dr. Sidney Brandão, o maior responsável por minha estabilidade emocional. Certamente contribuiu demais para que eu atingisse esta conquista.
- Ao professor Sergio d'Almeida Sanchez (UFPR), ex-integrante do grupo de Física Atômica e Molecular, pela co-co-orientação, confiança e incentivo. Você também tem um importante papel nesta minha conquista.
- Ao professor Amir Caldeira, pelos valiosos conselhos. Foi um grande incentivador, jamais permitindo que eu desistisse da minha carreira.
- Ao professor Márcio Menon, pelo apoio dado num dos momentos mais cruciais do meu doutoramento.
- Ao professor Márcio H. F. Bettega (UFPR), pela colaboração no estudo da molécula de pirrol.
- A professora Carola D. Chinellato, particularmente pelas valiosas correções e ensinamentos.

- A Romarly F. da Costa, amiga e companheira do grupo de Física Atômica e Molecular, por ajudar-me em momentos importantes. Obrigada também pelo ombro amigo.
- Ao pessoal da secretaria de pós-graduação, Maria Ignez, Armando, Cássia e Gilvani, pelo auxílio e atenção.
- Ao pessoal da secretaria do Departamento de Eletrônica Quântica, Valéria, Marta e Cláudia. Também à Eliane Valente, pelo suporte oferecido quando não existia mais ninguém para me ajudar.
- Ao pessoal do Centro de Computação J. D. Rogers, em especial ao Sidney e Andréa, pelo suporte computacional.
- Aos amigos, em especial Kelly, Cris e Dani, pelo carinho e apoio nesta árdua, porém prazerosa, caminhada.
- À minha mãe...
- Ao demais da minha família, meu pai, meus irmãos, minha cunhada e minhas adoráveis sobrinhas por toda doçura.
- Ao CENAPAD-SP, pelo intenso uso de suas máquinas em grande parte deste trabalho.
- Finalmente, à CAPES, pelo suporte financeiro.

*Dedico este trabalho à pessoa
mais especial da minha vida...*

*Onde você vê um obstáculo,
alguém vê o término da viagem
e o outro vê uma chance de crescer.
Onde você vê um motivo pra se irritar,
alguém vê a tragédia total
e o outro vê uma prova para sua paciência.
Onde você vê a morte,
alguém vê o fim
e o outro vê o começo de uma nova etapa...
Onde você vê a fortuna,
alguém vê a riqueza material
e o outro pode encontrar por trás de tudo, a dor e a miséria total.
Onde você vê a teimosia,
alguém vê a ignorância.
Um outro compreende as limitações do companheiro,
percebendo que cada qual caminha em seu próprio passo
e que é inútil querer apressar o passo do outro,
a não ser que ele deseje isso.
Cada qual vê o que quer, pode ou consegue enxergar.
“Porque eu sou do tamanho do que vejo.
E não do tamanho da minha altura.”*

Fernando Pessoa

(...) Não sei se perceberam, mas cada um começou no seu próprio passo, seu próprio ritmo. Sr. Pitts, bem devagar. Ele sabia que chegaria. O Sr. Cameron, dava para ver ele pensando: “Está certo? Talvez esteja. Eu sei. Talvez não. Não sei.” Sr. Overstreet, levado por uma força interna: “Sim, sabemos. Tudo bem.” Não coloquei eles aqui para ridicularizá-los. Trouxe eles aqui para ilustrar a conformidade, a dificuldade de manter seus ideais perante os outros. Tem aqueles que vejo nos olhos dizendo: “Eu teria andado de outra forma.” Perguntem-se por que estavam aplaudindo. Todos temos uma grande necessidade de aceitação. Mas você deve acreditar que suas crenças são únicas, são suas, mesmo que outros as achem estranhas, raras. (...)

Extraído do filme: *Sociedade dos poetas mortos.*

RESUMO

O Método Multicanal de Schwinger (SMC) foi utilizado para estudar o espalhamento de elétrons e pósitrons de baixa energia por moléculas de pirrol (C_4H_4NH) e propanol (C_3H_7OH), para o primeiro caso, e acetileno (C_2H_2) e monóxido de carbono (CO), para o último caso. Seções de choque elásticas integrais e diferenciais foram calculadas para todos os sistemas, exceto para colisões pósitron-acetileno. Neste caso, utilizando o SMC combinado com o Formalismo dos Operadores de Projeção de Feshbach, seções de choque vibracionalmente resolvidas e o parâmetro de aniquilação (Z_{eff}) foram calculados para a transição $0 \rightarrow 1$.

No que se refere ao espalhamento de elétrons, as seções de choque integrais (ICS) calculadas para moléculas de pirrol indicam a formação de ressonâncias π^* (não dissociativas) e σ^* (dissociativas), as quais podem dar origem a mecanismos de dissociação indireta e direta. Sendo assim, o pirrol é um protótipo adequado para o entendimento dos detalhes acerca de danos causados no DNA por elétrons de baixa energia. Já as ICS's obtidas para moléculas de propanol estão em bom acordo com os resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura.

Para colisões de pósitrons, os resultados obtidos para moléculas de acetileno, para a transição $0 \rightarrow 1$ e em um modelo de onda s , apontam para a formação de um estado virtual o qual torna-se um estado ligado quando as ligações C–C e C–H são deformadas ao longo dos modos normais de estiramento simétrico inativos no infravermelho. Embora pouco representativos, tais modos estão em assinaturas claras no parâmetro de aniquilação. As seções de choque possuem bom acordo com resultados extraídos da literatura. Por outro lado, os modos normais C–H de estiramento assimétrico e *bending* ativos no infravermelho, por simetria, não contribuem para a seção de choque e parâmetro de aniquilação para a transição $0 \rightarrow 1$ num modelo de onda s . Para colisões pósitron-CO, bom acordo foi encontrado entre a seção de choque integral calculada e dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura.

ABSTRACT

The Schwinger Multichannel Method (SMC) was employed to study scattering of low-energy electrons and positrons by pyrrole (C_4H_4NH) and propanol (C_3H_7OH) molecules, for the former, and acetylene (C_2H_2) and carbon monoxide (CO), for the latter. Elastic differential and integral cross sections were calculated for all systems, except for positron-acetylene collisions. In this case, using the SMC combined with the Feshbach Projection Operator approach, vibrationally resolved cross sections and annihilation parameter were obtained for the $0 \rightarrow 1$ transition.

For electron scattering, the integral cross sections (ICS) calculated for pyrrole molecules indicate π^* (non dissociative) and σ^* (dissociative) resonances, which can give rise to indirect and direct dissociation mechanisms. In view of this, pyrrole molecules are a suitable prototype for detailed studies of dissociative electron attachment to DNA. For electron-propanol collisions, reasonable agreement was obtained between present and calculated and measured results available in the literature.

For positron scattering, the results obtained for acetylene molecules, for the $0 \rightarrow 1$ transition and an s -wave model, pointed out a virtual state pole that becomes a bound state as either bond C–C or C–H are stretched along the infrared inactive symmetric modes. Although not significant, these modes have clear assignments in the annihilation parameter. Present cross sections agree very well with calculated results of the literature. On the other hand, the C–H asymmetric and bending infrared active modes, due to the parity of vibrational modes, cannot contribute for cross sections and annihilation parameter for the $0 \rightarrow 1$ transition in an s -wave model. For positron-CO collisions, good agreement was found between present ICS and the measured and calculated results available in the literature.

Conteúdo

1	Introdução	9
1.1	Importância dos processos de colisão elétron-molécula	11
1.2	Importância dos processos de colisão pósitron-molécula	15
1.3	Uma breve comparação entre os espalhamentos de elétrons e pósitrons por moléculas	19
1.4	Organização do texto	20
2	Teoria I: Núcleos fixos	21
2.1	O Método Multicanal de Schwinger	21
2.1.1	O Problema de Espalhamento de Elétrons e Pósitrons por Moléculas	21
2.1.2	A Equação de Lippmann-Schwinger	23
2.1.3	Aspectos Teóricos do Método Multicanal de Schwinger	25
2.1.4	Aspectos Numéricos do Método Multicanal de Schwinger	29
3	Teoria II: Dinâmica Vibracional	33
3.1	Aproximação Adiabática	33
3.2	Formalismo dos Operadores de Projeção de Feshbach	36
4	Espalhamento de Elétrons por Moléculas de Pirrol	45
5	Espalhamento de Elétrons por Moléculas de Propanol	63
6	Espalhamento de Pósitrons por Moléculas de Acetileno	71
7	Espalhamento de Pósitrons por Moléculas de Monóxido de Carbono	87
8	Considerações Finais	97

A	Informações Complementares aos Capítulos 1 e 3	101
A.1	Ressonâncias	101
A.2	Pólos da Matriz S	103
A.3	Expressão Simplificada para o Z_{eff}	103
B	O Método Multicanal de Schwinger	107
B.1	Demonstração da Forma Bilinear do Princípio Variacional de Schwinger . .	107
B.2	Condição sobre os operadores $A^{(\pm)}$	108
B.3	Expressões para o operador $A^{(\pm)}$	108
B.4	Demonstração da Eq. (B.16)	111
B.5	Expressão Simplificada para o Operador $A^{(\pm)}$ para o Caso de Espalhamento de Póstrons	113
C	Teoria de Espalhamento por dois potenciais	115
C.1	A Solução $ \chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle$	116
D	Informações Complementares ao Capítulo 6	119
E	Produção Científica	121

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática de um estado metaestável. A parte imaginária da curva de potencial da ressonância não é mostrada. (Figura baseada na Ref. [13].)	10
1.2	Representação esquemática dos mecanismos de (i) fotoestabilidade (esquerda) e (ii) captura eletrônica dissociativa (direita) em função de uma coordenada de reação arbitrária. (i) A absorção do fóton excita a molécula para o estado $\pi\pi^*$ (curva azul) opticamente acoplado ao estado fundamental S_0 (curva vermelha). Os mecanismos de conversão interna envolvendo acoplamentos diabáticos entre o estado $\pi\pi^*$ e o estado dissociativo $\pi\sigma^*$ (curva verde) e entre o estado $\pi\sigma^*$ e o estado fundamental permitem a dissipação da energia do fóton. (ii) A captura eletrônica num orbital π^* dá origem a uma ressonância de longa vida (curva azul) diabaticamente acoplada a uma ressonância σ^* (curva verde) dissociativa. O cruzamento entre a curva de potencial da ressonância σ^* , constituída por $(N+1)$ elétrons, e a curva de potencial do estado fundamental, constituída por N elétrons (curva vermelha) estabiliza o composto e^- -molécula, levando à dissociação molecular. A captura eletrônica num orbital σ^* dá origem a uma ressonância dissociativa (curva verde). Neste caso, o cruzamento desta ressonância com o estado fundamental S_0 leva o sistema a dissociação por meio de um mecanismo de DEA direta. As partes imaginárias das curvas de potencial das ressonâncias não são mostradas.	11
1.3	Exemplo extraído da Ref. [42] para ilustrar o aumento na taxa de aniquilação associado aos modos vibracionais do alvo. As barras verticais indicam os modos ativos no infravermelho, ao passo que as setas indicam o valor máximo do Z_{eff}	17
4.1	Estrutura geométrica da molécula de pirrol.	46

4.2	Seções de choque integrais (SCI) obtidas na aproximação de núcleos fixos para a geometria de equilíbrio para colisões elétron-pirrol.	51
4.3	Decomposição por simetria da seção de choque integral obtida na aproximação de núcleos fixos para a geometria de equilíbrio para o espalhamento de elétrons por moléculas de pirrol.	52
4.4	Estrutura geométrica da molécula de furano.	53
4.5	Idem à Fig. 4.3, incluindo resultados para o espalhamento de elétrons por moléculas de furano (curvas laranjas) extraídos da Ref. [18]. Ambos os estudos foram realizados na aproximação ETP.	54
4.6	Resultados ETP para as seções de choque diferenciais (SCD) obtidas na aproximação de núcleos fixos para a geometria de equilíbrio do alvo. Curvas verdes: espalhamento de elétrons por moléculas de pirrol; Curvas laranjas: espalhamento de elétrons por moléculas de furano.	55
4.7	Painel superior: os quatro orbitais desocupados de mais baixa energia da molécula de pirrol (exceto o LUMO+3). Da esquerda para a direita: LUMO ($\pi_{b_1}^*$), LUMO+1 ($\sigma_{a_1}^*$), LUMO+2 ($\pi_{a_2}^*$) e LUMO+4 ($\sigma_{a_1}^*$). Painel inferior: os três orbitais desocupados de mais baixa energia da molécula de furano. Da esquerda para a direita: LUMO ($\pi_{b_1}^*$), LUMO+1 ($\pi_{a_2}^*$) e LUMO+2 ($\sigma_{a_1}^*$).	56
4.8	Seções de choque (ETP) para colisões elétron-pirrol (simetria A_1 , ressonância σ_{anel}^*), obtidas para diversos deslocamentos da ligação N–H ao redor da geometria de equilíbrio do alvo ($NH = +0.00a_0$).	60
4.9	Seções de choque (ETP) para a onda parcial $\ell = 2$ (simetria A_1 , ressonância σ_{NH}^*), obtidas para diversos deslocamentos da coordenada N–H ao redor da geometria de equilíbrio do alvo ($NH = +0.00a_0$).	61
4.10	Curvas de energia potencial: Molécula de pirrol neutra (curva azul); Ressonâncias: σ_{NH}^* (curva verde); σ_{anel}^* (curva vermelha); π^* (simetria B_1): curva preta; π^* (simetria A_2): curva laranja.	61
5.1	Molécula de propanol.	68
5.2	Seção de choque integral (SCI) obtida na aproximação de núcleos fixos para a geometria de equilíbrio para colisões elétron-propanol. Curva verde: resultado ETP; Curva azul: resultado teórico extraído da Ref. [36]; Pontos: dados experimentais extraídos da Ref. [36].	68

5.3	Seções de choque diferenciais (SCD) obtidas na aproximação de núcleos fixos para a geometria de equilíbrio para colisões elétron-propanol. Curvas verdes (laranjas): resultados ETP (ET); Curvas azuis: resultados teóricos extraídos da Ref. [36]; Pontos: dados experimentais extraídos da Ref. [36].	69
5.4	Seções de choque diferenciais (SCD) obtidas na aproximação de núcleos fixos para a geometria de equilíbrio para colisões elétron-propanol. Curvas: idem a Fig. 5.3.	70
6.1	Estrutura geométrica da molécula de acetileno, juntamente com o arranjo de centros extras utilizado na descrição do processo de espalhamento.	72
6.2	Autofases de espalhamento (δ_0) da molécula C_2H_2 para a onda s para os modos q_{CC} e q_{CH} , obtidas na aproximação de núcleos fixos. Linhas: regressões não lineares; Pontos: autofases de espalhamento calculadas. Para ambos os modos, as autofases de espalhamento para baixíssimas energias (ver as inserções nos dois painéis da Fig. 6.2) cresce monotonicamente quando as ligações C–C e C–H são estiradas.	76
6.3	<i>Level shift</i> (Δ) e largura (Γ) referente aos modos q_{CC} (painel esquerdo) e q_{CH} (painel direito) da molécula de acetileno, obtidos na aproximação de núcleos fixos.	77
6.4	Ramos do <i>level shift</i> (Δ) para estados ligado (linha sólida preta) e virtual (linha tracejada vermelha). A reta verde corresponde à curva ($E-\epsilon_d$).	78
6.5	Trajetórias dos pólos no plano complexo de momento. Também são mostradas esquematicamente as densidades de probabilidade do estado fundamental vibracional para os modos q_{CC} (curva preta) e q_{CH} (curva vermelha).	79
6.6	Seções de choque integrais (SCI) para a excitação vibracional $0 \rightarrow 1$. Modo q_{CC} : painel esquerdo; Modo q_{CH} : painel direito. Curva verde: nosso resultado obtido a partir de uma grade densa em energia (passos da ordem de 10^{-6} eV); Curva azul: resultado teórico de Franz and Gianturco [96]. Curva vermelha: nosso resultado para passos em energia da ordem de 10^{-2} eV (ver discussão no texto).	80
6.7	Parâmetro de aniquilação (Z_{eff}). Linha sólida: modo q_{CC} ; Linha tracejada: modo q_{CH} ; Pontos: dados experimentais de Gilbert <i>et al.</i> [42] (redimensionados por um fator de 0.1).	82
6.8	Ilustração do modo normal C–H <i>bending</i> (q_{ben}).	83

6.9	Ilustração do modo normal de estiramento assimétrico C–H (q_{asy}).	83
6.10	Autofases de espalhamento (δ_0) da molécula de acetileno para a onda s , obtidas na aproximação de núcleos fixos, para os modos q_{ben} (painel esquerdo) e q_{asy} (painel direito). Linhas: regressões não lineares; Pontos: autofases de espalhamento calculadas. Para ambos os modos, as autofases de espalhamento para baixíssimas energias (ver as inserções) cresce monotonicamente quando as coordenadas q_{ben} e q_{asy} são deformadas.	84
6.11	Idem a Fig. 6.3 para os modos q_{ben} (esquerda) e q_{asy} (direita).	84
6.12	Ramos do <i>level shift</i> (Δ) para estados ligado (linha sólida azul) e virtual (linha tracejada verde). A reta preta corresponde à curva ($E-\epsilon_d$)	85
6.13	Trajetórias dos pólos no plano complexo de momento. Também são mostradas esquematicamente as densidades de probabilidade do estado fundamental vibracional para os modos q_{ben} (curva azul) e q_{asy} (curva verde).	86
7.1	Estrutura geométrica da molécula de monóxido de carbono.	90
7.2	Seções de choque integrais (SCI) obtidas na aproximação de núcleos fixos para a geometria de equilíbrio para colisões elásticas pósitron-CO: comparação I. Pontos azuis: [101]; Pontos pretos: [102].	91
7.3	Seções de choque diferenciais (SCD) calculadas na aproximação de núcleos fixos para a geometria de equilíbrio para colisões elásticas pósitron-CO: comparação I. Pontos vermelhos: [56]; Curva verde: [104].	92
7.4	Idem a Fig. 7.2: comparação II. Curva marrom: [100]; Pontos azuis: [101]; Pontos pretos: [102]; Curva verde: [104].	92
7.5	Idem a Fig. 7.3: comparação II. Pontos vermelhos: [56].	93
7.6	Idem a Fig. 7.2: comparação III. Curva marrom: [100]; Pontos azuis: [101]; Pontos pretos: [102]; Curva verde: [104].	95
7.7	Idem a Fig. 7.3: comparação III. Pontos vermelhos: [56]; Curva verde: [104].	95
7.8	Idem a Fig. 7.3. Pontos: extraídos da Ref. [59].	96
A.1	Representação esquemática dos pólos da matriz de colisão (matriz S). Círculos cheios: Pólos correspondentes a estados ligados. Demais círculos: Pólos correspondentes à ressonâncias. Quadrados: Pólos correspondentes a estados virtuais.	104

Lista de Tabelas

3.1	Tempos típicos, em segundos [70].	34
4.1	Geometria de equilíbrio da molécula de pirrol, obtida com o programa GAMESS [84] (Formato matriz Z).	48
4.2	Colisões elétron-pirrol: Conjunto de funções de base Gaussianas Cartesianas utilizado para descrição do alvo e função de onda de espalhamento.	50
4.3	Base complementar adionada no átomo de hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio.	50
4.4	Energias das ressonâncias (posições dos picos) obtidas a partir das seções de choque calculadas com o Método Multicanal de Schwinger. As energias de captura vertical medidas por Modelli e Burrow [19] (VAE_{exp}), juntamente com suas previsões teóricas baseadas nas energias de orbitais virtuais calculados com as aproximações MP2/6-31G* (VAE_{MP2}) e B3LYP/6-31G* (VAE_{B3LYP}) também são mostradas.	59
5.1	Geometria de equilíbrio da molécula de propanol, obtida com o programa GAMESS [84] (Formato matriz Z).	64
5.2	Conjunto de funções de base Gaussianas Cartesianas utilizado no espalhamento de elétrons por moléculas de propanol (descrição do alvo e função de onda de espalhamento).	66
6.1	Conjunto de funções de base Gaussianas Cartesianas utilizado para colisões pósitron-C ₂ H ₂ (descrição do alvo e função de onda de espalhamento).	73
6.2	Funções inseridas nos vértices de um quadrado de lado $2.06a_0$ (ver Fig. 6.1 para arranjo dos centros extras).	73

7.1	Conjunto de funções de base Gaussianas Cartesianas utilizado no espalhamento de pósitrons por moléculas de monóxido de carbono.	89
7.2	Número de configurações por simetria e total referente às bases utilizadas neste capítulo. Todas as bases são compostas por 110 Gaussianas Cartesianas.	96

Capítulo 1

Introdução

O objetivo deste estudo foi calcular seções de choque mediadas por estados metaestáveis no espalhamento de elétrons e pósitrons de baixa energia por moléculas de pirrol (C_4H_4NH) e propanol (C_3H_7OH), para o primeiro caso, e acetileno (C_2H_2) e monóxido de carbono (CO) para o segundo caso. Para tanto, foi utilizado o Método Multicanal de Schwinger [1–6] combinado com o formalismo dos Operadores de Projeção de Feshbach [7–9].

Antes de citar algumas motivações envolvendo o estudo de espalhamento de elétrons e pósitrons de baixa energia por moléculas, vamos esclarecer o que é um estado metaestável¹. Tal como representa esquematicamente a Fig. 1.1, um estado metaestável é caracterizado pela captura temporária da partícula incidente no potencial do alvo. Os núcleos, inicialmente no autoestado vibracional η_{ν_i} associado ao alvo neutro, com a captura da partícula incidente são lançados sobre uma superfície de potencial modificada (complexa). Devido à diferença entre a superfície de potencial do alvo neutro e do transiente formado, o autoestado vibracional do alvo dá origem a um pacote de onda não estacionário na superfície de potencial do transiente. A partícula incidente eventualmente decairá para o contínuo, deixando o alvo no autoestado vibracional final η_{ν_f} associado ao alvo neutro [10–12]. Chamamos a atenção para o fato de que este é apenas um possível canal² de decaimento do transiente formado. Diversos outros canais podem ser acessíveis

¹Detalhes complementares são dados na seção A.1 do Apêndice A.

²Em teoria de espalhamento, o termo “canal” é atribuído às diversas possibilidades de desdobramento do sistema partícula incidente+alvo. Um canal é dito *aberto* se as leis de conservação conhecidas (conservação de energia, spin total *etc*) forem respeitadas no respectivo processo de espalhamento. Caso contrário, o canal é denominado *fechado*. Se, após a colisão, o alvo permanecer em seu estado inicial, o processo é denominado *elástico*. Caso o estado final do alvo apresente modificação em algum de seus

no processo de colisão, dependendo da superfície de potencial formada a partir da captura da partícula incidente. Se tal superfície for dissociativa, ou for acoplada a uma superfície dissociativa, o transiente formado poderá dissociar no processo de colisão (ver painel direito da Fig. 1.2 para representação esquemática). Um estado metaestável pode ser denominado *ressonância* ou *estado virtual*, sendo chamado por este último quando o aprisionamento da partícula incidente ocorrer no infinito. Um outro detalhe importante a ser ressaltado é que a formação de estados metaestáveis se manifesta como picos na seção de choque de espalhamento, os quais possuem a largura relacionada ao tempo de vida do transiente formado: quanto mais estreito for o pico, maior será seu tempo de vida.

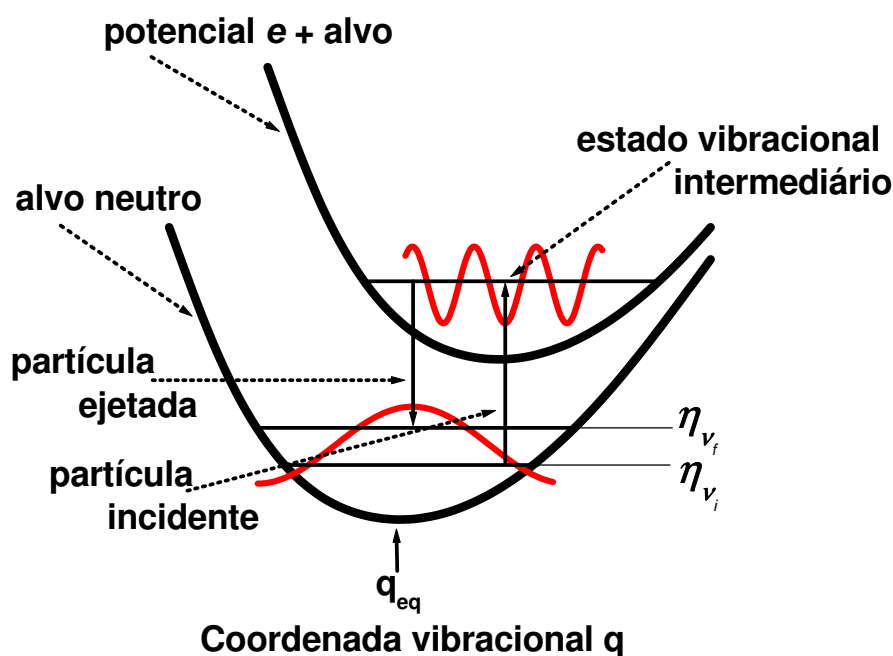


Figura 1.1: Representação esquemática de um estado metaestável. A parte imaginária da curva de potencial da ressonância não é mostrada. (Figura baseada na Ref. [13].)

A seguir apresentamos as principais motivações para a realização deste trabalho.

graus de liberdade, o processo é denominado *inelástico*. Entretanto, outros fenômenos associados à processos inelásticos poderão ocorrer como, por exemplo, ionização, dissociação, formação de positrônio, aniquilação.

1.1 Importância dos processos de colisão elétron-molécula

No que se refere ao espalhamento de elétrons, podemos citar uma motivação de interesse ambiental, que está relacionada à atmosfera terrestre [14]. Gases poluentes e elétrons livres existentes na atmosfera estão sujeitos a colisões, fazendo com que o entendimento desses processos possa ter importância ambiental.

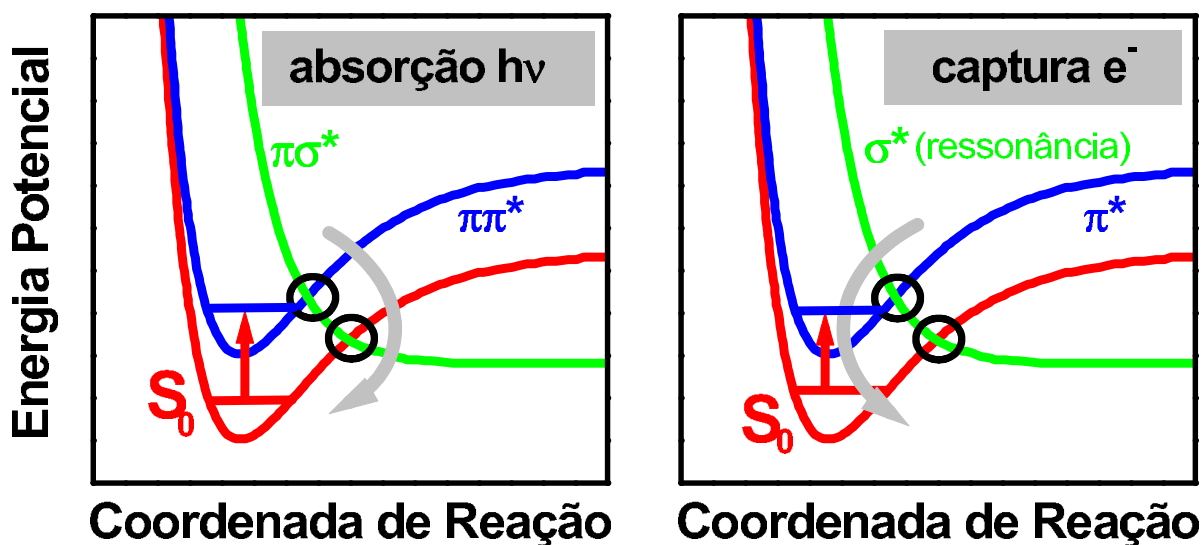
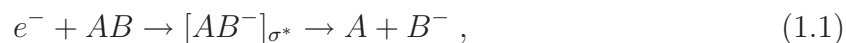


Figura 1.2: Representação esquemática dos mecanismos de (i) fotoestabilidade (esquerda) e (ii) captura eletrônica dissociativa (direita) em função de uma coordenada de reação arbitrária. (i) A absorção do fóton excita a molécula para o estado $\pi\pi^*$ (curva azul) opticamente acoplado ao estado fundamental S_0 (curva vermelha). Os mecanismos de conversão interna envolvendo acoplamentos diabáticos entre o estado $\pi\pi^*$ e o estado dissociativo $\pi\sigma^*$ (curva verde) e entre o estado $\pi\sigma^*$ e o estado fundamental permitem a dissipação da energia do fóton. (ii) A captura eletrônica num orbital π^* dá origem a uma ressonância de longa vida (curva azul) diabaticamente acoplada a uma ressonância σ^* (curva verde) dissociativa. O cruzamento entre a curva de potencial da ressonância σ^* , constituída por $(N+1)$ elétrons, e a curva de potencial do estado fundamental, constituída por N elétrons (curva vermelha) estabiliza o composto e^- -molécula, levando à dissociação molecular. A captura eletrônica num orbital σ^* dá origem a uma ressonância dissociativa (curva verde). Neste caso, o cruzamento desta ressonância com o estado fundamental S_0 leva o sistema a dissociação por meio de um mecanismo de DEA direta. As partes imaginárias das curvas de potencial das ressonâncias não são mostradas.

Além da motivação de interesse ambiental, colisões elétron-molécula possuem motivação de interesse biológico. Elétrons de baixa energia podem induzir a quebra de fitas simples e duplas no DNA [10]. O mecanismo que desencadeia um processo deste tipo está associado aos elétrons livres gerados por radiação ionizante. Esses elétrons perdem energia por colisões sucessivas até serem capturados temporariamente em alguma subunidade do DNA, tais como bases ou açúcares, por exemplo. O íon temporário assim formado possui superfície de energia potencial complexa (tempo de vida finito), dissociativa ou acoplada a uma curva dissociativa, o que poderia levar à ruptura da cadeia. A evidência experimental de que a captura eletrônica dissociativa (DEA, do inglês *Dissociative Electron Attachment*) ocorre em subunidades constituintes do DNA, sendo, portanto, independente da sua estrutura [15], motivou pesquisadores teóricos e experimentais da comunidade científica na área de espalhamento a investigarem colisões de elétrons de baixa energia por bases do DNA [16,17] ou mesmo pelos chamados precursores biológicos. Estes últimos nada mais são que moléculas orgânicas que possuem propriedades químicas semelhantes às subunidades constituintes do DNA ou RNA [18,19]. Trabalhar com precursores biológicos é importante quando altos custos computacionais³ impedem o estudo de sistemas que contêm muitos átomos. As subunidades constituintes do DNA e RNA são compostas por anéis aromáticos e fortes ligações σ polares, elementos estes os quais fornecem os orbitais envolvidos no processo de captura eletrônica dissociativa. Sendo assim, a molécula de pirrol é um dos precursores biológicos mais adequados para estudos cujo objetivo é conhecer detalhes acerca dos mecanismos subjacentes aos danos causados no DNA a partir da captura temporária de elétrons de baixa energia.

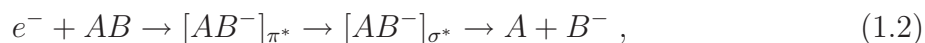
Em linhas gerais, a captura eletrônica pode formar íons temporários σ^* (dissociativos) ou π^* (em geral não dissociativos, mas com longo tempo de vida), sendo os mecanismos de dissociação *direta* e *indireta* os dois mecanismos usualmente aceitos [20–26]. Considerando um alvo genérico AB , no mecanismo direto, a captura eletrônica e a dissociação ocorrem num orbital do tipo σ^* ,



enquanto no mecanismo indireto a captura eletrônica ocorre num orbital do tipo π^* , ao passo que a dissociação ocorre num orbital do tipo σ^* o qual é diabaticamente (não Born-

³As integrais de dois elétrons representam o principal custo computacional do Método Multicanal de Schwinger.

Oppenheimer) acoplado ao orbital π^* , isto é:



como ilustrado no painel direito da Fig. 1.2 para ambos os mecanismos.

Existe uma conexão fascinante entre os mecanismos de captura eletrônica dissociativa indireta e fotoestabilidade, uma vez que são mecanismos que surgem da ocupação de orbitais σ^* e π^* em estados ressonantes e estados excitados do alvo neutro, respectivamente. Mais especificamente, a captura eletrônica no orbital π^* dá origem a uma ressonância de vida longa a qual é diabaticamente acoplada à ressonância σ^* dissociativa. O cruzamento da curva de energia potencial da ressonância σ^* com a curva de energia potencial do estado fundamental da molécula neutra estabiliza⁴ o composto e^- -molécula e pode levar à dissociação, ao passo que o cruzamento entre o estado excitado neutro $\pi\sigma^*$ com o estado fundamental, que ocorre no mecanismo de conversão interna fotoinduzido, impede a dissociação (ver Fig. 1.2). As subunidades constituintes do DNA, embora estáveis frente à fotoabsorção, que as leva a estados reativos $\pi\pi^*$, são instáveis frente à captura eletrônica em orbitais π^* .

De fato, a fotoquímica das moléculas de pirrol e adenina pode ser considerada similar no sentido de que os acoplamentos diabáticos (não Born-Oppenheimer) $\pi\pi^*/\pi\sigma^*$ e $\pi\sigma^*/S_0$, onde S_0 é o estado fundamental e $\pi\pi^*$ e $\pi\sigma^*$ são estados eletrônicos excitados, parecem fornecer proteção contra a fotodissociação [27]. O estado excitado $\pi\pi^*$ é, usualmente, opticamente acoplado ao estado fundamental e diabaticamente acoplado ao estado dissociativo $\pi\sigma^*$. Este último, por ser acoplado ao estado fundamental, fornece o mecanismo de conversão interna $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^* \rightarrow S_0$ que converte a energia do fóton em energia vibracional [28], impedindo a molécula de sofrer danos fotoinduzidos⁵. Dado que as bases do DNA absorvem fortemente radiação na faixa do ultravioleta, este e outros canais de conversão interna [30] permitem a dissipação não-radiativa da energia transferida pelo fóton para a molécula em questão, desempenhando assim um papel crucial na fotoestabilidade da vida [31]. Este fato corrobora ainda mais para acreditarmos que a molécula de pirrol é um interessante protótipo para estudos de captura eletrônica dissociativa envolvendo bases de DNA. Apesar disso, existem poucos estudos explorando este assunto envolvendo co-

⁴A partir deste cruzamento, o composto e^- -molécula passa a ter energia menor que o alvo neutro, implicando que a partícula incidente não mais será ejetada para o contínuo.

⁵Para uma compreensão mais detalhada, consultar o extenso artigo “Ultrafast Excited-State Dynamics in Nucleic Acids” [29].

lisões elásticas e menos ainda envolvendo processos inelásticos. Estudos teóricos estão, em sua maioria, limitados a cálculos aproximados de estados ligados, sendo raros os cálculos realistas de seções de choque.

Colisões elétron-molécula possuem também motivação de interesse tecnológico, relacionada aos chamados plasmas de processamento [32, 33]. O conhecimento de seções de choque é de extrema importância para a modelagem desses meios. Os plasmas de processamento possuem larga aplicação industrial, sendo particularmente importantes à microeletrônica.

A modelagem dos plasmas de processamento tornou-se nos dias atuais uma ferramenta necessária para a elaboração de novos dispositivos semicondutores. Entretanto, para a modelagem ser de fato útil, ela deve ser acompanhada por um banco de dados seguro a respeito das propriedades físicas e químicas dos gases e superfícies envolvidas no processo. Dados obtidos nesses meios, referentes aos diversos processos de colisão possíveis, fazem parte deste banco de dados.

Mais recentemente, foi proposta a utilização de plasmas de processamento para o pré-tratamento do material ligno-celulósico, visando a produção de bioetanol a partir de palha e bagaço de cana-de-açúcar [33, 34]. O pré-tratamento da biomassa de cana-de-açúcar por plasmas teria aspectos vantajosos em comparação aos métodos tradicionais de catálise ácida ou enzimática, tais como baixo custo, baixo impacto ambiental, curto tempo de tratamento, ampla possibilidade de controle das descargas e aplicabilidade tanto à quebra da matriz lignocelulósica, quanto à produção de açúcares fermentáveis⁶.

Outra aplicação envolvendo plasmas de processamento está relacionada à descargas elétricas em ambientes de combustão. Um projeto bilateral CNPq/NSF foi estabelecido recentemente entre os grupos teóricos dos professores Marco A. P. Lima (IFGW/UNICAMP) e Vincent McKoy (*California Institute of Technology - EUA*) e experimentais dos professores Murthada A. Khakoo (*California State University - EUA*) e Maria Cristina A. Lopes (UFJF). Este projeto visa realizar um estudo comparativo dos diversos processos decorrentes da colisão de elétrons e moléculas de álcool [metanol (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) e butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)], além de algumas moléculas da gasolina [pentano (C_5H_{12}) e octano (C_8H_{18})]. Entre os processos de interesse, estão colisões elásticas e inelásticas (tanto vibracionalmente, quanto eletronicamente), com especial ênfase àquelas

⁶O Prof. Marco Lima, junto ao Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), coordena um projeto temático da FAPESP envolvendo este assunto, cujo título é *Processing of Sugarcane Cellulose employing Atmospheric Pressure Plasmas* (BIOEN/PRONEX FAPESP).

que acarretam a dissociação das moléculas. Estas dissociações normalmente são guiadas por ressonâncias de forma de baixa energia com decorrente aprisionamento do elétron incidente. Este assunto possui forte correlação com a motivação biológica apresentada anteriormente. Os estudos envolvendo as moléculas de álcool citadas já foram publicados [35,36].

