

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

Departamento de Eletrônica Quântica

Grupo de Física Atômica e Molecular

TESE DE DOUTORADO

**O Aprimoramento do Método Multicanal
de Schwinger para o Espalhamento de Pósitrons
por Átomos/Moléculas**

Sergio d'Almeida Sanchez

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima
(IGFW - DEQ/UNICAMP)

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

*Esse exemplar corresponde à redação final da tese
de doutorado defendida pelo aluno Sergio d'Almeida
Sanchez e aprovada pela Comissão Julgadora 16/4/2008*

Março de 2008

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

Sa55a	Sanchez, Sergio d'Almeida O aprimoramento do método multicanal de Schwinger para o espalhamento de pósitrons por átomos/moléculas / Sergio d'Almeida Sanchez. -- Campinas, SP : [s.n.], 2008. Orientador: Marco Aurélio Pinheiro Lima. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin". 1. Espalhamento (Física). 2. Positron. 3. Método multicanal de Schwinger. 4. Moléculas. I. Lima, Marco Aurélio Pinheiro. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.
-------	--

- **Título em inglês:** The improvement of the Schwinger multichannel method for positron-atom/molecule scattering
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Scattering (Physics)
 - 2. Positron
 - 3. Schwinger multichannel method
 - 4. Molecules
- **Área de concentração:** Física Atômica e Molecular
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Marco Aurélio Pinheiro Lima
 - Prof. Lee Mu-Tao
 - Prof^a Maria Cristina Andreolli Lopes
 - Prof. Amir Ordacgi Caldeira
 - Prof. Luiz Marco Brescansin
- **Data da defesa:** 28.03.2008
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **SERGIO D'ALMEIDA SANCHEZ - RA 992464**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 28/03/2008.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima – DEQ/IFGW/UNICAMP
(Orientador do Candidato)

Prof. Dr. Lee Mu Tao – DQ/UFSCAR

Profª. Drª. Maria Cristina Andreolli Lopes – DF/UFJF

Prof. Dr. Amir Ordacgi Caldeira – DFMC/IFGW/UNICAMP

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

AGRADECIMENTOS

Começarei os agradecimentos pelas formalidades, para evitar futuros esquecimentos: ao CNPq, pelo primeiro mês de bolsa, à Fapesp, pelos 4 anos e meio de bolsa, à Capes, pelos seis meses de auxílio durante o meu doutorado sanduíche e ao Faepex pelo auxílio ponte no último mês.

Agradeço a Deus e àqueles que, mesmo não mais presentes no nosso meio, sei que me ajudaram muito nos momentos mais difíceis que passei. Em especial, agradeço ao meu avô, recentemente falecido, mas cuja fé em mim fez eu estar onde estou. Sei que estará sempre ao meu lado.

Ao meu orientador, Marco Aurélio, agradeço de coração tudo que fez por mim. Desde quando foi meu professor de Física Geral I, a orientador de iniciação científica e, posteriormente, de doutorado direto. Essa tese é a culminação de nove anos de convivência...sou grato por tudo que me ensinou, aos conselhos que me deu, às broncas necessárias e às defesas em que saiu por mim.

Aos meus pais, Maria Luiza e Sylvio, e à minha irmã Marina... não poderia exigir família melhor. Desde o incentivo inicial necessário para deixar um garoto de 17 anos sair de casa, passando pelo suporte, não apenas financeiro, como emocional durante minha graduação e doutoramento na Unicamp, até a tão aguardada visita que recebi de vocês quando estava em Pasadena e à alegria de ter meu pai ao meu lado durante minha participação num congresso em Londres. De longe, de perto...mas sempre presentes e torcendo por mim, me ajudando e me amparando, mesmo quando eu, no desespero, achava que nunca teria fim.

Não posso deixar de agradecer ao Márcio Varella e à Romarly Fernandes, mais que companheiros de grupo e pseudo-orientadores, vocês se tornaram amigos e exemplos a serem seguidos. Eu me orgulho não apenas de conhecê-los, mas de ter podido trabalhar com vocês!

Ao restante do grupo de Física atômica e molecular: a Eliane, com quem tenho conversas animadíssimas, à Glória, que tanto insiste em dar conselhos para uma cabeça tão dura, e ao companheirismo de Andréa, Felipe e Adriana!

Ao Vincent McKoy e ao Carl Winstead, que me orientaram na minha passagem pelo California Institute of Technology e à Sylvia, com quem convivi diariamente durante o meu tempo

nos EUA e que tanto me ensinou de cozinha!

Aos professores Bresca, Bettega, Carola e Guima, pelos conselhos e valiosas dicas durante o meu doutorado.

Grandes amigos fiz na física. Rafael, Davi, Túlio e Pedrão são quatro grandes que nunca esquecerei, cada um ao seu modo, ao seu estilo, mas sempre juntos a mim. Mesmo quando não os queria por perto, lá estavam todos reunidos no mesmo apartamento quase todo final de semana. Independentemente dos meus ataques de ansiedade, estresse e nervosismo, vocês ficaram ao meu lado. Acompanharam a minha trajetória durante todo esse tempo sem nunca abandonar o navio! Obviamente que não foram os únicos de uma turma que digo ter tido o orgulho de fazer parte, os 99!!!! Mas vocês representam aqui todos que, unidos, transformaram a “tortura” da graduação e do doutorado em algo não apenas suportável, mas extremamente divertido!

Aos Lamas!!!! Impossível esquecer os lamas!!! De uma briga entre duas turmas surgiu uma só, na diversão e nas horas difíceis. Talvez pelo convívio diário, menciono explicitamente apenas dois: o Chico Paulo e o David, os quais nunca imaginei que pudessem se tornar meus amigos. Ainda mais considerando que os tenho em tão alta estima!

Mas não foi só na física que fiz grandes amigos, mas em toda a Universidade! Renata, Mércio, Tati, Milene e as famosas Jungle Girls e consequentes agregados, todos vocês foram vitais nesses quatro anos! Vocês me mostraram que existia um mundo fora da física, dos átomos, moléculas, pósitrons e me mantiveram centrado...e por que não dizer que vocês me mantiveram dentro da normalidade para os padrões aceitáveis da sociedade!?!

À Dan, a Letícia e à Cris, que me conheceram no meu período mais difícil da vida, e ainda assim ficaram por perto achando que eu valia à pena! Sei que nem sempre dou o valor que vocês merecem ou deram por mim nesse tempo todo, mas o apoio irrestrito de vocês me fez perceber uma coragem em mim nunca antes vista!

Amigos mais recentes, mas não menos importantes, que nesse último ano me mostraram outros pontos de vista e acrescentaram na minha vida mais do que um dia eu poderia imaginar: André, DanDan, João Paulo, João Henrique, Lucas, Henrique, Léo, Marina, Mariana, Sandra, Caio, Kajú, Karina e Gabriel. Foi um ano difícil, conturbado, e vocês tornaram tudo mais fácil. Infundáveis conversas, esquentas, reuniões no La Playa e nas Romanas da vida...como passaria o ano sem vocês? Não consigo imaginar presente melhor no ano passado que a amizade de vocês!

Agora ainda me resta mais uma pessoa, aquela que me levantou, um verdadeiro guindaste que entrou na minha vida. Quando estava pior, foi ela quem me ajudou. Quando melhorei, ela me impulsionou. E se hoje defendo este trabalho, é por que ela um dia me mostrou que eu era capaz. Leyde, obrigado por tornar um sonho e um desejo na mais pura realidade!!!

*Dedico este trabalho ao meu avô,
Affonso Sanchez, que tanto me incentivou
nesses cinco anos mas que não pôde
estar aqui para me ver mostrar o fruto do
meu trabalho. Sei que você está torcendo
por mim onde quer que você esteja.*

*It was the best of times, it was the worst of times,
it was the age of wisdom, it was the age of foolishness,
it was the epoch of belief, it was the epoch of incredulity,
it was the season of Light, it was the season of Darkness,
it was the spring of hope, it was the winter of despair,
we had everything before us, we had nothing before us,
we were all going direct to heaven, we were all going
direct the other way - in short, the period was so far like
the present period, that some of its noisiest authorities
insisted on its being received, for good or for evil, in
the superlative degree of comparison only.*

A Tale of Two Cities

CHARLES DICKENS

RESUMO

Neste trabalho são apresentadas três modificações realizadas no Método Multicanal de Schwinger (SMC) para o espalhamento de pósitrons por moléculas (átomos): a inclusão de um potencial complexo para simular a absorção de partículas, a inclusão de um potencial delta real, proveniente de correções relativísticas, e a flexibilização da base com a inclusão de funções que descrevem orbitais atômicos do tipo f (com momento angular $l = 3$). Os resultados para o potencial complexo mostram que sua influência é muito pequena se comparada ao potencial Coulombiano e os resultados obtidos para o parâmetro de aniquilação são os mesmos dos calculados sem a sua presença. Além disso, foi verificado que não é possível utilizá-lo para calcular o parâmetro de aniquilação diretamente pelo SMC por problemas de precisão numérica. Um teste da influência do potencial absorvedor mostrou que sua inclusão no método, apesar de afetar as seções de choque de espalhamento, não modifica o balanço entre os potenciais atrativos e repulsivos sentidos pelo pósitron, ou seja, não há competição com o potencial espalhador real e ele apenas simula a absorção dos pósitrons incidentes. Um potencial tipo de delta real, contudo, compete diretamente com o potencial Coulombiano. No entanto, foi verificado que sua utilização para ajudar na escolha das melhores funções de base para descrever o processo de aniquilação não é eficaz, pois modifica o problema que está sendo estudado. A última modificação no método, a inclusão de funções orbitais f , trouxe importantes resultados e melhorou significativamente os dados de seção de choque previamente obtidos para o átomo de Hélio e para a molécula de H_2 . Sua aplicação para sistemas maiores e para o caso de espalhamento de elétrons por átomos ou moléculas é um importante passo a ser dado.

ABSTRACT

In this work, three modifications in the Schwinger Multichannel Method (SMC) for positron-molecule(atom) scattering are presented: the inclusion of a complex potential to simulate the absorption of particles, the inclusion of a real delta potential, whose physical origin can be found in the relativistic corrections, and the improvement in the basis set used in the method with the inclusion of functions that describes the f -type atomic orbitals. The results for the complex potential show that its influence is very small when compared to the Coulomb potential and the new data obtained for the annihilation parameter are not different from the ones calculated without its presence. It was also verified that one can not use the absorption potential to calculate the annihilation parameter directly in the SMC method due to numerical precision problems. We also tested the influence of the complex potential which shows that, although it affects the scattering cross sections, it does not modify the balance between the attractive and the repulsive potential experienced by the positron, *i.e.*, there is no competition between the real scattering potential and the complex potential. All the later does is simulate the absorption of particles. A real delta potential, however, competes directly with the Coulomb potential. Its use in the selection of basis set to obtain a better description of the annihilation process is impracticable, since it modifies the problem we are studying. The last modification of the method, the inclusion of the f -type orbital, brought important results and significantly enhanced the quality of our cross section data for the Helium atom and the H_2 molecule. Its use on bigger molecules and in the electron scattering problem is an important step to be taken.

Conteúdo

1	Introdução	11
1.1	Considerações Gerais	11
1.2	Trabalhos Experimentais	12
1.3	Estudos Teóricos	13
1.4	Objetivo do trabalho	14
1.5	O espalhamento de elétrons por átomos e moléculas	15
1.6	Organização do texto	16
2	Teoria de Espalhamento	18
2.1	O problema de espalhamento	18
2.1.1	Espalhamento a baixas energias	19
2.1.2	Aniquilação	21
2.1.3	O Positrônio	24
2.2	A Hamiltoniana de Espalhamento	24
2.3	A Equação de Lippmann-Schwinger	26
3	O Método Multicanal de Schwinger	28
3.1	A Forma Bilinear do Princípio Variacional de Schwinger	28
3.2	A amplitude de espalhamento no SMC	30
3.3	A descrição do alvo no SMC	31
3.4	Níveis de aproximação na conta de espalhamento	32
3.5	O SMC para elétrons	32
3.6	Problemas numéricos no SMC	33

3.6.1	O método do Born-na-Base	34
3.6.2	O método da SCI	34
4	O Potencial Complexo	36
4.1	A Aniquilação no SMC	36
4.2	O Potencial Complexo	37
4.3	O potencial complexo no SMC	38
4.3.1	Redefinindo os operadores $A^{(\pm)}$	38
4.4	A Seção de Choque de Absorção	40
4.5	Resultados de ζ_{eff} para o Hélio e a molécula de H_2	41
4.5.1	Resultados para o átomo de Hélio	42
4.5.2	Resultados para a molécula de H_2	42
4.6	A Influência do Potencial Complexo	49
4.7	Conclusões Finais sobre o potencial complexo	54
5	O Potencial Delta Real	57
5.1	A Origem Física do Potencial Real	57
5.2	Implementação no SMC	59
5.3	Testes para o Átomo de Hélio	60
5.4	Resultados para a molécula de H_2	61
5.5	Conclusões Gerais sobre o Potencial Real	65
6	A Inclusão da Função f no Método Multicanal de Schwinger	67
6.1	A Função f e sua implementação computacional	68
6.2	Resultados para o átomo de He	69
6.3	Resultados para a molécula de H_2	75
6.4	Conclusões Gerais sobre a função f	78
7	Conclusões e Perspectivas	84
A	O Método Multicanal de Schwinger	87
A.1	A forma variacional da amplitude de espalhamento	87

B	O Espalhamento de Póstrons por CO₂	92
B.1	Introdução	92
B.2	Detalhes Computacionais	93
B.3	Resultados	94
B.4	Conclusões	96
C	Espalhamento de Elétrons por Moléculas	99
C.1	Espalhamento de Elétrons por C ₃ H ₄	99
C.1.1	Introdução	99
C.1.2	Detalhes Computacionais	100
C.1.3	Resultados	100
C.1.4	Conclusões	102
C.2	Espalhamento de Elétrons por Constituintes do DNA	103
C.2.1	Introdução	103
C.2.2	Detalhes Computacionais	106
C.3	Resultados	107
C.3.1	Conclusões	111

Lista de Figuras

- 4.1 Seção de Choque Elástica para espalhamento de pósitron por Hélio para a simetria A_g , na aproximação estática mais polarização do alvo para as seguintes forças do potencial complexo: -2.4×10^{-6} (curva cheia), -1.0×10^{-3} (círculos), -0.1 (curva tracejada-ponto), -0.5 (linha tracejada) e 0.5 (curva pontilhada) em unidades atômicas. 51
- 4.2 Seção de Choque Elástica para espalhamento de pósitron por Hélio para a simetria A_g , na aproximação estática mais polarização do alvo para as seguintes forças do potencial complexo: -2.4×10^{-6} (curva cheia), -1.0×10^{-3} (círculos), -0.1 (curva tracejada-ponto), -0.5 (linha tracejada) e 0.5 (curva pontilhada) em unidades atômicas. 53
- 4.3 Parâmetro de Aniquilação para espalhamento de pósitron por Hélio para a simetria A_g , na aproximação estática mais polarização do alvo para as seguintes forças do potencial complexo: -2.4×10^{-6} (curva cheia), -1.0×10^{-3} (círculos), -0.1 (curva tracejada-ponto), -0.5 (linha tracejada) e 0.5 (curva pontilhada) em unidades atômicas. 54
- 4.4 Seção de Choque de Absorção (Produção, em módulo) para espalhamento de pósitron por Hélio para a simetria A_g , na aproximação estática mais polarização do alvo para as seguintes forças do potencial complexo: -2.4×10^{-6} (curva cheia), -1.0×10^{-3} (círculos), -0.1 (curva tracejada-ponto), -0.5 (linha tracejada) e 0.5 (curva pontilhada) em unidades atômicas. 55
- 5.1 Seção de Choque Elástica para espalhamento de pósitron por Hélio para a simetria A_g , na aproximação estática mais polarização do alvo para as seguintes intensidades do potencial real: -1.33×10^{-5} (curva cheia), -1.0×10^{-3} (círculos), -0.1 (curva tracejada), $+0.1$ (curva traço-ponto) em unidades atômicas. 61

- 5.2 Parâmetro de Aniquilação para espalhamento de pósitron por Hélio para a simetria A_g , na aproximação estática mais polarização do alvo para as seguintes intensidades do potencial real: -1.33×10^{-5} (curva cheia), -1.0×10^{-3} (círculos), -0.1 (curva tracejada); $+0.1$ (curva traço-ponto) em unidades atômicas. 62
- 6.1 Seção de Choque Integral para espalhamento de pósitron por Hélio na aproximação estática mais polarização do alvo. Linha preta: cálculo atual, linha azul tracejada: conta anterior [51]; linha tracejada vermelha: cálculo de Van Reeth e Humberston [32]; linha pontilhada verde: teoria de Wu *et al.* [86]; pontos: experimento de Mizogawa *et al.* [85]. Gráfico interno (a legenda dos eixos é a mesma do gráfico externo) - linha preta: cálculo atual, linha ciano: dados experimentais recentes de [87]. 70
- 6.2 Seção de Choque Integral para espalhamento de pósitron por Hélio na aproximação estática mais polarização do alvo. As linhas cheias são os dados atuais e as linhas tracejadas representam os obtidos na conta anterior [51]. Linha preta e linha tracejada vermelha: simetria A_g ; linha verde e linha tracejada azul: simetrias $B_{(1,2,3)u}$; linha magenta e linha tracejada marrom: simetrias $B_{(1,2,3)g}$; linha ciano e linha tracejada violeta: simetria A_u 72
- 6.3 Parâmetro de Aniquilação para espalhamento de pósitron por Hélio na aproximação estática mais polarização do alvo para a simetria A_g . Linha cheia preta: conta atual; linha azul tracejada: conta anterior [51]. 73
- 6.4 Seções de Choque diferenciais para o espalhamento de pósitron por Hélio na aproximação estática mais polarização do alvo para diversas energias. Linha magenta cheia com círculos: 1.0 eV; linha marrom cheia com diamantes: 3.0 eV; linha cheia preta: 5.0 eV; linha tracejada vermelha: 8.0 eV; linha pontilhada azul: 11.0 eV; linha ponto-traço verde: Van Reeth e Humberston [32]. 74
- 6.5 Seção de Choque Integral para espalhamento de pósitron pela molécula de H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo. Linha preta: cálculo atual, linha azul tracejada: conta anterior [46]; linha pontilhada vermelha: cálculos de Armour *et al.* [35]; linha verde: teoria de Gibson [94]; pontos cheios: dados experimentais de [92]; pontos vazios: experimento de [93]; diamantes: dados experimentais de Karwasz *et al.* [95]. 76

- 6.6 Seção de Choque Integral para espalhamento de pósitron pela molécula de H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo. As linhas cheias são os dados atuais e a linhas tracejadas, os obtidos na conta anterior [46]. Linha preta e linha tracejada vermelha: simetria A_g ; linha verde e linha tracejada azul: simetria B_{1u} ; linha magenta e linha tracejada marrom claro: simetrias $B_{(2,3)u}$ 77
- 6.7 Seção de Choque Integral para espalhamento de pósitron pela molécula de H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo. As linhas cheias são os dados atuais e a linhas pontilhadas, os obtidos na conta anterior [46]. Linha amarela e linha pontilhada vermelha: simetria B_{1g} ; linha verde e linha pontilhada azul: simetria $B_{(2,3)g}$; linha verde e linha pontilhada laranja: simetria A_u 78
- 6.8 Parâmetro de Aniquilação para espalhamento de pósitron pela molécula de H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo na simetria A_g . Linha cheia preta: conta atual; linha azul tracejada: conta anterior [46]. 79
- 6.9 Seção de Choque Diferencial para espalhamento de pósitron pela molécula de H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo para um pósitron incidente com energia de 0.5 eV. Linha preta: conta atual; linha tracejada azul: conta anterior [46]; linha verde: resultado teórico de [94]; linha pontilhada vermelha: teoria de [35]; pontos: experimento de [26]. 80
- 6.10 Seção de Choque Diferencial para espalhamento de pósitron pela molécula de H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo para um pósitron incidente com energia de 1.25 eV. Linha preta: conta atual; linha tracejada azul: conta anterior [46]; linha verde: resultado teórico de [94] (à 1.36 eV); linha ciano: teoria da Matriz-R [36] (à 1.36 eV). 81
- 6.11 Seção de Choque Diferencial para espalhamento de pósitron pela molécula de H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo para um pósitron incidente com energia de 4.0 eV. Linha preta: conta atual; linha tracejada azul: conta anterior [46]; linha verde: resultado teórico de [94] (à 4.08 eV); linha ciano: teoria da Matriz-R [36] (à 4.08 eV). 82

6.12	Seção de Choque Diferencial para espalhamento de pósitron pela molécula de H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo para um pósitron incidente com energia de 7.0 eV. Linha preta: conta atual; linha tracejada azul: conta anterior [46]; linha verde: resultado teórico de [94] (à 6.8 eV); linha ciano: teoria da Matriz-R [36] (à 6.8 eV).	83
B.1	Seção de Choque Integral para o espalhamento de pósitron por CO_2 . Linha pontilhada lilás: conta anterior; linha tracejada vermelha: DATA 1; linha preta: DATA 2; círculos cheios: dados experimentais de [92]; diamantes: medidas de Sueoka e Hamada [103]; círculos vazios: dados experimentais de Zecca <i>et al.</i> [100] (Barras de erros são mostradas quando maiores que os símbolos).	94
B.2	Seção de Choque Integral para o espalhamento de pósitron por CO_2 para as simetrias A_g e B_{1u} . Curva tracejada lilás: conta anterior para a simetria A_g ; curva tracejada vermelha: conta anterior para a simetria B_{1u} ; linha preta: DATA 1 para a simetria A_g ; linha traço-ponto azul: DATA 1 para a simetria B_{1u}	96
B.3	Autofase para o espalhamento de pósitrons por CO_2 para as simetrias A_g e B_{1u} . Linha preta: DATA 1 para a simetria A_g ; linha traço-ponto vermelha: DATA 1 para a simetria B_{1u}	97
B.4	Seção de Choque Diferencial para o espalhamento de pósitrons por CO_2 . Círculos: dados de [22]; linha tracejada lilás: conta anterior; linha traço-ponto azul: cálculo teórico de Gianturco e Paoletti [104]; linha tracejada vermelha: DATA 1; linha preta: DATA 2.	98
C.1	Seção de Choque Integral para espalhamento de elétrons por isômeros de C_3H_4 . Painel superior: aleno; painel inferior: propeno. Em ambos os casos: linha tracejada: conta na aproximação estático-troca; linha cheia: conta na aproximação estático-troca mais polarização do alvo; asteriscos: dados experimentais de SCT de [108]; círculos: experimento de SCT de [109]; diamantes: seção de choque elástica de [109].	101
C.2	Seção de Choque Integral para espalhamento de elétrons por isômeros de C_3H_4 . Linha tracejada: conta para o propeno; linha cheia: conta para o aleno.	102

C.3	Seção de Choque Diferencial para espalhamento de elétrons por aleno. Paineis superior esquerdo: 1.5 eV; painel superior direito: 3.0 eV; painel inferior esquerdo: 5.0 eV; painel inferior direito: 7.0 eV. Em todos os gráficos: linha tracejada: conta na aproximação estático-troca; linha cheia: conta na aproximação estático-troca mais polarização; círculos cheios: experimento de [110].	103
C.4	Seção de Choque Diferencial para espalhamento de elétrons por propeno. Paineis superior esquerdo: 1.5 eV; painel superior direito: 3.0 eV; painel inferior esquerdo: 5.0 eV; painel inferior direito: 7.0 eV. Em todos os gráficos: linha tracejada: conta na aproximação estático-troca; linha cheia: conta na aproximação estático-troca mais polarização; círculos cheios: experimento de [110].	104
C.5	Seção de Choque Diferencial para espalhamento de elétrons por aleno e propeno. Paineis superior esquerdo: 1.5 eV; painel superior direito: 3.0 eV; painel inferior esquerdo: 5.0 eV; painel inferior direito: 7.0 eV. Em todos os gráficos: linha pontilhada: conta na aproximação estático-troca para aleno; linha traço-traço-ponto: conta na aproximação estático-troca mais polarização para o aleno; linha tracejada: conta na aproximação estático-troca para o propeno; linha cheia: conta na aproximação estático-troca mais polarização para o propeno.	105
C.6	Seção de Choque Integral para espalhamento de elétrons por timina na aproximação estático-troca. Paineis superior: resultado para a simetria A ⁺ ; painel inferior: resultado para a A ⁻	107
C.7	Seção de Choque Integral para espalhamento de elétrons por timina na aproximação estático-troca mais polarização do alvo para a simetria A ⁺	108
C.8	Seção de Choque Integral para espalhamento de elétrons por citosina na aproximação estático-troca. Paineis superior: resultado para a simetria A ⁺ ; painel inferior: resultado para a A ⁻	109
C.9	Seção de Choque Integral para espalhamento de elétrons por adenina (painel superior) e por guanina (painel inferior) na aproximação estático-troca.	110
C.10	Seção de Choque Integral para espalhamento de elétrons por 2-deoxirribose na aproximação estático-troca.	111

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetro de Aniquilação para diversos alvos à temperatura ambiente	23
4.1	Funções de base utilizadas para a obtenção do parâmetro de aniquilação para o átomo de Hélio, mostrando os centros, tipos e expoentes das Gaussianas Cartesianas. Todas as funções possuem o coeficiente 1.0, ou seja, não há contração na base.	43
4.2	Parâmetro de Aniquilação para uma conta de espalhamento de pósitron por He na aproximação estática.	44
4.3	Parâmetro de Aniquilação para uma conta de espalhamento de pósitron por He na aproximação estática mais polarização do alvo.	44
4.4	Funções de base utilizadas para a obtenção do parâmetro de aniquilação para o espalhamento de pósitrons pela molécula de Hidrogênio, mostrando os centros, tipos, expoentes e coeficientes de contração das Gaussianas Cartesianas. Nessa base, centros extras de carga zero foram incluídos, CM e V, que representam o centro de massa do sistema e o vértice de um cubo ao redor da molécula de aresta $2.0 a_0$, respectivamente.	45
4.5	Parâmetro de Aniquilação para uma conta de espalhamento de pósitron por H_2 na aproximação estática.	46
4.6	Parâmetro de Aniquilação para uma conta de espalhamento de pósitron por H_2 na aproximação estática sem o orbital $x^2 + y^2 + z^2$	47
4.7	Parâmetro de Aniquilação para uma conta de espalhamento de pósitron por H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo.	48
4.8	Parâmetro de Aniquilação para uma conta de espalhamento de pósitron por H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo para a simetria B_{1g}	48

4.9	Seção de choque total (em a_0^2) calculada para diferentes quadraturas numéricas em comparação com a seção de choque de absorção para uma conta de espalhamento de pósitron por H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo.	49
5.1	Z_{eff} para o H_2 à temperatura ambiente para as modificações feitas com e sem o potencial real.	63
5.2	Z_{eff} para o H_2 à temperatura ambiente para as modificações feitas com e sem o potencial real.	64
5.3	Z_{eff} para o H_2 à temperatura ambiente para as modificações feitas com e sem o potencial real.	64
6.1	Funções de base utilizadas para a obtenção do parâmetro de aniquilação para o átomo de Hélio. Todas as funções possuem o coeficiente 1.0, ou seja, não há contração na base. V se refere a centros extras nos vértices e nas faces de um cubo ao redor do Hélio de aresta $2.0 a_0$	71
C.1	Energia onde ocorre cada umas das três resonâncias detectadas em [122] para as bases de DNA na presença de elétrons.	106

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Gerais

O objetivo deste trabalho é o estudo da interação de uma antipartícula, o pósitron (e^+), com a matéria. Curiosamente, a existência do pósitron surgiu primeiro num estudo teórico, na busca de uma equação relativística para a mecânica quântica, proposta por Paul Dirac em 1928 [1]. Na solução de sua equação, hoje conhecida como “Equação de Dirac”, surgiam estados que descreviam partículas com energias positivas e negativas. Aquelas com energias positivas seriam as partículas que encontramos no universo. As com energia negativas eram as partículas que formavam, na interpretação de Dirac, um “mar”, o “mar de Dirac”, com estados inteiramente ocupados. Esses poderiam ser eventualmente acessados através de excitações dos estados imersos (se tornando partículas de energia positiva e deixando um buraco no “mar de Dirac”). Foi apenas em 1932, com Carl Anderson [2], que essas “partículas imersas” foram detectadas. Um ano mais tarde, a confirmação por Blackett e Occhialini [3] marcou de vez o sucesso da proposta de Dirac. Contudo, sabe-se hoje que as partículas que constituem o mar de Dirac são, na verdade, antipartículas, iguais a suas respectivas partículas, mas com todos os números quânticos correspondentes invertidos. Na prática, a diferença entre o pósitron e sua respectiva partícula, o elétron (e^-), está no sinal da carga elétrica.

Entre os fenômenos interessantes provenientes da interação do pósitron com a matéria está a criação de um estado ligado com o elétron, formando um “pseudo-átomo” denominado positrônio (Ps). Além disso, pode-se ressaltar o fenômeno de aniquilação (criação) de pares e^+e^- , com

posterior emissão (absorção) da radiação gama.

Se inicialmente o pósitron surgiu como uma ferramenta para explicar resultados teóricos, hoje sua aplicação e utilização ultrapassam as folhas de cadernos e artigos. São diversos os experimentos e técnicas que utilizam feixes de pósitrons na busca por um entendimento maior da física, do universo, do corpo humano e de materiais.

O positrônio (tempo de vida, espectro de energia e interações relativísticas) até hoje é fonte de estudo e teste da eletrodinâmica quântica, como podemos ver, por exemplo, em [4]-[6]. Além disso, a utilização de pósitrons em projetos como o ATHENA [7] e ATRAP [8], para a criação e estudo de um antiátomo de Hidrogênio é um importante passo para testes ainda mais profundos da teoria atual vigente. O estudo da radiação proveniente da aniquilação de pósitrons é ainda uma importante ferramenta para o entendimento do universo, como em meios interestelares [9], pulsares [10] e supernovas [11].

Um dos grandes avanços na medicina dos últimos anos pode ser creditado ao extenso estudo de pósitrons e do processo de aniquilação: a Tomografia de Emissão de Pósitrons (PET) [12]. O PET surgiu como uma forma de estudar o funcionamento cerebral, e não sua anatomia. Em especial, sua utilização se mostrou vital no diagnóstico de doenças como o mal de Alzheimer e a depressão. Além disso, o uso de técnicas baseadas em aniquilação, incluindo o alargamento Doppler de sua linha, se tornou comum no estudo de estrutura e propriedades de diversos materiais: como a cristalização em superfícies [13] e defeitos em semicondutores [14] e em sólidos metálicos [15]. Este trabalho, no entanto, visa o estudo da colisão de pósitrons com átomos e moléculas em estado gasoso, essencial para o entendimento fundamental de todos os processos previamente citados.

1.2 Trabalhos Experimentais

O uso de pósitrons em trabalhos experimentais era muito limitado pela dificuldade de criar um feixe monoenergético intenso o suficiente para realizar os experimentos. Pode-se dizer que o início da pesquisa moderna experimental com pósitrons se deu nos trabalhos de Deutsch *et al.* [16, 17] no final dos anos 40 e início dos anos 50, nos quais eles investigaram a aniquilação de pósitrons em gases atômicos e moleculares à pressão atmosférica. Foi inclusive durante estes estudos que o átomo de positrônio foi descoberto.

Foi com Cherry [18] e, posteriormente, Grocer *et al.* [19], que moderadores mais eficientes

para feixes de pósitrons surgiram, sendo possível a criação de feixes intensos com uma banda de energia bem reduzida (~ 1.0 eV). Apesar desse avanço, a energia típica de resolução do feixe continuava sendo alta, dificultando muitos experimentos como: a análise precisa de fenômenos de perto de limiares de alguns processos, o estudo das transições vibracionais e rotacionais por impacto de pósitrons e as medições de taxas de aniquilação dependentes da energia. Todos esses dados necessitam de feixes bem mais monoenergéticos que os obtidos até então para serem medidos.

No entanto, a partir desse importante avanço, diversos grupos experimentais começaram a investir e investigar os processos possíveis envolvendo colisão de pósitrons. Contudo, até o meio dos anos 80, os resultados ainda estavam limitados à obtenção de seções de choque totais de pósitrons por moléculas, como mostra o artigo de revisão [20]. Foi apenas em 1979 que se obteve a primeira curva de seção de choque diferencial (SCD) com Coleman e McNutt [21]. O grupo da *Wayne State University*, em Detroit, seguiu posteriormente seus passos e produziu uma grande seqüência de dados de SCD relativas para diversos alvos, como mostrado em [22], por exemplo.

Devido ao desenvolvimento de armadilhas magnéticas de pósitrons mais eficientes [23], a obtenção precisa de taxas de aniquilação em temperatura ambiente para diversas moléculas diferentes foi finalmente possível.

