

Densidade de Probabilidade de Aniquilação e Outras Aplicações do Método Multicanal de Schwinger ao Espalhamento de Pósitrons e Elétrons

Márcio Teixeira do Nascimento Varela

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima

Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb–Wataghin
como parte dos requisitos necessários à obtenção
do título de Doutor em Ciências

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima (IFGW/UNICAMP)

Prof. Dr. Basil Vincent McKoy (Caltech–USA)

Prof. Dr. José Roberto Leite (IF/USP)

Prof. Dr. Douglas Soares Galvão (IFGW/UNICAMP)

Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz (IFGW/UNICAMP)

DEQ – IFGW – UNICAMP
Campinas, 19 de dezembro de 2001

Agradecimentos

Iniciando pelas formalidades, gostaria de agradecer ao CNPq, pelo financiamento dos primeiros seis meses do meu doutorado, e à FAEP, pelo auxílio-ponte concedido. Sou especialmente grato à FAPESP, que financiou meu trabalho por três anos e meio, tendo ainda me concedido a visita ao Caltech, de extremo valor para minha formação. Não posso ainda deixar de reconhecer a contribuição do CENAPAD/SP, onde realizei boa parte dos cálculos aqui apresentados.

Agradeço também a todos os colegas do Grupo de Física Atômica e Molecular. Em especial, ao Márcio Bettega, que tanto me ajudou em Pasadena; à Alexandra, parceira em vários trabalhos; à Cláudia, pelo companheirismo nos duros tempos do “erro computacional”; e à Roma, dentre tantas outras coisas, pelo gentil hábito de presentear. Não posso deixar de mencionar os recém-chegados Sérgio e Eliane, com quem tenho grande prazer em trabalhar, e o professor Euclimar, lá do distante Ceará.

Aproveito a ocasião para elogiar, mais do que agradecer, todo o corpo editorial da Revista *Physicæ*. Deveria mencioná-los um a um, mas, por indolência, me restringirei à Roma (outra vez), Laura e Alexandre, que estão lá desde sempre, tirando leite de pedra. E muito bem tirado !

Passando aos mestres, que felizmente são muitos, registro minha gratidão ao Fernando (Paixão) e ao Bresca, certamente por suas participações em seminários e debates, mas não menos certamente pelas conversas de corredor, churrascos e afins. Ao Bresca, agradeço ainda pela valiosa orientação ao longo da minha primeira experiência docente. Agradeço especialmente ao Guima, que tive a honra de conhecer e que tão solícito se mostrou nesses tempos difíceis; e à Carola, pela “co-orientação” no texto sobre aniquilação de pares. (Talvez devesse dizer “co-autora” !) Agradeço ainda mais especialmente ao Marco Aurélio, meu amigo, que tanto me ensinou, e bota tanto nisso, dentro e fora das quatro linhas.

Externo também minha imensa gratidão àqueles que tanto me ensinaram e tão bem me receberam nas terras distantes: Vince e Carl (também mestres), Kwangshi, Bruce, Steve, Jill, Gayne, e aos briosos esquadrões do *Geo* e do *Caltech Soccer Club*.

Chegando aos sentimentalismos, não posso deixar de registrar um imenso *muito obrigado* aos meus pais, pelo integral (e incondicional) apoio à minha escolha vocacional, e pela grande demonstração de amor com que me presentearam recentemente. Nunca consigo deixar de falar dos meus irmãos, Fábio e Ângelo, e aproveito para mencionar também meus sergipanos e brasilienses queridos. Todos eles.

Em meio a tantas pessoas marcantes que conheci nessa passageira UNICAMP desde o caduco 1989, não posso deixar de recordar da Lu, minha primeira família em Sampa, da Ju, a quem devo em parte minha carreira, e da Lê, que tanto me marcou. Não menos importantes foram a Aslinha, que fugiu pro Rio mas nasceu perdoada, e o Paulão, que esteve sempre por aí, com seus quadrados de alegria. Tenho grande estima pelas famílias que me aproximaram da cidade de Campinas, tornando minha vida melhor por essas bandas: os Assis (Bigo, Lu, Adelino e Marli), os Potiguares (Paulo, Fernanda e Tomás), além do Tuca e da Manô.

Há ainda os caras da Física. São muitos, mas ficarei nos perenes Marlão e Kleber. Esses dois me lembram outras duas, a Ju (Gubel) e a Fabi, ambas muito encantadoras. Da Fabi, passo aos mui queridos Benê, Rex e Dé; e deles, aos mais recentes, porém não menos importantes: os acolhedores José e Léo, que me fazem sentir em casa como ninguém; o Cassiano, tão incrivelmente intenso em tudo que faz e gosta; e também as recentíssimas Bia e Larissa.

Confesso já nem saber o que dizer das minhas meninas, irmãs que a vida me deu: Nanda, Marina e Rita (esta última muito bem cuidada pelo Tatão). Os sentimentalismos terminam na Fê, que me tomou de assalto e arrancou, como na canção do Chico, tantas páginas dentro de mim.

Resumo

Foram calculadas densidades de probabilidade de aniquilação (DPA) para o espalhamento de pósitrons por átomo de hélio e molécula de hidrogênio. Os resultados obtidos indicam que o mecanismo de aniquilação direta predomina nas baixas energias de colisão, enquanto a aniquilação mediada por formação de pósitronio (Ps) virtual é preponderante nas energias mais altas. Em colisões térmicas (10^{-2} eV), as DPA são muito semelhantes às densidades de carga dos alvos isolados, alastrando-se por regiões extensas. O estudo de uma ressonância de Feshbach em colisões $e^+ - \text{H}_2$ sugere que o aprisionamento eletrônico do pósitron aumenta significativamente as taxas de aniquilação. São também discutidas as tentativas de aprimoramento do Método Multicanal de Schwinger (SMC) para cálculo do parâmetro de aniquilação (Z_{eff}) após a correção de um erro computacional. Finalmente, são consideradas a inclusão do canal de formação de Ps no SMC, e a utilização de configurações efetivas (pseudo auto-estados da Hamiltoniana de colisão) para redução do tempo de processamento.

O estudo do espalhamento de elétrons por alvos poliatômicos foi realizado em diferentes níveis de aproximação: (i) estático-troca (ET), que mantém a nuvem eletrônica congelada durante a colisão; (ii) estático-troca com polarização (ETP), que inclui a distorção do alvo; e (iii) acoplamento multicanal. As seções de choque para alvos polares foram aprimoradas pela resolução rotacional de amplitudes de espalhamento mistas, nas quais o SMC foi combinado com o primeiro termo de Born (PTB). As seções de choque elásticas (aproximações ET e ETP) mostram bom acordo com os dados experimentais disponíveis para diversos alvos. O acoplamento multicanal em colisões $e^- - \text{H}_2\text{O}$, por sua vez, acarretou o surgimento de diversas estruturas espúrias nos limiares de excitação eletrônica.

Abstract

We have calculated annihilation probability densities (APD) for positron collisions against He atom and H_2 molecule. It was found that direct annihilation prevails at low energies, while annihilation following virtual positronium (Ps) formation is the dominant mechanism at higher energies. In room-temperature collisions (10^{-2} eV) the APD spread over a considerable extension, being quite similar to the electronic densities of the targets. The capture of the positron in an electronic Feshbach resonance strongly enhanced the annihilation rate in $e^+ - \text{H}_2$ collisions. We also discuss strategies to improve the calculation of the annihilation parameter (Z_{eff}), after debugging the computational codes of the Schwinger Multichannel Method (SMC). Finally, we consider the inclusion of the Ps formation channel in the SMC and show that effective configurations (pseudo eigenstates of the Hamiltonian of the collision) are able to significantly reduce the computational effort in positron scattering calculations.

Cross sections for electron scattering by polyatomic molecules were obtained in three different approximations: (i) static-exchange (SE); (ii) static-exchange-plus-polarization (SEP); and (iii) multichannel coupling. The calculations for polar targets were improved through the rotational resolution of scattering amplitudes in which the SMC was combined with the first Born approximation (FBA). In general, elastic cross sections (SE and SEP approximations) showed good agreement with available experimental data for several targets. Multichannel calculations for $e^- - \text{H}_2\text{O}$ scattering, on the other hand, presented spurious structures at the electronic excitation thresholds.

*Dedicado à Marinete,
semente de quase tudo
que trago de bom.*

All these years of conscious brooding have brought me no nearer to the answer of the question 'What are light quanta?' Nowadays every Tom, Dick and Harry thinks he knows it, but he is mistaken.

Albert Einstein
Carta a M. Besso, 1951*

No physical world exists behind the apparent elementary sense impressions subjected to the reflection of the mind.

George Berkley
Tratado sobre os Princípios do Conhecimento Humano, 1710*

Cê sabe o que nós sabe, Negão? Nós não sabe é nada !!

Adoniran Barbosa
Programa Ensaio, TV Cultura

* Citado por John Gribbin, *Schrödinger's Kittens and the Search for Reality*, Weidenfeld & Nicolson, Londres, 1995.

Andrea – No meio tem uma pedra pequena.

Galileu – É a Terra.

Andrea – Por fora tem cascas, uma por cima da outra.

Galileu – São as esferas de cristal.

Andrea – Tem bolinhas pregadas nas cascas.

Galileu – As estrelas.

Andrea – A bola de baixo é a Lua, é o que está escrito. Mais em cima é o Sol.

Galileu – E agora faça mover o Sol.

Andrea *move as esferas* – É bonito. Mas nós estamos fechados lá no meio.

Galileu *se enxugando* – É, foi bem o que eu senti quando vi essa coisa pela primeira vez. Há mais gente que se sente assim. *Joga a toalha a Andrea para que ele lhe esfregue as costas.* Muros e cascas, tudo parado! Há dois mil anos a humanidade acredita que o Sol e as estrelas do céu giram em torno dela. O papa, os cardeais, os príncipes, os sábios, as peixeiras e crianças de escola, todos achando que estão imóveis nessa bola de cristal. Mas agora nós vamos sair, Andrea, para uma grande viagem. Porque o tempo antigo acabou, e começou um tempo novo. Já faz cem anos que a humanidade está esperando alguma coisa. As cidades são estreitas, e as cabeças também. Superstição e peste. Mas veja o que se diz agora: se as coisas são assim, assim não ficam. Tudo se move, meu amigo.

Extraído da peça *Vida de Galileu* de Bertold Brecht.

Índice

1. Introdução	1
2. Teoria e Método	10
2.1 Descrição do problema	10
2.2 Aspectos formais do espalhamento	13
2.2.1 A Hamiltoniana de espalhamento	13
2.2.2 A equação de Lippmann-Schwinger	15
2.2.3 Ondas parciais	16
2.2.4 Matrizes de espalhamento	20
2.3 O Método Multicanal de Schwinger	24
2.4 A utilização de pseudopotenciais	27
3. O parâmetro de aniquilação	29
3.1 Pósitrons: existência, aniquilação e formação de positrônio	29
3.2 Z_{eff}	31
3.2.1 Interpretação física	32
3.2.2 Z_{eff} pelo Método Multicanal de Schwinger	33
3.2.3 Densidade de probabilidade de aniquilação	34
3.3 Dinâmica de aniquilação: modelos propostos	34
3.3.1 Evidência experimental: a relação de escala de Murphy e Surko	35
3.3.2 Aniquilação cruzada: a proposta de Laricchia e Wilkin	36
3.3.3 Acoplamento eletrônico-vibracional via potenciais modelos	39
3.3.4 Ressonâncias de Feshbach vibracionais: a influência do movimento nuclear revisitada	41
3.3.5 Descrição <i>ab initio</i> de efeitos de correlação: a contribuição do Método Multicanal de Schwinger	46
4. Resultados para espalhamento e aniquilação de pósitrons	55
4.1 Mapas de aniquilação para o átomo de hélio	56
4.2 Mapas de aniquilação para a molécula de hidrogênio	65
4.3 Mapas de aniquilação para a molécula de acetileno	72
4.4 Ressonância de Feshbach eletrônica	75
4.5 Colisões e^+ -He: o cálculo de Z_{eff} após a detecção do erro de programação	77
4.6 Configurações efetivas: desenvolvimento computacional	81
4.6.1 Molécula de hidrogênio	82
4.6.2 Molécula de acetileno	87
4.7 Possibilidade de inclusão do canal de formação de positrônio no Método Multicanal de Schwinger: desenvolvimento formal	88
4.7.1 O SMC com rearranjo	89
Artigo complementar à sec. 4.4	97
Artigo complementar à sec. 4.5	108
5. Resultados para espalhamento de elétrons	135
5.1 Excitações rotacionais de piões assimétricos	135
5.2 Espalhamento elástico de elétrons por H_2O , H_2S , H_2Se e H_2Te na aproximação estático-troca	139
5.3 Espalhamento elástico de elétrons por trimetilarsênio (TMAs) na aproximação estático-troca	140
5.4 Espalhamento elástico de elétrons por fluorometanos na aproximação estático-troca com polarização	140

5.5 Utilização conjunta de orbitais polarizados e pseudopotenciais	143
5.6 Espalhamento de elétrons por moléculas de água: acoplamento multicanal	146
Artigo complementar à sec. 5.2	156
Artigo complementar à sec. 5.3	168
Artigo complementar à sec. 5.4	178
6. Conclusão	217
7. Apêndice A: O formalismo do Método Multicanal de Schwinger	220
A.1 Expressão para o operador $A^{(+)}$	226
A.2 Simplificação do operador $A^{(+)}$ para espalhamento de pósitrons	226
A.3 A função de onda de espalhamento de elétrons no limite assintótico	229
8. Apêndice B: Aniquilação de pares e^-e^+	231
B.1 Cinemática Relativística	231
B.1.1 Quadri-vetores relevantes	233
B.2 A equação de Dirac	234
B.2.1 Soluções da equação de Dirac para partículas livres: elétrons e pósitrons	237
B.2.2 Fótons	242
B.3 Eletrodinâmica quântica: regras de Feynman para cálculo de amplitudes	244
B.3.1 Diagramas de Feynman	247
B.3.2 Regras de Feynman	249
B.3.3 Cálculo da amplitude	252
B.3.4 Seção de choque de aniquilação e tempo de vida do Positrônio	256
9. Apêndice C: Aspectos formais do mecanismo de aniquilação intermediado por ressonâncias de Feshbach vibra- cionais	261
10. Apêndice D: Ressonâncias de forma, ressonâncias de Feshbach e teorema de Levinson	265
D.1 Ressonâncias de forma	266
D.2 Ressonâncias de Feshbach	271
D.3 Teorema de Levinson	277
11. Bibliografia	282

Capítulo 1

Introdução

As conseqüências mais interessantes da interação eletromagnética entre elétrons e pósitrons são a aniquilação (criação) de pares e a formação de estados ligados. O composto e^-e^+ é semelhante ao átomo de hidrogênio, sendo denominado positrônio (Ps). Há, contudo, uma diferença notável entre esses sistemas: o Ps é instável frente à aniquilação, apresentando tempo de vida relativamente curto ($\tau \sim 10^{-10} - 10^{-7}$ segundo). A aniquilação (criação) de pares e^-e^+ , acompanhada de emissão (absorção) de radiação gama (511 KeV), foi prevista originalmente por Dirac [1], constituindo fato marcante na Física contemporânea.

Diversas técnicas experimentais recentes utilizam feixes de pósitrons, baseando-se na análise da radiação proveniente da aniquilação. O tempo de vida dos pósitrons num dado material traz informações sobre sua estrutura, enquanto o alargamento Doppler da linha de aniquilação, sobre o momento dos elétrons desintegrados. Tais procedimentos permitem o estudo da cristalização em superfícies [2], da caracterização de defeitos em semicondutores [3, 4] e em sólidos metálicos [5], além da transição de fase em metais amorfos [2]. Neste último caso, o caráter não destrutivo dessas técnicas é particularmente importante. Na matéria condensada, os sítios iônicos repelem os pósitrons, em decorrência da interação coulombiana. Assim, defeitos podem atuar como centros atrativos, capazes de aprisionar pósitrons (isto é, induzir transições de estados não localizados para estados localizados). Se, por exemplo, o defeito for uma vacância, a baixa densidade eletrônica acarretará diminuição das taxas de aniquilação, enquanto impurezas iônicas negativas atuam de maneira oposta.

Há também aplicações na Física Médica, como a tomografia por emissão de pósitrons, e na Astronomia. A radiação proveniente da aniquilação auxilia a pesquisa sobre meios interestelares [6] e chamadas solares [7]. Vale ainda ressaltar que o estudo do tempo de vida do positrônio, bem como de seu espectro de energia (estruturas fina e hiperfina), teve importante papel na consolidação de teorias modernas (formulação quântico-relativística, eletrodinâmica quântica) [8].

O foco deste trabalho não está voltado à ciência dos materiais, mas aos meios gasosos de baixas densidades. O entendimento da dinâmica de aniquilação em gases sempre foi marcado por imensas dificuldades experimentais. As fontes usuais para feixes de pósitrons são a produção de pares em aceleradores de elétrons, e amostras radioativas de ^{22}Na [9], ambas fornecendo partículas com energias da ordem de 5×10^3 eV. A colimação e moderação desses feixes até a faixa de $10^{-2} - 10^0$ eV, indispensável ao estudo de espalhamento e aniquilação em gases, impediu avanços significativos durante décadas.

Até os anos noventa, os sistemas com taxas de aniquilação conhecidas ainda se restringiam aos gases nobres, H_2 , N_2 e a algumas moléculas poliatômicas relativamente pequenas. A última década, porém, testemunhou espetacular avanço dos métodos experimentais. Em particular, o desenvolvimento de técnicas

para estabilização de nuvens de pósitrons em armadilhas magnéticas [10] permitiu a obtenção de taxas de aniquilação, em energias térmicas (10^{-2} eV), para um considerável número de moléculas poliatômicas. Sua extensão a energias mais altas ($\sim 0,5$ eV) foi efetivada há cerca de apenas um ano [11, 12], permanecendo restrita a poucos gases.

Os obstáculos ao estudo de espalhamento de pósitrons não são menos severos. Considerando o regime de baixas energias ($E < 10^1$ eV), apenas seções de choque totais eram mensuráveis até a década passada, e feixes com energias abaixo de 10^{-1} eV ainda não se encontram disponíveis. Além disso, seções de choque diferenciais experimentais para gases poliatômicos, na faixa de 10^1 eV, só foram publicadas a partir de 1997 [13, 14]. Em sua tese de doutorado, de Carvalho [15] discutiu os métodos existentes para estimativa de taxas de aniquilação e de seções de choque, tendo traçado interessante panorama da situação experimental.

Do ponto de vista teórico, o problema se reduz a colisões e^+ -alvo, em decorrência da baixa densidade dos gases. O desafio consiste, portanto, em calcular a função de onda de espalhamento. A partir dela, poderemos obter a respectiva seção de choque e o parâmetro de aniquilação, Z_{eff} , vagamente definido como o número efetivo de elétrons, por átomo ou molécula, que contribuem para o processo de aniquilação. Esse parâmetro permite o confrontamento entre experiência e teoria, sendo, a um só tempo, proporcional à taxa de aniquilação do gás e ligado à densidade eletrônica sobre o pósitron,

$$Z_{eff} = \frac{1}{4\pi} \sum_{j=1}^Z \int d^2 k_i \langle \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) | \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) \rangle. \quad (1.1)$$

Na expressão acima, Z é o número de elétrons do alvo; Ψ , a função de onda de espalhamento; $\vec{k}_i$ e $\vec{r}_p$, respectivamente, o vetor de onda e as coordenadas do pósitron incidente; e $\{\vec{r}_j\}$, as coordenadas eletrônicas.

Como revelado pelas Tabs. 1.1 a 1.6¹, os valores experimentais de Z_{eff} chegam a exceder em algumas ordens de grandeza os correspondentes números de elétrons (Z). Os aspectos dinâmicos responsáveis por tamanha discrepância têm sido objeto de intensa investigação nos últimos dez anos. Apesar disso, os mecanismos de aniquilação ainda não foram elucidados, havendo controvérsia sobre a influência dos efeitos de correlação eletrônica e do movimento nuclear. A elaboração de modelos, ou sua aplicação a situações reais, esbarra na necessidade de calcular a função de onda de espalhamento, como requerido pela eq. (1.1). Os sistemas de maior interesse, as moléculas orgânicas de cadeias longas, com $Z_{eff} \sim 10^5 - 10^7$, são justamente os mais árduos para abordagens teóricas, especialmente em regime de energias térmicas ($E \sim 10^{-2}$ eV).

As dificuldades envolvidas na descrição do espalhamento de pósitrons térmicos impediram que cálculos *ab initio* fossem divulgados antes de 1979 [16], para alvos atômicos, e de 1986 [17], para sistemas moleculares. A adaptação do Método Multicanal de Schwinger (SMC) para o espalhamento de pósitrons [18, 19], no início dos anos noventa, permitiu o tratamento *ab initio* de sistemas poliatômicos, como etileno e acetileno. O sucesso obtido pelo método no cálculo de Z_{eff} motivou o emprego do integrando da definição (1.1) para mapeamento das regiões, no campo do alvo, com maiores probabilidades de aniquilação. A obtenção desses mapas tridimensionais, denominados *densidades de probabilidade de aniquilação* (DPA), constitui a motivação primordial desta pesquisa. O integrando de Z_{eff} deve auxiliar a compreensão de diversos aspectos da dinâmica de aniquilação, evidenciando detalhes sobre a deformação da nuvem eletrônica (participação individual de orbitais moleculares, formação de positrônio virtual, acomodação do pósitron em estados virtuais), além dos papéis dos diferentes tipos de ligações

¹ A compilação dos parâmetros de aniquilação mostrados nas Tabs. 1.1 a 1.6 foi realizada por Claudia R. C. de Carvalho.

químicas, dos momentos de dipolo permanentes, e dos elétrons de caroço e de valência. No levantamento bibliográfico realizado, apenas localizamos um trabalho em que tenha sido calculado o integrando de Z_{eff} . Van Reeth e Humberston [20] o fizeram para o átomo de hidrogênio, na tentativa de investigar o comportamento do parâmetro de aniquilação nas vizinhanças do limiar de formação de positrônio. Evidentemente, essa solitária aplicação para sistema tão simples está longe de esgotar o potencial dessa promissora ferramenta. Vale lembrar que o alargamento Doppler da radiação característica é função do momento linear dos elétrons desintegrados, havendo informação experimental sobre o papel de ligações C–H, C–C e C–F, e também sobre a contribuição relativa das regiões de caroço e de valência [21].

Erro computacional

O desenvolvimento desse projeto foi abruptamente interrompido, em janeiro de 2001, pela descoberta de um erro de programação nos códigos do SMC. Conseqüentemente, o excelente acordo entre os valores de Z_{eff} calculados pelo SMC e os dados experimentais, verificados para He, H₂, C₂H₂ e C₂H₄, revelaram-se fortuitos. Embora os cálculos corrigidos do parâmetro de aniquilação estejam subestimados em relação à experiência, acreditamos que os mapas (DPA), obtidos anteriormente à correção, sejam úteis à discussão sobre os mecanismos de aniquilação, pois a probabilidade de aniquilação é normalizada à unidade.

Diferentes aspectos relacionados a esse problema, como a própria detecção do erro, seus efeitos sobre o modelo de aniquilação construído a partir dos resultados do SMC, bem como as tentativas de contorná-lo, serão abordados ao longo deste texto. É importante salientar que apenas o parâmetro de aniquilação foi comprometido, uma vez que o método também se destina ao cálculo de seções de choque de espalhamento, que concordam muito bem com os dados experimentais disponíveis.

Espalhamento de elétrons

A pesquisa realizada também contemplou colisões de elétrons de baixa energia contra alvos poliatômicos. O estudo de descargas elétricas em meios gasosos, além do intrínseco valor científico, tem notável interesse tecnológico. O conhecimento dessas descargas é útil a pesquisas relacionadas à ionosfera da Terra e de outros planetas, aos meios interestelares, e também a *lasers* moleculares [22, 23]. No que concerne à atmosfera terrestre, observamos que gases poluentes estão sujeitos a colisões com elétrons, fazendo com que o entendimento desses processos possa ter importância ambiental.

Do ponto de vista tecnológico, o principal interesse recai sobre os denominados plasmas de processamento ou plasmas frios. Esses nada mais são que meios gasosos nos quais correntes elétricas são mantidas por meio da aplicação de campos externos contínuos ou alternados [23]. Nesses plasmas, existem espécies pesadas (moléculas neutras e íons) e elétrons livres. Em virtude dos campos aplicados, esses sistemas estarão sempre longe do equilíbrio termodinâmico, pois as partículas leves (elétrons) estarão muito mais “quentes” que as pesadas. Tipicamente, encontram-se densidades eletrônicas da ordem de 10^9 – 10^{12} cm⁻³, e energias eletrônicas médias em torno de 1–10 eV [23].

Os plasmas de processamento têm larga aplicação industrial, sendo particularmente importantes à microeletrônica [24]. É nos meios de descarga que serão geradas as espécies químicas responsáveis pelo recobrimento de substratos (*coating*) ou corrosão de superfícies (*etching*). Dessa forma, o conhecimento das seções de choque de espalhamento de elétrons ² torna-se fundamental, pois essas são indispensáveis

²Nos sistemas de interesse, as densidades molecular e eletrônica são suficientemente baixas para considerarmos colisões simples entre um elétron e uma molécula.

à compreensão da dinâmica dos plasmas.

A descrição de colisões entre elétrons e alvos multieletrônicos envolve dificuldades formais e, frequentemente, grandioso esforço computacional. Por causa disso, a versão para espalhamento de elétrons do Método Multicanal de Schwinger [25, 26, 27, 28] foi adaptada para incorporação de pseudopotenciais (SMCPP) [29], que dispensam a descrição dos elétrons de caroço do alvo, implicando substancial economia de processamento e viabilizando o estudo de moléculas contendo muitos átomos pesados, como cloro, bromo, iodo, antimônio ou chumbo.

Serão discutidos resultados obtidos para diferentes alvos poliatômicos e níveis de aproximação, que poderão incluir efeitos de polarização, excitações rotacionais e acoplamento entre canais eletrônicos.

Organização do texto

Os dois próximos capítulos serão ainda introdutórios. As secs. 2.1 e 2.2 descrevem as principais aproximações empregadas, além das convenções de notação e terminologia. Nas secs. 2.2.3 e 2.2.4, será delineada a solução da equação de Schrödinger de espalhamento por um potencial central (ondas parciais). Embora alguns conceitos importantes sejam ali apresentados, o conteúdo das seções é discutido em diversos livros textos sobre espalhamento. Sua leitura poderá ser dispensável ao leitor familiarizado com os conceitos básicos da teoria quântica de colisões. As características essenciais do Método Multicanal de Schwinger (SMC), ferramenta teórica deste trabalho, serão apresentadas nas secs. 2.3 e 2.4. Os detalhes formais do método podem ser encontrados no apêndice A.