Ainda no que se refere à aplicações dos plasmas, investigações recentes visando aumentar a eficiência dos processos de ignição e combustão levou a formação de novos campos de pesquisa denominados ignição e combustão assistida por plasma (*Ignition- and Plasma-Assisted Combustion*) [37]. Tais tecnologias fazem uso, além do arco voltáico (faísca da vela, que é da ordem de keV), de um feixe de elétrons auxiliar de baixa energia. O feixe de elétrons auxiliar, se calibrado numa energia na qual ressonâncias possam ser formadas, pode ser capaz de aumentar a concentração de espécies reativas. Assim sendo, induzir transformações químicas através desta técnica, cujo interesse seja, por exemplo, diminuir a concentração dos poluentes mais indesejáveis, ou mesmo tornar o combustível mais eficiente, é objeto de pesquisa atual, onde o conhecimento de seções de choque de captura eletrônica dissociativa pode desempenhar um papel importante.

1.2 Importância dos processos de colisão pósitron-molécula

Estudos envolvendo pósitrons de baixas energias têm testemunhado, nos últimos anos, um crescente interesse em física e química de antimatéria [38]. Hoje é amplamente apreciado que pósitrons são úteis não apenas para estudos fundamentais que abrangem testes de Eletrodinâmica Quântica, gravidade de antiátomos e astrofísica, mas também para aplicações científicas e tecnológicas indo de ciência dos materiais até sondagem de processos metabólicos através de tomografia de emissão de pósitrons (PET, do inglês *Positron Emission Tomography*) [39]. Este progresso se baseia, em grande medida, na melhoria de técnicas de acumulação e manipulação de pósitrons, que têm permitido a produção de feixes intensos e de baixa energia [40]. Com respeito à tomografia por emissão de pósitrons, trata-se de uma técnica de grande importância na medicina atual, sendo capaz de mapear funções do cérebro humano estando ele em plena atividade [41]. Graças à esta técnica, tornou-se possível diagnosticar doenças tais como o mal de Alzheimer e a depressão. O conhecimento de seções de choque é essencial para o entendimento dos fundamentos en-

volvidos em PET, bem como dos demais processos citados anteriormente. Em colisões nas quais a partícula incidente é um pósitron, um dos possíveis canais acessíveis no processo de espalhamento é o de aniquilação do pósitron com um dos elétrons do alvo. Assim sendo, além da seção de choque, é de interesse o conhecimento da taxa de aniquilação.

Entretanto, nossa grande motivação para estudos de espalhamento de pósitrons vem da evidência experimental de que ressonâncias vibracionais aumentam a taxa de aniquilação [42–44] em gases moleculares, conforme exemplificado na Fig. 1.3, extraída da Ref. [42], para os hidrocarbonetos C_2H_4 (painel superior) e C_2H_2 (painel inferior). Na verdade, esta figura mostra o comportamento do chamado *parâmetro de aniquilação* (Z_{eff}), que nada mais é do que uma quantidade relacionada à taxa de aniquilação, conforme será discutido em mais detalhes no Cap. 3. Nesta figura, as barras verticais indicam os modos vibracionais ativos no infravermelho de cada molécula, ao passo que as setas mostram o valor máximo do parâmetro de aniquilação. Para a molécula C_2H_4 , note que o Z_{eff} aumenta razoavelmente em torno das energias nas quais localizam-se os modos vibracionais ativos no infravermelho. Já para a molécula de acetileno, podemos notar que o modo vibracional de menor frequência acopla muito mais fortemente ao Z_{eff} do que o modo ativo no infravermelho de maior frequência.

Aumentos no parâmetro de aniquilação podem ser compreendidos teoricamente com o auxílio da seguinte expressão⁷:

$$Z_{eff} = \frac{v\sigma}{\pi r_0^2 c} \lambda_a \tau_c, \quad (1.3)$$

onde v , σ , r_0 , c e τ_c são a velocidade relativa do pósitron, a seção de choque total, o raio clássico do elétron, a velocidade da luz e o tempo de duração da colisão, respectivamente. λ_a é a taxa de aniquilação do pósitron, considerada constante na faixa de energias térmicas ($E \sim 10^{-2}$ eV). Um fato importante a ser notado na Eq. (1.3) é que ela sugere que aumentos no Z_{eff} estarão relacionados com aumentos da seção de choque e/ou do tempo de colisão. A magnitude das seções de choque e o tempo de colisão são determinados, por exemplo, pela formação de estados metaestáveis⁸, situação na qual a dinâmica vibracional não pode ser desprezada já que possui tempo típico comparável ao tempo de colisão. Este fato despertou muita atenção para o acoplamento pósitron-núcleo em processos de colisão, uma vez que a dinâmica nuclear possui papel importante em espalhamentos nos quais a

⁷Ver a seção A.3 do Apêndice A para maiores detalhes.

⁸No espalhamento de pósitrons por moléculas, somente a formação de estados virtuais foram observados.

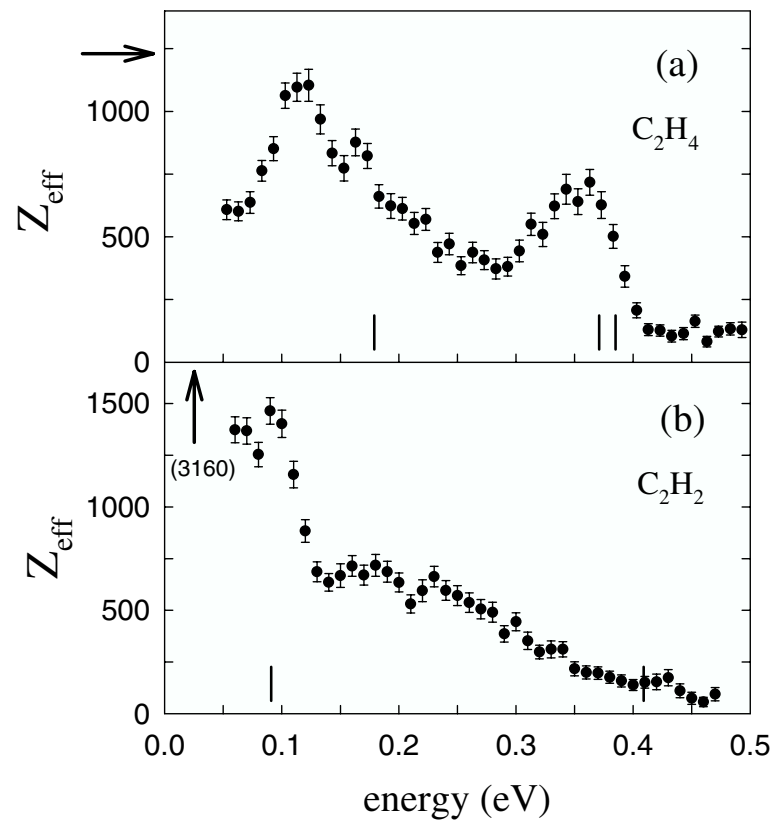


Figura 1.3: Exemplo extraído da Ref. [42] para ilustrar o aumento na taxa de aniquilação associado aos modos vibracionais do alvo. As barras verticais indicam os modos ativos no infravermelho, ao passo que as setas indicam o valor máximo do Z_{eff} .

partícula incidente fica aprisionada temporariamente na região de interação.

Embora considerável conhecimento tenha sido adquirido a partir de teorias e modelos de aniquilação [45–47], a descrição *ab initio* de interações entre pósitron e moléculas poliatômicas ainda é um desafio e detalhes do mecanismo de aniquilação estão ainda por serem desvendados. Neste sentido, estudos computacionais de hidrocarbonetos constituídos por poucos átomos são de fundamental importância, uma vez que são sistemas capazes de formar estados metaestáveis de baixa energia com pósitrons [48, 49], os quais podem transferir energia para os graus de liberdade nucleares. A molécula de acetileno é um bom protótipo para tais estudos, uma vez que, além de ser a menor molécula dentre os hidrocarbonetos, forma estados metaestáveis em processos de colisão envolvendo pósitrons.

Estudos Experimentais

O início da pesquisa moderna experimental com pósitrons ocorreu no final dos anos 40 e início dos anos 50 [50, 51], com a investigação da taxa de aniquilação em gases atômicos e moleculares à pressão atmosférica. Entretanto, trabalhos experimentais envolvendo colisões por pósitrons eram muito complicados em função da dificuldade de conseguir criar feixes monoenergéticos suficientemente intensos. Sendo assim, os feixes criados possuíam uma grande incerteza em energia, o que impossibilitava a realização de experimentos envolvendo, por exemplo, a análise precisa de fenômenos que ocorrem na região do limiar de excitações vibracionais e rotacionais por impacto de pósitrons, bem como a obtenção de taxas de aniquilação dependentes da energia. Os primeiros avanços neste sentido foram obtidos no final dos anos 50 [52] até final dos anos 60 [53], quando passou ser possível criar feixes de pósitrons com resolução de aproximadamente 1.0 eV, mas ainda insuficientes para os estudos exemplificados anteriormente, sendo factível apenas a medição de seções de choque totais [54]. A primeira medida de seção de choque diferencial foi obtida em 1979 [55], sendo realizado um trabalho semelhante envolvendo diversos alvos apenas em 1999 [56]. Entretanto, devido à dificuldade em se obter feixes de pósitrons monoenergéticos de baixa energia e de alta intensidade, somente era possível a medida de seções de choque diferenciais relativas⁹. Além da incerteza em energia, também existem incertezas angulares em experimentos envolvendo espalhamento de pósitrons, uma vez que é

⁹Em outras palavras, isto implica no não conhecimento da magnitude da seção de choque para um dado ângulo, sendo possível apenas relacionar a seção de choque entre os diversos ângulos medidos, em unidades arbitrárias.

uma grande dificuldade obter feixes de pósitrons colimados.

A medição de taxas de aniquilação precisas à temperatura ambiente, para diversas moléculas, tornou-se possível no início da década de 90 com o aprimoramento de armadilhas magnéticas de pósitrons [57]. Novos progressos foram obtidos no final da década de 90 [58], quando passou ser possível criar feixes monoenergéticos extremamente intensos e com resolução em energia de aproximadamente 35 meV, o que possibilitou medidas da taxa de aniquilação dependentes da energia [45]. Foi somente em 2002 que foi publicada a primeira seção de choque diferencial absoluta [59].

1.3 Uma breve comparação entre os espalhamentos de elétrons e pósitrons por moléculas

A interação estática (curto alcance), resultante do potencial Coulombiano do alvo não distorcido (“congelado” durante a colisão), é atrativa no espalhamento de elétrons, ao passo que é repulsiva no espalhamento de pósitrons. Já a interação referente ao potencial de polarização (longo alcance), resultante da deformação da nuvem eletrônica do alvo devido à presença da partícula incidente, é atrativa para ambos os casos. O fato do potencial estático sentido pelo pósitron ser repulsivo e o de polarização ser atrativo, exige uma descrição muito mais completa e precisa dos efeitos de polarização no espalhamento de pósitrons por moléculas comparada a colisões elétron-molécula. Por outro lado, o potencial de troca, resultante da indistinguibilidade entre partículas, contribui somente para o espalhamento de elétrons por moléculas.

Apesar das diferenças entre colisões elétron-molécula e pósitron-molécula, processos de ionização, dissociação e excitação eletrônica, rotacional e vibracional, são análogos em ambos os casos. Porém, processos inexistentes no problema de espalhamento de elétrons podem ocorrer em colisões envolvendo pósitrons e moléculas, tais como a aniquilação do pósitron com um dos elétrons do alvo, resultando em dois ou três raios- γ , a formação do positrônio (estado ligado pósitron-elétron) ou seus compostos. O encontro elétron-pósitron é caracterizado pela formação de uma cúspide (bico), podendo resultar em complicações adicionais à descrição da função de onda de espalhamento. Como será visto no capítulo 2, utilizamos Gaussianas Cartesianas para expansão da função de onda. Entretanto, são funções incapazes de representar cúspides.

1.4 Organização do texto

Nos dois próximos capítulos são apresentadas as teorias utilizadas no desenvolvimento deste projeto de pesquisa. Mais especificamente, no Cap. 2 apresentamos o Método Multicanal de Schwinger, utilizado para cálculos de seções de choque obtidas na aproximação de núcleos fixos. No Cap. 3 apresentamos o formalismo dos Operadores de Projeção de Feshbach, utilizado para incorporar a dinâmica vibracional no processo de colisão. Os resultados obtidos para colisões envolvendo elétrons por moléculas de pirrol e propanol são apresentados e discutidos nos Caps. 4 e 5, respectivamente. Já os resultados obtidos para o espalhamento de pósitrons por moléculas de acetileno e monóxido de carbono são apresentados e discutidos nos Caps. 6 e 7, respectivamente. Por fim, o Cap. 8 apresenta as considerações finais deste trabalho.

Capítulo 2

Teoria I: Núcleos fixos

2.1 O Método Multicanal de Schwinger

O Método Multicanal de Schwinger (SMC) [1–4] é um método que resolve problemas de espalhamento utilizando a aproximação de núcleos fixos, levando em conta apenas graus de liberdade eletrônicos. Por ser um método que preserva a natureza de muitos corpos da função de onda de espalhamento, ao contrário do que ocorre com métodos que fazem uso de potenciais modelos¹, o SMC é capaz de levar em conta o acoplamento multicanal em processos de espalhamento, além de efeitos de polarização do alvo. O SMC foi desenvolvido ao longo da década de 80, criado originalmente apenas para o estudo de espalhamento de elétrons de baixa energia (0 eV a ~ 40 eV) por moléculas de geometria arbitrária, sendo implementado na década de 90 para o estudo de espalhamento de pósitrons [60, 61].

A seguir apresentaremos os principais aspectos envolvidos na construção do SMC.

2.1.1 O Problema de Espalhamento de Elétrons e Pósitrons por Moléculas

O Hamiltoniano que descreve o processo de espalhamento entre uma partícula incidente e uma molécula composta por N elétrons e M núcleos é dado por:

$$H = (H_N + T_{N+1}) + V \equiv H_0 + V , \quad (2.1)$$

¹Potenciais modelos reduzem o problema eletrônico original de $(N + 1)$ corpos a um problema de uma partícula submetida ao potencial estabelecido pelo estado fundamental do alvo.

onde H_N é o operador Hamiltoniano do alvo, T_{N+1} , o operador energia cinética da partícula incidente e V , o potencial de interação entre partícula incidente e alvo molecular. Estas quantidades são definidas por²:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \right\} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}, \quad (2.2)$$

$$T_{N+1} = -\frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2, \quad (2.3)$$

$$V = \pm \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_A|} \mp \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j|}, \quad (2.4)$$

onde Z_J é o número atômico correspondente ao J -ésimo núcleo, $\{\vec{R}\}$ e $\{\vec{r}\}$ são, respectivamente, as coordenadas nucleares e eletrônicas do alvo; \vec{r}_{N+1} é a coordenada da partícula incidente. Na definição dada pela Eq. (2.4), o sinal superior (inferior) é utilizado para o caso de espalhamento de pósitrons (elétrons). H_0 é o Hamiltoniano do sistema sem interação.

A solução do problema de espalhamento em que a partícula incidente, viajando ao longo da direção \vec{k} , encontra o alvo num estado eletrônico α , é dada através da seguinte equação de Schrödinger:

$$(E - H_0) |\Psi_{\vec{k}_\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle = V |\Psi_{\vec{k}_\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle, \quad (2.5)$$

onde a função de onda total de espalhamento $|\Psi_{\vec{k}_\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle$ deve satisfazer a condição de contorno³:

$$\begin{aligned} |\Psi_{\vec{k}_\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle &\xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} |S_{\vec{k}_\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle + \sum_{\alpha'}^{\text{abertos}} f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}} \frac{\exp(i k_{\alpha'} r_{N+1})}{r_{N+1}} \\ &\otimes |\Phi_{\alpha'}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle, \end{aligned} \quad (2.6)$$

²Unidades atômicas são utilizadas em todo o capítulo ($\hbar = m_{e,p} = c = 1$, onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , $m_{e,p}$ e c são a massa do elétron ou pósitron e a velocidade da luz, respectivamente).

³O comportamento assintótico dado na Eq. (2.6) exclui a possibilidade de ionização. Problemas de espalhamento envolvendo potenciais de longo alcance, tal como o potencial Coulombiano, possuem condição de contorno em $r_{N+1} \rightarrow \infty$ diferente da aqui apresentada [62]. Porém, em regimes de baixa energia, tal aproximação é válida, uma vez que canais de ionização estão, muitas vezes, fracamente acoplados aos demais canais abertos.

onde $|S_{\vec{k}_\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle$ é solução do problema sem interação, associada ao Hamiltoniano H_0 , $|\Phi_{\alpha'}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle$ são autoestados de H_N e $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}$ é a amplitude de espalhamento.

A amplitude de espalhamento $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}$ se relaciona com a seção de choque de espalhamento através da expressão⁴:

$$\frac{d}{d\Omega} \sigma_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}} = \frac{k_{\alpha'}}{k_\alpha} |f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}|^2. \quad (2.7)$$

Devido ao fato do SMC solucionar um problema de espalhamento resolvendo a equação de Schrödinger em sua forma integral, denominada *equação de Lippmann-Schwinger*, apresentaremos esta equação a seguir.

2.1.2 A Equação de Lippmann-Schwinger

É muito simples o procedimento para transformar a equação diferencial (2.5) numa equação integral. Para tal, usamos que a solução geral de uma equação diferencial é dada pela solução do problema homogêneo (problema sem interação) somada a uma solução particular da Eq. (2.5), que pode ser obtida através do método da função de Green. Sendo assim, a solução geral da Eq. (2.5) é dada por:

$$|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_\alpha}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.8)$$

que é a chamada equação de Lippmann-Schwinger, onde o superíndice (\pm) identifica a condição de contorno adequada ao problema: $(+)$ implica que para $r_{N+1} \rightarrow \infty$ a onda espalhada será emergente; $(-)$ implica que para $r_{N+1} \rightarrow \infty$ a onda espalhada será convergente. $G_0^{(\pm)}$ é o operador de Green de partícula livre, uma vez que está associado ao operador H_0 . Formalmente podemos expressar $G_0^{(\pm)}$ como:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon}. \quad (2.9)$$

⁴Em nossos cálculos obtemos $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}$ com respeito a um referencial em que o alvo está fixo, ou seja, orientamos o eixo de maior simetria do alvo. Denotamos esta amplitude de espalhamento por $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}^{corpo}$. O fato de calcular $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}^{corpo}$ é uma estratégia para reduzir o esforço computacional, uma vez que podemos explorar a simetria do alvo. A fim de comparar nossos resultados com resultados experimentais, devemos converter $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}^{corpo}$ em $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}^{lab}$, onde $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}^{lab}$ é a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório, isto é, onde o feixe de partículas é orientado ao longo do eixo z (ver Ref. [62] para detalhes da conversão.). Ressaltamos que só faz sentido obter seções de choque diferenciais no referencial do laboratório. Portanto, a amplitude de espalhamento utilizada na Eq. (2.7) deve ser $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}^{lab}$, necessariamente.

Multiplicando a Eq. (2.8) por V , obtemos a seguinte expressão:

$$A^{(\pm)}|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = V|S_{\vec{k}_\alpha}\rangle, \quad (2.10)$$

onde o operador $A^{(\pm)}$ é dado por:

$$A^{(\pm)} = (V - VG_0^{(\pm)}V). \quad (2.11)$$

Para resolver a Eq. (2.10) é necessário representar o operador de Green numa base. A fim de facilitar os cálculos, a base conveniente para ser utilizada é aquela onde H_0 é diagonal. Como $H_0 = H_N + T_{N+1}$, podemos escrever:

$$1_{H_0} = 1_{H_N} \otimes 1_{T_{N+1}} = \sum_{\alpha}^{\frown} |\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha| \otimes \int d^3k |\vec{k}\rangle\langle\vec{k}|, \quad (2.12)$$

ou, numa notação mais compacta:

$$1_{H_0} = \sum_{\alpha}^{\frown} \int d^3k |\Phi_\alpha\vec{k}\rangle\langle\vec{k}\Phi_\alpha|, \quad (2.13)$$

onde o símbolo composto pelo somatório sobreposto à integral representa uma soma sobre os canais discretos do alvo e uma integração sobre seu espectro contínuo.

Utilizando a Eq. (2.13), podemos reescrever a Eq. (2.9) como:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_{\alpha}^{\frown} \int d^3k \frac{|\Phi_\alpha\vec{k}\rangle\langle\vec{k}\Phi_\alpha|}{\frac{k_\alpha^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}, \quad (2.14)$$

onde, além de utilizar que $H_N|\Phi_\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha|\Phi_\alpha\rangle$ e $T_{N+1}|\vec{k}\rangle = \frac{k^2}{2}|\vec{k}\rangle$, utilizamos a seguinte expressão, obtida através da conservação de energia envolvida no processo de colisão:

$$E = \varepsilon_\alpha + \frac{k^2}{2} = \varepsilon_{\alpha'} + \frac{k_{\alpha'}^2}{2}, \quad (2.15)$$

onde E representa a energia total do sistema; ε_α e $\varepsilon_{\alpha'}$ são as energias inicial e final do alvo, respectivamente; k e $k_{\alpha'}$ são os módulos do vetor de onda da partícula incidente e espalhada, respectivamente.

Portanto, resolver a Eq. (2.8) é equivalente a resolver a equação de Schrödinger (2.5) impondo a condição de contorno dada na Eq. (2.6).

2.1.3 Aspectos Teóricos do Método Multicanal de Schwinger

O Método Multicanal de Schwinger é uma extensão da forma bilinear do Princípio Variacional de Schwinger [63], que é dado por⁵:

$$f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}'_\alpha} = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\vec{k}_\alpha}^- | V | \Psi_{\vec{k}'_\alpha}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(-)} | V | S_{\vec{k}'_\alpha}^- \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}'_\alpha}^{(+)} \rangle], \quad (2.16)$$

onde $A^{(+)}$ é dado pela Eq. (2.11).

Cada elemento de matriz contido na expressão acima é também uma amplitude de espalhamento. A razão por optar em trabalhar com esta expressão é porque com esta combinação conseguimos construir um método variacional para a amplitude de espalhamento.

Se a seguinte condição sobre os operadores $A^{(\pm)}$ for satisfeita⁶:

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)}, \quad (2.17)$$

o extremo da Eq. (2.16) para a amplitude de espalhamento leva à solução da equação de Lippmann-Schwinger [Eq. (2.10)]. O operador $A^{(\pm)}$ dado pela Eq. (2.11) satisfaz esta condição. Porém sua implementação computacional não é viável, uma vez que, por meio da função de Green de partícula livre, trata-se de um operador que contém todos os canais do alvo, inclusive os do contínuo. Devemos encontrar uma maneira de tornar viável a implementação computacional desse operador. A alternativa encontrada para resolver esse problema foi projetar a função de Green sobre o espaço de canais abertos do alvo por meio do operador de projeção P dado por:

$$P \equiv \sum_m^{\text{abertos}} |\Phi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|. \quad (2.18)$$

A expressão para o operador $A^{(\pm)}$ que satisfaz a condição dada na Eq. (2.17) e que ainda é viável para ser implementada computacionalmente é dada por⁷:

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{N+1} \left[\hat{H} - \frac{N+1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \quad (2.19)$$

e

⁵Ver Apêndice B, seção B.1, para demonstração.

⁶Ver Apêndice B, seção B.2, para detalhes.

⁷Ver Apêndice B, seção B.3, para demonstração.

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \left[\hat{H} - \frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right], \quad (2.20)$$

referindo-se ao espalhamento de elétrons e pósitrons, respectivamente. $G_P^{(\pm)}$ é a função de Green projetada no espaço de canais abertos do alvo e $\hat{H} \equiv (E - H)$.

A Eq. (2.20) ainda pode ser escrita da forma simplificada⁸:

$$A^{(\pm)} = Q\hat{H}Q + PVP - VG_P^{(\pm)}V, \quad (2.21)$$

onde $Q = (1 - P)$ é o operador de projeção sobre o espaço de canais fechados.

Então, uma vez definida uma expressão para o operador $A^{(\pm)}$ que, além de ser implementável computacionalmente, satisfaz a condição dada pela Eq. (2.17), a construção de um método variacional para a amplitude de espalhamento está garantida. Desta forma, a função de onda total de espalhamento $|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle$ pode ser expandida numa base de funções tentativas $|\chi_\beta\rangle$, isto é:

$$|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = \sum_{\beta} a_{\beta}^{(\pm)}(\vec{k}_\alpha) |\chi_\beta\rangle, \quad (2.22)$$

onde $a_{\beta}^{(\pm)}(\vec{k}_\alpha)$ são parâmetros variacionais. $|\chi_\beta\rangle$ é uma função de $(N+1)$ partículas, obtida, para o espalhamento de elétrons, através do produto antissimetrizado de um autoestado do alvo, $|\Phi_m\rangle$, composto por N partículas, por um orbital de espalhamento, $|\phi_j\rangle$, composto por uma única partícula e descrito através dos orbitais virtuais desocupados provenientes do alvo. Ou seja:

$$|\chi_\beta\rangle = \mathcal{A}|\Phi_m\rangle|\phi_j\rangle. \quad (2.23)$$

Para o espalhamento de pósitrons $|\chi_\beta\rangle$ é dada pelo produto simples de um autoestado do alvo por um orbital de espalhamento, isto é:

$$|\chi_\beta\rangle = |\Phi_m\rangle|\phi_j\rangle. \quad (2.24)$$

Neste caso, todos os orbitais provenientes do alvo são utilizados na expansão da função de onda de espalhamento, inclusive os ocupados, visto que o princípio de exclusão de Pauli é válido somente em situações que envolvam partículas idênticas.

A determinação variacional dos coeficientes $a_{\beta}^{(\pm)}(\vec{k}_\alpha)$ leva à seguinte expressão final para a amplitude de espalhamento:

⁸Demonstração no Apêndice B, seção B.5.

$$f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}'_\alpha} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\alpha\beta} \langle S_{\vec{k}_\alpha} | V | \chi_\alpha \rangle (d^{-1})_{\alpha\beta} \langle \chi_\beta | V | S_{\vec{k}'_\alpha} \rangle, \quad (2.25)$$

onde o elemento de matriz $d_{\alpha\beta}$ é dado por:

$$d_{\alpha\beta} = \langle \chi_\alpha | A^{(+)} | \chi_\beta \rangle. \quad (2.26)$$

Na prática, $|\chi_\beta\rangle$ é construído por funções Gaussianas Cartesianas⁹, ou seja, por funções de quadrado integrável. O SMC permite a utilização deste artifício, uma vez que, além da condição de contorno ser embutida na solução do problema por meio da função de Green, os operadores contidos na expressão para o operador $A^{(\pm)}$ são de curto alcance¹⁰.

No caso de moléculas que possuem um forte momento de dipolo permanente (> 1 Debye), é preciso levar em conta nos cálculos de seções de choque a interação de longo alcance produzida pelo potencial dipolar. Entretanto, a função de onda de espalhamento, por ser expandida numa base de funções Gaussianas Cartesianas, não possui alcance suficiente para descrever a interação dipolar. Em outras palavras, a função de onda de espalhamento utilizada no Método Multicanal de Schwinger não acopla momentos angulares altos (geralmente, $\ell > 10$). Por outro lado, devido à sua natureza numérica, é impossível que o Método Multicanal de Schwinger calcule infinitas ondas parciais. O procedimento usual a fim de recuperar a informação física contida nas ondas parciais mais altas é completar a amplitude de espalhamento obtida pelo Método Multicanal de Schwinger com a amplitude de espalhamento do potencial de dipolo obtida na aproximação do primeiro termo de Born (PTB) [62]. Ou seja, as ondas parciais de menor ℓ são descritas através do Método Multicanal de Schwinger, enquanto as ondas parciais para ℓ maiores serão descritas com o PTB do potencial do momento de dipolo.

O SMC pode realizar cálculos de espalhamento utilizando pseudopotenciais suaves [60] (*norm-conserving pseudopotentials*). A idéia básica deste procedimento é reduzir o esforço computacional envolvido no problema através da substituição dos elétrons de caroço de cada átomo do alvo por um pseudopotencial, sendo necessária, portanto, a descrição somente dos elétrons de valência. Isto possibilita o estudo de moléculas compostas por átomos constituídos por muitos elétrons. O SMC foi implementado com pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter [64].

⁹Maiores detalhes serão discutidos na próxima seção deste capítulo.

¹⁰Os elementos de matriz do operador contido entre colchetes na expressão para o operador $A^{(\pm)}$ referente às Eqs. (2.19) e (2.20) são nulos no contínuo por construção.

Em termos práticos, a redução do esforço computacional devido à utilização de pseudopotenciais vem exatamente do menor número de integrais de dois elétrons a serem calculadas. Tais integrais envolvem três funções Gaussianas e uma onda plana, isto é:

$$\langle G_\alpha G_\beta | V | G_\gamma \vec{k} \rangle = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 G_\alpha(\vec{r}_1) G_\beta(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} G_\gamma(\vec{r}_2) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_2), \quad (2.27)$$

e devem ser calculadas para diversas direções e magnitudes do vetor de onda \vec{k} , além de todas as combinações possíveis das três funções Gaussianas. Entretanto, a utilização de pseudopotenciais permite que as integrais do tipo (2.27) envolvendo os elétrons de caroço sejam substituídas por integrais de apenas um elétron e o pseudopotencial V^{PP} , isto é:

$$\langle G_\alpha | V^{PP} | \vec{k} \rangle = \int d^3 r G_\alpha(\vec{r}) V^{PP} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}). \quad (2.28)$$

A fim de ilustrar a redução do esforço computacional quando se utiliza pseudopotenciais, para N funções de base, teremos N^3 integrais de dois elétrons, ao passo que apenas N do tipo (2.28). Entretanto, esta não é a única vantagem ao se utilizar pseudopotenciais suaves. Uma vez que dão origem a pseudofunções de onda isentas de nós na região de caroço, estas podem ser adequadamente representadas por poucas funções de base¹¹.

Em suma, o SMC possui os seguintes aspectos essenciais: (i) A função de Green utilizada no método incorpora apenas os canais abertos do alvo, sendo, portanto, computacionalmente implementável; (ii) A função de onda de espalhamento pode ser expandida numa base de funções tentativas as quais não precisam, necessariamente, apresentar comportamento assintótico correto, isto porque a condição assintótica de espalhamento [Eq. (2.6)] é embutida na solução do problema por meio da função de Green; (iii) A função de onda de espalhamento necessita ser descrita com precisão somente na região de interação, uma vez que ela sempre aparece multiplicada por operadores de curto alcance na expressão de trabalho para a amplitude de espalhamento [Eq. (2.25)]. O SMC, portanto, permite que a solução de um problema não quadraticamente integrável seja bem aproximada por uma combinação linear de funções tentativas de quadrado integrável. Além disso, o SMC não necessita de nenhuma parametrização, o que o caracteriza como um método *ab initio*.

¹¹Geralmente a descrição de nós exige um grande número de Gaussianas Cartesianas.

2.1.4 Aspectos Numéricos do Método Multicanal de Schwinger

Descrição do Alvo

O estado fundamental do alvo é calculado utilizando a aproximação Hartree-Fock (HF) [65], ou seja, como um determinante de Slater:

$$\Phi_0(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.29)$$

onde $\phi_j(\vec{x}_j) \equiv \psi_j(\vec{r}_j)\sigma(\omega)$, com $\sigma = \alpha, \beta$, é um spin-orbital molecular, constituído pelo produto de um orbital espacial $\psi_j(\vec{r}_j)$ por uma função de spin $\sigma(\omega)$. $\psi_j(\vec{r}_j)$ é construído através de uma combinação linear de orbitais atômicos, os quais são descritos em termos de uma base de funções Gaussianas Cartesianas, definidas como:

$$G_{lmn} = N_{lmn}(x - A_x)^l(y - A_y)^m(z - A_z)^n \exp(-\alpha|\vec{r} - \vec{A}|^2), \quad (2.30)$$

onde \vec{A} é um vetor que define a posição do centro da Gaussiana, o expoente α está relacionado à extensão radial do orbital a ser representado e N_{lmn} é uma constante de normalização. O conjunto $\{lmn\}$ define as características de simetria angular da Gaussiana¹². São utilizadas Gaussianas Cartesianas como funções de base, uma vez que são as únicas a garantirem a analiticidade de todos os elementos de matriz envolvidos no cálculo da amplitude de espalhamento, com exceção daqueles que envolvem o operador $VG_P^{(+)}V$, os quais são obtidos por meio de uma quadratura numérica do tipo Gauss-Legendre.

Com a aproximação HF é possível gerar um conjunto de orbitais ocupados e desocupados, estes últimos denominados *orbitais virtuais* (VO), com os quais podemos construir determinantes que descrevem excitações múltiplas¹³, sendo, portanto, úteis para descrever uma aproximação para estados excitados do alvo molecular. Porém, estes orbitais virtuais são mais adequados para descrever íons negativos, uma vez que descrevem um elétron no campo de N elétrons. Para descrição dos estados excitados são utilizados os chamados *orbitais virtuais aprimorados* (IVO's, do inglês *Improved Virtual Orbitals*) [66], obtidos na

¹²Funções Gaussianas Cartesianas do tipo s serão dadas por $(l+m+n) = 0$, tipo p por $(l+m+n) = 1$, e assim por diante. O SMC permite a utilização de funções de base s , p , d e f , tendo sido implementado recentemente para inclusão de funções f [6].

¹³O SMC está implementado atualmente de forma a descrever apenas excitações simples.

aproximação de caroço congelado no campo de $(N - 1)$ elétrons. Os orbitais desocupados também podem ser descritos através de: (i) *orbitais virtuais modificados* [67] (MVO's, do inglês *Modified Virtual Orbitals*), obtidos no campo de cátions, através da remoção de um determinado número¹⁴ de elétrons de valência do alvo neutro. Por serem mais compactos, apresentam maior densidade na região de valência, favorecendo a convergência dos cálculos; (ii) *orbitais polarizados* [68] (PO's, do inglês *Polarized Orbitals*), que correspondem, em primeira ordem, à resposta dos orbitais ocupados do alvo quando perturbados por um campo elétrico uniforme. Assim, se o alvo possuir N orbitais ocupados, haverá $3N$ orbitais polarizados, correspondendo às três componentes do operador momento de dipolo elétrico.

Níveis de aproximação utilizados para descrição da função de onda de espalhamento

O SMC possibilita tratar efeitos de polarização em diferente níveis, sendo os principais destacados a seguir:

(i) Aproximação estático-troca (ET), na qual a nuvem eletrônica do alvo é mantida congelada em seu estado fundamental durante o processo de colisão, sendo consideradas apenas as interações de Coulomb e de troca (*exchange*). Esta aproximação fornece resultados satisfatórios para energias tipicamente acima de 10 eV.

(ii) Aproximação estático-troca incluindo efeitos de polarização (ETP), que permite a deformação da nuvem eletrônica do alvo devido à presença do elétron incidente. Esta aproximação é conveniente em problemas cuja energia envolvida é menor que 10 eV. A descrição da polarização no SMC é *ab initio*, feita através de excitações virtuais associadas a canais energeticamente fechados do alvo molecular. Para o nível ETP, a função de onda de espalhamento $\Psi_{\vec{k}_\alpha}^-$ é expressa matematicamente pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}_\alpha}^-(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) &= \sum_{\nu} c_{0\nu} \Phi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \phi_{\nu}^0(\vec{r}_{N+1}) + \\ &+ \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu\nu} \Phi_{\mu}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \phi_{\mu}^{\nu}(\vec{r}_{N+1}) \\ &\equiv \sum_{\nu} c_{0\nu} \chi_{\nu}^0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) + \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu\nu} \chi_{\mu}^{\nu}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}), \end{aligned} \quad (2.31)$$

¹⁴A fim de manter o alvo com camada fechada, apenas um número par de elétrons podem ser removidos.

onde $c_{\mu\nu}$ são coeficientes variacionais, Φ_0 (Φ_μ) é o estado fundamental do alvo (estado excitado), ϕ é um orbital de espalhamento. $\chi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})$, dada pelo produto de um autoestado do alvo por um orbital de espalhamento, é denominada configuração, ao passo que todo o conjunto formado por χ é denominado espaço de configurações. Quanto maior for o espaço de configurações, maior será a demanda computacional. O primeiro termo do lado direito da Eq. (2.31) corresponde exatamente à aproximação ET.

(iii) Acoplamento multicanal, que permite a competição entre canais eletrônicos energeticamente acessíveis em processos de espalhamento inelásticos [5].

Vale ressaltar que para colisões envolvendo pósitrons não existe o termo de troca. Sendo assim, para este caso os dois primeiros níveis citados são denominados aproximação estática e aproximação estática incluindo efeitos de polarização. O nível de aproximação da função de onda é definido pela escolha do operador de canais abertos P , dado pela Eq. (2.18), e do espaço de configurações¹⁵.

¹⁵Em todos os problemas tratados neste projeto de pesquisa, P é composto apenas pelo canal eletrônico elástico.

Capítulo 3

Teoria II: Dinâmica Vibracional

Apresentamos no capítulo anterior o problema de espalhamento na aproximação de núcleos fixos, ou seja, onde graus de liberdade nucleares não são levados em conta no processo de colisão. Neste capítulo apresentaremos uma estratégia para inclusão da dinâmica nuclear em problemas de espalhamento.

A fim de resolver vibracionalmente o problema de espalhamento, iremos utilizar o Método Multicanal de Schwinger, discutido no capítulo anterior, combinado com o formalismo dos Operadores de Projeção de Feshbach (FPO, do inglês *Feshbach Projection Operators*) [7–9], que será discutido neste capítulo. Com o Método Multicanal de Schwinger descreveremos a parte eletrônica do problema, enquanto que a dinâmica nuclear será considerada a partir do formalismo FPO. Uma vez que o Método Multicanal de Schwinger resolve o problema eletrônico dentro da aproximação de núcleos fixos, a resolução vibracional será obtida a partir da solução do problema eletrônico para diferentes geometrias do alvo. Unidades atômicas são utilizadas em todo o capítulo.