Ainda recentemente, a utilização da armadilha de Penning-Malmberg [24], para acumular e resfriar mais eficientemente os pósitrons, permitiu feixes extremamente intensos e com uma resolução em energia da ordem de ~ 20 meV. Com isso, estudos da aniquilação dependentes da energia [25] se tornaram factíveis. Além disso, a primeira SCD elástica absoluta foi publicada em 2002, graças a esse avanço, para uma única energia na colisão $e^+ - H_2$ [26]. Sabe-se que há, atualmente, mais grupos tentando obter SCD's absolutas para outros alvos, como mostrado em [27].

1.3 Estudos Teóricos

Poucos são os métodos capazes de calcular o espalhamento de pósitrons por átomos ou moléculas. Para átomos bem simples, como o de Hidrogênio e Hélio, métodos para resolver problemas de poucos corpos foram empregados com bastante sucesso. O método variacional de Kohn, por exemplo, foi um marco nas contas realizadas para o H e o He, no trabalho de Schwartz [28]. O método foi posteriormente generalizado, sendo possível obter dados para energias acima do limiar de formação de Ps e outros processos inelásticos com grande sucesso [29, 30, 31, 32]. No caso de átomos mai-

ores, modelos bem sucedidos baseados na teoria de muitos corpos surgiram com resultados muito interessantes para diversos gases nobres, como pode ser visto, por exemplo, em [33, 34].

No caso de colisões de pósitrons com moléculas, métodos teóricos têm que lidar ainda não apenas com o caráter de muitos corpos, mas também com diferentes tipos de átomos espalhados no espaço, o que dificulta ainda mais o cálculo. Entre os mais usados, podemos citar o trabalho bem sucedido usando o método variacional de Kohn para a molécula de H_2 [35]. O método da matriz-R também foi usado para esse sistema, mas subestimou consideravelmente a seção de choque integral [36]. Ambos os métodos também foram aplicados para o N_2 , com resultados bem abaixo dos dados experimentais [37, 38]. Há ainda métodos usando potenciais-modelo para simular a interação do pósitron com a molécula, como por exemplo em [39]. Este método foi aplicado com relativo sucesso para diversos alvos moleculares, como pode ser visto em [40, 41]. O método usado nesta tese, no entanto, foi o Método Multicanal de Schwinger [42].

1.4 Objetivo do trabalho

Este trabalho visa o estudo da colisão de pósitrons com átomos e moléculas em estado gasoso através do Método Multicanal de Schwinger [42, 43] (SMC). O método, baseado no princípio variacional de Schwinger, foi inicialmente proposto para o caso de colisão de elétrons com moléculas por Takatsuka e McKoy [44, 45] e, apenas nos anos noventa, foi adaptado para o estudo de pósitrons como o projétil incidente [42].

O método se mostrou razoavelmente bem sucedido no estudo do espalhamento para diversos alvos como H_2 , CH_4 , N_2 , C_2H_2 e C_2H_4 [46, 47, 48], produzindo bons resultados para seções de choque integrais e diferenciais quando comparados aos dados experimentais existentes. Recentes avanços permitiram ainda o estudo de excitações rotacionais, vibracionais e do comportamento molecular vibracional com o pósitron aprisionado em uma ressonância [49]-[50]. No entanto, o método mostrou-se ineficaz no estudo da aniquilação de pósitrons em ambientes moleculares, produzindo resultados subestimados em comparação aos obtidos experimentalmente [51].

Sendo assim, buscou-se um aprimoramento do Método Multicanal de Schwinger durante este trabalho, não apenas para o estudo do espalhamento, mas de formas mais eficientes para calcular a probabilidade de aniquilação do pósitron durante a colisão.

Nesse sentido, três modificações foram feitas no SMC: a inclusão de um potencial complexo,

a inclusão de um potencial delta real e a ampliação das funções de base usadas na descrição do espalhamento. A primeira modificação foi motivada pelos estudos de aniquilação de pósitrons pelo átomo de Hidrogênio por dois grupos [52, 53]. Ambos utilizaram um potencial complexo para simular a absorção das partículas durante o espalhamento com considerável sucesso. A segunda implementação surgiu como uma forma de aprimorarmos a descrição do método, incluindo alguns efeitos de correção relativísticos, além da tentativa de nos ajudar a escolher melhores funções de base para a descrição do processo de aniquilação. Por último, os códigos computacionais foram modificados para permitir uma maior flexibilidade das funções de base utilizadas, incluindo a presença da função f nas contas de espalhamento.

1.5 O espalhamento de elétrons por átomos e moléculas

Apesar deste trabalho ter se focado basicamente no estudo da interação de um pósitron com um átomo ou molécula, outros trabalhos envolvendo o elétron como projétil incidente também foram realizados. Logo, vale salientar as principais motivações que envolvem o estudo do espalhamento de elétrons.

De fato, o estudo do espalhamento de elétrons de baixas energias por átomos/moléculas é extremamente importante em diversas áreas do conhecimento básico. Além da importância científica pura deste estudo, ele também tem importantes aplicações como, por exemplo, em questões ambientais, biológicas e tecnológicas. Na questão ambiental, vale salientar sua aplicação no controle de emissão de gases poluentes [54], além do estudo de meios interestelares e atmosferas planetárias [55, 56].

Do ponto de vista biológico, a importância do estudo de colisões ganhou força na descoberta do grupo do pesquisador Léon Sanche [57], que mostrou que elétrons de baixa energia (1-20 eV) são capazes de quebrar cadeias de DNA. De fato, sabemos que quando a radiação ionizante incide sobre o corpo humano, ela dá origem a diversos produtos secundários vindos das reações iniciais do fóton com os diferentes átomos encontrados em sua trajetória. O produto secundário gerado em maior abundância são os elétrons de baixas energia. Sanche *et al.* [57] mostraram que os elétrons se ligavam às bases de DNA através de um estado ressonante, formando um íon transiente que, conseqüentemente, levava à dissociação molecular e quebra da cadeia de DNA. Diversos trabalhos teóricos e experimentais se seguiram sobre o assunto, trazendo um maior entendimento (porém não

completo) sobre o tema. Dentre os trabalhos experimentais, podemos salientar [57]-[61] e entre os teóricos, um estudo completo sobre as bases e componentes maiores do DNA foi feito pelo grupo do *Caltech* [62]-[65], projeto do qual fiz parte durante minha estadia como aluno de doutorado *sanduíche* (bolsa CAPES).

Pelo lado tecnológico, o estudo das descargas elétricas nos plasmas de processamento (ou plasmas frios) é vital para as indústrias, em especial as de microeletrônica, que movimenta bilhões de dólares ao ano [66]. É em meios de descarga que são gerados os íons, radicais, moléculas excitadas e todas as espécies necessárias à deposição em substratos (*coating*) [67], a corrosão controlada (*etching*), além da deposição de filmes poliméricos (*polymerization*) [68], nitretação de superfícies (*nitriding*) [69] e descontaminação e esterilização de materiais (*cleaning*) [70].

Outra grande aplicação tecnológica está no estudo de descargas elétricas em ambientes de combustão. Num recente projeto bilateral do grupo do Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima com o grupo do Prof. Dr. Vincent McKoy (do *California Institute of Technology*), foi acertado um esforço conjunto para resolver problemas gerais de colisões eletrônicas com moléculas encontradas nos combustíveis. Algumas moléculas do grupo dos álcools já foram calculadas e testadas, como metanol e etanol [71].

1.6 Organização do texto

Os dois próximos capítulos tratam da teoria usada na tese. O primeiro se refere ao problema de espalhamento de pósitrons de baixa energia por um alvo de maneira mais geral, além da descrição quântica inicial do processo. O segundo envolve as principais características do Método Multicanal de Schwinger, usado durante a tese. É possível ver a dedução mais completa do método no Apêndice A desta tese.

O capítulo quatro traz a inclusão do potencial complexo no SMC. Para tal, é feita uma revisão da literatura no assunto e mostram-se as principais implicações teóricas no método. Os resultados obtidos para o átomo de Hélio e a molécula de H_2 são tratados, assim como um estudo sobre o real efeito do potencial complexo nas seções de choque de espalhamento.

O potencial real, com sua origem física e implementação, pode ser visto no capítulo 5. Aqui também é feita uma análise da influência do mesmo no processo de colisão assim como sua possível utilização na escolha de funções de base para descrever o processo de espalhamento.

A flexibilização das funções de base, com a inclusão da função f , é tratada no capítulo 6 desta tese. Os resultados obtidos com essa modificação nos códigos computacionais para o átomo de He e a molécula de Hidrogênio são comparados com dados já publicados pelo grupo nos dois sistemas, mostrando a importância dessa implementação.

O capítulo 7 traz as conclusões gerais sobre o projeto e as perspectivas para futuras aplicações do trabalho.

Por último, os Apêndices B e C trazem trabalhos desenvolvidos concomitantemente com a tese, mas que não estão relacionados com o objetivo principal da mesma. O Apêndice B mostra as contas realizadas para o espalhamento de pósitrons por dióxido de carbono, enquanto que o Apêndice C trata dos trabalhos realizados com o espalhamento de elétrons por moléculas: o efeito de isomerização do C_3H_4 e a colisão de elétrons pelas bases de DNA.

Capítulo 2

Teoria de Espalhamento

Neste capítulo, é feita uma breve introdução sobre o tipo de problema que esta tese visa resolver: o espalhamento de pósitrons por moléculas. Nesse sentido, é abordado inicialmente o problema de espalhamento de forma geral, as implicações envolvidas em baixas energias, os problemas que surgem na descrição por se tratar do pósitron e, por fim, é introduzida a descrição quântica do problema. Os tópicos aqui mencionados são apresentados de maneira sucinta, pois encontram-se detalhados em livros-texto, como o caso de [72]. O método usado durante a tese é tratado com mais detalhes no próximo capítulo e as modificações propostas serão detalhadas em seus respectivos capítulos.

2.1 O problema de espalhamento

Em um processo de espalhamento, um projétil se choca com um determinado alvo, como um átomo ou uma molécula. A partir das condições iniciais do problema, busca-se estimar que tipo de processos e qual a probabilidade cada um deles tem de ocorrer durante a colisão. Esses dados são obtidos através de cálculos de seções de choque de espalhamento.

Dentre os fenômenos possíveis numa colisão de um pósitron (e^+) por um átomo ou molécula, o pósitron pode ser espalhado deixando o alvo em seu estado inicial, o que consiste em um espalhamento puramente elástico:

$$e^+(E_0) + M \longrightarrow e^+(E_0) + M , \quad (2.1)$$

onde M representa o alvo em questão. O pósitron pode ainda, após a colisão, deixar o alvo em um estado excitado:

$$e^+(E_0) + M \longrightarrow e^+(E_0 - \delta E) + M^* , \quad (2.2)$$

sendo que este pode ser, por exemplo, um estado excitado eletronicamente. Para o caso de moléculas, ainda deve-se incluir estados excitados vibracionais e rotacionais. Dependendo da energia do pósitron incidente, ainda podemos ter dissociação do alvo, ionização e rearranjo (no caso, por exemplo, de um pósitron “roubar” o elétron de um alvo e os dois saírem na forma de um “pseudo-átomo”, o positrônio).

A esses possíveis processos durante a colisão, dá-se o nome de *canais de espalhamento*. Os canais de espalhamento são classificados em *canais abertos* e *canais fechados*. Canais abertos são aqueles em que o composto (alvo mais pósitron incidente) teria energia suficiente para que o processo ocorra. Por exemplo, a energia de limiar de formação de um positrônio para o dióxido de carbono é de 7.8 eV. Já um pósitron com energia superior a essa, durante uma colisão, poderia formar um positrônio real deixando o alvo num estado ionizado após o espalhamento. Um canal fechado é aquele cujo composto não tem a energia suficiente para que o processo ocorra. Isso não quer dizer que ele não aconteça durante a colisão. Ele pode ocorrer *virtualmente*. Ainda exemplificando com o CO_2 , se o pósitron incidir com energia inferior à de limiar de formação de positrônio, ele pode formar um positrônio virtual temporariamente. No entanto, ele não abandona a região de interação e deixa o alvo em um estado ionizado, pois lhe falta energia. O pósitron tem que “devolver” o elétron para o alvo antes de sair da região de interação do potencial.

Este trabalho focou-se basicamente no espalhamento elástico de baixas energias (com pósitrons tipicamente com energias inferiores a 20.0 eV). Se por um lado a conta fica facilitada pela restrição do número de canais envolvidos, a correta descrição de um espalhamento a baixas energias pode ser mais complicada do que parece.

2.1.1 Espalhamento a baixas energias

Numa colisão elástica, onde o projétil incide no alvo a baixa energia, são diversos os processos que podem ocorrer. Entre os mais importantes, destacam-se: a *polarização* do alvo, processos ressonantes, o mínimo de Ramsauer-Townsend e a formação de estados virtuais.

A polarização do alvo é a deformação da nuvem eletrônica na presença do projétil em questão. Por este incidir com baixa energia, há tempo para a nuvem eletrônica “sentir” a presença do pósitron, modificando-se de seu estado inicial isolada. No caso do pósitron, o potencial estático (de curto alcance), ou seja, aquele obtido quando se considera a nuvem eletrônica congelada, é repulsivo. O potencial de polarização, de longo alcance, é atrativo. Sendo assim, descrever corretamente o processo de polarização pode ser muito complicado, pois exige que o potencial de longo alcance seja grande o suficiente para anular os efeitos do potencial de curto alcance e ainda se tornar atrativo. Se os dois potenciais forem da mesma ordem de grandeza, quaisquer problemas numéricos podem danificar as contas, trazendo resultados ruins para as seções de choque de espalhamento.

Processos ressonantes são aqueles obtidos quando um íon transiente é formado durante o processo de colisão. Na energia aqui considerada, poderiam ocorrer ressonâncias de forma, ressonâncias de forma tipo *core-excited* ou ressonâncias de *Feschbach*. Numa conta puramente elástica, é possível encontrar apenas o primeiro e o terceiro tipo de ressonância, já que o segundo viria da presença de canais eletronicamente (ou vibracionalmente) abertos na conta¹. Em uma ressonância de forma, o projétil é aprisionado pelo potencial resultante da combinação do próprio potencial do alvo com a barreira de momento angular. Apesar de ser relativamente comum quando o projétil é um elétron, no caso de pósitrons, nunca foi encontrada uma ressonância de forma².

O mínimo de Ramsauer-Townsend, por outro lado, ocorre com grande frequência no espalhamento de pósitrons por um alvo. Esse mínimo pode ocorrer por dois motivos: o primeiro seria devido a um espalhamento muito forte, fazendo com que a autofase da onda s ($l = 0$) atinja o valor $\delta_0 = \pi$, anulando a seção de choque parcial; o segundo vem do balanceamento de um potencial atrativo (repulsivo) e outro repulsivo (atrativo), fazendo com que a autofase da onda s passe necessariamente por zero, mais uma vez anulando a seção de choque parcial. Como o potencial de longo alcance para o pósitron é atrativo e o de curto é repulsivo, encontra-se o segundo caso mais comumente.

Por último, outro fenômeno já detectado pelo grupo em [73], é a presença de estados virtuais.

¹Neste trabalho, focou-se apenas em ressonâncias de forma. Tanto a ressonância de forma tipo *core-excited* como a de *Feschbach* podem ser vistas com mais detalhes em [72]

²Há, atualmente, grande especulação na literatura sobre ressonâncias observadas no espalhamento de pósitron por Hélio. Todavia, nem mesmo todos os experimentais que participaram do projeto concordam com a explicação do artigo, atribuindo a problemas de equipamento essa observação, e não como sendo algo físico. No Capítulo 6 analisa-se resultados obtidos durante esta tese, onde nenhuma ressonância para esse sistema foi encontrada.

Esses estados são estados quase ligados formados no limite $E \rightarrow 0$, e se mostram presentes como um rápido crescimento da seção de choque quando esta se aproxima de zero e da autofase da onda s assumindo o valor $\delta_0 = \pi/2$.

Todos esses processos também são importantes quando o projétil considerado é o elétron. Mais especificamente, no problema de espalhamento de pósitrons por átomos ou moléculas, surgem ainda outras complicações: a aniquilação e a formação de positrônio.

2.1.2 Aniquilação

O pósitron, como dito anteriormente, é a antipartícula do elétron. Como com qualquer antipartícula, quando esta se encontra na mesma posição que sua respectiva partícula, ocorre o fenômeno da aniquilação. Nesta situação, as duas partículas se transformam em energia na forma de radiação gama.

Se considerar o referencial do centro de massa de um sistema formado pelo elétron e pelo pósitron, pode-se notar que o processo exige a produção de mais de um raio gama, para garantir a conservação de momento linear, além da conservação de energia. Os processos mais prováveis de ocorrer resultam na formação de dois ou três fótons, sendo a criação de mais de três praticamente desprezível.

A criação de dois fótons se deve ao acoplamento de spin tipo singleto ($S = 0$, com S sendo o spin total do sistema) do par elétron-pósitron. A seção de choque (σ) e a taxa de decaimento (Γ) para esse tipo de processo, considerando que ambas as partículas possam ser descritas por ondas planas (ou seja, consideradas livres) são dadas por:

$$\sigma_{2\gamma} = 4\pi r_0^2 \frac{c}{v} \quad (2.3)$$

e

$$\Gamma_{2\gamma}^0 = 4\pi r_0^2 c, \quad (2.4)$$

onde v é a velocidade relativa entre o elétron e o pósitron, r_0 é o raio clássico do elétron e c é a velocidade da luz. Essas equações são válidas apenas no regime não relativístico. Para o acoplamento de spin tipo tripleto ($S = 1$), onde ocorre a criação de três fótons, a taxa de aniquilação é dada por:

$$\Gamma_{3\gamma}^0 = \frac{4}{9} \left(\frac{\pi^2 - 9}{\pi} \right) \alpha \Gamma_{2\gamma}^0 \approx 9 \cdot 10^{-04} \Gamma_{2\gamma}^0 , \quad (2.5)$$

onde α é a constante de estrutura fina. Essa taxa é 1000 vezes menor do que para o acoplamento singleto. Logo, assume-se durante a tese que o par elétron-pósitron se aniquila sempre em dois fótons.

Obviamente, ao tratar da colisão de um pósitron de baixa energia com um alvo, como um átomo ou uma molécula, não é possível assumir que o par $e^- - e^+$ será descrito por ondas planas. Se considerar, então, um feixe monoenergético de pósitrons incidindo em um gás com n moléculas por unidade de volume, temos que a taxa de aniquilação é dada por:

$$\Gamma = \pi r_0^2 c n \sum_{j=1}^Z < \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) \mid \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) \mid \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) > , \quad (2.6)$$

onde o somatório nada mais é do que a probabilidade de encontrar o pósitron e um dos Z elétrons do alvo na mesma posição. Ψ é a função de onda proveniente do espalhamento do pósitron por uma molécula (ou átomo) que está sendo estudada(o). Utilizando a primeira aproximação de Born para descrever o pósitron incidente, a equação 2.6 se resume a:

$$\Gamma = \pi r_0^2 c n Z . \quad (2.7)$$

No entanto, quando uma aproximação como essa é feita, onde o pósitron é aproximado por uma onda plana, todos os efeitos de correlação do projétil com o alvo são desprezados. No caso de baixas energias incidentes, como as de interesse, esses efeitos são de vital importância para o entendimento do processo. Por isso, por analogia, pode-se definir simplesmente:

$$Z_{eff} = \sum_{j=1}^Z < \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) \mid \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) \mid \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) > , \quad (2.8)$$

resultando em

$$\Gamma = \pi r_0^2 c n Z_{eff} . \quad (2.9)$$

O Z_{eff} é o chamado parâmetro de aniquilação. Esta nomenclatura veio inicialmente do fato de que Z_{eff} era definido como o número de elétrons efetivamente envolvidos no processo de aniquilação.

Alvo	Fórmula	Z	Z_{eff}
<i>átomos</i>			
Hélio	He	2	3.94 [74]
Neônio	Ne	10	5.99 [74]
<i>moléculas</i>			
Hidrogênio	H ₂	2	14.7 [75]
Dióxido de Carbono	CO ₂	22	54.7 [74]
Metano	CH ₄	10	142 [74]
Propano	C ₃ H ₈	26	3500 [74]
Hexano	C ₆ H ₁₄	50	120000 [74]
Perfluoropropano	C ₃ F ₈	90	152 [76]
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	94	4330000 [74, 76]

Tabela 2.1: Parâmetro de Aniquilação para diversos alvos à temperatura ambiente

Acreditava-se que Z_{eff} seria menor que Z , o número de elétrons total do alvo. No entanto, experimentalmente, não foi isso que se observou.

Inicialmente, os experimentos realizados para fazer esse tipo de medição envolviam uma câmara com gases à temperatura ambiente na qual pósitrons termalizados eram inseridos. Fotomultiplicadoras analisavam o sinal dos fótons emitidos da aniquilação e o valor de Z_{eff} era então obtido [23]. Na Tabela 2.1 podem ser observados alguns valores do parâmetro de aniquilação para alguns sistemas medidos³.

Mais recentemente, um grande número de experimentos foi realizado para a obtenção do parâmetro de aniquilação em função da energia do pósitron incidente [25]. Percebeu-se que há uma forte dependência do valor de Z_{eff} com a energia, indicando uma influência de modos vibracionais da molécula nos resultados obtidos. Algumas teorias já surgiram com o objetivo de explicar o fenômeno, com resultados parcialmente bem sucedidos. No entanto, ainda restam diversas dúvidas sobre sua generalização para todos os casos presentes na literatura.

³São mostrados aqui apenas alguns dos sistemas que já foram medidos. Em sua tese de doutorado, o Prof. Dr. Márcio T. do N. Varela faz uma revisão sobre os diversos alvos já estudados e suas respectivas referências.

2.1.3 O Positrônio

Numa colisão de um pósitron por uma molécula, um outro fenômeno possível é a situação de rearranjo onde um pósitron, com suficiente energia, “rouba” um elétron do alvo. Nesse caso, eles formam um “pseudo-átomo” chamado de positrônio. Desprezando, por agora, as correções relativísticas, o Hamiltoniano do positrônio é equivalente ao de um átomo de Hidrogênio, porém com modificações na massa reduzida:

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = \frac{m_e}{2}, \quad (2.10)$$

com m_e e m_p sendo a massa do elétron e do pósitron respectivamente (lembrando que as duas são iguais); e no espectro eletrônico:

$$E_n = -\frac{6,803}{n^2} \text{ eV}, \quad (2.11)$$

ou seja, metade do que seria o do átomo de Hidrogênio.

Não cabe a este trabalho tratar especificamente do processo de formação de um positrônio real, pois este não está explicitamente programado. Todavia, sua inclusão no método foi desenvolvida teoricamente pelo Prof. Dr. Márcio T. do N. Varella em sua tese de doutoramento. Estudos sobre a seção de choque de formação do positrônio mostram que este processo é muito importante na descrição completa da colisão [77]. No entanto, apesar de ainda não dispor das ferramentas teóricas para sua inclusão computacional, sabe-se que este processo pode ocorrer virtualmente, como já foi salientado.

Nas próximas seções, será mostrado o tratamento do problema em si, ou seja, a formulação quântica de um processo de espalhamento.

2.2 A Hamiltoniana de Espalhamento

O problema de espalhamento de um pósitron a baixas energias por um alvo é um problema puramente quântico. Seu caráter de muitos corpos exige uma série de aproximações para resolvê-lo. Pelo presente momento, são dispensadas correções relativísticas e assumiremos as aproximações de núcleos fixos e de Born-Oppenheimer⁴. A Hamiltoniana completa do sistema, para um pósitron

⁴Ao analisar os tempos típicos de colisão de pósitrons de baixas energias, pode-se perceber que o processo de colisão é muito mais rápido do que o processo de rotação ou vibração da molécula. Estes podem ser tratados na aproximação

incidente com vetor de onda $\vec{k}_i$ num alvo com M núcleos e N elétrons, é dada por:

$$H = T_{N+1} + H_N + V = H_0 + V , \quad (2.12)$$

com H_N sendo o Hamiltoniano do alvo, T_{N+1} é o operador de energia cinética do pósitron incidente e V é o potencial de interação entre o projétil e o alvo. Os termos acima são dados, respectivamente, por:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} , \quad (2.13)$$

$$T_{N+1} = -\frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2 \quad (2.14)$$

e

$$V = \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_\alpha|} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j|} . \quad (2.15)$$

Nas equações acima temos que Z_α é o número atômico correspondente ao núcleo α , e $\{\vec{r}_i\}$, $\{\vec{R}_\alpha\}$ e $\{\vec{r}_{N+1}\}$ são, respectivamente, as coordenadas eletrônicas, nucleares e do pósitron.

Para resolver o problema em questão, precisa-se obter os autovalores correspondentes da Equação de Schroedinger descrita abaixo:

$$H \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = E \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) , \quad (2.16)$$

onde a função de onda de espalhamento tem que satisfazer a condição de contorno assintótica do problema

$$\Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) \rightarrow S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) + \sum_f^{abertos} f_{i,f} \Phi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \frac{e^{ik_f r_{N+1}}}{r_{N+1}} . \quad (2.17)$$

Na eq. 2.17, o primeiro termo se refere à solução da equação de Schroedinger sem a interação, ou seja:

de Born-Oppenheimer, que considera que esse movimento nuclear ocorreu depois da passagem do pósitron pelo alvo (já tratados previamente pelo grupo [49, 50]). Em casos onde surgem ressonâncias de longa duração, o tempo de colisão é da ordem do tempo de movimentação nuclear, e um tratamento mais rígido se faz necessário.

$$H_0 S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = \left(\epsilon_i + \frac{k_i^2}{2} \right) S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) . \quad (2.18)$$

Sua forma é geral dada por:

$$S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = \Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} , \quad (2.19)$$

onde $\Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})$ é um autoestado do alvo e a onda plana representa o pósitron incidente. No segundo termo de 2.17, $f_{i,f}$ é a chamada *amplitude de espalhamento*, que modula a onda esférica associada ao canal aberto f , ou seja, aquele que obedece ao princípio de conservação de energia:

$$E = \epsilon_i + \frac{k_i^2}{2} = \epsilon_f + \frac{k_f^2}{2} . \quad (2.20)$$

A amplitude de espalhamento está diretamente relacionada à seção de choque diferencial para um dado processo pela expressão:

$$\frac{d\sigma^{i \rightarrow f}}{d\Omega}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \frac{k_f}{k_i} |f^{lab}(\vec{k}_i, \vec{k}_f)|^2 , \quad (2.21)$$

onde o superíndice *lab* foi inserido para significar que a amplitude de espalhamento foi obtida no referencial do laboratório. Como a molécula, durante o experimento, pode estar em qualquer direção, ainda é feita uma média sobre todas as possíveis orientações moleculares para obter seções de choque comparáveis às experimentais.

2.3 A Equação de Lippmann-Schwinger

A equação de Schroedinger do problema

$$H \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = E \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) \quad (2.22)$$

pode ser reescrita como sendo

$$(E - H_0) \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = V \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) , \quad (2.23)$$

considerando-se a Equação 2.12. A função de onda pode ser obtida, então, como a soma da solução da equação homogênea associada ($S_{\vec{k}_i}$) e uma solução particular obtida pelo método da função de Green. A função de Green associada ao Hamiltoniano H_0 é dada por:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_0 + i\epsilon} . \quad (2.24)$$

A vantagem dessa modificação está exatamente no fato de que a função de Green carrega as condições de contorno do problema. Se, no denominador, tivermos $+i\epsilon$, ela é chamada de “outgoing”, onde tem-se uma onda plana incidente e uma onda esférica saindo; se, contudo, for $-i\epsilon$, ela é chamada de “incoming”, que representa uma onda esférica incidente e uma onda plana saindo.

Pode-se, ainda, projetar a função de Green no subespaço vetorial da Hamiltoniana livre (H_0), ou seja, definido pelos auto-estados do alvo (Φ_e)⁵ e do pósitron incidente ($e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{N+1}}$):

$$1_{H_0} = 1_{H_N} \otimes 1_{T_{N+1}} = \sum_e \int d^3k |\Phi_e; \vec{k}\rangle \langle \Phi_e; \vec{k}| , \quad (2.25)$$

onde o símbolo $\sum_e$ denota soma sobre todos os canais abertos discretos e integração sobre o espectro do contínuo. Sendo assim, reescreve-se a função de Green como:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_e \int d^3k \frac{|\Phi_e; \vec{k}\rangle \langle \Phi_e; \vec{k}|}{\frac{k_e^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon} . \quad (2.26)$$

Logo, a solução geral pode ser obtida pela equação integral dada por:

$$\Psi_{\vec{k}_e}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = S_{\vec{k}_e}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) + G_0^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_e}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) , \quad (2.27)$$

ou, de forma mais sucinta:

$$|\Psi_e^{(\pm)}\rangle = |S_e\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_e^{(\pm)}\rangle . \quad (2.28)$$

Essa é a Equação de Lippmann-Schwinger, que nada mais é que a Equação de Schroedinger com a condição de contorno já incluída.

⁵Aqui, o subscrito e denota um auto-estado do alvo, seja ele ligado ou do contínuo.

Capítulo 3

O Método Multicanal de Schwinger

Este capítulo trata mais especificamente do método que foi utilizado durante o doutoramento para resolver o problema de espalhamento de pósitrons por átomos ou moléculas: o Método Multicanal de Schwinger (SMC).

O SMC é um método variacional para a amplitude de espalhamento, desenvolvido inicialmente para estudar o processo de colisão elétron-alvo. Este método tem sido aplicado com sucesso para o espalhamento de elétrons por uma variedade de moléculas. Posteriormente, foi feita uma adaptação no método para que este também permitisse calcular seção de choque num espalhamento de pósitrons por moléculas [42, 43]. Os resultados obtidos até o momento para diversos alvos também tiveram um relativo sucesso [46, 47, 48].

A forma variacional para amplitude de espalhamento de elétrons foi proposta por Takatsuka e McKoy [44, 45] com as seguintes características gerais: (i) o tratamento teórico é totalmente *ab-initio*, ou seja, não envolve nenhum tipo de potencial modelo; (ii) mantém o caráter de muitos corpos, o que garante a possibilidade de acoplamento multicanal; e (iii) é aplicável para moléculas poliatômicas com geometria arbitrária.

3.1 A Forma Bilinear do Princípio Variacional de Schwinger

Inicialmente, retoma-se a Equação de Lippmann-Schwinger, dada por:

$$\Psi_{\vec{k}_e}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = S_{\vec{k}_e}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) + G_0^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_e}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) . \quad (3.1)$$

Multiplicando a equação 3.1 por V pela esquerda obtém-se:

$$V\Psi_{\vec{k}_e}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = VS_{\vec{k}_e}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) + VG_0^{(\pm)}V\Psi_{\vec{k}_e}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) , \quad (3.2)$$

ou ainda

$$A^{(\pm)}\Psi_{\vec{k}_e}^{(\pm)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = VS_{\vec{k}_e}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) , \quad (3.3)$$

com

$$A^{(\pm)} \equiv V - VG_0^{(\pm)}V . \quad (3.4)$$

Pode-se agora invocar duas definições formais para a amplitude de espalhamento [72] para um projétil incidente com vetor de onda $\vec{k}_i$ e espalhado com vetor de onda $\vec{k}_f$. Estas definições, baseadas nas duas possíveis condições de contorno do problema, são dadas por:

$$f_{i,f} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (3.5)$$

$$f_{i,f} = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle . \quad (3.6)$$

Comparando a expressão 3.6 com 3.3, chega-se ainda em uma terceira definição:

$$f_{i,f} = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle . \quad (3.7)$$

Somando as duas primeiras definições e subtraindo a terceira, resulta a seguinte expressão para a amplitude de espalhamento:

$$[f_{i,f}] = -\frac{1}{2\pi} \left[\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right] \quad (3.8)$$

A expressão acima é um funcional, chamado de *forma bilinear do Princípio Variacional de Schwinger* (PVS).