O cap. 3 discute a física do parâmetro de aniquilação. A sec. 3.3 consiste numa revisão da bibliografia pertinente e dos principais modelos propostos para descrição das elevadas taxas de aniquilação observadas nos gases moleculares. Embora seu conteúdo não seja rigorosamente parte deste estudo, a leitura da seção será valiosa para compreensão do valor da pesquisa desenvolvida, e também para sua contextualização. O apêndice B aborda, em nível elementar, a aniquilação de pares no âmbito da formulação quântico-relativística, sendo complementar a esse capítulo.

Os resultados obtidos para espalhamento e aniquilação de pósitrons (mapas de aniquilação, implementação de configurações efetivas, tentativas de superação do erro computacional), e de elétrons (seções de choque em diferentes aproximações), serão discutidos nos caps. 4 e 5, respectivamente. O cap. 4 também trata da possibilidade de inclusão do canal de formação de positrônio no SMC. A leitura do apêndice D, que aborda a formação de estados transientes, deverá auxiliar o leitor menos interado sobre espalhamento ressonante a acompanhar a exposição dos resultados. As conclusões ficarão para o cap. 6.

O apêndice C discute detalhes formais do mecanismo de aniquilação proposto na Ref. [11], não pertencendo propriamente a este trabalho. Em suma, a essência do estudo realizado (metodologia, discussão e conclusão) encontra-se nos caps. 2 (secs. 2.1, 2.2.1, 2.2.2, 2.3 e 2.4), 3 (com exceção da sec. 3.3), 4 (incluindo os dois artigos anexados), 5 (incluindo os três artigos anexados) e 6. As demais seções e apêndices têm caráter complementar, sendo sua leitura optativa.

Tabela 1.1: Parâmetros de aniquilação (Z_{eff}) para gases nobres e moléculas inorgânicas.

Sistema	Fórmula	Z	Z_{eff}
<i>gases nobres</i>			
Hélio	He	2	3,94 [21, 33]
Neônio	Ne	10	5,99 [21, 33]
Argônio	Ar	18	33,8 [12, 21, 33] 26,77 [33] 27,3 [33] 27,1 [33] 25,5 [33]
Kriptônio	Kr	36	90,1 [12, 21, 33] 65,7 [33] 64,6 [33]
Xenônio	Xe	54	401 [12, 21, 33] 330 [33] 320 [33] 400-450 [33] 320 [33] 320 [33]
<i>moléculas inorgânicas</i>			
Hidrogênio	H ₂	2	14,7 [30, 31] 14,6 [32, 33] 16,02 [33]
Deutério	D ₂	2	14,7 [33]
Amônia	NH ₃	10	1300 [33] 1600 [21]
Água	H ₂ O	10	319 [21, 33]
Nitrogênio	N ₂	14	29 [30, 31] 30,5 [21, 32, 33] 28,9 [33]
Monóxido de Carbono	CO	14	38,5 [21, 33]
Óxido Nítrico	NO	15	34 [33]
Oxigênio	O ₂	16	36,7 [21, 33] 40,5 [33]
Dióxido de Carbono	CO ₂	22	54,7 [21, 33] 53 [33]
Óxido Nitroso	N ₂ O	22	78 [33]
Dióxido de Nitrogênio	NO ₂	23	1090 [33]
Difluoro–Diclorometano	CCl ₂ F ₂	58	750 [33]
Hexafluoreto de Enxofre	SF ₆	70	97 [30, 31, 33] 86,2 [21, 33]

Tabela 1.2: Parâmetros de aniquilação (Z_{eff}) para alcanos e alcanos deuterados.

Sistema	Fórmula	Z	Z_{eff}
<i>alcanos</i>			
Metano	CH_4	10	142 [21, 32, 33] 140 [33] 162 [33] 222 [12] 308 [12]
Etano	C_2H_6	18	1780 [12, 21] 660 [33] 698 [33]
Propano	C_3H_8	26	3500 [21, 33] 3850 [33] 2350 [12]
Butano	C_4H_{10}	34	11300 [21, 33] 15000 [33] 16300 [33]
Isobutano	C_4H_{10}	34	14400 [33]
Pentano	C_5H_{12}	42	40200 [21] 37800 [33]
Ciclo-hexano	C_6H_{12}	48	20000 [21, 32, 33]
Hexano	C_6H_{14}	50	120000 [21, 32, 33] 151000 [12] 105000 [12] 98000 [10, 30, 31] 98200 [33]
Heptano	C_7H_{16}	58	242000 [33] 355000 [12]
Octano	C_8H_{18}	66	585000 [12]
Nonano	C_9H_{20}	74	643000 [21, 33] 666000 [12]
Decano	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	82	507000 [33]
Dodecano	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	98	1780000 [21, 30, 33] 1789000 [31]
Hexadecano	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	130	2230000 [33]
2-Metilbutano	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_5$	35	50500 [21]
2,2-Dimetilpropano	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$	42	21400 [21]
<i>alcanos deuterados</i>			
d-Metano	CD_4	10	214 [12]
d-Hexano	C_6D_{14}	50	116000 [12]
d-Heptano	C_7D_{16}	58	197000 [33]
d-Octano	C_8D_{18}	66	408000 [12]
d-Nonano	C_9D_{20}	74	641000 [12]

Tabela 1.3: Parâmetros de aniquilação (Z_{eff}) para alcanos F-, Cl-, Br-, e I- substituídos.

Sistema	Fórmula	Z	Z_{eff}
<i>alcanos fluorados</i>			
Fluoreto de Metila	CH_3F	18	1390 [12]
Difluorometano	CH_2F_2	26	799 [12]
Tetrafluoreto de Carbono	CF_4	42	54,4 [10, 21, 33] 54 [30, 31, 32] 73,5 [12]
Fluoro-etano	$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$	26	3030 [12]
1,1,1-Trifluoro-etano	CF_3CH_3	42	1600 [12]
1,1,2-Trifluoro-etano	$\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{F}$	42	1510 [12]
1,1,1,2-Tetrafluoro-etano	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	50	1110 [12]
1,1,2,2-Tetrafluoro-etano	CHF_2CHF_2	50	467 [12]
Hexafluoro-etano	C_2F_6	66	149 [12]
2,2-Difluoropropano	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$	42	8130 [12]
1,1,1-Trifluoropropano	$\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_5$	50	3350 [12]
Perfluoropropano	C_3F_8	90	152 [33] 151,5 [10] 317 [12]
1-Fluoro-hexano	$\text{CH}_2\text{FC}_5\text{H}_{11}$	58	269000 [12]
Perfluoro-hexano	C_6F_{14}	162	535 [10, 30, 31, 32, 33] 630 [12]
Perfluoro-octano	C_8F_{18}	210	1064 [10, 30, 31, 33]
<i>alcanos clorados</i>			
Cloreto de Metila	CH_3Cl	26	15000 [33]
Tetracloreto de Carbono	CCl_4	74	9530 [10, 21, 33] 22500 [33]
Hexacloro-etano	C_2Cl_6	114	68600 [10, 33]
<i>alcanos bromados e iodados</i>			
Tetrabrometo de Carbono	CBr_4	146	39800 [10, 21, 33]
Tetraiodeto de Carbono	CI_4	218	7990 [33]

Tabela 1.4: Parâmetros de aniquilação (Z_{eff}) para acetileno e alquenos.

Sistema	Fórmula	Z	Z_{eff}
Acetileno	C_2H_2	14	3160 [21]
<i>alquenos</i>			
Etileno	C_2H_4	16	1200 [21, 33]
1-Hexeno	C_6H_{12}	48	185000 [10, 33]
trans-3-Hexeno	C_6H_{12}	48	196000 [10, 33]
1,3-Hexadieno	C_6H_{10}	46	389000 [10, 33]
cis-2,trans-4-Hexadieno	C_6H_{10}	46	413000 [10, 33]
trans-2,trans-4-Hexadieno	C_6H_{10}	46	388000 [10, 33]
1,3,5-Hexatrieno	C_6H_8	44	414000 [10, 33]

Tabela 1.5: Parâmetros de aniquilação (Z_{eff}) para álcoois, ácidos carboxílicos, cetonas e outras moléculas orgânicas.

Sistema	Fórmula	Z	Z_{eff}
<i>álcoois</i>			
Metanol	CH_3OH	18	1510 [21, 33]
1-Propanol	$C_2H_5CH_2OH$	34	19900 [33]
<i>ácidos carboxílicos</i>			
Ácido acético	CH_3COOH	32	5880 [33]
Ácido propiônico	C_2H_5COOH	40	27200 [33]
<i>cetonas</i>			
Acetona	CH_3COCH_3	32	98400 [33]
<i>outras moléculas orgânicas</i>			
Tetra-etilsilano	$Si(C_2H_5)_4$	82	524000 [21, 33]
Glicerol	$C_3H_8O_3$	50	1470000 [33]
Ácido Sebácico dimetil-éster	$C_{12}H_{22}O_4$	126	7560000 [33, 12]
Piridina	C_5H_5N		85400 [33]

Tabela 1.6: Parâmetros de aniquilação (Z_{eff}) para compostos cíclicos, benzenos deuterados e benzenos substituídos .

Sistema	Fórmula	Z	Z_{eff}
<i>compostos cíclicos</i>			
Benzeno	C_6H_6	42	15000 [21, 31, 32, 33] 18400 [10, 30, 31] 18000 [33] 20300 [12]
Ciclohexano	C_6H_{12}	48	20000 [21, 32, 33]
Ciclodecano	$C_{10}H_{20}$	80	369000 [33]
Naftaleno	$C_{10}H_8$	68	494000 [10, 21, 33] 460000 [31, 32]
Decahidronaftaleno	$C_{10}H_{18}$	78	389000 [10, 33]
Antraceno	$C_{14}H_{10}$	94	4330000 [10, 12, 21, 33] 4400000 [31, 32]
Octafluoronaftaleno	$C_{10}F_8$	132	3080 [10, 33]
<i>benzenos deuterados</i>			
d-Benzeno	C_6H_5D	42	36900 [33]
1,3,5-d ₃ -Benzeno	$C_6H_3D_3$	42	43800 [33]
d ₆ -Benzeno	C_6D_6	42	30500 [33]
<i>benzenos substituídos</i>			
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	50	190000 [21, 33] 155000 [10, 30, 31, 33] 189000 [33]
para-Xileno	$C_6H_4(CH_3)_2$	58	200000 [33]
orto-Xileno	$C_6H_4(CH_3)_2$	58	180000 [33]
meta-Xileno	$C_6H_4(CH_3)_2$	58	210000 [33]
Anilina	$C_6H_5NH_2$	50	400000 [33]
Nitrobenzeno	$C_6H_5NO_2$	64	430000 [21, 33]
Clorobenzeno	C_6H_5Cl	58	72300 [33]
Bromobenzeno	C_6H_5Br	76	172000 [33]
Fluorobenzeno	C_6H_5F	50	34000 [32, 33] 45100 [12]
1,2-Difluorobenzeno	$C_6H_4F_2$	58	32800 [12]
1,3-Difluorobenzeno	$C_6H_4F_2$	58	13100 [12]
1,4-Difluorobenzeno	$C_6H_4F_2$	58	10700 [33] 13500 [12]
1,2,4-Trifluorobenzeno	$C_6H_3F_3$	66	10100 [12]
1,2,4,5-Tetrafluorobenzeno	$C_6H_2F_4$	74	2760 [12]
Pentafluorobenzeno	C_6HF_5	82	1800 [33] 1930 [12]
Hexafluorobenzeno	C_6F_6	90	1200 [10, 32, 33] 499 [12]
Octafluorotolueno	$C_6F_5(CF_3)$	114	1240 [10, 33]

Capítulo 2

Teoria e método

2.1 Descrição do problema

O estudo de colisões entre léptons ¹ e alvos multieletrônicos envolve dificuldades formais e, frequentemente, grandioso esforço computacional. A fim de compreender a complexidade do problema, será interessante observar as diversas possibilidades de desdobramento do sistema *e*-alvo. Devem ser destacados o espalhamento elástico,

$$e + A \longrightarrow e + A ,$$

no qual o alvo (*A*) não tem qualquer de suas variáveis internas alteradas; os diferentes modos de excitação,

$$e + A \longrightarrow e + A^* ,$$

nos quais o alvo tem modificados seus estados eletrônico, vibracional ou rotacional; a ionização ²,

$$e + A \longrightarrow 2e + A ,$$

acarretando a remoção de um ou mais elétrons do alvo; além dos processos dissociativos,

$$e + (AB) \longrightarrow e + A + B .$$

Vale ressaltar que, em colisões de baixa energia, a nuvem eletrônica do alvo será deformada pela interação com o campo da partícula incidente, fenômeno genericamente denominado *polarização*. É ainda usual

¹Nesta seção, os termos *lépton*, *partícula* e *projétil*, bem como o símbolo *e*, farão menção a elétrons e pósitrons indistintamente.

²No caso do espalhamento de pósitrons, o alvo poderá ser ionizado pela formação de positrônio,

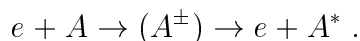
$$e + A \longrightarrow A^+ + Ps ,$$

e também por meio da aniquilação,

$$e + A \longrightarrow A^+ + 2\gamma .$$

Em geral, estaremos nos ocupando de energias de colisão abaixo do limiar de formação de Ps, que não será levada em conta. O canal de aniquilação, dadas as modestas seções de choque típicas (ver sec. 3.2), não necessita ser explicitamente incluído na função de onda de espalhamento.

a ocorrência de *ressonâncias*, caracterizadas pela formação de um íon temporário, e podendo ou não envolver excitações:



A modelagem matemática de fenômeno físico tão complexo requer, evidentemente, diversas aproximações. Embora a literatura disponha de muitos métodos voltados à solução do problema de espalhamento de léptons por moléculas, há uma série de procedimentos comuns a todos eles:

Energias de colisão de até 10^1 eV não exigem correções relativísticas ($v_{lep} < 10^6$ m/s). Além disso, apenas consideraremos interações coulombianas ($\propto 1/r_{12}$), sendo desprezadas interações de spin e termos de estrutura fina.

Sempre que possível, o movimento nuclear será negligenciado, seguindo o espírito da aproximação de Born–Oppenheimer. A Tabela 2.1 traz tempos típicos de colisão, excitação eletrônica, rotação e vibração para duas moléculas, N_2 e CF_3I . Deve-se perceber que o movimento nuclear (rotação e vibração) é significativamente mais lento que o eletrônico (colisão e excitação eletrônica), legitimando a aproximação de núcleos fixos. Tratadas dessa forma, as amplitudes de espalhamento dependerão apenas parametricamente das posições nucleares. Não havendo movimento apreciável dos núcleos durante a colisão, poderemos desacoplar as coordenadas nucleares das eletrônicas. Assim, seções de choque de excitações rotacionais e vibracionais poderão ser obtidas através de aproximações adiabáticas, as quais assumem que a rotação (vibração) ocorre posteriormente à passagem do elétron pela região de interação. Estaremos, portanto, considerando o espalhamento (na aproximação de núcleos fixos) e o movimento nuclear *separadamente*, contornando o intrincado problema do acoplamento eletrônico–nuclear.

Tabela 2.1: Tempos típicos (em segundos).

	N_2	CF_3I	Típico
Colisão (1 eV)	1×10^{-16}	4×10^{-16}	1×10^{-16}
Colisão (10 eV)	5×10^{-17}	1×10^{-16}	3×10^{-17}
Colisão (30 eV)	3×10^{-17}	7×10^{-17}	2×10^{-17}
Exc. Eletrônica	4×10^{-17}	1×10^{-16}	5×10^{-17}
Rotação	1×10^{-12}	1×10^{-11}	1×10^{-12}
Vibração	1×10^{-15}	5×10^{-15}	1×10^{-14}

Excitações eletrônicas, por outro lado, não podem ser tratadas adiabaticamente, exigindo aproximações mais sofisticadas. Não há alternativa senão incluir essa possibilidade explicitamente na solução do problema, o que, em geral, implica significativo aumento de esforço computacional, além de incorporar dificuldades intrínsecas à descrição dos estados excitados do alvo.

Deve-se ainda observar que os tempos de colisão apresentados na Tabela 2.1 se referem a espalhamento não ressonante. Sempre que o lépton for aprisionado na região de interação, formando um íon temporário, ocorrerá substancial aumento do tempo de colisão, muitas vezes inviabilizando a utilização de aproximações adiabáticas no tratamento do movimento nuclear.

Finalmente, cabe observar que léptons livres com energias de 1, 10 e 30 eV têm comprimentos de onda de de Broglie da ordem de 20, 7 e 4 a_0 , respectivamente. Considerando o alcance do potencial de

interação, tipicamente $1-10 a_0$, perceberemos a inadequação de aproximações semiclássicas (que exigiriam comprimentos de onda muito menores que o comprimento de espalhamento). Assim, colisões de baixas energias entre léptons e moléculas constituem um problema genuinamente quântico de estrutura eletrônica, com eventual necessidade de inclusão do movimento nuclear. Os métodos disponíveis para estudo do espalhamento em questão podem ser classificados, algo arbitrariamente, em dois grandes grupos: os que utilizam potenciais modelos (funções de onda de um único corpo) e os que permitem acoplamento multicanal (funções de onda de muitos corpos). Soluções por meio de potenciais modelos projetam a equação de Schrödinger de espalhamento sobre o estado fundamental do alvo. Desse modo, o problema original de $(N+1)$ corpos ³, fica reduzido ao problema de uma partícula submetida ao potencial estabelecido pelo estado fundamental do alvo. Explicitamente, partiremos da equação de Schrödinger

$$[T_{N+1} + H_{alvo}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})] |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle = E |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle, \quad (2.1)$$

e a projetaremos sobre o estado fundamental do alvo,

$$H_{alvo} |\Phi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle = E_0 |\Phi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle, \quad (2.2)$$

de modo a obter

$$T_{N+1} |\psi_0(\vec{r}_{N+1})\rangle + \langle \Phi_0 | V | \Psi \rangle = \epsilon |\psi_0(\vec{r}_{N+1})\rangle, \quad (2.3)$$

onde $|\psi_0(\vec{r}_{N+1})\rangle = \langle \Phi_0 | \Psi \rangle$ e $\epsilon = (E - E_0)$. Utilizando a relação de completeza dos auto-estados do alvo, $\{\Phi_j\}$, e as definições $|\psi_j\rangle = \langle \Phi_j | \Psi \rangle$ e $\nu_j = \langle \Phi_j | V | \Psi \rangle$, será possível escrever

$$T_{N+1} |\psi_0(\vec{r}_{N+1})\rangle + \sum_j \nu_j(\vec{r}_{N+1}) \psi_j(\vec{r}_{N+1}) = \epsilon |\psi_0(\vec{r}_{N+1})\rangle. \quad (2.4)$$

Uma vez que a projeção é realizada sobre o estado fundamental do alvo isolado, não há, em princípio, como contabilizar a distorção da nuvem eletrônica, nem a ocorrência de troca ⁴. O procedimento usualmente adotado é a inclusão *ad hoc* de termos capazes de descrever esses efeitos (polarização e troca) ao potencial $\nu(\vec{r}_{N+1})$.

Diversos fenômenos podem ser descritos por meio de potenciais modelos: espalhamento elástico, rotacional e vibracionalmente inelástico, ressonâncias de forma ⁵, formação de estados virtuais ⁶, e mínimos de Ramsauer–Townsend ⁷.

A principal vantagem encontrada no uso de potenciais modelos é a possibilidade de incluir efeitos de polarização sem aumento significativo de esforço computacional, uma vez que esses são tratados por meio de um termo *ad hoc* acrescentado ao potencial. Por outro lado, esses métodos são incapazes de descrever importantes fenômenos de muitos corpos (que envolvam pelo menos dois léptons), destacando-se excitações eletrônicas e ressonâncias de Feshbach.

³ N elétrons do alvo mais o projétil.

⁴ No espalhamento de elétrons, nada impede que o projétil passe a ocupar um orbital ligado, liberando um dos elétrons do alvo. Tal processo, denominado *troca*, não pode ocorrer num problema de um só corpo (espalhamento por potencial), nem no espalhamento de pósitrons.

⁵ Numa *ressonância de forma*, o lépton é aprisionado pelo potencial resultante da combinação do próprio potencial molecular com barreiras de momento angular.

⁶ Estados quase ligados formados no limite $E \rightarrow 0$.

⁷ O potencial de interação pode tornar-se tão forte que a autofase da onda s ($l = 0$) atinge o valor $\delta_0 = \pi$, fazendo com que a seção de choque parcial se anule.

O tratamento de excitações eletrônicas exige a descrição de diferentes estados eletrônicos do alvo, não estando de forma alguma ao alcance dos potenciais modelos. Vale observar que diversos processos importantes nos plasmas de aplicação tecnológica envolvem excitações eletrônicas, havendo grande interesse em cálculos precisos das seções de choque correspondentes. Ressonâncias de Feshbach ⁸ estão ligadas a processos dissociativos [34], sendo também muito interessantes à física dos plasmas frios.

Todos os fenômenos mencionados acima, inclusive excitações eletrônicas e ressonâncias de Feshbach, podem ser descritos por métodos multicanais, sendo essa sua grande vantagem em relação aos potenciais modelos (apenas capazes de lidar com fenômenos de um único corpo). No procedimento multicanal, não há projeção sobre qualquer estado do alvo ou inclusão *ad hoc* de termos ao potencial. A troca é incluída através da antissimetria da função de onda de $(N + 1)$ elétrons, enquanto efeitos de polarização são descritos por meio de excitações virtuais do composto *e*-alvo. Sua desvantagem reside no maior esforço computacional exigido. Os métodos multicanais capazes de atacar o problema de espalhamento de léptons ⁹ por alvos poliatômicos são o Método Multicanal de Schwinger (SMC) [25, 26, 27, 28], o Método de Kohn Complexo (CKM) [35], o Método da Matriz R [36] e o Método da Matriz Z [37] ¹⁰.

A próxima seção abordará de maneira breve o problema do espalhamento multicanal de elétrons por moléculas poliatômicas neutras, sem pretender um tratamento completo ou aprofundado ¹¹. A intenção será situar o leitor, apresentando as equações básicas e introduzindo a nomenclatura e a notação convencionadas. O SMC propriamente dito é discutido nas demais seções. Unidades atômicas serão adotadas.

2.2 Aspectos formais do espalhamento quântico

2.2.1 A Hamiltoniana de espalhamento

Consideremos a situação em que um lépton incide, ao longo da direção $\vec{k}_i$, sobre uma molécula com M núcleos e N elétrons. Se denominarmos V o potencial de interação entre a partícula e o alvo, a Hamiltoniana de espalhamento terá a forma

$$H = T_{N+1} + H_N + V, \quad (2.5)$$

onde T_{N+1} é o operador de energia cinética do projétil, e H_N , a Hamiltoniana eletrônica do alvo (aproximação de núcleos fixos). O potencial *e*-alvo tem a forma

$$V = \pm \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_A|} \mp \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j|}, \quad (2.6)$$

⁸Ressonâncias de Feshbach ocorrem quando existe um estado do íon (composto *e*-alvo) com energia muito próxima à de algum estado excitado da molécula isolada, denominado estado-pai. Assim, quando a energia de impacto for pouco mais baixa que a energia de excitação do estado-pai, o estado do íon poderá ser formado, através de uma excitação virtual. Uma vez formado, o estado do íon tende a decair para o estado-pai, pela mera ejeção do projétil. No entanto, como isso não é permitido pela conservação de energia, o decaimento envolverá a ejeção e a desexcitação da molécula, fazendo com que o tempo de colisão possa superar 10^{-13} segundo.

⁹Em princípio, o CKM e o Método da Matriz Z podem ser aplicados ao espalhamento de pósitrons, mas não há resultados reportados.

¹⁰Devemos mencionar que excitações eletrônicas por impacto de elétrons também foram estudadas por meio de ondas distorcidas [38, 39] e de frações continuadas [40].

¹¹Melhores abordagens podem ser encontradas nas Refs. [41, 42]. Para um estudo inicial, são recomendadas as Refs. [43, 44].

onde $\{\vec{r}_j\}$ são coordenadas eletrônicas; $\vec{r}_{N+1}$, as da partícula incidente; e $\{\vec{R}_A\}$, as coordenadas nucleares. Os sinais superiores referem-se ao espalhamento de pósitrons (repulsão nuclear e atração eletrônica), enquanto os inferiores, ao espalhamento de elétrons (atração nuclear e repulsão eletrônica).

Na colisão, variados fenômenos poderão ocorrer (espalhamento elástico, ionização, dissociação, formação de positrônio, aniquilação, excitações eletrônica, rotacional ou vibracional). Cada um dos possíveis modos de desdobramento do sistema é denominado *canal*, e qualquer desses processos deverá envolver *efeitos de polarização*; ou seja, deformação da nuvem eletrônica molecular induzida pelo campo do projétil.

Considerando apenas os canais elástico e de excitação eletrônica, poderemos impor a conservação de energia à colisão ¹²

$$E = \frac{k_\Gamma^2}{2} + \varepsilon_\Gamma = \frac{k_{\Gamma'}^2}{2} + \varepsilon_{\Gamma'} . \quad (2.7)$$

Na equação acima, $\varepsilon_\Gamma(\varepsilon_{\Gamma'})$ é a energia do estado inicial (final) do alvo,

$$H_N |\Phi_\Gamma\rangle = \varepsilon_\Gamma |\Phi_\Gamma\rangle , \quad (2.8)$$

enquanto $k_\Gamma(k_{\Gamma'})$, o módulo do vetor de onda inicial (final) do elétron incidente. Os canais energeticamente acessíveis (permitidos pela eq. (2.7)) são ditos *abertos*, enquanto os que violariam a conservação de energia, *fechados*.

A solução do problema consiste na obtenção das autofunções do operador H :

$$H \Psi_{\vec{k}_\Gamma}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = E \Psi_{\vec{k}_\Gamma}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) . \quad (2.9)$$

As autofunções de espalhamento devem ainda satisfazer a condição assintótica ¹³

$$\Psi_{\vec{k}_\Gamma}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} S_\Gamma(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) + \sum_{\Gamma'}^{abertos} f_{\Gamma, \Gamma'} \Phi_{\Gamma'}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \frac{e^{i k_{\Gamma'} r_{N+1}}}{r_{N+1}} , \quad (2.10)$$

onde S_Γ é uma solução do problema sem interação,

$$S_\Gamma = \Phi_\Gamma(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{i \vec{k}_\Gamma \cdot \vec{r}_{N+1}} . \quad (2.11)$$

A *amplitude de espalhamento*, $f_{\Gamma, \Gamma'}$, modula a onda esférica associada ao canal Γ' , estando diretamente relacionada à seção de choque do processo ¹⁴:

¹²Conforme comentário anterior, não nos ocuparemos da formação de positrônio e também não incluiremos o canal de aniquilação explicitamente. Canais ligados à excitação de graus de liberdade nucleares (vibração, rotação, dissociação) podem ser incluídos adiabaticamente.