3.1 Aproximação Adiabática

Nos problemas de espalhamento denominados diretos (ou não ressonantes), o movimento eletrônico pode ser desacoplado do movimento nuclear visto que a partícula incidente atravessa a região de interação com o alvo num intervalo de tempo no qual não há tempo suficiente para que os núcleos modifiquem sua configuração inicial. Sendo assim, a dinâmica nuclear pode ser adequadamente levada em conta através da aproximação adiabática [69]. A Tab. 3.1 apresenta tempos típicos de colisão, excitação eletrônica, rotação e vibração.

Tabela 3.1: **Tempos típicos, em segundos [70].**

Colisão (1 eV)	1×10^{-16}
Colisão (10 eV)	3×10^{-17}
Colisão (30 eV)	2×10^{-17}
Excitação Eletrônica	5×10^{-17}
Excitação Vibracional	1×10^{-14}
Excitação Rotacional	1×10^{-12}

A equação de Schrödinger referente ao problema de colisão no qual a partícula incidente viaja ao longo da direção \vec{k} e encontra o alvo, composto por N elétrons, nos estados eletrônico α e vibracional ν_i , pode ser escrita da seguinte maneira:

$$(H_{ele} + K) |\Psi_{\vec{k}_i, \nu_i}^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}_{N+1}, \vec{R})\rangle = E |\Psi_{\vec{k}_i, \nu_i}^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}_{N+1}, \vec{R})\rangle, \quad (3.1)$$

onde $\{\vec{r}\}$, \vec{r}_{N+1} e $\{\vec{R}\}$ são as coordenadas eletrônicas do alvo, a coordenada da partícula incidente e as coordenadas nucleares, respectivamente. H_{ele} é o Hamiltoniano eletrônico, K é o operador energia cinética nuclear, E é a energia total do sistema e $|\Psi_{\vec{k}_i, \nu_i}^{(+)}\rangle$ é a função de onda total de espalhamento. A função de onda de espalhamento é dependente tanto do vetor de onda da partícula incidente \vec{k}_i , como dos estados eletrônicos α e vibracionais ν do alvo. Entretanto, por simplicidade de notação, omitimos o índice α referente aos estados eletrônicos do alvo da função de onda de espalhamento¹. Se a colisão for direta, a função de onda de espalhamento $|\Psi_{\vec{k}_i, \nu_i}^{(+)}\rangle$ pode ser expressa matematicamente pela seguinte equação:

$$|\Psi_{\vec{k}_i, \nu_i}^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}_{N+1}, \vec{R})\rangle \cong |\phi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}_{N+1}; \vec{R})\rangle |\eta_{\nu_i}(\vec{R})\rangle, \quad (3.2)$$

ou seja, a função de onda de espalhamento, dependente das coordenadas eletrônicas $\{\vec{r}\}$, da coordenada da partícula incidente \vec{r}_{N+1} e das coordenadas nucleares $\{\vec{R}\}$, é aproximada pelo produto de uma função de onda eletrônica $|\phi_{\vec{k}_i}\rangle$, dependente parametricamente das coordenadas nucleares², por um autoestado vibracional do alvo $|\eta_{\nu}(\vec{R})\rangle$. Sendo assim, a

¹Assumimos que durante o espalhamento os graus de liberdade eletrônicos não são alterados (colisões eletronicamente elásticas).

²O sinal de ponto-e-vírgula é utilizado para representar dependência paramétrica sobre as coorde-

amplitude de espalhamento pode ser expressa como:

$$f_{dir} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f, \nu_f}(\vec{r}, \vec{r}_{N+1}, \vec{R}) | V | \Psi_{\vec{k}_{\nu_i}}^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}_{N+1}, \vec{R}) \rangle . \quad (3.3)$$

Como a solução do problema sem interação é dada pela expressão $|S_{\vec{k}_i, \nu_i}(\vec{r}, \vec{r}_{N+1}, \vec{R})\rangle = |S_{\vec{k}_i}(\vec{r}, \vec{r}_{N+1}; \vec{R})\rangle |\eta_{\nu_i}(\vec{R})\rangle$, a Eq. (3.3) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$f_{dir} \cong -\frac{1}{2\pi} \langle \eta_{\nu_f}(\vec{R}) | \langle S_{\vec{k}_i}(\vec{r}, \vec{r}_{N+1}; \vec{R}) | V | \phi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}_{N+1}; \vec{R}) | \eta_{\nu_i}(\vec{R}) \rangle , \quad (3.4)$$

ou ainda,

$$f_{dir} = \langle \eta_{\nu_f}(\vec{R}) | f^{NF} | \eta_{\nu_i}(\vec{R}) \rangle , \quad (3.5)$$

onde f^{NF} é a amplitude de espalhamento dependente apenas parametricamente das coordenadas nucleares, podendo, portanto, ser calculada na aproximação de núcleos fixos, com o Método Multicanal de Schwinger, por exemplo. Uma vez determinados os autoestados vibracionais do alvo, que podem ser obtidos através da técnica *Energy Screening* [71], por exemplo, a amplitude de espalhamento vibracionalmente resolvida será obtida a partir da realização da integração sobre as coordenadas nucleares na Eq. (3.5).

Entretanto, em problemas de colisão nos quais a partícula incidente atravessa a região de interação num intervalo de tempo longo suficiente para que os núcleos modifiquem sua configuração inicial, implicando no acoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear, a aproximação adiabática torna-se inválida. Conforme pode ser visto na Tab. 3.1, graus de liberdade vibracionais possuem tempo típico da ordem de $\sim 10^{-14}s$, ao passo que espalhamentos que capturam temporariamente a partícula incidente no potencial do alvo (ou, simplesmente, espalhamentos ressonantes) possuem tempos típicos que podem chegar a $\sim 10^{-10}s$ [13], sendo o tempo de colisão dependente do mecanismo que aprisiona o projétil³. A inclusão da dinâmica nuclear em problemas de colisão deste tipo deve ser feita através de métodos mais sofisticados, tais como o formalismo FPO [7], discutido a seguir.

nadas nucleares.

³Ver Apêndice A, seção A.1, para uma discussão mais detalhada sobre mecanismos de aprisionamento temporário da partícula incidente no potencial do alvo.

3.2 Formalismo dos Operadores de Projeção de Feshbach

O formalismo FPO [8, 9], o qual é discutido em detalhes na literatura, descreve qualquer processo de colisão como dado pela captura temporária da partícula incidente no potencial do alvo, via formação de estados virtuais ou ressonâncias, seguida de sua ejeção para o contínuo. Sendo assim, o formalismo FPO postula a existência de um estado discreto $|\phi_d\rangle$ (Born-Oppenheimer de $(N + 1)$ corpos) associado à captura da partícula incidente⁴ no processo de colisão, cujo autovalor é dado por:

$$\epsilon_d(q) = \langle \phi_d | H_{ele} | \phi_d \rangle - V_0(q) , \quad (3.7)$$

onde q é a coordenada vibracional e $V_0(q)$ é a superfície de energia potencial referente ao estado eletrônico fundamental. Por simplicidade, uma única coordenada vibracional é assumida.

O formalismo FPO, através dos operadores de projeção \mathcal{Q} e \mathcal{P} ⁵, os quais projetam nos subespaços discreto e contínuo, respectivamente, decompõe a função de onda de espalhamento nas componentes $|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle \equiv \mathcal{Q}|\Psi_{\vec{k}_i, \nu_i}^{(+)}\rangle$ e $|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle \equiv \mathcal{P}|\Psi_{\vec{k}_i, \nu_i}^{(+)}\rangle$, com $|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle$ e $|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle$ descrevendo as contribuições discreta e contínua do processo de colisão, respectivamente.

Assumindo a existência de um único estado discreto no processo de colisão, isto é, que apenas uma ressonância⁶ seja formada no intervalo de energia de interesse, definimos o operador \mathcal{Q} como:

$$\mathcal{Q} \equiv |\phi_d\rangle\langle\phi_d| . \quad (3.8)$$

O operador \mathcal{P} é definido como $(1 - \mathcal{Q})$, implicando que os operadores de projeção de Feshbach são ortogonais. Como todo operador de projeção, satisfazem as relações $\mathcal{Q}^2 = \mathcal{Q}$ e $\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}$. Além disso, \mathcal{Q} e \mathcal{P} são definidos de modo a projetar somente sobre a componente eletrônica da função de onda, isto é:

⁴Na representação das coordenadas, tem-se:

$$\langle \vec{r}, \vec{r}_{N+1}, \vec{R} | \phi_d \rangle = \phi_d(\vec{r}, \vec{r}_{N+1}; \vec{R}) . \quad (3.6)$$

⁵Os operadores \mathcal{Q} e \mathcal{P} utilizados no formalismo FPO *não* são os mesmos utilizados no desenvolvimento do Método Multicanal de Schwinger, conforme pode ser notado através de suas definições.

⁶Ressonâncias de forma só foram observadas para o espalhamento de elétrons por moléculas. Experimentalmente, tais ressonâncias jamais foram observadas para o espalhamento de pósitrons por moléculas.

$$\mathcal{Q}\mathcal{P} = \mathcal{P}\mathcal{Q} = [K, \mathcal{Q}] = [K, \mathcal{P}] = 0 , \quad (3.9)$$

ou seja, o acoplamento discreto-contínuo é estritamente eletrônico, isto é:

$$\mathcal{Q}H\mathcal{P} = \mathcal{Q}(H_{ele} + K)\mathcal{P} = \mathcal{Q}H_{ele}\mathcal{P} . \quad (3.10)$$

Vamos então aplicar os operadores de projeção de Feshbach no nosso problema. Inserindo a unidade $(\mathcal{Q} + \mathcal{P})$ no lado esquerdo da Eq. (3.1) e projetando-a ora sobre \mathcal{Q} , ora sobre \mathcal{P} , obtemos as seguintes equações acopladas:

$$(E - H_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}})|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle = H_{\mathcal{Q}\mathcal{P}}|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle , \quad (3.11)$$

$$(E - H_{\mathcal{P}\mathcal{P}})|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle = H_{\mathcal{P}\mathcal{Q}}|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle , \quad (3.12)$$

onde $H_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}} = \mathcal{Q}H\mathcal{Q}$ e assim por diante.

Como estamos interessados em calcular a amplitude de espalhamento, ou seção de choque, que é uma grandeza determinada no contínuo, é mais adequado trabalhar com uma equação para $|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle$. Uma solução geral⁷ para $|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle$ é dada por:

$$|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle = \frac{1}{E - H_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}}}H_{\mathcal{Q}\mathcal{P}}|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle . \quad (3.13)$$

Sendo assim, a equação para $|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle$ será dada por:

$$(E - H_{\mathcal{P}\mathcal{P}})|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle = H_{\mathcal{P}\mathcal{Q}}\frac{1}{E - H_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}}}H_{\mathcal{Q}\mathcal{P}}|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle . \quad (3.14)$$

Observando a Eq. (3.14), podemos notar que seu lado esquerdo carrega informação apenas do espalhamento de fundo (*background scattering*), enquanto seu lado direito traz informação referente ao acoplamento discreto-contínuo. Em situações deste tipo, a *Teoria de Espalhamento por Dois Potenciais*⁸ [62] fornece imediatamente uma expressão para a amplitude de espalhamento de excitação vibracional:

$$f_{\nu_i \rightarrow \nu_f} = -\frac{1}{2\pi} \left[T_{\nu_i \rightarrow \nu_f}^{bg} + \langle \Psi_{\mathcal{P}}^0 | H_{\mathcal{P}\mathcal{Q}} | \Psi_{\mathcal{Q}} \rangle \right] , \quad (3.15)$$

⁷O fato do operador \mathcal{Q} projetar no espaço discreto faz com que a solução geral para $|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle$ coincida com uma solução particular, uma vez que a solução homogênea associada é nula.

⁸Ver Apêndice C para uma breve revisão desta teoria. Maiores detalhes são encontrados na literatura [62].

onde $T_{\nu_i \rightarrow \nu_f}^{bg}$ é a matriz T associada ao espalhamento de fundo para a transição $\nu_i \rightarrow \nu_f$. ν_i (ν_f) refere-se ao autoestado vibracional inicial (final) do alvo. $|\Psi_{\mathcal{P}}^0\rangle$ é uma solução do espalhamento de fundo e pode ser obtida através da aproximação adiabática, isto é:

$$|\Psi_{\mathcal{P}}^0\rangle \cong |\phi_{\vec{k}}^{\mathcal{P}}\rangle |\eta_{\nu_i}\rangle, \quad (3.16)$$

onde $|\phi_{\vec{k}}^{\mathcal{P}}\rangle$ é uma função de onda eletrônica, dependente apenas parametricamente das coordenadas nucleares; $|\eta_{\nu_i}\rangle$ é um autoestado vibracional do alvo neutro.

Por outro lado, a contribuição referente ao acoplamento discreto-contínuo para a amplitude de espalhamento será encontrada a partir da obtenção de $|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle$. Após longa manipulação algébrica [8], a seguinte equação pode ser encontrada⁹:

$$|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle = \frac{1}{E - K - V_{opt}(E - \tilde{H}_N)} \Gamma^{1/2}(E) |\eta_{\nu_i}\rangle, \quad (3.17)$$

onde V_{opt} , denominado *potencial óptico*, é uma quantidade complexa e dependente da energia, dada por:

$$V_{opt}(E - \tilde{H}_N) = V_0(q) + \epsilon_d(q) + \Delta(E - \tilde{H}_N) - \frac{i}{2} \Gamma(E - \tilde{H}_N), \quad (3.18)$$

onde $\tilde{H}_N = (K + V_0)$ é o Hamiltoniano vibracional do alvo. O acoplamento discreto-contínuo está diretamente associado à largura Γ e ao *level shift* Δ , de acordo com as seguintes expressões:

$$\Gamma(E - \tilde{H}_N) = 2\pi \int k dk \int d\vec{k} U_{\vec{k}} \delta\left(E - \tilde{H}_N - \frac{k^2}{2}\right) U_{\vec{k}}^* \quad (3.19)$$

e

$$\Delta(E - \tilde{H}_N) = \frac{1}{2\pi} \wp \int dE' \frac{\Gamma(E - \tilde{H}_N)}{E - E'}, \quad (3.20)$$

com $U_{\vec{k}} = \langle \phi_d | H_{ele} | \phi_{\vec{k}}^{\mathcal{P}} \rangle$ sendo exatamente o acoplamento discreto-contínuo, uma vez que está relacionado à amplitude de captura e ejeção da partícula incidente. \wp indica o valor principal de Cauchy.

Finalmente, a expressão final para a seção de choque de excitação vibracional, obtida a partir das Eqs. (3.15), (3.16) e (3.17), é dada por:

⁹Todos os operadores envolvidos nesta expressão dependem da coordenada vibracional q , omitida por simplicidade no desenvolvimento do formalismo.

$$\sigma_{\nu_i \rightarrow \nu_f} = \frac{\pi}{k_i^2} \left| T_{\nu_i \rightarrow \nu_f}^{bg} + \langle \eta_{\nu_f} | \Gamma^{1/2}(E_f) \frac{1}{E - K - V_{opt}(E - \tilde{H}_N)} \Gamma^{1/2}(E) | \eta_{\nu_i} \rangle \right|^2. \quad (3.21)$$

A interpretação física da Eq. (3.21) pode ser entendida da seguinte maneira. Uma partícula incidente no contínuo possui probabilidade finita de captura, associada à largura $\Gamma(E)$, no estado discreto $|\phi_d\rangle$, o qual eventualmente decairá para o contínuo por ejeção da partícula incidente, com probabilidade associada à largura $\Gamma(E_f)$. Os núcleos, que inicialmente se movimentam na superfície de energia potencial do alvo neutro, passam a ser regidos por uma nova superfície de energia potencial, dada pelo composto alvo-partícula incidente, durante a captura temporária do projétil. Excitações vibracionais poderão ocorrer neste processo desde que haja transferência de energia da partícula incidente para os núcleos.

Parâmetro de Aniquilação (Z_{eff})

Quando a partícula incidente envolvida no processo de colisão for um pósitron, um dos possíveis canais de decaimento poderá ser a sua aniquilação com um dos elétrons que compõem o alvo. Um grande avanço na área de espalhamento de pósitrons de baixas energias por moléculas é a evidência experimental de que vibrações contribuem para o aumento da taxa de aniquilação [42–44].

A taxa de aniquilação para um feixe monoenergético de pósitrons incidindo sobre um gás constituído por n moléculas por unidade de volume, compostas cada uma por N elétrons, é dada pela seguinte equação [72]:

$$\Gamma_{ani} = \pi r_0^2 c n \sum_{j=1}^N \langle \Psi_{\vec{k}_i, \nu_i}^{(+)}(\{\vec{r}_j\}, \vec{r}_p) | \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Psi_{\vec{k}_i, \nu_i}^{(+)}(\{\vec{r}_j\}, \vec{r}_p) \rangle, \quad (3.22)$$

onde r_0 e c são o raio clássico do elétron e a velocidade da luz, respectivamente. $|\Psi_{\vec{k}_i, \nu_i}^{(+)}\rangle$ é a função de onda que descreve o espalhamento pósitron-alvo, ao passo que $\{\vec{r}_j\}$ e \vec{r}_p denotam as coordenadas eletrônicas do alvo e a coordenada do pósitron, respectivamente. $\delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p)$ é o operador de posição. Se a força de correlação entre pósitrons e elétrons for desprezada, implicando que o pósitron possa ser descrito por uma onda plana, a taxa de aniquilação será dada pela expressão:

$$\Gamma_{ani} = \pi r_0^2 c n N. \quad (3.23)$$

Entretanto, para espalhamentos de baixas energias, não é adequado desprezar a correlação entre pósitrons e elétrons. Nestes casos, a taxa de aniquilação será dada por:

$$\Gamma_{ani} = \pi r_0^2 c n Z_{\text{eff}} , \quad (3.24)$$

com

$$Z_{\text{eff}} \equiv \langle \Psi_{\vec{k}_i, \nu_i}^{(+)}(\{\vec{r}_j\}, \vec{r}_p) | \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Psi_{\vec{k}_i, \nu_i}^{(+)}(\{\vec{r}_j\}, \vec{r}_p) \rangle . \quad (3.25)$$

A menos de uma constante de normalização, Z_{eff} é a densidade eletrônica sobre o pósitron. Z_{eff} é denominado parâmetro de aniquilação, interpretado no passado como o número efetivo de elétrons que contribuem para a taxa de aniquilação, justificando o subíndice utilizado na notação acima. No entanto, sabe-se hoje que, à temperatura ambiente, o valor do parâmetro de aniquilação pode ser até seis ordens de grandeza maior que o número de elétrons que compõem o alvo que participa do processo de colisão [73]. A Eq. (3.24) revela que Z_{eff} pode ser imediatamente extraído das taxas de aniquilação experimentais.

O uso dos projetores de Feshbach decompõe a função de onda de espalhamento nas componentes discreta e contínua, conforme já vimos anteriormente. Desta forma, a expressão para Z_{eff} pode ser reescrita como¹⁰:

$$Z_{\text{eff}} = \langle \Psi_{\mathcal{Q}} | \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Psi_{\mathcal{Q}} \rangle , \quad (3.28)$$

onde foi levado em conta que a aniquilação ocorre na região de interação entre alvo e pósitron incidente. Em outras palavras, o pósitron no contínuo possui baixa densidade na região do alvo e está fracamente acoplado aos graus de liberdade nucleares. Substituindo a Eq. (3.17) obtida para $|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle$ na Eq. (3.28), obtemos:

$$Z_{\text{eff}} = \frac{\pi}{k_i} \langle \eta_{\nu_i} | \frac{\Gamma^{1/2}(E)}{\left[E - K - V_{opt}(E - \tilde{H}_N) \right]^\dagger} \rho_d(q) \frac{\Gamma^{1/2}(E)}{\left[E - K - V_{opt}(E - \tilde{H}_N) \right]} | \eta_{\nu_i} \rangle , \quad (3.29)$$

¹⁰A expressão exata para Z_{eff} é dada por:

$$Z_{\text{eff}} = \langle \Psi_{\mathcal{P}} | \hat{\rho} | \Psi_{\mathcal{P}} \rangle + \langle \Psi_{\mathcal{Q}} | \hat{\rho} | \Psi_{\mathcal{Q}} \rangle + \langle \Psi_{\mathcal{P}} | \hat{\rho} | \Psi_{\mathcal{Q}} \rangle + \langle \Psi_{\mathcal{Q}} | \hat{\rho} | \Psi_{\mathcal{P}} \rangle , \quad (3.26)$$

onde

$$\hat{\rho} \equiv \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) . \quad (3.27)$$

com $\rho_d(q)$, a densidade eletrônica sobre o pósitron, dada por:

$$\rho_d(q) = \langle \phi_d | \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \phi_d \rangle . \quad (3.30)$$

Parametrização do Potencial Complexo

O potencial óptico nas Eqs. (3.21) e (3.29) depende tanto da energia de colisão E , quanto da coordenada vibracional q . Uma vez que a dependência em energia é importante na vizinhança do limiar de excitação vibracional, um modelo de parametrização similar ao proposto nas Refs. [74, 75] será utilizado para descrever analiticamente a dependência sobre E . Já a dependência sobre q do potencial complexo será tratada numericamente.

Da teoria formal de espalhamento [76, 77], é bem conhecido que a decomposição da matriz T obtida na aproximação de núcleos fixos é equivalente à decomposição da autofase de espalhamento obtida na aproximação de núcleos fixos, isto é:

$$\delta(E) = \delta_{bg}(E) + \delta_d(E) , \quad (3.31)$$

com

$$\delta_d(E) = -\tan^{-1} \left(\frac{(1/2)\Gamma(E)}{E - \epsilon_d - \Delta(E)} \right) , \quad (3.32)$$

onde $\delta_{bg}(E)$ e $\delta_d(E)$ são as contribuições contínua e discreta para a autofase de espalhamento.

Seguindo a proposta de Domcke e colaboradores [9, 75] para onda s , que é dominante no espalhamento de baixa energia, o seguinte modelo é assumido para a largura $\Gamma(E)$ e *level shift* Δ , onde a lei de *threshold* de Wigner [78] ($\Gamma \sim E^{(\ell+1)/2}$) foi imposta:

$$\Gamma(E) = \sum_{\alpha=1}^n A_{\alpha} E^{1/2} \exp(-b_{\alpha} E) \equiv \sum_{\alpha=1}^n \Gamma_{\alpha} \quad (3.33)$$

e

$$\Delta(E) = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \left[\frac{A_{\alpha}}{\sqrt{\pi b_{\alpha}}} - \Gamma_{\alpha}(E) \left| \operatorname{erf} \left(i \sqrt{b_{\alpha} E} \right) \right| \right] , \quad (3.34)$$

onde erf é uma função erro [79]. A contribuição da autofase para o espalhamento de fundo, $\delta_{bg}(E)$, é dada por:

$$\delta_{bg}(E) = aE^{1/2} . \quad (3.35)$$

$\{a, A_\alpha, b_\alpha\}$ são parâmetros do modelo os quais são obtidos a partir de uma regressão não linear (mínimos-quadrados) da autofase de núcleos fixos obtida com o Método Multicanal de Schwinger. ϵ_d , a energia associada ao estado eletrônico discreto $|\phi_d\rangle$, também é obtida como um parâmetro do modelo. Como consequência, a dependência da matriz T sobre as coordenadas nucleares pode ser obtida a partir da interpolação dos parâmetros do modelo em um intervalo $q_{min} \leq q \leq q_{max}$ de interesse, permitindo, assim, uma representação dos operadores envolvidos no modelo na base dos autoestados vibracionais do alvo (η_ν). O modelo utilizado permite tratar analiticamente a dependência do potencial complexo (Δ, Γ) em relação à energia, permitindo o estudo dos pólos da Eq. (3.20), o que nos dá intuição a respeito da seção de choque vibracionalmente resolvida, bem como do parâmetro de aniquilação.

Sendo assim, a expressão de trabalho para a seção de choque de excitação vibracional é dada por:

$$\sigma_{\nu_i \rightarrow \nu_f} = \frac{\pi}{k_i^2} \left| T_{\nu_i \rightarrow \nu_f}^{bg} + \sum_{\nu\mu} \Gamma_{f\mu}^{1/2}(E_f) [\mathcal{D}^{-1}]_{\mu\nu} \Gamma_{\nu i}^{1/2}(E) \right|^2, \quad (3.36)$$

onde

$$\mathcal{D}_{\mu\nu} = \langle \eta_\mu | \left[E - K - V_{opt}(E - \tilde{H}_N) \right] | \eta_\nu \rangle. \quad (3.37)$$

$\Gamma_{\mu\nu}(E)$ e $\Delta_{\mu\nu}(E)$, elementos das matrizes $\Gamma(E - \tilde{H}_N)$ e $\Delta(E - \tilde{H}_N)$, respectivamente, são dados por:

$$\Gamma_{\mu\nu}(E) = \langle \eta_\mu | \Gamma(E - \tilde{H}_N) | \eta_\nu \rangle = \sum_j \langle \eta_\mu | \Gamma^{1/2}(E - \epsilon_j) | \eta_j \rangle \langle \eta_j | \Gamma^{1/2}(E - \epsilon_j) | \eta_\nu \rangle \quad (3.38)$$

e

$$\begin{aligned} \Delta_{\mu\nu}(E) &= \langle \eta_\mu | \Delta(E - \tilde{H}_N) | \eta_\nu \rangle = \\ &= \frac{1}{2\pi} \sum_j \oint \int dE' \frac{\langle \eta_\mu | \Gamma^{1/2}(E' - \epsilon_j) | \eta_j \rangle \langle \eta_j | \Gamma^{1/2}(E' - \epsilon_j) | \eta_\nu \rangle}{E - E'}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

ϵ_j é o autovalor associado ao autoestado vibracional $|\eta_{\nu_j}\rangle$ do alvo. A integração envolvida na Eq. (3.39) é efetuada através de uma quadratura numérica.

Já o parâmetro de aniquilação possui a seguinte expressão de trabalho:

$$Z_{\text{eff}} = \frac{\pi}{k_i} \sum_{\nu\mu} \Gamma_{i\mu}^{1/2} [\mathcal{D}^{\dagger-1}]_{\mu\nu} \rho_d(q) [\mathcal{D}^{-1}]_{\nu\mu} \Gamma_{\mu i}^{1/2}. \quad (3.40)$$

Capítulo 4

Espalhamento de Elétrons por Moléculas de Pirrol

Existem diversos estudos, teóricos e experimentais, que apontam que elétrons de baixa energia, gerados pela interação de radiação ionizante com células e tecidos, podem provocar danos ao DNA, tais como a quebra de fitas simples e duplas [10, 15–17, 20, 27, 28, 30, 31, 80–83]. Uma das principais conclusões destes estudos foi a constatação de que tais danos ocorrem a partir da captura temporária de elétrons (ressonâncias) de baixa energia (até 20 eV), seguida de processos dissociativos. Entretanto, foi a constatação de que os danos causados no DNA ocorrem localmente, ou seja, independentes da sua estrutura, que motivou a comunidade científica na área de espalhamento a estudar interações envolvendo bases do DNA (ver, por exemplo, as Refs. [16, 17]) ou mesmo os precursores biológicos (ver, por exemplo, as Refs. [18, 19]). Precursores biológicos¹ são importantes quando altos custos computacionais impedem o estudo *ab initio* de sistemas que contêm muitos elétrons. A busca por ressonâncias constitui o primeiro passo a ser dado num estudo desta natureza, tanto por teóricos, quanto por experimentais. As subunidades do DNA são estruturas capazes de capturar elétrons tanto em orbitais desocupados localizados no anel aromático (ressonância do tipo π^* , geralmente não-dissociativa), quanto em orbitais antiligantes localizados sobre as ligações polares (ressonância σ^* , geralmente dissociativa).

A molécula de pirrol (C_4H_4NH) é composta por um anel aromático que contém quatro átomos de carbono e um átomo de nitrogênio, ao qual está ligado um átomo de hidrogênio, conforme pode ser visto na Fig. 4.1, tratando-se de um sistema que contém um anel aromático e uma coordenada de dissociação (ligação polar σ_{NH}). Conforme veremos

¹A definição de precursores biológicos foi dada no Cap. 1.

mais adiante neste capítulo, a existência de ressonâncias π^* e σ^* em colisões envolvendo elétrons de baixa energia por moléculas de pirrol valida a escolha desta molécula como um protótipo adequado para estudos *ab initio* de captura eletrônica dissociativa em biomoléculas. Nosso objetivo é estudar a dissociação do pirrol por impacto de elétrons de baixa energia mediada por ressonâncias.

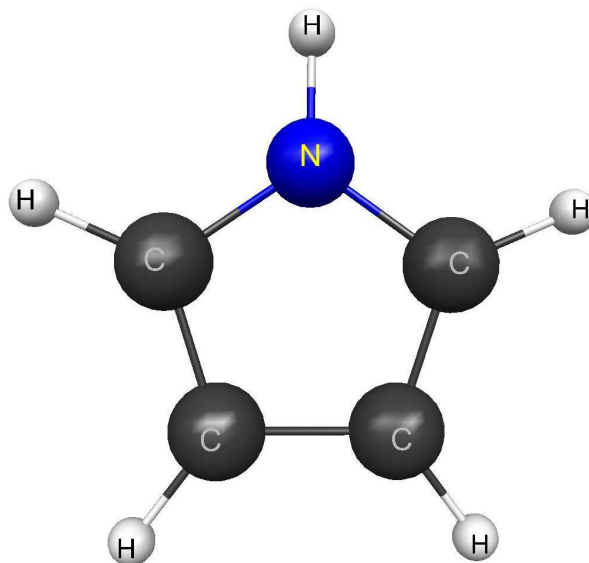


Figura 4.1: Estrutura geométrica da molécula de pirrol.

Este é um longo estudo a ser realizado, sendo a construção da superfície de energia potencial (PES, do inglês *Potential Energy Surface*) das ressonâncias (determinação da largura e posição) o primeiro passo a ser dado na elaboração da dinâmica de dissociação. Ressonâncias, por serem estados temporários, possuem superfícies de potencial complexas (tempo de vida finito), não locais e dependentes da energia, o que torna nosso estudo bastante complicado. A construção de uma PES exige diversos cálculos de espalhamento obtidos na aproximação de núcleos fixos para diferentes configurações do alvo. Através de uma regressão não linear da autofase de espalhamento calculada na aproximação de núcleos fixos, extraímos, para cada geometria nuclear, os parâmetros necessários para construção do potencial complexo, conforme discutido no Capítulo 3. De posse da PES, utilizaremos o formalismo FPO para calcular seções de choque de captura dissociativa. Ressaltamos que este trabalho ainda está em andamento, estando em fase de construção as PES's referentes às ressonâncias π^* e σ^* encontradas neste estudo. Entretanto, antes de iniciar os cálculos de espalhamento para diversas geometrias nucleares, calculamos

seções de choque para a geometria de equilíbrio do alvo tendo como interesse localizar e caracterizar as ressonâncias existentes no sistema elétron-pirrol. Além disso, o interesse também é mostrar que a molécula de pirrol é um dos precursores biológicos mais simples para estudos *ab initio*, com o objetivo de proporcionar um conhecimento mais profundo dos mecanismos subjacentes aos danos causados no DNA por impacto de elétrons de baixa energia mediados por captura eletrônica dissociativa.

A seguir são mostrados os resultados para o espalhamento de elétrons por moléculas de pirrol obtidos com o Método Multicanal de Schwinger [1–5] implementado com pseudopotenciais [60], efetuados na aproximação de núcleos fixos para a geometria de equilíbrio do alvo e calculados para energias no intervalo 0.2 eV – 12 eV. A otimização da geometria do estado fundamental do alvo (ver Tab. 4.1, em formato Matriz Z ²) foi feita com o programa GAMESS [84], na aproximação Hartree-Fock [65], a partir da base³ 6-311++G (1d,1p). A molécula de pirrol pertence ao grupo pontual C_{2v} , cujas representações irredutíveis são A_1 , B_1 , B_2 e A_2 . Dois níveis diferentes foram utilizados para descrever a função de onda de espalhamento: (i) aproximação estático-troca (ET); (ii) aproximação estático-troca incluindo efeitos de polarização (ETP). Para ambos os níveis, o projetor de canais abertos P , apresentado no Capítulo 2, é composto apenas pelo estado fundamental eletrônico do alvo. O estado fundamental do alvo foi obtido na aproximação Hartree-Fock restrito [65], enquanto os orbitais desocupados provenientes da descrição do alvo são

²A maneira como se lê as informações de uma matriz Z é a seguinte: toma-se o átomo da primeira linha como origem das coordenadas. A segunda linha informa, em sua terceira coluna, a distância que o átomo citado em sua primeira coluna está do átomo da primeira linha. A terceira linha informa que o átomo de sua primeira coluna: (i) está ligado ao átomo da linha 1 pela distância descrita em sua terceira coluna; (ii) forma o ângulo descrito em sua quinta coluna com o átomo da primeira coluna da linha 2. Para as demais linhas, a leitura segue de maneira análoga.

³6-311++G (1d,1p) é um conjunto de funções de base Gaussianas, composto por quatro tipos de funções para descrever a estrutura eletrônica dos átomos envolvidos no problema. A primeira delas é resultante da contração de seis Gaussianas primitivas do tipo s em uma, a segunda é obtida pela contração de três Gaussianas primitivas do tipo s e p e a terceira e a quarta são funções Gaussianas não contraídas do tipo s e p . A primeira função descreve os elétrons de caroço, ao passo que as demais descrevem os elétrons de valência do átomo. O primeiro símbolo “+” implica na adição de uma função Gaussianas altamente difusa do tipo s e p nos átomos pesados, ao passo que o segundo símbolo “+” implica na adição de apenas uma função do tipo s no átomo de hidrogênio. (1d,1p) são funções de polarização que são adicionadas aos átomos: as funções do tipo d , aos átomos pesados; do tipo p , aos átomos de hidrogênio. A adição de funções de polarização a um conjunto de funções de base permite uma melhor descrição dos orbitais atômicos. Por essa razão, esse conjunto de funções de base possui tal nomenclatura.

do tipo orbitais virtuais modificados (MVO) [67]. Os MVO's foram gerados a partir da remoção de quatro elétrons do alvo. Para a simetria A_1 , além dos MVO's, foram utilizados também orbitais polarizados (PO) [68] para descrever os orbitais desocupados do alvo. É esperado que a combinação de MVO's com orbitais polarizados leve em conta a correlação de curto alcance e efeitos de polarização de longo alcance, descrevendo, assim, adequadamente as ressonâncias da simetria A_1 e o largo espalhamento de fundo. Efeitos de correlação-polarização foram levados em conta através de excitações simples do alvo, geradas a partir dos orbitais ocupados de valência, para um conjunto de orbitais desocupados.

Tabela 4.1: Geometria de equilíbrio da molécula de pirrol, obtida com o programa GAMESS [84] (Formato matriz Z).

Centro		$\vec{r}(a_0)$		Ângulo (graus)		Ângulo (graus)
C						
C	1	2.698				
C	1	2.567	2	107.08		
C	2	2.567	1	107.08	3	0.0000
N	3	2.575	1	108.16	4	0.0000
H	5	1.873	3	125.25	4	180.00
H	4	2.022	5	121.24	2	180.00
H	3	2.022	5	121.24	1	180.00
H	2	2.023	4	125.92	1	180.00
H	1	2.023	3	125.92	2	180.00

A base de Gaussianas Cartesianas utilizada para descrição do alvo e função de onda de espalhamento (ver Tab. 4.2) é $5s5p2d$ para os átomos de carbono e nitrogênio [85] e $(4s)/[3s]$ para os átomos de hidrogênio⁴ [86]. A fim de que o orbital de menor energia (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) σ^* leve em conta o caráter de

⁴Este é o formato padrão empregado para indicar o uso de funções de base contraídas. A quantidade e o tipo de função utilizada são descritos entre parentêses e à esquerda da barra. Os colchetes à direita da barra são utilizados para indicar somente as contrações realizadas. Por exemplo, para os átomos de hidrogênio da molécula de pirrol, foram utilizadas quatro funções do tipo s as quais foram contraídas a três funções. Como não houve contração nas funções do tipo p , é usual não repeti-las dentre os colchetes.

orbital $3s$ de Rydberg [27], a base do átomo de hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio foi ampliada com um conjunto $2s1p$ de orbitais atômicos difusos, obtidos pela sucessiva divisão dos expoentes por 3.0 (ver Tab. 4.3). Sendo assim, a base utilizada para descrever o alvo e o processo de espalhamento é composta por 180 (185) funções Gaussianas Cartesianas contraídas (descontraídas). Pseudopotenciais foram utilizados para substituir os elétrons que compõem o caroço dos átomos de carbono e nitrogênio⁵. Na prática, descrevemos explicitamente apenas 26 dos 36 elétrons que compõem a molécula de pirrol. O número de configurações para expansão da função de onda de espalhamento correspondente às simetrias A_1 , B_1 , B_2 e A_2 é 7824, 2192, 2463 e 2132, respectivamente. O espaço de configurações da simetria A_1 foi gerado utilizando 55 orbitais desocupados, provenientes de todas as simetrias, tanto como orbitais partícula como orbitais de espalhamento, ao passo que para as demais simetrias foram utilizados todos os orbitais desocupados cuja energia é menor que -7 eV (-14 eV) como orbitais partícula (orbitais de espalhamento). Em ambos os casos, todos os orbitais ocupados de valência foram utilizados como orbitais buraco. Acoplamento de spin do tipo singlete e tripleto foi incluído nos cálculos de todas as simetrias. Foi adotada uma estratégia de polarização distinta para a simetria A_1 a fim de garantir uma boa descrição de suas possíveis ressonâncias, bem como do grande espalhamento de fundo, resultante da ausência de barreiras de momento angular e do longo alcance do potencial de dipolo.