3.2 A amplitude de espalhamento no SMC

No funcional descrito em 3.8, temos que o operador $A^{(\pm)}$ carrega a condição de contorno do problema, na medida que depende da função de Green. É de vital importância que a função de Green não só tenha a informação dos auto-estados do alvo, mas também dos seus auto-estados do contínuo, para garantir a antissimetrização da função de onda de espalhamento:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_e \int d^3k \frac{|\Phi_e; \vec{k}\rangle \langle \vec{k}; \Phi_e|}{\frac{k_e^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}, \quad (3.9)$$

onde e representa um dos possíveis canais de espalhamento. No entanto, a expressão acima é impossível de ser calculada, pois exige a contabilização de todos os estados do contínuo. Por isso, pode-se introduzir o operador de projeção sobre todos os canais abertos do alvo:

$$P \equiv \sum_e^{abertos} |\Phi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|, \quad (3.10)$$

fazendo, dessa forma, com que a função de Green só precise ser calculada nos canais energeticamente acessíveis. Isso, no entanto, requer uma mudança na definição do operador $A^{(+)}$. Para o pósitron o operador $A^{(\pm)}$ passa a ser escrito como:

$$A^{(\pm)} = PVP + Q\hat{H}Q - VG_P^{(\pm)}V. \quad (3.11)$$

onde $Q = (1 - P)$ (projetor sobre os canais fechados, ou seja, não acessíveis energeticamente) e $\hat{H}$ é definido como sendo $H - E$. Como a forma bilinear do PVS é variacionalmente estável para a amplitude de espalhamento, pode-se expandir a função de onda em uma base de funções tentativas (configurações) do tipo:

$$|\Psi_{\vec{k}_e}^{(\pm)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle = \sum_{\nu, \mu} a_{\nu\mu}^{(\pm)} \otimes |\chi_{\nu\mu}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle, \quad (3.12)$$

Com as configurações sendo dadas como um produto de um auto-estado do alvo ($\{\Phi_\nu\}$) e um orbital de espalhamento do pósitron ($\{\phi_\mu\}$):

$$|\chi_{\nu\mu}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle = |\Phi_\nu(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle \otimes |\phi_\mu(\vec{r}_{N+1})\rangle. \quad (3.13)$$

A determinação variacional dos coeficientes $a_{\nu\mu}^{(\pm)}$ dá:

$$[f_{i,f}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\nu,\mu} \langle S_{\vec{k}_i} | V | \chi_\nu \rangle (d^{-1})_{\nu\mu} \langle \chi_\mu | V | S_{\vec{k}_f} \rangle , \quad (3.14)$$

onde

$$d_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | A^{(+)} | \chi_\nu \rangle . \quad (3.15)$$

A equação 3.14 é o resultado principal do método. Nela, observa-se que as configurações estão sempre multiplicadas pelo potencial de curto alcance V ou o operador sobre os canais fechados Q , só havendo necessidade, portanto, de descrever o processo na região de interação do potencial. Como consequência, podemos utilizar funções quadraticamente integráveis na expansão da função de onda. Uma dedução mais detalhada do método pode ser vista no Apêndice A.

3.3 A descrição do alvo no SMC

O início da descrição do processo de espalhamento começa com uma correta descrição do alvo. Como o SMC permite o uso de funções quadraticamente integráveis, foram utilizadas Gaussianas Cartesianas como funções primitivas de base, definidas como:

$$G_i^A(\vec{r}) = N_{l_i, m_i, n_i} (x - A_x^i)^{l_i} (y - A_y^i)^{m_i} (z - A_z^i)^{n_i} e^{-\alpha_i (\vec{r} - \vec{A}_i)^2} , \quad (3.16)$$

onde N_{l_i, m_i, n_i} é a constante de normalização da Gaussiana; $\vec{A}_i = (A_x^i, A_y^i, A_z^i)$ é o seu centro; α_i o seu expoente; e (l_i, m_i, n_i) são pseudo números quânticos que determinam o tipo da função ($s, p, \dots$). Usando o método Hartree-Fock, as funções primitivas são combinadas, gerando orbitais moleculares,

$$|\Phi_j\rangle = \sum_i c_i^j |G_i\rangle , \quad (3.17)$$

com os coeficiente c_i^j obtidos variacionalmente pelo método. Os orbitais com menor autovalor construirão os determinantes de Slater para descrever os orbitais ocupados, enquanto que o restante será usado na descrição de orbitais virtuais. Todos os orbitais obtidos são também combinados para gerar o orbital de espalhamento do pósitron, já que não se precisa considerar o princípio de exclusão de Pauli neste caso.

3.4 Níveis de aproximação na conta de espalhamento

Como dito anteriormente, quer-se descrever o espalhamento elástico de pósitrons por um alvo. Numa conta puramente elástica, temos que $P = |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|$, onde $|\Phi_0\rangle$ é o estado fundamental do alvo. Para resolver este tipo de problema, pode-se utilizar dois níveis de aproximação. Num primeiro, mantém-se a nuvem eletrônica do alvo congelada durante todo o processo de colisão. Esta é a chamada aproximação estática (S, *static approximation*). As configurações são então escritas como sendo:

$$|\chi_{0i}\rangle = |\Phi_0\rangle \otimes |\varphi_i\rangle, \quad (3.18)$$

com φ_m sendo um orbital de espalhamento do pósitron. Mas, como mencionado anteriormente, em contas envolvendo pósitrons de baixas energias, é necessária a inclusão dos efeitos de polarização do alvo. Num segundo nível de aproximação, a distorção da nuvem eletrônica é efetuada através de excitações simples do composto de $N + 1$ partículas nos canais fechados. As configurações são então dadas por:

$$|\chi_{0i,nj}\rangle = |\Phi_0\rangle \otimes |\varphi_i\rangle \oplus |\Phi_n\rangle \otimes |\varphi_j\rangle, \quad (3.19)$$

onde Φ_n é um estado excitado simples ($n > 0$). Esta aproximação denomina-se de estática+polarização do alvo (SP, *static plus polarization approximation*).

3.5 O SMC para elétrons

Essa tese focou-se no estudo do espalhamento de pósitrons por átomos e moléculas, mas outros trabalhos foram realizados no mesmo período que envolveram o espalhamento de elétrons por moléculas. Os resultados desses trabalhos estão descritos no Apêndice C. Aqui serão tratadas resumidamente as principais modificações em relação ao SMC para o caso de elétrons¹.

A grande diferença no espalhamento de elétrons por uma molécula ou átomo (além da óbvia mudança no sinal do potencial de interação), é a inclusão da anti-simetrização do projétil com todos os elétrons do alvo ². Sendo assim, o operador $A^\pm$ fica consideravelmente diferente do apresentado

¹O SMC para elétrons pode ser visto de forma mais completa na tese da Dra. Romarly Fernandes da Costa [78].

²Devido à presença da antissimetrização, os orbitais ocupados devem ser excluídos da combinação na hora de formar o orbital de espalhamento do elétron.

anteriormente e é descrito por:

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{N+1} \left[\hat{H} - \frac{N+1}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (3.20)$$

É ainda importante salientar que, no caso do projétil ser um elétron, o SMC ainda possui uma importante ferramenta: o pseudo-potencial. No caso do SMC, usam-se os pseudo-potenciais suaves (*norm conserving pseudo-potential*) propostos por Bachelet, Hammann e Schluter [79]. Estes foram incluídos no programa com o intuito de agilizar as contas computacionais substituindo os elétrons de caroço do alvo por um potencial efetivo [80]. De fato, a grande vantagem está na substituição de uma das integrais do SMC, a que envolve três Gaussianas e uma onda plana:

$$\langle G_i G_j | (1/r_{12}) | G_k e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \rangle, \quad (3.21)$$

por uma do tipo:

$$\langle G_i | V^{PP} | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \rangle, \quad (3.22)$$

ou seja, integrais envolvendo elétrons de caroço são substituídas por integrais de um elétron e um potencial efetivo V^{PP} . É clara a economia do tempo computacional, já que para N funções de base, temos N^3 integrais do tipo 3.21 e apenas N integrais do tipo 3.22.

3.6 Problemas numéricos no SMC

A grande vantagem do SMC também acarreta um dos grandes problemas do método. O fato de precisar descrever o espalhamento apenas na região de interação do potencial (o que faz com que seja possível a utilização de Gaussianas Cartesianas como funções de base), pode trazer sérios problemas numéricos de dependência linear.

Quando duas Gaussianas são muito parecidas na região do potencial, os autovalores do elemento de matriz $V_{mn} = \langle \chi_m | V | \chi_n \rangle$ podem se tornar muito pequenos. Como a matriz que carrega esses elementos é invertida no método, estruturas ressonantes espúrias podem aparecer nos resultados. A forma de lidar com este problema consiste em retirar essas configurações que carregariam os problemas numéricos e analisar se as estruturas permanecem. Essas configurações são escolhidas fazendo uma diagonalização da matriz V_{mn} e analisando os autovalores presentes. No entanto,

não há ainda uma forma definida pelo grupo para decidir quantos autovalores devem ser retirados. Duas formas de escolha são apresentadas a seguir.

3.6.1 O método do Born-na-Base

Este método foi proposto inicialmente em [81] e usado aqui com uma pequena modificação, apesar da idéia ser a mesma. Analisando a equação 3.11

$$A^{(\pm)} = PVP + Q\hat{H}Q - VG_P^{(\pm)}V, \quad (3.23)$$

e retirando os termos $Q\hat{H}Q$ e $VG_P^{(\pm)}V$ em $A^{(\pm)}$, tem-se uma expressão apenas para V no caso estático. Esta equação dá um resultado em mesmo nível de aproximação que a primeira aproximação de Born (FBA, *First Born Approximation*). Esta nova aproximação, chama-se de Born-na-Base (BNB). Uma conta nessa aproximação é interessante, já que na FBA não se consegue reproduzir estruturas físicas, apenas ressonâncias espúrias. Sendo assim, configurações são retiradas até que a seção de choque integral calculada via BNB fique igual à calculada via FBA. A pequena modificação aqui realizada em relação a [81] reside no fato de que se exige também que uma outra condição seja respeitada, a de que $Z_{eff} \approx Z$, o número de elétrons no alvo. Um valor mínimo para os autovalores é definido e todos aqueles menores que ele são retirados na conta com polarização (conta de interesse em baixas energias).

Por analisarmos a conta estática, esse método acaba sendo extremamente barato computacionalmente. No entanto, essa vantagem também acarreta um problema, isso porquê o potencial descrito nessa aproximação é “mais compacto” que no caso com polarização e podemos acabar, eventualmente, retirando mais configurações que as necessárias na conta polarizada.

3.6.2 O método da SCI

Nesse método, não foram analisados apenas os autovalores de V_{mn} , pois tem-se interesse em analisar os autovalores com os efeitos de polarização já incluídos em nossas contas. Logo, são analisados os autovalores de

$$\langle \chi_m | PVP + Q\hat{H}Q | \chi_n \rangle. \quad (3.24)$$

As configurações com os menores auto-valores são retiradas uma a uma até haver convergência da seção de choque integral e da autofase correspondente. A vantagem desse método reside exatamente em retirar apenas aquelas configurações que trazem problemas numéricos, sem correr o risco de retirar configurações importantes para a descrição do processo de espalhamento. A desvantagem, no entanto, está no fato de se precisar analisar uma conta com polarização, se tornando uma técnica muito mais trabalhosa computacionalmente que o método anterior.

Capítulo 4

O Potencial Complexo

Este capítulo trata da primeira implementação realizada no Método Multicanal de Schwinger: a inclusão de um potencial complexo para representar a absorção de partículas. Esta inclusão tinha como o principal objetivo simular a aniquilação de pósitrons numa conta de espalhamento por um alvo. Outro propósito, inicialmente pensado, está relacionado ao fato do SMC ser um método variacional apenas para a amplitude de espalhamento. A presença do potencial complexo diretamente nas contas, todavia, poderia ajudar a escolher as melhores funções de base para descrever o processo de aniquilação, pois agora o método variacional teria que levar em consideração o encontro do pósitron e do elétron durante o espalhamento. Vale salientar que tanto a dedução teórica, como a implementação computacional e os resultados iniciais obtidos com esta modificação foram realizados em conjunto com o Dr. Felipe Arretche [82]. Serão apresentados, no entanto, dados mais recentes que levaram a uma conclusão diferente da obtida inicialmente [82]. Serão mostrados os estudos feitos com o átomo de Hélio e com a molécula de H_2 , tanto na aproximação estática como na aproximação estática mais polarização do alvo. A influência do potencial complexo nas seções de choque de espalhamento pelo átomo de Hélio completa o capítulo, finalizado com as conclusões gerais sobre sua implementação.

4.1 A Aniquilação no SMC

A aniquilação é um fenômeno tratado diretamente apenas na eletrodinâmica quântica, enquanto que o SMC trabalha no formalismo da Mecânica Quântica não relativística. Logo, a aniquilação é calculada pelo SMC posteriormente, ou seja, não é incluída diretamente na resolução do problema

de espalhamento. O cálculo do parâmetro de aniquilação (Z_{eff}) veio inicialmente nos trabalhos de da Silva *et al.* [43], e utiliza a expressão:

$$Z_{eff} = \sum_{j=1}^Z \int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_p |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_p)|^2 \delta(\vec{r}_p - \vec{r}_j), \quad (4.1)$$

onde Z é o número de elétrons do alvo, $\{\vec{r}_j\}(\vec{r}_p)$ é o vetor de posição do elétron (pósitron) e $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ é a solução da equação de espalhamento do problema em questão.

O parâmetro de aniquilação já foi calculado pelo SMC para diversos sistemas, sempre ficando abaixo dos dados experimentais [51]. Pode-se atribuir essa impossibilidade a dois problemas: o primeiro está relacionado ao fato de que o método é variacional apenas para a amplitude de espalhamento e não para o cálculo de Z_{eff} ; o segundo estaria relacionado ao fato de usarmos Gaussianas Cartesianas como funções de base e essas são incapazes de representar a cúspide presente no encontro elétron-pósitron. A inclusão do potencial complexo poderia não apenas melhorar os nossos dados de Z_{eff} , tornando-o variacional no Método Multicanal de Schwinger, mas também permitiria calculá-lo explicitamente.

4.2 O Potencial Complexo

A inclusão de um potencial complexo foi motivada inicialmente pelo trabalho de Ivanov e Mitroy [52]. Eles estudaram a colisão de pósitrons em átomos de Hidrogênio. Em seu trabalho, a equação de Lippmann-Schwinger era resolvida numericamente e o parâmetro de aniquilação era obtido. Posteriormente, Igarashi *et al* [53] também usaram um potencial complexo para estudar a colisão e^+ -H. Dessa vez, eles aplicaram o método *hyperspherical close coupling*, usado para contas que envolvem três ou quatro corpos. Nesse método, o canal de formação de positrônio real está presente explicitamente nas contas. Eles ainda mostraram que o potencial complexo também é capaz de representar o canal de formação de positrônio. Neste trabalho, será empregado o potencial tal como adotado por [52], que teria a seguinte forma (mostrando apenas a parte imaginária):

$$V_I = - \sum_{j=1}^N 2c\pi r_0^2 \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_{N+1}) = - \sum_{j=1}^N 2\pi r_0^{3/2} \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_{N+1}) \quad (4.2)$$

em unidades atômicas, em que r_0 é o raio clássico do elétron. Por ser complexo, ele faz com que não haja mais a necessidade de conservação de fluxo (previamente presente em nossas contas), per-

mitindo a aniquilação. Se avaliarmos as constantes em 4.2, temos que sua constante multiplicativa (que dá a intensidade do potencial) é da ordem de $2.4 \cdot 10^{-6}$ unidades atômicas.

4.3 O potencial complexo no SMC

A inclusão do potencial complexo no SMC foi feita de tal forma que este fosse definido como sendo:

$$V_I = - \sum_{j=1}^N \xi_{SMC} \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_{N+1}) \quad (4.3)$$

ou seja, a constante multiplicativa (ξ_{SMC} , aqui também chamada de constante de intensidade do potencial complexo) foi definida como um parâmetro livre para assumir qualquer valor de interesse.

A introdução do potencial complexo, contudo, requer uma mudança no formalismo do método.

4.3.1 Redefinindo os operadores $A^{(\pm)}$

É importante ressaltar que, em todo o processo de dedução do SMC, foi utilizado o fato de que a Hamiltoniana era hermiteana. A proposta deste trabalho, no entanto, é incluir um potencial óptico na Hamiltoniana, o que é conflitante com a premissa anterior. Sendo assim, a nova Hamiltoniana é escrita como:

$$H = T_{N+1} + H_N + V + iV_I, \quad (4.4)$$

onde temos que V é o potencial de interação real, dado por:

$$V = \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_{\alpha}|} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j|} \quad (4.5)$$

e V_I é o potencial definido em 4.3. Vale salientar, no entanto, que o potencial absorvedor, como incluído em 4.4, pode se transformar num potencial produtor de partículas apenas trocando o sinal de ξ_{SMC} . As equações de Schrödinger serão analisadas para as duas condições de contorno existentes com essa nova inclusão. Para a condição de contorno “outgoing”, ela será dada por:

$$H\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = E\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} . \quad (4.6)$$

A equação que deverá ser satisfeita para $\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}$ com a inclusão do potencial complexo é dada por (onde a simetria de inversão temporal foi usada):

$$H^* \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} = E^* \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} . \quad (4.7)$$

A função de Green para a condição “outgoing” ficará inalterada. No entanto, a função de Green na solução “incoming” se modificará para:

$$G_0^{(-)} = \frac{1}{E^* - H_0 - i\epsilon} . \quad (4.8)$$

O potencial complexo funcionará como uma fonte absorvedora de partículas se a equação considerada for a 4.6 e como uma fonte criadora de partículas no caso 4.7.

Agora, serão analisadas as equações de Lippman-Schwinger. Para $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$, já multiplicando por V pela esquerda, temos que:

$$V \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = V S_{\vec{k}_i} + V G_0^{(+)} V \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} , \quad (4.9)$$

que nos dá para o operador $A^{(+)}$:

$$A^{(+)} = V - V G_0^{(+)} V . \quad (4.10)$$

Para o caso de $\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}$ tem-se

$$V^* \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} = V^* S_{\vec{k}_f} + V^* G_0^{(-)} V^* \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} . \quad (4.11)$$

Com essa modificação temos que o operador $A^{(-)}$ fica da forma:

$$A^{(-)} = V^* - V^* G_0^{(-)} V^* . \quad (4.12)$$

No caso do SMC para pósitrons, é necessário modificar a definição do operador para o problema se tornar factível, como discutido no capítulo anterior. Sendo assim, os operadores $A^{(+)}$ e $A^{(-)}$ serão dados por:

$$A^{(+)} = PVP + Q\hat{H}Q - V G_P^{(+)} V \quad (4.13)$$

$$A^{(-)} = PV^*P + Q\hat{H}^*Q - V^*G_P^{(-)}V^* , \quad (4.14)$$

satisfazendo todos os pré-requisitos teóricos e mantendo as principais características do SMC para espalhamento de pósitrons.

4.4 A Seção de Choque de Absorção

Tanto nos trabalhos de Ivanov e Mitroy [52] como nos de Igarashi *et al.* [53], o parâmetro de aniquilação é calculado via seção de choque de absorção (σ_{abs}). Pode-se obter a expressão que relaciona a seção de choque de absorção com o potencial complexo através da equação de continuidade do problema. Mais detalhes sobre o problema de espalhamento envolvendo um potencial complexo estão presentes em [83]. A relação entre σ_{abs} e V_I obtida é dada pela expressão:

$$\sigma_{abs}^{ceq} = -\frac{\oint \vec{J}_p \cdot d\vec{S}_p}{\vec{J}_i \cdot \hat{k}_i} = -\frac{2}{k} < \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} | V_I | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} > , \quad (4.15)$$

onde J_p é a corrente de pósitrons total obtida pela função de onda de espalhamento, $d\vec{S}_p$ é o elemento de volume envolvendo o pósitron e $\vec{J}_i$ e $\vec{k}_i$ são, respectivamente, a densidade de corrente incidente e o vetor de posição do pósitron. O sobre-escrito “ceq” vem do fato de que a expressão para σ_{abs} foi obtida via equação de continuidade.

Pode-se comparar a eq. 4.15 com a expressão 4.1 e, assim, redefinir a seção de choque de absorção em função do parâmetro de aniquilação:

$$\sigma_{abs}^{ceq} = -\frac{2}{k} \xi_{SMC} \zeta_{eff}(k) , \quad (4.16)$$

onde, na expressão anterior, usamos ζ_{eff} ao invés de Z_{eff} para diferenciar o cálculo do parâmetro de aniquilação via seção de choque de absorção do obtido pela eq. 4.1. É importante notar que a expressão para a equação de continuidade não leva em consideração a ponderação por spin. Em nossas contas, o pósitron sempre incide no alvo com spin up (sendo totalmente equivalente para alvos de camada fechada se ele incidisse com spin down) e há, portanto, quatro formas de interagir com um átomo ou molécula formando um positrônio (Ps) virtual. Dessas quatro formas, três formam um Ps tipo tripleto e apenas uma forma o Ps tipo singleto. Como dito anteriormente, a probabilidade de aniquilação para singleto é mil vezes maior que a do tipo tripleto. Logo, ignora-se a aniquilação

por tripletos e considera-se apenas a tipo singlete, o que exige multiplicar artificialmente σ_{abs}^{ceq} pelo termo de ponderação por spin para o singlete (1/4).

Para obter a seção de choque de absorção pelo Método Multicanal de Schwinger, utilizou-se o fato de que o método permite o cálculo da seção de choque total (σ_{tot}) via teorema óptico:

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k_i} \text{Im} f(\hat{k}_f = \hat{k}_i) , \quad (4.17)$$

e a seção de choque elástica (σ_{elas}) é obtida através da amplitude de espalhamento

$$\sigma_{elas} = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \int d\Omega_{\hat{k}_f} \int d\Omega_{\hat{k}_i} |f(\hat{k}_f, \hat{k}_i)|^2 . \quad (4.18)$$

Num processo de colisão puramente elástico, espera-se que $\sigma_{tot} = \sigma_{elas}$. No entanto, ao incluir o potencial absorvedor (e, estando com a energia incidente do pósitron abaixo do limiar da formação de positrônio real), pode-se achar a seção de choque de absorção através da expressão:

$$\sigma_{abs}^{SMC} = \sigma_{tot} - \sigma_{elas} \quad (4.19)$$

De σ_{abs}^{SMC} , foi incluído o fator para spin tipo singlete (1/4) e calculado o parâmetro de aniquilação ζ_{eff} como dado em 4.16. Assim, é possível comparar ζ_{eff} com Z_{eff} obtido pela definição 4.1. É de se esperar que $\zeta_{eff} \approx Z_{eff}$, desde que a constante de força do potencial usada for $\xi_{SMC} = 2.4 \cdot 10^{-6}$ u.a., seu valor físico.

4.5 Resultados de ζ_{eff} para o Hélio e a molécula de H_2

Nesta parte do trabalho, são mostrados alguns resultados obtidos para o cálculo do parâmetro de aniquilação via 4.1, com a função de onda de espalhamento sendo obtida na presença do potencial complexo, e via seção de choque de absorção obtidos para o átomo de Hélio e a molécula de H_2 . Um estudo mais extenso sobre esta parte inicial do trabalho é apresentado na tese do Dr. Felipe Arretche. No entanto, cabe aqui chamar a atenção para a nova interpretação e conclusão final sobre a eficácia do método.

4.5.1 Resultados para o átomo de Hélio

Inicialmente, nos focamos em energias bem abaixo do limiar de formação do positrônio (17.3 eV). As contas foram realizadas nas aproximações estática e estática mais polarização do alvo com todos os orbitais virtuais incluídos nas excitações simples.

A base utilizada para esses cálculos pode ser vista na Tabela 4.1 a seguir. A vantagem de usar uma base pequena como a aqui descrita foi a possibilidade de realizar diversos tipos de testes com baixo custo computacional. A utilização de bases maiores, apesar de produzir melhores resultados para o parâmetro de aniquilação, não modifica as conclusões obtidas no trabalho.

Na tabela 4.2 mostramos os resultados obtidos na aproximação estática. Os resultados obtidos nos dois métodos mostram uma concordância perfeita. Para uma melhor comparação, também foi calculada a razão entre os dados obtidos ($R(E) = \frac{Z_{eff}}{\zeta_{eff}}$) e o valor do parâmetro de aniquilação sem a presença do potencial complexo ($Z_{eff-smc}$).

No caso da aproximação estática mais polarização do alvo (Tabela 4.3), vemos que a razão se afasta ligeiramente da unidade, porém se mantém muito próxima dela, não gerando maiores complicações sobre a validade da implementação.

Analisando esses dados, dois importantes pontos podem ser salientados: o primeiro é que a inclusão do potencial complexo não modificou os resultados para Z_{eff} obtidos previamente; o segundo é que sempre que há uma diferença entre os valores, o resultado sem o potencial complexo é igual ao obtido via 4.1 na presença do mesmo. Ambas as observações serão tratadas com mais detalhe adiante.

4.5.2 Resultados para a molécula de H_2 .

Como os resultados obtidos para o átomo de Hélio indicavam uma boa concordância de ζ_{eff} e Z_{eff} , investigou-se a influência do potencial complexo numa conta de espalhamento de pósitrons por H_2 . As duas aproximações usadas para o He foram calculadas aqui sob mesmas condições. A base utilizada foi a mesma da apresentada em [46] e descrita na Tabela 4.4.

Os resultados, para a aproximação estática (Tabela 4.5) já não estão como se esperava inicialmente, com a $R(E)$ ficando bem longe da unidade em alguns casos.

Decidiu-se investigar se o problema que causaria esse tipo de discrepância seria de dependência linear. A forma de analisar esse problema foi retirar combinações de funções geralmente usadas

Centro	tipo	expoente
He	<i>s</i>	98.12430
He	<i>s</i>	14.76890
He	<i>s</i>	3.318830
He	<i>s</i>	0.874047
He	<i>s</i>	0.244564
He	<i>s</i>	0.081521
He	<i>s</i>	0.027173
He	<i>s</i>	0.009057
He	<i>s</i>	0.003019
He	<i>s</i>	0.001006
He	<i>s</i>	0.000335
He	<i>p</i>	3.000000
He	<i>p</i>	0.750000
He	<i>p</i>	0.187500
He	<i>p</i>	0.062500
He	<i>p</i>	0.020833
He	<i>p</i>	0.006944
He	<i>p</i>	0.002314
He	<i>p</i>	0.000771

Tabela 4.1: Funções de base utilizadas para a obtenção do parâmetro de aniquilação para o átomo de Hélio, mostrando os centros, tipos e expoentes das Gaussianas Cartesianas. Todas as funções possuem o coeficiente 1.0, ou seja, não há contração na base.

Energia(eV)	Z_{eff}	ζ_{eff}	R(E)	$Z_{eff-smc}$
0.001	0.690	0.690	1.000	0.690
0.0257	0.691	0.691	1.000	0.691
0.1	0.694	0.694	1.000	0.694
1.0	0.731	0.731	1.000	0.732
2.0	0.770	0.770	1.000	0.770
3.0	0.805	0.805	1.000	0.805
4.0	0.837	0.837	1.000	0.837
5.0	0.867	0.867	1.000	0.867

Tabela 4.2: Parâmetro de Aniquilação para uma conta de espalhamento de pósitron por He na aproximação estática.

Energia(eV)	Z_{eff}	ζ_{eff}	R(E)	$Z_{eff-smc}$
0.001	2.215	2.215	1.000	2.215
0.0257	2.206	2.206	1.000	2.206
0.1	2.182	2.182	1.000	2.182
1.0	2.000	2.001	1.000	2.000
2.0	1.928	1.931	1.002	1.928
3.0	1.908	1.912	1.002	1.908
4.0	1.909	1.914	1.003	1.909
5.0	1.920	1.921	1.000	1.920

Tabela 4.3: Parâmetro de Aniquilação para uma conta de espalhamento de pósitron por He na aproximação estática mais polarização do alvo.

Centro	tipo	expoente	coeficiente
H	<i>s</i>	48.4479	1.0
H	<i>s</i>	7.28346	1.0
H	<i>s</i>	1.65139	1.0
H	<i>s</i>	0.462447	1.0
H	<i>s</i>	0.145885	1.0
H	<i>s</i>	0.07	1.0
H	<i>s</i>	0.035	1.0
H	<i>p</i>	1.5	1.0
H	<i>p</i>	0.5	1.0
H	<i>p</i>	0.25	1.0
H	<i>p</i>	0.125	1.0
CM	<i>p</i>	0.03	1.0
CM	<i>d</i>	0.005	1.0
V	<i>s</i>	0.15	1.0
V	<i>p</i>	0.39	1.0

Tabela 4.4: Funções de base utilizadas para a obtenção do parâmetro de aniquilação para o espalhamento de pósitrons pela molécula de Hidrogênio, mostrando os centros, tipos, expoentes e coeficientes de contração das Gaussianas Cartesianas. Nessa base, centros extras de carga zero foram incluídos, CM e V, que representam o centro de massa do sistema e o vértice de um cubo ao redor da molécula de aresta $2.0 a_0$, respectivamente.

Energia(eV)	Z_{eff}	ζ_{eff}	$R(E)$	$Z_{eff-smc}$
0.001	0.624	0.622	0.997	0.624
0.0257	0.627	0.622	0.992	0.627
0.1	0.643	0.619	0.963	0.643
1.0	0.722	0.682	0.945	0.722
2.0	0.911	0.646	0.709	0.911
3.0	0.974	0.721	0.740	0.974
4.0	1.003	0.813	0.811	1.003
5.0	1.061	0.860	0.811	1.061

Tabela 4.5: Parâmetro de Aniquilação para uma conta de espalhamento de pósitron por H_2 na aproximação estática.

e notáveis por trazer esse tipo de problema às contas. No caso desse cálculo em particular, foi retirada a configuração representada pela combinação $x^2 + y^2 + z^2$ no centro de massa (que possui o mesmo comportamento de um orbital tipo s), e os resultados constam na Tabela 4.6. De fato, as discrepâncias parecem surgir por um problema numérico, pois nem a razão e nem os valores do parâmetro de aniquilação se mantiveram constantes quando comparadas com os valores respectivos nas tabelas 4.5 e 4.6. Mas, de novo, $Z_{eff-smc}$ e Z_{eff} são iguais e ambos diferem de ζ_{eff} , indicando um problema na conta de ζ_{eff} .

Por estes resultados, fica complicado entender completamente o processo. Em sua tese de doutorado, o Dr. Felipe Arretche já havia chamado a atenção para esses problemas indicando que essas contas serviriam para escolher melhores bases, ou seja, livres de problemas de dependência linear.

Na conta com polarização (Tabela 4.7), os resultados apresentam uma significativa melhora em relação à conta estática. Isso seria mais um indício de um problema numérico, pois na aproximação estática mais polarização do alvo, o alcance do potencial aumenta e, portanto, fica mais improvável que duas Gaussianas Cartesianas sejam muito próximas na região do potencial. Esses resultados foram para todas as simetrias somadas ¹. No entanto, sabe-se que nessa faixa de energia, a maior

¹O SMC, para facilitar as contas computacionais, se utiliza de simetrias. No caso da molécula de H_2 , a descrevemos como sendo pertencente ao grupo D_{2h} . Sendo assim, temos oito simetrias distintas: A_g , B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} , B_{1g} , B_{2g} ,

Energia(eV)	Z_{eff}	ζ_{eff}	$R(E)$	$Z_{eff-smc}$
0.001	0.847	0.474	0.560	0.847
0.0257	0.834	0.488	0.585	0.834
0.1	0.785	0.541	0.689	0.785
1.0	0.699	0.696	0.996	0.699
2.0	0.780	0.760	0.974	0.780
3.0	0.889	0.792	0.890	0.889
4.0	1.006	0.798	0.793	1.006
5.0	1.114	0.798	0.716	1.114

Tabela 4.6: Parâmetro de Aniquilação para uma conta de espalhamento de pósitron por H₂ na aproximação estática sem o orbital $x^2 + y^2 + z^2$.

contribuição vem das simetrias A_g e B_{1u}. A soma apenas das duas contribuições geraria uma tabela muito similar à Tabela 4.7. Analisando as outras simetrias, pode-se perceber que os resultados obtidos não são tão bons quanto parecem. Para exemplificar, reproduziram-se na Tabela 4.8 os dados obtidos na simetria B_{1g}, que estão longe em qualidade dos mostrados na conta com todas as simetrias somadas. Pode-se argumentar que os valores são tão pequenos que seriam apenas “lixo” numérico, principalmente ao analisar os dados de ζ_{eff} (onde é possível observar até valores negativos para o parâmetro de aniquilação).

O ζ_{eff} é calculado a partir da seção de choque de absorção (apenas multiplicada ou dividida por constantes), que é obtida pela subtração de dois números próximos um do outro (como mostra a equação 4.19). A σ_{abs}^{SMC} , contudo, é muito pequena, sendo da ordem de $10^{-5} a_0^2$ para a conta estática do Hidrogênio enquanto que a SCI é da ordem da unidade. Com valores tão pequenos para a absorção, não seria possível não errar os cálculos na sexta casa decimal para obter resultados expressivos. No caso com polarização da simetria B_{1g}, por exemplo, a seção de choque de absorção à temperatura ambiente é da ordem de $10^{-11} a_0^2$ e nas energias mais altas chega a $10^{-7} a_0^2$. Além disso, a subtração de dois números é sempre muito sensível a problemas numéricos. Para secundar essa hipótese, foi realizada uma conta estática onde foram utilizadas duas quadraturas diferentes para realizar a integração numérica em nosso método ². Os resultados obtidos (Tabela 4.9) mostram

B_{3g}, A_u.

²As integrais envolvendo a função de Green são resolvidas tanto analiticamente, quanto numericamente. O poten-

Energia(eV)	Z_{eff}	ζ_{eff}	$R(E)$	$Z_{eff-smc}$
0.0257	7.309	7.286	0.997	7.309
0.1	6.684	6.639	0.993	6.684
1.0	4.185	4.160	0.994	4.185
2.0	3.868	3.608	0.933	3.868
3.0	3.793	3.524	0.929	3.793
4.0	3.780	3.561	0.942	3.780
5.0	3.830	3.604	0.941	3.830

Tabela 4.7: Parâmetro de Aniquilação para uma conta de espalhamento de pósitron por H₂ na aproximação estática mais polarização do alvo.