¹³O comportamento assintótico expresso na eq. (2.10) exclui a possibilidade de ionização. Quando um dos elétrons do alvo é arrancado na colisão, o longo alcance do potencial coulombiano ($\propto 1/r$) se faz sentir no limite $r_{N+1} \rightarrow \infty$, exigindo condição de contorno distinta [41]. O tratamento de ionização na solução do problema de espalhamento é extremamente difícil, sendo em geral negligenciado. Considerando as energias de colisão de interesse (até ~ 30 eV), perceberemos que os canais de ionização estarão muitas vezes fracamente acoplados aos demais canais abertos, podendo ser desprezados sem maior dano. No entanto, quando houver diversos canais de excitação eletrônica e de ionização abertos, existirá forte competição entre eles, não estando garantida a validade da aproximação empregada.

¹⁴O superíndice *lab* foi utilizado por que só há sentido em calcular seções de choque diferenciais no referencial do laboratório.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}^{\Gamma \rightarrow \Gamma'}(\vec{k}_\Gamma, \vec{k}_{\Gamma'}) = \frac{k_{\Gamma'}}{k_\Gamma} |f_{\Gamma, \Gamma'}^{lab}(\vec{k}_\Gamma, \vec{k}_{\Gamma'})|^2 . \quad (2.12)$$

2.2.2 A equação de Lippmann-Schwinger

A Hamiltoniana definida na eq. (2.5) pode ser reescrita na forma

$$H = H_0 + V , \quad (2.13)$$

$$H_0 = T_{N+1} + H_N , \quad (2.14)$$

com

$$H_0 |S_\Gamma\rangle = \left(\varepsilon_\Gamma + \frac{k_\Gamma^2}{2} \right) |S_\Gamma\rangle . \quad (2.15)$$

A solução geral da equação de Schrödinger de espalhamento, eq. (2.9), consistirá na solução da equação homogênea associada (S_Γ), somada a uma solução particular. Esta pode ser obtida pelo método da função de Green,

$$|\Psi_\Gamma^{(\pm)}\rangle_P = G_0^{(\pm)} V |\Psi_\Gamma^{(\pm)}\rangle_P , \quad (2.16)$$

onde o superíndice $(\pm)$ diz respeito à condição de contorno adotada: $(+)$ relaciona-se a uma onda esférica divergente no limite assintótico, estando em acordo com a realidade física. Já $(-)$, na qual a onda esférica é convergente, denota uma solução que, embora não física, tem valor formal [41].

O operador de Green associado a H_0 pode ser formalmente expresso como

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon} . \quad (2.17)$$

O espaço no qual a hamiltoniana livre, H_0 , está definida é dado pelo produto dos espaços expandidos pelos auto-estados do alvo, Φ_Γ ¹⁵, e do elétron incidente, $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{N+1})$:

$$\begin{aligned} \mathbf{1}_{H_0} &= \mathbf{1}_N \otimes \mathbf{1}_{\vec{k}} = \\ &= \sum_{\Gamma} \int d^3k |\Phi_\Gamma \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_\Gamma| , \end{aligned} \quad (2.18)$$

onde o símbolo $\sum$ denota soma sobre os canais discretos do alvo e integração sobre seu espectro contínuo. A função de Green será dada, portanto, pelas eqs. (2.7), (2.17) e (2.18):

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_{\Gamma} \int d^3k \frac{|\Phi_\Gamma \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_\Gamma|}{\frac{k_\Gamma^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon} . \quad (2.19)$$

A função de onda de espalhamento poderá ser obtida pela equação integral

$$|\Psi_\Gamma^{(\pm)}\rangle = |S_\Gamma\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_\Gamma^{(\pm)}\rangle , \quad (2.20)$$

denominada *equação de Lippmann-Schwinger*, que é equivalente à equação de Schrödinger (2.9) com uma das condições de contorno incluída.

¹⁵Não só os auto-estados ligados, mas também os do contínuo (ionizados).

2.2.3 Ondas parciais

A equação de Lippmann–Schwinger é obtida pela transformação da equação de Schrödinger de espalhamento numa equação integral. O método das ondas parciais, por outro lado, consiste na solução direta da equação diferencial. Embora o Método Multicanal de Schwinger seja baseado na formulação integral, importantes aspectos da teoria de colisões, como desvios de fase e barreiras de momento angular, são melhor compreendidos no formalismo de ondas parciais, que será aqui delineado para o problema de espalhamento por um potencial esfericamente simétrico, $V(r)$.

Essencialmente, a solução da equação de Schrödinger de espalhamento por um potencial central é análoga à do átomo de hidrogênio, diferindo apenas pela condição assintótica de contorno ($r \rightarrow \infty$). A Hamiltoniana será separável,

$$H = -\frac{1}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{r^2} \right] + V(r) , \quad (2.21)$$

sendo μ a massa reduzida e $\vec{L}$, o operador de momento angular. Nos ocuparemos de soluções da forma

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(k) R_{lm}(k, r) Y_{lm}(\theta, \phi) , \quad (2.22)$$

sendo Y_{lm} harmônicos esféricos; $\vec{r}$, a coordenada de espalhamento; e $\vec{k}_i = k\hat{k}_i$, o vetor de onda da partícula relativa ¹⁶. Uma vez que a parte angular tem solução trivial, iremos nos ocupar da equação radial,

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l(k, r) + V(r)R_l(k, r) = ER_l(k, r) , \quad (2.23)$$

solucionável mediante a transformação

$$u_l(k, r) \equiv r R_l(k, r) , \quad (2.24)$$

que leva à equação

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l(k, r) = 0 , \quad (2.25)$$

com

$$U(r) \equiv 2\mu V . \quad (2.26)$$

No caso de não haver interação, $U(r) = 0$, a eq. (2.25) será reduzida ao problema de partícula livre, cujas soluções (ondas planas) são convenientemente representadas por meio da expansão em *ondas parciais*:

$$e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\hat{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta) , \quad (2.27)$$

¹⁶Subentendemos estar situados no referencial do centro-de-massa. No presente trabalho, contudo, a partícula de espalhamento será sempre muito mais leve que o alvo, permitindo interpretar $\vec{r}$ e $\vec{k}_i$ como referentes a ela.

Capítulo 2

onde j_l são funções de Bessel esféricas; P_l , polinômios associados de Legendre; e $\cos \theta = \hat{k}_i \cdot \hat{r}$. Se, por outro lado, considerarmos um potencial espalhador que, no limite assintótico, tenda a zero mais rapidamente que r^{-1} ,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} |U(r)| = \frac{M}{r^{1+|\varepsilon|}}, \quad M = C^{\text{te}}, \quad (2.28)$$

soluções fisicamente aceitáveis de (2.25) apresentarão o seguinte comportamento assintótico¹⁷:

$$u_l(k, r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} kr \left[C_l^{(1)}(k) j_l(kr) + C_l^{(2)}(k) n_l(kr) \right], \quad (2.30)$$

onde n_l é uma função de Neumann esférica, enquanto $C_l^{(1,2)}(k)$, constantes de integração independentes de r . Observando o comportamento de j_l e n_l para $r \rightarrow \infty$,

$$\begin{aligned} j_l(x) &\xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} \sin \left(x - \frac{1}{2} l \pi \right) \\ n_l(x) &\xrightarrow{x \rightarrow \infty} -\frac{1}{x} \cos \left(x - \frac{1}{2} l \pi \right) \end{aligned}, \quad (2.31)$$

poderemos representar (2.30) na forma

$$u_l(k, r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A_l(k) \sin \left[kr - \frac{1}{2} l \pi + \delta_l(k) \right], \quad (2.32)$$

com

$$A_l(k) = \left\{ [C_l^{(1)}(k)]^2 + [C_l^{(2)}(k)]^2 \right\}^{1/2}, \quad (2.33)$$

e

$$\text{tg} \delta_l(k) = -\frac{C_l^{(2)}(k)}{C_l^{(1)}(k)}. \quad (2.34)$$

Por meio de (2.27) e (2.31), perceberemos que o comportamento assintótico das soluções livres, $u_l^0(kr) = r j_l(kr)$, será

$$u_l^0(k, r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A_l(k) \sin \left(kr - \frac{1}{2} l \pi \right). \quad (2.35)$$

O confronto entre (2.32) e (2.35) revela que a influência do potencial $U(r)$, ou seja, toda a informação concernente ao espalhamento propriamente dito, está contida em $\delta_l(k)$, denominado *desvio de fase*. A partir da condição assintótica,

$$\Psi_{\vec{k}_i^{(+)}} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A_l(k) \left[e^{\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (2.36)$$

¹⁷Genericamente, a condição de contorno é

$$u_l(k, r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} B_l^{(1)}(k) e^{ikr} + B_l^{(2)}(k) e^{-ikr}, \quad (2.29)$$

podendo ser escrita em variadas formas.

e da expansão (2.27), será possível representar a amplitude de espalhamento em termos dos desvios de fase das diferentes ondas parciais ¹⁸,

$$f(k, \theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l(k)} \sin \delta_l(k) P_l(\cos \theta) , \quad (2.37)$$

donde

$$\sigma(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k) \equiv \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k) . \quad (2.38)$$

É imediato perceber que as *seções de choque parciais*,

$$\sigma_l(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k) , \quad (2.39)$$

satisfarão

$$0 \leq \sigma_l(k) \leq \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) . \quad (2.40)$$

Assim, o *espalhamento máximo* ocorre para $\sin \delta_l(k) = 1$, correspondendo ao limite teórico da contribuição de cada onda parcial. Se, por outro lado, verificarmos $\sin \delta_l(k > 0) = 0$, a contribuição da onda parcial será nula, caracterizando um *mínimo de Ramsauer–Townsend* ¹⁹. É interessante notar que as soluções livres (u_l^0), dadas pela eq. (2.35), apresentarão nós, a grandes distâncias do centro espalhador, nas posições

$$r = \frac{1}{k} \left(n\pi + \frac{1}{2}l\pi \right) , \quad (2.41)$$

enquanto as soluções de espalhamento (u_l), segundo a eq. (2.32), em

$$r = \frac{1}{k} \left(n\pi + \frac{1}{2}l\pi - \delta_l(k) \right) . \quad (2.42)$$

Esperamos que um potencial repulsivo “empurre” os nós para maiores raios ²⁰ adiantando a fase da solução de espalhamento em relação à da solução livre. Assim:

$$U_{\text{repul}} \implies -\delta_l(k) > 0 \implies \delta_l(k) < 0 . \quad (2.43)$$

¹⁸Só há sentido em definir a dependência angular da amplitude de espalhamento no referencial “do laboratório”, $\hat{k}_i \equiv \hat{z}$, o que elimina, para potenciais centrais, a dependência azimutal. A transformação do referencial do centro-de-massa para o do laboratório se faz pela rotação dos harmônicos esféricos.

¹⁹À definição (2.34) deveremos acrescentar a imposição $U = 0 \implies \delta_l(k) = 0$, a fim de evitar ambigüidades.

²⁰Para percebê-lo, basta observar a posição dos nós da função de onda de partícula livre, $\sin(\sqrt{2E}r)$, da associada a um potencial caixa atrativo, $\sin(\sqrt{2(E+|U|)}r)$, e da associada a um potencial caixa repulsivo, $\sin(\sqrt{2(E-|U|)}r)$. Assumindo $\frac{|U|}{E} \ll 1$, e realizando expansões até a primeira ordem, concluiremos que os potenciais $\pm|U|$ deslocam os nós da solução livre segundo

$$\pm \frac{|U|}{(2E)^{3/2}} n\pi ,$$

onde n é um número inteiro.

Por argumento análogo, potenciais atrativos estarão associados a desvios de fase positivos:

$$U_{\text{atrat}} \implies -\delta_l(k) < 0 \implies \delta_l(k) > 0 . \quad (2.44)$$

Finalmente, iremos considerar o papel da barreira centrífuga na eq. (2.25), associada aos momentos angulares das ondas parciais. Para ilustrá-lo, tomemos

$$U(r) = \begin{cases} -U_0, & r < a \\ 0, & r > a \end{cases} . \quad (2.45)$$

O potencial efetivo para uma dada onda parcial corresponderá à combinação de (2.45) com a respectiva barreira de momento angular,

$$U_l^{\text{efe}}(r) = \begin{cases} -U_0 + \frac{l(l+1)}{r^2}, & r < a \\ \frac{l(l+1)}{r^2}, & r > a \end{cases} . \quad (2.46)$$

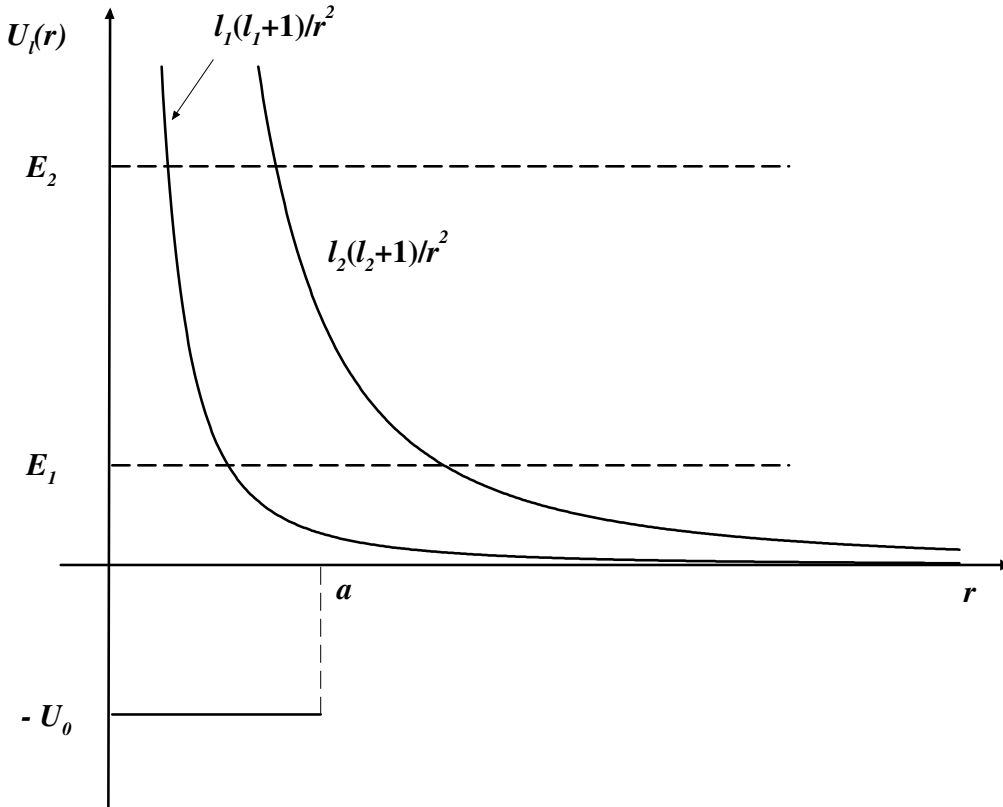


Figura 2.1: Barreiras centrífugas para diferentes ondas parciais ($l_2 > l_1$).

Como mostrado na Fig. 2.1, ondas parciais mais altas apresentam maiores barreiras de momento angular, não permitindo, eventualmente, penetração na região do potencial de espalhamento ($r < a$). Esse fato

traz conseqüências interessantes: (i) uma vez que ondas parciais mais altas são “menos espalhadas”, as séries (2.37) e (2.38) deverão, em princípio, convergir. (ii) Quanto maior a energia de colisão, maior será o número de ondas parciais acopladas pelo potencial de espalhamento, implicando convergência mais lenta (comparar as energias E_1 e E_2 na Fig. 2.1). (iii) A onda s ($l = 0$) sempre será espalhada, dominando a seção de choque no limite de baixas energias ($ka \ll 1$).

A partir do comportamento das funções j_l nas proximidades da origem,

$$j_l(kr) \xrightarrow{r \rightarrow 0} \frac{(kr)^l}{(2l+1)!!}, \quad (2.47)$$

perceberemos que as ondas parciais terão probabilidades apreciáveis apenas para raios maiores que [43]

$$b_l(k) = \frac{\sqrt{l(l+1)}}{k}. \quad (2.48)$$

A expressão acima pode ser interpretada como o parâmetro de impacto para a l -ésima onda parcial, pois, partindo da definição clássica, $b = |\vec{L}|/|\vec{p}|$, teremos

$$b = \frac{|\vec{L}|}{|\vec{p}|} \longrightarrow \frac{\sqrt{l(l+1)}}{k}. \quad (2.49)$$

2.2.4 Matrizes de espalhamento

Na seção anterior, mencionamos que a condição assintótica de contorno,

$$u_l(k, r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} B_l^{(1)}(k)e^{ikr} + B_l^{(2)}(k)e^{-ikr}, \quad (2.50)$$

pode ser escrita em variadas formas, como, por exemplo, as expressões (2.30) e (2.32). Embora tenhamos nos baseado na segunda para representar a amplitude de espalhamento, a primeira, reproduzida abaixo,

$$u_l(k, r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} kr \left[C_l^{(1)}(k) j_l(kr) + C_l^{(2)}(k) n_l(kr) \right],$$

permite melhor interpretação física, pois evidencia a interferência entre uma onda livre (j_l) e outra perturbada (n_l), característica essencial das autofunções de espalhamento. Observando o comportamento assintótico das funções esféricas, eq. (2.31), será imediato obter

$$u_l(k, r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C_l(k) \left[\sin \left(kr - \frac{1}{2}l\pi \right) + K_l(k) \cos \left(kr - \frac{1}{2}l\pi \right) \right], \quad (2.51)$$

com $C_l(k) = C_l^{(1)}(k)$ e $K_l(k) = -C_l^{(2)}(k)/C_l^{(1)}(k)$. A grandeza $K_l(k)$ é um elemento da *matriz* K ou *matriz de reatância*, que, segundo (2.34), será dado por

$$K_l(k) \equiv \operatorname{tg} \delta_l(k). \quad (2.52)$$

Tendo em vista a relação

$$e^{i\delta_l(k)} \sin \delta_l(k) = \frac{e^{2i\delta_l(k)} - 1}{2i} = \frac{\operatorname{tg} \delta_l(k)}{1 - i \operatorname{tg} \delta_l(k)}, \quad (2.53)$$

obteremos, a partir de (2.37),

Capítulo 2

$$f(k, \theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left[\frac{K_l(k)}{1 - iK_l(k)} \right] P_l(\cos \theta) . \quad (2.54)$$

Definiremos ainda os elementos da *matriz S* ou *matriz de colisão*,

$$S_l(k) \equiv e^{2i\delta_l(k)} . \quad (2.55)$$

De acordo com (2.53), a matriz *S* se relacionará à matriz *K*,

$$\mathbf{S} = \frac{\mathbf{1} + i\mathbf{K}}{\mathbf{1} - i\mathbf{K}} , \quad (2.56)$$

e à amplitude de espalhamento,

$$f(k, \theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [S_l(k) - 1] P_l(\cos \theta) . \quad (2.57)$$

Na seção anterior, nos referimos à representação da amplitude de espalhamento em termos dos desvios de fase, eq. (2.37). Poderíamos, entretanto, ter-nos referido à *matriz de transição* ou *matriz T*, cujos elementos são assim definidos:

$$T_l(k) \equiv \frac{e^{i\delta_l(k)} \sin \delta_l(k)}{2i} . \quad (2.58)$$

É simples perceber que a matriz *T* goza das propriedades abaixo:

$$f(k, \theta) = \frac{2i}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) T_l(k) P_l(\cos \theta) , \quad (2.59)$$

$$\mathbf{T} = \frac{2i\mathbf{K}}{\mathbf{1} - i\mathbf{K}} , \quad (2.60)$$

e

$$\mathbf{T} = \mathbf{S} - \mathbf{1} . \quad (2.61)$$

Finalmente, acrescentamos que a imposição da continuidade da autofunção radial de contorno, bem como de sua primeira derivada, num raio $r = a$, no exterior do qual o potencial de espalhamento não mais se faça sentir, $U(r > a) \simeq 0$, conduz à definição da *matriz R* ou *matriz derivada*:

$$R_l(k) \equiv \left[u_l(ka) \left(\frac{du_l(kr)}{dr} \right)_{r=a} \right]^{-1} , \quad (2.62)$$

que pode ser relacionada aos desvios de fase ²¹:

$$K_l(k) = \tan \delta_l(k) = \left(\frac{F(ka) - kR_l F'_l(ka)}{G_l(ka) - kR_l G'_l(ka)} \right) . \quad (2.63)$$

Na expressão acima,

²¹Vale notar que $F'(kr) = dF(kr)/d(kr)$, o mesmo valendo para $G'(kr)$.

$$F_l(kr) = (kr)j_l(kr) , \quad (2.64)$$

e

$$G_l(kr) = (kr)n_l(kr) . \quad (2.65)$$

Embora tenhamos apresentado as matrizes K , S , T e R no contexto do problema de espalhamento por um potencial central, suas definições podem ser estendidas a colisões multicanais genéricas, com potenciais de simetrias arbitrárias. Para tanto, basta construir autofunções angulares adaptadas à simetria do problema (combinações lineares de harmônicos esféricos que forneçam bons números quânticos [45]).

À primeira vista, a utilização de tantos conceitos similares pode parecer redundante, mas o conjunto das matrizes oferece grande flexibilidade formal: os Métodos Multicanal de Schwinger (SMC) e de Kohn Complexo (CKM) baseiam-se na matriz T ²², enquanto cálculos com potenciais modelos freqüentemente adotam as matrizes S ou K . Já o Método da Matriz R , em sua versão multicanal, utiliza uma relação entre as matrizes R e K na região exterior ($r > a$).

Generalização das matrizes S e T

Vale mencionar que a matriz S tem propriedades analíticas essenciais, sendo referida por Joachain [41] como o objeto central da teoria de colisões. Seguindo o argumento de Newton [46], observaremos que nos interessamos em responder à seguinte pergunta em qualquer problema de espalhamento: sendo $\Phi_\Gamma(t)$ o estado do sistema no passado remoto ($t \rightarrow -\infty$), e $\Psi_\Gamma^{(+)}(t)$ seu estado atual, qual será a probabilidade de encontrá-lo no estado $\Phi_{\Gamma'}(t)$, no futuro distante ($t \rightarrow \infty$) ? É interessante salientar que $\Phi_\Gamma(t)$ e $\Phi_{\Gamma'}(t)$ são estados não interagentes, isto é, autofunções de H_0 , eq. (2.15) ²³. No entanto, o estado inicial (Φ_Γ) é *controlado*, na medida em que podemos conhecer as características do projétil no passado remoto (direção de incidência, spin, energia etc.); enquanto o mesmo não pode ser afirmado sobre o estado final ($\Phi_{\Gamma'}$), pois não temos controle sobre o processo de colisão.

A conexão entre o presente e os limites de interação nula ($t = \pm\infty$) é realizada pelos operadores de Møller ($\Omega^{(\pm)}$) [41],

$$\begin{cases} |\Psi_\Gamma^{(\pm)}(t)\rangle = \Omega^{(\pm)} |\Phi_\Gamma\rangle \\ \langle \Psi_\Gamma^{(\pm)}(t)| = \langle \Phi_\Gamma | \Omega^{(\pm)\dagger} \end{cases} , \quad (2.66)$$

definidos como

$$\begin{cases} \Omega^{(\pm)} = U(t, \mp\infty) \\ \Omega^{(\pm)\dagger} = U(\mp\infty, t) \end{cases} , \quad (2.67)$$

onde

$$U(t, \pm\infty) = 1 + i \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_t^{\pm\infty} e^{-\varepsilon|t'|} U(t, t') V(t') dt' , \quad (2.68)$$

²²A primeira formulação do CKM empregava a matriz K , mas esse procedimento introduzia singularidades espúrias nas autofunções de espalhamento [35].

²³Na eq. (2.15), o símbolo S_Γ denotava as autofunções de H_0 . Aqui, utilizaremos Φ_Γ para evitar confusão com os elementos da matriz S .

e

$$U(\pm\infty, t) = 1 - i \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_t^{\pm\infty} e^{-\varepsilon|t'|} V(t') U(t', t) dt' . \quad (2.69)$$

Nas expressões acima, $V(t)$ e $U(t, t')$ são, respectivamente, o potencial de interação projétil–alvo, e o operador de evolução temporal na formulação de interação ²⁴.

Retomando a pergunta inicial, a respeito da probabilidade de transição entre os estados inicial e final, concluiremos, por intermédio de (2.66), que o elemento de matriz procurado é

$$S_{\Gamma\Gamma'} \equiv \langle \Psi_{\Gamma'}^{(-)}(t) | \Psi_{\Gamma}^{(+)}(t) \rangle = \langle \Phi_{\Gamma} | \Omega^{(-)\dagger} \Omega^{(+)} | \Phi_{\Gamma'} \rangle \equiv \langle \Phi_{\Gamma} | S | \Phi_{\Gamma'} \rangle . \quad (2.70)$$

Na expressão acima, foi definido o operador S ,

$$S \equiv \Omega^{(-)\dagger} \Omega^{(+)} , \quad (2.71)$$

que acopla os estados do sistema no passado remoto e no futuro distante, e os correspondentes elementos da matriz S , $S_{\Gamma\Gamma'}$.

O operador T , por outro lado, é definido na formulação independente do tempo,

$$T \equiv V + V \frac{1}{E - H + i\varepsilon} V , \quad (2.72)$$

sendo os elementos da matriz T dados por

$$T_{\Gamma\Gamma'} = \langle \Phi_{\Gamma} | T | \Phi_{\Gamma'} \rangle = \langle \Phi_{\Gamma} | V | \Psi_{\Gamma'}^{(+)} \rangle , \quad (2.73)$$

pois a equação de Lippmann–Schwinger (2.20) pode ser obtida, numa forma modificada, através função de Green global:

$$|\Psi_{\Gamma}^{(+)}\rangle = |\Phi_{\Gamma}\rangle + \frac{1}{E - H + i\varepsilon} V |\Phi_{\Gamma}\rangle \equiv (1 + G^{(+)} V) |\Phi_{\Gamma}\rangle . \quad (2.74)$$

Vale salientar a definição alternativa

²⁴A formulação de interação [41] é intermediária entre as de Schrödinger e de Heisenberg. Nela a evolução temporal das autofunções da Hamiltoniana $H = H_0 + \mathcal{V}$ é regida pela interação $V(t)$:

$$i \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = V(t) \Psi(t) ,$$

onde

$$V(t) = e^{iH_0 t} \mathcal{V} e^{-iH_0 t} .$$

Ao definirmos o operador (unitário) de evolução temporal,

$$\Psi(t) = U(t, t') \Psi(t') ,$$

verificaremos que ele deverá satisfazer a equação

$$U(t, t') = 1 - i \int_{t'}^t V(t'') U(t'', t') dt'' .$$

A passagem para tempos infinitos, eqs. (2.68) e (2.69), é um problema algo delicado, sendo discutida nas Refs. [41, 47].

$$T^\dagger \equiv V + V \frac{1}{E - H - i\varepsilon} V, \quad (2.75)$$

donde

$$T_{\Gamma\Gamma'}^\dagger = \langle \Phi_\Gamma | T^\dagger | \Phi_{\Gamma'} \rangle = \langle \Psi_\Gamma^{(-)} | V | \Phi_{\Gamma'} \rangle. \quad (2.76)$$

Se tomarmos o limite $r_{N+1} \rightarrow \infty$ na equação de Lippmann–Schwinger (2.20), obteremos²⁵

$$\begin{aligned} & \Psi_\Gamma^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} \Phi_\Gamma(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) - \\ & - \frac{1}{2\pi} \sum_{\Gamma'}^{abertos} \frac{\exp(i k_{\Gamma'} r_{N+1})}{r_{N+1}} \Phi_{\Gamma'}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \langle S_{\Gamma'} | V | \Psi_\Gamma^{(+)} \rangle. \end{aligned} \quad (2.77)$$

Por meio da expressão assintótica da função de onda, eq. (2.10), será imediato relacionar a amplitude de espalhamento aos elementos da matriz T :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\Gamma'} | V | \Psi_\Gamma^{(+)} \rangle \equiv -\frac{1}{2\pi} T_{\Gamma\Gamma'}. \quad (2.78)$$

2.3 O Método Multicanal de Schwinger

O Método Multicanal de Schwinger (SMC), originalmente concebido para lidar com espalhamento de elétrons, foi desenvolvido ao longo dos anos oitenta [25, 26, 27, 28]. Suas principais características são (i) a ausência de parametrização, respeitando o caráter de muitos corpos do problema, e (ii) a utilização de Gaussianas Cartesianas como funções de base [48]. A primeira propriedade permite classificá-lo como método *ab initio*, enquanto a segunda, o emprego de técnicas usuais de química quântica e sua aplicação a alvos poliatômicos²⁶.