O momento de dipolo calculado para a molécula de pirrol é de 1.858 D, o qual possui bom acordo com o valor experimental de 1.84 D [87]. Embora o momento de dipolo seja expressivo, uma vez que estamos interessados em obter o espectro das ressonâncias, as seções de choque de espalhamento não foram corrigidas a fim de levar em conta a interação de longo alcance do dipolo, já que este não altera as posições das ressonâncias.

Na Fig. 4.2 apresentamos a seção de choque integral obtida na aproximação de núcleos fixos para o espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas de pirrol, calculada na geometria de equilíbrio do alvo, para as aproximações ET (curva azul) e ETP (curva verde). Este resultado revela a formação de duas ressonâncias π^* para energias menores que 4 eV, além de uma ressonância σ^* em torno de 8.5 eV, valores obtidos na aproximação ETP. Tais ressonâncias são também obtidas na aproximação ET, ocorrendo para energias mais altas que aquelas encontradas no cálculo ETP, conforme esperado.

A decomposição da seção de choque integral por simetria, obtida para a geometria

⁵Os dois elétrons que compõem a camada $1s$ dos átomos de carbono e nitrogênio não foram descritos explicitamente.

Tabela 4.2: **Colisões elétron-pirrol: Conjunto de funções de base Gaussianas Cartesianas utilizado para descrição do alvo e função de onda de espalhamento.**

Carbono		Nitrogênio		Hidrogênio	
Expoente	Coefficiente	Expoente	Coefficiente	Expoente	Coefficiente
Base s		Base s		Base s	
12.49628	1.000000	17.56987	1.000000	13.3615	0.130844
2.470286	1.000000	3.423613	1.000000	2.0133	0.921539
0.614028	1.000000	0.884301	1.000000	0.4538	1.000000
0.184028	1.000000	0.259045	1.000000	0.1233	1.000000
0.039982	1.000000	0.053066	1.000000		
Base p		Base p			
5.228869	1.000000	7.050692	1.000000		
1.592058	1.000000	1.910543	1.000000		
0.568612	1.000000	0.579261	1.000000		
0.210326	1.000000	0.165395	1.000000		
0.072250	1.000000	0.037192	1.000000		
Base d		Base d			
0.603592	1.000000	0.403039	1.000000		
0.156753	1.000000	0.091192	1.000000		

Tabela 4.3: **Base complementar adicionada no átomo de hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio.**

H (Dissociativo)			
Base s		Base p	
Expoente	Coefficiente	Expoente	Coefficiente
0.041100	1.000000	0.041100	1.000000
0.013700	1.000000		

de equilíbrio do alvo nas aproximações ET (curvas azuis) e ETP (curvas verdes), é mostrada na Fig. 4.3. Encontramos nas simetrias B_1 (painel superior direito) e A_2 (painel inferior direito) ressonâncias π^* ao redor 2.75 eV (4.80 eV) e 3.80 eV (6.20 eV) para a aproximação ETP (ET), respectivamente. Tais resultados concordam razoavelmente com o espectro de transmissão eletrônico obtido por Modelli e Burrow [19], onde a assinatura de ressonâncias π^* foi encontrada em torno de 2.36 eV e 3.45 eV (Tab. 4.4), pertencentes às simetrias B_1 e A_2 , respectivamente. As estruturas encontradas nas simetrias B_1 e B_2 (painel inferior esquerdo) em torno de 9.5 eV e 8.5 eV na aproximação ETP, respectivamente, não foram investigadas, uma vez que estamos interessados apenas na descrição de ressonâncias que ocorrem para energias menores que 4.0 eV. Acima de 4.0 eV já existem canais eletrônicos abertos (energeticamente acessíveis), os quais não foram levados em conta em nossos cálculos (espalhamento elástico). Entretanto, a ressonância σ^* notada na SCI, e que pertence à simetria A_1 (painel superior esquerdo), ocorrendo para uma energia em torno de 8.7 eV (10.5 eV) na aproximação ETP (ET), é de natureza física⁶, conforme poderá ser constatado no decorrer deste capítulo. Ainda no que se refere a simetria A_1 ,

⁶Ressonâncias não físicas ou, simplesmente, estruturas espúrias, podem ser originadas basicamente por duas razões. Uma delas está relacionada ao uso de Gaussianas Cartesianas cujos expoentes são muito difusos, o que levaria a uma dependência linear. Outra razão é a não abertura de canais eletrônicos energeticamente acessíveis no problema em questão, o que eventualmente poderia causar o aprisionamento da partícula incidente até que o alvo decaia para o estado fundamental.

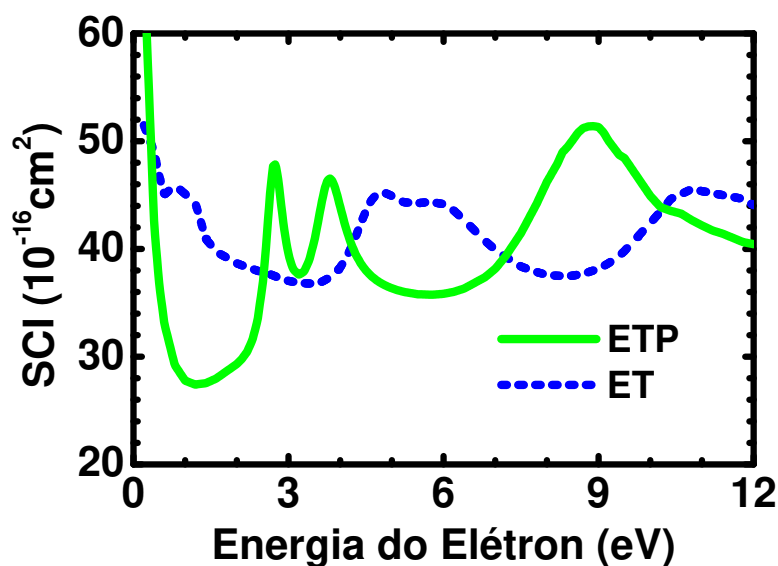


Figura 4.2: Seções de choque integrais (SCI) obtidas na aproximação de núcleos fixos para a geometria de equilíbrio para colisões elétron-pirrol.

podemos notar que em torno de 4 eV ocorre mais uma ressonância σ^* , revelada apenas na aproximação ETP. Provavelmente o encobrimento desta ressonância pela ressonância π^* de maior energia mascarou sua assinatura na SCI apresentada na Fig. 4.2. A competição entre a captura eletrônica nas ressonâncias σ_{NH}^* ou π^* é esperada. Sendo assim, não é certo se o mecanismo dominante de captura eletrônica dissociativa (DEA, do inglês *Dissociative Electron Attachment*) seja o direto ou o indireto [25, 26].

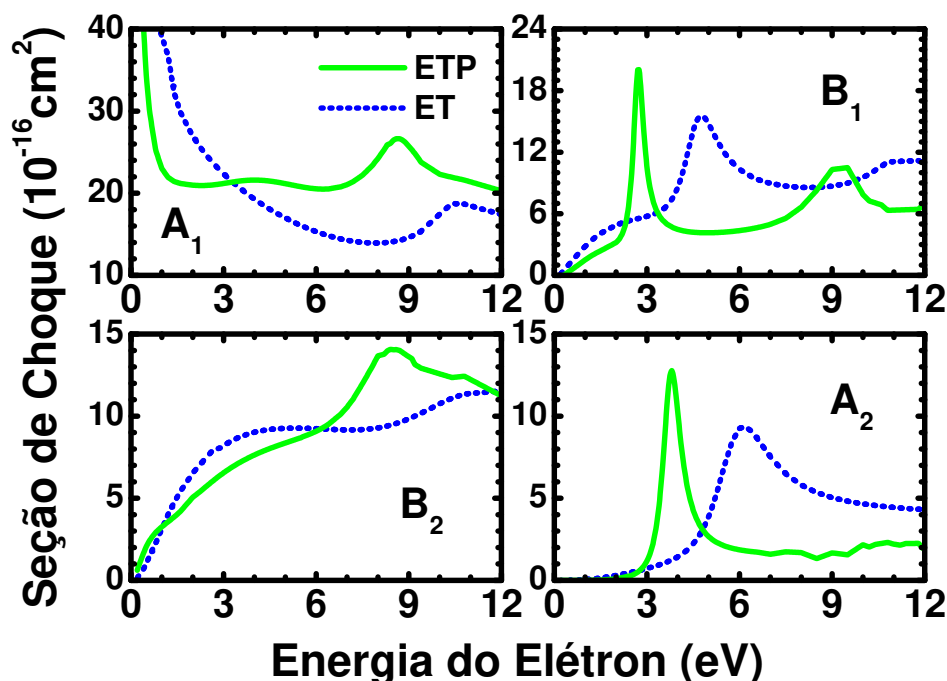


Figura 4.3: Decomposição por simetria da seção de choque integral obtida na aproximação de núcleos fixos para a geometria de equilíbrio para o espalhamento de elétrons por moléculas de pirrol.

A decomposição da seção de choque integral por simetria do pirrol foi comparada com os resultados obtidos por Bettega e Lima para o espalhamento de elétrons por moléculas de furano ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$) [18]. A molécula de furano, tal como o pirrol, é constituída por um anel aromático, composto por 4 átomos de carbono e um átomo de oxigênio (ver Fig. 4.4), sendo também isoeletrônica com o pirrol. Entretanto, a molécula de furano não possui uma coordenada de dissociação tal como a N–H existente na molécula de pirrol.

Na Fig. 4.5 comparamos a decomposição por simetria das seções de choque integrais obtidas para o espalhamento de elétrons de baixa energia por pirrol (curvas verdes) com o resultado de Bettega e Lima [18] para o espalhamento por furano (curvas laranjas), ambas

calculadas na aproximação ETP. Note que no espalhamento de elétrons por furano, tal como ocorre no espalhamento por pirrol, são encontradas ressonâncias do tipo π^* nas simetrias B_1 e A_2 , bem como uma estrutura larga na simetria B_2 , muito semelhante a encontrada no espalhamento por pirrol. A ocorrência de ressonâncias π^* não é nenhuma surpresa, uma vez que são formadas em orbitais localizados na região do anel aromático. Embora não comentado pelos autores, parece existir na simetria A_1 uma ressonância σ^* associada a estrutura extremamente larga em torno de 8.5 eV. Entretanto, tal ressonância é formada em orbitais antiligantes localizados sobre as ligações polares fracas que ocorrem entre os átomos de carbono e hidrogênio, uma vez que o furano não possui uma ligação polar forte tal como a N–H existente na molécula de pirrol.

Na Fig. 4.6 comparamos as seções de choque diferenciais (SCD) para o espalhamento de elétrons por moléculas de pirrol (curvas verdes) com os resultados obtidos para o espalhamento por moléculas de furano (curvas laranjas), ambos obtidos na aproximação ETP, calculados na geometria de equilíbrio do alvo. Podemos notar que ambas SCD's apresentam o mesmo comportamento, exceto para 7.5 eV onde a SCD para o pirrol apresenta caráter de onda d . Este comportamento oscilatório está associado à ressonância σ^* encontrada em torno de 8.7 eV, presente expressivamente no espalhamento envolvendo a molécula de pirrol.

Embora sutil, a diferença mais interessante entre as moléculas isoeletrônicas pirrol e furano é a ressonância larga σ^* encontrada ao redor de 4.0 eV na seção de choque da

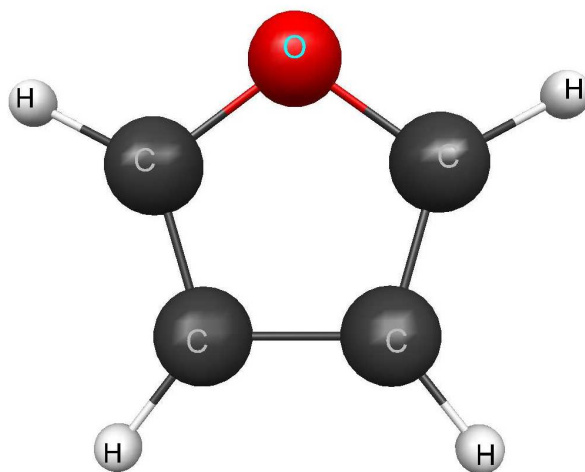


Figura 4.4: Estrutura geométrica da molécula de furano.

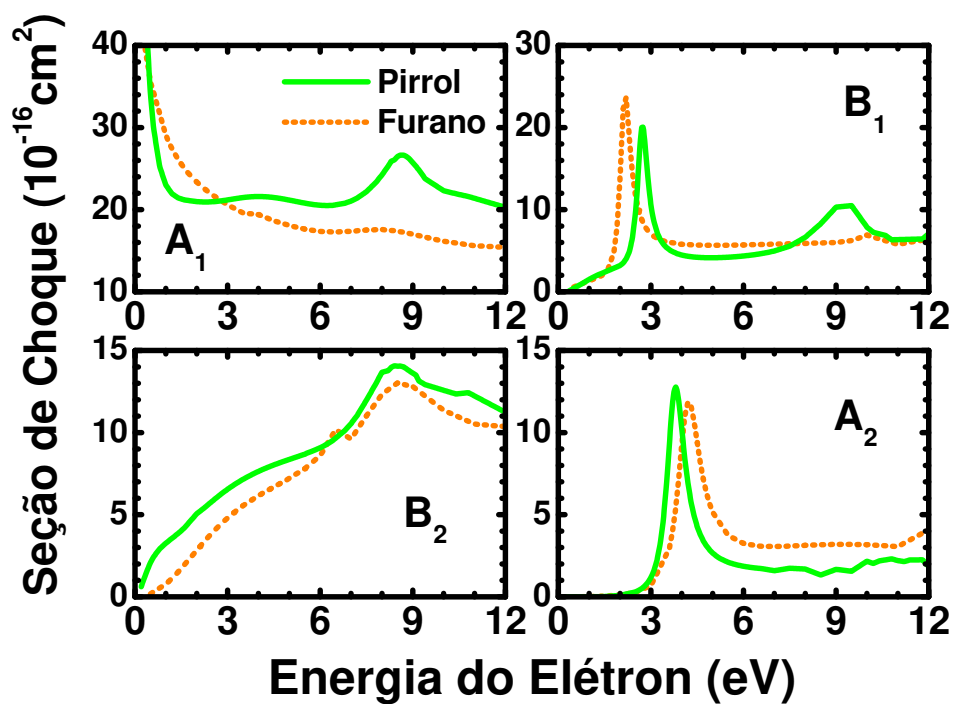


Figura 4.5: Idem à Fig. 4.3, incluindo resultados para o espalhamento de elétrons por moléculas de furano (curvas laranjas) extraídos da Ref. [18]. Ambos os estudos foram realizados na aproximação ETP.

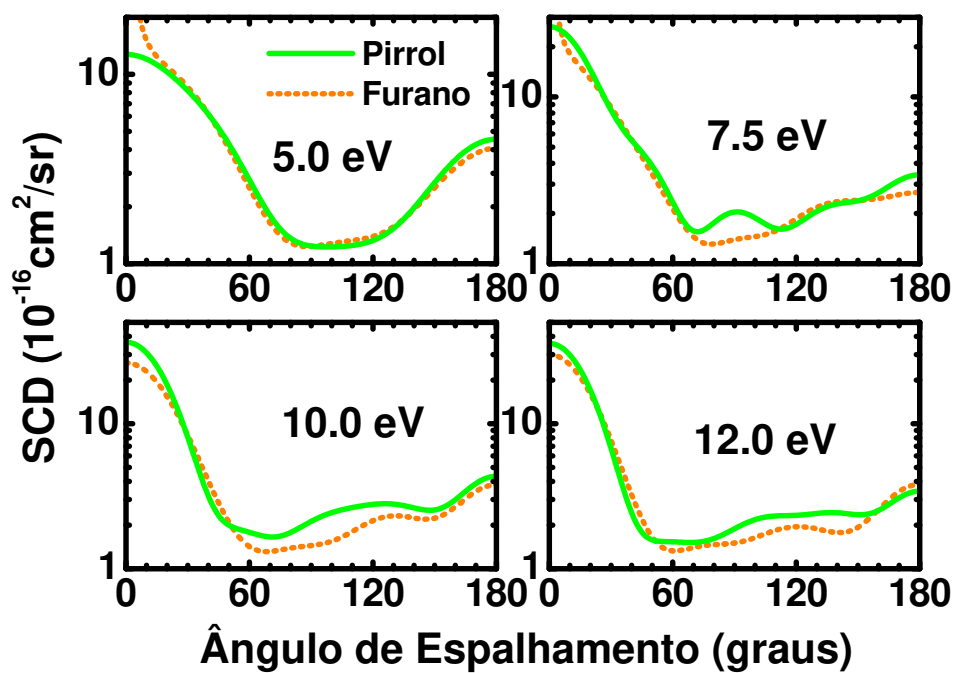


Figura 4.6: Resultados ETP para as seções de choque diferenciais (SCD) obtidas na aproximação de núcleos fixos para a geometria de equilíbrio do alvo. Curvas verdes: espalhamento de elétrons por moléculas de pirrol; Curvas laranjas: espalhamento de elétrons por moléculas de furano.

simetria A_1 do pirrol (Fig. 4.5), ausente no furano. A fim de ganhar maior entendimento sobre o caráter das ressonâncias, executamos cálculos Hartree-Fock utilizando uma base mínima. Os três orbitais desocupados de menor energia, denominados LUMO, LUMO+1 e LUMO+2, tanto para o pirrol, como para o furano, são mostrados na Fig. 4.7. Para a molécula de pirrol, esses orbitais são $\pi_4^*(b_1)$, $\sigma_7^*(a_1)$ e $\pi_5^*(a_2)$, ao passo que para a molécula de furano são os orbitais $\pi_4^*(b_1)$, $\pi_5^*(a_2)$ and $\sigma_7^*(a_1)$.

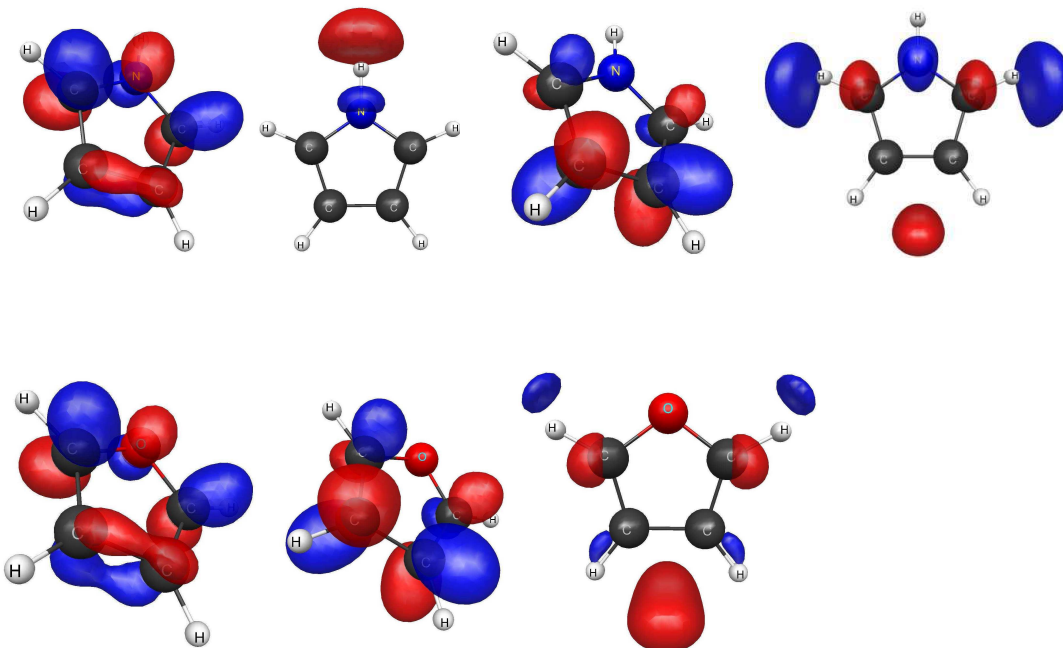


Figura 4.7: Painel superior: os quatro orbitais desocupados de mais baixa energia da molécula de pirrol (exceto o LUMO+3). Da esquerda para a direita: LUMO ($\pi_{b_1}^*$), LUMO+1 ($\sigma_{a_1}^*$), LUMO+2 ($\pi_{a_2}^*$) e LUMO+4 ($\sigma_{a_1}^*$). Painel inferior: os três orbitais desocupados de mais baixa energia da molécula de furano. Da esquerda para a direita: LUMO ($\pi_{b_1}^*$), LUMO+1 ($\pi_{a_2}^*$) e LUMO+2 ($\sigma_{a_1}^*$).

A observação da Fig. 4.7 revela que o LUMO para ambas as moléculas são orbitais muito semelhantes, o mesmo ocorrendo com o LUMO+2 do pirrol e LUMO+1 do furano. Semelhança também é notada entre o LUMO+4 do pirrol e LUMO+2 do furano, embora com alguma densidade sobre o nitrogênio na molécula de pirrol e nenhuma sobre oxigênio

na molécula de furano. Isto nos leva a acreditar que tais orbitais estejam relacionados à ressonância σ^* da simetria A_1 do pirrol, localizada em torno de 8.5 eV, que denominaremos σ_{anel}^* , e à estrutura muito discreta encontrada no furano em torno de 9.0 eV. Note, entretanto, que o LUMO+1 do pirrol é um orbital fortemente localizado sobre a ligação polar N–H, não existindo um orbital análogo no furano.

Como podemos notar, o orbital $\sigma_7^*(a_1)$ é localizado fortemente sobre a ligação N–H e situa-se abaixo do orbital $\pi_5^*(a_2)$. Tal constatação também foi obtida a partir de cálculos MP2/6-31G* e B3LYP/6-31G* publicados por Modelli e Burrow [19]⁷. Esses autores especularam sobre a existência de uma ressonância larga σ_{NH}^* que deve estar mascarada no espectro de transmissão eletrônica pelo sinal mais intenso da ressonância π^* formada na simetria A_2 . A relação de escala linear⁸ obtida empiricamente num trabalho realizado por Burrow e colaboradores [90], juntamente com a energia do LUMO da simetria A_1 obtida a partir do cálculo MP2/6-31G* de Modelli e Burrow, prevê que a energia de captura vertical σ_{NH}^* (VAE, do inglês *Vertical Attachment Energy*), ou simplesmente ressonância, ocorre ao redor de 2.9 eV. Embora significativamente subestimada em relação ao valor que obtivemos de 4.0 eV, este resultado é razoável no sentido de que a relação de escala para ressonâncias σ^* não foi extensivamente investigada por Modelli e Burrow. Um estudo mais profundo não foi realizado pelos autores pois reconhecem que a obtenção de uma relação de escala para estimar energias de ressonâncias σ^* não será bem sucedida, uma

⁷O significado das nomenclaturas MP2/6-31G* e B3LYP/6-31G* será dado a seguir. MP2 e B3LYP são métodos de estrutura eletrônica originados, respectivamente, da química quântica, a partir da teoria de perturbação de Møller-Plesset [88] de segunda ordem, e da teoria do funcional densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) [89]. 6-31G* é um conjunto de funções de base, uma das mais utilizadas em cálculos *ab initio*, composto por três tipos de funções Gaussianas para descrever a estrutura eletrônica dos átomos envolvidos no problema. A primeira delas é resultante da contração de seis Gaussianas primitivas do tipo *s* em uma, a segunda é obtida pela contração de três Gaussianas primitivas do tipo *s* e *p*, e a terceira é uma função Gaussianas do tipo *s* e *p* não contraída. A primeira função descreve os elétrons de caroço, ao passo que a segunda e a terceira descrevem os elétrons de valência do átomo. O símbolo * indica que uma função de polarização do tipo *d* foi adicionada aos átomos pesados. A adição de funções de polarização a um conjunto de funções de base permite uma melhor descrição dos orbitais atômicos. Por essa razão, esse conjunto de funções de base possui tal nomenclatura.

⁸A relação de escala linear foi construída a partir do estudo de diversos sistemas moleculares, no qual a energia da ressonância (VAE) obtida experimentalmente foi relacionada à energia calculada do LUMO. Uma regressão linear dos resultados obtidos, levou à seguinte relação para ressonâncias σ^* (todas as quantidades em eV): $VAE = 0.90VOE - 2.55$, onde *VOE* é a energia do LUMO. Com esta equação, VAE's referentes à ressonâncias σ^* podem ser previstas.

vez que a obtenção das VAE's utilizadas na construção do modelo é imprecisa já que não apresentam um sinal claro nos experimentos de espectro de transmissão eletrônica. Fato similar ocorre com o ácido fórmico, no qual uma ressonância larga σ_{OH}^* foi encontrada com VAE ao redor de 4.5 eV [24, 26], enquanto a aplicação da relação de escala linear para ressonâncias σ^* estima 2.9 eV [91]. Tais valores são muito próximos aos encontrados para a ressonância σ_{NH}^* do pirrol, sugerindo uma característica geral originada a partir da localização da ligação polar. A partir da relação de escala linear e da energia VOE_{MP2} de 7.852 eV obtida por Modelli e Burrow, é previsto que a VAE para a ressonância σ^* que ocorre em orbitais situados na região do anel é de 4.52 eV, não possuindo razoável acordo com o valor que obtivemos de 8.7 eV. Deve ser mencionado, entretanto, que a observação direta da ressonância σ_{NH}^* em medidas da seção de choque é um desafio, uma vez que pode ser mascarada pela interação de longo alcance do dipolo, desprezada em nossos cálculos. Por outro lado, o uso da relação de escala linear para estimativa de ressonâncias π^{*9} é muito eficiente, conforme pode ser visto através dos resultados apresentados na tabela 4.4. Tal fato é compreendido e esperado pelos autores, uma vez que a obtenção das VAE's para ressonâncias π^* é bastante precisa visto que apresentam um sinal muito claro nos experimentos de espectro de transmissão eletrônica.

Embora muito cuidado deva ser tomado a fim de afirmar a ocorrência de uma ressonância larga incorporada em um espalhamento de fundo não desprezível, acreditamos que a ressonância σ_{NH}^* exista, possuindo assinatura razoavelmente clara na seção de choque referente à onda parcial $\ell = 2$, conforme veremos mais adiante neste capítulo.

Com isto, embora o estudo envolvendo espalhamento de elétrons por furano tenha sido capaz de encontrar ressonâncias π^* , a ausência de uma ressonância σ^* associada a uma ligação polar forte tal como a N–H existente no pirrol faz desta, ao invés da molécula de furano, um protótipo mais adequado para estudos sobre a captura eletrônica dissociativa cujo interesse é proporcionar um conhecimento mais profundo dos mecanismos subjacentes aos danos causados no DNA por impacto de elétrons de baixa energia.

Passemos agora aos cálculos das seções de choque da simetria A_1 para diversos deslocamentos ao longo da ligação N–H os quais preservam a simetria C_{2v} da molécula, todos

⁹Para ressonâncias π^* a relação de escala linear utilizada pelos autores é dada pelas equações (todas as quantidades em eV): $VAE = 0.64795VOE_{MP2} - 1.4298$ e $VAE = 0.80543VOE_{B3LYP}$, onde VOE_{MP2} e VOE_{B3LYP} são as energias do LUMO obtidas a partir de cálculos MP2/6-31G* e B3LYP/6-31G*, respectivamente.

obtidos na aproximação ETP¹⁰. Na Fig. 4.8 apresentamos as seções de choque para os seguintes encolhimentos (−) ou estiramentos (+) da coordenada N–H: NH = −0.25a₀ (curva laranja), +0.00a₀ (curva preta), +0.24a₀ (curva vermelha), +0.50a₀ (curva verde), +0.75a₀ (curva azul escuro), +1.00a₀ (curva azul claro) e +1.20a₀ (curva rosa). NH = 0.00a₀ corresponde à geometria de equilíbrio da molécula de pirrol. O objetivo desta figura é mostrar o comportamento da ressonância σ^* de maior energia. Note que a ressonância ocorre tanto quando a coordenada dissociativa N–H é estirada, quanto quando ela é encolhida. Além disso, a ressonância ocorre para menor energia quanto mais estirada for a coordenada N–H, além de tornar-se mais estreita (maior tempo de vida), sugerindo que um estado ligado possa ser formado para um determinado valor de N–H, maior que NH = +1.20a₀, o que significa uma maior estabilidade do composto elétron-alvo frente à molécula neutra.

Na Fig. 4.9 apresentamos seções de choque para a onda parcial $\ell = 2$, visto que a

¹⁰Na verdade, calculamos a seção de choque para as simetrias B₁ e A₂ para diversos deslocamentos da coordenada N–H a fim de checar o seu comportamento. Constatamos que as ressonâncias π^* são independentes deste modo normal, isto é, possuem curvas de energia potencial paralelas à curva de energia potencial do alvo neutro, conforme pode ser visto na Fig. 4.10. Este fato é perfeitamente compreendido visto que tais ressonâncias são formadas sobre orbitais localizados na região do anel aromático (ver Fig. 4.7).

Tabela 4.4: Energias das ressonâncias (posições dos picos) obtidas a partir das seções de choque calculadas com o Método Multicanal de Schwinger. As energias de captura vertical medidas por Modelli e Burrow [19] (VAE_{exp}), juntamente com suas previsões teóricas baseadas nas energias de orbitais virtuais calculados com as aproximações MP2/6-31G* (VAE_{MP2}) e B3LYP/6-31G* (VAE_{B3LYP}) também são mostradas.

	SMC (eV)	VAE _{MP2} (eV)	VAE _{B3LYP} (eV)	VAE _{exp} (eV)
π^* (b ₁)	2.7	2.11	2.33	2.36
π^* (a ₂)	3.8	3.17	3.33	3.45
σ^*_{NH}	4.0	2.93 ^a	–	–
σ^*_{anel}	8.7	4.52 ^a	–	–

^a Estimativa obtida a partir das energias de orbitais virtuais publicados na Ref. [19] e da relação de escala linear da Ref. [90].

assinatura da ressonância σ^* de menor energia é mais clara nesta curva. A influência do momento de dipolo permanente da molécula de pirrol torna o espalhamento de fundo muito expressivo, dificultando a caracterização de uma ressonância larga e que ocorre numa energia baixa. As seções de choque referem-se aos seguintes deslocamentos da coordenada N–H: $NH = -0.75a_0$ (curva cinza), $NH = -0.25a_0$ (curva laranja), $NH = +0.00a_0$ (curva preta), $NH = +0.24a_0$ (curva vermelha), $NH = +0.50a_0$ (curva verde) e $NH = +0.75a_0$ (curva azul escuro). Tal como ocorre com a ressonância σ^* de maior energia, esta ressonância ocorre para uma energia mais baixa quando estiramos a ligação N–H, além de tornar-se mais estreita, ao passo que ocorre para uma energia mais alta, além de tornar-se mais larga, quando a ligação N–H é encolhida.

Na Fig. 4.10, mostramos as curvas de energia potencial do alvo neutro (curva azul), bem como a primeira estimativa para a parte real das curvas de energia potencial das ressonâncias [σ_{NH}^* (curva verde), σ_{anel}^* (curva vermelha), π^* da simetria B_1 (curva preta) e π^* da simetria A_2 (curva laranja)]. Esta figura mostra, através dos diversos cruzamentos entre as curvas de energia potencial das ressonâncias, que o pirrol possui um rico mecanismo para abertura do canal dissociativo, podendo sofrer dissociação tanto através de mecanismos de captura eletrônica dissociativa direta quanto indireta [25, 26].

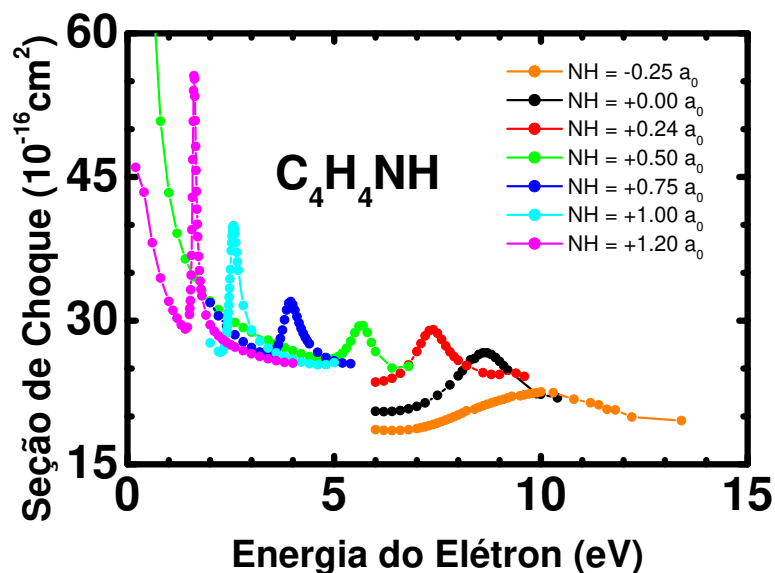


Figura 4.8: Seções de choque (ETP) para colisões elétron-pirrol (simetria A_1 , ressonância σ_{anel}^*), obtidas para diversos deslocamentos da ligação N–H ao redor da geometria de equilíbrio do alvo ($NH = +0.00a_0$).

Os resultados obtidos até então corroboram a molécula de pirrol como um protótipo

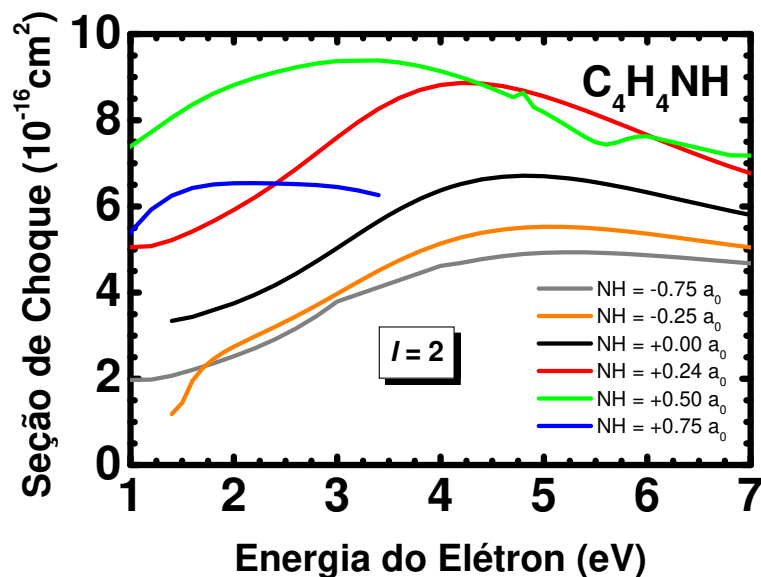


Figura 4.9: Seções de choque (ETP) para a onda parcial $\ell = 2$ (simetria A_1 , ressonância σ_{NH}^*), obtidas para diversos deslocamentos da coordenada N–H ao redor da geometria de equilíbrio do alvo ($NH = +0.00a_0$).

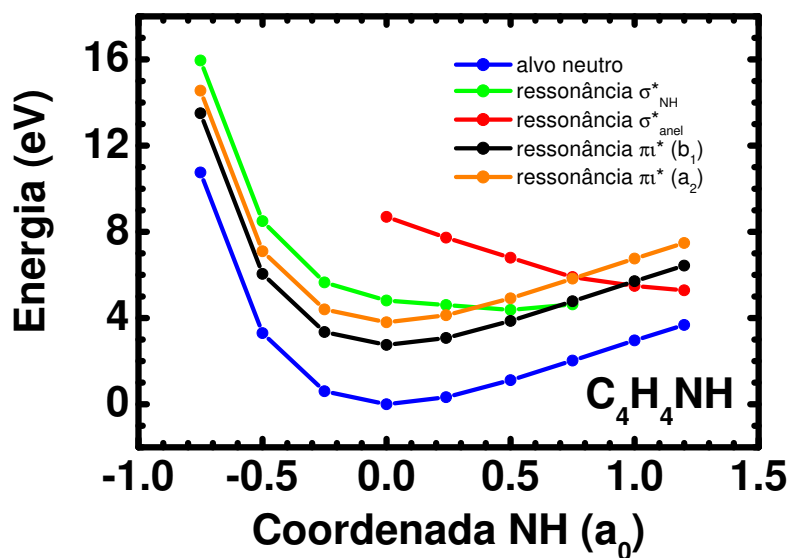


Figura 4.10: Curvas de energia potencial: Molécula de pirrol neutra (curva azul); Ressonâncias: σ_{NH}^* (curva verde); σ_{anel}^* (curva vermelha); π^* (simetria B_1): curva preta; π^* (simetria A_2): curva laranja.

adequado para estudos de DEA em biomoléculas, apontando a conexão entre os mecanismos de dissociação iniciados por elétrons (*electron-driven dissociation*) e fotoestabilidade, discutidos no Cap. 1, uma vez que são mecanismos que surgem da ocupação de orbitais σ^* e π^* no estado dado pelo composto e^- -pirrol e estado excitado neutro, respectivamente.

De posse de tais resultados, a partir dos parâmetros que serão extraídos da regressão não linear das autofases de espalhamento obtidas na aproximação de núcleos fixos, construiremos as superfícies de energia potencial referentes às quatro ressonâncias (duas σ^* e duas π^*), sendo este o passo seguinte no estudo da dinâmica de dissociação da molécula de pirrol mediada por ressonâncias. Uma observação importante a ser feita é que mesmo sendo o pirrol uma molécula composta por poucos átomos e, ainda, de alta simetria, resolver sua dinâmica de dissociação é um problema bastante complexo, uma vez que envolve o acoplamento de quatro ressonâncias.

O artigo referente à primeira parte deste estudo, envolvendo colisões elásticas elétron-pirrol calculadas na aproximação de núcleos fixos na geometria de equilíbrio do alvo, foi publicado recentemente [92].