Energia(eV)	Z_{eff}	ζ_{eff}	$R(E)$	$Z_{eff-smc}$
0.0257	$2.55 \cdot 10^{-6}$	$-4.26 \cdot 10^{-7}$	-0.16	$2.55 \cdot 10^{-6}$
0.1	$3.10 \cdot 10^{-5}$	$5.69 \cdot 10^{-6}$	0.18	$3.10 \cdot 10^{-5}$
1.0	$2.82 \cdot 10^{-3}$	$2.42 \cdot 10^{-3}$	0.86	$2.82 \cdot 10^{-3}$
2.0	$1.18 \cdot 10^{-2}$	$8.30 \cdot 10^{-3}$	0.79	$1.18 \cdot 10^{-2}$
3.0	$2.53 \cdot 10^{-2}$	$1.71 \cdot 10^{-2}$	0.76	$2.53 \cdot 10^{-2}$
4.0	$3.86 \cdot 10^{-2}$	$2.86 \cdot 10^{-2}$	0.79	$3.86 \cdot 10^{-2}$
5.0	$5.35 \cdot 10^{-2}$	$4.21 \cdot 10^{-2}$	0.78	$5.35 \cdot 10^{-2}$

Tabela 4.8: Parâmetro de Aniquilação para uma conta de espalhamento de pósitron por H₂ na aproximação estática mais polarização do alvo para a simetria B_{1g}.

Energia(eV)	SCT(196 pts)	SCT(324 pts)	SCT(196 pts) - SCT(324 pts)	σ_{abs}^{SMC}
0.001	6.0077201	6.0079718	$2.517 \cdot 10^{-04}$	$1.101 \cdot 10^{-04}$
0.0257	6.0099250	6.0101764	$2.514 \cdot 10^{-04}$	$6.870 \cdot 10^{-05}$
0.1	6.0393800	6.0396306	$2.506 \cdot 10^{-04}$	$3.464 \cdot 10^{-05}$
1.0	5.9150050	5.9152587	$2.537 \cdot 10^{-04}$	$1.207 \cdot 10^{-05}$
2.0	5.8508268	5.8510859	$2.591 \cdot 10^{-04}$	$8.081 \cdot 10^{-06}$
3.0	5.7178246	5.7180910	$2.664 \cdot 10^{-04}$	$7.369 \cdot 10^{-06}$
4.0	5.3639435	5.3642134	$2.699 \cdot 10^{-04}$	$7.193 \cdot 10^{-06}$
5.0	5.0578410	5.0581067	$2.657 \cdot 10^{-04}$	$6.808 \cdot 10^{-06}$

Tabela 4.9: Seção de choque total (em a_0^2) calculada para diferentes quadraturas numéricas em comparação com a seção de choque de absorção para uma conta de espalhamento de pósitron por H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo.

que a seção de choque total, para o caso estático numa colisão e^+H_2 , teria uma precisão da ordem da seção de choque de absorção. Logo, um cálculo de ζ_{eff} via σ_{abs}^{SMC} só seria confiável se seu valor fosse mais apreciável que a precisão obtida nas contas ou se a seção de choque de absorção fosse calculada separadamente no método, o que já é feito quando obtemos os resultados de Z_{eff} via teoria de perturbação na presença do potencial complexo.

Logo, não é possível usar a relação $R(E)$ para julgar a qualidade de uma base se as contas presentes não são tão precisas como se havia pensado. A precisão exigida como forma de julgamento seria desnecessária para uma conta de seção de choque integral ou diferencial. No entanto, foi investigada qual poderia ser a influência do potencial complexo nas seções de choque e o que seria possível aprender com ele para melhorar os resultados nas contas do parâmetro de aniquilação.

4.6 A Influência do Potencial Complexo

Nesta seção, será apresentado um estudo sobre os testes realizados com o átomo de Hélio para determinar a influência e possível utilidade do potencial complexo no Método Multicanal de potencial complexo só foi implementado na parte que envolve a integração numérica. Por isso os testes com quadraturas foram realizados.

Schwinger. Nesse sentido, procurou-se uma possibilidade de usar o potencial complexo para escolher funções de base para melhor descrever a aniquilação. Para tal, focou-se apenas na região de baixas energias, de maior interesse. Para realizar as contas, a base utilizada foi a mesma da descrita na Tabela 4.1 e as contas foram realizadas na aproximação estática mais polarização do alvo com excitação simples para todos os orbitais virtuais. Em baixas energias, predomina a influência da simetria A_g e, portanto, serão mostrados os resultados obtidos apenas para esta simetria.

A forma encontrada de testar a influência e relevância física do potencial complexo no processo de colisão foi testando-o para diversos valores da constante de intensidade do mesmo (ξ_{SMC}), para uma conta com a mesma base e a mesma aproximação. Foram utilizados diversos valores para a intensidade do potencial complexo. Contudo, serão mostrados aqui apenas os valores cujos resultados foram os mais significativos e importantes para o entendimento alcançado. Os valores considerados para ξ_{SMC} foram: -2.4×10^{-6} (valor físico); -10^{-3} ; ± 0.1 ; ± 0.5 e ± 1.0 , em unidades atômicas. Vale salientar que os dados obtidos com os demais valores de intensidade do potencial complexo geraram curvas intermediárias e sem mudanças abruptas em relação às curvas aqui apresentadas.

Na Figura 4.1, pode-se ver o resultado obtido para a seção de choque elástica (SCE) para alguns dos valores da constante de força do potencial complexo (em escala logarítmica para melhor visualização). Percebe-se no gráfico uma modificação nos nossos resultados com a inclusão do potencial complexo apenas quando sua força é quase cinco mil vezes maior do que o valor físico original, -0.1 u.a.³. Isso ocorre provavelmente porque a interação Coulombiana no espalhamento é muito maior que a influência que o potencial complexo possui no método variacional.

Percebe-se ainda que, em todas as curvas obtidas com o potencial na sua forma absorvedora de partículas (ou seja, com a constante multiplicativa com sinal negativo), a posição do mínimo de Ramsauer-Townsend (RT) permanece inalterado em 1.7 eV. Como dito anteriormente, para o caso do pósitron, obtém-se um potencial negativo inicial devido à atração de longo alcance e um potencial repulsivo devido à atração de curto alcance. Essa mudança no sinal acarreta uma autofase igual a zero, gerando um mínimo na seção de choque elástica. Para os valores mais altos de magnitude aqui mostrados, a SCE se afasta do zero, devido a uma inevitável contribuição de fundo criada pela presença do potencial complexo. Logo, apesar de notar uma real influência do potencial

³Em todos os gráficos que serão aqui apresentados, pode-se considerar que o resultado obtido pelo SMC sem a presença do potencial complexo é exatamente o mesmo do obtido com o potencial quando este tem o valor físico. A curva apenas não foi mostrada nesse gráfico para uma melhor visualização dos resultados.

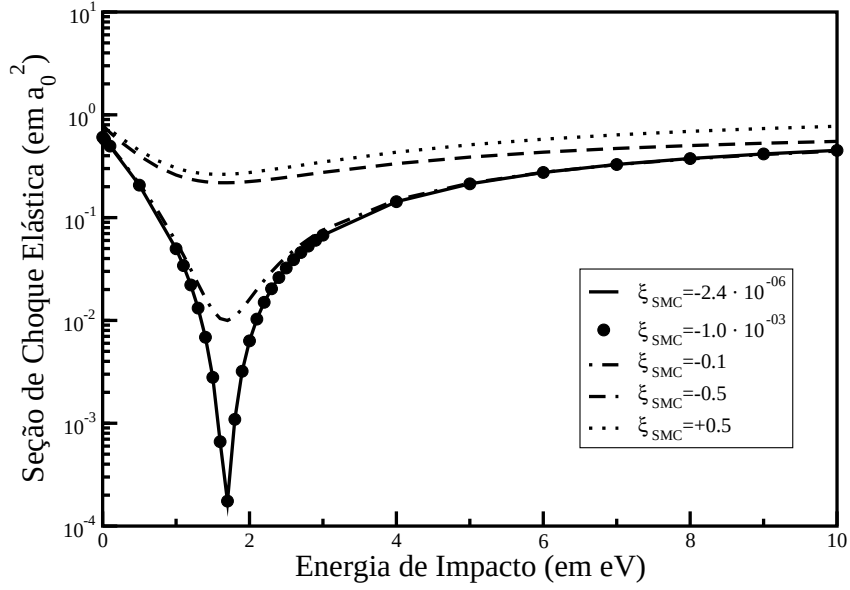


Figura 4.1: Seção de Choque Elástica para espalhamento de pósitron por Hélio para a simetria A_g , na aproximação estática mais polarização do alvo para as seguintes forças do potencial complexo: -2.4×10^{-6} (curva cheia), -1.0×10^{-3} (círculos), -0.1 (curva tracejada-ponto), -0.5 (linha tracejada) e 0.5 (curva pontilhada) em unidades atômicas.

complexo em nossas contas, percebe-se também que ele não afeta o balanço entre as contribuições dos potenciais atrativos e repulsivos. Para melhor entender a contribuição de fundo causada pelo potencial complexo, emprega-se a Eq. (12.55b) da referência [72] para a seção de choque elástica na presença de um potencial complexo:

$$\sigma_{elastica} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |S_l - 1|^2, \quad (4.20)$$

onde $S_l = e^{-2\eta_l} e^{2i\delta_l}$, com δ_l sendo a autofase referente l -ésima onda parcial e η_l a parte complexa da autofase, responsável pela absorção. Observa-se, pela Eq. 4.20, que mesmo que δ_l vá a zero, ainda assim existiria uma contribuição proveniente da parte complexa, ou seja:

$$\sigma_{elastica} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |e^{-2\eta_l} - 1|^2. \quad (4.21)$$

Logo, sempre que o potencial complexo estiver presente em nossas contas haverá, por menor que seja, uma contribuição para a seção de choque elástica, impedindo que o RT vá completamente a zero⁴.

No entanto, o comportamento observado para o mínimo de Ramsauer-Townsend para um potencial absorvedor não se mantém quando o sinal do mesmo é invertido e um potencial produtor de partículas é criado, como pode ser observado na Figura 4.1. Para melhor visualizar esse efeito, a Figura 4.2 mostra o resultado obtido para a SCE para outros valores da constante de intensidade do potencial complexo. Focou-se apenas em valores considerados grandes do potencial para uma melhor visualização do efeito. Percebe-se que, quando temos um potencial produtor de pósitrons nos cálculos, a posição do mínimo muda e se desloca para a esquerda conforme a intensidade do potencial complexo aumenta. Quando $\xi = +0.1$, o mínimo está em 1.7 eV, com $\xi = +0.5$, está em 1.6 eV e com $\xi = +1.0$ ele se encontra em 1.2 eV. Esse tipo de comportamento seria o esperado se o potencial complexo estivesse influenciando no balanço entre os potenciais atrativo e repulsivo, ou seja, como se um potencial produtor de partículas tornasse o potencial total mais repulsivo para o projétil. No entanto, devido à considerável contribuição de fundo proveniente do potencial complexo, fica difícil argumentar se essa mudança na posição do mínimo seria causada por um fenômeno físico ou apenas por uma mudança do formato dessa contribuição.

O parâmetro de aniquilação foi calculado para os mesmos valores mostrados na Figura 4.1 e os resultados obtidos⁵ encontram-se na Figura 4.3. Nela, pode-se notar que cada vez que a força do potencial é aumentada, o valor do parâmetro de aniquilação diminui. Além disso, no caso de um potencial produtor de partículas, o Z_{eff} aumenta.

Para melhor entender esses resultados deve-se analisar a seção de choque de absorção e de produção de partículas, graficadas na Fig. 4.4. Vale salientar que quando temos um potencial produtor de partículas, a seção de choque total obtida pelo teorema óptico é menor do que a seção de choque elástica. Sendo assim, a seção de choque de produção é negativa e foi incluída em módulo para uma melhor comparação. Percebe-se que a seção de choque de absorção aumenta na medida em que se aumenta a intensidade do potencial complexo. No entanto, ela não aumenta

⁴Mesmo sem o potencial complexo presente nas contas, o mínimo de Ramsauer-Townsend dificilmente é zero absoluto por problemas numéricos encontrados durante a simulação.

⁵Vale salientar aqui que o parâmetro de aniquilação foi o obtido na presença do potencial complexo, mas via Eq. 4.1. No caso da base utilizada em questão, esse resultado é o mesmo obtido via seção de choque de absorção independentemente do valor da magnitude da força do potencial complexo.

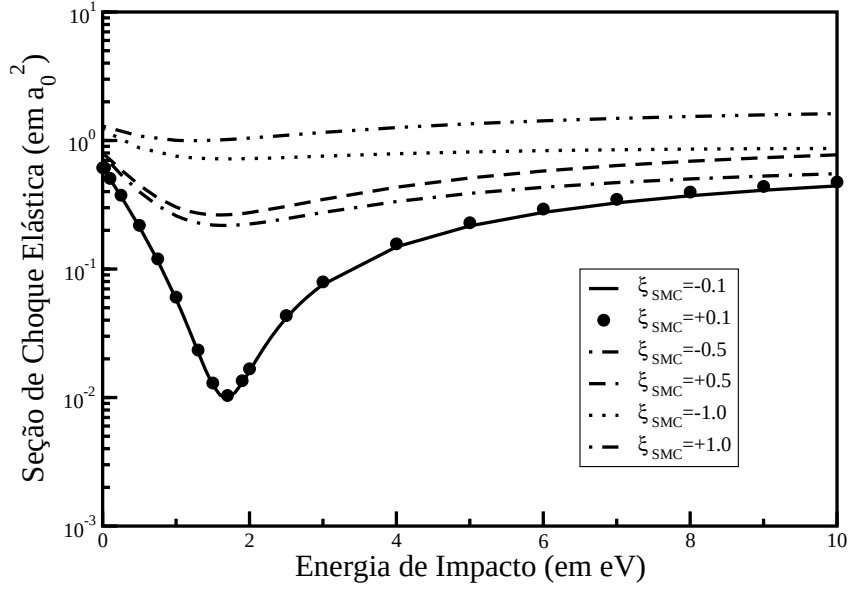


Figura 4.2: Seção de Choque Elástica para espalhamento de pósitron por Hélio para a simetria A_g , na aproximação estática mais polarização do alvo para as seguintes forças do potencial complexo: -2.4×10^{-6} (curva cheia), -1.0×10^{-3} (círculos), -0.1 (curva tracejada-ponto), -0.5 (linha tracejada) e 0.5 (curva pontilhada) em unidades atômicas.

exatamente com a mesma proporção com que é aumentado ξ_{SMC} , fazendo com que o parâmetro de aniquilação diminua. Além disso, observa-se que, em módulo, o valor da seção de choque de produção é maior do que o valor da seção de choque de absorção para um mesmo valor em módulo de ξ_{SMC} , explicando porque os resultados obtidos para o Z_{eff} na presença de um potencial complexo produtor de partículas são maiores que os para um absorvedor de partículas.

Esperava-se inicialmente que o potencial complexo pudesse ajudar a escolher melhores funções para descrever melhor o processo de aniquilação. Contudo, a partir dos dados aqui apresentados, é possível concluir que o potencial complexo é responsável apenas pela absorção de partículas, não influenciando diretamente no potencial Coulombiano real. Apesar de dar a sua inevitável contribuição à SCE, ele não age diretamente no potencial sentido pelo pósitron, ou seja, não tenta colocar um elétron e um pósitron mais juntos ou separados. Por isso os resultados obtidos são

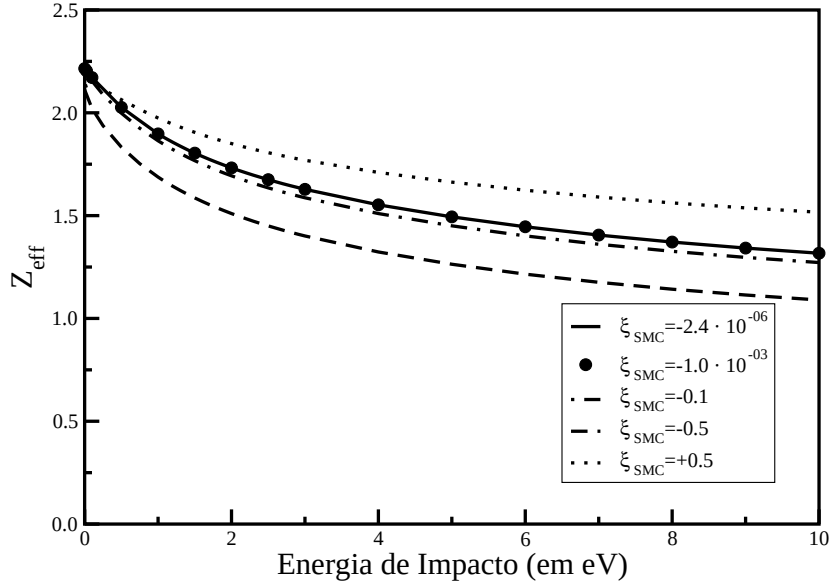


Figura 4.3: Parâmetro de Aniquilação para espalhamento de pósitron por Hélio para a simetria A_g , na aproximação estática mais polarização do alvo para as seguintes forças do potencial complexo: -2.4×10^{-6} (curva cheia), -1.0×10^{-3} (círculos), -0.1 (curva tracejada-ponto), -0.5 (linha tracejada) e 0.5 (curva pontilhada) em unidades atômicas.

semelhantes áqueles calculados via teoria de perturbação. É inevitável creditar a boa concordância obtida em [52] e [53] à explícita descrição da correlação do par elétron-pósitron ausente em nossas contas e, não necessariamente, à presença de um potencial complexo incluído na Hamiltoniana, como previamente descrito. Logo, não é possível usá-lo para escolher as funções pelo método variacional.

4.7 Conclusões Finais sobre o potencial complexo

De maneira geral, percebe-se que o potencial complexo, com sua intensidade original (-2.4×10^{-6}) não altera os resultados para o parâmetro de aniquilação obtidos até o presente momento pelo grupo. Além disso, as modificações realizadas para a obtenção do Z_{eff} diretamente do método sem a utilização de teoria de perturbação se mostraram infrutíferas, devido aos problemas de precisão

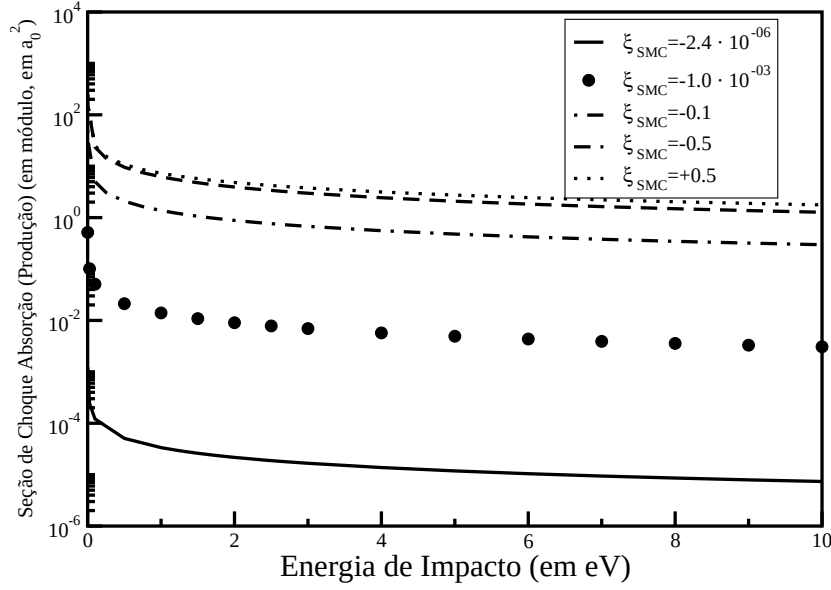


Figura 4.4: Seção de Choque de Absorção (Produção, em módulo) para espalhamento de pósitron por Hélio para a simetria A_g , na aproximação estática mais polarização do alvo para as seguintes forças do potencial complexo: -2.4×10^{-6} (curva cheia), -1.0×10^{-3} (círculos), -0.1 (curva tracejada-ponto), -0.5 (linha tracejada) e 0.5 (curva pontilhada) em unidades atômicas.

encontrados no cálculo do parâmetro de aniquilação via seção de choque de absorção.

Mostrou-se também que o potencial complexo é apenas responsável pela absorção das partículas durante o processo de colisão. Sua presença não interfere no potencial real total sentido pelo pósitron durante o espalhamento. Isso pôde ser analisado principalmente pelo fato de que a posição do mínimo de Ramsauer-Townsend permaneceu inalterada quando a influência do potencial absorvedor é aumentada.

Além disso, o potencial complexo teria uma outra função além de simular a absorção de partículas, a de criar na seção de choque integral o comportamento correto antes do limiar de formação de positrônio, como mostrado no artigo [53]. O canal de positrônio real era explicitamente incluído nas contas de [53] e não no SMC. Contudo, talvez por falta do canal explícito ou apenas por não se usar uma base flexível o suficiente, tal comportamento não foi visualizado.

Não resta dúvidas de que o grande problema na descrição do processo de aniquilação no SMC se encontra na incapacidade das Gaussianas Cartesianas de descreverem a cúspide presente sempre que há um encontro entre o elétron e o pósitron, como no caso de 4.1. A escolha de melhores funções de base se torna vital, portanto, para se obter resultados mais próximos aos dados experimentais de Z_{eff} . No próximo capítulo, é discutida uma possibilidade de aprender a escolher funções de base reforçando o potencial atrativo entre o pósitron e o elétron através da inclusão de um potencial delta real (cuja origem física provém de correções relativísticas).

Capítulo 5

O Potencial Delta Real

Este capítulo trata da inclusão de um potencial tipo delta real no Método Multicanal de Schwinger. Essa implementação foi motivada por duas razões: a primeira é referente à existência concreta desse potencial proveniente de correções relativísticas; a segunda é porque, com sua presença, poderíamos reforçar o potencial atrativo entre o pósitron e o elétron e assim aprender a escolher melhores funções de base para a descrição do processo de aniquilação. Será mostrada ainda a importância da inclusão do potencial delta real, quando comparado com o potencial complexo, além dos testes de sua influência com o átomo de Hélio e da busca por melhores funções realizadas com a molécula de H_2 .

5.1 A Origem Física do Potencial Real

Nesta seção, será apresentada a origem física do potencial delta real, bem sedimentada nas correções relativísticas da descrição do positrônio. Como sua forma é muito similar àquela obtida para o átomo de Hidrogênio, não será feita uma dedução detalhada e apenas os principais termos, juntamente com a respectiva interpretação física de cada um, serão mostrados. Será elaborada ainda uma análise da constante de intensidade final do potencial tipo delta real obtido.

Um estudo completo de todos os termos presentes por correções relativísticas oriundas da Eletrodinâmica Quântica, está disponível nos artigos de [4] e [84], que fazem uma excelente revisão sobre o assunto. Aqui, apenas os termos que contêm o potencial desejado, o potencial tipo delta real, serão tratados. Sendo assim, do potencial total, os termos de interesse são dados por:

$$V_{pos} = \frac{e^2}{4\kappa^2} \delta(\vec{r}_{rel}) + \frac{e^2}{6\kappa^2} (\vec{\sigma}^{(1)} \cdot \vec{\sigma}^{(2)}) \delta(\vec{r}_{rel}) + \frac{e^2}{8\kappa^2} (3 + \vec{\sigma}^{(1)} \cdot \vec{\sigma}^{(2)}) \delta(\vec{r}_{rel}) , \quad (5.1)$$

onde e é a carga do elétron, $\vec{r}_{rel}$ é a coordenada relativa entre o pósitron e o elétron, $\kappa = \frac{1}{\alpha} = 137,035999 a_0^{-1}$, na qual α é a constante de estrutura fina e $\vec{\sigma}^{(i)}$ são as matrizes de Pauli. Fazendo uma comparação direta com os potenciais de mesma dependência para o átomo de Hidrogênio, identifica-se que o primeiro termo de 5.1 seria o equivalente ao termo de Darwin, o terceiro viria da estrutura hiperfina e o segundo, sem paralelo ao caso do H, seria o termo proveniente da aniquilação. Vale salientar que esse termo não simula a aniquilação no potencial. Obtido de forma reversa, ele provém do fato de que dada a existência da possibilidade de aniquilação, uma interação como mostrada pelo segundo termo tem que estar presente. Esses são os termos de correção de mais baixa ordem, ou seja, proporcionais a α^2 . Como primeira aproximação, excluem-se os termos de ordem mais alta. Restaria analisar, no entanto, o valor final da intensidade desse potencial para os casos existentes. Há termos dependentes e independentes de spin na Eq. 5.1. Vamos analisar os dois separadamente. O potencial independente de spin é dado por:

$$V_{ind.} = \left(\frac{e^2}{4\kappa^2} + \frac{3e^2}{8\kappa^2} \right) \delta(\vec{r}_{rel}) = \frac{5e^2}{8\kappa^2} \delta(\vec{r}_{rel}) \quad (5.2)$$

e o dependente de spin é dado por:

$$V_{dep.} = \left(\frac{e^2}{6\kappa^2} + \frac{e^2}{8\kappa^2} \right) (\vec{\sigma}^{(1)} \cdot \vec{\sigma}^{(2)}) \delta(\vec{r}_{rel}) . \quad (5.3)$$

Para os termos dependentes de spin, usa-se que:

$$\vec{S} = \frac{1}{2} (\vec{\sigma}^{(1)} + \vec{\sigma}^{(2)}) , \quad (5.4)$$

com $\mathbf{S}$ sendo o spin total do sistema. Elevando a Eq. 5.4 ao quadrado dos dois lados, obtém-se:

$$|\vec{S}|^2 = \frac{1}{4} (\vec{\sigma}^{(1)^2} + \vec{\sigma}^{(2)^2} + 2\vec{\sigma}^{(1)} \cdot \vec{\sigma}^{(2)}) . \quad (5.5)$$

Mas sabe-se que $\frac{1}{4} \vec{\sigma}^{(i)^2}$ equivale à $|\vec{s}_i|^2$, ou seja, ao spin referente à partícula i (seja ela o elétron ou o pósitron). Considerando que este potencial será aplicado a uma função de onda que é um autoestado do sistema, os autovalores provenientes dos termos de $|\vec{s}_i|^2$ são dados por $s_i(s_i + 1)\hbar^2$. Como s_i , tanto para o elétron quanto para o pósitron, assume o valor $1/2$, o resultado final é $3/4$

$\hbar^2$ (que em unidades atômicas, com $\hbar = 1$, vale $3/4$); assim como os autovalores de $|\vec{S}|^2$ são dados por $S(S+1)$ em unidades atômicas. Logo, a Eq. 5.5 pode ser reescrita na forma:

$$S(S+1) - 3/2 = \frac{1}{2} \vec{\sigma}^{(1)} \cdot \vec{\sigma}^{(2)} . \quad (5.6)$$

No caso singleto ($S = 0$), $\vec{\sigma}^{(1)} \cdot \vec{\sigma}^{(2)} = -3$ e, no caso tripleto ($S = 1$), $\vec{\sigma}^{(1)} \cdot \vec{\sigma}^{(2)} = 1$. Logo, para o positrônio no estado tipo tripleto, o potencial delta é repulsivo e dado por (incluindo o termo independente de spin):

$$V = \frac{22e^2}{24\kappa^2} \delta(\vec{r}_{rel}) . \quad (5.7)$$

No entanto, como já dito previamente, a probabilidade de aniquilação para um estado tipo singleto é 1000 vezes maior do que para um estado tipo tripleto e, por isso, nossas contas consideram a aniquilação proveniente apenas de estados tipo singleto. O potencial final para um estado do tipo singleto é dado por:

$$V = -\frac{e^2}{4\kappa^2} \delta(\vec{r}_{rel}) . \quad (5.8)$$

Esse é um potencial real atrativo. Ou seja, ele buscará colocar pósitron e elétrons mais próximos durante a colisão. Em unidades atômicas, temos que este potencial é dado por:

$$V = -1.33 \cdot 10^{-5} \delta(\vec{r}_{rel}) . \quad (5.9)$$

Este valor, pelas contas realizadas com o potencial complexo, ainda parece ser muito pequeno para surtir efeito. No entanto, percebe-se que ele é uma ordem de grandeza maior do que o potencial complexo. Logo, sua inclusão se torna mais importante do que a do próprio potencial complexo.

5.2 Implementação no SMC

Diferentemente do potencial complexo, a inclusão de um potencial real na conta em nada modifica a teoria do Método Multicanal de Schwinger. Logo, não foi preciso se preocupar com mudanças na formulação teórica do método.

A implementação computacional foi relativamente direta, pois o potencial tipo delta real se utiliza dos mesmos elementos de matriz que foram implementados para o caso do potencial com-

plexo. Além disso, como ambos podem ser importantes, a modificação nos códigos foi realizada de tal forma que os dois pudessem ser usados ao mesmo tempo. Contudo, como sabemos que o potencial complexo não tem influência nas contas por falta de bases mais completas (o que gerou esta implementação), os testes iniciais foram feitos apenas com a inclusão do potencial tipo delta real.

5.3 Testes para o Átomo de Hélio

Nesta seção, serão discutidos os testes realizados com o átomo de Hélio para o Método Multicanal de Schwinger na presença do potencial delta real. Os testes aqui realizados seguiram o mesmo modelo dos testes do capítulo anterior com um potencial complexo. Nesse sentido, foi usada exatamente a mesma base e praticamente as mesmas magnitudes para a constante de intensidade para o potencial delta real com exceção, obviamente, do valor físico da constante de intensidade (obtido na seção anterior). Usou-se o valor encontrado na seção anterior de $-1.33 \cdot 10^{-5}$, ao invés de $-2.4 \cdot 10^{-6}$. A aproximação escolhida também foi a estática mais polarização do alvo com excitações para todos os orbitais virtuais e, mais uma vez, focado apenas na simetria A_g . Como o potencial é real, não há seção de choque de absorção. Logo, foram analisados os resultados obtidos apenas para a seção de choque elástica e para o parâmetro de aniquilação.

Os dados da seção de choque elástica podem ser vistos na Figura 5.1. Mais uma vez, o resultado sem a presença do potencial real coincide exatamente com os dados obtidos quando este está presente com o seu valor real, apesar de não apresentado no gráfico. Sendo assim, nota-se que sua influência é insignificante em nossas contas no presente momento. No entanto, foi possível perceber uma sensível modificação nesses dados em relação àqueles mostrados nas Figuras 4.1-4.2. Nos casos aqui estudados, para os valores mais altos da constante de intensidade, há uma mudança na posição do mínimo de Ramsauer-Townsend. Quando $\xi = -0.1$, o mínimo caminha para a direita e com $\xi = +0.1$, o mínimo se desloca para a esquerda. Isso é de se esperar, pois agora o potencial se torna mais atrativo no primeiro caso e mais repulsivo no segundo, e o balanço entre os potenciais é alterado. Ou seja, há uma competição direta entre o potencial tipo delta real e o potencial Coulombiano.

O mesmo teste foi realizado para o cálculo do parâmetro de aniquilação e os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 5.2. Nota-se aqui também que o potencial proveniente de interações

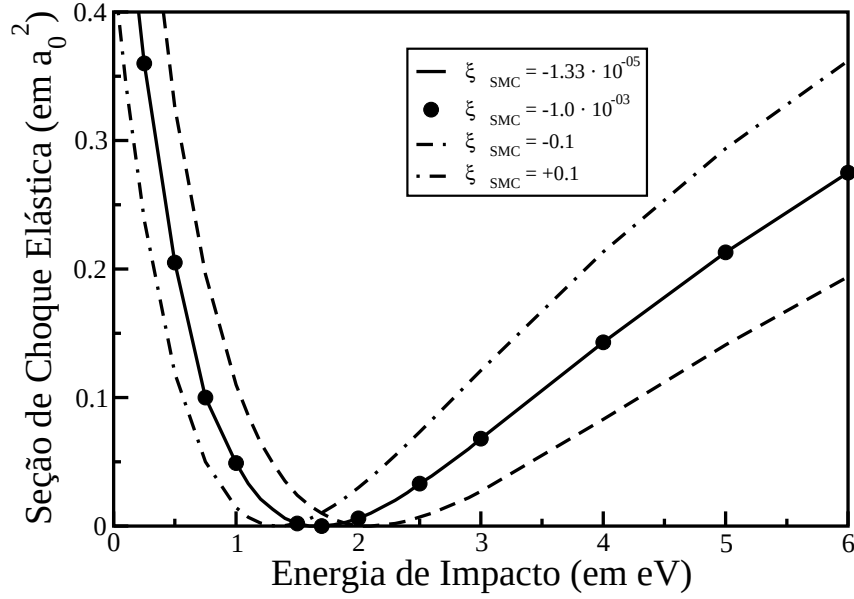


Figura 5.1: Seção de Choque Elástica para espalhamento de pósitron por Hélio para a simetria A_g , na aproximação estática mais polarização do alvo para as seguintes intensidades do potencial real: -1.33×10^{-5} (curva cheia), -1.0×10^{-3} (círculos), -0.1 (curva tracejada), $+0.1$ (curva traço-ponto) em unidades atômicas.

relativísticas, quando intenso o suficiente e atrativo, aumenta o valor de Z_{eff} ; e, quando intenso o suficiente mas repulsivo, diminui o valor de Z_{eff} .