O SMC baseia-se na forma bilinear do Princípio Variacional de Schwinger (PVS) [50],

$$[f_{m,n}] = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_m | V | \Psi_n^{(+)} \rangle + \langle \Psi_m^{(-)} | V | S_n \rangle - \langle \Psi_m^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_n^{(+)} \rangle], \quad (2.79)$$

onde m e n denotam, respectivamente, os canais inicial e final do sistema, caracterizados pelo estado eletrônico do alvo e pelo vetor de onda do projétil. As demais grandezas são definidas na sec. 2.2. Como demonstrado no apêndice A, o operador $A^{(+)}$ será dado por

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{(N+1)} \left[\hat{H} - \frac{(N+1)}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \quad (2.80)$$

quando a partícula incidente for um elétron, e por

²⁵Uma vez que a $(N+1)$ -ésima partícula não é antissimetricizada na representação espectral da função de Green, eq. (2.19), o procedimento de integração (d^3k) e tomada do limite assintótico é análogo ao realizado no problema de espalhamento por um potencial, discutido em diversos livros textos. Ver, por exemplo, o cap. 5 da Ref. [41].

²⁶No SMC, a descrição do centro espalhador é realizada na aproximação Hartree–Fock [49]. Assim, a utilização de Gaussianas Cartesianas é indispensável ao estudo de alvos poliatômicos, por serem as únicas funções de base a garantirem a analiticidade de todos os elementos de matriz envolvidos.

$$A^{(+)} = Q\hat{H}Q + PVP - VG_P^{(+)}V \quad (2.81)$$

quando lidarmos com pósitrons. Em (2.80) e (2.81), P é o projetor sobre o espaço de canais abertos do alvo; Q , sobre o espaço de canais fechados; enquanto N , o número de elétrons do centro espalhador.

A função de onda de espalhamento do SMC é expandida numa série de funções tentativas ($\chi_{\mu\nu}$), denominadas *configurações*:

$$|\Psi_m^{(\pm)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle = \sum_{\mu, \nu} a_{\mu\nu}^{(\pm)} |\chi_{\mu\nu}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle. \quad (2.82)$$

Cada configuração corresponde ao produto de um auto-estado do alvo (Φ_μ) por um orbital de espalhamento do projétil (φ_ν),

$$|\chi_{\mu\nu}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle = |\Phi_\mu(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle |\varphi_\nu(\vec{r}_{N+1})\rangle, \quad (2.83)$$

que deve ser antissimetrizado para colisões de elétrons. A imposição da condição de estabilidade variacional,

$$\frac{\delta[f_{mn}]}{\delta a_{\mu\nu}^{(\pm)}} = 0 \implies a_{\mu\nu}^{(\pm)} = \sum_{\mu', \nu'} (A^{(+)-1})_{\mu\nu, \mu'\nu'} \langle \chi_{\mu'\nu'} | V | S_m \rangle, \quad (2.84)$$

com

$$A_{\mu\nu, \mu'\nu'}^{(+)} = \langle \chi_{\mu\nu} | A^{(+)} | \chi_{\mu'\nu'} \rangle, \quad (2.85)$$

conduz às expressões de trabalho para a amplitude de espalhamento,

$$[f_{m,n}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\alpha, \beta} \langle S_m | V | \chi_\alpha \rangle (A^{(+)-1})_{\alpha\beta} \langle \chi_\beta | V | S_n \rangle, \quad (2.86)$$

e para a função de onda,

$$|\Psi_m^{(+)}\rangle = \sum_{\alpha, \beta} |\chi_\alpha\rangle (A^{(+)-1})_{\alpha\beta} \langle \chi_\beta | V | S_m \rangle. \quad (2.87)$$

Em (2.86) e (2.87) foi adotada a notação compacta $\alpha \equiv (\mu, \nu)$ e $\beta \equiv (\mu'\nu')$.

Os aspectos essenciais do método são:

- (i). A função de Green projetada ($G_P^{(+)}$) contém apenas os canais energeticamente acessíveis, sendo computacionalmente implementável.
- (ii). A condição assintótica de espalhamento (2.10) é incorporada através da função de Green, desobrigando as funções tentativas ($\chi_{\mu\nu}$) de apresentarem comportamento assintótico correto.
- (iii). No funcional (2.86) a função de onda de espalhamento sempre aparece multiplicada por operadores de curto alcance²⁷, V e $Q\hat{H}Q$, só havendo necessidade de descrevê-la precisamente na região de interação.

²⁷Isto é, operadores que se anulam assintoticamente, $\mathcal{O}(r_{N+1} \rightarrow \infty) \longrightarrow 0$.

As propriedades (i), (ii) e (iii) legitimam o emprego de bases variacionais quadraticamente integráveis, bem como das técnicas para cálculo de estados ligados a elas relacionadas. O SMC permite assim que a solução do problema de espalhamento, não quadraticamente integrável por definição, seja bem aproximada por uma combinação linear de funções tentativas $\mathcal{L}^2$.

Para descrever o alvo, utilizaremos bases primitivas de Gaussianas $\{G_i\}$, definidas como [48]

$$G_i(\vec{r}) = N_i (x - A_x^i)^{l_i} (y - A_y^i)^{m_i} (z - A_z^i)^{n_i} e^{-\alpha_i(\vec{r} - \vec{A}_i)^2}, \quad (2.88)$$

onde N_i é a constante de normalização; $\vec{A}_i = (A_x^i, A_y^i, A_z^i)$, o vetor que localiza o centro da Gaussiana (em geral, um dos núcleos atômicos); α_i , seu expoente; enquanto (l_i, m_i, n_i) , pseudo números quânticos que determinam o tipo da função (s, p, d , etc.). As funções primitivas $\{G_i\}$ serão combinadas para formar os orbitais moleculares $\{\phi_j\}$,

$$|\phi_j\rangle = \sum_i c_i^j |G_i\rangle, \quad (2.89)$$

sendo c_i^j coeficientes variacionais calculados pelo método de Hartree e Fock [49]. Os orbitais associados aos menores autovalores serão utilizados para construção do determinante de Slater que descreve o estado fundamental do alvo (Φ_0), enquanto os demais constituirão orbitais virtuais.

Na aproximação mais ordinária, o problema de espalhamento (elástico) será resolvido sem levar em conta a distorção da nuvem eletrônica (efeitos de polarização). Assim, a função de onda de espalhamento (2.82) terá a forma

$$|\Psi_m^{(+)}\rangle = |\Phi_0\rangle|\varphi\rangle \simeq \sum_\nu a_{0\nu}^{(+)} |\Phi_0\rangle|\phi_\nu\rangle \equiv \sum_\nu a_{0\nu}^{(+)} |\chi_{0\nu}\rangle, \quad (2.90)$$

onde ϕ_ν são os orbitais virtuais provenientes da descrição do alvo²⁸. Eventualmente, orbitais extras poderão ser incluídos para aumentar a flexibilidade variacional da função de onda de espalhamento. A expansão (2.90) pode ser aprimorada pela incorporação de efeitos de polarização, descritos por combinações lineares de estados excitados do alvo,

$$|\Psi_m^{(+)}\rangle \simeq \sum_\nu a_{0\nu}^{(+)} |\Phi_0\rangle|\phi_\nu\rangle + \sum_{\mu>0,\nu} a_{\mu\nu}^{(+)} |\Phi_\mu\rangle|\phi_\nu\rangle \equiv \sum_{\mu\nu} a_{\mu\nu}^{(+)} |\chi_{\mu\nu}\rangle. \quad (2.91)$$

Na implementação atual do SMC, Φ_μ são excitações simples, obtidas pela promoção de um elétron de um orbital ocupado (buraco, b_μ), para um orbital virtual (partícula, p_μ)²⁹:

$$|\Phi_\mu\rangle = \hat{a}_{p_\mu}^\dagger \hat{a}_{b_\mu} |\Phi_0\rangle, \quad (2.92)$$

sendo $\hat{a}^\dagger$ e $\hat{a}$ operadores de criação e destruição. A aproximação (2.90) é denominada *estática* no espalhamento de pósitrons, e *estático-troca* no de elétrons. De modo análogo, (2.91) é denominada *estática com polarização*, e *estático-troca com polarização*.

²⁸No caso do espalhamento de pósitrons, não existe a barreira do princípio de exclusão de Pauli, e os orbitais ocupados deverão ser utilizados na expansão

$$|\varphi\rangle \simeq \sum_{\nu}^{todos} a_{0\nu}^{(+)} |\phi_\nu\rangle.$$

²⁹Desconsiderando a descrição do spin.

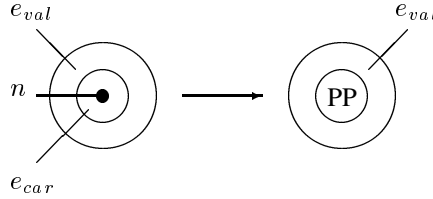
2.4 A utilização de pseudopotenciais

A versão do SMC para espalhamento de elétrons emprega pseudopotenciais suaves (*norm-conserving pseudopotentials*), sendo denominada SMCPP [29]. Essa combinação tem se mostrado eficiente para estudar o espalhamento por alvos com considerável número de elétrons (ver, por exemplo, as Refs. [51, 52]). A vantagem introduzida pelos pseudopotenciais é a diminuição do esforço computacional. No SMC, há um grande número de integrais de dois elétrons envolvendo três Gaussianas e uma onda livre,

$$\langle G_\alpha G_\beta | V | G_\gamma \vec{k} \rangle = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 G_\alpha(\vec{r}_1) G_\beta(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} G_\gamma(\vec{r}_2) e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}_2}, \quad (2.93)$$

as quais necessitam ser calculadas para várias direções e magnitudes do vetor de onda $\vec{k}$, e para todas as combinações possíveis das funções G_α , G_β e G_γ .

A descrição de elétrons de valência e de caroço tem o mesmo custo computacional, embora apenas os primeiros participem efetivamente do processo de espalhamento. Assim, torna-se interessante substituir os átomos constituintes de alvos poliatômicos por pseudoátomos, compostos pelos elétrons de valência (e_{val}), e pelos pseudopotenciais (PP), que tomam o lugar dos núcleos (n) e dos elétrons de caroço (e_{car}), como esquematizado abaixo:



Os pseudopotenciais reproduzem o potencial eletrostático gerado pelos núcleos e elétrons de caroço na região de valência, reduzindo o número de elétrons efetivamente descritos. Assim, integrais do tipo (2.93) que envolvam elétrons de caroço poderão ser substituídas por integrais de um elétron combinado com o pseudopotencial,

$$\langle G_\alpha | V^{PP} | \vec{k} \rangle = \int d^3 r G_\alpha(\vec{r}) V^{PP} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (2.94)$$

Vale perceber que, para N funções de base, teremos N^3 integrais do tipo (2.93), e apenas N do tipo (2.94), implicando sensível redução da demanda computacional. Há, entretanto, outra vantagem, talvez ainda mais relevante, relacionada aos pseudopotenciais suaves: o fato de originarem pseudofunções de onda livres de nós na região de caroço, as quais podem ser bem representadas por poucas funções de base (a descrição de nós requer, em geral, grande número de Gaussianas Cartesianas). A combinação desses aspectos leva a drástica redução do tempo de processamento.

Os pseudopotenciais suaves foram introduzidos por Hamann, Schlüter e Chiang [53], embora os implementados no SMCPP devam-se a Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [54]. Suas propriedades fundamentais são listadas abaixo.

- 1) A pseudo auto-energia concorda com a real para uma configuração atômica escolhida.
- 2) A pseudofunção de onda concorda com a real a partir de um determinado raio de caroço (r_c), tipicamente escolhido como 0,5 a 1,0 vez o raio do pico mais externo da parte radial da função de onda real.

- 3) A integral de 0 a r da pseudodensidade de carga e da densidade de carga real concordam para $r > r_c$.
- 4) Há incorporação de efeitos relativísticos, importantes em alguns átomos pesados.

A propriedade 3 implica a concordância entre as derivadas logarítmicas, bem como entre as primeiras derivadas, das funções de onda (pseudo e real).

O SMC utiliza, conforme afirmação anterior, Gaussianas Cartesianas como funções de base para a aproximação Hartree–Fock, enquanto os pseudopotenciais BHS são obtidos na aproximação LDA (*local density approximation*). Desse modo, a literatura não dispunha de bases de Gaussianas apropriadas aos pseudopotenciais, tendo sido necessária a adoção do seguinte esquema para adaptação ao método Hartree–Fock. As funções de onda (LDA) do átomo, $u_l(r)$, são obtidas numa rede de pontos. A seguir, funções tentativa radiais são construídas a partir de Gaussianas,

$$\tilde{u}_l(r) = \sum_i D_i r^l e^{-\gamma_i r^2} . \quad (2.95)$$

Ao ajustarmos $\tilde{u}_l(r)$ a $u_l(r)$, como descrito por Bettega *et al.* [55], determinamos os coeficientes D_i e os expoentes γ_i , e, portanto, as bases variacionais.

Capítulo 3

O parâmetro de aniquilação

Neste capítulo, será definido o parâmetro de aniquilação, Z_{eff} , de pósitrons em gases de baixas densidades. Essa grandeza pode ser extraída da função de onda que descreve a colisão elástica entre um pósitron e uma molécula (átomo) do gás de interesse, além de relacionar-se diretamente às taxas de aniquilação experimentais. O parâmetro Z_{eff} permite assim o confrontamento entre teoria e experimento no estudo da dinâmica de aniquilação.

3.1 Pósitrons: existência, aniquilação e formação de positrônio

O pósitron é a antipartícula do elétron, dele diferindo apenas pelo sinal da carga elétrica, $q = +e$. A existência de pósitrons foi prevista teoricamente por Dirac [1], em 1928, a partir da descrição quântico-relativística do elétron, enquanto a detecção experimental deveu-se a Anderson [59], em 1932. A descoberta foi confirmada por Blackett e Occhialini [60], cerca de um ano mais tarde, tendo constituído fantástico triunfo da teoria de Dirac, além de um marco na Física contemporânea.

Pósitrons não são ordinariamente observáveis em virtude da ocorrência de aniquilação: sempre que a função de onda de um pósitron apresentar recobrimento apreciável com a de um elétron, essas partículas poderão aniquilar-se, originando radiação gama. Esse fenômeno também foi previsto por Dirac [1], no âmbito do modelo do “mar infinito de elétrons”¹

Se considerarmos a aniquilação de um par e^-e^+ no referencial do centro-de-massa, imediatamente perceberemos a necessidade de criação de pelo menos dois *quanta* de radiação, a fim de garantir a preservação do momento linear total. Mais especificamente, surgirão dois ou três fótons², correspondendo, respectivamente, aos acoplamentos de spin singleto ($S = 0$) e tripleto ($S = 1$) do par original. Tomando partículas livres³, a seção de choque (σ) e a taxa de decaimento (Γ) em dois fótons serão dadas por:

$$\sigma_{2\gamma} = \frac{4\pi}{cv} \left(\frac{\hbar\alpha}{m} \right)^2 = \frac{4\pi r_0^2 c}{v} \quad (3.1)$$

e

$$\Gamma_{2\gamma}^0 = v\sigma_{2\gamma} = 4\pi r_0^2 c. \quad (3.2)$$

¹A aniquilação de pares e^-e^+ é discutida no apêndice B, bem como todas as equações apresentadas nesta seção.

²A rigor, pode haver decaimento para maior número de fótons, mas tal processo tem probabilidade negligenciável.

³Isto é, descrita por ondas planas.

Nas expressões acima, c é a velocidade da luz no vácuo; m , a massa de repouso do elétron; α , a constante de estrutura fina; r_0 , o raio clássico do elétron e v , a velocidade relativa do par. Vale ressaltar que as eqs. (3.1) e (3.2) são válidas em regime de baixas velocidades, $(v/c) \ll 1$. Para o caso de decaimento em três fótons, teremos ⁴

$$\Gamma_{3\gamma}^0 = \frac{4}{9} \left(\frac{\pi^2 - 9}{\pi} \right) \alpha \Gamma_{2\sigma}^0 \simeq 9 \times 10^{-4} \Gamma_{2\sigma} . \quad (3.3)$$

É interessante perceber que o decaimento em dois *quanta* é cerca de três ordens de grandeza mais provável, devendo ser o processo preponderante na aniquilação de pósitrons em meios gasosos.

Outra notável propriedade dos pósitrons é a capacidade de formação de estados eletromagneticamente ligados com elétrons. O pseudoátomo composto por duas dessas partículas é denominado *positrônio* (Ps), tendo sido abordado nos pioneiros estudos de Pirenne [61] e Wheeler [62], e posteriormente produzido em laboratório por Deutsch [63].

Desconsiderando termos de estrutura fina e hiperfina, a Hamiltoniana do positrônio é em tudo semelhante à do átomo de hidrogênio, a não ser pelo valor da massa reduzida,

$$\mu = \frac{m_{ele} m_{pos}}{m_{ele} + m_{pos}} = \frac{m}{2} ,$$

que afeta diretamente o espectro do pseudoátomo,

$$E_n^H = -\frac{\alpha^2 m c^2}{2n^2} = -\frac{13,606}{n^2} ; \quad E_n^{Ps} = -\frac{\alpha^2 m c^2}{4n^2} = -\frac{6,803}{n^2} ,$$

e também seu raio de Bohr, $a_{Ps} = 2 a_0$.

De acordo com o acoplamento de spin, utilizamos as denominações *ortopositrônio* ($S = 1$) e *parapositrônio* ($S = 0$). Dessa forma, o primeiro é instável frente ao decaimento em três fótons, enquanto o segundo, em dois fótons. A taxa de decaimento do Ps pode ser estimada como

$$\Gamma_{Ps} = \Gamma_{2\gamma}^0 |\Psi(0)|^2 , \quad (3.4)$$

onde $\Psi(0)$ é a função de onda do sistema calculada na origem do referencial do centro-de-massa, $r = |\vec{r}_{ele} - \vec{r}_{pos}| = 0$. Tomando o Ps no estado fundamental, encontraremos ⁵:

$$\Gamma_{Ps}^{2\gamma} = 8,03 \times 10^9 s^{-1} \quad (3.5)$$

e

$$\Gamma_{Ps}^{3\gamma} = 7,21 \times 10^6 s^{-1} , \quad (3.6)$$

que correspondem, respectivamente, aos tempos de vida ($\tau = \Gamma^{-1}$)

$$\tau_{Ps}^{2\gamma} = 1,25 \times 10^{-10} s \quad (3.7)$$

e

$$\tau_{Ps}^{3\gamma} = 1,42 \times 10^{-7} s . \quad (3.8)$$

⁴As seções de choque $\sigma_{3\gamma}$ e $\sigma_{2\gamma}$ gozam de relação análoga.

⁵Como discutido no apêndice B, esses valores concordam com a experiência.

Os valores acima reforçam o argumento de que o decaimento em dois fótons será largamente dominante na aniquilação de pósitrons em gases. O decaimento em três fótons é rotineiramente desprezado.

3.2 Z_{eff}

Consideremos um feixe monoenergético de pósitrons lançado contra um gás contendo n moléculas (átomos) por unidade de volume. Sendo ainda Z o número de elétrons por molécula (átomo), poderemos generalizar a eq. (3.2) para obter a correspondente taxa de aniquilação no gás ⁶

$$\Gamma = \pi r_0^2 c n \sum_{j=1}^Z \langle \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) | \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) \rangle, \quad (3.9)$$

onde $\{\vec{r}_j\}$ denota as coordenadas eletrônicas, e $\vec{r}_p$, as do pósitron. Ψ é a função de onda do sistema, enquanto $\delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p)$, o operador de posição. Vale ainda notar que assumimos acoplamentos de spin equiprováveis, sendo $1/4$ o peso estatístico do singlete e $3/4$ o do tripleto. Se desprezarmos as forças de correlação entre pósitrons e elétrons, de forma que

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) = \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_p}, \quad (3.10)$$

obteremos

$$\Gamma = \pi r_0^2 c n Z. \quad (3.11)$$

Se a interação entre o pósitron e a nuvem eletrônica for levada em conta, poderemos escrever

$$\Gamma = \pi r_0^2 c n Z_{eff}, \quad (3.12)$$

com

$$Z_{eff} \equiv \sum_{j=1}^Z \langle \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) | \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) \rangle. \quad (3.13)$$

O parâmetro acima pode ser algo imprecisamente entendido como o número efetivo de elétrons que contribuem para a taxa de aniquilação, justificando a notação utilizada ($eff \equiv effective$). A relação (3.12) revela que Z_{eff} pode ser imediatamente extraído das taxas de aniquilação experimentais. Previsões teóricas, por outro lado, exigem o cálculo da função de onda de $(Z + 1)$ partículas, o que, em regime de baixas energias ⁷, requer criteriosa descrição de efeitos de correlação. Vale ainda perceber que, no limite considerado ($E \rightarrow 0$), haverá apenas dois canais de desdobramento para colisões de pósitrons contra as moléculas (átomos) do gás: espalhamento elástico e aniquilação. Como o primeiro processo é muito mais provável, poderemos utilizar, na definição (3.13), a função de onda para colisões elásticas. A fim de ilustrar esse fato, será oportuno expressar a seção de choque de aniquilação como

$$\sigma_a = P_a \sigma, \quad (3.14)$$

⁶A eq. (3.9) assume que a densidade do gás, n , é suficientemente baixa para que a ocorrência de espalhamento múltiplo possa ser desprezada.

⁷O maior interesse recai sobre pósitrons com energias térmicas, $E(T \sim 300K) \sim 10^{-2}$ eV.

O parâmetro de aniquilação

onde σ é a seção de choque total, e P_a , a probabilidade de ocorrência de aniquilação na colisão.

Poderemos estimar P_a assumindo que o pósitron, uma vez no campo do alvo, terá taxa de aniquilação λ_a ⁸. Assim, a probabilidade de que o pósitron se desintegre entre os instantes t e $t + dt$ será

$$dP_a(t) = [1 - P_a(t)] \lambda_a dt , \quad (3.15)$$

isto é, o produto da probabilidade de ocorrência de aniquilação no intervalo considerado ($\lambda_a dt$) pela probabilidade de que o pósitron alcance o instante t ($1 - P_a(t)$). Estabelecendo que a colisão tenha início em $t = 0$, e duração τ_c , encontraremos a correspondente probabilidade de aniquilação,

$$P_a(\tau) = 1 - e^{-\lambda_a \tau_c} . \quad (3.16)$$

Aproximando λ_a pela taxa de aniquilação do parapositrônio ($\lambda_a \sim 8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) e adotando o tempo de colisão $\tau_c \sim 1 \times 10^{-14} \text{ s}$ ⁹, obteremos

$$P_a \sim 8 \times 10^{-5} , \quad (3.17)$$

donde

$$\sigma_a \sim 8 \times 10^{-5} \sigma . \quad (3.18)$$

Uma vez que $\sigma = \sigma_{el} + \sigma_a$, onde σ_{el} é a seção de choque elástica, valerá

$$\frac{\sigma_a}{\sigma_{el}} \sim 8 \times 10^{-5} \ll 1 . \quad (3.19)$$

3.2.1 Interpretação física

A interpretação de Z_{eff} como o “número efetivo” de elétrons (por molécula ou átomo) que contribuem para o processo de aniquilação só faz sentido quando $Z_{eff} \sim Z$. No entanto, experimentos com alcanos de cadeias longas revelam que a razão (Z_{eff}/Z) pode chegar a $\sim 1 \times 10^6$ [64]. Assim, não parece razoável afirmar que, no caso do dodecano ($Z = 98$), cerca de $1,8 \times 10^6$ elétrons efetivamente tomem parte na aniquilação !

Uma melhor interpretação do significado físico de Z_{eff} pode ser construída a partir dos argumentos qualitativos utilizados na dedução da eq. (3.16). Observando que a taxa de aniquilação no gás relaciona-se à seção de choque segundo

$$\Gamma_a = n v \sigma_a = n v P_a \sigma , \quad (3.20)$$

será possível utilizar (3.12) para obter

⁸Em geral, essa taxa será função da energia de colisão. Por simplicidade, vamos considerá-la constante na faixa de energias térmicas, $E \sim 10^{-2} \text{ eV}$.

⁹O período de colisão foi estimado segundo $\tau_c = R/v$, onde v é a velocidade de um pósitron com energia $E = 0,0257 \text{ eV}$, e R , o raio de colisão, calculado a partir do limite teórico para a seção de choque da onda s , $\sigma = 4\pi k^{-2}$:

$$R \equiv \sqrt{\frac{\sigma}{4\pi}} \sim \frac{1}{k} .$$

$$Z_{eff} = \frac{\sigma v}{\pi r_0^2 c} (1 - e^{-\lambda_a \tau_c}) . \quad (3.21)$$

A expressão acima sugere que altos valores de Z_{eff} decorram de grandes seções de choque e/ou de longos tempos de colisão. Assumindo que a probabilidade de aniquilação seja pequena, como sugerido por (3.17), será legítimo truncar a série exponencial,

$$1 - e^{-\lambda_a \tau_c} \simeq \lambda_a \tau_c ,$$

tornando Z_{eff} proporcional à grandeza $I \equiv (\sigma \tau_c)$, que pode ser entendida como a intensidade da interação e^+ -alvo¹⁰. Assim, a razão (Z_{eff}/Z) poderá ser interpretada como a contribuição da interação (I) para a taxa de aniquilação¹¹, sendo interessante notar que a magnitude das seções de choque e os tempos de colisão são determinados pela forças de correlação (efeitos de polarização, formação de estados virtuais e de pósitronio virtual) e pela ocorrência de ressonâncias (de forma, de Feshbach eletrônicas, de Feshbach vibracionais)¹².