Capítulo 5

Espalhamento de Elétrons por Moléculas de Propanol

Há um enorme interesse na utilização de combustíveis que sejam menos poluentes do que a gasolina, sendo os álcoois uma alternativa viável. Durante o processo de ignição, embora a faísca da vela (arco voltaico) seja da ordem de keV, elétrons com alguns poucos elétron-volts de energia são gerados, que posteriormente colidem com as moléculas do combustível (agora na forma gasosa). Este assunto motivou nosso grupo a estabelecer uma colaboração internacional¹, em 2007, entre pesquisadores teóricos e experimentais dos Estados Unidos e do Brasil, cujo financiamento é dado, no lado brasileiro, pelo CNPq, e, no lado americano, pelo NSF (*National Science Foundation*). Um dos objetivos desta colaboração, na qual se enquadra parte do trabalho desenvolvido nesta tese de doutoramento, é o estudo de colisões elásticas entre moléculas de álcoois e elétrons de baixa energia. Especificamente, as moléculas de interesse são metanol (CH₃OH), etanol (C₂H₅OH), propanol (C₃H₇OH) e butanol (C₄H₉OH). A parte do projeto que envolve o metanol e etanol já foi realizada, inclusive publicada [35], restando para ser estudada a parte que envolve o propanol e o butanol. Como são sistemas moleculares que contêm átomos com muitos elétrons², além de possuírem baixa simetria, implicando numa grande demanda de tempo computacional, trabalhamos apenas com o propanol. Nosso interesse foi fazer um estudo comparativo entre os resultados teóricos e os dados experimentais obtidos na colaboração bilateral. Os resultados aqui obtidos juntamente com aqueles gerados nesta colaboração

¹ *Estudo comparativo do espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas de álcool e de gasolina: teoria e experimento* é o título do projeto desta colaboração internacional (projeto No. 490415/2007-5).

² A molécula de propanol possui 34 elétrons, enquanto a molécula de butanol possui 42.

Tabela 5.1: Geometria de equilíbrio da molécula de propanol, obtida com o programa GAMESS [84] (Formato matriz Z).

Centro		$\vec{r}(a_0)$		Ângulo (graus)		Ângulo (graus)	
C							
C	1	2.881					
C	2	2.861	1	112.47			
O	3	2.652	2	108.66	1	180.00	
H	1	2.048	2	110.88	3	180.00	
H	4	1.778	3	110.19	2	180.00	
H	1	2.052	5	107.62	2	122.07	
H	1	2.052	5	107.62	7	115.85	
H	2	2.051	3	108.55	1	122.17	
H	2	2.051	9	106.72	3	-116.82	
H	3	2.057	4	110.34	2	-120.58	
H	3	2.057	11	107.63	4	120.46	

foram os primeiros publicados na literatura envolvendo colisões de elétrons por moléculas de propanol, além de ser o primeiro trabalho realizado simultaneamente entre teóricos e experimentais.

As seções de choque calculadas para colisões elétron-propanol (ver Fig. 5.1 para estrutura geométrica) foram geradas para a geometria de equilíbrio do alvo (ver tabela 5.1), para energias entre 1 eV e 100 eV. A otimização da geometria do alvo foi feita com o programa GAMESS [84] a partir da base³ 6-311++G(2d,1p). Utilizamos o Método Multicanal de Schwinger [1–5] implementado com pseudopotenciais [60] para realizar nossos cálculos. Os resultados obtidos neste trabalho foram publicados no periódico *Physical Review A* [36].

Nossos resultados foram obtidos nos níveis estático-troca (ET) e estático-troca incluindo efeitos de polarização (ETP), ambos comentados no Capítulo 2. Tais níveis são definidos pela escolha do projetor de canais abertos P , bem como do conjunto de funções de $(N + 1)$ partículas que compõem o espaço de configurações, dados de acordo com as

³Para entender a nomenclatura da base utilizada, consultar Cap. 4.

Eqs. (2.18) e (2.23), respectivamente. Sendo os nossos cálculos elásticos, P é composto apenas pelo estado fundamental do alvo. O espaço de configurações foi construído a partir de orbitais obtidos na aproximação Hartree-Fock restrito [65] para o estado fundamental do alvo e orbitais virtuais modificados (MVO) [67] para os orbitais desocupados provenientes da descrição do alvo. Os MVO's foram gerados a partir da remoção de dois elétrons de valência do alvo.

Utilizamos a base mostrada na tabela 5.2 para descrição do alvo e função de onda de espalhamento. A base $5s5p3d$ utilizada para os átomos de carbono e oxigênio corresponde à da Ref. [85], ao passo que a base $(4s1p)/[3s]$ utilizada para os átomos de hidrogênio corresponde à da Ref. [86]. Tal base é composta por 200 (208) funções Gaussianas Cartesianas contraídas (descontraídas). Pseudopotenciais foram utilizados para substituir um total de oito elétrons, que correspondem aos elétrons de caroço dos átomos de carbono e oxigênio. Otimizamos o estado fundamental eletrônico da molécula de propanol no grupo C_s , o que resulta nas representações irreduzíveis A' e A'' . O espaço de configurações é composto por 6057 configurações para a simetria A' e 5794 configurações para a simetria A'' , sendo 11.851 o número total de configurações utilizadas para expansão da função de onda de espalhamento.

O momento de dipolo obtido para a molécula de propanol é de 1.58 D, o que está em bom acordo com o valor experimental que é de 1.55 D [87]. Como se trata de uma molécula que possui um forte momento de dipolo permanente, é preciso levar em conta nos cálculos de seções de choque a interação de longo alcance produzida pelo potencial dipolar⁴. A amplitude de espalhamento obtida com o Método Multicanal de Schwinger foi expandida em ondas parciais até $\ell_{smc} = 10$. As seções de choque foram completadas com o primeiro termo de Born a partir dos seguintes valores de ℓ para cada energia: $\ell = 2$ para 1 eV, $\ell = 3$ para 2 eV e 3 eV, $\ell = 4$ para 4 eV, $\ell = 5$ para 5 eV, $\ell = 6$ para 6 eV – 10 eV, $\ell = 7$ para 12.5 eV – 17.5 eV, $\ell = 8$ para 20 eV – 30 eV e $\ell = 10$ para 50 eV e 100 eV.

Na Fig. 5.2 apresentamos o resultado obtido para seção de choque integral (SCI) calculada na aproximação ETP (curva verde), o qual é comparado com os dados experimentais (pontos) medidos pelos grupos dos professores Murtadha Khakoo (*California State University* - EUA) e Maria C. A. Lopes (UFJF) [36], bem como com os cálculos (curva azul) obtidos pelo grupo do professor Vincent McKoy [36] (*California Institute of Technology* -

⁴Uma vez que corrige o comportamento da seção de choque diferencial em ângulos pequenos, tal procedimento é importante para uma comparação com dados experimentais.

Tabela 5.2: Conjunto de funções de base Gaussianas Cartesianas utilizado no espalhamento de elétrons por moléculas de propanol (descrição do alvo e função de onda de espalhamento).

Carbono		Oxigênio		Hidrogênio	
Expoente	Coefficiente	Expoente	Coefficiente	Expoente	Coefficiente
Base <i>s</i>		Base <i>s</i>		Base <i>s</i>	
12.49628	1.000000	16.05878	1.000000	13.3615	0.130844
2.470286	1.000000	5.920242	1.000000	2.0133	0.921539
0.614028	1.000000	1.034907	1.000000	0.4538	1.000000
0.184028	1.000000	0.316843	1.000000	0.1233	1.000000
0.039982	1.000000	0.065203	1.000000		
Base <i>p</i>		Base <i>p</i>		Base <i>p</i>	
5.228869	1.000000	10.14127	1.000000	0.75	1.000000
1.592058	1.000000	2.783023	1.000000		
0.568612	1.000000	0.841010	1.000000		
0.210326	1.000000	0.232940	1.000000		
0.072250	1.000000	0.052211	1.000000		
Base <i>d</i>		Base <i>d</i>			
1.794795	1.000000	1.698024	1.000000		
0.420257	1.000000	0.455259	1.000000		
0.101114	1.000000	0.146894	1.000000		

EUA). Podemos notar que os cálculos e dados experimentais possuem boa concordância, exibindo uma ressonância de forma em torno de 10 eV.

Os resultados obtidos para a seção de choque diferencial (SCD) são mostrados nas Figs. 5.3 e 5.4, tanto na aproximação ET (curva laranja) como ETP (curva verde), os quais são comparados com os resultados experimental (pontos) e teórico (curva azul) obtidos pelos grupos dos mesmos professores que obtiveram as SCI's. Os resultados teóricos obtidos são muito semelhantes, sendo a SCD para 1 eV a que possui maior discrepância. A comparação dos cálculos com a SCD experimental mostra um pouco mais de divergência entre os resultados, embora o acordo qualitativo seja muito bom. No geral, existe boa concordância entre os três conjuntos de resultados, dos quais podemos notar que na direção de incidência a seção de choque apresenta um forte pico, característico de moléculas polares. Além disso, para ângulos intermediários, a SCD em torno de 10 eV apresenta um padrão de onda f , caracterizando a assinatura da ressonância de forma exibida para esta energia na seção de choque integral. Entretanto, para energias mais altas (> 15 eV), podemos notar que as SCD's teóricas não concordam tão satisfatoriamente com a experiência quanto em baixas energias. Este fato é perfeitamente entendido já que canais inelásticos, que se tornam abertos para energias mais altas, não foram incluídos nos cálculos.

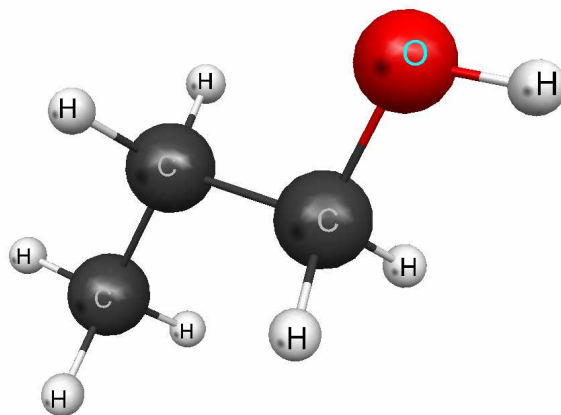


Figura 5.1: Molécula de propanol.

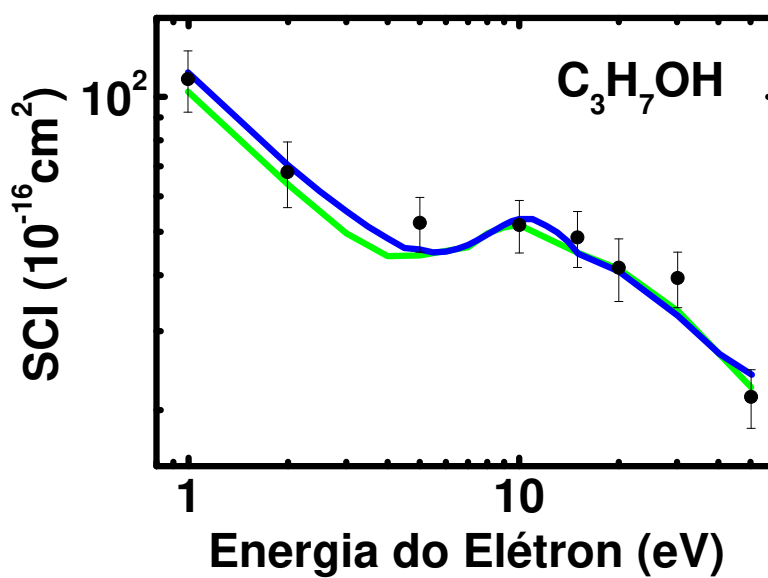


Figura 5.2: Seção de choque integral (SCI) obtida na aproximação de núcleos fixos para a geometria de equilíbrio para colisões elétron-propanol. Curva verde: resultado ETP; Curva azul: resultado teórico extraído da Ref. [36]; Pontos: dados experimentais extraídos da Ref. [36].

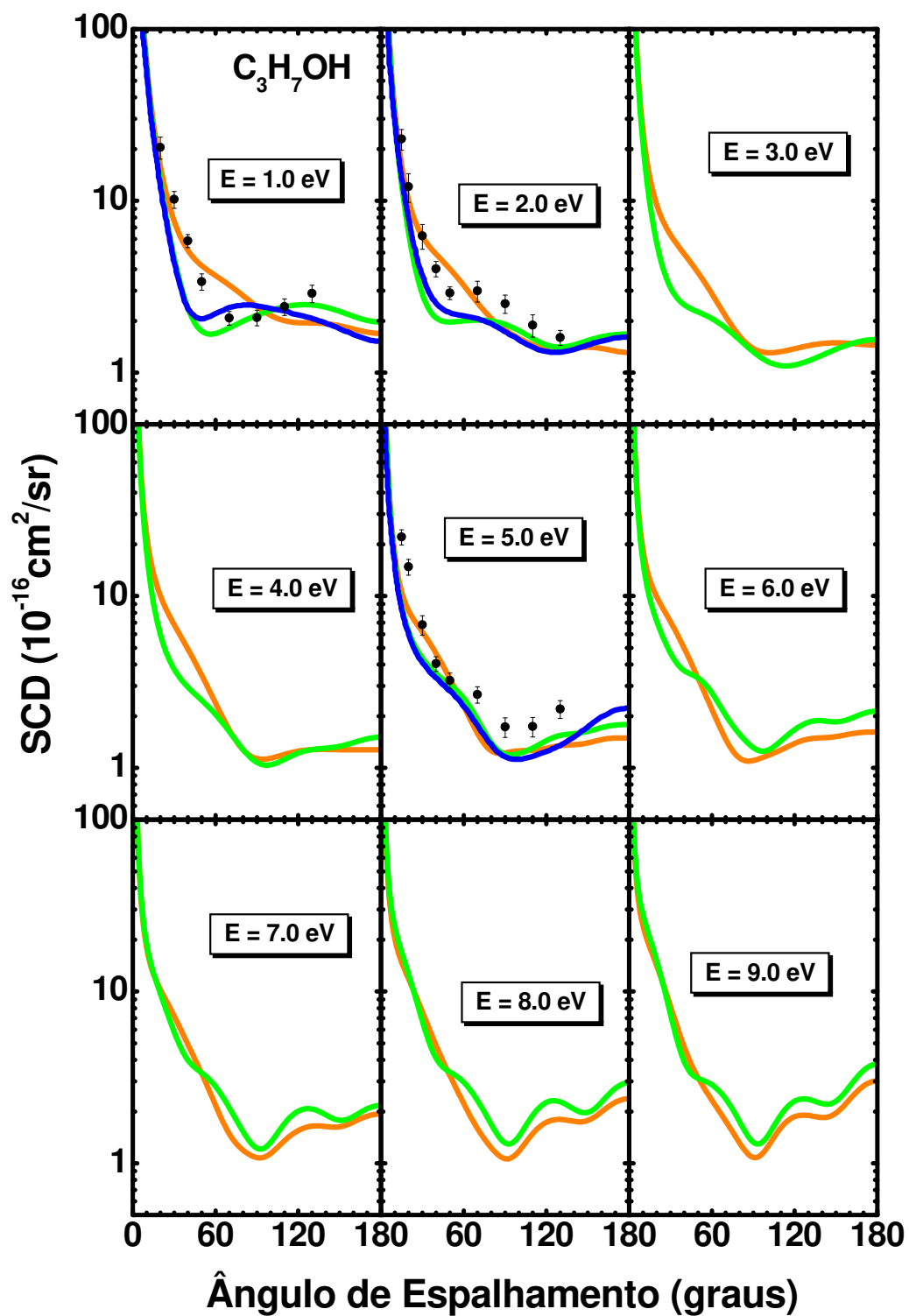


Figura 5.3: Seções de choque diferenciais (SCD) obtidas na aproximação de núcleos fixos para a geometria de equilíbrio para colisões elétron-propanol. Curvas verdes (laranjas): resultados ETP (ET); Curvas azuis: resultados teóricos extraídos da Ref. [36]; Pontos: dados experimentais extraídos da Ref. [36].

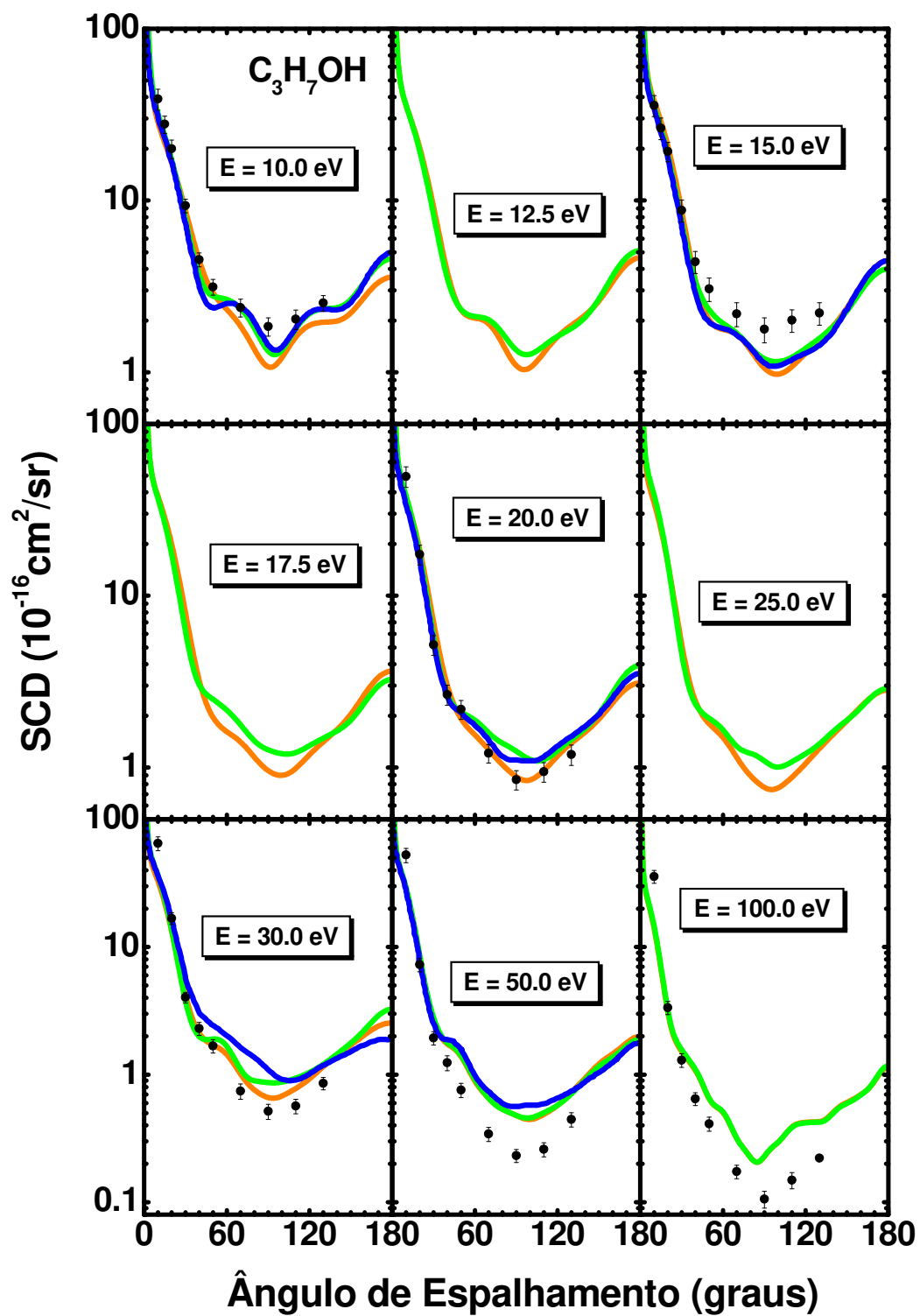


Figura 5.4: Seções de choque diferenciais (SCD) obtidas na aproximação de núcleos fixos para a geometria de equilíbrio para colisões elétron-propanol. Curvas: idem a Fig. 5.3.

Capítulo 6

Espalhamento de Pósitrons por Moléculas de Acetileno

O estudo de espalhamento de pósitrons por moléculas de acetileno foi motivado pelo trabalho realizado em 2003 em nosso grupo de pesquisa por Cláudia Carvalho *et al.* [48], na geometria de equilíbrio do alvo. A assinatura de um estado virtual no processo de colisão foi verificada neste trabalho. Além disso, foi constatado, em baixíssimas energias, um aumento brusco no cálculo do parâmetro de aniquilação (Z_{eff}). Entretanto, diversos estudos [43, 49] apontam que graus de liberdade nucleares têm papel crucial na obtenção do parâmetro de aniquilação. Ao contrário do trabalho de Carvalho *et al.*, tais trabalhos levaram em conta a dinâmica nuclear no processo de colisão. Desta forma, constataram não somente a formação de um estado virtual, mas que tal estado se torna um estado ligado quando a ligação C–H é estirada ao longo do modo normal de estiramento simétrico. Sendo assim, nosso objetivo foi estudar colisões pósitron-acetileno a partir da incorporação da dinâmica nuclear no processo de espalhamento, uma vez que a formação de estados metaestáveis possui grande influência sobre taxas de aniquilação, conforme discutimos no Cap. 1.

Neste capítulo são mostrados os resultados obtidos para o espalhamento de pósitrons por moléculas de acetileno (C_2H_2), calculados utilizando o Método Multicanal de Schwinger [1–4] em combinação com o formalismo dos Operadores de Projeção de Feshbach [7–9]. Especificamente, foram calculados as seções de choque de excitação vibracional e o parâmetro de aniquilação, para os modos normais inativos no infravermelho C–C e C–H de estiramento simétrico (*symmetric stretch*), denotados aqui por q_{CC} e q_{CH} , respectivamente. Para tais modos, a otimização do alvo foi feita como pertencente ao grupo

D_{2h} . Nosso principal objetivo é verificar o comportamento de estados virtuais e ligados de baixíssimas energias, região onde a onda s é dominante no espalhamento (trabalhamos com o intervalo de energia de 10^{-4} eV – 3 eV), bastando, portanto, estudar somente a simetria A_g .

A base de Gaussianas Cartesianas utilizada para descrição do alvo e função de onda de espalhamento (Tab. 6.1 [93]) é $(12s7p1d)/[5s3p]$ para os átomos de carbono, $(4s1p)/[3s]$ para os átomos de hidrogênio e $1s1p2d$ para o centro de massa do alvo. Funções extras do tipo s , p e d (Tab. 6.2), inseridas nos quatro cantos de um quadrado de lado $2.06a_0$, por cujo centro passa o eixo molecular (ver Fig. 6.1), foram adicionadas à base que descreve o processo de colisão. A inserção de tais funções extras foi estudada anteriormente em nosso grupo [48], mostrando ser um arranjo eficiente para uma boa descrição da seção de choque elástica.

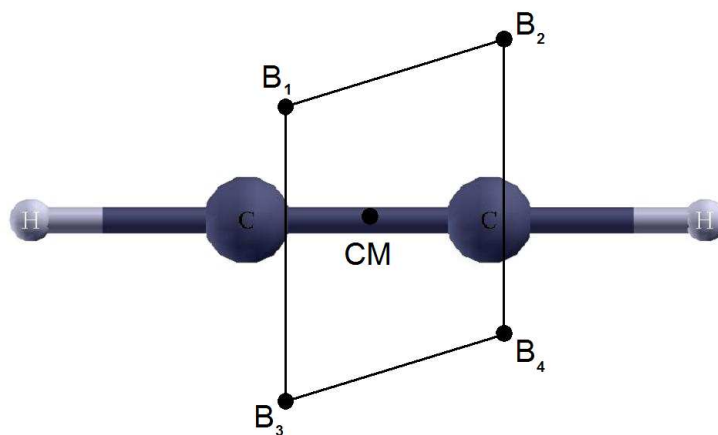


Figura 6.1: Estrutura geométrica da molécula de acetileno, juntamente com o arranjo de centros extras utilizado na descrição do processo de espalhamento.

A fim de incorporar a dinâmica vibracional no processo de colisão, foi necessário efetuar, com o Método Multicanal de Schwinger, cálculos da autofase de espalhamento na aproximação de núcleos fixos para diversas geometrias do alvo, em que as ligações C–C e C–H, ao longo dos modos normais de estiramento simétrico, foram encolhidas ou estiradas em torno da geometria de equilíbrio da molécula de acetileno, onde $r_{CC} = 2.233a_0$ e $r_{CH} = 1.998a_0$, sendo estes valores obtidos de um cálculo Hartree-Fock restrito [65]. Tais cálculos foram realizados no nível estático incluindo efeitos de polarização (EP). Efeitos de correlação-polarização foram levados em conta através de todas excitações simples do alvo,

Tabela 6.1: Conjunto de funções de base Gaussianas Cartesianas utilizado para colisões pósitron-C₂H₂ (descrição do alvo e função de onda de espalhamento).

Centro	Tipo	Expoente	Coefficiente
C	s	2659.756, 398.6970, 90.75510	0.002177, 0.016603, 0.080228
		25.63650, 8.245900, 2.805190	0.257700, 0.481962, 0.312283
	s	5.155944, 0.475525, 0.149679	-0.08484, 0.570024, 0.513154
	s	0.496240	1.000000
	s	0.153310	1.000000
	s	0.030000	1.000000
	p	18.60600, 4.098600, 1.189820	0.014171, 0.087896, 0.291995
		0.380097, 0.120376	0.500552, 0.341014
	p	0.110000	1.000000
	p	0.020000	1.000000
d	0.750000	1.000000	
H	s	13.36150, 2.013300	0.131844, 0.921539
		0.453800	1.000000
	s	0.123300	1.000000
	p	0.650000	1.000000
CM	s	0.350000	1.000000
	p	0.075000	1.000000
	d	0.400000	1.000000
	d	0.050000	1.000000

Tabela 6.2: Funções inseridas nos vértices de um quadrado de lado $2.06a_0$ (ver Fig. 6.1 para arranjo dos centros extras).

B					
Expoente	Coefficiente	Expoente	Coefficiente	Expoente	Coefficiente
Base <i>s</i>		Base <i>p</i>		Base <i>d</i>	
0.005000	1.000000	0.220000	1.000000	0.150000	1.000000

geradas a partir dos orbitais ocupados de valência, dando origem a 6053¹ configurações para expansão da função de onda de espalhamento.

As frequências e as massas reduzidas dos modos normais foram obtidas a partir de cálculos Hartree-Fock. Os valores calculados são 2216 cm⁻¹ e 3.630 g/mol para o modo simétrico C–C, respectivamente, e 3660 cm⁻¹ e 1.250 g/mol para o modo simétrico C–H. Para o modo C–C, cálculos de espalhamento foram executados para os seguintes encohlimentos (–) ou estiramentos (+): $q_{CC} = -0.500a_0, -0.350a_0, -0.200a_0, -0.100a_0, -0.050a_0, -0.025a_0, +0.000a_0, +0.025a_0, +0.050a_0, +0.075a_0, +0.100a_0, +0.125a_0, +0.150a_0, +0.200a_0, +0.275a_0, +0.350a_0, +0.500a_0$ e $+0.650a_0$, onde $q_{CC} = +0.000$ refere-se à geometria de equilíbrio do alvo. Para o modo C–H, cálculos de núcleos fixos foram realizados para $q_{CH} = -0.500a_0, -0.350a_0, -0.200a_0, -0.100a_0, -0.050a_0, +0.000a_0, +0.050a_0, +0.100a_0, +0.150a_0, +0.175a_0, +0.200a_0, +0.225a_0, +0.250a_0, +0.275a_0, +0.300a_0, +0.325a_0, +0.350a_0, +0.375a_0, +0.400a_0, +0.500a_0$ e $+0.650a_0$.

Para ambos os modos, a dependência sobre a coordenada vibracional dos operadores envolvidos na resolução vibracional da seção de choque de espalhamento (ver Cap. 3 para maiores detalhes), bem como as funções de onda de espalhamento, foram representadas numa grade numérica de 256 pontos, igualmente espaçados. A regressão não linear das autofases de espalhamento foi feita a partir de um modelo de seis parâmetros, o que corresponde a $n = 2$ na Eq. (3.33), possuindo um desvio típico de 2-3% da autofase calculada (com o máximo desvio não excedendo 5%). Os autoestados vibracionais do alvo foram calculados numericamente a partir das curvas de potencial Hartree-Fock, por meio da técnica *Energy Screening* [71]. A integração em energia na Eq. (3.39) foi executada através da quadratura de Gauss-Legendre para três intervalos, definidos a partir da posição do pólo do integrando da Eq. (3.39) ($E_{polo} = E$): $0 \leq E' < E$, $E \leq E' \leq 2E$ e $E' > 2E$. Este procedimento foi utilizado a fim de assegurar que os pontos de quadratura fossem igualmente distribuídos abaixo e acima do pólo, evitando erros numéricos significativos. A convergência desta integração numérica foi crucial para obtenção de seções de choque precisas nas vizinhanças do limiar de excitação vibracional, conforme será discutido mais adiante. Os resultados obtidos para colisões pósitron-acetileno foram publicados recentemente [94, 95].

Na Fig. 6.2 são mostradas, para algumas das geometrias citadas anteriormente², as

¹Para a simetria A_g .

² $q_{CC} = -0.500a_0$ (curva preta), $-0.200a_0$ (curva vermelha), $-0.050a_0$ (curva verde), $+0.000a_0$ (curva azul escuro), $+0.050a_0$ (curva azul claro), $+0.100a_0$ (curva rosa), $+0.150a_0$ (curva violeta), $+0.275a_0$

autofases de espalhamento da onda s (δ_0) obtidas na aproximação de núcleos fixos a partir do SMC, juntamente com a correspondente regressão não linear da Eq. (3.31), onde os resultados para o modo q_{CC} e q_{CH} são apresentados no painel esquerdo e direito, respectivamente. Para ambos os modos, podemos notar, para os menores valores de q_{CC} e q_{CH} , que a autofase se aproxima de $\pi/2$ e cai bruscamente quando a energia tende a zero. Repare que tal queda é melhor observada através das inserções nos dois painéis da Fig. 6.2 devido suas escalas lineares. Tal comportamento da autofase caracteriza a assinatura de um estado virtual, segundo afirma o teorema de Levinson [62]. Podemos notar ainda, para ambos os modos, que para os maiores valores de q_{CC} e q_{CH} , a autofase de espalhamento se aproxima de π quando a energia tende a zero, caracterizando a formação de um estado ligado, de acordo com o teorema de Levinson, implicando que o estado virtual encontrado se torna um estado ligado quando os modos q_{CC} e q_{CH} são estirados, isto é, o potencial torna-se mais atrativo quanto mais estirado estiver o alvo. Em vista dos grandes comprimentos de espalhamento, o comportamento das autofases pode ser compreendido com base na teoria de alcance efetivo (*Effective Range Theory*) [62], de tal forma que derivadas negativas em baixas energias indicam estados ligados, ou seja:

$$\delta_0(k) \simeq \pi - k\alpha, \quad (6.1)$$

onde $\alpha > 0$ é o comprimento de espalhamento e k é o momento do póstron. Por outro lado, derivadas positivas apontam a formação de estados virtuais ($\alpha < 0$), de acordo com a equação:

$$\delta_0(k) \simeq -k\alpha = k|\alpha|, \quad (6.2)$$

onde a relação entre os comprimentos de espalhamento e os pólos sobre o eixo imaginário do plano complexo de momento k ($\pm i\kappa_0$), dada pela expressão:

$$\alpha = \pm \frac{1}{\kappa_0}, \quad (6.3)$$

onde κ_0 é a posição do pólo no eixo imaginário, deixa claro que as derivadas devem ser maiores quanto mais próximo os pólos estiverem do eixo real do plano complexo, ou seja, (curva oliva) e $+0.500a_0$ (curva laranja); $q_{CH} = -0.350a_0$ (curva preta), $-0.100a_0$ (curva vermelha), $+0.000a_0$ (curva verde), $+0.100a_0$ (curva azul escuro), $+0.175a_0$ (curva azul claro), $+0.225a_0$ (curva rosa), $+0.275a_0$ (curva violeta), $+0.325a_0$ (curva oliva), $+0.375a_0$ (curva laranja), e $+0.500a_0$ (curva cinza).

para κ_0 cada vez menores.

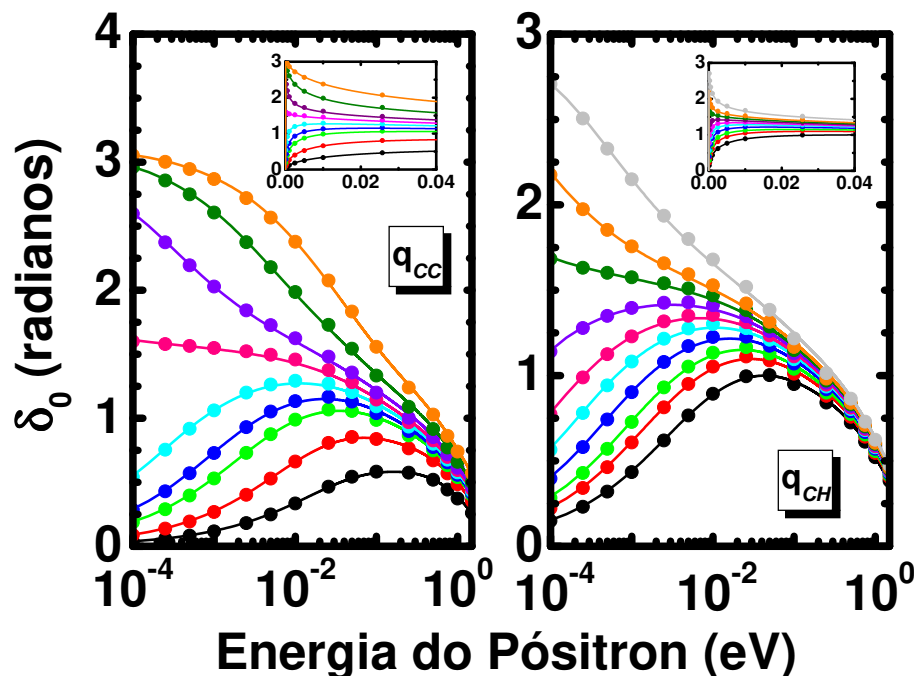


Figura 6.2: Autofases de espalhamento (δ_0) da molécula C_2H_2 para a onda s para os modos q_{CC} e q_{CH} , obtidas na aproximação de núcleos fixos. Linhas: regressões não lineares; Pontos: autofases de espalhamento calculadas. Para ambos os modos, as autofases de espalhamento para baixíssimas energias (ver as inserções nos dois painéis da Fig. 6.2) cresce monotonicamente quando as ligações C–C e C–H são estiradas.

O *Level shift* (Δ) e a largura (Γ) são mostrados na Fig. 6.3 para os modos q_{CC} (painel esquerdo) e q_{CH} (painel direito), para algumas das geometrias citadas anteriormente³. A dependência paramétrica das coordenadas vibracionais pode ser facilmente seguida, uma vez que o máximo ocorrido na largura ao redor de 0.6 eV cresce monotonicamente com o comprimento da ligação. Já o *level shift*, para energias tendendo a zero, decresce monotonicamente, conforme pode ser verificado (uma tendência que é invertida para energias mais altas devido o cruzamento das curvas ao redor de 1.1 eV).

As autofases de espalhamento apresentadas na Fig. 6.2 sugerem que o comportamento do limiar de excitação das seções de choque deve resultar de estados virtuais e ligados. A trajetória do pólo correspondente pode ser examinada no plano complexo de momento

³ $q_{CC} = -0.350a_0$ (curva preta), $+0.150a_0$ (curva vermelha), $+0.275a_0$ (curva verde) e $+0.500a_0$ (curva azul); $q_{CH} = -0.500a_0$ (curva preta), $+0.150a_0$ (curva vermelha), $+0.400a_0$ (curva verde) e $+0.650a_0$ (curva azul).

k , uma vantagem a ser tirada do modelo analítico empregado para a dependência em energia do potencial complexo. Conforme é lembrado na seção A.2 do Apêndice A e discutido em detalhes em livros sobre teoria de colisão quântica (ver por exemplo [62]), estados virtuais e ligados surgem como singularidades da matriz S no plano complexo de momento k , os quais se localizam sobre os semi-eixos imaginários negativo e positivo, respectivamente. Na aproximação de núcleos fixos, a localização dos pólos é obtida através dos zeros do potencial complexo, isto é:

$$E - \epsilon_d - \Delta(E) - \frac{i}{2}\Gamma(E) = 0, \quad (6.4)$$

onde ϵ_d é a energia do pólo e E é a energia de colisão. A partir da continuação analítica do potencial complexo [74, 75] em todo o plano complexo, encontra-se $\Gamma = 0$ no eixo imaginário. Já para o *level shift* são obtidos dois ramos:

$$\Delta(-|E|) = \Delta_0 \pm \sum_{\alpha=1}^n |E|^{1/2} \exp(b_{\alpha}|E|) \operatorname{erfc}(\sqrt{b_{\alpha}|E|}), \quad (6.5)$$

onde o sinal \pm do lado direito da Eq. (6.5) corresponde aos ramos $\pm ik$ de $\Delta(E)$. erfc é a função erro complementar. Como resultado, a localização dos pólos é obtida pela in-

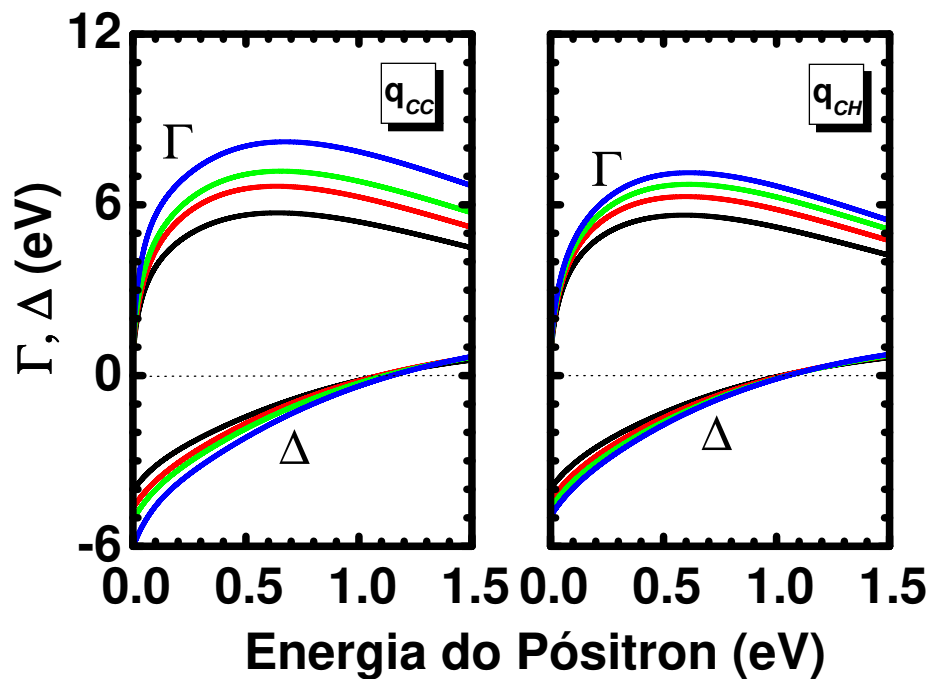


Figura 6.3: *Level shift* (Δ) e largura (Γ) referente aos modos q_{CC} (painel esquerdo) e q_{CH} (painel direito) da molécula de acetileno, obtidos na aproximação de núcleos fixos.

terseção entre a linha reta ($E-\epsilon_d$) com um dos ramos do *level shift*. A interseção desta reta com o ramo $+ik$ ($-ik$) indica a formação de um estado ligado (estado virtual). A partir de um estudo como este dos pólos, pode ser obtida uma figura como a Fig. 6.4, mostrada para algumas geometrias selecionadas de ambos os modos q_{CC} (painéis superiores) e q_{CH} (painéis inferiores).