Como há, agora, uma competição entre os dois potenciais, o Coulombiano e o potencial delta, investigou-se se, com este último intenso o suficiente para se tornar o mais importante, se conseguiríamos escolher melhores funções de base para o cálculo do parâmetro de aniquilação. Como a prioridade do SMC está no trabalho com moléculas de geometria arbitrária, decidiu-se efetuar os testes com a molécula de Hidrogênio.

5.4 Resultados para a molécula de H_2

Serão aqui mostrados os testes de base realizados para a molécula de H_2 na presença do potencial real. O objetivo principal é descobrir se, aumentando artificialmente a intensidade do potencial

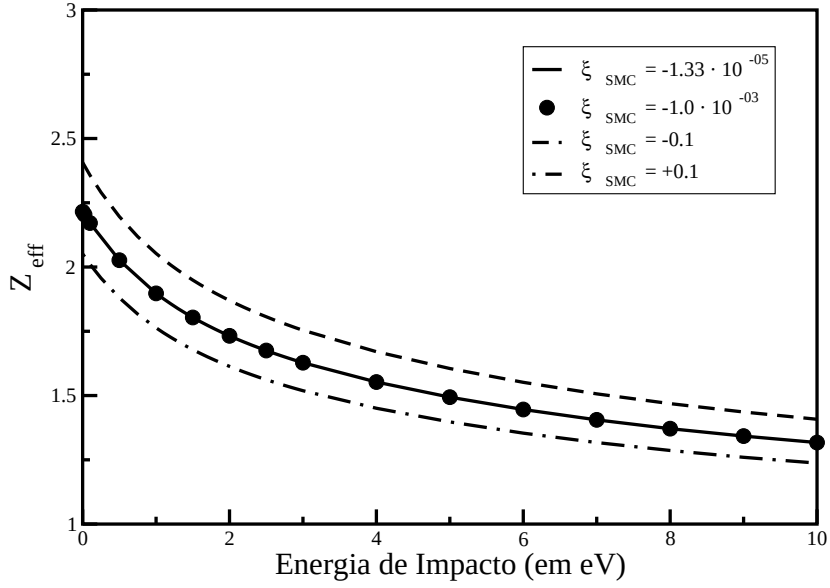


Figura 5.2: Parâmetro de Aniquilação para espalhamento de pósitron por Hélio para a simetria A_g , na aproximação estática mais polarização do alvo para as seguintes intensidades do potencial real: -1.33×10^{-5} (curva cheia), -1.0×10^{-3} (círculos), -0.1 (curva tracejada); $+0.1$ (curva traço-ponto) em unidades atômicas.

delta, obter-se-iam informações sobre as melhores funções para os cálculos do parâmetro de aniquilação. Vale lembrar que este é calculado de acordo com a Eq. 4.1 e é obtido exatamente com uma função delta dependente da posição relativa entre o pósitron e o elétron. Sendo assim, aumentando drasticamente a intensidade do potencial delta real ($\xi_{SMC} = -1.0$ u.a), tornando-o muito mais intenso que o potencial Coulombiano, poderíamos achar as funções de maneira variacional para melhor descrever a aniquilação. O objetivo principal dos testes, em primeira instância, não era obter o melhor valor possível para o Z_{eff} propriamente dito, mas sim analisar o funcionamento da estratégia inicial.

A base de Gaussianas Cartesianas usada foi a mesma transcrita no artigo [46] e descrita na tabela 4.4. Essa base é composta de funções presentes nos átomos de Hidrogênio e em centros extras sem carga, que formam um cubo ao redor da molécula e que possuem funções tipo s e p . O tamanho da aresta do cubo e os expoentes das funções centradas em seus vértices foram fixados

através de cálculos considerando a menor energia para o composto. Ao contrário da metodologia empregada no artigo original, decidiu-se por ater às funções e ao tamanho da aresta do cubo que dessem o maior valor do parâmetro de aniquilação à temperatura ambiente¹, pois, nessa energia, estão disponíveis dados experimentais confiáveis ($Z_{eff} = 14,7$ [74], nesse caso). Após os testes com o potencial real artificialmente intenso, os dados sem a presença do mesmo foram analisados, para observar as implicações e ajudar na escolha das bases.

Os testes realizados e os resultados obtidos para cada um deles estão descritos a seguir:

1) Todos os expoentes das Gaussianas Cartesianas centradas nos átomos e as funções tipo p nos vértices do cubo foram mantidos fixos, variando o expoente das funções tipo s nos vértices do cubo. O tamanho da aresta do cubo foi fixado em seu valor original descrito no artigo [46] em $2.0 a_0$. O valor dos expoentes foi escolhido de maneira aleatória, buscando cobrir um espectro amplo de possibilidades. Logo, foram escolhidas desde funções muito difusas, passando por expoentes iguais aos usados nas Gaussianas que representam funções tipo p , até funções muito concentradas (que poderiam nos ajudar na descrição do cúspide em 4.1). Diversos valores para os expoentes foram testados. Mostraremos aqui apenas alguns, os mais significativos, que permitiram chegar na conclusão final obtida. Na Tabela 5.1 se encontram os valores à temperatura ambiente obtidos para o Z_{eff} .

Expoente da s	Z_{eff} (com $\xi = -1.0$)	Z_{eff} (sem o potencial real)
0.15 (valor original)	24.6	7.4
10000	23.8	7.0
1.5	27.5	7.3
0.39	27.1	7.8
0.015	24.2	7.3

Tabela 5.1: Z_{eff} para o H_2 à temperatura ambiente para as modificações feitas com e sem o potencial real.

2) No segundo teste, ainda foram mantidos fixos os expoentes das funções centradas nos átomos e o tamanho da aresta do cubo, mas agora fixou-se também os expoentes das funções s nos vértices

¹Nesse caso, os pósitrons espalhados teriam uma energia incidente de 0.0257 eV, também chamados de pósitrons termalizados.

do cubo, variando apenas os expoentes das funções p centradas nos vértices do cubo. A escolha dos valores dos expoentes seguiu o mesmo critério do teste anterior. Na Tabela 5.2 se encontram os valores à temperatura ambiente obtidos para o Z_{eff} .

Expoente da p	Z_{eff} ($\xi = -1.0$)	Z_{eff} (sem o potencial real)
0.39 (valor original)	24.6	7.4
10000	14.6	5.3
1.5	19.2	6.1
0.15	19.4	6.3
0.015	14.3	5.4

Tabela 5.2: Z_{eff} para o H_2 à temperatura ambiente para as modificações feitas com e sem o potencial real.

3) Por último, os expoentes de todas as Gaussianas Cartesianas foram mantidos constantes e foi analisada a influência do tamanho da aresta do cubo. Devido ao sucesso obtido pelo trabalho de [46], procuramos não nos afastar muito do valor original obtido por ele de $2.0 a_0$. Na Tabela 5.3 se encontram os valores à temperatura ambiente obtidos para o Z_{eff} .

Aresta do cubo (em a_0)	Z_{eff} ($\xi = -1.0$)	Z_{eff} (sem o potencial real)
2.08	24.1	7.3
2.00 (valor original)	24.6	7.4
1.92	25.1	7.4
1.84	25.5	7.5
1.76	26.1	7.5

Tabela 5.3: Z_{eff} para o H_2 à temperatura ambiente para as modificações feitas com e sem o potencial real.

Durante a realização dos testes, alguns problemas numéricos facilmente contornáveis foram encontrados, mas que não prejudicam a validade dos testes aqui realizados. Analisando o valor do Z_{eff} à temperatura ambiente para o primeiro teste, vê-se que o expoente que dá o maior valor do parâmetro de aniquilação com o potencial real ($\alpha = 1.5$) não é o que dá o maior valor sem o

potencial real ($\alpha = 0.39$). Logo, já de início, o funcionamento do método se torna questionável. O segundo teste, no entanto, mostra resultados muito similares com e sem o potencial real. Os dois testes dão o maior valor de Z_{eff} à temperatura ambiente quando o expoente da função p vale $\beta = 0.39$.

O terceiro teste volta a complicar o modelo. Se os resultados obtidos com o potencial real artificialmente mais intenso fossem usados para escolher as melhores funções para descrever a aniquilação, optar-se-ia por um valor para a aresta que não nos dá o maior Z_{eff} à temperatura ambiente sem a presença do mesmo, que é o fisicamente correto.

Os testes mostram que, de fato, o potencial delta real artificialmente mais intenso não colabora na escolha de base pois, se usássemos os resultados obtidos por essa estratégia, os valores selecionados não seriam necessariamente aqueles que correspondem ao maior valor de Z_{eff} quando o potencial real assume seu valor físico original. Além disso, não há uma mudança significativa no valor do parâmetro de aniquilação que justifique o tempo computacional gasto para essa estratégia. Isso porque a conta com o potencial real artificialmente mais intenso deve ser feita completamente e depois deve-se repeti-la sem o mesmo. Nota-se também que o problema estudado com o potencial delta real artificialmente mais intenso é aparentemente diferente do problema de espalhamento real e, por isso, os resultados ficam inconsistentes. Logo, é possível perceber a inviabilidade da utilização do potencial delta real para ajudar a escolher funções de base. Teoricamente, o potencial delta real só estaria reforçando a atração sentida pelo pósitron devido à presença do elétron (já presente por causa do potencial Coulombiano), e uma estratégia para escolher funções analisando o valor de Z_{eff} não necessariamente precisaria passar por um passo intermediário como o proposto.

5.5 Conclusões Gerais sobre o Potencial Real

Foi mostrado que um potencial tipo delta real tem sua origem física nas correções relativísticas. No entanto, apesar de ser uma ordem de grandeza maior do que o potencial complexo inicialmente implementado, pôde-se perceber que sua influência na seção de choque é nula, se a constante de intensidade assumir seu valor original.

Não há também possibilidade de usá-lo como uma forma de aprender quais funções são importantes para o cálculo do parâmetro de aniquilação. Isso porque ele apenas reforça o potencial Coulombiano e modifica o problema que está sendo estudado.

Sendo assim, a única forma de melhorar mais os dados do parâmetro de aniquilação e que ainda poderia trazer benefícios mais completos para a descrição do processo de colisão de pósitrons por moléculas seria melhorar a base utilizada pelo SMC. Este assunto é tratado com mais detalhes no próximo capítulo.

Capítulo 6

A Inclusão da Função f no Método Multicanal de Schwinger

Neste capítulo, será apresentada a inclusão da função f no Método Multicanal de Schwinger. Esta implementação foi realizada com o objetivo de melhorar a base utilizada pelo método até o presente momento. O SMC utiliza Gaussianas Cartesianas como funções de base, mais especificamente, aquelas que representam funções tipo s , p e d . Contudo, isso não significa que o SMC está limitado a momentos angulares totais $L = 2$. Vale lembrar que o método foi desenvolvido para moléculas de geometria arbitrária e, quando essas funções são postas em centros fora da origem (contendo átomos ou então centros extras de carga zero), as Gaussianas incluídas podem ser combinadas para gerar momentos angulares totais superiores a dois.

Contudo, o SMC nunca conseguiu reproduzir fielmente os dados experimentais para o parâmetro de aniquilação. O motivo para tal, já discutido previamente, está na impossibilidade das Gaussianas Cartesianas descreverem o cúspide presente na conta de Z_{eff} na Eq. 4.1. Em [51], Varela buscou uma melhora na descrição do parâmetro de aniquilação usando diversas estratégias de construção de base para o He, tendo alcançado o melhor resultado quando combinou funções tipo s , p e d centradas no átomo de He e em vértices de um cubo ao redor dele, indicando uma necessidade de ondas parciais maiores na descrição do problema. Contudo, o resultado obtido ainda estava subestimado ante os dados experimentais [74].

Foram realizados testes com o átomo de Hélio e a molécula de H_2 incluindo a função f em bases previamente testadas pelo grupo. Além de sua contribuição na melhora do cálculo do parâmetro

de aniquilação, também foi possível perceber sua importante influência nas seção de choque de espalhamento.

6.1 A Função f e sua implementação computacional

De modo geral, temos que uma Gaussiana Cartesiana é dada por:

$$G_i^A(\vec{r}) = N_{l_i, m_i, n_i} (x - A_x^i)^{l_i} (y - A_y^i)^{m_i} (z - A_z^i)^{n_i} e^{-\alpha_i (r - \vec{A}_i)^2}, \quad (6.1)$$

onde N_{l_i, m_i, n_i} é a constante de normalização da Gaussiana; $\vec{A}_i = (A_x^i, A_y^i, A_z^i)$ é o seu centro; α_i o seu expoente; e (l_i, m_i, n_i) são pseudonúmeros quânticos que determinam o tipo da função (s , p , d e f). Para representar uma função f , temos que $l_i + m_i + n_i = 3$. Essa função já estava parcialmente implementada no SMC, contudo não funcionava corretamente. Após extensa análise dos elementos de matriz que envolviam as Gaussianas Cartesianas primitivas, foi verificado que o problema se encontrava em dois elementos de matriz (mostrados aqui apenas na sua forma primitiva, ou seja, envolvendo apenas Gaussianas Cartesianas). O primeiro deles é o termo que calcula a atração nuclear, dado por:

$$< G^A(\vec{r}_1) | (1/r_C) | G^B(\vec{r}_1) >, \quad (6.2)$$

onde r_C é a distância do elétron até o núcleo $\mathbf{C}$ e $G^A(\vec{r}_1)$ é uma gaussiana como mostrada em 6.1.

O segundo elemento de matriz onde foi encontrado o problema está relacionado à parte da conta que envolve o cálculo de:

$$< S_{\vec{k}_i} | V | \chi_\mu >, \quad (6.3)$$

com V sendo o potencial de interação, e $S_{\vec{k}_i}$ é a solução homogênea da equação de Schrödinger. Para o caso aqui tratado ela é dada por:

$$S_{\vec{k}_i} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_p} \Phi_0, \quad (6.4)$$

onde Φ_0 é o estado fundamental do alvo e a onda plana representa o pósitron incidente. Logo, temos que essa integral pode ser reduzida, contendo apenas as funções primitivas, a:

$$< e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_1} G^A(\vec{r}_1) | (1/r_{12}) | G^B(\vec{r}_2) G^C(\vec{r}_2) > , \quad (6.5)$$

onde que $\vec{k}$ é o momento da onda plana incidente.

Essas modificações tornaram o método funcional para a conta de espalhamento. Contudo, o cálculo do parâmetro de aniquilação foi implementado no SMC sem a presença da função f [43]. Portanto, a função f não foi considerada nas deduções teóricas e, conseqüentemente, não foi implementada computacionalmente.

A lembrar, o Z_{eff} é dado por:

$$Z_{eff} = \sum_{j=1}^Z \int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N d^3\vec{r}_p \cdot |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_p)|^2 \delta(\vec{r}_p - \vec{r}_j) , \quad (6.6)$$

onde N é o número de elétrons do alvo, $\{\vec{r}_j\}(\vec{r}_p)$ é o vetor de posição do elétron (pósitron) e $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ é a solução da equação de espalhamento do problema em questão. As integrais primitivas resultantes deste elemento de matriz são dadas por:

$$< G^A G^B | \delta(\vec{r}_p - \vec{r}_e) | G^C G^D > , \quad (6.7)$$

ou seja, uma integral envolvendo quatro Gaussianas Cartesianas. A inclusão de uma função f implica deduzir elementos de matriz que podem envolver uma, duas ou três Gaussianas tipo f e qualquer Gaussianas tipo s , p e d ou mesmo quatro Gaussianas tipo f . Sendo assim, foi necessário deduzir e implementar vinte novos elementos de matriz. Vale salientar que todas as contas aqui realizadas foram feitas para Gaussianas Cartesianas em centros arbitrários, já que esta é a grande vantagem do SMC.

6.2 Resultados para o átomo de He

Em [51], Varella *et al.* praticamente levaram à exaustão a possibilidade de combinação de funções Gaussianas Cartesianas tipo s , p e d para descrever o Hélio. Como um primeiro teste para analisar o funcionamento da inclusão e a influência que a função f teria nas contas, foi incluída uma única função centrada no átomo de He com expoente 0.2 à base na qual foram obtidos os melhores resultados em [51], *i.e.*, a base 10 descrita na Tabela 6.1 a seguir. Essa base é a maior já usada pelo

grupo. Ao todo, são 195 funções primitivas envolvidas nas contas na base original. Com a inclusão de apenas uma f , temos 205 Gaussianas Cartesianas como base para descrever o átomo de He.

Os resultados aqui mostrados foram obtidos na aproximação estática mais polarização do alvo, com as excitações simples sendo feitas para todos os orbitais virtuais. Aqui, eles são comparados com os dados já publicados na literatura. Além disso, para facilitar as contas computacionais, o átomo foi descrito como pertencente ao grupo de simetria D_{2h} .

A Figura 6.1 mostra os resultados da seção de choque integral (SCI) e reflete a pouca, porém significativa influência dessa nova inclusão no método em relação às contas previamente realizadas pelo grupo. Observa-se que os novos dados da SCI estão mais próximos dos dados experimentais de Mizogawa [85], das contas teóricas de Van Reeth e Humberston [32] e de Wu *et al.* [86], que levam em conta mais explicitamente em seus métodos a correlação elétron-pósitron.

Dados experimentais mais recentes [87], foram publicados mostrando a existência de ressonâncias no espalhamento de pósitrons por Hélio. As ressonâncias estariam posicionadas em: 1.4, 2.0, 3.0 e 6.8 eV. Há uma grande discussão na literatura, inclusive entre aqueles que participaram da experiência e do artigo original [88, 89], de que esses resultados viriam de problemas nas medidas, e não estariam relacionadas a fenômenos físicos. Os autores que defendem o trabalho dizem que as ressonâncias representariam limiares de formação de positrônios virtuais (nas duas possíveis combinações de spin). O nosso trabalho não indicou a presença de nenhuma ressonância como alegada em [87]. Apesar de não termos o canal de formação de Ps explicitamente em nossas contas, as excitações virtuais na descrição da polarização do alvo deveriam ser suficientes para descrever a formação de Ps virtual. Resta saber se novas medidas no alvo e novas contas seriam capazes de reproduzir os dados de [87], o que indicaria uma falha nas teorias ou nos experimentos já publicados.

Visualiza-se melhor a influência da função f ao analisar cada representação irredutível separadamente, como mostra a Figura 6.2. É possível identificar que praticamente todas as simetrias envolvidas tiveram um ligeiro acréscimo em relação aos resultados anteriores. Vale ressaltar que esta conta é feita na aproximação estática mais polarização do alvo, sendo que esta última é incluída via excitações simples. Sendo assim, os orbitais de todas as simetrias são usados em todos os cálculos de cada representação irredutível, contanto que a simetria geral do problema envolvendo a excitação simples seja preservada na representação irredutível que se está calculando. Logo, todas as representações irredutíveis do grupo terão uma modificação. Aqui, percebe-se também que todas as simetrias possuem curvas suaves, o que indica a ausência de ressonâncias.

Centro	tipo	expoente
He	<i>s</i>	98.12430
He	<i>s</i>	14.76890
He	<i>s</i>	3.318830
He	<i>s</i>	0.874047
He	<i>s</i>	0.750000
He	<i>s</i>	0.244564
He	<i>s</i>	0.146352
He	<i>s</i>	0.063720
He	<i>s</i>	0.028930
He	<i>s</i>	0.007234
He	<i>p</i>	3.000000
He	<i>p</i>	0.750000
He	<i>p</i>	0.244564
He	<i>p</i>	0.146352
He	<i>p</i>	0.063720
V	<i>s</i>	0.750000
V	<i>p</i>	0.750000
V	<i>d</i>	0.750000

Tabela 6.1: Funções de base utilizadas para a obtenção do parâmetro de aniquilação para o átomo de Hélio. Todas as funções possuem o coeficiente 1.0, ou seja, não há contração na base. V se refere a centros extras nos vértices e nas faces de um cubo ao redor do Hélio de aresta $2.0 a_0$.

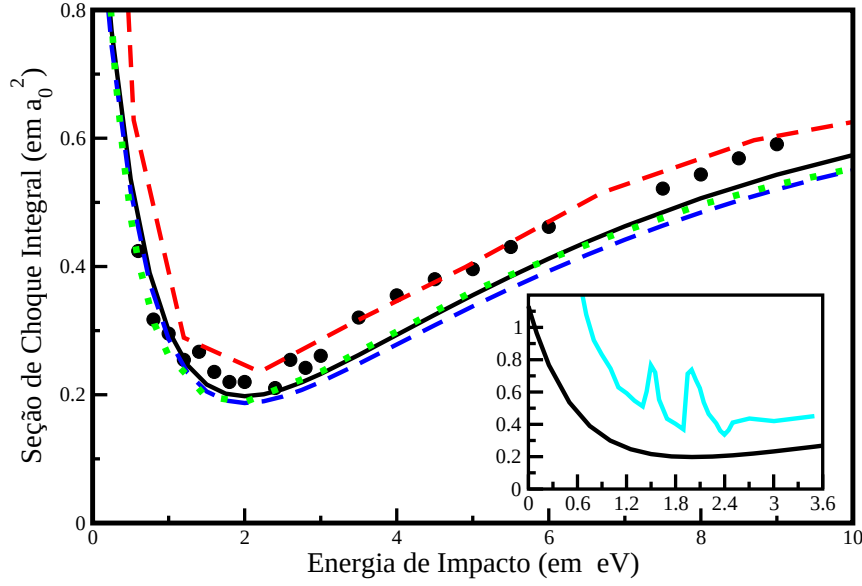


Figura 6.1: Seção de Choque Integral para espalhamento de pósitron por Hélio na aproximação estática mais polarização do alvo. Linha preta: cálculo atual, linha azul tracejada: conta anterior [51]; linha tracejada vermelha: cálculo de Van Reeth e Humberston [32]; linha pontilhada verde: teoria de Wu *et al.* [86]; pontos: experimento de Mizogawa *et al.* [85]. Gráfico interno (a legenda dos eixos é a mesma do gráfico externo) - linha preta: cálculo atual, linha ciano: dados experimentais recentes de [87].

O resultado obtido para o parâmetro de aniquilação pode ser encontrado na Figura 6.3 para a simetria A_g . Verifica-se que a inclusão da função f não traz um significativo aumento ao resultado anterior. No entanto, pode-se afirmar que nos aproximamos agora de 75% do valor experimental obtido (3.94 [74]). Em [90] é discutido que reproduzir a magnitude exata do Z_{eff} é uma tarefa extremamente árdua (como também pode ser visto durante o trabalho desenvolvido até o presente momento, em geral). No entanto, a dependência em energia permanece constante. Alguns trabalhos mostram que os últimos 25% do valor absoluto de Z_{eff} são, de fato, muito custosos para se obter e, portanto, tem-se trabalhado em fatores de correção para diversas ondas parciais diferentes para melhorar a concordância com os dados experimentais. Isso, no entanto, não foi ainda testado.

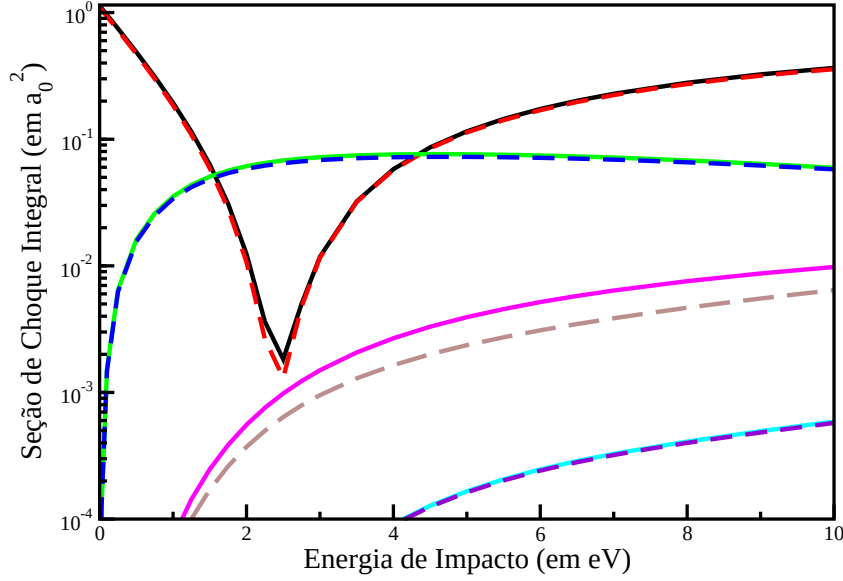


Figura 6.2: Seção de Choque Integral para espalhamento de pósitron por Hélio na aproximação estática mais polarização do alvo. As linhas cheias são os dados atuais e as linhas tracejadas representam os obtidos na conta anterior [51]. Linha preta e linha tracejada vermelha: simetria A_g ; linha verde e linha tracejada azul: simetrias $B_{(1,2,3)u}$; linha magenta e linha tracejada marrom: simetrias $B_{(1,2,3)g}$; linha ciano e linha tracejada violeta: simetria A_u .

Recentemente, diversos grupos experimentais têm se empenhado para obter seções de choque diferenciais absolutas para diversos alvos [26, 27]. Um dos alvos estudados foi o Hélio. Sendo assim, obteve-se pela primeira vez seções de choque diferenciais para o alvo em questão usando-se o SMC. Os resultados podem ser vistos na Figura 6.4 (as curvas mostradas foram obtidas apenas com a base da Tabela 6.1 mais a inclusão da função f). Os dados experimentais [27] ainda não foram publicados e, portanto, não estão presentes. Mas uma excelente concordância pode ser observada com os dados de Van Reeth e Humberston [32] a 11.0 eV abaixo de 70° (única energia disponível dentre aquelas focadas em nosso estudo). Há apenas mais um dado teórico de SCD presente na literatura. No entanto, a curva apresentada em [91] é completamente diferente da vista pelo nosso grupo, chegando a variar três ordens de grandeza entre os dados do espalhamento a 0° e 180° .

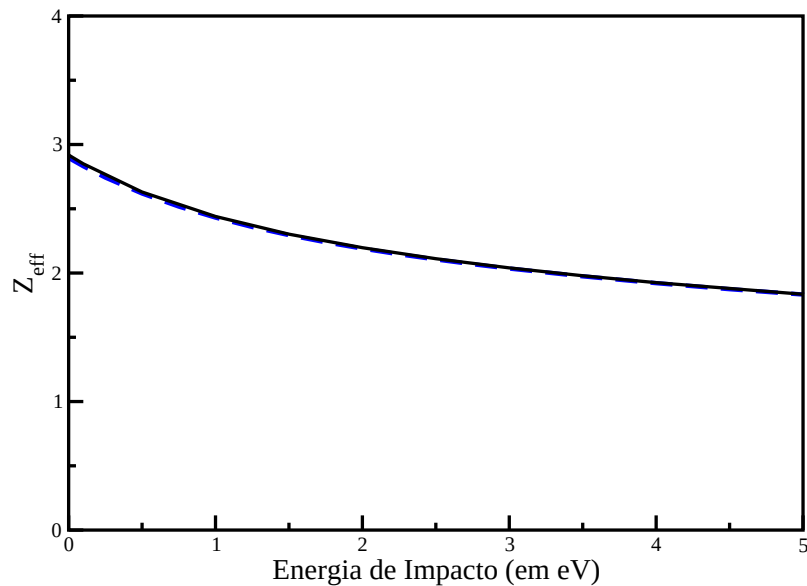


Figura 6.3: Parâmetro de Aniquilação para espalhamento de pósitron por Hélio na aproximação estática mais polarização do alvo para a simetria A_g . Linha cheia preta: conta atual; linha azul tracejada: conta anterior [51].

Apesar da melhora não ter sido significativa, trabalhou-se com um alvo extremamente pequeno (com poucos elétrons e centros para serem descritos) e foram incluídas apenas 10 funções numa base que já continha 195. Sua influência pode ser bem mais significativa para alvos maiores.

6.3 Resultados para a molécula de H_2

Para a molécula de H_2 , optou-se por partir de uma base já conhecida e vastamente utilizada pelo grupo, a base descrita em [46] e que também foi usada nos testes originais com o potencial complexo, descrita em detalhes na Tabela 4.4. A ela, foram acrescentadas 3 funções tipo f : uma centrada em cada Hidrogênio com expoente 1.0 e no centro de massa do sistema com expoente 0.05. A aproximação usada para resolver o problema de espalhamento também foi a estática mais polarização do alvo (com as excitações ocorrendo para todos os orbitais virtuais presentes nas contas) e o H_2 foi descrito como pertencente ao grupo de simetria D_{2h} . Para os resultados

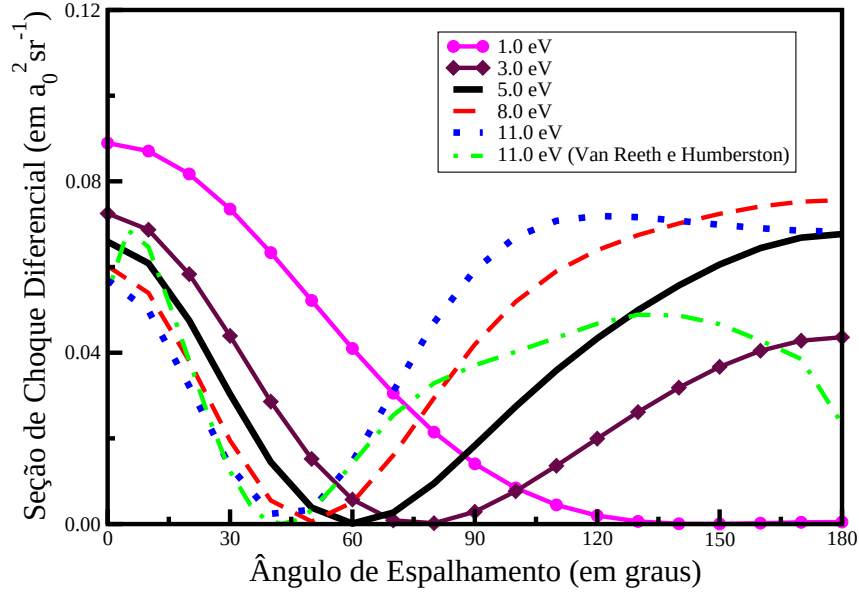


Figura 6.4: Seções de Choque diferenciais para o espalhamento de pósitron por Hélio na aproximação estática mais polarização do alvo para diversas energias. Linha magenta cheia com círculos: 1.0 eV; linha marrom cheia com diamantes: 3.0 eV; linha cheia preta: 5.0 eV; linha tracejada vermelha: 8.0 eV; linha pontilhada azul: 11.0 eV; linha ponto-traço verde: Van Reeth e Humberston [32].

aqui apresentados, foi feito o tratamento numérico descrito no Capítulo 3 com o método da SCI. Com este método foi preciso retirar apenas uma única configuração na simetria A_u para atingir a estabilidade numérica.

A influência observada na seção de choque integral (Figura 6.5) é semelhante à observada no Hélio, porém mais pronunciada. Isso pode ser visto principalmente em baixas energias, com a nossa curva mais atual se afastando dos dados experimentais do grupo de Detroit [92, 93] e das teorias de Gibson [94] e de Danby e Tennyson [36], e se aproximando dos resultados obtidos por Armour *et al.* [35] e dos dados mais recentes publicados por G. Karwasz [95]. As diferenças entre os dados experimentais pode indicar uma deficiência na medida do grupo de Detroit [92, 93], como já havia sido notado para o átomo de He pelo grupo de Mizogawa [85], que se encontram sistematicamente 20% mais baixos que os dados mais recentes. Não é claro, no entanto, a diferença observada entre

os nossos dados teóricos e os dados experimentais de [95]. Esse fato poderia ser explicado por dois motivos: o primeiro estaria relacionado a um problema sistemático de medida do grupo do Karwasz (como pode ter ocorrido com o Hélio [87]), em que o grupo em questão tem publicado seções de choque sempre superiores aos dados da literatura; o segundo pode ser explicado por um estudo mais recente feito pelo nosso grupo. Nele, Varella e Lima [96] discutem a influência das excitações vibracionais mediadas por uma tendência de formação de um estado virtual (apesar deste, de fato, não se concretizar no caso do H_2). Quando esta influência é considerada, há um acréscimo significativo na SCI total. Logo, a ausência desse canal inelástico em nossas contas pode ter subestimado o valor da SCI.