O tratamento aqui dispensado ao processo de aniquilação não se presta a análises quantitativas, pois o cálculo da taxa λ_a requer um tratamento dinâmico de muitos corpos, não sendo mais simples que a solução do problema de espalhamento. No entanto, os argumentos que conduzem à eq. (3.21) auxiliam o exercício da intuição física, permitindo melhor compreensão do significado do parâmetro Z_{eff} .

3.2.2 Z_{eff} pelo Método Multicanal de Schwinger

Tendo em vista a definição (3.13), e a expressão para a função de onda de espalhamento do Método Multicanal de Schwinger (SMC) (eq. (2.82)), poderemos escrever:

$$\begin{aligned} Z_{eff}(\vec{k}_i) &= \sum_{j=1}^Z \langle \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) | \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) \rangle = \\ &= \sum_{\mu, \nu} \sum_{\mu', \nu'} a_{\mu\nu}^{(+)} a_{\mu'\nu'}^{(+)*} \sum_{j=1}^Z \langle \chi_{\mu'\nu'}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) | \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \chi_{\mu\nu}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) \rangle , \end{aligned} \quad (3.22)$$

onde foi explicitada a dependência do parâmetro de aniquilação em relação ao momento do pósitron. Definindo

$$Z_{\mu'\nu', \mu\nu} \equiv \sum_{j=1}^Z \langle \chi_{\mu'\nu'} | \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \chi_{\mu\nu} \rangle , \quad (3.23)$$

¹⁰É ilustrativo perceber que $\tau_c = (R/v)$, donde

$$I = \frac{\sigma R}{v} \equiv \frac{V}{v} .$$

Mais uma vez, R é o alcance do potencial e^+ -alvo e v , a velocidade do pósitron. Para uma dada energia de impacto ($v = \text{cte.}$), a intensidade I será proporcional ao “volume de interação”, $V = \sigma R$. Em analogia à seção de choque, interpretada como a “seção transversal efetiva de colisão”, a quantidade V poderá ser entendida como o “volume efetivo” disponível para aniquilação.

¹¹Murphy e Surko [10] observaram que o quociente (Z_{eff}/Z) poderia ser interpretado, grosseiramente, como a razão entre a duração média de uma ressonância e^+ -alvo e a duração de uma colisão elástica ordinária.

¹²Ressonâncias de Feshbach são discutidas no apêndice D.

O parâmetro de aniquilação

e utilizando a notação compacta $\alpha \equiv (\mu, \nu)$ e $\beta \equiv (\mu' \nu')$, obteremos

$$Z_{eff}(\vec{k}_i) = \sum_{\alpha, \beta} a_{\beta}^{(+)*} Z_{\beta\alpha} a_{\alpha}^{(+)} . \quad (3.24)$$

A substituição de (2.84) em (3.24) conduz à expressão final,

$$Z_{eff}(\vec{k}_i) = \sum_{\alpha, \alpha'} \sum_{\beta, \beta'} \langle S_m | V | \chi_{\beta'} \rangle (A^{(+)-1})_{\beta' \beta} Z_{\beta\alpha} (A^{(+)-1})_{\alpha\alpha'} \langle \chi_{\alpha'} | V | S_m \rangle . \quad (3.25)$$

Vale notar que as moléculas estarão aleatoriamente orientadas num gás real, sendo necessário tomar médias sobre todas as possíveis direções de incidência:

$$Z_{eff}(k_i) = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{k}_i Z_{eff}(\vec{k}_i) . \quad (3.26)$$

3.2.3 Densidade de probabilidade de aniquilação

Se retornarmos à definição do parâmetro de aniquilação, eq. (3.13), e a integrarmos em todas as coordenadas eletrônicas ($\vec{r}_j$) e em todas as direções de incidência ($\hat{k}_i$), chegaremos a uma expressão que dependerá apenas das coordenadas do pósitron:

$$Z_{eff} = \int d^3 r_p \zeta_{eff}(\vec{r}_p) . \quad (3.27)$$

O integrando de Z_{eff} , visto como função das coordenadas espaciais do pósitron, poderá ser entendido como uma densidade de probabilidade não normalizada de aniquilação. Em outras palavras, a aniquilação ocorrerá no volume $d^3 r$ com probabilidade

$$dP = \frac{1}{Z_{eff}} \zeta_{eff}(\vec{r}) d^3 r . \quad (3.28)$$

Dessa forma, será possível construir mapas de aniquilação, com base nas eqs. (3.27) e (3.28). Os mapas normalizados (3.28) definem *densidades de probabilidade de aniquilação* (DPA) e constituem o principal objetivo deste trabalho. É interessante perceber que, embora a função de onda de espalhamento não seja quadraticamente integrável, o operador de posição na eq. (3.13) assegura que Z_{eff} será finito¹³, legitimando a definição (3.28).

3.3 Dinâmica de aniquilação: modelos propostos

O fato de que taxas experimentais de aniquilação em meios gasosos podem exceder em algumas ordens de grandeza as previsões da relação (3.11) é há muito conhecido. Já nos anos sessenta, Paul e Saint-Pierre [65] observaram que CCl_4 e diferentes isômeros do butano apresentavam $(Z_{eff}/Z) \sim 500\text{--}700$. Técnicas experimentais mais recentes [64] revelaram que essa razão pode chegar a $\sim 10^6$ para alguns hidrocarbonetos, ratificando a notável importância da interação e^+ -alvo na dinâmica de aniquilação.

Apesar disso, os mecanismos responsáveis por tão altos valores de Z_{eff} ainda não foram elucidados. Para os gases nobres [66] e para a molécula de metano [65, 67], cogitou-se ser a formação de

¹³ Abaixo do limiar de formação de positrônio.

estados virtuais, isto é, de compostos e^+ -alvo quase ligados, a responsável pelo desvio entre a experiência e a previsão (3.11), mas esses sistemas apresentam taxas de aniquilação relativamente modestas, $(Z_{eff}/Z) \sim 2-15$. Modelos mais recentes, constituindo refinamentos dessa idéia ou acrescentando a influência do movimento nuclear, também foram propostos, sendo discutidos a seguir.

3.3.1 Evidência experimental: a relação de escala de Murphy e Surko

Em 1991, Murphy e Surko [10] publicaram uma fórmula empírica, que relacionava o logaritmo de Z_{eff} com a diferença entre o primeiro potencial de ionização da molécula (E_i) e a energia de ligação do positrônio ($E_{Ps} = 6,8$ eV), de acordo com a expressão abaixo:

$$\ln(Z_{eff}) = \frac{A}{(E_i - E_{Ps})}, \quad (3.29)$$

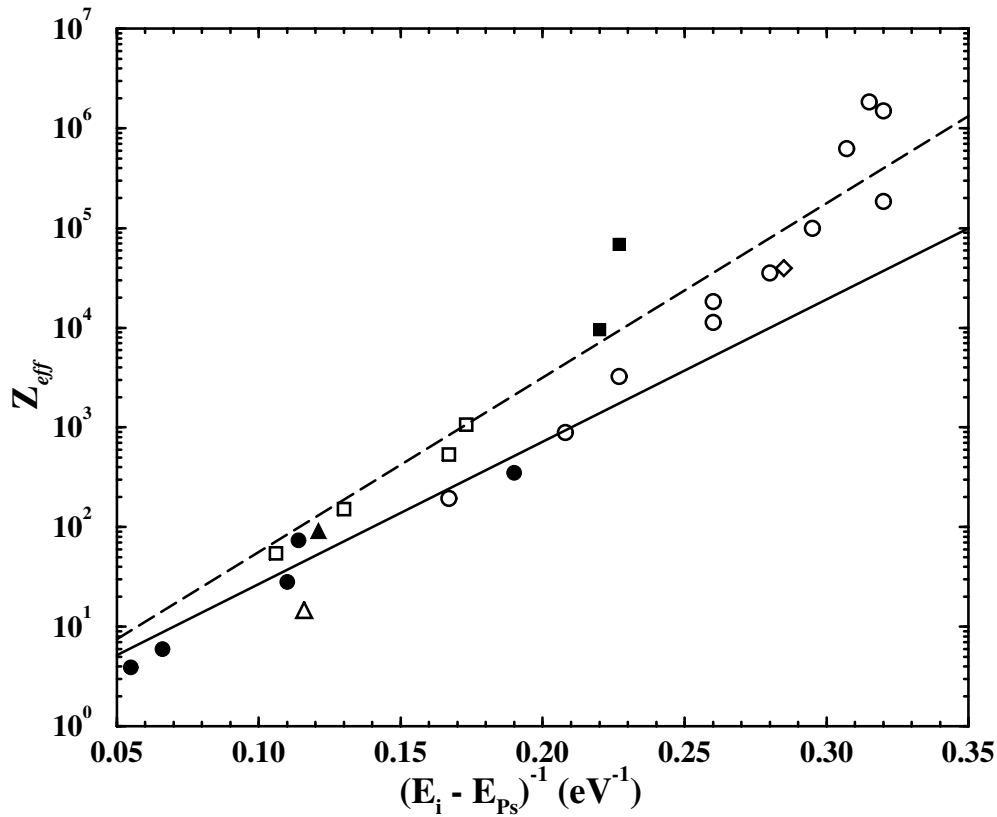


Figura 3.1: Z_{eff} em função de $(E_i - E_{Ps})^{-1}$ para alcanos (círculos ocos), gases nobres (círculos cheios), perfluoroalcanos (quadrados ocos), percloroalcanos (quadrados cheios), H_2 (triângulo oco), SF_6 (triângulo cheio) e CBr_4 (losango). A linha tracejada corresponde ao ajuste dos dados segundo a fórmula (3.29). A linha sólida, ao ajuste dos pontos até $Z_{eff} \simeq 10^3$.

onde $A > 0$ é um parâmetro ajustável. O modelo, conhecido como relação de escala (*scaling relation*),

descreve razoavelmente o comportamento de diversos sistemas, como mostrado na Fig. 3.1. É interessante perceber que é possível obter um melhor ajuste para os gases com $Z_{eff} < 10^3$, sugerindo que efeitos vibracionais não devam ser importantes para tais sistemas, pois os gases nobres se inserem nesse grupo. No entanto, os autores perceberam que o modelo falhava para gases polares e também para aqueles cujas moléculas constituintes apresentavam ligações duplas ou triplas. Tentativas de utilização de potenciais de ionização mais altos mostraram-se úteis em alguns casos, mas os resultados não puderam ser descritos por uma lei geral simples. A principal conclusão do trabalho foi sugerir a relevância da estrutura eletrônica molecular na dinâmica de aniquilação [10]:

Os resultados aqui apresentados apontam a importância da estrutura molecular na determinação da interação de pósitrons lentos com moléculas. A relação de Z_{eff} com o potencial de ionização molecular e com a energia de ligação do positrônio sugere que a estrutura eletrônica do complexo e^+ -molécula seja importante, contrariando outros modelos ¹⁴, nos quais vibrações moleculares desempenham papel preponderante.

3.3.2 Aniquilação cruzada: a proposta de Laricchia e Wilkin

A relação de escala de Murphy e Surko motivou Laricchia e Wilkin [68] a elaborar um modelo semi-empírico que elucidasse a dinâmica associada à eq. (3.29). Em sua proposta, os autores assumiram que a aniquilação seria determinada por um composto intermediário e^+ -molécula, ou, mais especificamente, pela formação de positrônio (Ps) virtual no campo do íon. As altíssimas taxas de aniquilação em gases moleculares derivariam, de acordo com o modelo, da ocorrência de aniquilação cruzada (*pick-off annihilation*), na qual o pósitron não se desintegraria com o elétron ao qual estivesse fortemente correlacionado (formando o Ps virtual) mas com algum dos demais elétrons.

Postulando a existência de dois mecanismos, aniquilação direta e mediada por formação de Ps virtual, repetiremos os argumentos da sec. 3.2 para estabelecer a probabilidade de desintegração direta (P_d):

$$P_d = 1 - e^{-\lambda_d t_c} , \quad (3.30)$$

onde λ_d é a taxa de aniquilação direta, enquanto t_c , a duração da colisão. Caso o sistema tome a rota de formação de Ps, seu tempo de vida (Δt) poderá ser estimado com base no Princípio de Incerteza,

$$\Delta t \simeq \frac{\hbar}{|E - (E_i - E_{Ps})|} , \quad (3.31)$$

sendo oportuno notar que, para pósitrons térmicos, $E \ll (E_i - E_{Ps})$ ¹⁵. Em analogia à expressão (3.30), a probabilidade de aniquilação mediada por formação de Ps será

$$P_{Ps} = 1 - e^{-\lambda_{Ps} \Delta t} , \quad (3.32)$$

¹⁴Os autores referem-se a publicações anteriores: C. M. Surko, M. Leventhal e D. A. L. Paul, Can. J. Phys. **48**, 2984 (1989); M. Leventhal, A. Passner e C. M. Surko, *Annihilation in Gases and Galaxies*, NASA, Conf. Pub. No. 3058 (National Aeronautics and Space Administration, Washington, DC, 1990, p. 273).

¹⁵Assim como na seção anterior, E_i e E_{Ps} são, respectivamente, o primeiro potencial de ionização e a energia de ligação do Ps ($E_{Ps} = 6,8$ eV).

Capítulo 3

sendo necessário observar que a taxa λ_{Ps} desdobra-se em dois termos,

$$\lambda_{Ps} \equiv \lambda_i + \lambda_{cr} , \quad (3.33)$$

correspondentes, respectivamente, à aniquilação interna (com o elétron que compõe o Ps) e à aniquilação cruzada. Para exprimir a taxa global de aniquilação (Γ), resta observar que a probabilidade de formação de Ps na colisão ($1 - \gamma$) será

$$1 - \gamma \equiv 1 - e^{-\Delta t/t_c} , \quad (3.34)$$

de sorte que

$$\Gamma = n \sigma v [\gamma P_d + (1 - \gamma) P_{Ps}] . \quad (3.35)$$

Na expressão acima, n é a densidade do gás; σ , a seção de choque total; e v , a velocidade do pósitron. Tendo em vista a relação (3.12), será imediato obter

$$Z_{eff} = \frac{\sigma v}{\pi r_0^2 c} \left\{ \gamma [1 - e^{-\lambda_d t_c}] + (1 - \gamma) [1 - e^{-\Delta t(\lambda_i + \lambda_{cr})}] \right\} . \quad (3.36)$$

Trucando as exponenciais,

$$(1 - e^{-ax}) \simeq ax ,$$

chegaremos à expressão

$$Z_{eff} = \frac{\sigma v}{\pi r_0^2 c} [\gamma \lambda_d t_c + (1 - \gamma) \Delta t (\lambda_i + \lambda_{cr})] . \quad (3.37)$$

Para verificar a capacidade de previsão do modelo ¹⁶, será necessário estimar as grandezas λ_d , λ_i e λ_{cr} , responsáveis pela dinâmica do processo. Laricchia e Wilkin adotaram a razoável hipótese de que λ_i poderia ser aproximada pela taxa de decaimento do Ps livre (considerando a estatística de spins),

$$\lambda_i \simeq \frac{1}{4} \Gamma_{Ps}^{2\gamma} \sim 2 \times 10^9 \text{ s}^{-1} . \quad (3.38)$$

Para estimativa da taxa de aniquilação direta (λ_d), os autores tomaram a taxa de Dirac (par livre), $\Gamma_{2\gamma}^0 = \pi r_0^2 c$, multiplicando-a pela densidade eletrônica (n_e), a qual foi obtida mediante a aproximação de que as moléculas (átomos), contendo Z elétrons, seriam esferas de volume $V = (4/3)\pi a_0^3$, onde a_0 é o raio de Bohr. Dessa forma:

$$\lambda_d = \pi r_0^2 c n_e = \pi r_0^2 c \frac{3Z}{4\pi a_0^3} = \frac{3r_0^2 c Z}{4a_0^3} . \quad (3.39)$$

Tomando o tempo de colisão como $t_c \simeq a_0/v$, poderemos reescrever a eq. (3.30):

¹⁶É interessante perceber que à medida que a energia de colisão (E) se aproximar do limiar de formação de Ps, seu tempo de vida divergirá, de acordo com a relação (3.31). Esse fato levaria a brutal aumento da probabilidade de aniquilação no limite $E \rightarrow (E_i - E_{Ps})$, que os autores denominaram “incremento quase-ressonante” (*quasiresonant enhancement*). Essa possibilidade, reafirmada em publicação ulterior [69], jamais se manifestou em seções de choque experimentais. Apesar disso, um cálculo *ab-initio* para colisões $e^+ - H$ [20] sugeriu a ocorrência do incremento quase-ressonante.

$$P_d = 1 - \exp\left(-\frac{3r_0^2 c Z}{4a_0^2 v}\right) \simeq \frac{3r_0^2 c Z}{4a_0^2 v} . \quad (3.40)$$

A aproximação relativamente grosseira utilizada no cálculo de n_e não constitui limitação importante, pois o modelo é pouco sensível à melhoria de seu valor [69]. Assim, o parâmetro crucial será λ_{cr} , semelhante à λ_d , mas favorecido por um fator (α) ligado a efeitos de correlação de curto alcance:

$$\lambda_{cr} = \frac{3r_0^2 c \alpha Z}{4a_0^2} \simeq 1,2 \times 10^{10} \alpha Z \text{ (s}^{-1}\text{)} . \quad (3.41)$$

A constante α também foi utilizada para parametrização da seção de choque, $\sigma \sim (10^{-19} \alpha) \text{ m}^2$, tendo sido estimada a partir da polarizabilidade média dos sistemas ($\bar{\alpha}$):

$$\alpha \equiv \frac{\bar{\alpha}}{10^{-30}} \text{ (m}^3\text{)} , \quad (3.42)$$

com

$$\bar{\alpha} \equiv \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) . \quad (3.43)$$

Cabe, nesse ponto, observar que existe uma inconsistência entre a afirmação dos autores de que a grandeza λ_{cr} seria favorecida por efeitos de correlação de curto alcance,

No caso de formação de Ps virtual, esperaríamos que a densidade eletrônica local n_e fosse elevada pelo fator de polarização α devido à correlação de curto alcance, dada a proximidade do pósitron (...),

e a definição (3.42) para o parâmetro α . As polarizabilidades são, na verdade, associadas a efeitos de polarização de longo alcance, originando um potencial assintótico da forma $V \propto r^{-4}$.

A despeito das simplificações adotadas, a teoria obteve razoável sucesso qualitativo na previsão de Z_{eff} num intervalo de seis ordens de grandeza, sendo a contribuição de (3.41) a principal responsável por grandes taxas de aniquilação.

Cerca de dois anos após a publicação do modelo, Mitroy e Ryzhikh [70] criticaram de maneira contundente os cálculos realizados por Laricchia e Wilkin, que teriam superestimado a taxa de aniquilação cruzada, λ_{cr} . Numa argumentação convincente, Mitroy e Ryzhikh chamam a atenção para o fato de que taxas de aniquilação de pósitrons são, tipicamente, da ordem de $3-11 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ em metais, e $2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ em materiais não condutores. A eq. (3.41), no entanto, prevê valores muito mais altos, chegando a alcançar $\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

Além disso, o modelo, por assumir a formação de um composto intermediário, não estará restrito a processos de espalhamento, podendo ser comparado a cálculos de estados ligados de moléculas exóticas (e^+A). A aplicação da fórmula (3.41) aos compostos $\text{Be}e^+$, Mge^+ , LiPs , NaPs e KPs , conduz a $\lambda_{cr} \sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$, enquanto os valores reais não ultrapassam 10^9 s^{-1} . Mitroy e Ryzhikh afirmam ainda que a aniquilação cruzada não constitui o mecanismo dominante nos estados ligados, o que torna razoável tomar a taxa de aniquilação direta (3.39) como um limite superior para λ_{cr} . Dados experimentais recentes [71] dão suporte ao argumento, indicando que a taxa de aniquilação cruzada do ortopositrônio em diversos gases moleculares está geralmente abaixo da taxa de aniquilação direta. Deveremos concluir, portanto,

que Laricchia e Wilkin se equivocaram ao apontar a aniquilação cruzada como responsável pelas altas taxas de aniquilação ($Z_{eff}/Z \sim 10^3 - 10^6$) observadas em alguns gases moleculares.

3.3.3 Acoplamento eletrônico–vibracional via potenciais modelos

O modelo fenomenológico discutido na seção anterior negligenciava o movimento nuclear, apontando efeitos de correlação–polarização como os responsáveis pela dinâmica de aniquilação. Gianturco e Mukherjee [72, 73] têm, por outro lado, procurado relacionar o acoplamento entre variáveis eletrônicas e nucleares aos altos valores de Z_{eff} de sistemas moleculares. A abordagem utilizada por esses autores será brevemente discutida a seguir.

Levando em conta o movimento nuclear, poderemos expressar a Hamiltoniana de espalhamento na forma

$$\hat{H} = T(\vec{r}_p) + \hat{H}_{el}(\vec{r}_e) + \hat{H}_{vib}(\vec{R}) + V(\vec{r}_p, \vec{r}_e, \vec{R}) , \quad (3.44)$$

onde T é o operador de energia cinética do pósitron; $\hat{H}_{el}$, a Hamiltoniana eletrônica na aproximação de núcleos fixos; $\hat{H}_{vib}$, a Hamiltoniana vibracional do alvo; e V , o potencial de interação e^+ –alvo. Vale ainda notar que $\vec{r}_p$ representa as coordenadas do pósitron; $\vec{r}_e$, as eletrônicas; enquanto $\vec{R}$, as nucleares. A função de onda de espalhamento será dada pelo produto do estado fundamental do alvo (χ_0), calculado numa particular configuração dos núcleos ($\vec{R}$), por uma função de espalhamento do pósitron, com condição de contorno adequada:

$$\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_p | \vec{R}) = \chi_0(\vec{r}_e | \vec{R}) \sum_{\nu, l} \phi_\nu(\vec{R}) \frac{1}{r_p} u_{\nu l, \nu_0 l_0}^\Lambda(r_p) Y_{l\Lambda}(\hat{r}_p) . \quad (3.45)$$

Na expressão acima, ϕ_ν é uma autofunção vibracional do alvo; $u_{\nu l, \nu_0 l_0}^\Lambda$, a parte radial da função de onda do pósitron; e $Y_{l\Lambda}$, a parte angular. l denota o momento angular do projétil, enquanto Λ , sua projeção sobre o eixo de simetria molecular¹⁷. Deve-se ressaltar ainda que χ_0 tem dependência paramétrica em relação às coordenadas nucleares, e que $(\nu_0 l_0)$ é o canal inicial.

Utilizando o operador (3.44) e a solução (3.45), e projetando a equação de Schrödinger resultante sobre o estado fundamental do alvo,

$$\langle \chi_0 | (\hat{H} - E) | \Psi \rangle = 0 , \quad (3.46)$$

obteremos equações diferenciais para as funções radiais do orbital de espalhamento do pósitron:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr_p^2} - \frac{l(l+1)}{r_p^2} + k_\nu^2 \right\} u_{\nu l, \nu_0 l_0}^\Lambda(r_p) = 2 \sum_{\nu' l'} V_{\nu l, \nu' l'}^\Lambda(r_p) u_{\nu' l', \nu_0 l_0}^\Lambda(r_p) , \quad (3.47)$$

com

$$V_{\nu l, \nu' l'}^\Lambda(r_p) = \sum_{\lambda} \langle \phi_\nu(\vec{R}) | V_\lambda(r_p | \vec{R}) | \phi_{\nu'}(\vec{R}) \rangle g_\lambda^\Lambda(l l') , \quad (3.48)$$

$$g_\lambda^\Lambda(l l') = \left\{ \frac{2l' + 1}{2l + 1} \right\}^{1/2} C \left(\begin{array}{ccc} \lambda & l' & l \\ 0 & \Lambda & \Lambda \end{array} \right) C \left(\begin{array}{ccc} \lambda & l' & l \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) , \quad (3.49)$$

¹⁷A eq. (3.45) assume que o alvo seja uma molécula linear. A generalização do método para colisões e^+ –CH₄ será publicada em breve [74].

e

$$k_\nu^2 = 2(E - \varepsilon_\nu) . \quad (3.50)$$

Nas equações acima, C são coeficientes de Clebsh–Gordan; ε_ν , a energia do ν -ésimo nível vibracional; enquanto os coeficientes V_λ podem ser obtidos de

$$\langle \chi_0(\vec{r}_e | \vec{R}) | V(\vec{r}_e, \vec{r}_p, \vec{R}) | \chi_0(\vec{r}_e | \vec{R}) \rangle = \sum_\lambda V_\lambda(r_p | \vec{R}) P_\lambda(\hat{r}_p \cdot \hat{R}) , \quad (3.51)$$

sendo P_λ polinômios associados de Legendre.

Um aspecto essencial do método é a projeção da equação de Schrödinger de espalhamento sobre o estado fundamental do alvo, que torna o problema original, de $(N + 1)$ -partículas¹⁸, num problema de um único corpo (o pósitron). Assim, o potencial da eq. (3.47) não poderá descrever a distorção da nuvem eletrônica durante a colisão, tornando imprescindível a incorporação *ad hoc* de potenciais modelos de polarização.

O cálculo de Z_{eff} é realizado através da função de onda (3.45), que, por simplicidade, será reescrita na forma

$$\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_p | \vec{R}) = \chi_0(\vec{r}_e | \vec{R}) \varphi(\vec{r}_p | \vec{R}) , \quad (3.52)$$

a qual, substituída na definição de Z_{eff} , eq. (3.13), conduz à expressão

$$Z_{eff} = Z \int d^3 r_p \rho(\vec{r}_p | \vec{R}) |\varphi(\vec{r}_p | \vec{R})|^2 , \quad (3.53)$$

com

$$\rho(\vec{r}_p | \vec{R}) = \int |\chi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z | \vec{R})|^2 d^3 r_1 \dots d^3 r_Z . \quad (3.54)$$

Gianturco e Mukherjee acreditam que os efeitos de polarização contidos no orbital de espalhamento do pósitron sejam capazes de sanar a completa carência de correlação na autofunção do alvo (χ_0), descrito por um determinante de Slater (aproximação Hartree–Fock restrita). Tal crença manifesta-se na afirmação abaixo [73]:

É importante ressaltar, nesse ponto, que a simplificada expansão (3.52) meramente indica que a função de onda eletrônica do alvo não sofre qualquer excitação para diferentes canais eletrônicos finais, após o pósitron ter deixado o sistema. Em outras palavras, ela simplesmente afirma que o processo de aniquilação não causará posteriores excitações eletrônicas permanentes.

No entanto, a função de onda do contínuo $\varphi(\vec{r}_p)$ diz respeito ao pósitron espalhado pela ação do campo de força *global* criado pelos elétrons da molécula, e pela sua resposta à presença do projétil. Portanto, o evento de espalhamento é descrito tão realisticamente quanto possível, e de fato inclui a distorção do alvo durante o processo de colisão, que é introduzida pelo nosso modelo V_{pcop} ¹⁹.