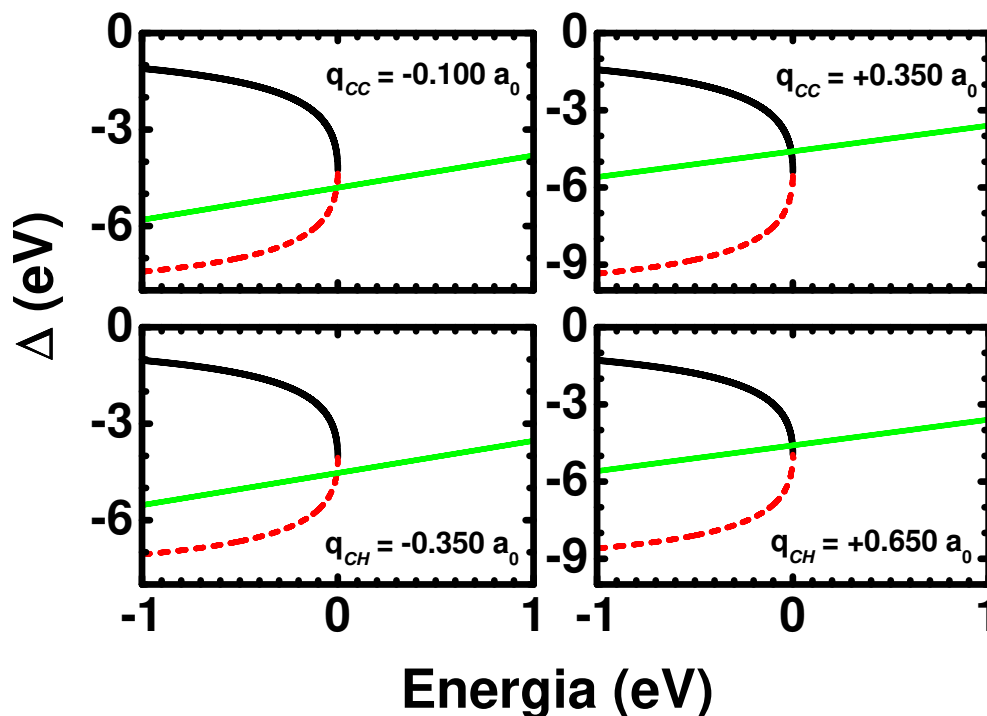


Figura 6.4: Ramos do *level shift* (Δ) para estados ligado (linha sólida preta) e virtual (linha tracejada vermelha). A reta verde corresponde à curva ($E-\epsilon_d$).

Na Fig. 6.5 apresentamos as trajetórias do pólo no plano complexo de momento k como funções da coordenada vibracional, bem como representações ilustrativas⁴ das densidades de probabilidade do estado fundamental vibracional, para os modos q_{CC} (curva preta) e q_{CH} (curva vermelha). Estados virtuais e ligados são encontrados nas metades positiva ($+ik$) e negativa ($-ik$) do plano complexo, respectivamente. Podemos notar que, embora o estado virtual na geometria de equilíbrio torne um estado ligado quando as ligações C–C e C–H são estiradas ao longo dos modos q_{CC} e q_{CH} , a derivada da trajetória

⁴As curvas de densidades de probabilidade possuem apenas formato correto, mas não magnitude. Uma vez que as curvas originais, em seu máximo, possuem energias que são algumas ordens de grandeza maiores que as energias dos pólos, foi necessário serem redimensionadas, uma vez que nos interessa simplesmente mostrar se os pólos se formam numa região onde o estado fundamental vibracional possui densidade de probabilidade não desprezível.

referente ao modo q_{CC} é consideravelmente maior, dando origem ao estado ligado ainda dentro da região de Franck-Condon do estado fundamental vibracional. Por outro lado, o pólo referente ao modo q_{CH} possui um caráter de estado virtual em uma ampla gama de geometrias do alvo.

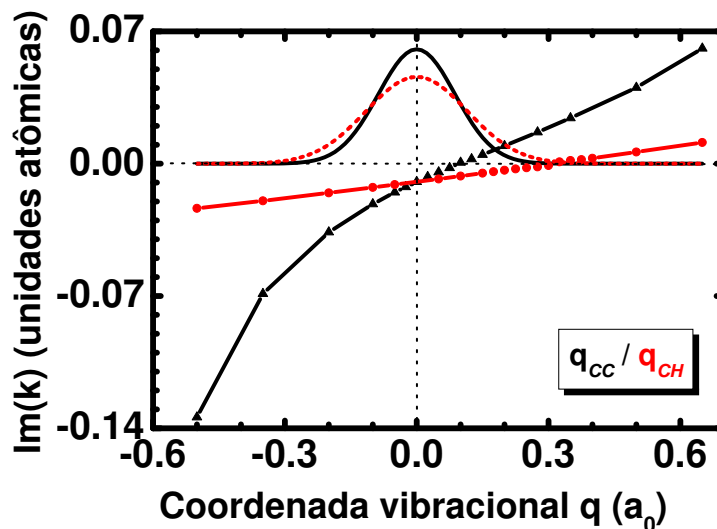


Figura 6.5: Trajetórias dos pólos no plano complexo de momento. Também são mostradas esquematicamente as densidades de probabilidade do estado fundamental vibracional para os modos q_{CC} (curva preta) e q_{CH} (curva vermelha).

As seções de choque de excitação vibracional para a transição $0 \rightarrow 1$ são mostradas no painel esquerdo da Fig. 6.6 para o modo q_{CC} e painel direito para o modo q_{CH} . Podemos observar que ambos os modos apresentam estruturas (ressonâncias) no limiar de excitação vibracional. Para uma boa descrição dos picos no limiar de excitação vibracional das seções de choque, foram utilizados 820 pontos de quadratura na integração numérica em energia do operador *level shift* na Eq. (3.39). Além disso, foi necessário utilizar uma grade de energia bastante densa (onde cada passo é da ordem de 10^{-6} eV) em tais regiões, uma vez que as ressonâncias são muito estreitas [$\Gamma \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ eV]. Os resultados obtidos para a seção de choque de excitação vibracional (curvas verdes) estão em razoável acordo com os cálculos de Franz e Gianturco [96] (curvas azuis), apesar da discrepância na altura do pico no limiar de excitação referente ao modo q_{CC} . Entretanto, tal discrepância desaparece quando calculamos a seção de choque a partir de uma quadratura numérica com 150 pontos para integração do *level shift* na Eq. (3.39) e uma grade de energia com passos da ordem de 10^{-2} eV (ver curva vermelha inserida à parte no painel esquerdo). Franz e Gianturco não citam a ordem de grandeza dos passos utilizados em sua grade

de energia. Entretanto, seus resultados apontam que tenham utilizado passos da ordem de 10^{-2} eV, o que levou à perda de informação sobre o estreito pico da ressonância. A assinatura da transição $0 \rightarrow 2$, que ocorre ao redor de 0.53 eV, pode ser observada na seção de choque do modo q_{CC} .

Através do estudo realizado até aqui, constatamos que os estados virtuais se tornam estados ligados quando as ligações C–C e C–H da molécula de acetileno são estiradas, em acordo com estudos anteriores [48,49]. Este é um fato relevante, uma vez que revela a existência de acoplamentos entre o estado virtual e vibrações moleculares, fato este amplamente reconhecido pela comunidade de espalhamento de elétrons [8,75,97], mas muitas vezes desconsiderado em modelos de espalhamento pósitron-molécula [45,46]. O fato da trajetória do pólo referente ao modo q_{CC} possuir maior derivada na geometria de equilíbrio quando comparada ao modo q_{CH} , revela que tais acoplamentos são mais fortes no modo q_{CC} , conforme pode ser constatado na Fig. (6.6) para seção de choque vibracionalmente resolvida.

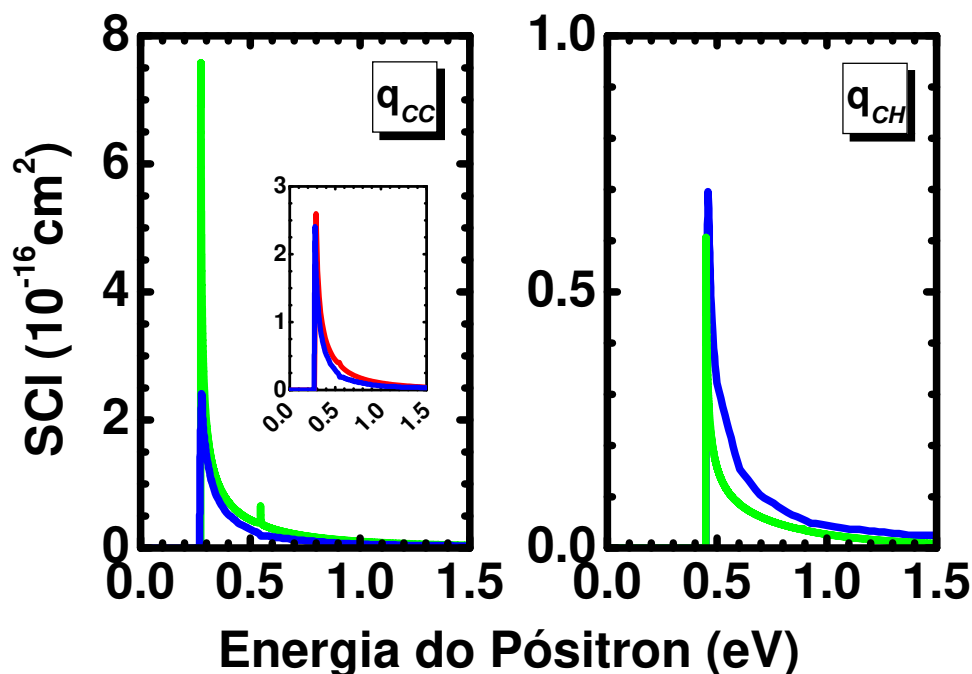


Figura 6.6: Seções de choque integrais (SCI) para a excitação vibracional $0 \rightarrow 1$. Modo q_{CC} : painel esquerdo; Modo q_{CH} : painel direito. Curva verde: nosso resultado obtido a partir de uma grade densa em energia (passos da ordem de 10^{-6} eV); Curva azul: resultado teórico de Franz and Gianturco [96]. Curva vermelha: nosso resultado para passos em energia da ordem de 10^{-2} eV (ver discussão no texto).

Na Fig. 6.7 mostramos o parâmetro de aniquilação para cálculos obtidos a partir do modelo de um único modo vibracional, semelhante ao utilizado no cálculo das seções de choque de excitação vibracional, juntamente com o resultado experimental de Gilbert e colaboradores [42], o qual é redimensionado, para fins de comparação, por um fator de 0.1. A correspondência entre ressonâncias na seção de choque vibracionalmente resolvida e no parâmetro de aniquilação foi recentemente apontada [47] e o presente resultado ilustra que estados virtuais dão origem a ressonâncias nas taxas de aniquilação. Os resultados obtidos indicam que os modos C–C e C–H inativos no infravermelho contribuem fracamente para o parâmetro de aniquilação, tal como apontado pela experiência, onde foi concluído que os modos normais ativos no infravermelho dão origem a ressonâncias muito mais fortes no Z_{eff} [42]. Nossos resultados não são diretamente comparáveis com o resultado experimental obtido por Gilbert *et al.* [42] devido, principalmente, à completa negligência dos modos normais ativos no infravermelho, bem como de efeitos de muitos modos. Além disso, somente ondas parciais para $\ell = 0$ foram levadas em conta⁵. Entretanto, este é o primeiro cálculo teórico que aponta a assinatura, embora muito discreta, dos modos inativos no infravermelho no Z_{eff} . Para o cálculo de Z_{eff} , a densidade ρ_d na Eq. (3.40) foi calculada na geometria de equilíbrio do alvo, o que significa que sua dependência sobre as coordenadas vibracionais foi desprezada, isto é, $\langle \eta_\mu | \rho_d | \eta_\nu \rangle \cong \delta_{\mu\nu} \rho_d(q_{eq})$, com q_{eq} sendo a coordenada vibracional de equilíbrio.

Por completeza, foi também estudado o comportamento da autofase de espalhamento para os modos normais ativos no infravermelho C–H *bending* (ver Fig. 6.8) e de estiramento assimétrico (ver Fig. 6.9), denotados aqui por q_{ben} e q_{asy} , respectivamente, ambos pertencente ao grupo pontual C_{2v} . Entretanto, por simetria (paridade), sabemos que tais modos não contribuem para a excitação vibracional referente à transição $0 \rightarrow 1$ tanto na seção de choque, quanto no parâmetro de aniquilação para o modelo de onda s^6 .

Os procedimentos numéricos foram os mesmos utilizados para os modos inativos no infravermelho, tratados anteriormente. Em vista da quebra de simetria desses modos ($D_{2h} \rightarrow C_{2v}$), a simetria que nos interessa agora é a A_1 , dando origem a 11.652 configurações para o modo q_{ben} e 11.942 para o modo q_{asy} para expansão da função de onda

⁵A resolução experimental em energia, que é de ~ 35 meV, é também muito maior que as larguras das ressonâncias, além de ser da ordem dos espaçamentos da energia vibracional, o que torna a assinatura dos modos simétricos C–C e C–H não clara. Sendo convoluídos sobre tal resolução, os resultados obtidos experimentalmente manifestam mais fortemente a influência dos modos normais ativos no infravermelho.

⁶Ver Apêndice D para um explicação mais detalhada.

de espalhamento⁷.

As frequências e as massas reduzidas dos modos normais foram obtidas a partir de cálculos Hartree-Fock. Os valores calculados para frequência são 862.76 cm^{-1} e 3497.37 cm^{-1} para os modos q_{ben} e q_{asy} , respectivamente. A massa reduzida calculada possui o mesmo valor para os dois modos, sendo igual a 1.085 g/mol . Para ambos os modos, cálculos de espalhamento foram executados para os seguintes deslocamentos cartesianos⁸ com respeito à geometria de equilíbrio: $q = +0.025a_0, +0.050a_0, +0.075a_0, +0.100a_0, +0.150a_0, +0.200a_0, +0.275a_0, +0.350a_0, +0.500a_0$, e $+0.650a_0$.

Na Fig. 6.10 são mostradas, para algumas das geometrias citadas anteriormente⁹, as autofases de espalhamento da onda s obtidas na aproximação de núcleos fixos, juntamente com as correspondentes regressões não lineares da Eq. (3.31), onde os resultados para os modos q_{ben} e q_{asy} são apresentados no painel esquerdo e direito, respectivamente. Como

⁷Apesar de pertencerem ao mesmo grupo pontual, o número de configurações resultantes para ambos os modos diferem devido à orientação molecular no plano Cartesiano. Para o modo q_{ben} , o eixo de maior simetria do alvo está localizado ao longo do eixo z do plano Cartesiano, enquanto para o modo q_{asy} , ao longo do eixo y .

⁸Todos os valores são positivos em vista da simetria dos modos com respeito a deformações positivas ou negativas.

⁹Ambos os modos: $q = +0.025a_0$ (curva preta), $+0.275a_0$ (curva azul), $+0.350a_0$ (curva rosa), $+0.500a_0$ (curva laranja) e $+0.650a_0$ (curva verde).

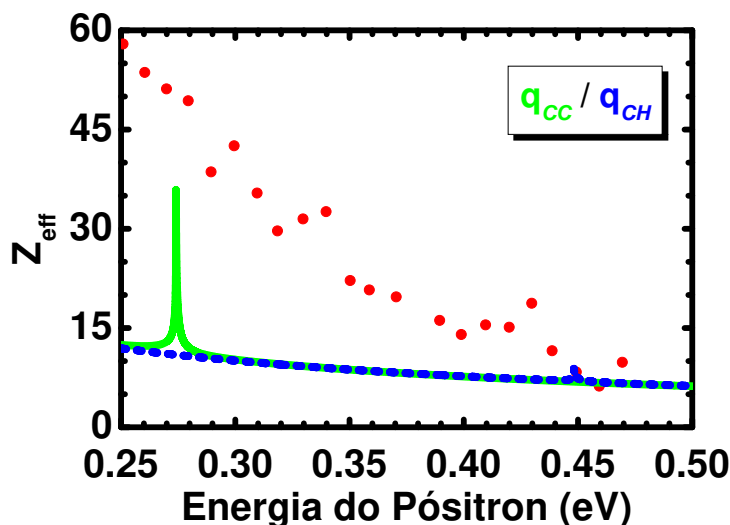


Figura 6.7: Parâmetro de aniquilação (Z_{eff}). Linha sólida: modo q_{CC} ; Linha tracejada: modo q_{CH} ; Pontos: dados experimentais de Gilbert *et al.* [42] (redimensionados por um fator de 0.1).

podemos verificar, as autofases para o modo q_{ben} possuem comportamento semelhante ao das autofases para os modos q_{CC} e q_{CH} . Ou seja, é constatada a formação de um estado virtual ($\delta_0 \rightarrow \pi/2$, caindo bruscamente em baixas energias) para a maioria dos valores de q_{ben} , ao passo que este se tornará um estado ligado ($\delta_0 \rightarrow \pi$, com queda brusca em baixas energias) para q_{ben} aproximadamente igual a $+0.650a_0$ (curva laranja). A formação de estados virtuais também é constatada para o modo q_{ben} . Entretanto, para os valores calculados de q_{ben} a autofase de espalhamento não indica que o estado virtual se tornará um estado ligado.

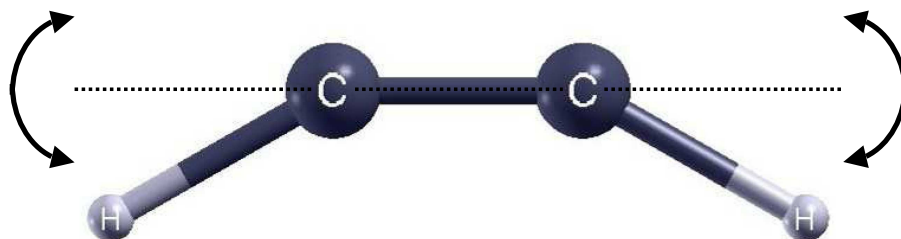


Figura 6.8: Ilustração do modo normal C–H *bending* (q_{ben}).



Figura 6.9: Ilustração do modo normal de estiramento assimétrico C–H (q_{asy}).

O *Level shift* (Δ) e a largura (Γ) são mostrados na Fig. 6.11 para os modos q_{ben} (painel esquerdo) e q_{asy} (painel direito), para $q = +0.025a_0$ (curva preta) e $+0.650a_0$ (curva verde). Tal como ocorre para os modos q_{CC} e q_{CH} , a dependência paramétrica das coordenadas vibracionais pode ser facilmente seguida, uma vez que o máximo ocorrido na largura ao redor de 0.6 eV cresce monotonicamente com o comprimento da ligação. Já o *level shift* para energias tendendo a zero decresce monotonicamente (uma tendência que é invertida para energias mais altas devido o cruzamento das curvas ao redor de 1.2 eV). As interseções formadas entre a linha reta ($E-\epsilon_d$) com o ramo $+ik$ ($-ik$) do plano complexo indicam os estados ligados (virtuais), como mostra a Fig. 6.12, para algumas geometrias selecionadas de ambos os modos q_{ben} (painéis superiores) e q_{asy} (painéis inferiores).

Na Fig. 6.13 apresentamos as trajetórias dos pólos no plano complexo de momento k

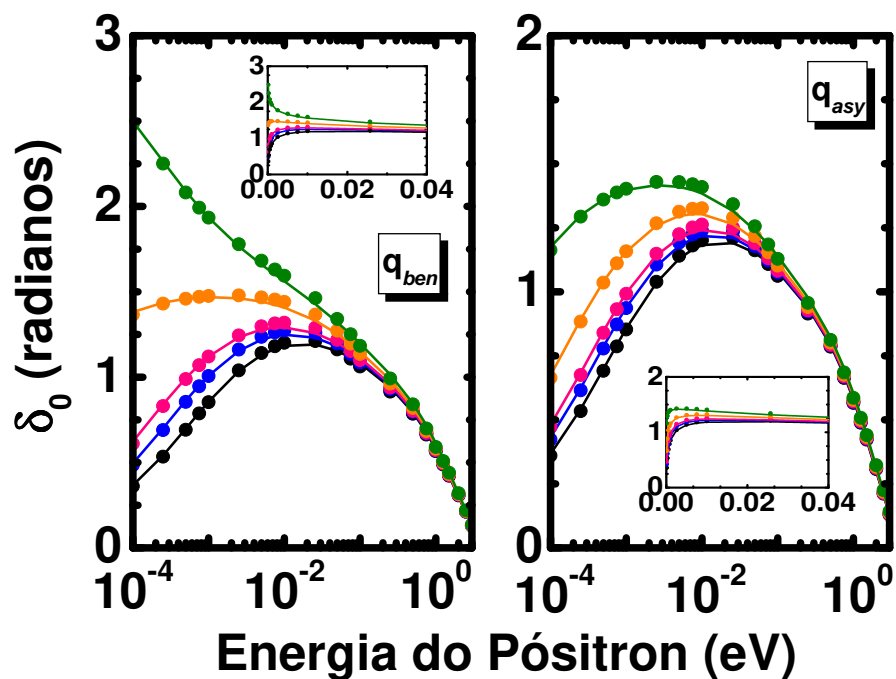


Figura 6.10: Autofases de espalhamento (δ_0) da molécula de acetileno para a onda s , obtidas na aproximação de núcleos fixos, para os modos q_{ben} (painel esquerdo) e q_{asy} (painel direito). Linhas: regressões não lineares; Pontos: autofases de espalhamento calculadas. Para ambos os modos, as autofases de espalhamento para baixíssimas energias (ver as inserções) cresce monotonicamente quando as coordenadas q_{ben} e q_{asy} são deformadas.

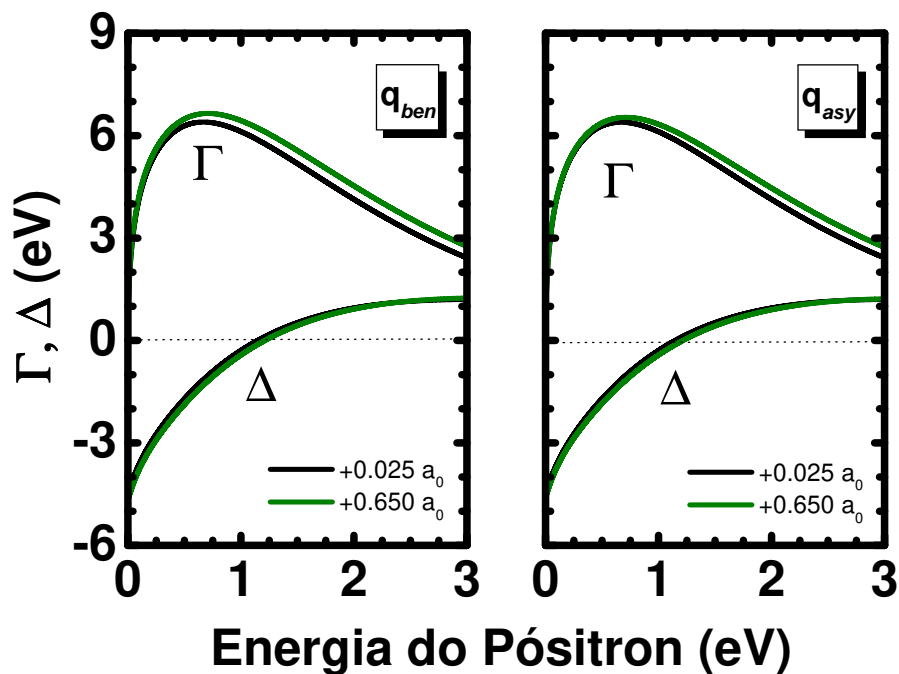


Figura 6.11: Idem a Fig. 6.3 para os modos q_{ben} (esquerda) e q_{asy} (direita).

como funções da coordenada vibracional, bem com representações ilustrativas das densidades de probabilidade do estado fundamental vibracional de ambos os modos q_{ben} (curva azul) e q_{asy} (curva verde). Lembrando que estados virtuais e ligados são encontrados nos semi-eixos positivo ($+ik$) e negativo ($-ik$) do plano complexo, respectivamente, podemos notar que um estado ligado é encontrado apenas quando a ligação C–H é deformada ao longo do modo normal q_{ben} , ao passo que um estado ligado seria formado para grandes deformações do modo q_{asy} , nas quais a densidade de probabilidade do estado fundamental é praticamente nula, conforme pode ser concluído das Fig. 6.12 e 6.13, e já previsto nos cálculos da autofase. Entretanto, tal como observamos para o modo C–H de estiramento simétrico, o estado ligado para o modo q_{ben} ocorre fora da região de Franck-Condon do estado fundamental vibracional, longe da vizinhança da geometria de equilíbrio do alvo, possuindo caráter de estado virtual para uma ampla gama de geometrias do alvo.

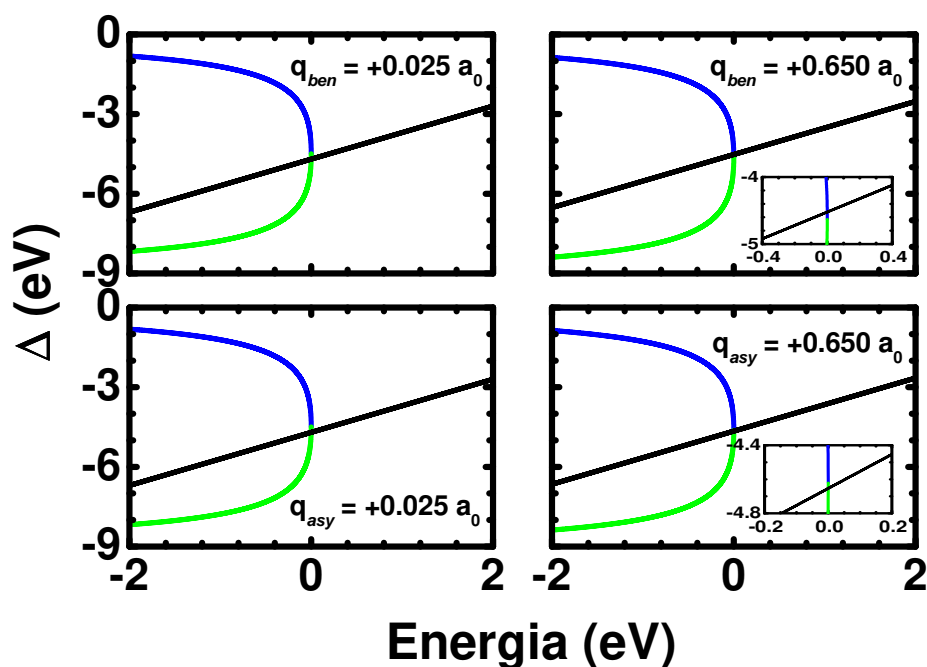


Figura 6.12: Ramos do *level shift* (Δ) para estados ligado (linha sólida azul) e virtual (linha tracejada verde). A reta preta corresponde à curva $(E - \epsilon_d)$.

A seção de choque vibracionalmente resolvida bem como o parâmetro de aniquilação foram calculados para ambos os modos q_{ben} e q_{asy} , para a transição $0 \rightarrow 1$, e, de fato, constatamos que ambas as grandezas são nulas. Como a contribuição desses modos ativos no infravermelho é nula para a seção de choque para a transição $0 \rightarrow 1$ e, conseqüentemente, para o parâmetro de aniquilação, para um modelo de onda s , será necessário estudar a

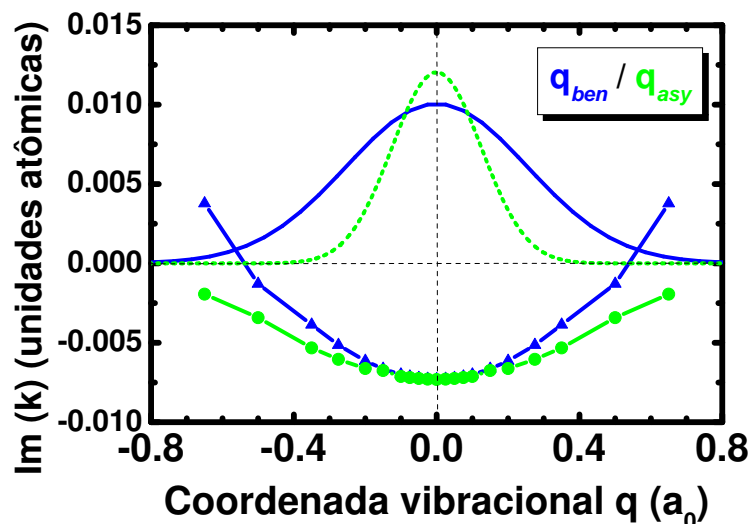


Figura 6.13: Trajetórias dos pólos no plano complexo de momento. Também são mostradas esquematicamente as densidades de probabilidade do estado fundamental vibracional para os modos q_{ben} (curva azul) e q_{asy} (curva verde).

contribuição de momentos angulares maiores ($\ell = 1$, particularmente), o que exige calcular outras simetrias além da A_1 . Vale notar que os resultados obtidos indicam que as ressonâncias vibracionais dos modos ativos no infravermelho resultam da combinação de um potencial atrativo com barreiras de momento angular na onda s . Isso pode explicar porque as ressonâncias desses modos são mais intensas nas taxas de aniquilação, já que as barreiras de momento angular devem aumentar o tempo de vida das ressonâncias.

Capítulo 7

Espalhamento de Pósitrons por Moléculas de Monóxido de Carbono

Neste capítulo são mostrados os resultados obtidos para o espalhamento elástico de pósitrons por moléculas de monóxido de carbono¹ (CO), gerados para a geometria de equilíbrio do alvo ($r_C = -1.186a_0$ e $r_O = 0.892a_0$), onde trabalhamos com energias no intervalo 0.030 eV - 7 eV. Sendo assim, o canal de formação do positrônio foi desprezado em nossos cálculos, uma vez que trabalhamos com energias inferiores ao seu limiar de formação, que é de 7.2 eV [98].

A motivação para este estudo foi o fato de existirem na literatura [99, 100] seções de choque vibracionalmente resolvidas para o espalhamento pósitron-CO. Para obter seções de choque vibracionalmente resolvidas é necessária a realização de cálculos de espalhamento na aproximação de núcleos fixos para diversas configurações do alvo, a fim de incorporar a dinâmica vibracional ao processo de colisão. Entretanto, o primeiro passo neste trabalho será um estudo de convergência de base. De posse de uma base convergida para expansão da função de onda de espalhamento, passaremos aos cálculos de seções de choque obtidas na aproximação de núcleos fixos para diversas geometrias do alvo, bem como das autofases de espalhamento, sobre as quais serão realizadas regressões não lineares a fim de extrair os parâmetros para a construção do potencial complexo. Feito isto, a obtenção das seções de choque vibracionalmente resolvidas pode ser feita através do formalismo dos Operadores de Projeção de Feshbach [7–9].

Utilizamos o Método Multicanal de Schwinger [1–4, 6] para os cálculos das seções de choque obtidas na aproximação de núcleos fixos. O processo de espalhamento foi descrito

¹Ver Fig. 7.1 para estrutura geométrica do alvo.

no nível estático incluindo efeitos de polarização, onde o projetor de canais abertos P é composto apenas pelo estado fundamental do alvo (espalhamento elástico). O espaço de configurações foi construído a partir de orbitais obtidos na aproximação Hartree-Fock [65] restrito para o estado fundamental e orbitais virtuais modificados (MVO) [67] para os orbitais desocupados, provenientes da descrição do alvo. Os MVO's foram gerados a partir da remoção dos dois elétrons da segunda camada de valência mais externa do alvo. O alvo foi tratado como pertencente ao grupo pontual C_{2v} .

Uma vez que é de nosso interesse observar o comportamento das seções de choque para baixas energias, tal como fizemos nos cálculos de espalhamento de elétrons por moléculas de propanol, substituímos no cálculo das seções de choque de espalhamento as ondas parciais mais altas por aquelas obtidas a partir do primeiro termo de Born [62], preservando as ondas parciais mais baixas obtidas com o Método Multicanal de Schwinger.

A base de Gaussianas Cartesianas utilizada para descrição do alvo e função de onda de espalhamento é $13s8p3d$ para os átomos de carbono e oxigênio, conforme pode ser visto na Tab. 7.1, sendo composta por 110 funções descontraidas. Entretanto, para descrição da função de onda, funções extras ($2s3p2d$) foram adicionadas num centro extra (CM), desprovido de carga, localizado no centro de massa do alvo².

A fim de verificar a convergência dos nossos cálculos, efeitos de polarização foram levados em conta considerando excitações dos cinco orbitais de valência para três diferentes conjuntos de MVO's, os quais também foram utilizados para descrever os orbitais de espalhamento, juntamente com os orbitais ocupados do alvo, uma vez que em espalhamento de póstrons o princípio de exclusão de Pauli não se aplica. O número de configurações gerado para cada um dos conjuntos citados anteriormente é de 18.960, 34.101 e 41.931, sendo denominados Base 1, Base 2 e Base 3, respectivamente.

O momento de dipolo calculado para a molécula de CO é de -0.128 D, ao passo que o valor experimental é de $+0.044$ D [65]. Cálculos do tipo Hartree-Fock envolvendo qualquer conjunto de base, exceto o de base mínima, prevê incorretamente o sinal do momento de dipolo do monóxido de carbono. A dificuldade surge devido sua magnitude ser relativamente pequena, o que é resultado do cancelamento de duas contribuições grandes e opostas. Uma contribuição é da carga líquida que, em acordo com argumentos de eletro-negatividade, tem o átomo de oxigênio mais negativo do que o átomo de carbono. Além

²Conforme comentamos no capítulo de espalhamento de póstrons por acetileno, a utilização de centros extras no espalhamento de póstrons é muito eficiente na convergência das seções de choque, reduzindo, assim, o esforço computacional.

Tabela 7.1: Conjunto de funções de base Gaussianas Cartesianas utilizado no espalhamento de pósitrons por moléculas de monóxido de carbono.

Carbono		Oxigênio		CM	
Expoente	Coefficiente	Expoente	Coefficiente	Expoente	Coefficiente
Base s		Base s		Base s	
4232.610	1.000000	7816.540	1.000000	0.010000	1.000000
634.8820	1.000000	1175.820	1.000000	0.003000	1.000000
146.0970	1.000000	273.1880	1.000000		
42.49740	1.000000	81.16960	1.000000		
14.18920	1.000000	27.18360	1.000000		
5.147700	1.000000	9.532200	1.000000		
1.966600	1.000000	3.413600	1.000000		
0.496200	1.000000	0.939800	1.000000		
0.153300	1.000000	0.284600	1.000000		
0.050000	1.000000	0.065000	1.000000		
0.020000	1.000000	0.026000	1.000000		
0.010000	1.000000	0.013000	1.000000		
0.004000	1.000000	0.005200	1.000000		
Base p		Base p		Base p	
18.15570	1.000000	35.18320	1.000000	0.090000	1.000000
3.986400	1.000000	7.904000	1.000000	0.030000	1.000000
1.142900	1.000000	2.305100	1.000000	0.010000	1.000000
0.359400	1.000000	0.717100	1.000000		
0.114600	1.000000	0.213700	1.000000		
0.050000	1.000000	0.080000	1.000000		
0.020000	1.000000	0.026000	1.000000		
0.007000	1.000000	0.009100	1.000000		
Base d		Base d		Base d	
1.097000	1.000000	1.426000	1.000000	0.900000	1.000000
0.318000	1.000000	0.413400	1.000000	0.300000	1.000000
0.090000	1.000000	0.117000	1.000000		

disso, no entanto, existe um par solitário de elétrons sobre o átomo de oxigênio, direcionado para longe da ligação. Esta assimetria da carga sobre o átomo de carbono leva a uma contribuição adicional para o momento de dipolo, que é oposta a contribuição citada primeiramente. Assim sendo, a resultante das contribuições levará a um momento de dipolo relativamente pequeno, porém positivo (C^-O^+), o qual não é reproduzido com precisão suficiente em cálculos do tipo Hartree-Fock. Este desacordo entre teoria e experimento desaparece quando efeitos de correlação do alvo são levados em conta nos cálculos.