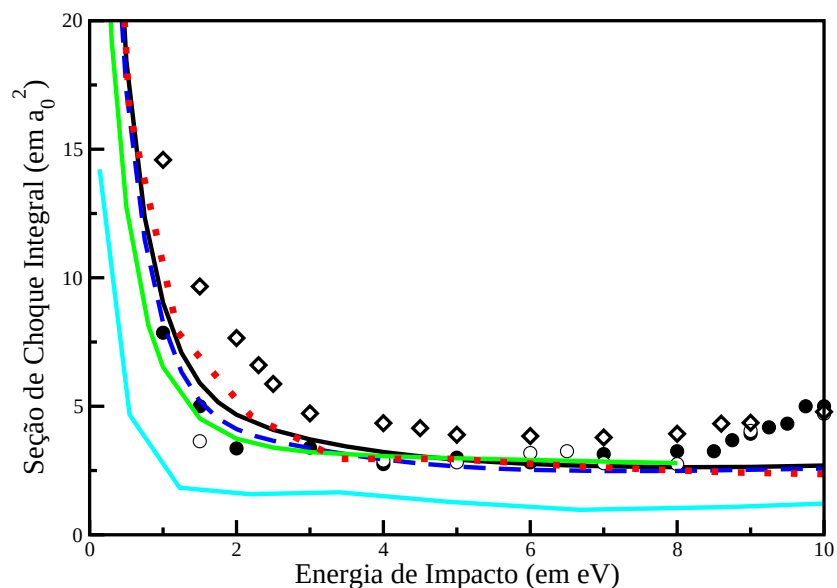


Figura 6.5: Seção de Choque Integral para espalhamento de pósitron pela molécula de H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo. Linha preta: cálculo atual, linha azul tracejada: conta anterior [46]; linha pontilhada vermelha: cálculos de Armour *et al.* [35]; linha verde: teoria de Gibson [94]; pontos cheios: dados experimentais de [92]; pontos vazios: experimento de [93]; diamantes: dados experimentais de Karwasz *et al.* [95].

Nas Figuras 6.6 e 6.7 são apresentados os dados por simetria da seção de choque integral. Aqui

percebe-se exatamente o mesmo fenômeno visto no caso do Hélio, ou seja, o acréscimo em cada uma das simetrias.

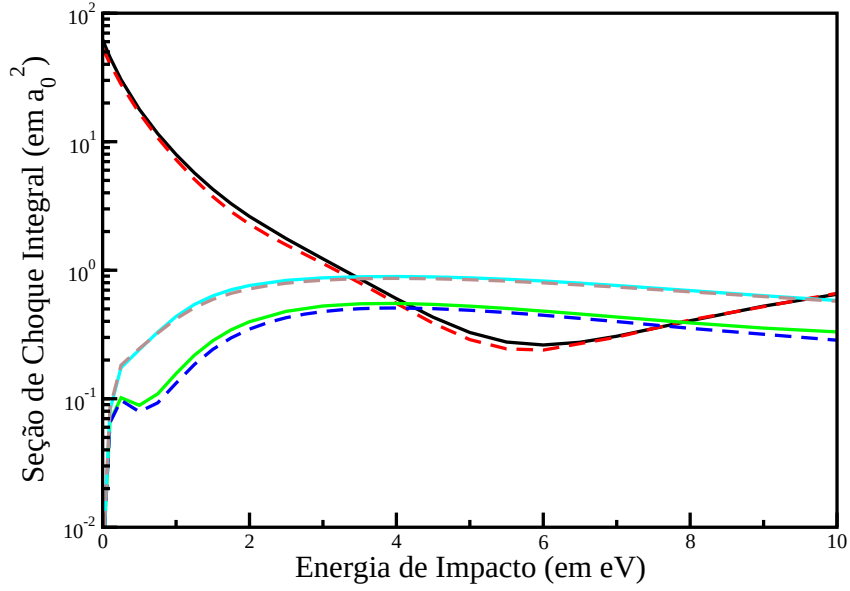


Figura 6.6: Seção de Choque Integral para espalhamento de pósitron pela molécula de H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo. As linhas cheias são os dados atuais e as linhas tracejadas, os obtidos na conta anterior [46]. Linha preta e linha tracejada vermelha: simetria A_g ; linha verde e linha tracejada azul: simetria B_{1u} ; linha magenta e linha tracejada marrom claro: simetrias $B_{(2,3)u}$.

Foi calculado também para o H_2 o parâmetro de aniquilação na simetria A_g e o resultado pode ser visto na Figura 6.8. Verifica-se uma melhora bem mais significativa para o caso do H_2 do que a que vimos no caso do espalhamento por Hélio. Ainda assim, estamos longe de alcançar o valor experimental medido à temperatura ambiente (14.7 [74]). No entanto, pela primeira vez presencia-se uma melhora mais sensível no método, o que ressalta a importância da implementação.

A modificação do programa, contudo, se torna ainda mais visível ao analisar as seções de choque diferenciais (SCD), presentes nas Figuras 6.9-6.12. Elas mostram um considerável aumento no espalhamento a baixos ângulos. Em especial, quando se comparam as curvas a 0.5 eV com

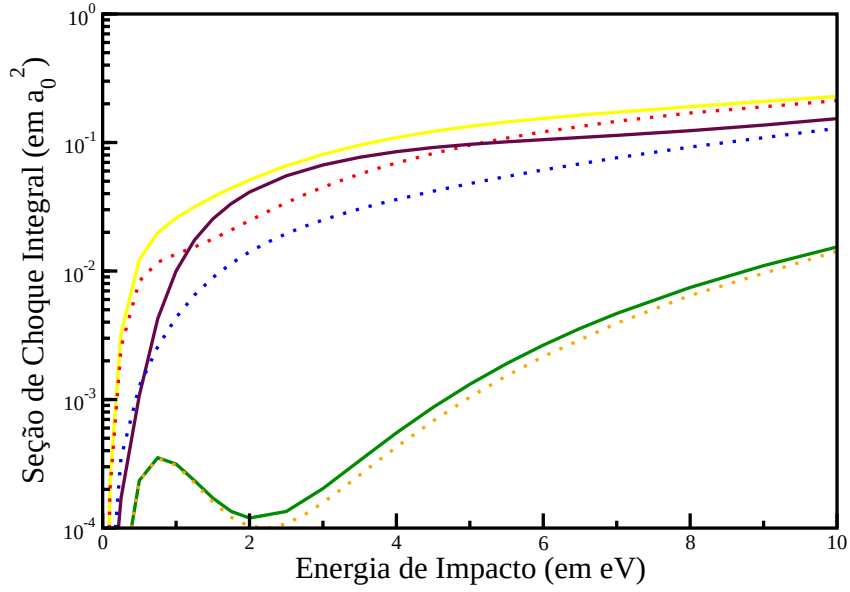


Figura 6.7: Seção de Choque Integral para espalhamento de pósitron pela molécula de H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo. As linhas cheias são os dados atuais e as linhas pontilhadas, os obtidos na conta anterior [46]. Linha amarela e linha pontilhada vermelha: simetria B_{1g} ; linha verde e linha pontilhada azul: simetria $B_{(2,3)g}$; linha verde e linha pontilhada laranja: simetria A_u .

os dados experimentais do grupo de San Diego [26], vê-se que ondas parciais maiores podem ser mais importantes na descrição correta do problema do que havíamos inicialmente pensado. De fato, ao analisar os dados experimentais na Figura 6.9, observa-se uma forte característica de um espalhamento dominado pela onda p , quando nossa conta e a de Armour *et al.* [35] mostram uma SCD dominada pela onda s . A única teoria que mais se aproxima dos dados experimentais seria a de Gibson [94], que apesar de ter a mesma magnitude que a nossa a zero grau, tem um comportamento mais similar aos dados de [26]. As diferenças podem também ser um reflexo dos problemas experimentais em obter SCD's absolutas, tendo em vista que só se consegue captar os pósitrons emitidos em θ e $180 - \theta$, com θ sendo o ângulo de espalhamento. Sendo assim, as curvas teóricas têm que ser “dobradas” para melhor comparação, fazendo com que pequenas diferenças se tornem mais visíveis a 0.5 eV pela forma como as curvas são graficadas. Analisando o formato

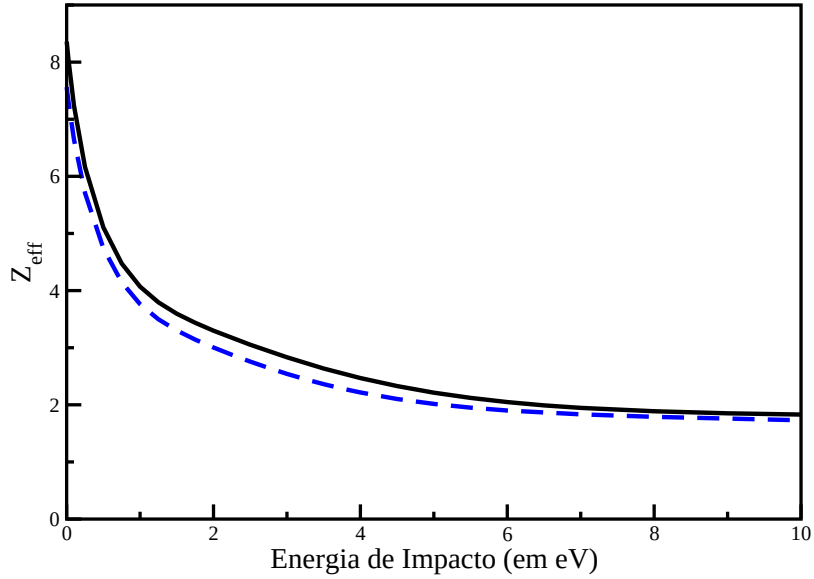


Figura 6.8: Parâmetro de Aniquilação para espalhamento de pósitron pela molécula de H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo na simetria A_g . Linha cheia preta: conta atual; linha azul tracejada: conta anterior [46].

da SCD para outras energias, verifica-se que a nossa curva apresenta um comportamento muito similar aos dados do Gibson [94].

Foi possível perceber uma influência mais marcante para a molécula de H_2 . Essa modificação contribuiu sensivelmente para a melhora de nossas SCD's, e ainda melhorou o resultado previamente obtido para o parâmetro de aniquilação.

6.4 Conclusões Gerais sobre a função f

Neste capítulo, foi discutida a nova implementação realizada no Método Multicanal de Schwinger: a inclusão da função f . Os testes realizados até agora envolveram dois alvos pequenos: o átomo de Hélio e a molécula de H_2 . Não era de se esperar que grandes modificações viessem com esses testes. No entanto, além de serem essenciais para a comprovação do funcionamento da nova ferramenta, a influência da implementação se fez muito presente, principalmente ao analisar o parâmetro

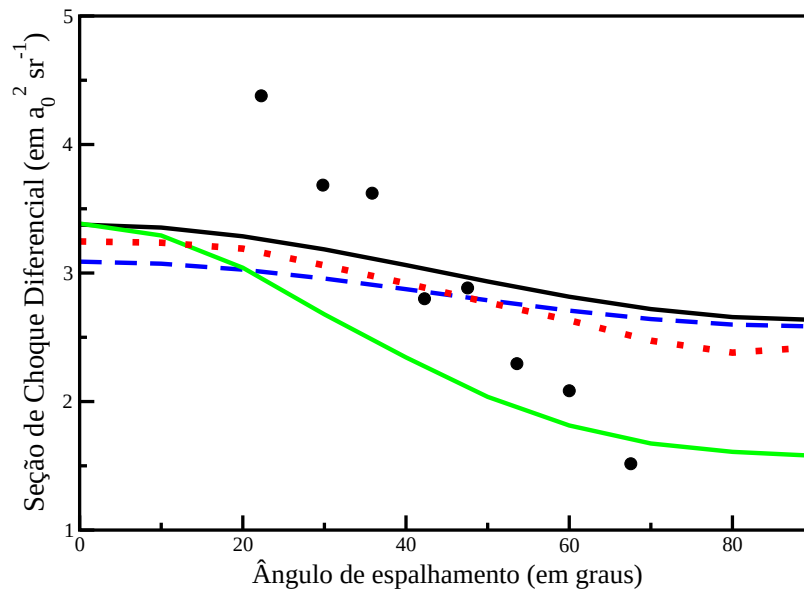


Figura 6.9: Seção de Choque Diferencial para espalhamento de pósitron pela molécula de H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo para um pósitron incidente com energia de 0.5 eV. Linha preta: conta atual; linha tracejada azul: conta anterior [46]; linha verde: resultado teórico de [94]; linha pontilhada vermelha: teoria de [35]; pontos: experimento de [26].

de aniquilação e as seções de choque diferenciais.

Sua aplicação para moléculas maiores, contudo, pode mostrar resultados bem mais interessantes. Além disso, em se tratando de moléculas polares, em que as ondas parciais mais altas são obtidas através da aproximação de Born, essa inclusão pode se mostrar essencial. Isso porque, atualmente, utilizam-se os resultados do SMC até $L = 2$ apenas, o que gera, no resultado final, oscilações artificiais nas seções de choque. Apesar de conseguirmos ondas parciais maiores com a combinação de Gaussianas Cartesianas em centros diferentes da origem, não conseguimos descrever muito bem $m > +2$ (ou $m < -2$), pois não os temos diretamente na conta. Acredita-se que com a nova inclusão, será possível completar com Born apenas as ondas parciais acima de $L = 3$, o que diminuiria as ondulações em nossos resultados.

Além disso, essa implementação pode ser transferida para o caso de espalhamentos de elétrons

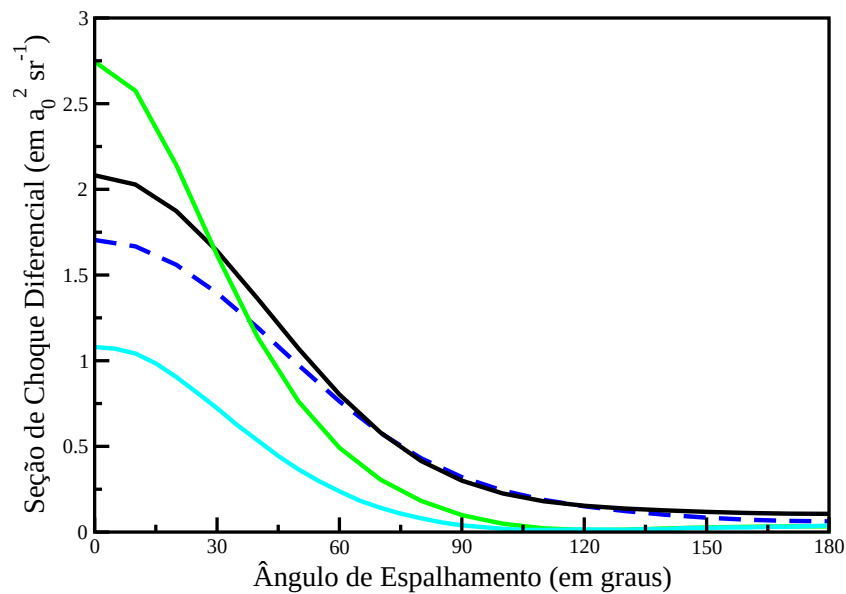


Figura 6.10: Seção de Choque Diferencial para espalhamento de pósitron pela molécula de H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo para um pósitron incidente com energia de 1.25 eV. Linha preta: conta atual; linha tracejada azul: conta anterior [46]; linha verde: resultado teórico de [94] (à 1.36 eV); linha ciano: teoria da Matriz-R [36] (à 1.36 eV).

por moléculas. Nessa situação, a inclusão da função f pode ser ainda mais vantajosa. Isso porque já foram verificadas ressonâncias onde predomina o espalhamento de ondas parciais maiores e, além disso, há casos de excitação eletrônica em moléculas lineares em que o $m = \pm 3$ é importante. No entanto, com a limitação atual, este termo é extremamente mal descrito e os resultados já obtidos nem chegaram a ser publicados. Logo, uma implementação da função f para o caso de colisão com elétrons pode ser crucial no entendimento de alguns processos de colisão.

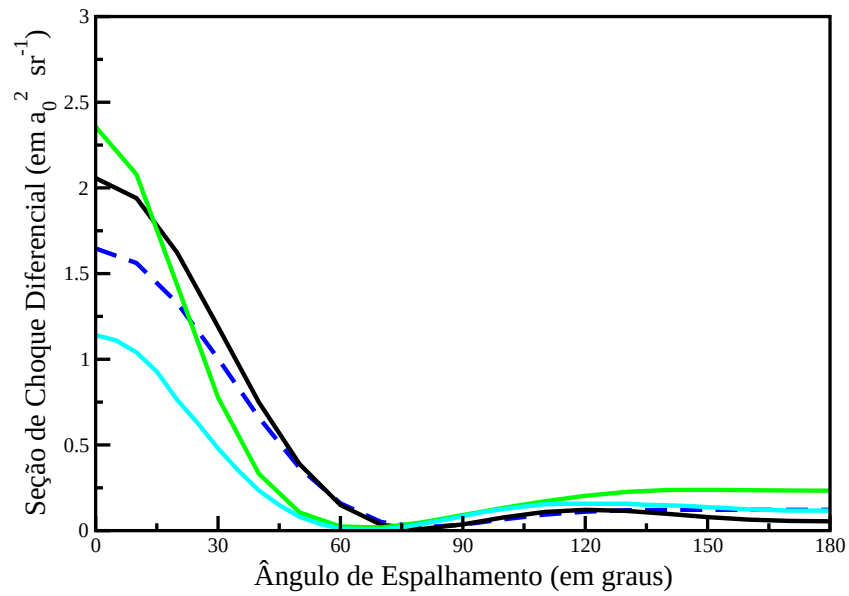


Figura 6.11: Seção de Choque Diferencial para espalhamento de pósitron pela molécula de H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo para um pósitron incidente com energia de 4.0 eV. Linha preta: conta atual; linha tracejada azul: conta anterior [46]; linha verde: resultado teórico de [94] (à 4.08 eV); linha ciano: teoria da Matriz-R [36] (à 4.08 eV).

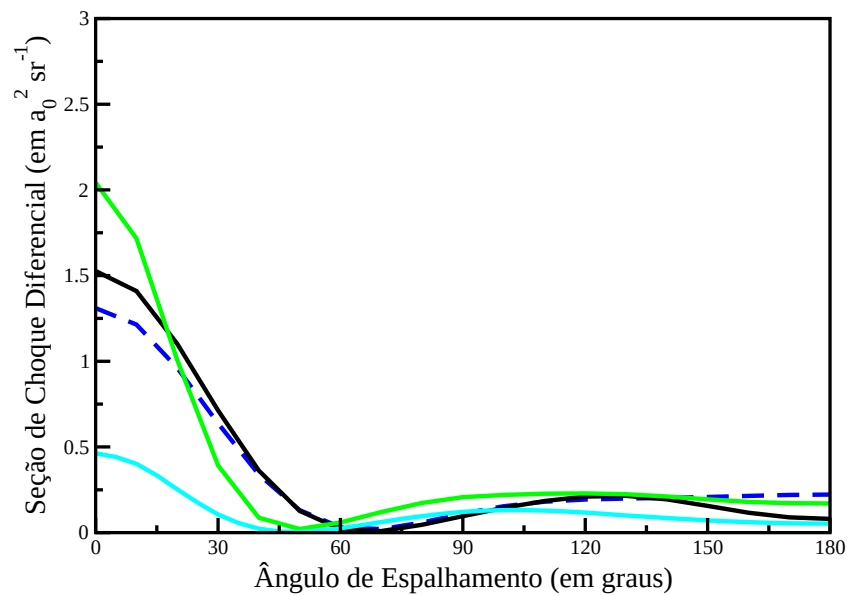


Figura 6.12: Seção de Choque Diferencial para espalhamento de pósitron pela molécula de H_2 na aproximação estática mais polarização do alvo para um pósitron incidente com energia de 7.0 eV. Linha preta: conta atual; linha tracejada azul: conta anterior [46]; linha verde: resultado teórico de [94] (à 6.8 eV); linha ciano: teoria da Matriz-R [36] (à 6.8 eV).

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

O estudo do espalhamento de pósitrons de baixas energias por átomos ou moléculas é de extrema importância para o entendimento de diversos processos e aplicações encontradas atualmente. No entanto, há diversas dificuldades experimentais e teóricas para se obter seções de choque confiáveis. Do lado teórico, 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 que no caso do espalhamento por elétrons. Além disso, a presença do canal de aniquilação nas contas requer especial atenção para o estudo completo da colisão.

Nesse trabalho, foi usado o Método Multicanal de Schwinger para estudar o espalhamento de pósitrons por átomos de Hélio e moléculas de H_2 com três diferentes modificações nele implementadas. A primeira delas foi a inclusão de um potencial ótico para simular a absorção de partículas devido à aniquilação dos pósitrons incidentes. Pelos dados obtidos tanto para o He como para o H_2 , percebeu-se que este potencial é muito fraco quando comparado ao potencial Coulombiano e não melhora os resultados previamente obtidos pelo SMC via teoria de perturbação. Além disso, pelas dificuldades numéricas no cálculo da seção de choque de absorção, se torna inviável a utilização dessa ferramenta para o cálculo de Z_{eff} diretamente nas contas e não por teoria de perturbação como feito anteriormente. Foi realizado ainda um estudo sobre os efeitos do potencial complexo nas seções de choque de espalhamento. Apesar de ter-se inicialmente pensado na hipótese de uma competição de canais (espalhamento Coulombiano e aniquilação), percebeu-se que a inclusão do potencial complexo apenas simula a absorção, o que impossibilita sua utilização também para a escolha de melhores bases para descrever o processo de colisão. Contudo, sua implementação não

pode ser completamente desconsiderada, apenas pode-se reconhecer que, com a atual base utilizada pelo SMC, sua real função fica comprometida.

Baseando-se nos potenciais provenientes de correções relativísticas, foi percebida a existência de um potencial delta real atrativo uma ordem de grandeza mais forte que o potencial complexo, o que motivou sua inclusão no SMC. Apesar deste competir diretamente com o potencial Coulombiano no método variacional, ainda foi possível notar que sua presença não melhora os dados para o parâmetro de aniquilação. Isso porque ele é consideravelmente mais fraco que o potencial Coulombiano. No entanto, foi cogitado se o aumento artificial da importância do potencial delta real poderia ajudar a escolher quais são as melhores funções de base para descrever o cuspide presente na equação do Z_{eff} numa conta $e^+ - H_2$. Infelizmente, foi notado que o fortalecimento mudava o problema que estava sendo estudado, gerando muitas estruturas espúrias e nem sempre resultando na melhor escolha de base para o cálculo do parâmetro de aniquilação.

Sendo assim, optou-se por uma melhoria direta na base usada pelo SMC. O método se utilizava apenas das Gaussianas Cartesianas que representavam as funções tipo s , p e d . Estas podiam estar centradas nos átomos ou em diversos centros extras de carga zero ao redor da molécula. Foi incluída então, a possibilidade de utilização da função f no método. Testes de sua influência foram feitos para o átomo de Hélio e a molécula de H_2 . Em ambos os casos, observou-se uma sensível modificação em comparação aos dados previamente obtidos e uma melhora na descrição do processo de colisão quando comparados aos dados experimentais existentes na literatura. Em especial, percebeu-se a influência nos cálculos do parâmetro de aniquilação e nas contas de seções de choque diferenciais (especialmente a baixos ângulos). Além disso foram apresentados, pela primeira vez, dados de SCD para espalhamento de pósitron por He com boa concordância com os presentes na literatura. Os testes feitos com esses dois sistemas são um bom indicativo dessa inclusão e sugerem a necessidade de testes com moléculas ainda maiores e sistemas polares, com que se acredita fará grande diferença. Nesse momento, um estudo está sendo feito com a molécula de amônia.

Apesar de nenhuma das modificações no método ter resolvido sua dificuldade na descrição do processo de aniquilação, elas foram importantes passos no sentido de construir um método mais completo e preciso para a análise do espalhamento. Em especial, a inclusão da função f pode ter importantes implicações não apenas no estudo do espalhamento de pósitrons por moléculas, mas também quando usada no caso de colisões de elétrons como os projéteis incidentes. Isso porque, no caso eletrônico, é conhecida a presença de ressonâncias e de estados excitados que precisam da

descrição explícita de $l = 3$ para que boa concordância com os dados experimentais seja atingida.

Apêndice A

O Método Multicanal de Schwinger

Neste apêndice, é feita uma dedução detalhada do Método Multicanal de Schwinger (SMC) [42], discutido no Capítulo 3 desta tese. O objetivo será obter a expressão de trabalho para a amplitude de espalhamento.

A.1 A forma variacional da amplitude de espalhamento

Como visto no capítulo 3, podemos obter uma forma bilinear para o princípio variacional de Schwinger a partir das três definições equivalentes para a amplitude de espalhamento, dada por:

$$[f_{i,f}] = -\frac{1}{2\pi} \left[\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (\text{A.1})$$

A expressão acima dará a representação correta para amplitude de espalhamento, desde que as funções $|\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle$ e $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ sejam exatas. Para verificar que o funcional é variacionalmente estável para a amplitude de espalhamento vamos tomar variações sobre as funções $(\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}; \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)})$:

$$\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \rightarrow \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} + \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \quad (\text{A.2})$$

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rightarrow \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + \delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} . \quad (\text{A.3})$$

Se substituirmos A.2 em A.1, obteremos estabilidade variacional se:

$$\delta[f_{i,f}] = 0 \Rightarrow -\frac{1}{2\pi} \langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \left[V | S_{\vec{k}_i} \rangle - A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right] = 0 , \quad (\text{A.4})$$

ou ainda:

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

Para o caso de A.3 em A.1, têm-se que:

$$\delta [f_{i,f}] = 0 \Rightarrow -\frac{1}{2\pi} \left[\langle S_{\vec{k}_f} | V + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} \right] |\delta \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = 0 , \quad (\text{A.6})$$

ou seja:

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} = \langle S_{\vec{k}_f} | V . \quad (\text{A.7})$$

Tomando o complexo conjugado da equação anterior, obtem-se:

$$A^{(+)\dagger}|\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle = V|S_{\vec{k}_f}\rangle . \quad (\text{A.8})$$

Essa equação será equivalente a equação de Lippmann-Schwinger 3.1 somente se a condição

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)} \quad (\text{A.9})$$

for satisfeita.

Logo, temos que o princípio variacional de Schwinger de fato fornece um funcional variacionalmente estável para a amplitude de espalhamento, cuja condição de contorno está incluída diretamente pela função de Green. A partir deste fato, é possível expandir a função de onda em funções tentativas e obter uma expressão variacional para a amplitude de espalhamento. Contudo, a função de Green carrega todos os estados do contínuo. A relembrar, esta é dada por¹:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_e \int d^3k \frac{|\Phi_e; \vec{k}\rangle \langle \Phi_e; \vec{k}|}{\frac{k_e^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon} . \quad (\text{A.10})$$

A utilização da função de Green como descrita em A.10 se torna inviável de ser implementada computacionalmente. Isso porque ela inclui uma soma sobre todos os canais abertos e uma integração sobre os infinitos estados do contínuo. Para contornar este problema, vamos incluir um operador de projeção sobre os canais abertos de espalhamento, dado por:

¹onde o subscrito e representa um dos possíveis estados do alvo.

$$P \equiv \sum_e^{abertos} |\Phi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)| , \quad (\text{A.11})$$

fazendo, dessa forma, com que a função de Green só precise ser calculada nos canais energeticamente acessíveis. Projetando a equação de Lippmann-Schwinger sobre o espaço de canais abertos e multiplicando pelo potencial V , a equação passa a ser reescrita como:

$$A^{(+)}|\Psi_i^{(+)}\rangle = V|S_{\vec{k}_i}\rangle , \quad (\text{A.12})$$

com

$$A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)} . \quad (\text{A.13})$$

Na equação A.13, $G_P^{(+)}$ é a função de Green projetada sobre os canais abertos do alvo:

$$G_P^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_e^{abertos} \int d^3k \frac{|\Phi_e; \vec{k}\rangle \langle \Phi_e; \vec{k}|}{\frac{k_e^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon} . \quad (\text{A.14})$$

No entanto, apesar de solucionarmos o problema para a função de Green, temos que a condição A.9 deixa de ser respeitada, pois, geralmente:

$$[V, P] \neq 0 . \quad (\text{A.15})$$

Para consertar este problema resta, portanto, recuperar a informação física dos estados que não foram incluídos. Logo, pode-se inserir um segundo projetor, um projetor sobre os canais fechados de espalhamento, definido por:

$$Q \equiv 1 - P . \quad (\text{A.16})$$

Vamos projetar, agora, a equação de Schroedinger nos espaços de canais fechados e abertos:

$$(E - H_{N+1})[P + Q]\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = \hat{H}[P + Q]\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = 0 , \quad (\text{A.17})$$

em que:

$$\hat{H} \equiv E - H_{N+1} = \hat{H}_0 + V . \quad (\text{A.18})$$

Vamos analisar, inicialmente, o termo que envolve os canais abertos. Considerando a equação de Lippmann-Schwinger projetada no espaço P:

$$P\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = S_{\vec{k}_i} + G_P^{(+)}V\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} , \quad (\text{A.19})$$

podemos reescrever $\hat{H}P\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ como sendo:

$$\hat{H}P\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = \hat{H}[S_{\vec{k}_i} + G_P^{(\pm)}V\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}] . \quad (\text{A.20})$$

Usando o fato de que $(P + Q) = 1$, o termo correspondente aos canais fechados pode ser escrito como:

$$\hat{H}Q\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = (P + Q)\hat{H}Q\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = P\hat{H}Q\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + Q\hat{H}Q\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} . \quad (\text{A.21})$$

Usando que $P^2 = P$, $[P, \hat{H}_0] = 0$ e a definição A.18, pode-se reescrever a equação A.21 na forma:

$$\hat{H}Q\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = -PV\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + PVP\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}Q\hat{H}Q\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} . \quad (\text{A.22})$$

Somando as equações A.19 e A.22, pode-se obter a equação de Lippmann-Schwinger modificada:

$$A^{(+)}\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = VS_{\vec{k}_i} , \quad (\text{A.23})$$

com $A^{(+)}$ sendo definido por:

$$A^{(+)} = PVP + Q\hat{H}Q - VG_P^{(+)}V . \quad (\text{A.24})$$

Não é difícil perceber que o operador $A^{(+)}$ como descrito em A.24 satisfaz a condição A.9. Sendo assim, tem-se agora um funcional variacional para a amplitude de espalhamento que pode ser implementado computacionalmente. Sendo assim, a função de onda pode ser expandida em funções tentativa (configurações):

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle = \sum_{\nu, \mu} a_{\nu\mu}^{(\pm)} |\chi_{\nu\mu}\rangle , \quad (\text{A.25})$$

Com as configurações sendo dadas por um produto de um auto-estado do alvo ($\{\Phi_\nu\}$) e um orbital de espalhamento do pósitron ($\{\phi_\mu\}$):

$$|\chi_{\nu\mu}\rangle = |\Phi_\nu\rangle \otimes |\phi_\mu\rangle . \quad (\text{A.26})$$

Os coeficientes $a_{\nu\mu}^{(\pm)}$ podem ser obtidos de tal forma que a amplitude de espalhamento é extrema:

$$\frac{\delta f}{\delta a_{\nu\mu}^{(\pm)}} = 0 . \quad (\text{A.27})$$

Esse procedimento resultará, após algumas manipulações, na expressão de trabalho para a amplitude de espalhamento:

$$[f_{i,f}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\nu,\mu} \langle S_{\vec{k}_i} | V | \chi_\nu \rangle (d^{-1})_{\nu\mu} \langle \chi_\mu | V | S_{\vec{k}_f} \rangle , \quad (\text{A.28})$$

onde

$$d_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | A^{(+)} | \chi_\nu \rangle . \quad (\text{A.29})$$

Sendo assim, foi obtida uma expressão variacional para amplitude de espalhamento que pode ser implementada computacionalmente, mostrada na equação A.28.

Apêndice B

O Espalhamento de Pósitrons por CO_2

B.1 Introdução

Neste apêndice, são mostrados os resultados obtidos de um trabalho feito concomitantemente com os estudos anteriores, o espalhamento elástico de pósitron pelo dióxido de Carbono. Este estudo foi basicamente motivado pela presença de dados experimentais para seção de choque diferencial [22] e pelo trabalho completo já realizado no caso de espalhamento de elétrons por CO_2 [98], onde foi detectada a presença de um estado virtual. Vale salientar que este trabalho foi feito em parceria com o Dr. Felipe Arretche.

Duas contas foram realizadas para este alvo: a primeira utilizou a base 1 descrita no artigo de Lee *et al.* [97]; a segunda utilizou a terceira base presente no mesmo artigo. A diferença entre as duas contas está basicamente na presença de funções difusas na terceira base, o que a torna maior e mais flexível que a primeira. O motivo da realização de contas distintas para um mesmo alvo foi devido ao tamanho das bases e ao que poderia ser feito na época em que cada estudo foi realizado. A primeira base é menor e as contas usando-a foram realizadas num primeiro estudo [99]. Os resultados para as SCD estavam com um acordo razoável, porém os resultados para a seção de choque integral a baixíssimas energias (< 2.0 eV) estavam subestimados frente os dados experimentais [92]. A aquisição de novos computadores e resultados experimentais mais recentes para o mesmo alvo [100], que mostravam uma discordância dos dados presentes em [92]

para baixas energias, motivaram uma nova conta para este alvo. Os resultados para as duas contas são mostrados aqui, assim como as conclusões finais obtidas após os dois trabalhos.