Embora métodos baseados em potenciais modelos tenham alcançado largo sucesso na descrição de espalhamento eletronicamente elástico, sua aplicabilidade ao cálculo de Z_{eff} pode ser questionada. Se,

¹⁸ $N = Z$ é o número de elétrons do alvo.

¹⁹ V_{pcop} é o potencial modelo de polarização utilizado pelos autores.

por um lado, seções de choque são em grande medida determinadas por efeitos de polarização de longo alcance, o parâmetro de aniquilação depende crucialmente da polarização de curto alcance, como evidenciado pela presença da função delta na definição (3.13). Não há, em princípio, qualquer garantia de que potenciais modelos precisos no limite assintótico, $V(r_p \rightarrow \infty) \sim r_p^{-4}$, também o sejam no bojo do campo do alvo. A eq. (3.53) descreve o recobrimento de um orbital de espalhamento polarizado com orbitais moleculares congelados, enquanto, a rigor, os orbitais ligados também deveriam estar distorcidos pela presença do projétil. Em suma, a questão levantada é: como descrever a aniquilação, sendo esta uma interação de contato entre os elétrons e o pósitron, tendo abdicado do caráter de muitos corpos do problema de espalhamento ?

Os resultados fornecidos pelo modelo de Gianturco e Mukherjee não parecem satisfatórios. Os sistemas estudados foram CO_2 [72], N_2 , O_2 , CO e N_2 [73], todos com razões (Z_{eff}/Z) relativamente pequenas (ver Tabs. 1.1 a 1.6). Os cálculos utilizaram três níveis de aproximação: (i) estático (sem inclusão de efeitos de polarização ou de movimento nuclear); (ii) estático com polarização (distorção do alvo incluída via potencial modelo); (iii) polarizado com acoplamento vibracional. Em todos os casos, saltam aos olhos a elevada magnitude do parâmetro de aniquilação obtido na aproximação (i), e a modesta contribuição trazida pela deformação do alvo em baixas energias ($k < 0,1 \text{ a}_0^{-1}$). Esperaríamos, em princípio, que o cálculo de Z_{eff} com o alvo congelado não superasse Z , pois o potencial estático e^+ -molécula é repulsivo. Apesar disso, freqüentemente encontramos $2 < (Z_{eff}^{est}/Z) < 4$ para os sistemas considerados. A pouca significância dos efeitos de correlação-polarização em baixas energias também não parece razoável. A inclusão do movimento nuclear levou, de maneira quase sistemática [72, 73], à diminuição dos valores obtidos para Z_{eff} nas aproximações (i) e (ii) para $E \rightarrow 0$, nem sempre melhorando a concordância com os dados experimentais.

Tendo em vista os argumentos acima, poderemos concluir que o modelo não aponta, conclusivamente, o acoplamento eletrônico-nuclear como responsável por grandes taxas de aniquilação, seja pela não aplicação a sistemas com grandes razões (Z_{eff}/Z) , ou pela questionável qualidade dos resultados publicados.

3.3.4 Ressonâncias de Feshbach vibracionais: a influência do movimento nuclear revisitada

No ano passado, um novo mecanismo para aniquilação em gases moleculares foi proposto por Gri-bakin [11] e discutido por Iwata *et al.* [12]. O formalismo pertinente é relativamente extenso, sendo abordado no apêndice C. A seguir, apresentaremos suas características essenciais.

A hipótese essencial do modelo é creditar as altas taxas de aniquilação de pósitrons térmicos ($E \sim 10^{-2} \text{ eV}$) às ressonâncias de Feshbach vibracionais, discutidas no apêndice D. Esquemáticamente, poderemos entendê-las do seguinte modo: supondo que o alvo molecular encontre-se no canal inicial caracterizado pelos níveis eletrônico α_0 , e vibracional ν_0 ²⁰, assumiremos que apenas excitações vibracionais ($\alpha_0\nu_0 \rightarrow \alpha_0\nu$) serão permitidas. Admitiremos ainda a existência de um nível vibracional do composto e^+ -alvo, denotado por $(\alpha_0\nu_r)$, com energia ligeiramente inferior à do estado excitado do alvo $(\alpha_0\nu_p)$, em que denominamos ν_r estado ressonante e ν_p estado pai. Se a energia de colisão (E) coincidir com a do estado ressonante, $E = \epsilon_r < \epsilon_p$, esse poderá ser formado; e, nessa situação, o sistema decairia preferencialmente para o estado pai, pela mera ejeção do pósitron. No entanto, como a excitação $\epsilon_0 \rightarrow \epsilon_p$ é proibida pela conservação de energia, a ejeção será necessariamente acompanhada de desexcitação,

²⁰Por simplicidade, vamos ignorar graus de liberdade rotacionais.

acarretando o aprisionamento temporário do projétil, usualmente denominado *ressonância*.

A proposta de Gribakin [11] baseia-se no fato de que pósitrons térmicos têm energias semelhantes às dos níveis vibracionais de moléculas poliatômicas, sendo aceitável a ocorrência de ressonâncias de Feshbach vibracionais (excitações eletrônicas são, em geral, proibidas: $E \simeq \epsilon_{vib} < \epsilon_{ele}$). Desse modo, a função de onda de espalhamento terá a forma

$$|\Psi_{\vec{k}}\rangle = |\Psi_{\vec{k}}^0\rangle + \sum_{\nu} \frac{|\Phi_{\nu}\rangle \langle \Phi_{\nu}| V | \Psi_{\vec{k}}^0 \rangle}{E - E_{\nu} + \frac{i}{2} \Gamma_{\nu}}, \quad (3.55)$$

onde $\Psi_{\vec{k}}^0$ carrega informações referentes a efeitos de correlação, formação de estados virtuais etc., mas está desacoplada de qualquer movimento nuclear, não descrevendo assim o aprisionamento ressonante do pósitron. ($\Psi_{\vec{k}}^0$ apresentará, portanto, dependência suave em relação à energia.) O segundo termo diz respeito à captura (ressonante) do pósitron, formando os estados *ligados* Φ_{ν} , correspondentes a excitações vibracionais do composto. V é o potencial que acopla as variáveis eletrônicas e nucleares, e Γ_{ν} , a largura das ressonâncias. Com base na eq. (3.55), e na definição (3.13), chegaremos à seguinte expressão para Z_{eff} :

$$Z_{eff} = Z_{eff}^{dir} + Z_{eff}^{res}, \quad (3.56)$$

com

$$Z_{eff}^{dir} = 4\pi \rho_e \delta R_a \left(R_a^2 + \frac{\sigma_{elas}}{4\pi} + 2R_a \Re[f_0] \right), \quad (3.57)$$

e

$$Z_{eff}^{res} = \frac{2\pi^2}{k} \left\langle \frac{\rho_{ep}^{\nu} \Gamma_c^{\nu}}{D[\Gamma_a^{\nu} + \Gamma_c^{\nu}]} \right\rangle. \quad (3.58)$$

Z_{eff}^{dir} será determinado pela aniquilação direta (não ressonante), isto é, pelos efeitos eletrônicos de correlação–polarização, desacoplados dos graus de liberdade vibracionais; enquanto Z_{eff}^{res} , pelo aprisionamento ressonante do pósitron.

Em (3.57), σ_{elas} é a seção de choque elástica; f_0 , a porção esfericamente simétrica da amplitude de espalhamento, $f_0 = (4\pi)^{-1} \int d\Omega f(\Omega)$; e ρ_e , a densidade eletrônica sobre o pósitron, associada ao estado fundamental do alvo (Φ_0),

$$\rho_e = \sum_{i=1}^Z \langle \Phi_0 | \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_p) | \Phi_0 \rangle.$$

O modelo assume que, devido às baixas energias de interesse e à repulsão nuclear, o pósitron mal penetraria o campo molecular, fora do qual a densidade eletrônica é essencialmente nula. Assim, a aniquilação só poderia acontecer numa estreita casca na periferia do alvo, caracterizada pelo raio R_a e pela espessura δR_a . Ao deduzir (3.57), o autor também considerou que, nos limites da região de interação, a porção não ressonante da função de onda de espalhamento poderia ser aproximada pela sua forma assintótica:

$$\Psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) \xrightarrow{r_p \simeq R_a} \Phi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z) \left[e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_p} + f(\Omega) \frac{e^{ikr_p}}{r_p} \right]. \quad (3.59)$$

As hipóteses de que a aniquilação ocorre numa casca fina e de que (3.59) é válida na região de aniquilação – onde necessariamente haverá interação do pósitron com os elétrons –, podem ser questionadas, mas isso será considerado adiante, na discussão sobre os mapas de aniquilação. Por hora, é oportuno observar que, na eq. (3.58), Γ_a^ν e Γ_c^ν são, respectivamente, as larguras de decaimento do ν -ésimo estado ressonante frente à aniquilação e à emissão do pósitron ²¹. ρ_{ep}^ν é a densidade eletrônica associada à ν -ésima ressonância, enquanto D , seu espaçamento típico ($D = E_{\nu+1} - E_\nu$). O símbolo $\langle \rangle$ indica média sobre todas as ressonâncias.

Ao estimar a contribuição de (3.57), Gribakin observa que, considerando dimensões atômicas típicas ²², e o limite teórico para a seção de choque da onda s , $\sigma = 4\pi k^{-2}$, obteremos o limite superior

$$Z_{eff}^{dir} \sim 10^3, \quad (3.60)$$

para colisões térmicas ($E \sim 0,025$ eV ou $k \sim 0,045$ u.a.). Parâmetros de aniquilação superiores a 10^4 serão oriundos, segundo o modelo, da contribuição ressonante, eq. (3.58). Ao avaliá-la, a largura de decaimento por aniquilação (Γ_a^ν) foi tomada como igual à do parapositrônio, mediante o argumento de que a densidade eletrônica varia pouco com as dimensões do alvo, pois o aumento do número de elétrons é compensado pelo maior volume molecular; assim, $\Gamma_a^\nu \sim 1$ μ eV. Tendo em vista a pequena probabilidade de aniquilação indicada pela estimativa (3.17), será razoável assumir $\Gamma_c^\nu \gg \Gamma_a^\nu$, o que permite reescrever (3.58) na forma

$$Z_{eff}^{res} = \frac{2\pi^2}{k} \left\langle \frac{\rho_{ep}^\nu}{D} \right\rangle = \frac{2\pi^2}{k} \rho_{ep} \rho(E_\nu), \quad (3.61)$$

onde ρ_{ep} é a densidade eletrônica dos estados ressonantes (Φ_ν) ²³, e $\rho(E_\nu) \equiv D^{-1}$, a densidade de ressonâncias. A eq. (3.61) é a mais importante do modelo, indicando que a contribuição ressonante será essencialmente determinada pela densidade D^{-1} , posto que, mais uma vez, poderemos adotar $\rho_{ep} \sim \rho_{Ps}^{2\gamma}$. Embora a dedução de (3.58) adote a hipótese de ressonâncias isoladas, $D \gg (\Gamma_c + \Gamma_a)$ ²⁴, Gribakin considera os limites inferiores $\Gamma_c \simeq \Gamma_a$ e $D \sim 2\pi\Gamma_c$, estipulando a máxima contribuição ressonante para colisões térmicas:

$$Z_{eff}^{res} \sim 5 \times 10^7, \quad (3.62)$$

consistente com os maiores valores das Tabs. 1.1 a 1.6.

O modelo tem alguns aspectos interessantes. A expressão (3.57) pode ser bem ajustada a curvas Z_{eff} vs. k para átomos e C_2H_4 (aproximação de núcleos fixos), tomando $(4\pi \rho_e \delta R_a)$ e R_a como parâmetros de regressão. Além disso, a seção de choque de aniquilação, dada por

$$\sigma_a^{res} = \frac{2\pi^2}{k^2} \frac{\Gamma_a \Gamma_c}{D(\Gamma_a + \Gamma_c)} \simeq \sigma_a^{res} = \frac{2\pi^2}{k^2} \frac{\Gamma_a}{D}, \quad (3.63)$$

mantém-se pequena ($\propto \Gamma_a$) mesmo para grandes valores do parâmetro de aniquilação. Finalmente, vale ressaltar que o ajuste da eq. (3.57) a dados experimentais do metano conduziu à correta previsão da

²¹O índice c foi adotado porque as larguras de captura (isto é, de formação da ressonância) e de ejeção do pósitron são iguais.

²²O autor observa que, mesmo para $\sigma = 0$, a expressão (3.57) fornece $Z_{eff}^{dir} \sim 1 - 10$, sem especificar o que denomina “dimensões atômicas usuais” (... *the quantities involved* (quais sejam R_a , ρ_e e δR_a) *have “normal”, atomic-sized values.*).

²³É legítimo aceitar a validade da aproximação de Born–Oppenheimer (separação adiabática entre graus de liberdade eletrônicos e nucleares) para os estados ressonantes, de modo que $\langle \rho_{ep}^\nu \rangle = \rho_{ep}^\nu \equiv \rho_{ep}$.

²⁴Ver apêndice C.

dependência de Z_{eff} em relação à temperatura dos pósitrons na faixa $0,025 \text{ eV} < Z_{eff} < 0,06 \text{ eV}$, tendo havido, no entanto, desacordo para energias maiores. A correção trazida pela primeira ressonância de Feshbach (simetria A_1 , $\epsilon_\nu = 0,33 \text{ eV}$), mostrou-se capaz de aprimorar o resultado, estendendo a região de êxito até $E \simeq 0,3 \text{ eV}$.

O modelo, a despeito desses méritos, foi concebido para elucidar o mecanismo responsável por grandes taxas de aniquilação ($Z_{eff} > 10^4$), sendo indispensável discutir a eq. (3.61). A densidade de ressonâncias (D^{-1}) surge como elemento determinante da dinâmica de aniquilação, como explicitado por Gribakin [11],

A equação (19), derivada na Sec. IIC ²⁵, mostra que a taxa de aniquilação devida à captura do pósitron em ressonâncias é determinada pela densidade de níveis desses estados vibracionais excitados quase-ligados do complexo pósitron-molécula.

O argumento acima é consistente com o fato de que grandes moléculas em geral apresentam elevadas taxas de aniquilação; mas dá margem à seguinte questão: por que alcanos perfluorados apresentam valores de Z_{eff} menores que os alcanos (ver Tabs. 1.1 a 1.6), se a presença de átomos pesados favorece a densidade de estados ressonantes? O autor defende a idéia de que a baixa afinidade positrônica do flúor impediria a formação de estados ressonantes, justificando o comportamento observado:

As grandes taxas de aniquilação de alcanos com mais de dois carbonos não podem ser explicadas pela aniquilação direta. Esses também apresentam rápido crescimento (de Z_{eff}) com o tamanho da molécula, o que é típico da aniquilação ressonante. Por outro lado, os valores de Z_{eff} de alcanos perfluorados permanecem comparativamente pequenos, a despeito de seus espectros vibracionais mais densos. Portanto, chega-se à conclusão de que o mecanismo ressonante é inoperante para tais sistemas. Esse fato é explicado pela fraca atração entre o pósitron e átomos de flúor, insuficiente para permitir a ligação pósitron-molécula.

Embora a interpretação seja coerente dentro do modelo, o argumento parece algo genérico. Se, por exemplo, acreditássemos serem as grandes taxas de aniquilação oriundas de efeitos de correlação, poderíamos argumentar que a densidade de estados eletrônicos aumenta com o tamanho molecular, favorecendo a mobilidade eletrônica e a acomodação do pósitron (isto é, facilitando a formação de estados virtuais), conduzindo assim a maiores valores de Z_{eff} . O efeito da fluorinação também encaixa-se perfeitamente aqui, por argumento análogo.

Iwata *et al.* [12] reportaram teste crucial para a proposta do mecanismo ressonante, que consistiu em comparar taxas de aniquilação de alcanos (C_nH_{2n+2}) com as de alcanos deuterados (C_nD_{2n+2}). O aumento de peso molecular proveniente da deuteração implica maior densidade de níveis vibracionais (e, conseqüentemente, de ressonâncias), sem alteração significativa da estrutura eletrônica. Os resultados do experimento estão reproduzidos na Tab. 3.1 e não acusam o esperado crescimento das taxas de aniquilação, como destacado pelos autores ²⁶:

Como pode ser visto na tabela, as taxas de aniquilação de alcanos deuterados e protonados são muito similares, se não idênticas.

²⁵O autor se refere à eq. (3.61).

²⁶É interessante notar que Gribakin, idealizador do modelo ressonante, é co-autor da Ref. [12].

Tabela 3.1: Resultado do experimento de Iwata *et al.* [12]. São mostrados os valores de Z_{eff} de diferentes alcanos e de seus similares deuterados. n é o número de átomos de carbono por molécula.

Sistema	n	C_nH_{2n+2}	C_nD_{2n+2}	Razão
Metano	1	222	214	0,96
Hexano	6	105×10^3	116×10^3	1,10
Heptano	7	355×10^3	341×10^3	0,96
Octano	8	585×10^3	408×10^3	0,70
Nonano	9	641×10^3	641×10^3	0,96

Alteração por fator de 2–3 nas taxas de aniquilação foi anteriormente observada para o benzeno deuterado ²⁷. Todavia, contrastando com os dados do benzeno, o estudo sistemático de alcanos não sustenta o mecanismo no qual pósitrons formam estados ressonantes duradouros, vibracionalmente excitados, com moléculas.

Os autores vão além, reconhecendo que o comportamento observado poderia dever-se a efeitos de correlação:

Esse resultado seria natural se o processo de aniquilação envolvesse apenas graus de liberdade eletro–positrônicos, e se desse por meio da aniquilação direta.

O modelo proposto por Gribakin é perspicaz e alicerçado em argumentação consistente. Antes de mais nada, o desconhecimento de átomos com $Z_{eff} > 5 \times 10^2$ (ver Tabs. 1.1 a 1.6) sugere a eventual relevância dos graus de liberdade nucleares. Além disso, o autor aponta, com propriedade, que energias de colisão térmicas têm a ordem de grandeza característica dos níveis vibracionais de grandes sistemas poliatômicos, para os quais $\epsilon_{rot} \ll \epsilon_{vib} \sim E \ll \epsilon_{ele}$. Pequenas moléculas, que apresentam $Z_{eff} < 10^4$, não poderiam contar com a contribuição ressonante, pois $\epsilon_{rot} \ll E < \epsilon_{vib} < \epsilon_{ele}$. Tendo esses aspectos em mente, a suposição de que ressonâncias de Feshbach vibracionais possam estar por trás das grandes taxas de aniquilação soa pertinente. Apesar disso, não devemos ignorar que as dimensões moleculares afetam também a estrutura eletrônica, não permitindo, de imediato, a conclusão em favor dos efeitos vibracionais; além, é claro, do impactante resultado experimental de Iwata *et al.* (ver Tab. 3.1).

A utilização do modelo ressonante para testes quantitativos é extremamente difícil, talvez irrealizável, dada a atual capacidade de processamento numérico. Essa tarefa requereria o cálculo razoavelmente preciso do espectro vibracional de sistemas poliatômicos (20–30 núcleos atômicos) e de seus compostos com pósitrons, constituindo fantástico desafio. Finalmente, destacamos que os autores defendem que a formação de estados ligados e^+ –molécula é um estágio essencial do mecanismo [12]:

Uma condição necessária para a aniquilação ressonante é a existência de um estado ligado pósitron–molécula.

²⁷Os autores referem-se ao trabalho de Iwata *et al.*, Ref. [64].

Não parece evidente que a formação do estado ligado seja imprescindível. Como discutido no apêndice D, a dinâmica das ressonâncias de Feshbach é estabelecida pela posição do estado ressonante em relação ao estado pai. Em outras palavras, se o ν -ésimo estado vibracional (excitado) do composto apresentar energia pouco inferior à do correspondente estado vibracional do alvo, poderá ocorrer uma ressonância de Feshbach. A adequada descrição das ressonâncias exigiria, portanto, estimativas precisas das energias eletrônicas do composto e do alvo, bem como das curvaturas das pertinentes superfícies de potencial, não sendo imperativa a existência de estados ligados do complexo e^+ -alvo²⁸.

3.3.5 Descrição *ab initio* de efeitos de correlação: a contribuição do Método Multicanal de Schwinger

O Método Multicanal de Schwinger (SMC) destina-se, em princípio, à solução do problema de espalhamento, não utilizando potenciais modelos ou quaisquer parâmetros empíricos ou semi-empíricos. Assim, a definição (3.13) permite o cálculo *ab initio* de Z_{eff} ; isto é, o SMC preserva o caráter de muitos corpos do processo de aniquilação e descreve as forças de correlação através da interferência entre variadas configurações do sistema e^+ -alvo, conforme a eq. (2.82). Embora outros métodos, como o de Kohn Complexo e o da Matriz R , tenham potencial para efetuar cálculos semelhantes, sua aplicação tem se restringido ao espalhamento de elétrons, legando ao SMC papel singular no estudo da aniquilação em gases moleculares.

O mecanismo proposto pelo SMC para a dinâmica de aniquilação, baseado na contribuição de efeitos de correlação, teve seu desenvolvimento bruscamente interrompido pela recente descoberta de um erro nos códigos computacionais do método, que comprometeu estimativas do parâmetro de aniquilação divulgadas numa série de publicações anteriores [19, 77, 78, 79]. A detecção desse erro, a partir de críticas do Prof. J. Mitroy, aconteceu há poucos meses, já no último semestre do prazo disponível para conclusão desta tese. Assim, a obtenção de mapas de aniquilação, bem como a própria definição do projeto de pesquisa, alicerçou-se na premissa de que os resultados mostrados na Tab. 3.2, quase sempre em notável acordo com a experiência, seriam confiáveis. Acreditávamos, portanto, dispor de bases variacionais bem convergidas e adequadas ao estudo de Z_{eff} , sendo o cálculo de densidades de probabilidade de aniquilação (DPA) uma extensão imediata dos trabalhos anteriores [19, 77, 78, 79].

No entanto, a descoberta do erro de programação revelou ser fortuito o sucesso sugerido pela Tab. 3.2: na verdade, os resultados tabelados estão espuriamente superestimados pelo fator Z , o número de elétrons do alvo, embora, felizmente, *as seções de choque calculadas não tenham sido comprometidas*. Tendo em vista a atual circunstância, serão discutidos em seções distintas: (i) a proposta para altas taxas de aniquilação baseada nos resultados anteriores do SMC; (ii) a detecção do erro e suas conseqüências; e (iii) o valor qualitativo dos mapas de aniquilação obtidos para He, H₂ e C₂H₂, principal objetivo desta tese.

Panorama anterior à detecção do erro de programação

O mecanismo proposto a partir dos resultados obtidos através do SMC aponta efeitos de correlação como eventuais responsáveis pelas altas taxas de aniquilação observadas em gases moleculares. A ex-

²⁸Ressonâncias de Feshbach podem ser entendidas como estados ligados, na medida em que o processo de captura envolve a excitação do composto: o pósitron só poderá deixar a região de interação mediante desexcitação. Vale frisar que a expressão *estado ligado* tem outra conotação no modelo, referindo-se à situação em que o estado fundamental do complexo e^+ -alvo tem energia inferior à do alvo isolado.

Tabela 3.2: Valores de Z_{eff} na temperatura ambiente ($E = 0,0257$ eV). Os resultados mostrados abaixo são *anteriores* à descoberta do erro de programação, estando superestimados pelo fator Z , o número de elétrons do alvo.

Sistema	SMC ^a	Experiência ^b
He	4,20	3,94
H ₂	14,8	14,6 – 15,0
C ₂ H ₄	1160	1200
C ₂ H ₂	3137	3160
N ₂	130	28,9 – 30,5

^a Ver Refs. [19, 77, 78, 79].

^b A bibliografia correspondente é dada nas Tabs. 1.1 a 1.6.

pressão *efeitos de correlação* é aqui empregada de maneira algo genérica, referindo-se aos potenciais de polarização de curto e de longo alcance, e à formação de positrônio (Ps) virtual no campo do alvo, bem como de estados virtuais, isto é, estados quase ligados do sistema e^+ -alvo, formados no limite de baixas energia de colisão, $E \rightarrow 0$. Embora o método tenha sido empregado anteriormente a He [19], H₂ [19, 77] e C₂H₄ [78], a dinâmica de aniquilação sugerida poderá ser inteiramente compreendida a partir dos cálculos efetuados para as moléculas de nitrogênio e acetileno [79].

Observando as Tabs. 1.1 a 1.6, é imediato perceber que há considerável interesse no estudo de moléculas orgânicas de cadeias longas, por apresentarem os maiores valores de Z_{eff} . Entretanto, a abordagem teórica de tais sistemas é inviabilizada pelo esforço computacional requerido (ao menos para métodos não fenomenológicos). O acetileno (C₂H₂) passa a ser, nesse contexto, um alvo interessante: embora de tamanho modesto ($Z = 14$), a molécula apresenta $Z_{eff} = 3160$, podendo constituir o protótipo para compreensão da dinâmica de aniquilação em moléculas orgânicas maiores ²⁹. Além disso, acetileno e nitrogênio, sistemas isoeletrônicos, apresentam parâmetros de aniquilação marcadamente distintos ($Z_{eff}^{C_2H_2} / Z_{eff}^{N_2} \simeq 10^2$), tornando um estudo comparativo promissor para elucidação de mecanismos responsáveis por altas taxas de aniquilação.

Os principais resultados da Ref. [79] são apontados abaixo. Vale enfatizar que os valores de Z_{eff} apresentados são anteriores à detecção do erro de programação, estando espuriamente multiplicados pelo fator $Z = 14$ para ambas as moléculas.

1) Como mostrado na Fig. 3.2, a seção de choque integral (SCI) elástica do acetileno apresenta forte dependência em relação à energia de colisão, no limite $E \rightarrow 0$; enquanto a SCI do nitrogênio permanece essencialmente constante nesse limite. É também interessante perceber o notável acordo com dados experimentais [80, 81, 82, 83] nas energias disponíveis, para os dois sistemas.

2) O substancial incremento da seção de choque integral do acetileno é característico de um estado virtual no limite de baixas energias de incidência ($E \rightarrow 0$), o que motivou a investigação dessa possibilidade. De fato, a interpretação do comportamento do desvio de fase da onda s (δ_0), através do Teorema de

²⁹É oportuno salientar que, na aproximação de oscilador harmônico simples, efeitos vibracionais ordinários não parecem ser determinantes para o valor de Z_{eff} do acetileno [78]. Além disso, a energia relativamente alta do primeiro nível vibracional, $\varepsilon = 0,225$ eV, torna improvável a contribuição de ressonâncias de Feshbach vibracionais em energias térmicas ($E \sim 10^{-2}$ eV).