Os resultados obtidos para seção de choque integral (SCI) calculados a partir de cada uma das bases citadas são mostrados na Fig. 7.2, onde as curvas cinza, azul e verde são os resultados referentes à Base 1, Base 2 e Base 3, respectivamente. Nossos resultados são comparados com dados experimentais obtidos por Kwan *et al.* [101] (pontos azuis) e Sueoka e Hamada [102] (pontos pretos). Como pode ser notado, a SCI obtida a partir da Base 1 concorda razoavelmente, em baixas energias, com aquela obtida com a Base 2, o mesmo não sendo válido para energias acima de 2.5 eV, onde as SCI's divergem completamente. Por outro lado, as SCI's obtidas a partir da Base 2 e Base 3 concordam razoavelmente, tornando-se idênticas para energias maiores que 3 eV. Embora a SCI obtida com a Base 3 concorde melhor com os resultados experimentais do que aquela obtida com a Base 2, por não se tratar de uma melhora expressiva, concluímos que a Base 2 é a mais conveniente dentre as três, uma vez que está associada a um menor espaço de configurações, o que demanda menor esforço computacional para os futuros cálculos.



Figura 7.1: **Estrutura geométrica da molécula de monóxido de carbono.**

Além da seção de choque integral, também calculamos seções de choque diferenciais (SCD) para diversas energias. Porém, mostramos aqui somente as SCD's para 5.25 eV e 6.75 eV, uma vez que há dados disponíveis para comparação. Na Fig. 7.3 comparamos nossas SCD's (curva azul), obtidas a partir da Base 2, com aquelas calculadas³ por Arretche *et al.* [104], bem como com os dados experimentais (relativos, os quais foram

³Tais cálculos foram realizados com o Método Variacional de Schwinger Iterativo e com o Método das Frações Continuadas [103].

normalizados à nossa SCD⁴) obtidos por Przybyla *et al.* [56] (pontos vermelhos). Podemos notar que a SCD para 6.75 eV concorda melhor com a experiência do que aquela obtida para 5.25 eV.

Recentemente nossos códigos para espalhamento de pósitrons foram aprimorados para inclusão de orbitais atômicos do tipo f [6] para descrição da função de onda de espalhamento. Sendo assim, a fim de testar a convergência dos resultados obtidos com a Base 2, calculamos seções de choque incluindo, no centro adicional CM, uma função Gaussiana Cartesiana do tipo f cujo expoente é 0.01 (Base 4). A fim de evitar dependências lineares, retiramos da base a função p situada sobre o centro CM cujo expoente é o mesmo da função f (ver Tab. 7.1). O número de configurações obtido a partir da Base 4 é de 40.128. Na Fig. 7.4 mostramos a SCI obtida a partir da Base 4 (curva rosa), juntamente com o resultado obtido utilizando a Base 2 (curva azul), bem como com resultados teóricos, obtidos por Gianturco *et al.* [100] (curva marrom) e Arretche *et al.* [104] (curva verde), e experimentais, obtidos por Kwan *et al.* [101] (pontos azuis) e Sueoka e Hamada [102] (pontos pretos).

Mostramos na Fig. 7.5 as SCD's obtidas a partir da Base 2 (cuva azul) e Base 4 (curva

⁴SCD's relativas são obtidas em unidades arbitrárias, conforme discutimos no Cap. 1.

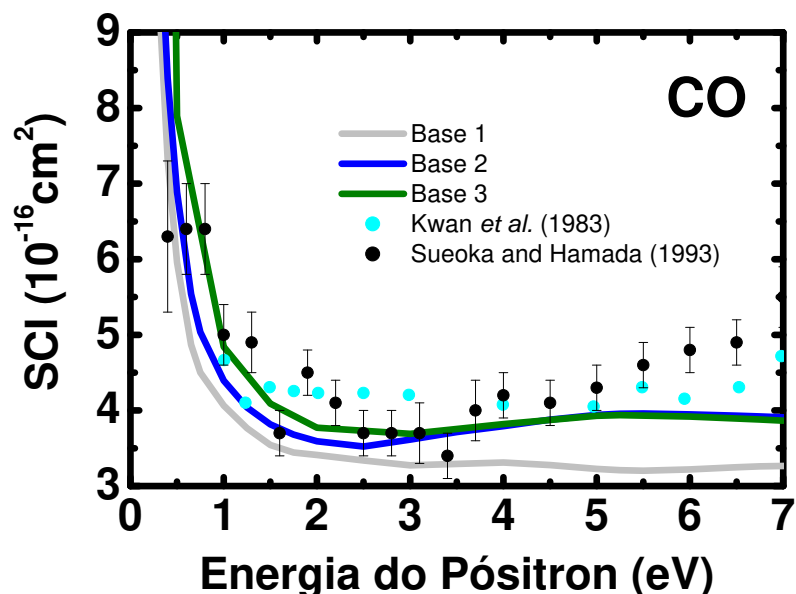


Figura 7.2: Seções de choque integrais (SCI) obtidas na aproximação de núcleos fixos para a geometria de equilíbrio para colisões elásticas pósitron-CO: comparação I. Pontos azuis: [101]; Pontos pretos: [102].

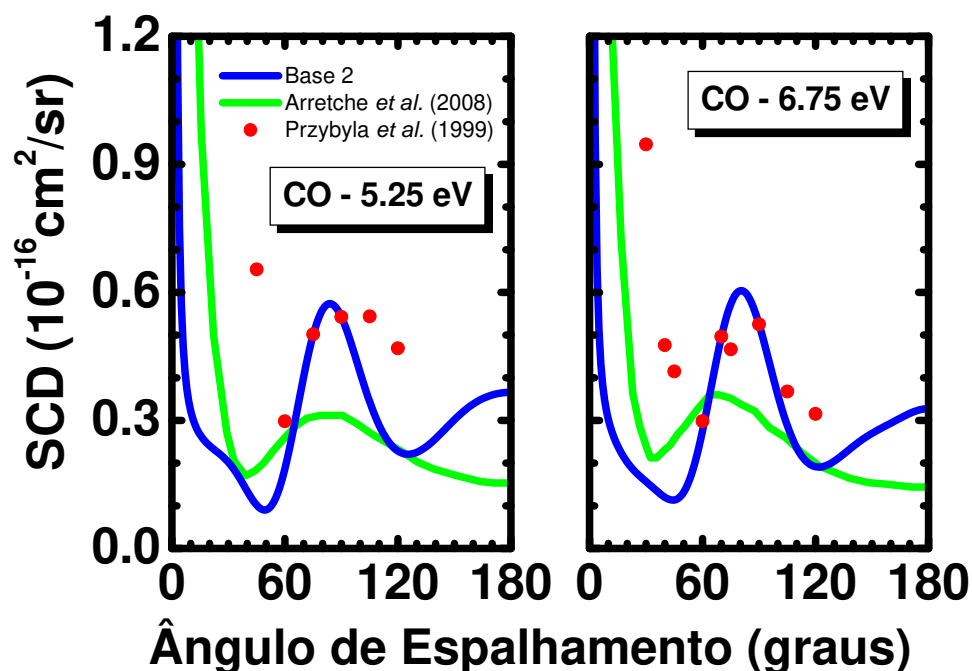


Figura 7.3: Seções de choque diferenciais (SCD) calculadas na aproximação de núcleos fixos para a geometria de equilíbrio para colisões elásticas pósitron-CO: comparação I. Pontos vermelhos: [56]; Curva verde: [104].

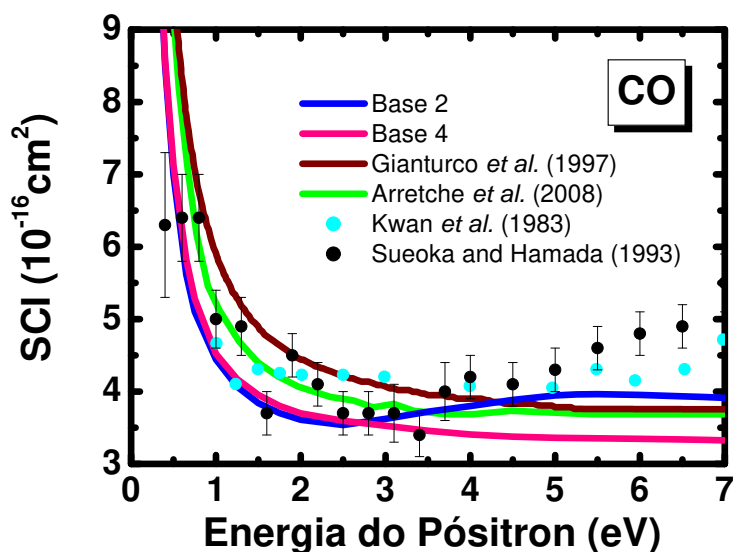


Figura 7.4: Idem a Fig. 7.2: comparação II. Curva marrom: [100]; Pontos azuis: [101]; Pontos pretos: [102]; Curva verde: [104].

rosa), juntamente como os dados (relativos, normalizados à nossa SCD obtida com a Base 4) medidos por Przybyla *et al.* [56] (pontos vermelhos). Apesar das SCD's apresentarem melhora em seu formato, além de concordância razoável com a experiência, a Base 4 não parece ser mais adequada que a Base 2, uma vez que a SCI obtida diverge da experiência para energias maiores que 3 eV. Acreditamos que este fato possa estar relacionado com a exclusão da função p do centro adicional já que a barreira de momento angular ($\ell = 3$) associada à função f faz com que esta função tenha menos importância na descrição do processo de colisão do que uma função do tipo p ($\ell = 1$) de mesmo expoente. Sendo assim, decidimos fazer um novo cálculo com a inclusão de uma função Gaussiana Cartesiana do tipo f no centro adicional CM bem mais difusa que a utilizada na Base 4, cujo expoente é 0.002 (Base 5)⁵. Neste caso não foi necessário remover nenhuma função do tipo p do centro adicional, uma vez que nenhuma delas possui expoente igual a 0.002. O número de configurações obtido a partir da Base 5 é de 42.861.

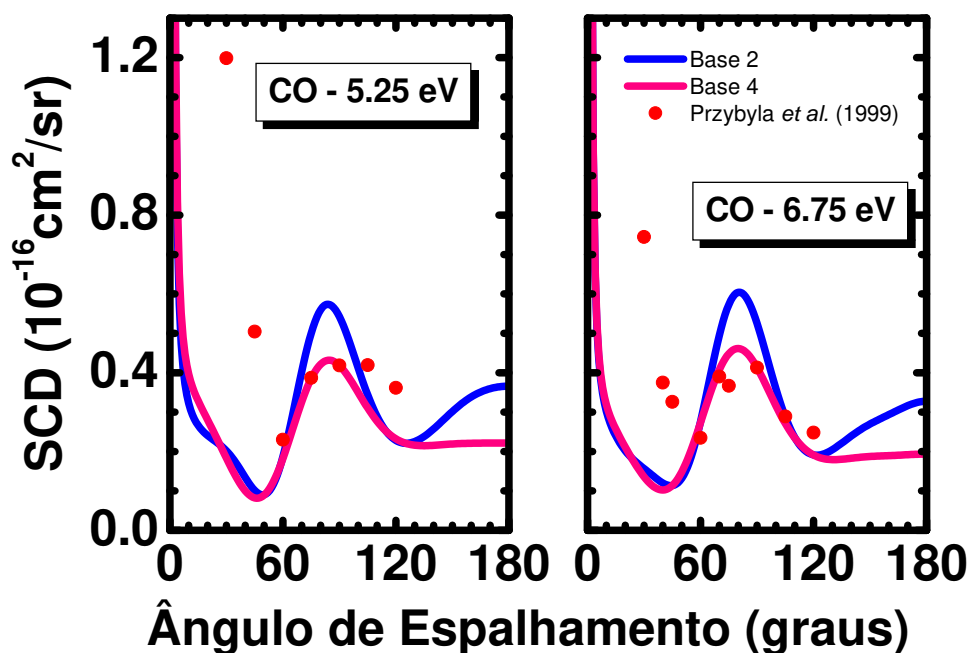


Figura 7.5: Idem a Fig. 7.3: comparação II. Pontos vermelhos: [56].

Os resultados obtidos para SCI e SCD's calculados a partir da Base 5 (curvas laranjas), são mostrados nas Figs. 7.6 e 7.7, respectivamente. A SCI é comparada com aquelas obtidas a partir da Base 2 (curva azul) e Base 4 (curva rosa), além do resultado do cálculo

⁵Ver Tab. 7.2 para resumo das principais informações sobre as denominadas Base 1, Base 2, Base 3, Base 4 e Base 5.

realizado por Gianturco *et al.* [100] (curva marrom), bem como com os dados experimentais medidos por Kwan *et al.* [101] (pontos azuis) e Sueoka e Hamada [102] (pontos pretos). As SCD's são comparadas com o cálculo de Arretche *et al.* [104] (curva verde) bem como com os dados experimentais (relativos, normalizados à nossa SCD obtida com a Base 5) medidos por Przybyla *et al.* [56] (pontos vermelhos). A SCI também é comparada com o cálculo de Arretche *et al.* [104]. Conforme pode ser visto, os resultados obtidos para SCD's a partir da Base 5 concordam com a literatura bem mais satisfatoriamente do que aqueles obtidos com a Base 4. O mesmo ocorre para a SCI, especialmente para energias superiores a 3 eV. Além disso, podemos notar que tanto a SCI, como as SCD's obtidas com a Base 2 (sem a inclusão de uma função Gaussiana Cartesiana do tipo f no CM) são semelhantes aos resultados obtidos a partir da Base 5. Apesar da razoável concordância entre teoria e experiência para as SCD's, vale a pena comentar que as medidas de seções de choque diferenciais são acompanhadas de incertezas angulares e de incertezas em energia, fatos estes resultantes da dificuldade em se criar feixes de pósitrons monoenergéticos de baixa energia e de alta densidade. As SCD's experimentais obtidas por Przybyla *et al.* [56] possuem incertezas angular e em energia de 8 graus e 2.5 eV, respectivamente, o que, na verdade, dificulta a comparação honesta entre os resultados. Não efetuamos uma convolução angular dos nossos resultados, uma vez que não são disponibilizadas na literatura informações do perfil da curva relacionada à incerteza do equipamento utilizado para obtenção das medidas. Para uma convolução em energia seria necessário calcular seções de choque para intervalos de, no máximo, 0.1 eV. Entretanto, do lado teórico também existem dificuldades para calcular seções de choque no espalhamento de pósitrons, sendo a principal delas a convergência da função de onda.

Por fim, na Fig. 7.8 mostramos a comparação entre as SCD's obtidas com a Base 2 e Base 5 com os dados experimentais para SCD absoluta medidos por Sullivan *et al.* [59] (triângulos). Note que teoria e experimento possuem grande discrepância. A razão para tal está fortemente relacionada às dificuldades tanto teórica, quanto experimental na obtenção de seus resultados, comentadas anteriormente. Outro detalhe a ser observado é que SCD's absolutas são medidas somente para ângulos entre 0 e 90 graus. Este fato é devido ao campo utilizado nas armadilhas magnéticas para desviar o feixe de pósitrons, onde não é possível fazer distinção entre as medidas para os ângulos θ e $180 - \theta$, sendo, portanto, somados ambos os resultados. Para que SCD's obtidas teoricamente possam ser comparadas com a experiência, deve-se somar os valores calculados para θ e $180 - \theta$.

Após este extenso estudo de convergência de base, concluímos que a Base 2 é a mais

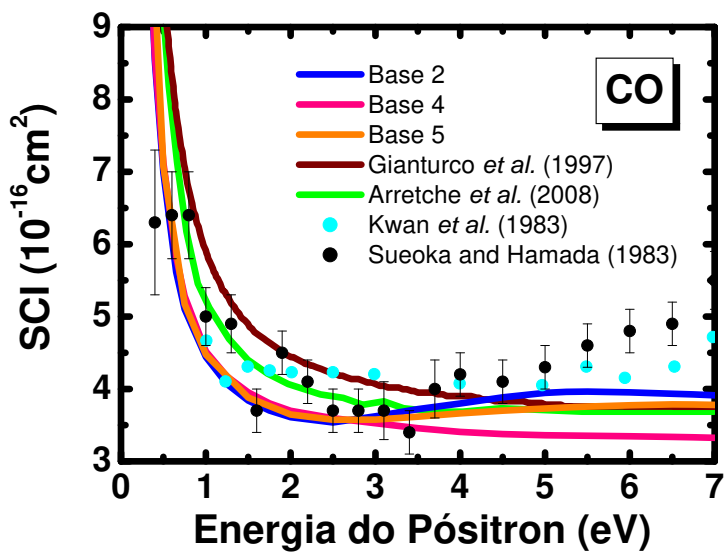


Figura 7.6: Idem a Fig. 7.2: comparação III. Curva marrom: [100]; Pontos azuis: [101]; Pontos pretos: [102]; Curva verde: [104].

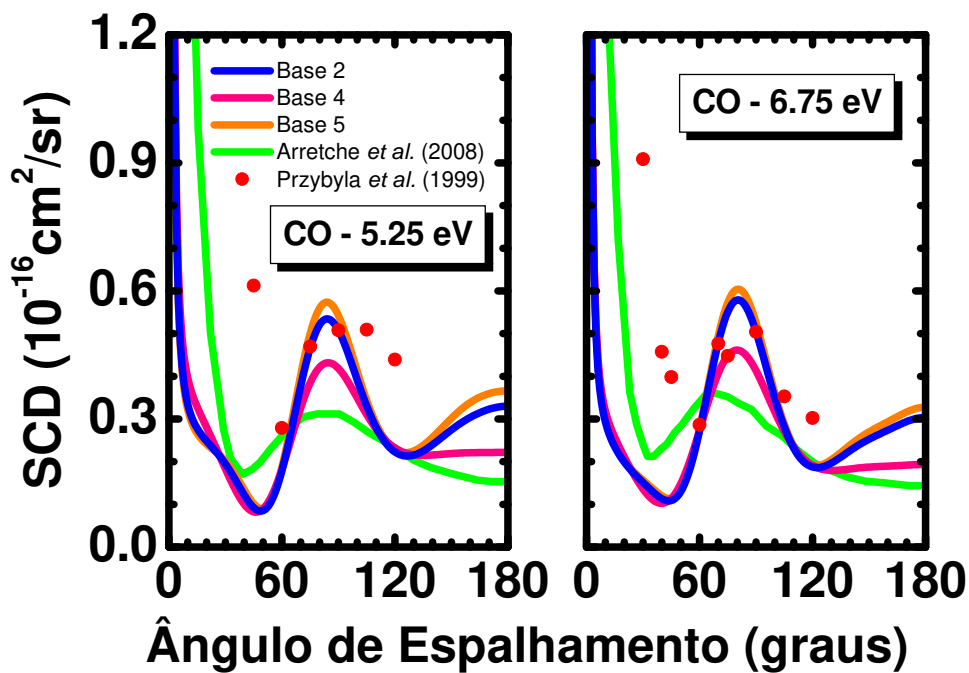


Figura 7.7: Idem a Fig. 7.3: comparação III. Pontos vermelhos: [56]; Curva verde: [104].

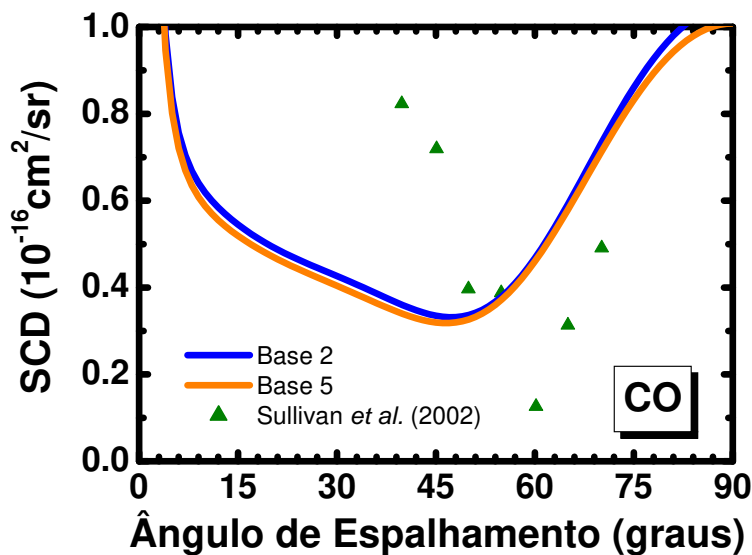


Figura 7.8: Idem a Fig. 7.3. Pontos: extraídos da Ref. [59].

adequada para dar sequência ao nosso trabalho envolvendo colisões pósitrons-CO, uma vez que, além de convergida, está vinculada a um espaço de configurações menor do que aquele associado à Base 5. O próximo passo neste estudo será, utilizando a Base 2, calcular autofases de espalhamento na aproximação de núcleos fixos para diversas configurações do alvo, a fim de dar sequência na inclusão da dinâmica nuclear no processo de colisão.

Tabela 7.2: Número de configurações por simetria e total referente às bases utilizadas neste capítulo. Todas as bases são compostas por 110 Gaussianas Cartesianas.

Base	A ₁	B ₁	A ₂	B ₂	Total
1	5.830	4.721	3.688	4.721	18.960
2	10.253	8.502	6.844	8.502	34.101
3	12.530	10.455	8.491	10.455	41.931
4	11.858	10.013	8.244	10.013	40.128
5	12.643	10.700	8.818	10.700	42.861

Capítulo 8

Considerações Finais

Neste trabalho foram apresentadas aplicações do Método Multicanal de Schwinger (SMC), para o espalhamento de elétrons e pósitrons de baixa energia por moléculas de pirrol e propanol, para o primeiro caso, e moléculas de acetileno e monóxido de carbono, para o último caso. O formalismo dos Operadores de Projeção de Feshbach, combinado com o SMC, foi utilizado a fim de incorporar a dinâmica vibracional ao processo de colisão pósitron-acetileno, onde seções de choque vibracionalmente resolvidas e o parâmetro de aniquilação (Z_{eff}) foram calculados para a transição $0 \rightarrow 1$. Os modos normais estudados foram os C–C e C–H de estiramento simétrico inativos no infravermelho, apelidados neste trabalho por q_{CC} e q_{CH} , respectivamente, e C–H de estiramento assimétrico e *bending* ativos no infravermelho, apelidados neste trabalho por q_{asy} e q_{ben} , respectivamente.

O estudo envolvendo colisões elétron-pirrol apresentou uma ressonância π^* nas simetrias B_1 e A_2 em torno de 2.7 eV e 3.8 eV, respectivamente. Duas ressonâncias σ^* foram encontradas na simetria A_1 em torno de 4.0 eV e 8.7 eV, a primeira sendo formada em orbitais localizados na ligação polar N–H, ao passo que a última ocorre em orbitais localizados essencialmente na região do anel aromático que compõe a molécula de pirrol, mas possuindo alguma densidade sobre o átomo de nitrogênio. As ressonâncias π^* , as quais possuem acordo razoável com os dados experimentais obtidos por espectro de transmissão eletrônica [19], são muito similares às aquelas obtidas previamente para a molécula de furano [18], isoeletrônica com o pirrol. Embora colisões elétron-furano também apresentem ressonâncias π^* , nenhuma ressonância σ^* é encontrada, estando este fato relacionado à ausência de uma ligação polar fortemente dissociativa no alvo, tal como a N–H existente no pirrol. Embora não confirmado pelos autores [18], a formação de uma estrutura muito suave em torno de 9.0 eV na simetria A_1 sugere que possa existir uma ressonância

σ^* no espalhamento por furano, entretanto formada em orbitais apolares localizados nas ligações C–O. As seções de choque diferenciais (SCD) dos dois alvos isoeletrônicos são muito similares, exceto para energias em torno de 8 eV, onde a SCD do pirrol possui um comportamento oscilatório, cujo caráter é de uma onda d , o qual é associado à assinatura da ressonância σ^* expressiva que ocorre em 8.7 eV. A ressonância dissociativa σ_{NH}^* sobrepõe-se às ressonâncias π^* , podendo, assim, dar origem a mecanismos de dissociação direto e indireto [25, 26]. No que se refere à inclusão da dinâmica nuclear, os cálculos realizados até agora mostram que as ressonâncias σ^* ocorrem tanto com o encolhimento, quanto com o estiramento da ligação polar N–H. Sendo assim, os resultados obtidos são suficientes para eleger a molécula de pirrol como um protótipo adequado para estudos envolvendo captura eletrônica dissociativa (DEA) em biomoléculas, além de apontarem a conexão entre os mecanismos de DEA e fotoestabilidade, uma vez que ambos surgem da ocupação de orbitais π^* e σ^* em estados ressonantes e estados excitados neutros, respectivamente. Entretanto, mesmo sendo um sistema de alta simetria e de relativamente poucos átomos, apresenta bastante complexidade para se estudar a dinâmica de dissociação, uma vez que o acoplamento das quatro ressonâncias encontradas deve ser levado em conta.

Já o estudo envolvendo colisões elétron-propanol revelou que, na direção frontal, as seções de choque apresentam comportamento característico de moléculas polares, como esperado. Para ângulos intermediários, pode ser notado nas seções de choque diferenciais a assinatura da ressonância de forma em torno de 10 eV na seção de choque integral, cujo caráter é de uma onda f . Os resultados obtidos concordam satisfatoriamente com dados disponíveis na literatura [36].

No que se refere ao espalhamento de pósitrons, o trabalho envolvendo colisões pósitron-acetileno possibilitou compreender a contribuição dos modos normais inativos no infravermelho q_{CC} e q_{CH} de estiramento simétrico para o parâmetro de aniquilação. Os resultados obtidos para um modelo de onda s e para a transição vibracional $0 \rightarrow 1$, apontam a formação de um estado virtual para diversos valores das coordenadas q_{CC} e q_{CH} ao redor da geometria de equilíbrio da molécula de acetileno, o qual torna-se um estado ligado quando tais modos são estirados. Entretanto, para o modo q_{CC} , o estado virtual torna-se um estado ligado ainda na vizinhança da geometria de equilíbrio do alvo, estando dentro da região de Franck-Condon do estado fundamental vibracional. Os estados virtual e ligado, conforme esperado, dão origem a ressonâncias nas seções de choque vibracionalmente resolvidas e também no parâmetro de aniquilação. Além disso, uma vez que a seção de choque envolvendo o modo q_{CC} é quase 10 vezes maior que a do modo

q_{CH} , conclui-se que o modo q_{CC} é mais fortemente acoplado aos graus de liberdade nucleares, como indicado pela derivada da trajetória dos pólos no plano complexo k . Os resultados obtidos para seções de choque de excitação vibracional estão em bom acordo com os cálculos de Franz e Gianturco [96]. Já os resultados obtidos para o parâmetro de aniquilação mostram claramente a assinatura desses modos vibracionais inativos no infravermelho, sendo este o primeiro trabalho teórico a apresentar este resultado. Entretanto, a comparação dos nossos resultados com a experiência não tem sentido, uma vez que estamos considerando em nossos cálculos apenas modos inativos no infravermelho, em um modelo de onda s o qual despreza efeitos multimodos. Por completeza, estudamos o comportamento da autofase de espalhamento da onda s para os modos normais q_{ben} e q_{asy} ativos no infravermelho, embora fosse esperado que as seções de choque de excitação vibracional e o parâmetro de aniquilação, para a transição $0 \rightarrow 1$ em um modelo de onda s , fossem nulos. De fato, constatamos que tais grandezas são nulas para esta transição, sendo este fato esperado por argumentos de simetria (paridade). A contribuição desses modos ativos no infravermelho para o parâmetro de aniquilação só poderá ser analisada a partir da inclusão de maiores momentos angulares em nossos cálculos.

Por fim, no estudo de colisões pósitron-CO foi realizado um longo estudo envolvendo a convergência da base para expansão da função de onda de espalhamento. Através do resultado considerado convergido, encontramos razoável acordo entre as seções de choque integrais calculadas e os resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura [56, 101, 102, 104].

Apêndice A

Informações Complementares aos Capítulos 1 e 3

A.1 Ressonâncias

Um estado ressonante pode ser interpretado como um estado temporário, que pode decair pela emissão da partícula incidente. Portanto, a função de onda ressonante terá a seguinte dependência temporal:

$$\Psi(t) \propto \exp \left[-iW \frac{t}{\hbar} \right], \quad (\text{A.1})$$

onde W é o potencial complexo que rege o movimento dos núcleos no estado ressonante, dado por:

$$W \equiv \epsilon_{res} - \frac{i}{2}\Gamma, \quad (\text{A.2})$$

onde ϵ_{res} e Γ são a posição (o valor da energia) e largura de decaimento da ressonância, respectivamente.

Disto, segue que:

$$|\Psi(t)|^2 \propto \exp \left(-\Gamma \frac{t}{\hbar} \right), \quad (\text{A.3})$$

isto é, o estado ressonante Ψ decai com um tempo de vida dado por $\tau = \hbar/\Gamma$.

Ressonâncias decaem pela emissão da partícula incidente nos vários estados finais que são acessíveis segundo as leis de conservação. Moléculas possuem uma variedade de canais

nos quais a ressonância pode decair: excitações eletrônicas, vibracionais e rotacionais, espalhamento elástico, dissociação *etc.*

Ressonâncias provocam, num determinado intervalo de energia, variações abruptas ou não nas seções de choque. Esse intervalo de energia depende do tempo de vida da ressonância ($\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar$). Para ressonâncias que decaem rapidamente, esse intervalo é grande, ao passo que para ressonâncias que possuem um longo tempo de vida, esse intervalo é bem pequeno, mostrando que tais ressonâncias ocorrem para uma energia muito bem definida.

A importância de ressonâncias em espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas é amplamente reconhecida [13, 105–108]. A variação da seção de choque para uma energia próxima à da ressonância está relacionada com a existência de um estado quase-ligado do sistema partícula incidente-alvo, onde os núcleos adaptam seu movimento à nova superfície de potencial. Como consequência, ressonâncias conduzem a expressivas variações nas seções de choque de excitação vibracional.

Ressonâncias são classificadas de acordo com o mecanismo pelo qual o projétil é capturado. Se o mecanismo responsável pela captura da partícula incidente for resultante da combinação do potencial do alvo neutro com barreiras de momento angular, haverá a formação de uma *ressonância de forma de caroço excitado*, ou simplesmente *ressonância de forma*, se o potencial do alvo for o do estado fundamental. O estado associado ao potencial do alvo quando da captura da partícula incidente é o estado-pai da ressonância. Ressonâncias de forma situam-se sempre acima de seu estado-pai.

Por outro lado, uma *ressonância de Feshbach* será formada se o estado constituído pelo composto partícula incidente+alvo tiver uma energia muito próxima à de algum estado excitado do alvo neutro, o qual é denominado *estado-pai*. Em outras palavras, isto significa que se expandirmos o estado ressonante numa base de autoestados composta pelo produto de um autoestado do alvo por um orbital de espalhamento, os autoestados associados ao estado-pai contribuirão de maneira significativa para a expansão. Ressonâncias de Feshbach podem estar associadas tanto a estados eletrônicos, como vibracionais do alvo, sendo denominadas *ressonância de Feshbach eletrônica* ou *ressonância de Feshbach vibracional*, respectivamente. Uma ressonância de Feshbach ocorrerá sempre que a energia da partícula incidente for um pouco mais baixa que a energia de excitação do estado-pai. Consequentemente, ressonâncias de Feshbach situam-se sempre abaixo de seu estado-pai.

Ressonâncias de Feshbach tenderiam a decair para o estado-pai pela mera ejeção da partícula incidente. Entretanto, ressonâncias de Feshbach são proibidas de decair no

estado-pai por violar a conservação de energia. Portanto, trata-se de uma ressonância que deve decair em outros estados do alvo de menor energia, sendo este um processo que deverá envolver a desexcitação do alvo antes da ejeção da partícula incidente. Por outro lado, ressonâncias de forma de caroço excitado podem decair no estado-pai, uma vez que este é um canal aberto no processo de espalhamento. Como resultado, ressonâncias de forma de caroço excitado possuem um curto tempo de vida, sendo da ordem de $\sim 10^{-15} - 10^{-14}s$, enquanto ressonâncias de Feshbach tipicamente exibem longo tempo de vida, sendo da ordem de $\sim 10^{-13} - 10^{-10}s$. Ressonâncias de forma exibem tempo de vida da ordem de $\sim 10^{-15} - 10^{-10}s$, possuindo apenas o estado fundamental do alvo como possível canal de decaimento.

A.2 Pólos da Matriz S

A teoria formal de espalhamento, através do estudo das propriedades analíticas da matriz de colisão (matriz S), que pode ser encontrado em qualquer livro texto sobre teoria de colisões quânticas tal como o da Ref. [62], diz que estados virtuais manifestam-se como pólos da matriz de colisão localizados sobre o semi-eixo negativo do plano complexo de momento k , ao passo que estados ligados serão referentes a pólos localizados sobre o semi-eixo positivo. Já ressonâncias manifestam-se como pólos da matriz de colisão localizados aos pares no semi-plano inferior do plano complexo k (Ver Fig. A.1). Quanto mais atrativo o potencial se tornar, a tendência é que os pólos referentes aos estados virtuais passem a localizar-se no semi-eixo positivo do plano complexo k , tornando-se assim estados ligados.

A.3 Expressão Simplificada para o Z_{eff}

A probabilidade P_a de ocorrer aniquilação quando um feixe de pósitrons atinge um gás composto por n moléculas por unidade de volume entre um tempo t e $t + dt$ é dada por [70]:

$$dP_a(t) = [1 - P_a(t)]\lambda_a dt, \quad (\text{A.4})$$

onde foi assumido que o pósitron, uma vez na região de interação, possui taxa de aniquilação constante λ_a . Em geral, a taxa de aniquilação é uma grandeza dependente da energia de colisão. Entretanto, por simplicidade, foi considerada constante no intervalo

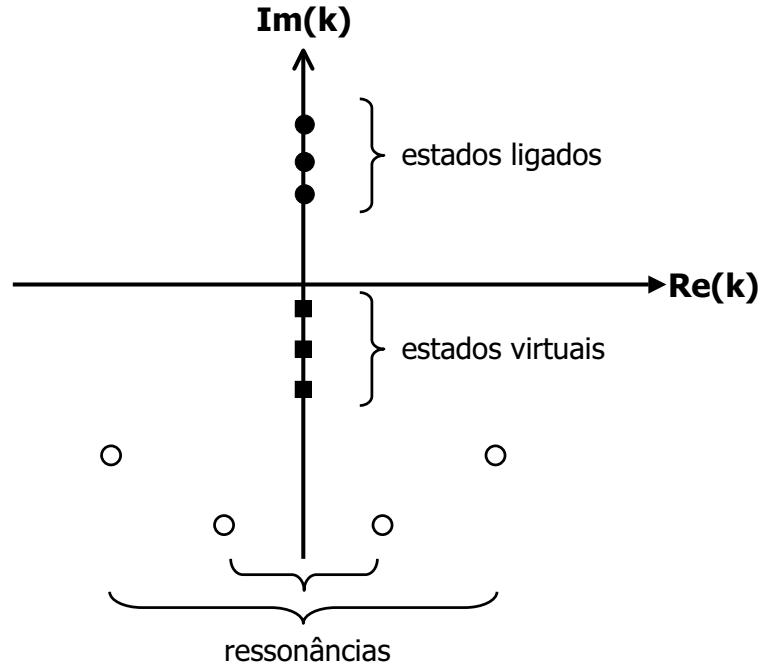


Figura A.1: Representação esquemática dos pólos da matriz de colisão (matriz S). Círculos cheios: Pólos correspondentes a estados ligados. Demais círculos: Pólos correspondentes à ressonâncias. Quadrados: Pólos correspondentes a estados virtuais.

de energias térmicas ($E \sim 10^{-2}$ eV). A integração da Eq. (A.4) para $0 \leq t \leq \tau_c$, onde τ_c é o tempo de duração da colisão, resulta em:

$$P_a = 1 - \exp(-\lambda_a \tau_c) . \quad (\text{A.5})$$

Por outro lado, a taxa de aniquilação do pósitron no gás relaciona-se com a seção de choque através da expressão:

$$\Gamma_{ani} = nv\sigma P_a = nv\sigma[1 - \exp(-\lambda_a \tau_c)] , \quad (\text{A.6})$$

onde v é a velocidade relativa do pósitron. Se considerarmos uma colisão com tempo típico da ordem de 10^{-14} s e λ_a da ordem de 10^9 s $^{-1}$, a Eq. (A.6) pode ser aproximada em primeira ordem pela seguinte expressão:

$$\Gamma_{ani} = nv\sigma\lambda_a\tau_c . \quad (\text{A.7})$$

A comparação da Eq. (A.7) com a Eq. (3.24) conduz à seguinte equação para o parâmetro

de aniquilação:

$$Z_{\text{eff}} = \frac{v\sigma}{\pi r_0^2 c} \lambda_a \tau_c, \quad (\text{A.8})$$

que é a expressão a que queríamos chegar.

Apêndice B

O Método Multicanal de Schwinger

B.1 Demonstração da Forma Bilinear do Princípio Variacional de Schwinger

Escrevendo a equação de Lippmann-Schwinger, Eq. (2.8), na representação das coordenadas e analisando-a no limite assintótico $r_{N+1} \rightarrow \infty$, ao comparar o resultado obtido com a Eq. (2.6) concluímos que [62]:

$$f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_\alpha} | V | \Psi_{\vec{k}_{\alpha'}}^{(+)} \rangle \quad (\text{B.1})$$

e

$$f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}} = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_{\alpha'}} \rangle . \quad (\text{B.2})$$

Utilizando a Eq. (2.10) podemos reescrever a Eq. (B.2) da seguinte forma:

$$f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}} = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_{\alpha'}}^{(+)} \rangle . \quad (\text{B.3})$$

Se as amplitudes de espalhamento dadas pelas Eqs. (B.1) e (B.2) forem somadas e, em seguida, a Eq. (B.3) for subtraída do resultado obtido, encontramos:

$$f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}} = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\vec{k}_\alpha} | V | \Psi_{\vec{k}_{\alpha'}}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_{\alpha'}} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_{\alpha'}}^{(+)} \rangle] , \quad (\text{B.4})$$

que é uma expressão exata, uma vez que $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}} + f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}} - f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}} = f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}$. Esta é a expressão que queríamos demonstrar.