B.2 Detalhes Computacionais

Para a primeira conta, obtivemos bons valores para a polarizabilidade ($2.79 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$) e energia do estado fundamental, -246.029 Hartree. Para segunda conta, apesar desta dar um resultado um pouco superior para a energia do estado fundamental, -246.022 Hartree, obtivemos uma polarizabilidade de $2.86 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, mais próxima do dado experimental de $2.911 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ [102].

As duas contas foram realizadas tanto na aproximação estática, como na estática mais polarização do alvo. Como o objetivo era o estudo em baixas energias, serão mostrados apenas os resultados na aproximação com polarização. Para fazer as excitações simples de forma mais eficientes, os orbitais polarizados (*Polarized Orbitals*) foram usados, cuja descrição pode ser encontrada com mais detalhes em [101]. Para a primeira conta (de aqui em diante denominada conta anterior), foram consideradas excitações simples de todos os orbitais buracos para todos os orbitais polarizados, gerando uma conta com 26352 configurações. Para a segunda conta realizada, as excitações foram feitas de duas formas distintas: a primeira considerou excitações de todos os orbitais ocupados para todos os polarizados (de aqui em diante chamada de DATA 1), dando um total de 42240 configurações; a segunda desprezou os orbitais de caroço nas excitações simples (de aqui em diante chamada de DATA 2), gerando 35775 configurações.

Para a segunda conta realizada, também foi feito um tratamento numérico em cada uma delas. Para DATA 1, foi usado o método da seção de choque integral e foi preciso retirar apenas 0.035% das configurações para atingir a convergência. Para DATA 2, foi usado o método do Born-na-Base, e retirou-se 0.075% das configurações usadas¹. Em ambos os casos, houve pouca modificação nas curvas após o tratamento numérico. Contudo, como os resultados são mais confiáveis após a análise numérica, são eles que serão apresentados. Na época em que a primeira conta foi feita, não havia ainda uma estratégia definida para realizar tratamento numérico nos cálculos, portanto nada foi feito com os dados obtidos para a conta anterior.

¹Ambos os métodos de tratamento numérico estão descritos no Capítulo 3 desta tese.

B.3 Resultados

Os resultados para a seção de choque integral podem ser vistos na figura B.1. Nela, pode-se notar a dificuldade que a conta anterior teve na descrição da SCI, ficando muito abaixo dos dados experimentais e das contas atuais de DATA 1 e de DATA 2 para energias inferiores a 2.0 eV. Os resultados mais atuais, da segunda conta, mostram que a diferença na forma como a polarização foi feita e as diferentes estratégias que foram usadas para tratar numericamente os dados obtidos não modificam muito os resultados pois, em ambos os casos, as curvas geradas foram muito semelhantes, mostrando a eficácia do método. Além disso, percebe-se uma boa concordância entre DATA 1(2) e os dados experimentais de Zecca *et al.* [100], que em baixas energias diferem um pouco dos apresentados em [92] e os de Sueoka e Hamada [103].

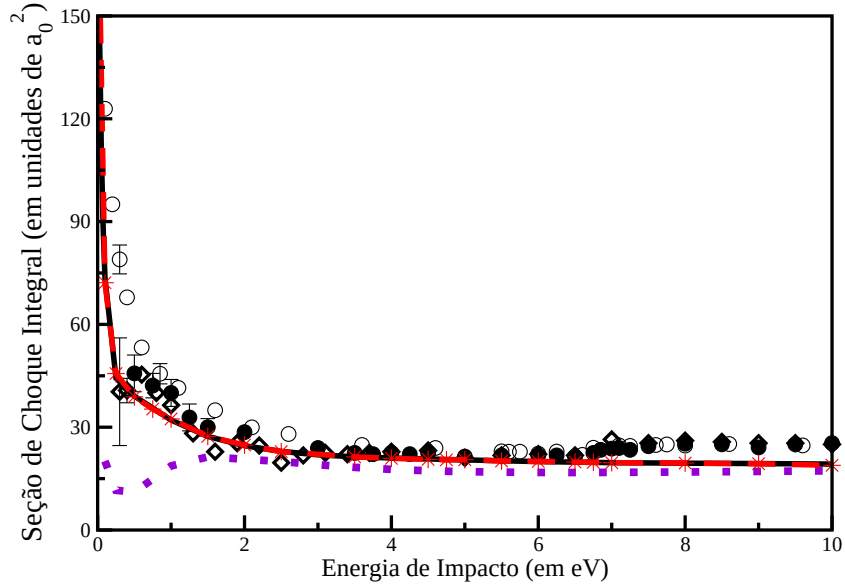


Figura B.1: Seção de Choque Integral para o espalhamento de pósitron por CO_2 . Linha pontilhada lilás: conta anterior; linha tracejada vermelha: DATA 1; linha preta: DATA 2; círculos cheios: dados experimentais de [92]; diamantes: medidas de Sueoka e Hamada [103]; círculos vazios: dados experimentais de Zecca *et al.* [100] (Barras de erros são mostradas quando maiores que os símbolos).

Com os resultados mais recentes, vê-se que o problema que existia antes abaixo de 2.0 eV

para a SCI não se encontra mais em DATA 1(2). Para melhor explicar a diferença, analisamos a contribuição apenas das simetrias A_g e B_{1u} (Figura B.2) à SCI². Neste caso, podemos ver que, na conta anterior, a simetria A_g mostrava a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend perto de 0.5 eV e um pico na simetria B_{1u} em torno de 1.15 eV. Como eles não coincidiam, a seção de choque integral somada nessa faixa de energia tinha o mínimo bem pronunciado, como mostrado na Fig. B.1. Com a segunda conta (sendo aqui representada apenas por DATA 1, já que esta coincide com DATA 2), temos que o pico e o mínimo estão na mesma posição em energia (em torno de 0.75 eV), e o pico dá a contribuição necessária para que a SCI cresça e concorde com os dados experimentais. Note que a diferença entre as duas contas é relativamente pequena, mas significativa, pois modifica drasticamente o resultado final somado. Este é um perfeito exemplo de como a conta para espalhamento de pósitrons por moléculas é sensível frente aos efeitos de polarização.

Os resultados para as autofases para ambas as simetrias mostradas na Fig. B.1 podem ser vistos na figura B.3. Como a conclusão obtida é a mesma para todas as contas, é apresentado aqui apenas os resultados obtidos com DATA 1. Na Figura B.3, nota-se que, apesar de DATA 1 apresentar um rápido crescimento da SCI quando a energia de impacto do pósitron incidente se aproxima de zero, comportamento típico de um estado virtual, não há formação do mesmo nesta conta. Podemos perceber também que o mínimo de Ramsauer-Townsend, como discutido no Capítulo 2, se faz presente exatamente quando a autofase passa por zero para a simetria A_g . Outro importante fator a ser comentado é referente ao pico da simetria B_{1u} que, apesar de se comportar como uma ressonância, sua autofase não indica que o seja. De fato, o pico apresentado parece ser um efeito apenas devido a presença da barreira de momento angular.

As seções de choque diferenciais podem ser vistas na Figura B.4. Podemos notar que os dados experimentais [22] mostram um mínimo presente sempre em torno de 60 graus em todas as energias aqui estudadas. Na primeira conta realizada, esse mínimo não foi reproduzido, nem o formato da curva obtida estava de acordo com os dados experimentais. Nota-se, no entanto, que apesar da conta nova não reproduzir fielmente os dados de [22], o formato da curva se assemelha muito mais aos dados experimentais quando comparada ao resultado da primeira conta realizada para este alvo. Analisando os dados apenas a 4.75 eV, percebe-se uma pequena diferença entre as curvas de DATA 1 e DATA 2 em baixos ângulos. Acredita-se que essa diferença venha não do fato de que

²Nesta conta, foi usado também que o CO_2 pertencia ao grupo de simetria D_{2h} .

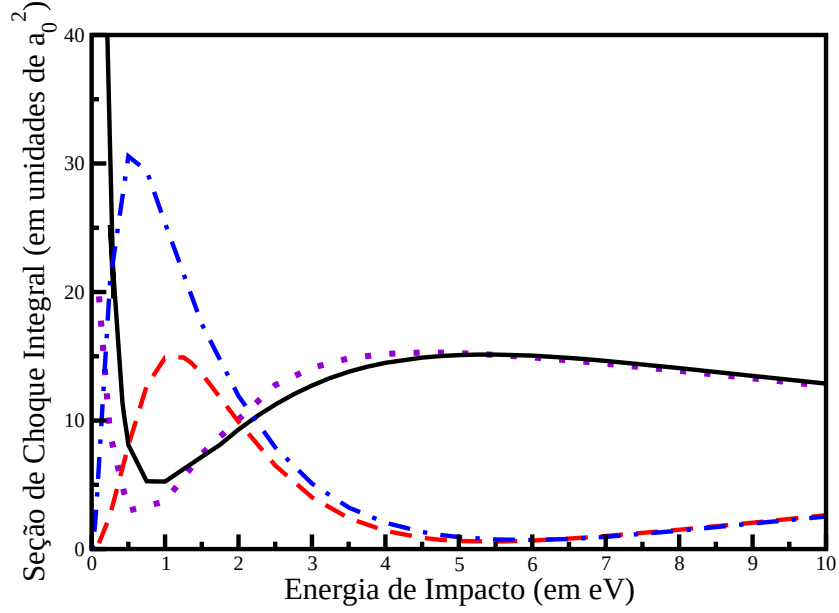


Figura B.2: Seção de Choque Integral para o espalhamento de pósitron por CO_2 para as simetrias A_g e B_{1u} . Curva tracejada lilás: conta anterior para a simetria A_g ; curva tracejada vermelha: conta anterior para a simetria B_{1u} ; linha preta: DATA 1 para a simetria A_g ; linha traço-ponto azul: DATA 1 para a simetria B_{1u} .

houve uma polarização diferente para cada conta, mas da diferença em estratégia adotada para o tratamento numérico. Para DATA 2, como foi afirmado previamente, usou-se a estratégia de Born-na-Base. Contudo, como foi comentado no Capítulo 3, pode-se ter tirado mais configurações do que a necessária, por exemplo, aquelas que representam momentos angulares maiores (que também trazem pequenos autovalores para V_{mn} , mas que são muito importantes na descrição do espalhamento a baixos ângulos).

B.4 Conclusões

Foram apresentadas duas contas realizadas para o espalhamento de pósitron por CO_2 . Com a conta atual, pode-se notar uma boa concordância com a seção de choque integral obtida experimentalmente por Zecca *et al.* [100]. No entanto, ainda não se obteve a concordância desejada para

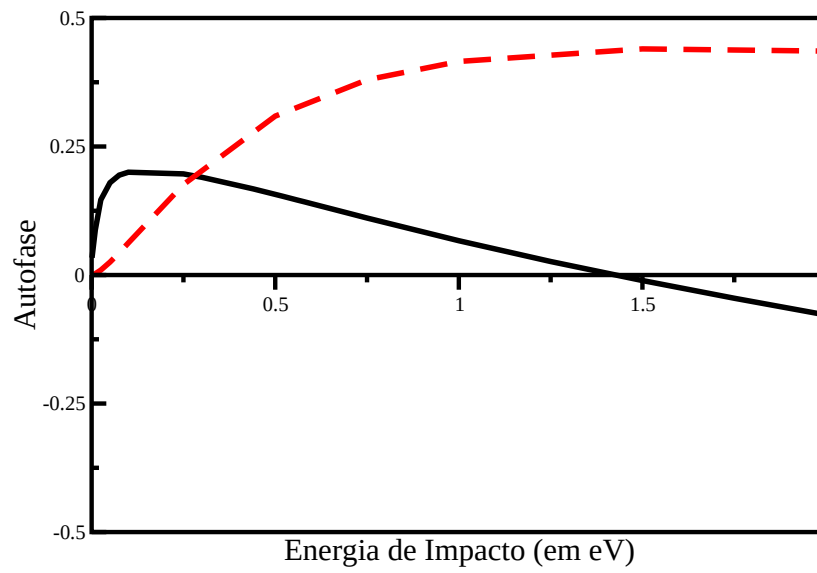


Figura B.3: Autofase para o espalhamento de pósitrons por CO_2 para as simetrias A_g e B_{1u} . Linha preta: DATA 1 para a simetria A_g ; linha traço-ponto vermelha: DATA 1 para a simetria B_{1u} .

a seção de choque diferencial, apesar do formato ser o mesmo dos dados experimentais de [22]. Resta saber se novos grupos, teóricos ou experimentais, vão obter novos resultados e medidas, para melhor analisar os dados aqui apresentados.

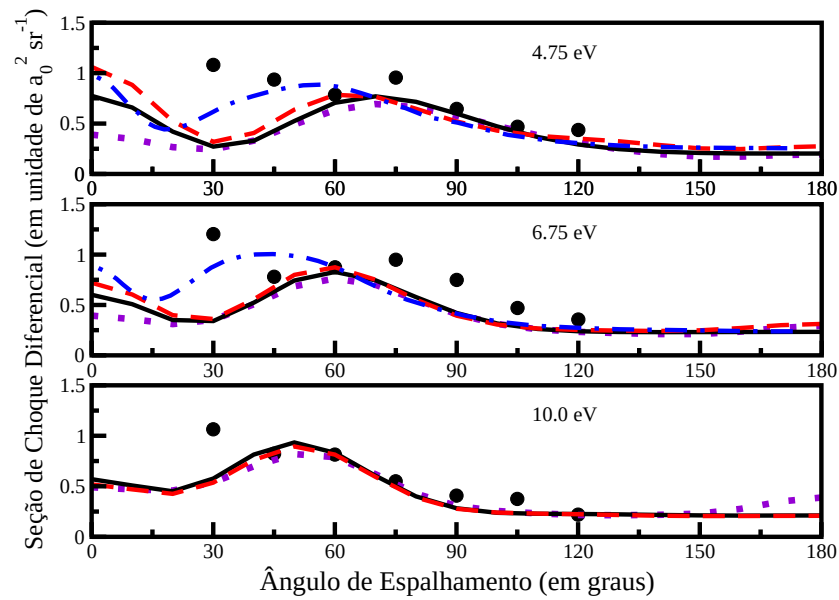


Figura B.4: Seção de Choque Diferencial para o espalhamento de pósitrons por CO_2 . Círculos: dados de [22]; linha tracejada lilás: conta anterior; linha traço-ponto azul: cálculo teórico de Gianturco e Paoletti [104]; linha tracejada vermelha: DATA 1; linha preta: DATA 2.

Apêndice C

Espalhamento de Elétrons por Moléculas

Neste apêndice, serão apresentados os trabalhos envolvendo espalhamento de elétrons por moléculas. Estes estudos foram desenvolvidos conjuntamente com o estudo de espalhamento de pósitrons, em colaboração com dois outros grupos, o do Prof. Dr. Márcio Henrique de Franco Bettega (Universidade Federal do Paraná) e o do Prof. Dr. Vincent McKoy (California Institute of Technology). Com o primeiro, foi analisado o efeito isomérico no espalhamento de elétrons por C_3H_4 . Com o segundo grupo, investigou-se o efeito da radiação no corpo-humano, mais especificamente, analisou-se o espalhamento de elétrons por bases de DNA.

C.1 Espalhamento de Elétrons por C_3H_4

C.1.1 Introdução

Este trabalho foi motivado por um conjunto de estudos realizados pelo grupo da Universidade Federal do Paraná, chefiado pelo Prof. Dr. Márcio Henrique de Franco Bettega, sobre o efeito isomérico no espalhamento de elétrons por hidrocarbonetos [105]-[107]. As contas realizadas nesse estudo haviam sido feitas todas na aproximação estático-troca, não adequada para a descrição em baixas energias. Logo, decidiu-se analisar os efeitos de polarização em dois isômeros do C_3H_4 , o aleno e o propeno. Especificamente para estes isômeros, trabalhos experimentais mostravam a presença de ressonâncias em baixas energias na seção de choque total [108, 109] (SCT), permitindo

a diferenciação entre eles. O trabalho de [109], ainda traz a seção choque integral obtida pelas seções de choque diferencial e uma conta da seção de choque elástica, calculada através do método de espalhamento-múltiplo contínuo. Além disso, resultados experimentais de seção de choque diferencial para os dois sistemas estavam disponíveis na literatura [110], com energias de impacto variando desde 1.5 até 100 eV, o que motivou um estudo mais detalhado para esses sistemas.

C.1.2 Detalhes Computacionais

Neste trabalho, utilizou-se o SMC para elétrons com pseudo-potenciais, como descrito em [80]. Para descrever os alvos, a base utilizada para realizar esta conta foi a mesma da descrita em [105] e a geometria usada da molécula foi aquela obtida em [111].

O propeno foi calculado na simetria C_s , apesar de pertencer ao grupo de simetria C_{3v} . Isso porque o programa do SMC só permite um plano de simetria para este alvo. O aleno foi descrito como pertencente ao grupo de simetria D_{2d} . Ao todo, foram usadas 8291 configurações para o aleno e 8359 configurações para o propeno. Apesar de ter sido realizada uma conta com mais polarização para o aleno optou-se, no final, por uma conta com a mesma quantidade de polarização que a que seria possível para o propeno. Isso permite a diferenciação dos dois isômeros apenas pelas características das moléculas, e não pela diferença na aproximação usada.

C.1.3 Resultados

Os resultados para a seção de choque integral para os dois sistemas podem ser vistos na Figura C.1. Nela, nota-se uma sensível melhora na descrição das ressonâncias de forma observadas para os dois sistemas quando os efeitos de polarização são incluídos, quando comparados aos dados experimentais de seção de choque total de [108, 109]. Contudo, o valor calculado para a posição da ressonância não é o mesmo do obtido experimentalmente. Em ambos os casos, a seção de choque elástica obtida em [109] se situa abaixo dos resultados obtidos pelo SMC. Uma comparação direta entre os dois isômeros pode ser vista na Figura C.2, onde podemos visualizar que o efeito isomérico ocorre entre 1 e 10 eV, como observado experimentalmente.

Nas Figuras C.3 e C.4 podemos ver as seções de choque diferenciais para algumas energias selecionadas¹. Para os dados envolvendo o propeno, a amplitude de espalhamento foi completada

¹Para uma análise mais completa de todas as SCD's obtidas para esses sistemas, ver [112].

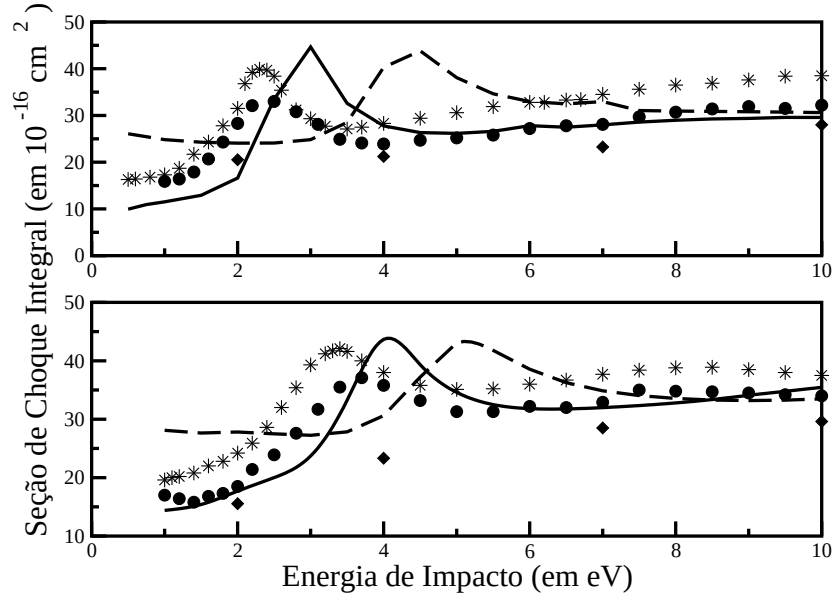


Figura C.1: Seção de Choque Integral para espalhamento de elétrons por isômeros de C_3H_4 . Painel superior: aleno; painel inferior: propeno. Em ambos os casos: linha tracejada: conta na aproximação estático-troca; linha cheia: conta na aproximação estático-troca mais polarização do alvo; asteriscos: dados experimentais de SCT de [108]; círculos: experimento de SCT de [109]; diamantes: seção de choque elástica de [109].

com a amplitude de espalhamento do potencial de dipolo calculada via primeira aproximação de Born. Em ambos os casos, vemos um acordo razoável para a conta estático-troca mais polarização do alvo em relação aos dados experimentais de [110] quando comparada à conta puramente na aproximação estático-troca. No entanto, em energias muito baixas, a concordância ainda não é plenamente satisfatória. A Figura C.5 mostra as comparações das SCD's entre o aleno e o propeno. Nota-se que o efeito isomérico é mais facilmente percebido para baixas energias, principalmente em baixos ângulos devido à presença do momento de dipolo do propeno. Conforme a energia aumenta, o efeito isomérico desaparece nas seções de choque diferenciais.

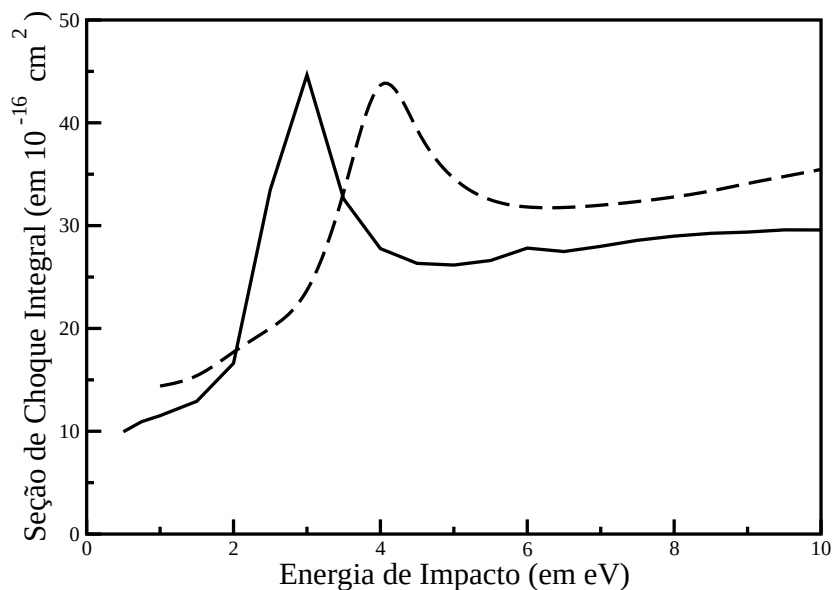


Figura C.2: Seção de Choque Integral para espalhamento de elétrons por isômeros de C_3H_4 . Linha tracejada: conta para o propeno; linha cheia: conta para o aleno.

C.1.4 Conclusões

Este estudo mostrou o efeito da polarização no espalhamento de elétrons por C_3H_4 , mais especificamente, nos isômeros aleno e propeno. A seção de choque integral difere entre os dois alvos principalmente na posição da ressonância de forma encontrada. As seções de choque diferenciais obtidas mostram uma boa concordância qualitativa com os dados experimentais, e quantitativa conforme a energia do elétron incidente aumenta. O efeito isomérico nas SCD's é facilmente notado em baixas energias, desaparecendo para energias maiores.

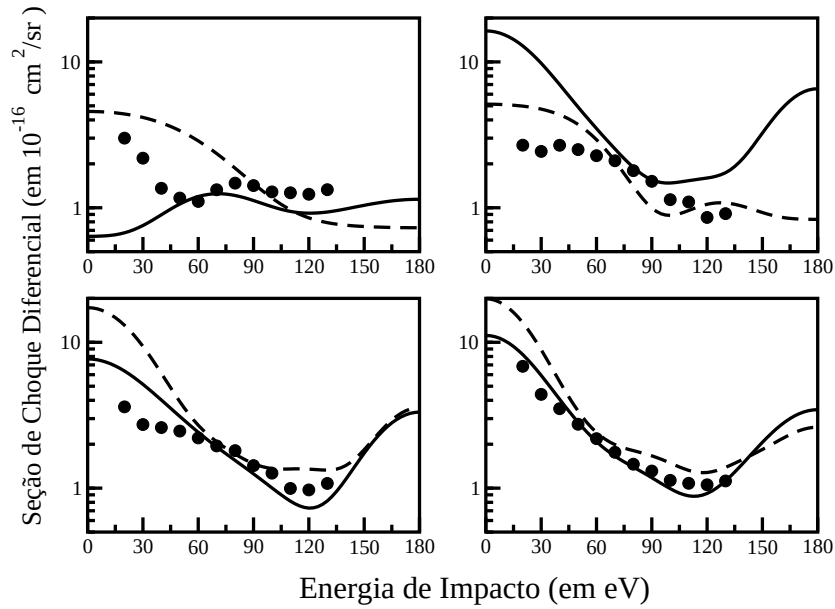


Figura C.3: Seção de Choque Diferencial para espalhamento de elétrons por aléno. Painel superior esquerdo: 1.5 eV; painel superior direito: 3.0 eV; painel inferior esquerdo: 5.0 eV; painel inferior direito: 7.0 eV. Em todos os gráficos: linha tracejada: conta na aproximação estático-troca; linha cheia: conta na aproximação estático-troca mais polarização; círculos cheios: experimento de [110].

C.2 Espalhamento de Elétrons por Constituintes do DNA

C.2.1 Introdução

O estudo dos efeitos da radiação no corpo humano tem sido objeto de grande interesse em todo o mundo por muitas décadas. Uma das principais consequências da exposição à radiação é o câncer, que pode ser fatal em muitos casos. O dano principal, no entanto, não é resultado do impacto inicial de partículas ou radiação de altas energias em moléculas de DNA. Na verdade, numerosos estudos mostraram que as principais lesões encontradas, como mutação e recombinação genética, assim como a quebra simples (*single strand break*, SSB) ou dupla (*double strand break*, DSB) na cadeia de DNA [113, 114, 115] são provenientes da interação dos produtos secundários, onde os elétrons de baixas energias (EBE) são os mais abundantes [116]. Aproximadamente 5×10^4 elétrons secundários com energia até 20 eV são criados por MeV de quanta incidente [117]-[120].

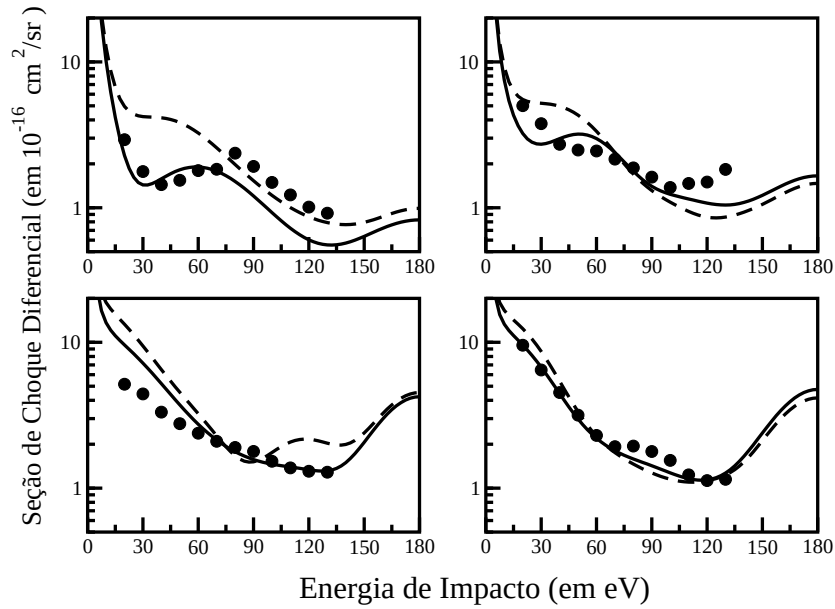


Figura C.4: Seção de Choque Diferencial para espalhamento de elétrons por propeno. Paineis superior esquerdo: 1.5 eV; painel superior direito: 3.0 eV; painel inferior esquerdo: 5.0 eV; painel inferior direito: 7.0 eV. Em todos os gráficos: linha tracejada: conta na aproximação estático-troca; linha cheia: conta na aproximação estático-troca mais polarização; círculos cheios: experimento de [110].

Recentemente, o grupo chefiado por Léon Sanche [57], da Universidade de Sherbrooke, Canadá, realizou uma experiência onde um feixe de EBE incide sobre um filme fino de DNA. Com isso, ele observou que mesmo os elétrons com energia inferior ao limiar de ionização podem causar sérios danos ao DNA como SSB e DSB. Seus resultados mostraram que a quebra da cadeia tinha uma forte dependência com a energia do elétron incidente. Essa dependência foi atribuída à presença de um estado ressonante do composto elétron-DNA, seguido de fragmentação local. O pico observado é, aproximadamente, duas ordens de grandeza maior do que o encontrado quando a partícula incidente é o fóton secundário, em energia similar [121]; mostrando que a quantidade de estrago produzido ao DNA não só depende da energia, como também do tipo de partícula incidente.

Estudos mais detalhados sobre o fenômeno foram realizados [58]-[61]. Experimentos em que um

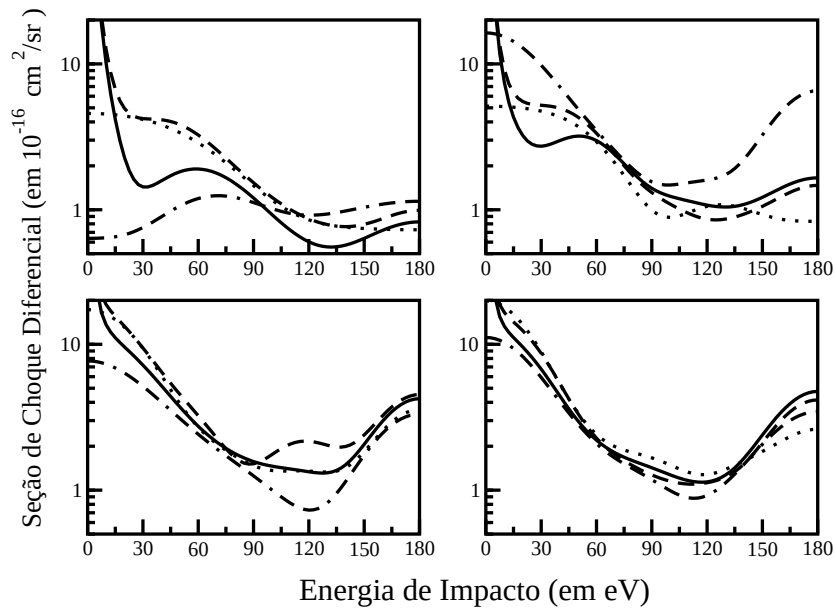


Figura C.5: Seção de Choque Diferencial para espalhamento de elétrons por aleno e propeno. Painel superior esquerdo: 1.5 eV; painel superior direito: 3.0 eV; painel inferior esquerdo: 5.0 eV; painel inferior direito: 7.0 eV. Em todos os gráficos: linha pontilhada: conta na aproximação estático-troca para aleno; linha traço-traço-ponto: conta na aproximação estático-troca mais polarização para o aleno; linha tracejada conta na aproximação estático-troca para o propeno; linha cheia: conta na aproximação estático-troca mais polarização para o propeno.

feixe de EBE incidia sobre filmes finos formados apenas pelas bases do DNA (Timina, Citosina, Adenina e Guanina), mostrou a fragmentação diretas desses compostos. Nesse caso, os ânions resultantes (como, por exemplo: H^- , OH^- , e O^-) da fragmentação dessas bases foram analisados, tendo sido obtida uma razoável quantidade dos mesmos quando a energia do elétron incidente era inferior a 10 eV, concordando com as observações iniciais.

Burrow *et al.* [122], através de um experimento de espectroscopia de emissão de elétrons, determinaram a presença de três ressonâncias e a posição em energia de cada uma delas para as bases de DNA, como mostra a Tabela C.2.1. Os elétrons incidentes, portanto, poderiam ficar presos em uma dessas ressonâncias, levando à dissociação molecular.

O objetivo principal deste trabalho foi realizar contas de espalhamento de elétrons pelas bases

Composto	Ressonância 1 (eV)	Ressonância 2 (eV)	Ressonância 3 (eV)
Timina	0.29	1.71	4.05
Citosina	0.32	1.53	4.50
Adenina	0.54	1.36	2.17
Guanina	0.46	1.37	2.36

Tabela C.1: Energia onde ocorre cada umas das três ressonâncias detectadas em [122] para as bases de DNA na presença de elétrons.

de DNA e do açúcar (2-deoxirribose, presente no “esqueleto” da cadeia) para identificar a presença dessas ressonâncias, precursoras da quebra da cadeia de DNA por incidência de elétrons.