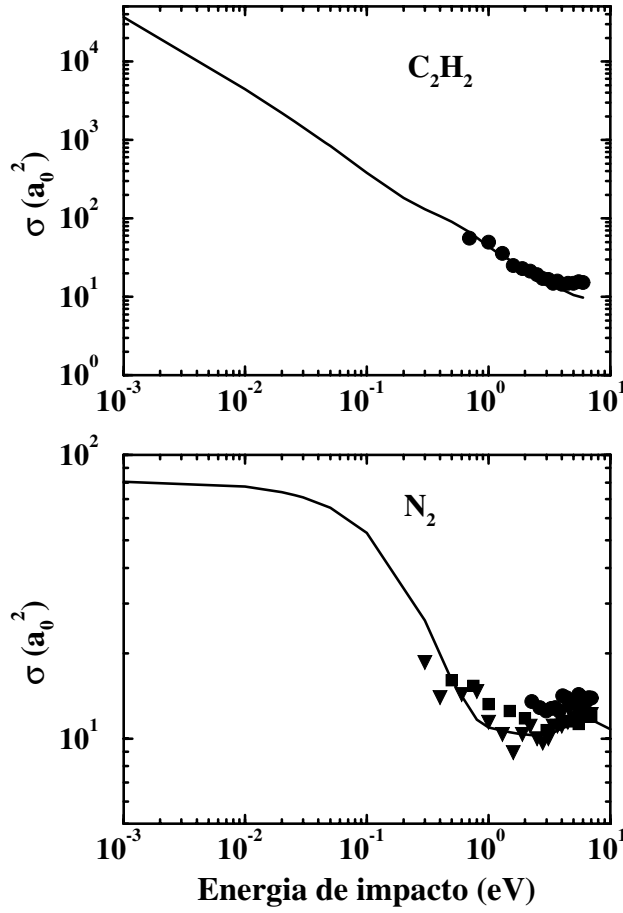


Figura 3.2: Seção de choque integral (σ) para espalhamento de pósitrons por acetileno (C_2H_2) e nitrogênio (N_2). Painel superior (C_2H_2): linha cheia: cálculo da Ref. [79]; círculos: dados experimentais [80]. Painel inferior (N_2): linha cheia: cálculo da Ref. [79]; círculos: dados experimentais da Ref. [81]; quadrados: dados experimentais da Ref. [82]; triângulos: dados experimentais da Ref. [83].

Levinson (ver apêndice D), traz forte indício de que efetivamente haja formação de um estado quase ligado do composto $e^+ - C_2H_2$. Na Fig. 3.3, o desvio de fase δ_0 para o acetileno é comparado ao da solução do potencial caixa, cujo alcance foi considerado $a = 10 a_0$. Como discutido no apêndice D, o comportamento exibido pela molécula de C_2H_2 , no limite $k \rightarrow 0$, aproxima-se do observado para um potencial atrativo o bastante para praticamente suportar um estado ligado ($\kappa a = 1,57$). Ressaltamos ainda que o comprimento de espalhamento (α) pode ser estimado a partir da seção de choque, sendo o valor obtido para o acetileno,

$$\alpha = \sqrt{\frac{\sigma_0(k \rightarrow 0)}{4\pi}} \simeq 101 a_0 ,$$

significativamente superior aos encontrados para estados virtuais de gases nobres, na faixa de 0,52 a $45,4 a_0$ [11]. À semelhança da seção de choque, o desvio de fase da onda s do nitrogênio não fornece qualquer indicativo de que o mesmo ocorra para esse sistema.

3) As curvas de Z_{eff} para C_2H_2 e N_2 têm dependências em relação à energia semelhantes às das curvas de

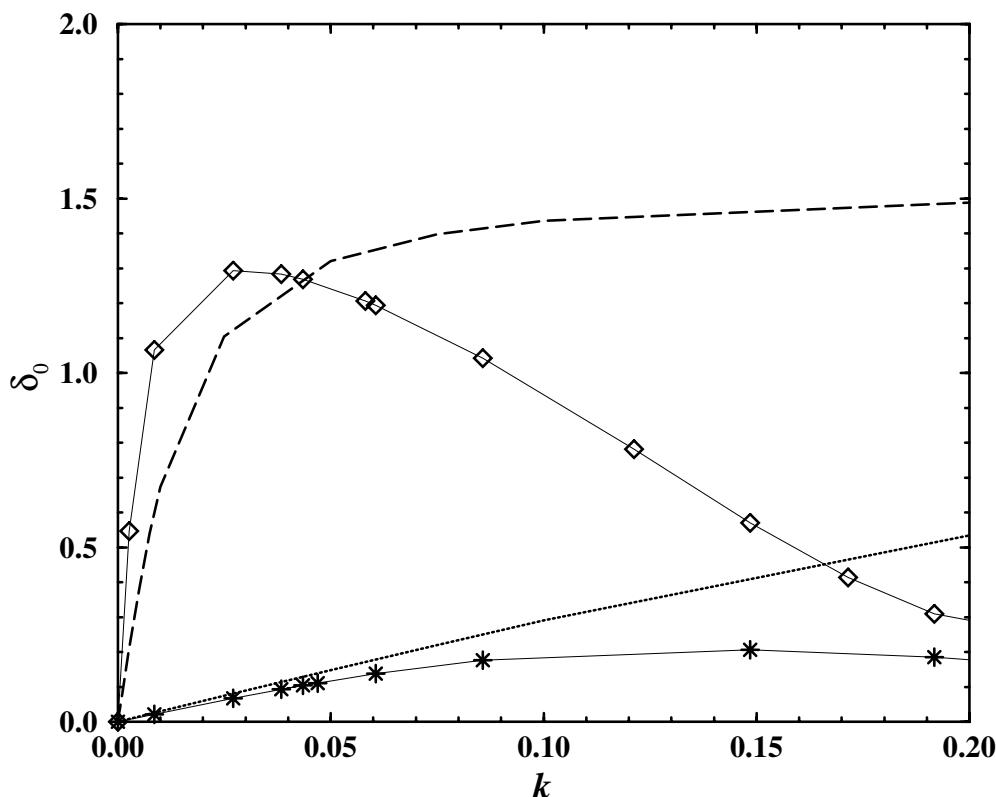


Figura 3.3: Desvio de fase (δ_0) em função da energia (k). Linha cheia com losangos: resultado obtido para o acetileno [79]; linha cheia com estrelas: resultado obtido para nitrogênio [79]; linha pontilhada: solução para um potencial caixa com alcance $a = 10 a_0$ e intensidade $\kappa a = 1,55$; linha tracejada: solução para um potencial caixa com alcance $a = 10 a_0$ e intensidade $\kappa a = 1,57$.

SCI, como revelado pela Fig. 3.4. Será, portanto, imediata a associação entre a formação do estado virtual e a alta taxa de aniquilação observada para o acetileno. Há, ainda, flagrante discrepância entre o parâmetro de aniquilação obtido para o nitrogênio e a média dos pontos experimentais [84] na temperatura ambiente. Essa divergência foi atribuída, então, à má descrição dos primeiros estados excitados da molécula [79] ³⁰. Não chega a ser surpreendente que tal anomalia não tenha afetado a SCI, pois o SMC é variacionalmente estável apenas para a amplitude de espalhamento.

4) A fim de melhor compreender por que haveria formação de estado virtual somente para o acetileno, o espectro eletrônico calculado de ambas as moléculas foi comparado, revelando diferenças flagrantes: (i) o primeiro estado excitado do acetileno tem energia $\sim 6,3$ eV, enquanto o do nitrogênio, $\sim 8,6$ eV. (ii)

³⁰Na base utilizada na Ref. [79], os primeiros estados excitados, $\sigma_g^1 \pi_g^1$ ($a^1 \Pi_g$) e $\pi_u^3 \pi_g^1$ ($a'^1 \Sigma_u^-$ e $w^1 \Delta_u$), tiveram suas posições invertidas no espectro eletrônico da molécula, além de energias de excitação abaixo dos respectivos valores experimentais. O problema persistiu em diferentes bases variacionais, devendo estar relacionado à aproximação Hartree-Fock restrita.

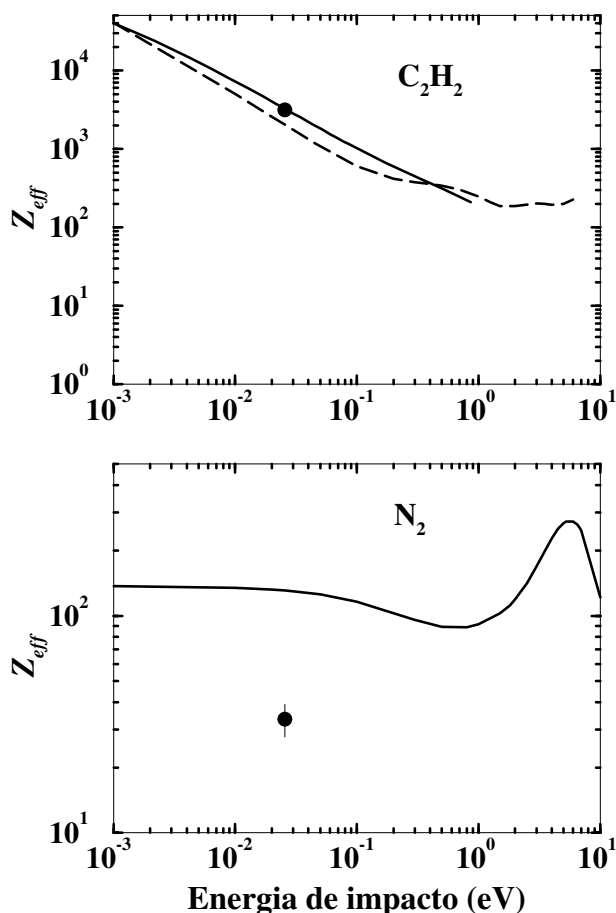


Figura 3.4: Parâmetro de aniquilação (Z_{eff}) para acetileno (C_2H_2) e nitrogênio (N_2). Painel superior (C_2H_2): linha tracejada: cálculo da Ref. [79]; linha cheia: cálculo da Ref. [79] tomando a média sobre a distribuição Maxwelliana das velocidades dos pósitrons; círculo: ponto experimental [21]. Painel inferior (N_2): linha cheia: cálculo da Ref. [79]; círculo: média dos pontos experimentais [84].

O espectro eletrônico do acetileno é acentuadamente mais denso, apresentando maior número de estados com energias abaixo de 30 eV. Além disso, foram efetuados cálculos nos quais (a) as configurações associadas ao estado excitado de menor energia do acetileno foram retiradas, e (b) foi utilizada uma base de Gaussianas Cartesianas menos flexível. Em ambos os casos, o espectro eletrônico tornou-se significativamente menos denso, não tendo havido formação de estado virtual. Desse modo, a densidade espectral do alvo e o *gap* de energia da primeira excitação parecem ser cruciais à formação do estado virtual.

Tendo em vista os aspectos discutidos acima, foi proposto o seguinte mecanismo de aniquilação [79]: No processo de colisão, um pósitron com energia cinética essencialmente nula ($E \sim 10^{-2}$ eV) poderá induzir excitações virtuais por meio: (1) da energia intrínseca de seu campo elétrico e (2) da formação de positrônio virtual, com energia de ligação $\varepsilon_{Ps} \sim 6,8$ eV. No caso da molécula de nitrogênio, que apresenta baixa densidade espectral e considerável *gap* entre o estado fundamental e a primeira excitação, apenas efeitos ordinários de polarização deverão ocorrer. Sendo a energia cinética desprezível, os mecanismos

(1) e (2) atingirão, fatalmente, a saturação: a distorção da nuvem eletrônica apenas blindará o potencial nuclear repulsivo, atraindo mais eficazmente o pósitron para um encontro binário com um dos elétrons moleculares. Nesse quadro, é natural que Z_{eff} e SCI sejam essencialmente constantes no limite $E \rightarrow 0$ (ver Figs. (3.2) e (3.4)). Se, por outro lado, o alvo for a molécula de acetileno, com alta densidade espectral e *gap* semelhante à energia de ligação do positrônio, o primeiro estado excitado será bastante acessível, podendo atuar como ponte para os demais estados desocupados; os quais, em virtude de sua proximidade, poderão conferir mobilidade eletrônica suficiente para formação do estado virtual.

A relevância desse estudo reside não só no fato de se tratar do primeiro cálculo *ab initio* trazendo inequívoca evidência de formação de estado virtual para um sistema poliatômico, mas também por contribuir para a elucidação dos mecanismos de aniquilação em grandes moléculas orgânicas. No entanto, a correção dos códigos computacionais do SMC alterou as curvas de Z_{eff} , acarretando enorme discrepância entre os resultados teórico e experimental (ao menos para o acetileno). Embora a discussão sobre a formação do estado virtual, baseada na SCI e no desvio de fase da onda s , não seja tocada por esse problema, a associação entre estados virtuais e altas taxas de aniquilação foi posta em xeque. A validade do modelo proposto no atual contexto (isto é, após a detecção do erro) será abordada adiante, quando discutirmos as tentativas de melhoria dos cálculos de Z_{eff} .

O erro computacional

Em recente correspondência particular, o Prof. J. Mitroy chamou nossa atenção ao fato de que o cálculo de Z_{eff} para o átomo de He [19], efetuado na aproximação estática, parecia superestimado. No limite de interação nula ($V \rightarrow 0$), o orbital de espalhamento do pósitron tenderá a uma onda plana (primeira aproximação de Born). Assim, como discutido na sec. 3.2, deveremos observar

$$V \rightarrow 0 \implies Z_{eff} \rightarrow Z . \quad (3.64)$$

De acordo com a Lei de Gauss, o potencial estático e^+ -alvo deve ser repulsivo, pois a densidade de carga negativa alastra-se por uma região relativamente extensa. Assim, esperamos encontrar, na aproximação estática, $Z_{eff} < Z$. No entanto, observamos valores de Z_{eff} pouco maiores que Z , em energias superiores a 3,5 eV, no cálculo (estático) da Ref. [19].

Retornando à expressão para a função de onda do SMC, dada pela eq. (2.87) e pelo operador (2.81), notaremos que, ao “desligarmos” suavemente o potencial de interação, os termos de segunda ordem ($Q \hat{H} Q$ e $V G_P^{(+)} V$) tenderão rapidamente a zero, restando apenas

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_{\mu,\nu} |\chi_\mu\rangle (V^{-1})_{\mu\nu} \langle\chi_\nu|V|S_{\vec{k}_i}\rangle , \quad (3.65)$$

onde foi utilizada a propriedade $P|\chi_\mu\rangle = |\chi_\mu\rangle$. Assumindo que as configurações remanescentes se prestem à descrição da função de onda de espalhamento do potencial residual ($V \simeq 0$),

$$\sum_{\mu} |\chi_\mu\rangle \langle\chi_\mu| = 1 , \quad (3.66)$$

chegaremos ao resultado esperado (primeira aproximação de Born):

$$V \rightarrow 0 \implies |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \rightarrow |S_{\vec{k}_i}\rangle \implies Z_{eff} \rightarrow Z . \quad (3.67)$$

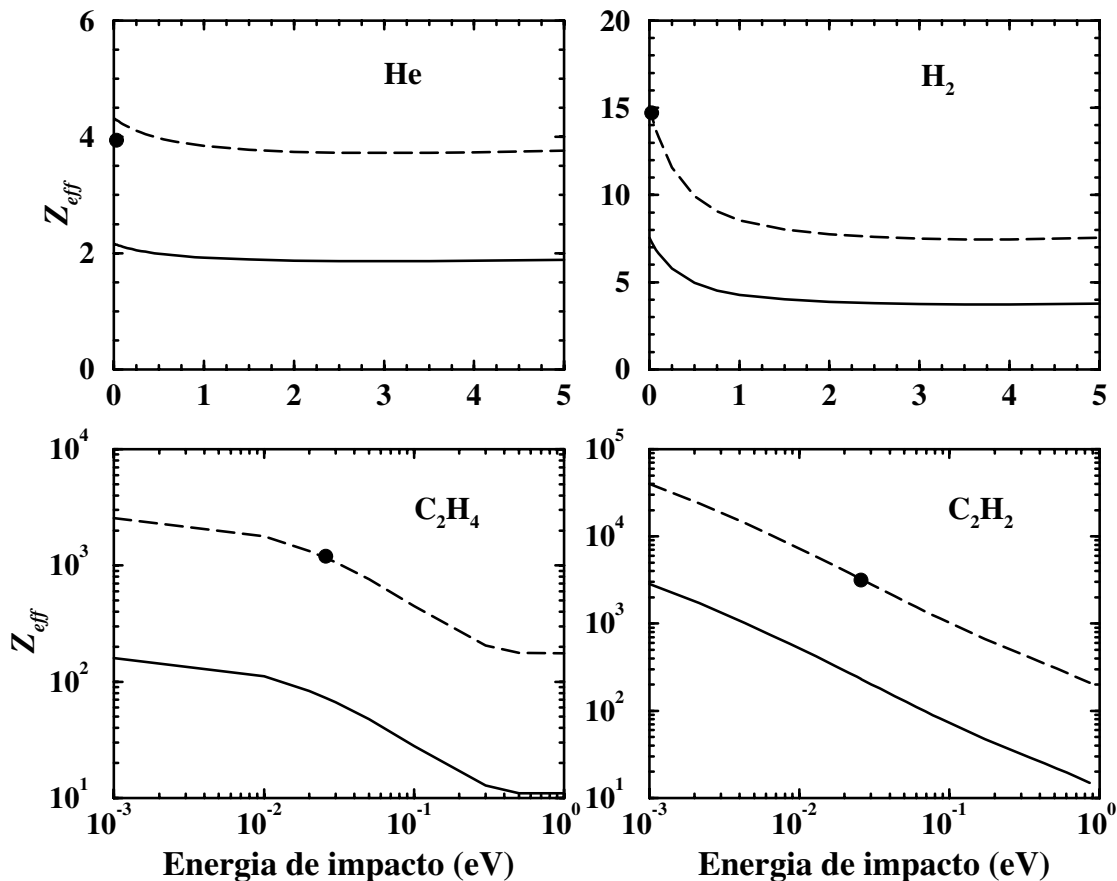


Figura 3.5: Parâmetro de aniquilação (Z_{eff}) para He, H₂, C₂H₄ e C₂H₂. Linhas tracejadas: cálculos do SMC anteriores à correção dos códigos computacionais; linhas cheias: cálculos do SMC corrigidos; círculos: pontos experimentais (referências dadas na Tab. 1.1 a 1.6).

Entretanto, ao desligarmos o potencial de interação nos códigos computacionais do SMC, encontramos, para nossa surpresa,

$$V \longrightarrow 0 \implies Z_{eff} \longrightarrow Z^2. \quad (3.68)$$

Após criteriosa depuração dos programas, percebemos que, embora nada afetasse a estimativa de seções de choque, o cálculo de Z_{eff} encontrava-se superestimado pelo fator Z , o número de elétrons do alvo, em virtude de um erro que comprometia a contabilização dos elementos de matriz do operador de posição. O devastador efeito desse problema sobre os resultados anteriormente obtidos para o parâmetro de aniquilação pode ser notado na Fig. 3.5, que explicita o acordo accidental entre os resultados não corrigidos e os dados experimentais. É importante salientar que diferentes bases foram testadas para todos os alvos, sempre apontando aparente estabilidade variacional, isto é, conjuntos distintos de Gaussianas cartesianas conduziram a curvas de Z_{eff} e SCI semelhantes. Curiosamente, o cálculo do SMC para o nitrogênio, que também aparentava estabilidade variacional, passou, de caso mais problemático, à condição de melhor resultado para sistemas poliatômicos, como mostrado na Fig. 3.6 ³¹.

³¹O cálculo de Z_{eff} para essa molécula foi comprometido também pela utilização de bases (contendo Gaussianas cartesianas

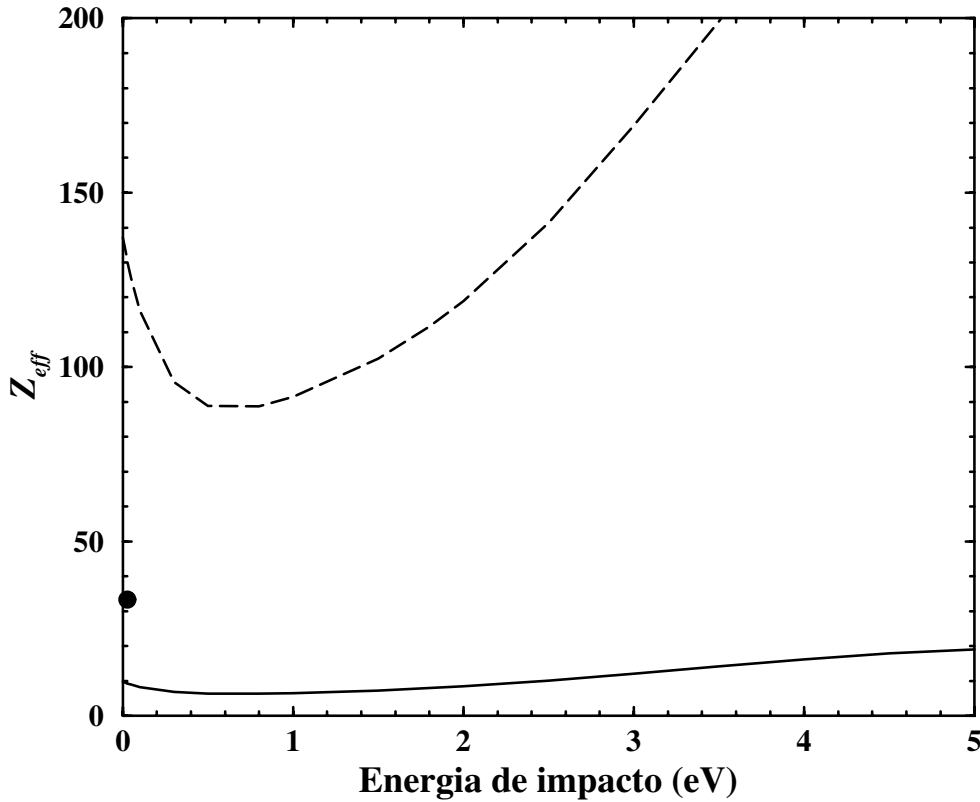


Figura 3.6: Parâmetro de aniquilação (Z_{eff}) para N_2 . Linha tracejada: cálculo do SMC anterior à correção dos códigos computacionais; linha cheia: cálculo do SMC corrigido; círculo: média dos pontos experimentais.

Uma vez sanado o erro de programação, nos deparamos com um quadro intrigante: as Figs. 3.2 e 3.7 evidenciam excelentes seções de choque para todos os sistemas estudados, com a eventual exceção do átomo de He, embora os valores de Z_{eff} divirjam largamente da experiência, por fatores 2–16. A aproximação adotada, seja pela má qualidade das bases variacionais ou por insuficiente descrição de efeitos de correlação, parece incapaz de incorporar peculiaridades essenciais da dinâmica de aniquilação, sendo, contudo, adequada ao estudo dos processos de espalhamento.

O caso da molécula de acetileno é emblemático. Se nos ativermos à seção de choque, seremos induzidos a concluir que a base empregada na Ref. [79] é notavelmente flexível: além de excelente acordo com os dados experimentais (Fig. 3.2), em energias superiores a 0,7 eV, ela revelou-se capaz de descrever o estado virtual, no limite $E \rightarrow 0$. Além disso, a Fig. 3.7 mostra que a seção de choque calculada pelo SMC aproxima-se do limite teórico para a seção de choque da onda s ,

$$\sigma_0(k) = \frac{4\pi}{k^2} , \quad (3.69)$$

contraídas) insuficientemente flexíveis na região de carvão. Por isso, as curvas da Fig. 3.6 não diferem simplesmente pelo fator $Z = 14$. Esse aspecto é discutido no artigo complementar à sec. 4.5, anexado ao cap. 4.

indicando, uma vez mais, que a base empregada é satisfatoriamente completa para descrição do problema. No entanto, o correspondente valor de Z_{eff} na temperatura ambiente está subestimado, em relação à experiência, por um fator $Z \simeq 14$.

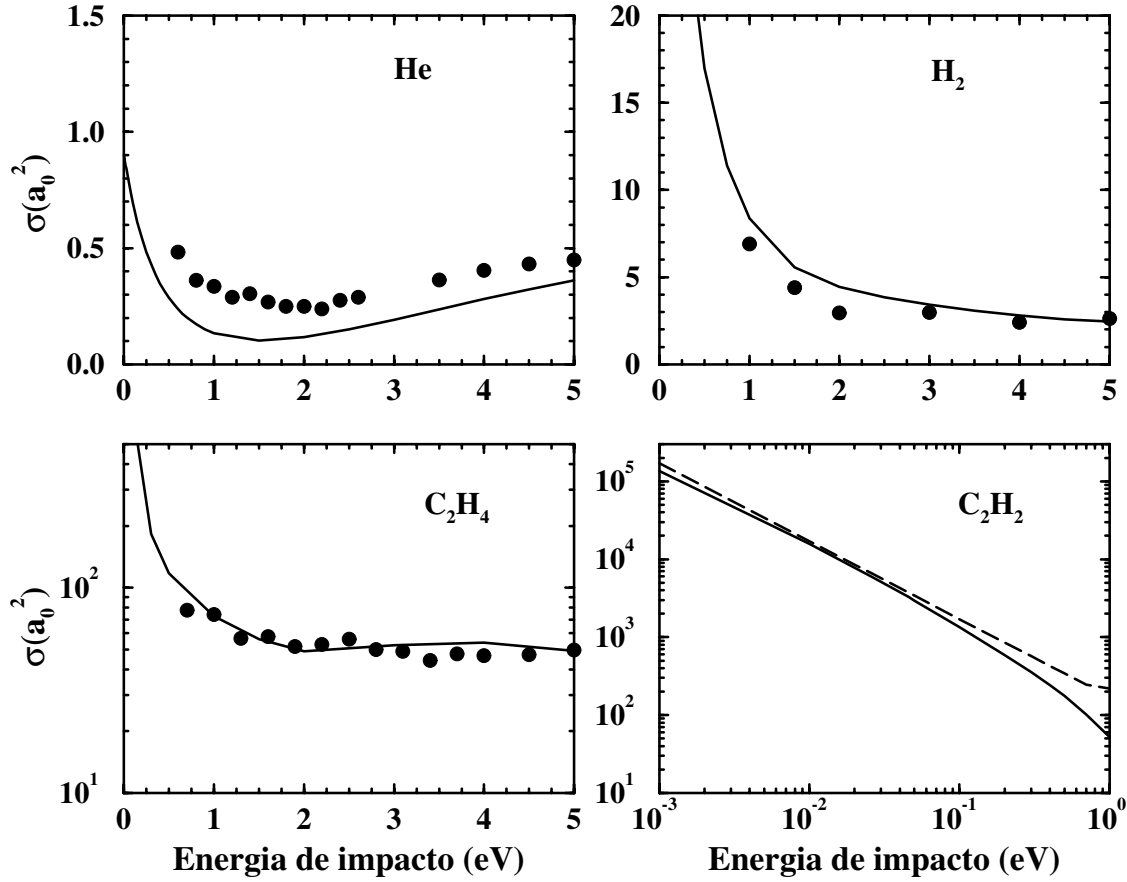


Figura 3.7: Seção de choque (σ) para He, H₂, C₂H₄ e C₂H₂. Linhas cheias: cálculos do SMC; linha tracejada: limite teórico; círculos: dados experimentais das Refs. [85] (He), [82] (H₂) e [86] (C₂H₄).