B.2 Condição sobre os operadores $A^{(\pm)}$

Ao tomar variações arbitrárias, em torno dos valores exatos, do *bra* $\langle \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(-)} |$ e do *ket* $|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(+)}\rangle$ na Eq. (2.16), e impondo a estabilidade variacional sobre o funcional $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}'_\alpha}$, obtemos as seguintes expressões, respectivamente:

$$A^{(+)}|\Psi_{\vec{k}'_\alpha}^{(+)}\rangle = V|S_{\vec{k}'_\alpha}\rangle \quad (\text{B.5})$$

e

$$\langle \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(-)} | A^{(+)} = \langle S_{\vec{k}_\alpha} | V \implies A^{(+)\dagger} |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(+)}\rangle = V |S_{\vec{k}_\alpha}\rangle . \quad (\text{B.6})$$

A Eq. (B.5) corresponde à equação de Lippmann-Schwinger com a condição de contorno (+), porém para que a Eq. (B.6) seja a correspondente com a condição de contorno (−) é necessário que a condição sobre os operadores $A^{(\pm)}$, expressa pela Eq. (2.17), seja satisfeita. Ou seja, a imposição da condição estacionária sobre a Eq. (2.16) só levará às equações de espalhamento corretas, Eq. (2.10), se a Eq. (2.17) for satisfeita.

B.3 Expressões para o operador $A^{(\pm)}$

A projeção da equação de Lippmann-Schwinger [Eq. (2.8)] no espaço de canais abertos P , dada pela Eq. (2.18), faz com que a função de Green acople apenas os canais energeticamente acessíveis, ou seja:

$$P|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = P|S_{\vec{k}_\alpha}\rangle + PG_0^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_\alpha}\rangle + G_P^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle , \quad (\text{B.7})$$

onde $P|S_{\vec{k}_\alpha}\rangle = |S_{\vec{k}_\alpha}\rangle$, visto que o canal elástico é sempre aberto; $G_P^{(\pm)} \equiv PG_0^{(\pm)}$ é a função de Green projetada no espaço P , dada por:

$$G_P^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_m^{\text{abertos}} \int d^3k \frac{|\Phi_m \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_m|}{\frac{k_m^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon} . \quad (\text{B.8})$$

Multiplicando a Eq. (B.7) por V , obtemos:

$$VP|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = V|S_{\vec{k}_\alpha}\rangle + VG_P^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle , \quad (\text{B.9})$$

ou ainda:

$$A^{(\pm)}|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = V|S_{\vec{k}_\alpha}\rangle, \quad (\text{B.10})$$

onde:

$$A^{(\pm)} = VP - VG_P^{(\pm)}V. \quad (\text{B.11})$$

Embora estejamos agora com um operador $A^{(\pm)}$ composto por uma função de Green adequada para ser implementada computacionalmente, a Eq. (B.11) não satisfaz a condição expressa na Eq. (2.17), a menos que os operadores V e P comutem, o que, em geral, não acontece.

A fim de contornar este problema, vamos recuperar a informação física que foi omitida ao empregar o projetor P em nosso problema. Recorramos à equação de Schrödinger [Eq. (2.5)], reescrita da seguinte maneira:

$$(E - H)|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = 0, \quad (\text{B.12})$$

ou ainda:

$$(E - H)[aP + (1 - aP)]|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = 0, \quad (\text{B.13})$$

onde a é um parâmetro a ser determinado.

Uma vez que

$$aP + (1 - aP) = 1, \quad \forall a \in \mathbf{C}, \quad (\text{B.14})$$

isto significa que a Eq. (B.13) contém toda a informação física pertinente ao problema.

Após manipulação algébrica da Eq. (B.13) chegamos ao seguinte resultado¹:

$$A^{(\pm)}|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = V|S_{\vec{k}_\alpha}\rangle, \quad (\text{B.15})$$

onde

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right], \quad (\text{B.16})$$

com $\hat{H} \equiv (E - H)$.

¹Ver seção B.4, para detalhes da álgebra.

Esta equação respeitará a condição imposta na Eq. (2.17) se o elemento de matriz envolvendo o operador $A^{(\pm)}$ for realizado entre funções quadraticamente integráveis. Neste caso, a validade da Eq. (2.17) é independente do valor do parâmetro a . Porém, a função de onda de espalhamento não é quadraticamente integrável, por definição. Mas como V é um operador de curto alcance, nosso problema se concentra somente sobre o operador $\frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right]$, que é não-hermitiano pois carrega o operador energia cinética da partícula incidente. Podemos nos livrar deste problema através da definição do parâmetro a , escolhendo-o de forma a anular elementos de matriz envolvendo este operador, ou seja:

$$\langle \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(-)} | \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right] | \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(+)} \rangle = 0. \quad (\text{B.17})$$

Pode ser mostrado que o parâmetro a deve ser igual a $(N+1)$ para o espalhamento de elétrons, onde N é o número de elétrons do centro espalhador, enquanto para o espalhamento de pósitrons, deve ser igual a 1 [70]. Desta forma, a estabilidade variacional para a amplitude de espalhamento estará garantida.

Ao substituir na Eq. (B.16) os valores convenientes para o parâmetro a , obtemos as seguintes expressões:

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{N+1} \left[\hat{H} - \frac{N+1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \quad (\text{B.18})$$

e

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \left[\hat{H} - \frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right], \quad (\text{B.19})$$

onde as Eqs. (B.18) e (B.19) são válidas para o espalhamento de elétrons e pósitrons, respectivamente.

A Eq. (B.19) ainda pode ser escrita da forma simplificada²:

$$A^{(\pm)} = Q\hat{H}Q + PVP - VG_P^{(\pm)}V, \quad (\text{B.20})$$

onde Q é um operador de projeção que projeta sobre o espaço de canais fechados.

²Demonstração na seção B.5.

B.4 Demonstração da Eq. (B.16)

Seja $\hat{H} \equiv (E - H) = (E - H_0 - V) \equiv \hat{H}_0 - V$. Notando que $[P, \hat{H}_0] = 0$, podemos escrever a Eq. (B.12) como:

$$\hat{H}|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = (\hat{H}_0 - V)|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle. \quad (\text{B.21})$$

Inserindo o operador P nesta expressão, obtemos:

$$\begin{aligned} \hat{H}P|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle &= (\hat{H}_0 - V)P|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle \\ &= \left[\left(\frac{\hat{H}_0 P + P \hat{H}_0}{2} \right) - VP \right] |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

Substituindo a Eq. (B.7) na Eq. (B.13), encontramos:

$$\hat{H} \left[a \left(|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle + G_P^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle \right) + (1 - aP) |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle \right] = 0, \quad (\text{B.23})$$

que ainda pode ser escrita como:

$$(\hat{H}_0 - V) \left[a \left(|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle + G_P^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle \right) + (1 - aP) |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle \right] = 0, \quad (\text{B.24})$$

ou ainda:

$$a\hat{H}_0|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle - aV|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle + a\hat{H}_0G_P^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle - aVG_P^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle + \hat{H}(1 - aP)|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = 0. \quad (\text{B.25})$$

Como:

$$H_0|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle = (H_N + T_{N+1})|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle = \left(\varepsilon_r + \frac{k_\alpha^2}{2} \right) |S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle = E|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle, \quad (\text{B.26})$$

temos:

$$\hat{H}_0|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle = (E - H_0)|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle = (E - E)|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle = 0. \quad (\text{B.27})$$

O terceiro termo do lado esquerdo da Eq. (B.25) pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} a\hat{H}_0G_P^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle &= a(E - H_0)PG_0^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = \\ &= a(E - H_0)\frac{P}{E - H_0}V|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = \\ &= aPV|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

Substituindo as Eqs. (B.27) e (B.28) na Eq. (B.25), obtemos:

$$-aV|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle + aPV|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle - aVG_P^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle + \hat{H}(1 - aP)|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = 0, \quad (\text{B.29})$$

que pode ser reescrita como:

$$\left[PV - VG_P^{(\pm)}V + \hat{H} \left(\frac{1}{a} - P \right) \right] |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = V|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle. \quad (\text{B.30})$$

Como $\hat{H} = \hat{H}_0 - V$, obtemos para a Eq. (B.30):

$$\begin{aligned} \left[PV - VG_P^{(\pm)}V + (\hat{H}_0 - V) \left(\frac{1}{a} - P \right) \right] |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle &= V|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle \implies \\ \left(PV - VG_P^{(\pm)}V + \frac{\hat{H}}{a} - \hat{H}_0P + VP \right) |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle &= V|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.31})$$

Como $[\hat{H}_0, P] = 0$, a Eq. (B.31) resulta no seguinte:

$$\left[PV + VP - VG_P^{(\pm)}V + \frac{\hat{H}}{a} - \frac{1}{2} (\hat{H}_0P + P\hat{H}_0) \right] |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = V|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle, \quad (\text{B.32})$$

que ainda pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \left[PV + VP - VG_P^{(\pm)}V + \frac{\hat{H}}{a} - \frac{1}{2} (\hat{H}P + VP + P\hat{H} + PV) \right] |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle &= \\ &= V|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle \\ \left\{ PV + VP - \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \right\} |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle &= \\ &= V|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle, \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

ou ainda:

$$\left\{ \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \right\} |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = V|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle. \quad (\text{B.34})$$

Finalmente:

$$A^{(\pm)}|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = V|S_{\vec{k}_\alpha}\rangle, \quad (\text{B.35})$$

onde:

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right], \quad (\text{B.36})$$

que é a expressão que queríamos demonstrar.

B.5 Expressão Simplificada para o Operador $A^{(\pm)}$ para o Caso de Espalhamento de Póstrons

Para o espalhamento de póstrons a Eq. (B.13) é dada por:

$$\hat{H} [P + (1 - P)] |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = 0, \quad (\text{B.37})$$

onde podemos definir $(1 - P) \equiv Q$ que nada mais é do que o espaço complementar a P .

Utilizando, então, a definição para Q , as identidades $P^2 = P$ e $[\hat{H}_0, P] = 0$, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \hat{H} - \frac{1}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) &= (P + Q) \hat{H} (P + Q) - \frac{1}{2} [(P + Q) \hat{H}P + P\hat{H} (P + Q)] \\ &= P\hat{H}P + P\hat{H}Q + Q\hat{H}P + Q\hat{H}Q - \frac{1}{2} (P\hat{H}P + Q\hat{H}P + P\hat{H}P + P\hat{H}Q) \\ &= \frac{1}{2}P\hat{H}Q + \frac{1}{2}Q\hat{H}P + Q\hat{H}Q \\ &= Q\hat{H}Q + \frac{1}{2} [P (\hat{H}_0 - V) Q + Q (\hat{H}_0 - V) P] \\ &= Q\hat{H}Q + \frac{1}{2} (P\hat{H}_0Q - PVQ + Q\hat{H}_0P - QVP) \\ &= Q\hat{H}Q + \frac{1}{2} (\hat{H}_0PQ - PVQ + QP\hat{H}_0 - QVP) \\ &= Q\hat{H}Q - \frac{1}{2} (PVQ + QVP), \end{aligned} \quad (\text{B.38})$$

onde utilizamos o fato que Q e P são operadores ortogonais.

Por outro lado:

$$\frac{1}{2}(PV + VP) = \frac{1}{2}[PV(P + Q) + (P + Q)VP]$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2}(PVP + PVQ + PVP + QVP) \\
 &= PVP + \frac{1}{2}(PVQ + QVP) .
 \end{aligned} \tag{B.39}$$

Utilizando as Eqs. (B.38) e (B.39) podemos reescrever a Eq. (B.19) como:

$$A^{(\pm)} = PVP + \frac{1}{2}(PVQ + QVP) - VG_P^{(\pm)}V + Q\hat{H}Q - \frac{1}{2}(PVQ + QVP) , \tag{B.40}$$

ou ainda:

$$A^{(\pm)} = PVP + Q\hat{H}Q - VG_P^{(\pm)}V , \tag{B.41}$$

conforme queríamos demonstrar.

Apêndice C

Teoria de Espalhamento por dois potenciais

A teoria de espalhamento por dois potenciais torna-se uma teoria útil quando sabemos lidar com parte do potencial envolvido no problema de interesse.

Considerando que o problema a ser estudado seja entre uma partícula incidente que colide com um alvo molecular, que está em um estado vibracional η_{ν_i} , podemos representar esta situação através da equação de Schrödinger:

$$(H_0 + V)|\Psi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle = E|\Psi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle, \quad (\text{C.1})$$

onde H_0 é o Hamiltoniano do problema sem interação, V , o potencial de interação entre a partícula incidente e o alvo, $|\Psi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle$, a função de onda total de espalhamento e E , a energia total do sistema.

Consideremos que o potencial V possa ser escrito como a soma de um potencial V_0 juntamente com um potencial V_1 , onde V_0 é a parcela de V que assumimos saber resolver, enquanto V_1 é a parcela que incorpora toda nossa ignorância com respeito à solução do problema associado ao Hamiltoniano $H = (H_0 + V)$. Sendo assim, a Eq. (C.1) pode ser reescrita como:

$$[E - (H_0 + V_0)]|\Psi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle = V_1|\Psi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle. \quad (\text{C.2})$$

A solução geral deste problema pode ser obtida através da equação de Lippmann-Schwinger, isto é:

$$|\Psi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle = |\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle + G_{\text{homo}}^{(\pm)} V_1 |\Psi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle, \quad (\text{C.3})$$

onde $|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle$, uma solução do problema homogêneo associada ao Hamiltoniano $(H_0 + V_0)$, e $G_{\text{homo}}^{(\pm)}$, o operador de Green, são dados por¹:

$$|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle = |\Phi_{\nu_i}\rangle + G_{\text{homo}}^{(\pm)} V_0 |\Phi_{\nu_i}\rangle \quad (\text{C.4})$$

e

$$G_{\text{homo}}^{(\pm)} = \frac{1}{E - (H + V_0)}. \quad (\text{C.5})$$

Sabendo que a amplitude de espalhamento é o elemento de matriz do potencial entre a função de onda do problema sem qualquer interação, neste caso $|\Phi_{\nu_i}\rangle$, e a função de onda espalhada, $|\Psi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle$, podemos escrever:

$$f_{\nu_i, \nu_f} = -\frac{1}{2\pi} [\langle \Phi_{\nu_i} | V_0 | \Psi_{\nu_f}^{(\pm)} \rangle + \langle \Phi_{\nu_i} | V_1 | \Psi_{\nu_f}^{(\pm)} \rangle]. \quad (\text{C.6})$$

Se substituirmos no primeiro termo da direita da Eq. (C.6) a Eq. (C.3), e no segundo, a Eq. (C.4), encontramos:

$$f_{\nu_i, \nu_f} = -\frac{1}{2\pi} [\langle \Phi_{\nu_i} | V_0 | \chi_{\nu_f}^{(\pm)} \rangle + \langle \chi_{\nu_i}^{(\mp)} | V_1 | \Psi_{\nu_f}^{(\pm)} \rangle]. \quad (\text{C.7})$$

Portanto, a teoria de espalhamento por dois potenciais nos ensina que para uma equação de Schrödinger tal como a dada na Eq. (C.2), onde sabemos resolver o problema envolvendo parte do potencial, a amplitude de espalhamento é dada por uma expressão como a Eq. (C.7).

C.1 A Solução $|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle$

Seja $H = (H_0 + V_0)$ o operador Hamiltoniano para um determinado processo de espalhamento. A equação de Schrödinger que descreve este problema é dada por:

$$(H_0 + V_0) |\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle = E |\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle, \quad (\text{C.8})$$

onde $|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle$ é a função de onda total de espalhamento.

¹Ver seção C.1 para demonstração da solução $|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle$.

É usual reescrever a Eq. (C.8) da seguinte forma:

$$(E - H_0)|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle = V_0|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle. \quad (\text{C.9})$$

A solução geral da Eq. (C.9) pode ser encontrada lembrando que $|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle$ pode ser escrita como a soma da solução do problema homogêneo com uma solução particular, isto é:

$$|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle = |\chi_{\text{homo}}\rangle + |\chi_{\text{scat}}^{(\pm)}\rangle = |\Phi_{\nu_i}\rangle + |\chi_{\text{scat}}^{(\pm)}\rangle, \quad (\text{C.10})$$

onde $|\chi_{\text{homo}}\rangle = |\Phi_{\nu_i}\rangle$ é uma solução do problema homogêneo, associada ao Hamiltoniano H_0 , enquanto $|\chi_{\text{scat}}^{(\pm)}\rangle$ é uma solução particular.

Lembrando que $H = (H_0 + V_0)$, podemos reescrever a Eq. (C.9) da seguinte forma:

$$(E - H)|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle = 0, \quad (\text{C.11})$$

onde, ao substituir a Eq. (C.10), resulta:

$$\begin{aligned} (E - H)(|\Phi_{\nu_i}\rangle + |\chi_{\text{scat}}^{(\pm)}\rangle) &= (E - H)|\Phi_{\nu_i}\rangle + (E - H)|\chi_{\text{scat}}^{(\pm)}\rangle = 0 \implies \\ (H_0 - E)|\Phi_{\nu_i}\rangle + V_0|\Phi_{\nu_i}\rangle + (H - E)|\chi_{\text{scat}}^{(\pm)}\rangle &= 0. \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Visto que $H_0|\Phi_{\nu_i}\rangle = E|\Phi_{\nu_i}\rangle$, temos que $(E - H_0)|\Phi_{\nu_i}\rangle = 0$. Desta forma, a Eq. (C.12) fica como:

$$(E - H)|\chi_{\text{scat}}^{(\pm)}\rangle = V_0|\Phi_{\nu_i}\rangle, \quad (\text{C.13})$$

com solução dada por:

$$|\chi_{\text{scat}}^{(\pm)}\rangle = \frac{1}{E - H}V_0|\Phi_{\nu_i}\rangle \equiv G^{(\pm)}V_0|\Phi_{\nu_i}\rangle. \quad (\text{C.14})$$

Substituindo a Eq. (C.14) na Eq. (C.10), finalmente, obtemos:

$$|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle = |\Phi_{\nu_i}\rangle + G^{(\pm)}V_0|\Phi_{\nu_i}\rangle, \quad (\text{C.15})$$

onde $G^{(\pm)}$ é o operador de Green associado ao Hamiltoniano $(H_0 + V_0)$. Esta é a equação que queríamos demonstrar.

Apêndice D

Informações Complementares ao Capítulo 6

Entendendo $\sigma_{0 \rightarrow 1} = 0$ e $Z_{\text{eff}}^{0 \rightarrow 1} = 0$ para os modos q_{bend} e q_{asy} do acetileno

Em primeira aproximação, vamos considerar a excitação vibracional $\nu \rightarrow \nu'$ na aproximação adiabática:

$$f_{\nu \rightarrow \nu'} = \langle \chi_{\nu'} | f^{\text{elas}}(q) | \chi_{\nu} \rangle , \quad (\text{D.1})$$

onde $\{|\chi_{\nu}\rangle\}$ são autoestados vibracionais do alvo. Como (i) o espalhamento é dominado pela onda s , e (ii) o comprimento de espalhamento $\alpha = (1/\kappa_0)$ (κ_0 é a posição do pólo sobre o eixo imaginário do plano complexo de momento k) é grande, a teoria de alcance efetivo (*Effective Range Theory*) garante que a amplitude de espalhamento elástica da onda s (f_0^{elas}) será dada por:

$$f_0^{\text{elas}}(q) = -\frac{1}{\kappa_0(q) + ik} , \quad (\text{D.2})$$

onde $E = (1/2)k^2$ é a energia de colisão. Considerando a excitação $0 \rightarrow 1$, teremos:

$$f_{0 \rightarrow 1} = -\langle \chi_0 | \frac{1}{\kappa_0(q) + ik} | \chi_1 \rangle . \quad (\text{D.3})$$

Assumindo que a aproximação harmônica seja válida para os autoestados vibracionais $|\chi_0\rangle$ e $|\chi_1\rangle$, eles terão uma paridade bem definida. Ou seja, sendo:

$$\langle q | \chi_0 \rangle = \chi_0(q) \quad (\text{D.4})$$

e

$$\langle q|\chi_1\rangle = \chi_1(q), \quad (\text{D.5})$$

$\chi_0(q)$ é uma função par ($\chi_0(-q) = \chi_0(+q)$), ao passo que $\chi_1(q)$ é uma função ímpar ($\chi_1(-q) = -\chi_1(+q)$).

Sabemos que o elemento de matriz $\langle \chi_0|\chi_1\rangle$ só será diferente de zero se o integrando da equação

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dq \chi_0^* \frac{1}{\kappa_0(q) + ik} \chi_1(q) \quad (\text{D.6})$$

for uma função par da coordenada vibracional q . Como o produto $\chi_0^*(q)\chi_1(q)$ é ímpar, $\kappa_0(q)$ deverá ser ímpar. Fazendo uma expansão em série de Taylor até segunda ordem em torno da posição de equilíbrio q_{eq} , obtemos:

$$\kappa_0(q) = \kappa_0(q_{eq}) + q \left(\frac{d\kappa_0}{dq} \right)_{q=q_{eq}} + q^2 \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\kappa_0}{dq^2} \right)_{q=q_{eq}}. \quad (\text{D.7})$$

Por ortogonalidade, o termo constante nunca contribui para a excitação vibracional, isto é, $\langle \chi_0|\kappa_0(q_{eq})|\chi_1\rangle = \kappa_0(q_{eq})\langle \chi_0|\chi_1\rangle = 0$.

Para os modos q_{CC} e q_{CH} do acetileno, $\kappa_0(q)$ pode ser aproximado por uma reta em torno de q_{eq} , conforme mostra a Fig. 6.5, de forma a acoplar a excitação $0 \rightarrow 1$, isto é:

$$\langle \chi_0|\kappa_0(q)|\chi_1\rangle = \left(\frac{d\kappa_0}{dq} \right)_{q=q_{eq}} \langle \chi_0|q|\chi_1\rangle \neq 0, \quad (\text{D.8})$$

visto que $q|\chi_1\rangle$ é par. Já para os modos q_{ben} e q_{asy} , $\kappa_0(q)$ pode ser aproximado por uma parábola em torno da origem, conforme podemos ver na Fig. 6.13, que possui mínimo para $q = q_{eq}$, implicando em $\left(\frac{d\kappa_0}{dq} \right)_{q=q_{eq}} = 0$, de modo que $\langle \chi_0|\kappa_0(q)|\chi_1\rangle = \left(\frac{d^2\kappa_0}{dq^2} \right)_{q=q_{eq}} \langle \chi_0|q^2|\chi_1\rangle = 0$ visto que $q^2|\chi_1\rangle$ é ímpar. Ou seja, os modos q_{ben} e q_{asy} da molécula de acetileno não acoplam a excitação vibracional $0 \rightarrow 1$ num modelo de ondas.

Apêndice E

Produção Científica

A seguir apresentamos as referências dos artigos publicados durante a realização deste trabalho de doutoramento.

1. **E. M. de Oliveira**, S. d'A. Sanchez, M. A. P. Lima, and M. T. do N. Varella, *Near threshold vibrational excitation of acetylene by positron impact*, Phys. Rev A **81**, 012712 (2010).
2. **E. M. de Oliveira**, R. F. da Costa, M. H. F. Bettega, S. d'A. Sanchez, M. A. P. Lima, and M. T. do N. Varella, *Low-energy electron collisions with pyrrole*, The Journal of Chemical Physics **132**, 204301 (2010).
3. S. d'A. Sanchez, **E. M. de Oliveira**, J. S. dos Santos, R. F. da Costa, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, and M. T. do N. Varella, *Transient Ions in Electron and Positron Scattering*, J. Phys. Conf. Series **194**, 012035 (2009).
4. M. A. Khakoo, J. Muse, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, **E. M. de Oliveira**, R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, and M. A. P. Lima, *Elastic scattering of slow electrons by n-propanol and n-butanol*, Phys. Rev A. **78**, 062714 (2008).
5. M. T. do N. Varella, **E. M. de Oliveira**, and M. A. P. Lima, *Near threshold vibrational excitation of molecules by positron impact: A projection operator approach*, Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Res. B **266**, 435 (2008).

Bibliografia

- [1] K. Takatsuka and V. McKoy, Phys. Rev. A **24**, 2437 (1981).
- [2] K. Takatsuka and V. McKoy, Phys. Rev. A **30**, 1734 (1984).
- [3] M. A. P. Lima and V. McKoy, Phys. Rev. A **38**, 501 (1988).
- [4] M. A. P. Lima, L. M. Brescansin, A. J. R. da Silva, C. Winstead, and V. McKoy, Phys. Rev. A **41**, 327 (1990).
- [5] R. F. da Costa, F. J. da Paixão, and M. A. P. Lima, J. Phys. B **37**, L129 (2004); *ibid.* **38**, 4363 (2005).
- [6] S. d'A. Sanchez and M. A. P. Lima, Nucl. Instr. and Meth. B **266**, 447 (2008).
- [7] H. Feshbach, Ann. Phys. **5**, 357 (1958); *ibid.* **8**, 287 (1962).
- [8] W. Domcke, J. Phys. B **14**, 4889 (1981); Phys. Rep. **208**, 97 (1991).
- [9] A. U. Hazi, T. N. Rescigno, and M. Kurilla, Phys. Rev. A **23**, 1089, (1981).
- [10] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, Science **287**, 1658 (2000).
- [11] L. Sanche, Eur.Phys. J. D **35**, 367 (2005).
- [12] M. A. Huels, B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, and L. Sanche, J. Am. Chem. Soc. **125**, 4467 (2003); F. Martin, P. D. Burrow, Z. Cai, P. Cloutier, D. Hunting, and L. Sanche, Phys. Rev. Lett. **93**, 068101 (2004).
- [13] G. J. Schulz, Rev. Mod. Phys. **45**, 423 (1973).
- [14] R. A. Frosch, Sci. Am. **283**, 180 (1995).
- [15] X. Pan, P. Cloutier, D. Hunting, and L. Sanche, Phys. Rev. Lett. **90**, 208102 (2003).

- [16] C. Winstead and V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **125**, 074302 (2006).
- [17] C. Winstead, V. McKoy, and S. d' A. Sanchez, *J. Chem. Phys.* **127**, 085105 (2007).
- [18] M. H. F. Bettega and M. A. P. Lima, *J. Chem. Phys.* **126**, 194317 (2007).
- [19] A. Modelli and P. W. Burrow, *J. Phys. Chem. A* **108**, 5721 (2004).
- [20] I. Anusiewicz, M. Sobczyk, J. Berdys–Kochanska, P. Skurski, and J. Simons, *J. Phys. Chem. A* **109**, 484 (2005).
- [21] J. Berdys, I. Anusiewicz, P. Skurski, and J. Simons, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6441 (2004).
- [22] J. Gu, Y. Xie, and H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1053 (2005).
- [23] T. N. Rescigno, C. S. Trevisan, and A. E. Orel, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 213201 (2006).
- [24] G. A. Gallup, P. D. Burrow, and I. I. Fabrikant, *Phys. Rev. A* **79**, 042701 (2009).
- [25] T. N. Rescigno, C. S. Trevisan, and A. E. Orel, *Phys. Rev. A* **80**, 046701 (2009).
- [26] G. A. Gallup, P. D. Burrow, and I. I. Fabrikant, *Phys. Rev. A* **80**, 046702 (2009).
- [27] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, and C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1093 (2002).
- [28] H. Satzger, D. Townsend, M. Z. Zgierski, S. Patchkovskii, S. Ullrich, and A. Stolow, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **103**, 10196 (2006).
- [29] C. E. Crespo-Hernández, B. Cohen, P. M. Hare, and B. Kohler, *Chem. Rev.* **104**, 1977 (2004).
- [30] S. Perun, A. L. Sobolewski, and W. Domcke, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6257 (2005).
- [31] A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Europhysics News* **37**, 20 (2006).
- [32] J. Amorim, J. A. S. Corrêa, and C. A. Oliveira, *Microplasmas excitados por descargas elétricas de rádio-frequência em pressão atmosférica e seu processo de geração*. Patente 07/10/2008, NPI-number 018080043419.
- [33] C. A. Oliveira, J. A. S. Corrêa, M. P. Gomes, B. N. Sismanoglu, and J. Amorim, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 041503 (2008).

- [34] R. F. da Costa, M. H. F. Bettega, M. T. do N. Varella, and M. A. P. Lima, *J. Chem. Phys.* **132**, 124309 (2010).
- [35] M. A. Khakoo, J. Blumer, K. Keane, C. Campbell, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, R. F. da Costa, L. G. Ferreira, M. A. P. Lima, and M. H. F. Bettega, *Phys. Rev. A* **77**, 042705 (2008).
- [36] M. A. Khakoo, J. Muse, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, E. M. de Oliveira, R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **78**, 062714 (2008).
- [37] Ver por exemplo: S. M. Starikovskaia, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, R265 (2006).
- [38] C. M. Surko, *Nature (London)* **449**, 153 (2007).
- [39] C. M. Surko, G. F. Gribakin, and S. J. Buckman, *J. Phys. B* **38**, R57 (2005).
- [40] J. R. Danielson, T. R. Weber, and C. M. Surko, *AIP Conf. Proc.* **1037**, 84 (2008).
- [41] R. L. Wahl, *Principles and Practice of Positron Emission Tomography*, Editora Lipincott, Williams and Wilkins, Philadelphia (2002).
- [42] S. J. Gilbert, L. D. Barnes, J. P. Sullivan, and C. M. Surko, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 043201 (2002).
- [43] L. D. Barnes, S. J. Gilbert, and C. M. Surko, *Phys. Rev. A* **67**, 032706 (2003).
- [44] L. D. Barnes, J. A. Young, and C. M. Surko, *Phys. Rev. A* **74**, 012706 (2006).
- [45] G. F. Gribakin, *Phys. Rev. A* **61**, 022720 (2000); K. Iwata, G. F. Gribakin, R. G. Greaves, C. Kurz, and C. M. Surko, *ibid.* **61**, 022719 (2000).
- [46] G. F. Gribakin and C. M. R. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 193201 (2006).
- [47] S. d'A. Sanchez, M. A. P. Lima, and M. T. do N. Varella, *Phys. Rev. A* **80**, 052710 (2009).
- [48] C. R. C. de Carvalho, M. T. do N. Varella, M. A. P. Lima, and E. P. da Silva, *Phys. Rev. A* **68**, 062706 (2003).
- [49] T. Nishimura and F. A. Gianturco, *Phys. Rev. A* **72**, 022706 (2005).

- [50] J. W. Schearer and M. Deutsch, Phys. Rev. **76**, 462 (1949).
- [51] M. Deutsch, Phys. Rev. **82**, 866 (1951).
- [52] W. Cherry, Universidade de Princeton (1958). (Tese de doutorado)
- [53] D. E. Grocer, D. G. Costello, J. W. McGowan, and D. F. Herring, Bull. Amer. Phys. Soc. **13**, 1397 (1968).
- [54] M. Charlton, Rep. Prog. Phys. **48**, 737 (1985).
- [55] P. G. Coleman and J. D. McNutt, Phys. Rev. Lett. **42**, 1130 (1979).
- [56] D. A. Przybyla, W. Addo-Asah, W. E. Kauppila, C. K. Kwan, and T. S. Stein, Phys. Rev. A **60**, 359 (1999).
- [57] T. J. Murphy and C. M. Surko, Phys. Rev. Lett. **67**, 2954 (1991).
- [58] R. G. Greaves and C. M. Surko, Phys. Plasma **4**, 1528 (1997).
- [59] J. P. Sullivan, S. J. Gilbert, J. P. Marler, L. D. Barnes, S. J. Buckman, and C.M. Surko, Nucl. Instr. and Meth. B **192**, 3 (2002).
- [60] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **47**, 1111 (1993).
- [61] J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **47**, 3976 (1993).
- [62] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory* (Noth-Holland, Amsterdam, 1975).
- [63] B. A. Lippmann and J. Schwinger, Phys. Rev. A **79**, 469 (1950).
- [64] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [65] A. Szabo and N. S. Östlund, *Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, Dover Publication Inc., Nova Iorque (1989).
- [66] W. J. Hunt and A. Goddard III, Chem. Phys. Lett. **3**, 414, (1969).
- [67] C. W. Bauschlicher Jr., J. Chem. Phys. **72**, 880 (1980).
- [68] B. H. Lengsfeld III, T. N. Rescigno, and C. W. McCurdy, Phys. Rev. A **44**, 4296 (1991).
- [69] D. M. Chase, Phys. Rev. **104**, 838 (1956).

- [70] M. T. do N. Varella, *Densidade de Probabilidade de Aniquilação e Outras Aplicações do Método Multicanal de Schwinger ao Espalhamento de Pósitrons e Elétrons*, Campinas: UNICAMP, IFGW (2001). (Tese de doutoramento)
- [71] K. Takatsuka and N. Hashimoto, *J. Chem. Phys.* **103**, 6057 (1995).
- [72] P. A. Fraser, *Adv. At. Mol. Phys.* **4**, 63 (1968).
- [73] K. Iwata, R. G. Greaves, and C. M. Surko, *Phys. Rev. A* **55**, 3586 (1997).
- [74] M. Berman, H. Estrada, L. S. Cederbaum, and W. Domcke, *Phys. Rev. A* **28**, 1363 (1983).
- [75] H. Estrada and W. Domcke, *J. Phys. B* **18**, 4469 (1985).
- [76] A. U. Hazi, *Phys. Rev. A* **19**, 920 (1979).
- [77] M. Berman and W. Domcke, *Phys. Rev. A* **29**, 2485 (1984).
- [78] E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **73**, 1002 (1948).
- [79] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, New York (1965).
- [80] S. Perun, A. L. Sobolewski, and W. Domcke, *Mol. Phys.* **104**, 1113 (2006).
- [81] Z. Lan, W. Domcke, V. Vallet, A. L. Sobolewski, and S. Mahapatra, *J. Chem. Phys.* **122**, 224315 (2005).
- [82] V. Vallet, Z. Lan, S. Mahapatra, A. L. Sobolewski, and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **123**, 144307 (2005).
- [83] K. Afatooni, G. A. Gallup, and P. D. Burrow, *J. Phys. Chem.* **102**, 6205 (1998).
- [84] 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, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [85] M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 821 (1996).
- [86] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).

- [87] NIST Chemistry webbook: <http://cccbdb.nist.gov>.
- [88] C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [89] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964); W. Kohn and L. S. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [90] K. Aflatooni, G. A. Gallup, and P. D. Burrow, *Phys. Chem. A* **104**, 7359 (2000).
- [91] A. M. Scheer, P. Mozejko, G. A. Gallup, and P. D. Burrow, *J. Chem. Phys.* **126**, 174301 (2007).
- [92] E. M. de Oliveira, M. A. P. Lima, M. H. F. Bettega, S. d'A. Sanchez, R. F. da Costa, and M. T. do N. Varella, *J. Chem. Phys.* **132**, 204301 (2010).
- [93] C. R. C. de Carvalho, M. T. do N. Varella, E. P. da Silva, J. S. E. Germano, and M. A. P. Lima, *Nucl. Instr. and Meth. B* **171**, 33 (2000).
- [94] M. T. do N. Varella, E. M. de Oliveira, and M. A. P. Lima, *Nucl. Instr. and Meth. B* **266**, 435 (2008).
- [95] E. M. de Oliveira, M. A. P. Lima, S. d'A. Sanchez, and M. T. do N. Varella, *Phys. Rev. A* **81**, 012712 (2010).
- [96] J. Franz and F. A. Gianturco, *Eur. Phys. J. D* **39**, 407 (2006).
- [97] R. K. Nesbet, *Phys. Rev. A* **19**, 551 (1979); J. P. Gauyacq and A. Herzenberg, *ibid.* **25**, 2959 (1982).
- [98] P. G. Coleman, T. C. Griffith, and G. R. Heyland, *Appl. Phys.* **4**, 89 (1974).
- [99] J. P. Marler, G. F. Gribakin, and C. M. Surko, *Nucl. Instr. and Meth. B* **247**, 87 (2006).
- [100] F. A. Gianturco, T. Mukherjee, and P. Paoletti, *Phys. Rev. A* **56**, 3638 (1997).
- [101] Ch. K. Kwan, Y.-F. Hsieh, W. E. Kauppila, S. J. Smith, T. S. Stein, and M. N. Uddin, *Phys. Rev. A* **27**, 1328 (1983).
- [102] O. Sueoka and A. Hamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 2669 (1993).

- [103] Ver por exemplo: M. -T. Lee, I. Iga, J. Phys. B **32**, 453 (1999); S. E. Michelin, T. Kroin, I. Iga, M. G. P. Homem, H. S. Miglio, M. -T. Lee, J. Phys. B **33**, 3293 (2000); M. -T. Lee, S. E. Michelin, T. Kroin, L. E. Machado, L. M. Brescansin, J. Phys. B **28**, 1859 (1995); K. T. Mazon, R. Fujiwara, M. -T. Lee, Phys. Rev. A **64**, 042705 (2001).
- [104] F. Arretche, K. T. Mazon, S. E. Michelin, M. M. Fujimoto, I. Iga, and M. -T. Lee, Nucl. Instr. and Meth. B **266**, 441 (2008).
- [105] J. N. Bardsley and F. Mandl, Rep. Prog. Phys. **31**, 471 (1968).
- [106] D. E. Golden, Adv. At. Mol. Phys. **14**, 1 (1978).
- [107] P. G. Burke, Adv. At. Mol. Phys. **15**, 471 (1979).
- [108] N. F. Lane, Rev. Mod. Phys. **52**, 29 (1980).