C.2.2 Detalhes Computacionais

A obtenção da geometria de cada uma das bases e do 2-deoxirribose foi feita usando o programa GAMESS [123] e uma de suas bases internas, a 6-31G(d) combinada com a teoria de perturbação Möller-Plesset (MP2). Como este trabalho foi realizado em colaboração com o grupo do California Institute of Technology, utilizou-se o mesmo método usado em Campinas, o Método Multicanal de Schwinger, mas em sua versão paralelizada [124]. Na versão paralelizada, a integral numérica, que no grupo da Unicamp é resolvida usando quadraturas de Gauss-Legendre, é resolvida utilizando-se quadraturas de Lebedev [125].

As contas foram realizadas na aproximação estático-troca em sua maioria, com uma única utilização de polarização nas contas com a timina. Para as contas envolvendo a timina e a citosina, usou-se uma base interna do GAMESS [123], a TZV-G++(3p, 3d), da qual retiramos todas as combinações de $x^2 + y^2 + z^2$ formadas pelas funções tipo d ; para aquelas envolvendo a adenina, a guanina e o 2-deoxirribose, por serem moléculas maiores ou com menos simetria², foi usada a base 6-311++(d,p), onde também retiramos as combinações $x^2 + y^2 + z^2$. Essa base é um pouco menor que a anterior e permitiu que contas fossem realizadas para o restante dos sistemas.

Na conta envolvendo polarização da timina, as excitações simples foram realizadas dos orbitais

²As quatro bases de DNA foram feitas como sendo pertencentes ao grupo de simetria C_s , que tem duas representações irredutíveis, A' e A'' . Como o açúcar não possui nenhum eixo de simetria, seu cálculo foi realizado como pertencente ao grupo C_1 .

buraco mais externo para os três orbitais virtuais modificados (*modified virtual orbitals* [126], MVO) de mais baixa energia. Esses MVO's são obtidos através da função de onda do cátion, de onde foram retirados 6 elétrons do alvo. Por ser uma conta muito mais complexa, fixou-se apenas em uma das simetrias do sistema, a A'', que teoricamente conterá as ressonâncias vistas. Apenas para esta simetria, a conta foi feita com 8748 configurações.

C.3 Resultados

Na Figura C.6, podemos ver o resultado obtido para o espalhamento de elétrons pela timina para as duas simetrias separadamente. Na simetria A', vemos um grande crescimento da SCI em baixas energias, que ocorre pela presença de um grande momento de dipolo da timina, calculado em 5.087 Debye. No caso da simetria A'', podemos ver a presença de três ressonâncias, como esperado. Elas estão posicionadas a 2.21, 4.25 e 7.8 eV. Esses valores são mais altos que os mostrados na Tabela C.2.1, como era de se esperar para uma conta estática.

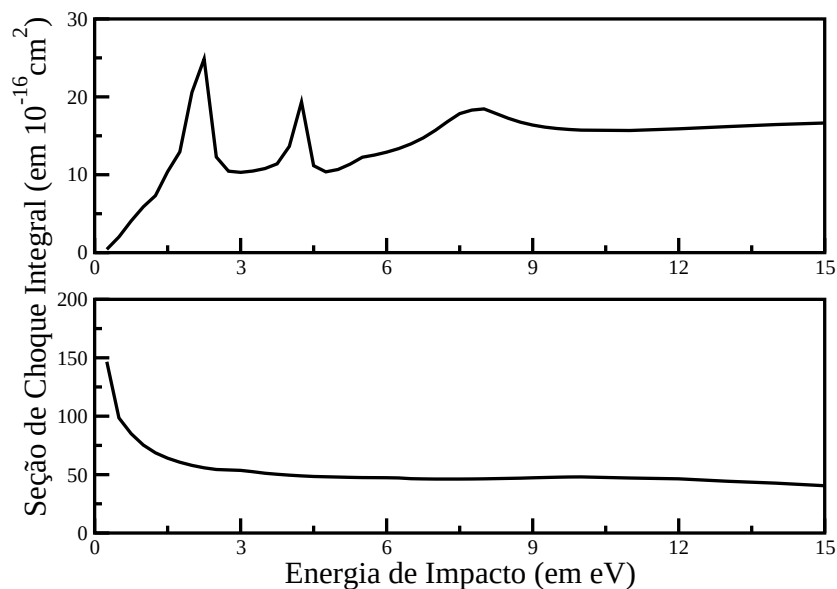


Figura C.6: Seção de Choque Integral para espalhamento de elétrons por timina na aproximação estático-troca. Painel superior: resultado para a simetria A''; painel inferior: resultado para a A'.

Na conta com polarização para este alvo mostrada na Figura C.7, podemos ver as ressonâncias previstas, além de mais uma. As ressonâncias reais seriam aquelas posicionadas em 0.3, 2.0 e 5.67 eV. As duas primeiras estariam de acordo com os dados de [122], que as posiciona em 0.29 e 1.71 eV. A discrepância observada para a terceira ressonância pode ser devido ao acoplamento desta com ressonâncias tipo *core-excited* para os estados tripleto de baixa energia, como é mostrado em [127]. O pico presente em 1.25 eV pode ser creditado a problemas numéricos na conta. Os valores aqui encontrados estão de acordo com outras contas mostradas em [65] e mais próximos dos dados experimentais do que o resultado de Tonzani e Green [128], que se utilizam de um potencial modelo local para simular os efeitos de troca e polarização, posicionando as ressonâncias em 2.4, 5.5 e 7.9 eV.

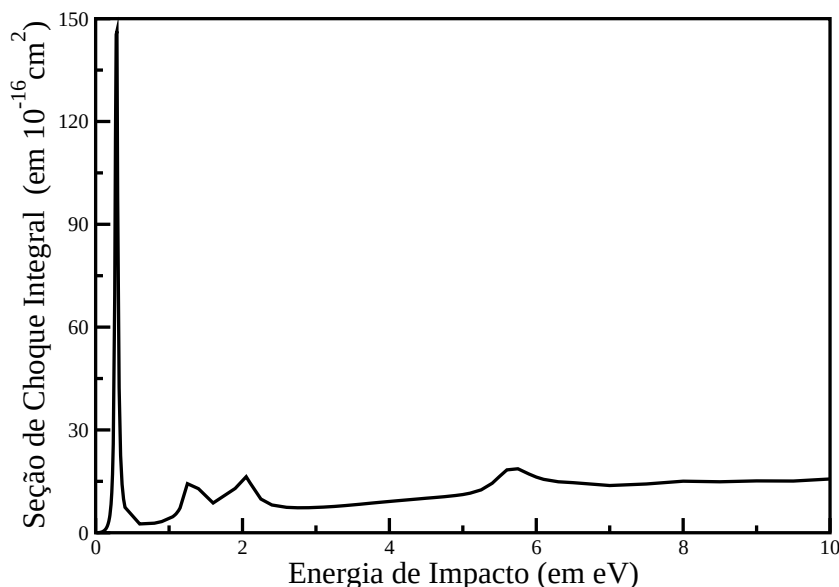


Figura C.7: Seção de Choque Integral para espalhamento de elétrons por timina na aproximação estático-troca mais polarização do alvo para a simetria A”.

Os resultados da conta estático-troca para o espalhamento de elétrons pela citosina podem ser vistos na Figura C.8. Podemos notar ainda o comportamento da seção de choque na simetria A’ devido à presença do dipolo da citosina, calculado em 7.44 Debye. A conta realizada posiciona as ressonâncias em 2.3, 4.3 e 9.2 eV. Se fizermos o mesmo deslocamento em energia observado

com a polarização da timina com a inclusão da polarização (ou seja, deslocar os três picos para a esquerda em 2.0 eV, aproximadamente), teríamos as ressonâncias em 0.3, 2.3 e 7.2 eV, mais próximas dos dados experimentais [122] e de acordo com os valores encontrados em [65]. Tonzani e Green [128], posicionam as ressonâncias em 1.7, 4.3 e 8.1 eV, muitos próximos dos nossos resultados na aproximação estático troca.

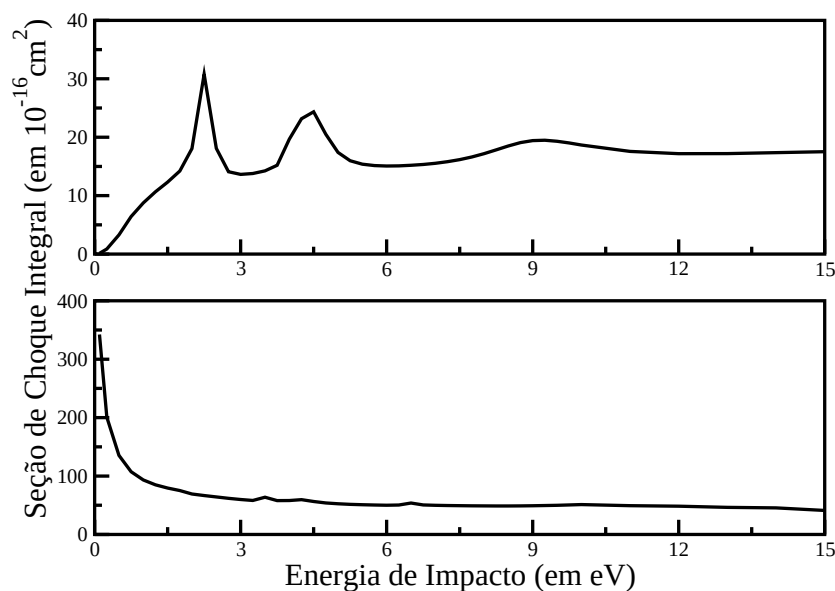


Figura C.8: Seção de Choque Integral para espalhamento de elétrons por citosina na aproximação estático-troca. Painel superior: resultado para a simetria A”; painel inferior: resultado para a A’.

A Figura C.9 mostra os resultados para a adenina (painel superior) e para a guanina (painel inferior) para as duas simetrias já somadas. Os momentos de dipolos calculados para cada molécula são de 2.597 e 7.657 Debye, respectivamente. Apesar do momento de dipolo da adenina ser o menor dos calculados até o presente momento, não foi possível reproduzir o comportamento correto da seção de choque, já que a SCI cai abruptamente quando se aproxima de zero, dando a falsa impressão de uma ressonância à 0.3 eV. Isso pode ser explicado pela falta de funções para a descrição do dipolo. Winstead e McKoy mostraram em [63], para o caso do 2-deoxirribose, que a presença de funções difusas tipo *s* e *p* num centro extra na direção do dipolo são importantes para obter o comportamento correto da SCI a baixas energias. No caso da adenina, podemos ver 4 picos,

assim como detectados posteriormente em [64], posicionados em em 3.0, 3.8, 4.9 e 10.0 eV. Uma análise da polarização em [64], posiciona os três primeiros picos em energias mais baixas e o quarto pico, afetado por problemas numéricos, não é mostrado. Tonzani e Green [128] posicionam suas ressonâncias a 2.4, 3.2, 4.4 e 9 eV, não muito diferentes dos resultados estáticos obtidos. No caso da guanina, os picos estariam em 3.3, 4.8 e 7.8 eV, próximos também da conta de [128], que resultou em picos ressonantes a 2.4, 3.8 e 4.8 eV, a não ser pela posição da última ressonância. Em [64] discute-se que, mesmo com a inclusão dos efeitos de polarização, bons resultados para a guanina são difíceis de obter. Esses resultados, diferentemente do caso da citosina, se forem deslocados de 2.0 eV ainda ficariam longe dos picos obtidos experimentalmente em [122].

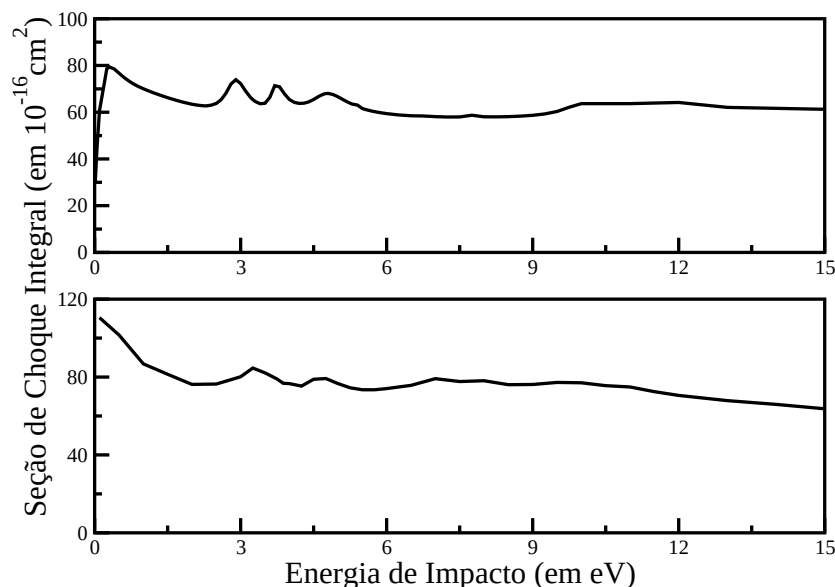


Figura C.9: Seção de Choque Integral para espalhamento de elétrons por adenina (painel superior) e por guanina (painel inferior) na aproximação estático-troca.

O resultado obtido para a seção de choque integral no caso do 2-deoxirribose pode ser visto na Figura C.10. Podemos perceber, assim como foi notado para o caso da adenina, a queda da SCI próximo de zero, mesmo com seu momento de dipolo tendo sido calculado em 2.63 Debye. No entanto, assim como salientado em [63], não foram usadas funções difusas extras para melhor

descrever o dipolo. Os resultados mostram um mínimo em torno de 5.0 eV e um máximo largo entre 10 e 16 eV, indicando provavelmente uma sobreposição de ressonâncias, como descrito em [63].

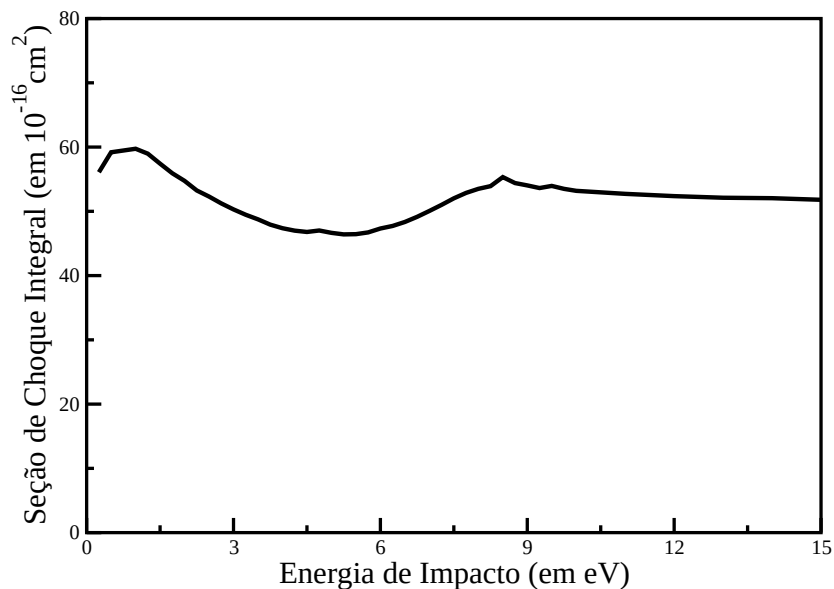


Figura C.10: Seção de Choque Integral para espalhamento de elétrons por 2-deoxirribose na aproximação estático-troca.

C.3.1 Conclusões

Nesta seção, foram mostrados os resultados obtidos em parceria com o grupo do California Institute of Technology sobre espalhamento de elétrons por bases de DNA. Os resultados, majoritariamente obtidos na aproximação estático-troca, foram importantes para gerar as bases de um estudo mais completo realizado pelo grupo [62]-[65]. Em todos os casos, ressonâncias físicas foram encontradas que explicariam o aprisionamento temporário de um elétron incidente e que, conseqüentemente, poderiam levar à quebra simples ou dupla da cadeia de DNA.

Bibliografia

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (London) **A117**, 610 (1928); *ibid.*, **A118**, 351 (1928).
- [2] C. D. Anderson, Phys. Rev. **43**, 491 (1933).
- [3] P. M. S. Blackett e G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. A **139**, 699 (1933).
- [4] S. N. Gupta, W. W. Repko, C. J. Suchyta III, Phys. Rev. D **40**, 4100 (1989).
- [5] K. Pachucki, Phys. Rev. A **56**, 297 (1997).
- [6] S. G. Karshenboim, Int. Journ. of Mod. Phys. A **19**, 3879 (2004).
- [7] M. Amoretti *et al.*, Nature **419**, 456 (2002).
- [8] G. Gabrielse *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 213401 (2002).
- [9] N. Guessom, P. Jean e W. Gillard, Astron. and Astrophys. **436**, 171 (2005).
- [10] L. Zhang e Z. J. Jiang, Astroph. Journ. **632**, 523 (2005).
- [11] M. Casse, B. Cordier, J. Paul e S. Schanne, Astroph. Journ. **602**, L17 (2004).
- [12] R. L. Wahl, Principles and Practice of Positron Emission Tomography, Editora Lippincott, Williams and Wilkins, Philadelphia (2002).
- [13] C. Hugenschmidt, U. Holzwarth, M. Jansen, S. Kohn e K. Maier, Journ. Non-Crist. Solids **217**, 72 (1997).
- [14] S. Tanigawa, Hyperfine Interact. **79**, 575 (1993). R. Krause-Rehberg, H. S. Leipner, T. Abgarjan e A. Polity, Appl. Phys. A **66**, 599 (1998).

- [15] H. Häkkinen, S. Mäkinen e M. Manninen, Europhys. Lett. **9** 809 (1989).
- [16] J. W. Schearer e M. Deutsch, Phys. Rev. **76**, 462 (1949).
- [17] M. Deutsch, Phys. Rev., **82** 866 (1951).
- [18] W. Cherry, Tese de Doutorado (não publicada), Universidade de Princeton (1958).
- [19] D. E. Grocer, D. G. Costello, J. W. McGowan e D. F. Herring, Bull. Amer. Phys. Soc. **13**, 1397 (1968).
- [20] M. Charlton, Rep. Prog. Phys. *48*, 737 (1985).
- [21] P. G. Coleman e J. D. McNutt, Phys. Rev. Lett. **42**, 1130 (1979).
- [22] D.A. Przybyla, W. Addo-Asah, W.E. Kaupilla, C.K. Kwan and T.S. Stein, Phys. Rev. A **60**, 359 (1999).
- [23] T. J. Murphy e C. M. Surko, Phys. Rev. Lett. **67**, 2954 (1991).
- [24] R. G. Greaves e C. M. Surko, Phys. Plasma **4**, 1528 (1997).
- [25] K. Iwata, G. F. Gribakin, R. G. Greaves e C. M. Surko, Phys. Rev. Lett. **61**, 022719 (2000).
- [26] J. P. Sullivan, S. J. Gilbert, J. P. Marler, L. D. Barnes, S. J. Buckman e C. M. Surko, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **192**, 3 (2002).
- [27] J. P. Sullivan *et al.*, em “Absolute Differential Cross Section for Positron Scattering from Helium”, Programme and Book of Abstracts of the *XIV International Workshop on Low Energy Positron and Positronium Physics*, Editado por J. Walters and N. J. Mason.
- [28] C. Schwartz, Phys. Rev. **124**, 1468 (1991).
- [29] J. W. Humberston, Can. Journ. of Phys. **60**, 591 (1982).
- [30] C. J. Brown e J. W. Humberston, Journ. of Phys. B: At. Mol. And Opt. Phys. **18**, L401 (1985).
- [31] J. W. Humberston, P. Van Reeth, M. S. T Watts e W. B. Meyerhof, Journ. of Phys. B: At. Mol. And Opt. Phys. **30**, 2477 (1997).

- [32] P. Van Reeth e J. W. Humberston, Journ. of Phys. B: At. Mol. And Opt. Phys. **32**, 3651 (1999).
- [33] V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, W. A. King, B. N. Miller e O. P. Sushkov, Journ. of Phys. B: At. Mol. And Opt. Phys. **27**, 2639 (1994).
- [34] G. F. Gribakin e J. Ludlow, Phys. Rev. A. **70**, 032720 (2004).
- [35] E. A. G. Armour, D. J. Baker e M. Plummer, Journ. of Phys. B: At. Mol. And Opt. Phys. **23**, 3057 (1990).
- [36] G. Danby e J. Tennyson, Journ. of Phys. B: At. Mol. And Opt. Phys. **23**, 1005 (1990).
- [37] E. A. G. Armour e M. Plummer, Journ. of Phys. B: At. Mol. And Opt. Phys. **24**, 4463 (1991).
- [38] G. Danby e J. Tennyson, Journ. of Phys. B: At. Mol. And Opt. Phys. **24**, 3517 (1991).
- [39] A. Jain e D. G. Thompson, Journ. of Phys. B: At. Mol. And Opt. Phys. **16**, 1113 (1983).
- [40] A. Jain e F. A. Gianturco, Journ. of Phys. B: At. Mol. And Opt. Phys. **24**, 2387 (1991).
- [41] F. A. Gianturco, T. Mukherjee e A. Ochigrossi, Phys. Rev. A **64**, 032715/1 (2001).
- [42] J. S. E. Germano e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **47**, 3976 (1993).
- [43] E. P. da Silva, J. S. E. Germano e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **49**, R1527 (1994).
- [44] K. Takatsuka e V. McKoy, Phys. Rev. A **24**, 2473 (1981).
- [45] K. Takatsuka e V. McKoy, Phys. Rev. A **30**, 1734 (1984).
- [46] J. L. S. Lino, J. S. E. Germano, E. P. da Silva, e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **58**, 5 (1998).
- [47] E. P. da Silva, J. S. E. Germano e M. A. P. Lima, Phys. Rev. Lett. **77**, 1028 (1996).
- [48] C. R. C. de Carvalho, M. T. do N. Varella, M. A. P. Lima, E. P. da Silva e J. S. E. Germano, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **171**, 33 (2000).
- [49] M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima e L. G. Ferreira, Journ. of Chem. Phys. **111**, 157 (1999).

- [50] F. Arretche, R. F. da Costa, S. d'A. Sanchez, A. N. S. Hisi, E. M. de Oliveira, M. T. do N. Varela e M. A. P. Lima, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **247**, 13 (2006).
- [51] M. T. do N. Varela, C. R. C de Carvalho and M. A. P. Lima, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **192**, 225 (2002).
- [52] I.A. Ivanov, J. Mitroy, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33**, L831-L837 (2000).
- [53] A. Igarashi, M. Kimura e I. Shimamura, Phys. Rev. Lett. **89**, 123201 (2002).
- [54] R. A. Frosch, Sci. Am. **283**, 180 (1995).
- [55] J. M. Ajello e D. Shemansky, J. Geophys. Res. **90**, 9845 (1985).
- [56] D. W. Norcross e L. A. Collins, Adv. Atom. Mol. Phys. **18**, 341 (1982).
- [57] B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels e L. Sanche, Science **287**, 1658 (2000).
- [58] X. Pan, P. Cloutier, D. Hunting e L. Sanche, Phys. Rev. Lett. **90**, 208102-1 (2003).
- [59] S. Denifl, S. Ptasinska, M. Cingel, S. Matejcik, P. Scheier e T. D. Mark, Chem. Phys. Lett. **377**, 74 (2003).
- [60] S. Denifl, S. Ptasinska, M. Probst, J. Hrusak, P. Scheier e T. D. Mark, J. Phys. Chem. A **108**, 6562 (2004).
- [61] F. Martin, P. D. Burrow, Z. Cai, P. Cloutier, D. Hunting e L. Sanche, Phys. Rev. Lett. **93**, 068101-1 (2004).
- [62] C. Winstead e V. McKoy, J. Chem. Phys. **125**, 174304 (2006).
- [63] C. Winstead e V. McKoy, J. Chem. Phys. **125**, 074302 (2006).
- [64] C. Winstead e V. McKoy, J. Chem. Phys. **125**, 244302 (2006).
- [65] C. Winstead, V. McKoy, e S. d'A. Sanchez, J. Chem. Phys. **127**, 085105 (2007).
- [66] A. Garscadden, Z. Phys. D **24**, 97 (1992); W. M. Huo e Y. K. Kim, IEEE Trans. Plasma Sci. **27**, 1225 (1999).

- [67] A. Grill, Cold Plasma Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications, Wiley-IEEE Press, New York (1994).
- [68] H. Yasuda, Plasma Polymerization, Academic Press, Orlando (1985); R. d'Agostino, F. Fracassi e F. Illusi, Polym. Mat. Sci. Eng. **62**, 157 (1990).
- [69] M. J. Baldwin, S. C. Haydon e M. P. Fewell, Surf. Coat. Tech. **97**, 97 (1997); A. J. Ptak, K. S. Ziemer, M. R. Millechia, C. D. Stinespring e T. H. Myers, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G3.10 (1999).
- [70] R. Gadri, J. R. Roth e T. C. Montie, Surf. Coat. Tech. **131**, 528 (2000); E. Stoffels, High Temp. Mat. Proces. **6**, 191 (2002).
- [71] M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima e L. G. Ferreira, "Electron Collision with C_3OH " em *Book of Abstracts*, XXV International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collision, Freiburg, Germany; R. F. da Costa, M. H. F. Bettega e M. A. P. Lima, "Electronic Excitation of Methanol and Ethanol by Electron Impact" em *Book of Abstracts*, XV Interantional Symposium on Electron-Molecule Collision and Swarms, Reading, Inglaterra; H. R. da Rocha, R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega e M. A. P. Lima, "Low-energy Positron Collisions with Methanol" em *Book of Abstracts*, XIV International Workshop on Low Energy Positron and Positronium Physics, Reading, Inglaterra.
- [72] C. J. Joachain, "Quantum Collision Theory", North-Holland, Amsterdam, 1975.
- [73] C. R. C. de Carvalho, M. T. do N. Varella, M. A. P. Lima e E. P. da Silva, Phys. Rev. A **68**, 062706 (2003).
- [74] K. Iwata, R. G. Greaves e C. M. Surko, Phys. Rev. A **55**, 3586 (1997).
- [75] S. Tang, M. D. Tinkle, R. G. Greaves e C. M. Surko, Phys. Rev. Lett. **68**, 3793 (1992).
- [76] K. Iwata, R. G. Greaves, T. J. Murphy, M. D. Tinkle e C. M. Surko, Phys. Rev. A **51**, 473 (1995).
- [77] W. E. Kauppila, E. G. Miller, H. F. M. Mohamed, K. Pipinos, T. S. Stein, E. Surdutovich, Phys. Rev. Lett. **93**, 113401 (2004).

- [78] R. F. da Costa, “Aprimoramento da Representação do Alvo no Método Multicanal de Schwinger para o Espalhamento de Elétrons por Moléculas”, tese de doutoramento, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp, 2004.
- [79] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [80] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira e M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993).
- [81] P. Chaudhuri, M. T. do N. Varella, C. R. C. de Carvalho, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **69**, 042703 (2004).
- [82] F. Arretche, “Excitações Eletrônicas por Impacto de Pósitrons via Método Multicanal de Schwinger”, tese de doutoramento, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp, 2006.
- [83] A. Das e A. C. Melissinos, “Quantum Mechanics: A Modern Introduction”, Gordon and Breach, New York, 1986.
- [84] A. Pineda e J. Soto, *Phys. Rev. D* **59**, 016005 (1998).
- [85] T. Mizogawa, Y. Nakayama, T. Kawaratani e M. Tosaki, *Phys. Rev. A* **31**, 2171 (1985).
- [86] H. Wu, I. Bray, D. V. Fursa e A. T. Stelbovics, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **37**, L1-L6 (2004).
- [87] G. P. Karwasz, D. Pliszka, A. Zecca e R. S. Brusa, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **240**, 666 (2005).
- [88] A. Zecca, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **251**, 517 (2006).
- [89] G. P. Karwasz, R. S. Brusa e D. Pliszka, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **251**, 520 (2006).
- [90] J. Mitroy, *Phys. Rev. A* **72**, 062707 (2005).
- [91] J. Stepanek, *Rad. Phys. and Chem.* **66**, 99 (2003).
- [92] K. R. Hoffman, M. S. Dababneh, Y. F. Hsieh, W. E. Kauppila, V. Pol, J. H. Smart e T. S. Stein, *Phys. Rev. A* **25**, 1393 (1982).
- [93] S. Zhou, H. Li, W. E. Kauppila, C. K. Kwan e T. S. Stein, *Phys. Rev. A* **55**, 361 (1997).

- [94] T. L. Gibson, Journ. of Phys. B: At. Mol. And Opt. Phys. **25**, 1321 (1992).
- [95] G. P. Karwasz, D. Pliszka, e R. S. Brusa, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **247**, 68 (2004).
- [96] M. T. do N. Varella e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **76**, 052701 (2007).
- [97] C. H. Lee, C. Winstead e V. McKoy, J. Chem. Phys. **111** 5056 (1999).
- [98] M. A. Morrison, Phys. Rev. A **25**, 1445 (1982).
- [99] S. d'A. Sanchez, F. Arretche, M. T. do N. Varella, e M. A. P. Lima, Physica Scripta **T110**, 276-279 (2004).
- [100] A. Zecca, C. Perazzolli, N. Moser, D. Sanyal, M. Chakrabarti e M. J. Brunger, *et al.*, Phys. Rev. A **74**, 012707 (2006).
- [101] T. N. Rescigno, D. A. Byrum, W. A. Isaacs e C. W. McCurdy, Phys. Rev. A **60**, 2186 (1999); C. Winstead e V. McKoy, Phys. Rev. A **57**, 3589 (1998).
- [102] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78TH edition (CRC Boca Raton, 1997).
- [103] O. Sueoka and A. Hamada, Journ. of the Phys. Soc. of Japan **62**, 2669 (1993).
- [104] F. A. Gianturco e P. Paioletti, Phys. Rev. A **55**, 3491 (1997).
- [105] A. R. Lopes e M. H. F. Bettega, Phys. Rev. A **67**, 032711 (2003).
- [106] A. R. Lopes, M. A. P. Lima, L. G. Ferreira e M. H. F. Bettega, Phys. Rev. A **69**, 014702 (2004).
- [107] A. R. Lopes, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima e L. G. Ferreira, Journ. of Phys. B: At. Mol. And Opt. Phys. **37**, 997 (2004).
- [108] C. Szmytkowski e S. Kwitnewski, Journ. of Phys. B: At. Mol. And Opt. Phys. **35**, 3781 (1992).
- [109] C. Makochekanwa, H. Kawate, O. Sueoka, M. Kimura, M. Kitajina, M. Hoshimo e H. Tanaka, Chem. Phys. Lett. **368**, 82 (2003).

- [110] Y. Nakano, M. Hoshino, M. Kitajima, H. Tanaka e M. Kimura, Phys. Rev. A **66**, 032714 (2002).
- [111] C. Winstead e V. McKoy, Phys. Rev. A **57**, 3589 (1998).
- [112] S. d'A. Sanchez, A. R. Lopes, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima e L. G. Ferreira, Phys. Rev. A **71**, 062702 (2005).
- [113] J. F. Ward, em “Advances in Radiation Biology 5”, pp. 181-239 Editado por J. T. Lett e H. Adler, Academy Press, New York, 1977.
- [114] O. Yamamoto em “Aging, Carcinogenesis and Radiation Biology”, pp 165-192, Editado por K. Smith, Plenum, New York, 1976.
- [115] A. F. Fuciarelli e J. D. Zimbrick, Eds. “Radiation Damage in DNA: Structure/Function Relationships at Early Times”, Battelle, Columbus, OH, 1995.
- [116] C. von Sonntag, “The Chemical Basis for radiation Biology”, Taylor and Francis, London, 1987.
- [117] International Commission on Radiation Units and measurements, ICRU Report 31, ICRU, Washington, DC, 1979.
- [118] S. M. Pimblott e J. A. Laverne [115] , pp. 3-12.
- [119] V. Cobu *et. al.*, Rad. Phys. Chem. **51**, 229 (1998).
- [120] D. Srdoc *et. al.*, em IAEA CRP Atomic and Molecular Data for Radiotherapy and Radiation Research, Capítulo 8, Editado por M. Inokuti, IEAE Press, Viena, 1995.
- [121] B. D. Michael *et. al.*, em [115], pp. 251-258.
- [122] K. Aflatooni, G. A. Gallup e P. D. Burrow, Journ. Phys. Chem. A **102**, 6205 (1998).
- [123] M. W. Schmidt *et al.*, Journ. Comp. Chem. **14**, 1347 (1993).
- [124] C. Winstead e V. McKoy, Comput. Phys. Commun. **128**, 386 (2000).
- [125] V. I. Lebedev e D. N. Laikov, Dokl. Akad. Nauk **366**, 741 (1999) e referências contidas.

- [126] C. W. Bauschlicher, Journ. Chem. Phys. **72**, 880 (1980).
- [127] C. Winstead e V. McKoy, Phys. Rev. Lett. **98**, 113201 (2007).
- [128] S. Toonzani e C. H. Green, Journ. Chem. Phys. **124**, 054312 (2006).