Possíveis explicações para tamanho contraste entre a qualidade dos resultados de SCI e Z_{eff} serão consideradas no próximo capítulo, quando discutiremos estratégias para melhoria do cálculo do parâmetro de espalhamento.

Capítulo 4

Resultados para espalhamento e aniquilação de pósitrons

Serão aqui apresentados mapas de aniquilação para He, H₂ e C₂H₂, calculados antes da detecção do erro de programação nos códigos do SMC. Embora os resultados discutidos estejam associados a valores integrados de Z_{eff} subestimados em relação à experiência, acreditamos que aspectos qualitativos importantes permaneçam válidos. Será também considerada a existência de uma ressonância de Feshbach eletrônica em colisões $e^+ - \text{H}_2$ e discutidas as tentativas de melhoria do valor de Z_{eff} após a correção do erro de programação. Este capítulo inclui ainda resultados sobre a utilização de configurações efetivas no espalhamento de pósitrons, e um desenvolvimento formal, visando à contabilização do canal de formação de positrônio no Método Multicanal de Schwinger.

O cálculo de densidades de probabilidade de aniquilação (DPA) requer considerável tempo de processamento, pois, para cada ponto do mapa, é necessário obter a função de onda do sistema (ou seja, resolver o dispendioso problema de espalhamento). Cada mapa exige a contabilização de 1500 a 2000 pontos por simetria (representação irreduzível), mesmo para alvos de pequeno porte, como He e H₂. Assim, o mapeamento da probabilidade de aniquilação exige tempos de CPU da ordem de meses.

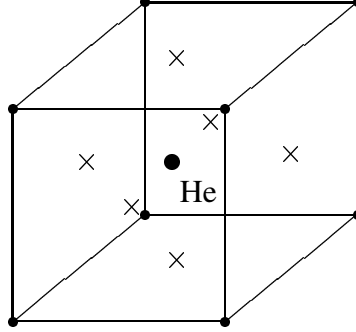
Vale mencionar que os alvos tratados – hélio, hidrogênio e acetileno – foram considerados pertencentes ao grupo de simetria D_{2h} , cuja tabela de caracteres é mostrada abaixo (para agilizar a leitura do capítulo).

Tabela 4.1: Tabela de caracteres do grupo de simetria D_{2h} .

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

4.1 Mapas de aniquilação para o átomo de hélio

A base utilizada para cálculo dos mapas ¹, mostrada na Tab. 4.2, corresponde à da Ref. [19], acrescentada de uma Gaussiana do tipo d . Alguns centros extras foram incluídos, a fim de aumentar a flexibilidade variacional e de favorecer o acoplamento de maiores momentos angulares ($l \geq 2$). Há seis centros situados nas faces ($\times$) e oito nos vértices ($\bullet$) de um cubo, centrado no núcleo atômico ($\bullet$), cuja aresta mede $2,0 a_0$. O arranjo dos centros extras é ilustrado abaixo.



A energia Hartree–Fock obtida para o estado fundamental foi $E_0 = -2,86166924$ Hartree. O autovalor do orbital $1s$, $\varepsilon_{1s} = -0,917952$ Hartree, fixa o limiar (teórico) de formação de positrônio em $E_{Ps} = 18,17$ eV. Foram produzidos mapas de aniquilação nas energias de 0,0257, 1, 5, 10 e 15 eV, e a contribuição de cada simetria para os valores integrados de Z_{eff} aparece na Tab. 4.3 ². Os cálculos foram efetuados na aproximação estática com polarização (EP), na qual a deformação do alvo é levada em conta por meio de excitações eletrônicas simples do sistema $e^+ - \text{He}$ (ver sec. 2.3). O número de configurações (produtos de determinantes de Slater do alvo por orbitais de espalhamento do pósitron) utilizado em cada simetria é mostrado na Tab. 4.4.

A Fig. 4.1 mostra densidades de probabilidade de aniquilação (DPA) para o átomo de He, nas energias estudadas. A densidade eletrônica do estado fundamental do átomo isolado (ρ_{1s}) é também apresentada, para fins de comparação. Cada uma das curvas mostradas foi integrada em todas as direções, restando apenas a dependência radial,

$$\text{DPA}(r) = \frac{1}{Z_{eff}} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \zeta_{eff}(\vec{r}) r^2, \quad (4.1)$$

onde $\zeta_{eff}(\vec{r})$ é o integrando de Z_{eff} (ver sec. 3.2.3). Até 5 eV, observamos notável semelhança entre a densidade eletrônica do orbital atômico $1s$ e as curvas de DPA, cujos máximos aparecem deslocados para a direita em decorrência do potencial nuclear repulsivo. Em 10 e 15 eV, percebemos considerável aumento da região de aniquilação, havendo probabilidades apreciáveis para $r > 4 a_0$, além de estruturas (oscilações) inexistentes nas menores energias de impacto. Os resultados obtidos por Van Reeth e Humberston [20] para o átomo de hidrogênio não apresentam essa alteração de comportamento: a forma do integrando de Z_{eff} permanece essencialmente a mesma em energias próximas ao limiar de formação de positrônio. A maior complexidade observada nos mapas de aniquilação do átomo de He pode estar

¹Os resultados apresentados nesta seção foram recentemente publicados [87].

²É interessante notar as degenerescências $B_{1u} = B_{2u} = B_{3u}$ e $B_{1g} = B_{2g} = B_{3g}$.

Tabela 4.2: Base de Gaussianas cartesianas utilizada para o átomo de He. Os termos *Face* e *Vértice* referem-se a centros extras situados sobre as faces e os vértices de um cubo, com aresta de comprimento $2,0 a_0$, centrado no núcleo atômico.

Centro	Tipo	Expoente	Coeficiente
He	<i>s</i>	3293,694	1,000000
He	<i>s</i>	488,8941	1,000000
He	<i>s</i>	108,7723	1,000000
He	<i>s</i>	30,17990	1,000000
He	<i>s</i>	9,789053	1,000000
He	<i>s</i>	3,522261	1,000000
He	<i>s</i>	1,352436	1,000000
He	<i>s</i>	0,552610	1,000000
He	<i>s</i>	0,240920	1,000000
He	<i>s</i>	0,107951	1,000000
He	<i>p</i>	15,00000	1,000000
He	<i>p</i>	5,000000	1,000000
He	<i>p</i>	1,500000	1,000000
He	<i>p</i>	0,500000	1,000000
He	<i>p</i>	0,160000	1,000000
He	<i>p</i>	0,030000	1,000000
He	<i>d</i>	0,020000	1,000000
<i>Face</i>	<i>s</i>	0,100000	1,000000
<i>Vértice</i>	<i>p</i>	0,500000	1,000000

relacionada à presença do segundo elétron, que introduz a possibilidade de aniquilação cruzada, além de efeitos de troca e novas forças de correlação.

Com o intuito de melhor compreender a similaridade entre os mapas de aniquilação e a densidade eletrônica ρ_{1s} nas baixas energias de colisão, calculamos mapas de aniquilação, na temperatura ambiente ($E = 0,0257$ eV), empregando a aproximação estática (E), que mantém a nuvem eletrônica congelada. A Fig. 4.2 revela que os efeitos de polarização, embora aumentem o valor do integrando de Z_{eff} no interior da esfera de raio $r_{anig} \approx 4 a_0$, não afetam significativamente o valor de r_{anig} ; ou seja, não alteram a região em que se dão os encontros $e^- - e^+$.

Considerando a repulsão nuclear, poderíamos esperar que a polarização favorecesse a mobilidade eletrônica, conduzindo a maiores raios de aniquilação (r_{anig}). Seu efeito, no entanto, é apenas tornar mais efetiva a aniquilação, mantendo r_{anig} essencialmente constante. Em outras palavras, a deformação da nuvem eletrônica blinda o potencial repulsivo do núcleo, favorecendo a atração do pósitron para o campo do alvo. Não é menos interessante o fato de observarmos significativa probabilidade de aniquilação mesmo nas proximidades do núcleo ($r < 1,0 a_0$). Em princípio, o potencial repulsivo líquido existente na região de interação, aliado à baixa densidade eletrônica na periferia do alvo, nos faria supor que a aniquilação ocorresse numa faixa estreita (comparada às dimensões da região de valência). Apesar disso, os resultados apontam substancial contribuição da região $r < 1 a_0$, mesmo na aproximação E, na qual o

Tabela 4.3: Contribuição das simetrias do grupo D_{2h} para os valores integrados de Z_{eff} . Os valores tabelados são corrigidos, isto é, livres do erro de programação que os multiplicava espuriamente por $Z = 2$.

Energia (eV)	Simetria	Z_{eff}
0,0257	A_g	2,13
	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	$\sim 10^{-3}$
	$B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$	$\sim 10^{-6}$
	A_u	$\sim 10^{-10}$
1	A_g	1,80
	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	0,11
	$B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$	$\sim 10^{-3}$
	A_u	$\sim 10^{-6}$
5	A_g	1,41
	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	0,44
	$B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$	$\sim 10^{-3}$
	A_u	$\sim 10^{-4}$
10	A_g	0,46
	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	0,67
	$B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$	0,08
	A_u	$\sim 10^{-3}$
15	A_g	0,54
	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	0,82
	$B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$	0,14
	A_u	$\sim 10^{-2}$

Tabela 4.4: Número de configurações (N_C) por simetria. B_{iu} e B_{ig} denotam cada uma das três componentes degeneradas correspondentes a $i = 1, 2, 3$.

Simetria	N_C
A_g	718
B_{iu}	564
B_{ig}	444
A_u	354
Total*	4096

*Contabilizando as degenerescências.

potencial repulsivo tenderia a prevalecer.

É oportuno recordar o modelo de aniquilação mediado por ressonâncias de Feshbach vibracionais, discutido na sec. 3.3.4 e no apêndice C. Ao estimar a contribuição não ressonante (núcleos fixos) para Z_{eff} , foi adotada a hipótese de que a aniquilação aconteceria, em vista dos argumentos acima, sobre

uma casca esférica estreita, aproximada por uma função delta de Dirac (eq. (C.12)). Entretanto, os mapas exibidos nas Figs. 4.1 e 4.2 (0,0257 eV) indicam que a probabilidade de aniquilação se espalha pelo campo do alvo, o que levaria o modelo da Ref. [11] a subestimar a contribuição não ressonante. Vale mencionar ainda que o raio da casca de aniquilação reportado para o He [11], $R_a = 3,9 a_0$, parece inadequado, pois, na temperatura ambiente, a DPA é insignificante para $r > 3,0 a_0$ (ver Fig. 4.1).

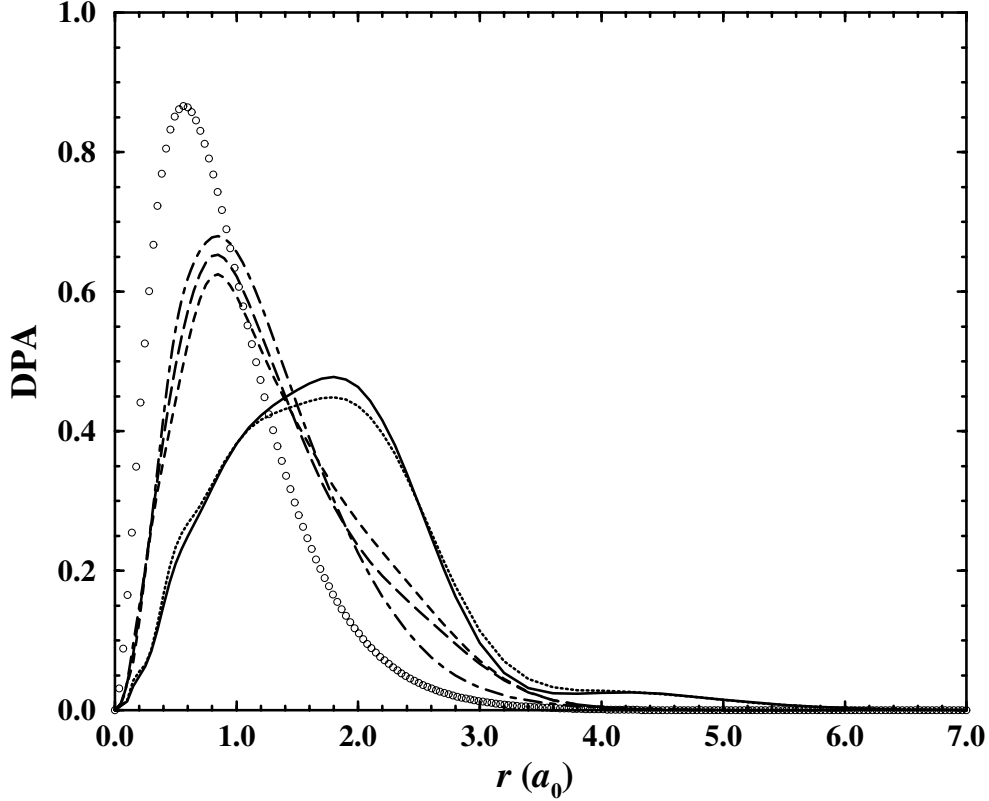


Figura 4.1: Densidade de probabilidade de aniquilação (DPA) para colisões $e^+ - \text{He}$. Linha traço-ponto: 0,0257 eV; linha de traços longos: 1 eV; linha de traços curtos: 5 eV; linha pontilhada: 10 eV; linha cheia: 15 eV; círculos: ρ_{1s} (densidade eletrônica do estado fundamental do alvo).

Voltando a atenção ao comportamento dos mapas em energias maiores (10 e 15 eV), iremos observar que o aumento do raio de aniquilação se deve exclusivamente à simetria A_g . As contribuições das simetrias B_{1u} e B_{1g} , nas energias relevantes (ver Tab. 4.3), são mostradas na Fig. 4.3. Além da forma usual (dependência radial), as curvas de DPA têm reveladas sua dependência axial, já integradas nas variáveis angular e radial,

$$\text{DPA}(z) = \frac{1}{Z_{eff}} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty \rho d\rho \zeta_{eff}(\vec{r}) . \quad (4.2)$$

Percebemos, facilmente, que a forma das curvas de DPA para ambas as simetrias não se altera, significativamente, com o aumento da energia de colisão; não justificando a mudança de comportamento observada

na Fig. 4.1. É também interessante observar que a DPA da simetria B_{1u} tem o aspecto da densidade de carga de um orbital p_z . Embora omitidas aqui, as contribuições das representações irredutíveis (RI) B_{2u} , B_{3u} , B_{2g} e B_{3g} têm características idênticas às exibidas na Fig. 4.3, estando, porém, giradas de 90° (distribuídas em torno dos eixos Oy e Ox , respectivamente).

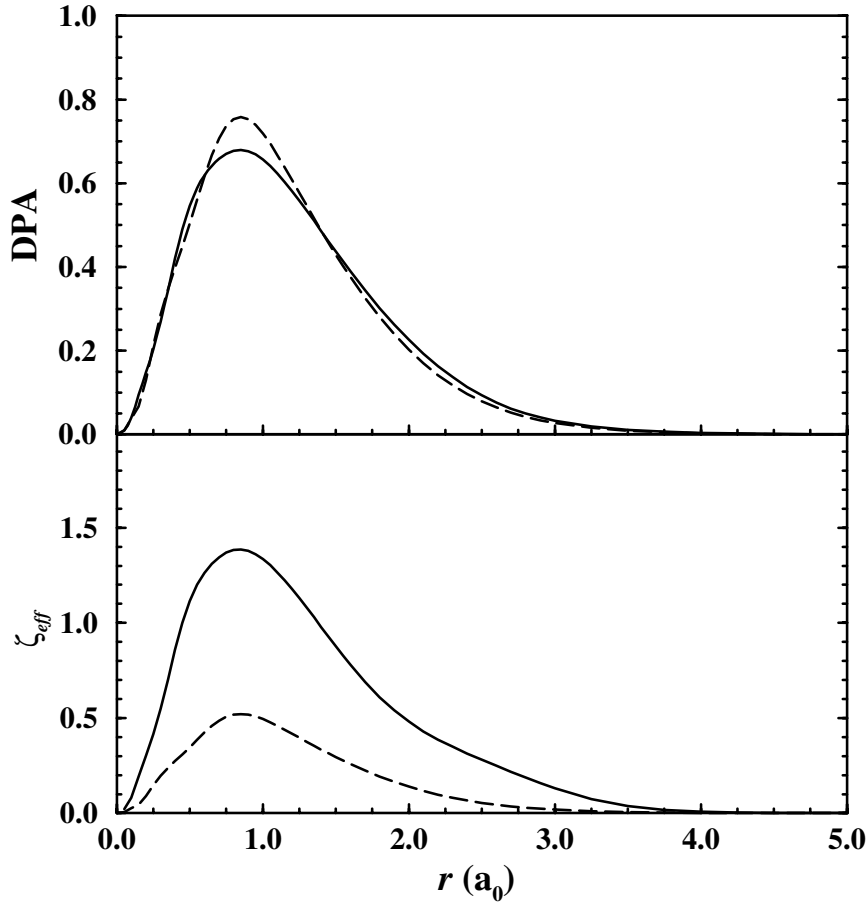
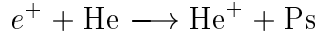


Figura 4.2: Densidade de probabilidade de aniquilação (DPA) e integrando de Z_{eff} (ζ_{eff}) para colisões $e^+-\text{He}$. Curvas calculadas na temperatura ambiente ($E = 0,0257 \text{ eV}$). Linha traçada: aproximação estática; linha cheia: aproximação estática com polarização.

Esse quadro muda drasticamente quando consideramos a RI A_g , cuja participação na DPA é mostrada na Fig. 4.4. Dessa vez, o aumento da energia de colisão acarreta alteração marcante de comportamento, sendo claro o alongamento das curvas, em 10 e 15 eV, para além de $r = 4 a_0$. As estruturas notadas na componente A_g sugerem que a aniquilação possa estar sendo mediada pela formação de positrônio (Ps) virtual, pois deveríamos esperar que tal fenômeno se manifestasse nessa simetria: se considerarmos que o pósitron incide com energia pouco inferior à do limiar de formação de Ps, a principal contribuição para a formação de Ps virtual virá do estado fundamental, em virtude da maior energia de ligação (6,8 eV). Os estados fundamentais do átomo de He, do íon He^+ e do Ps (coordenada relativa) apresentam momento angular orbital $l = 0$. Além disso, o Ps eventualmente formado numa colisão com energia pouco acima do limiar seria muito lento, de sorte que o movimento de seu centro-de-massa seria basicamente descrito pela onda s ($l = 0$). Nessas condições, a conservação do momento angular aplicada à reação



implicaria $l = 0$ também para o pósitron, sendo razoável esperar que a assinatura do Ps virtual se manifeste na simetria A_g .

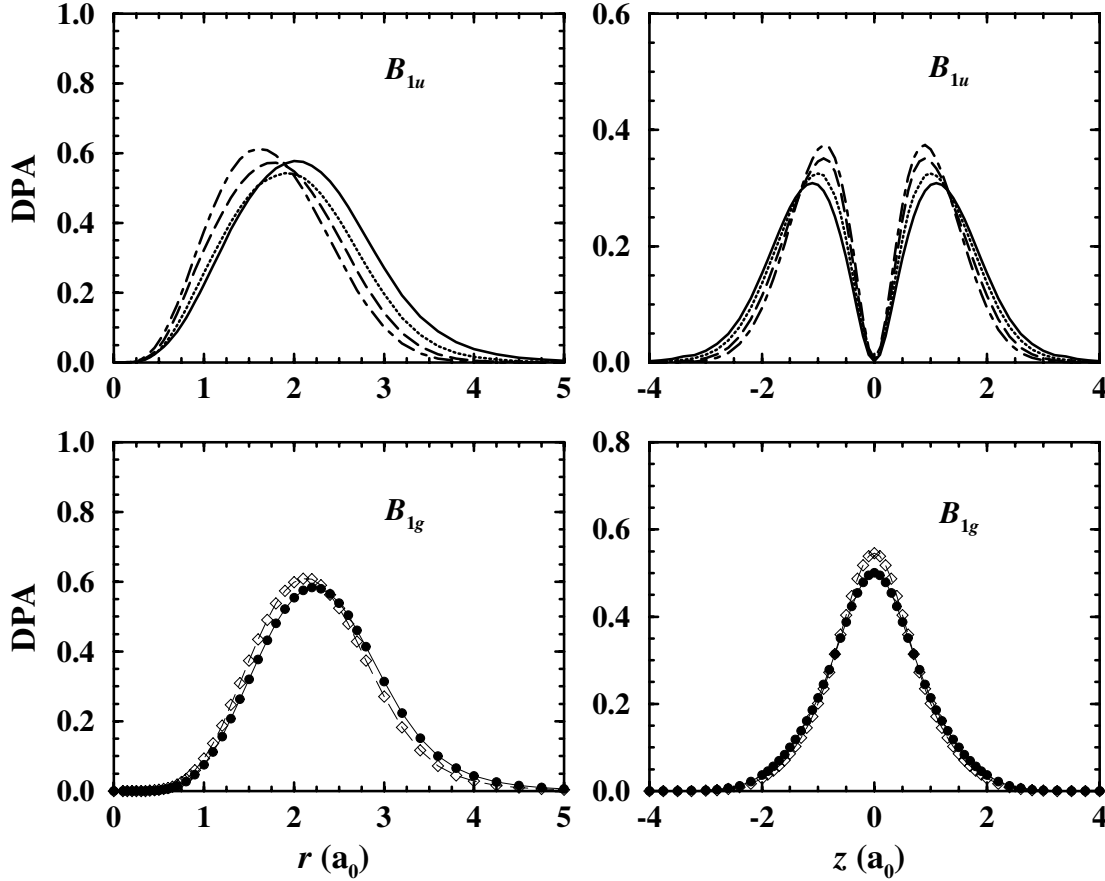


Figura 4.3: Contribuições das simetrias B_{1u} e B_{1g} para a densidade de probabilidade de aniquilação (DPA). São mostradas as dependências em relação à variável radial (r) e axial (z). Painéis superiores (simetria B_{1u}): linha cheia: 1 eV; linha pontilhada: 5 eV; linha tracejada: 10 eV; linha traço-ponto: 15 eV. Painéis inferiores (simetria B_{1g}): linha cheia com círculos: 10 eV; linha tracejada com losangos: 15 eV.

Com o intuito de investigar a relação entre as estruturas existentes na DPA da simetria A_g (Fig. 4.4) com a formação de Ps virtual, foram produzidos mapas de aniquilação utilizando diferentes espaços de configurações (EC). Tais espaços foram construídos através da remoção de configurações (do sistema de $(N + 1)$ partículas) associadas a determinados estados do alvo. Na Fig. 4.5, é mostrado o espectro eletrônico calculado para o átomo de He, até 90 eV. Não se trata do espectro Hartree–Fock do alvo isolado, mas daquele fornecido pela projeção da Hamiltoniana de espalhamento sobre o espaço de canais fechados da simetria A_g ³. As duas características marcantes são o grande *gap* de energia entre o estado

³No SMC, a matriz de espalhamento é escrita na base das configurações de $(N + 1)$ partículas, $\{\chi_{\mu\nu}\} = \{\Phi_\mu \varphi_\nu\}$. Obteremos a restrição de H ao espaço de canais fechados, QHQ , tomando as configurações associadas a estados do alvo ener-

fundamental e o primeiro excitado, superior a 20 eV, e a baixa densidade espectral (comparada à da molécula de acetileno [79]).

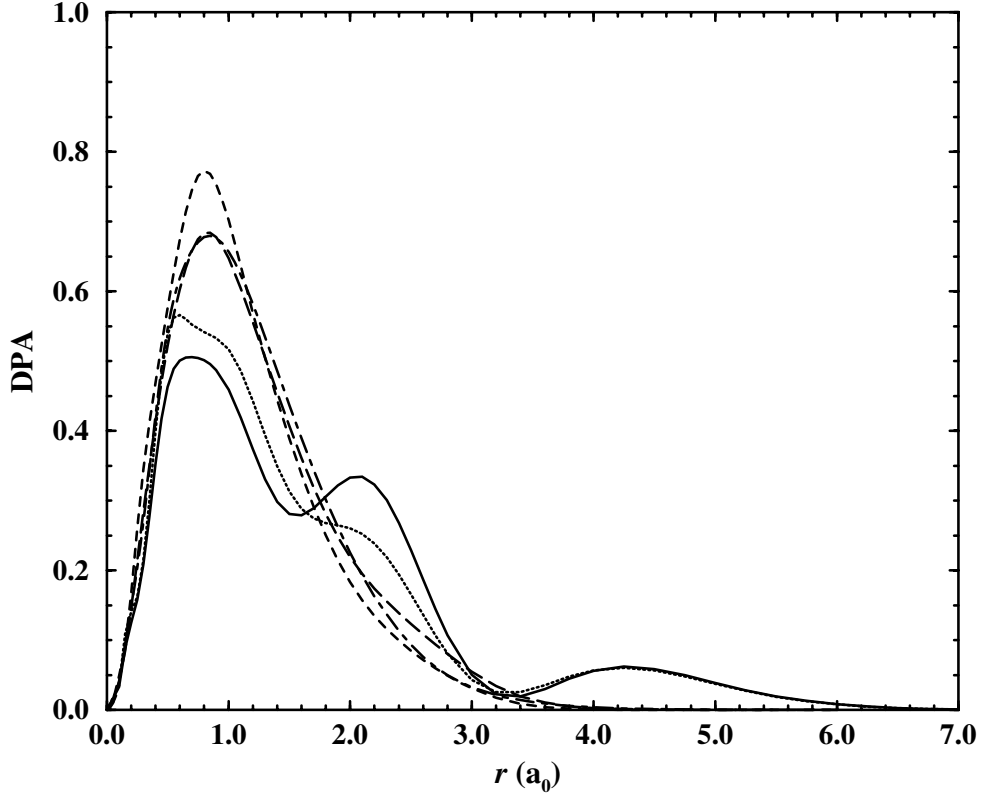


Figura 4.4: Contribuição da simetria A_g para a densidade de probabilidade de aniquilação (DPA). Linha traço-ponto: 0,0257 eV; linha de traços longos: 1 eV; linha de traços curtos: 5 eV; linha pontilhada: 10 eV; linha cheia: 15 eV.

Na temperatura ambiente (0,0257 eV), calculamos o integrando de Z_{eff} utilizando os seguintes EC: (i) incluindo todas as 718 configurações da RI A_g ; (ii) incluindo as 570 configurações associadas a estados do alvo com energias superiores a 30 eV; e (iii) incluindo as 397 configurações associadas a estados do alvo com energias inferiores a 60 eV. Em 15 eV, os EC empregados incluíram as configurações associadas aos estados do alvo com energias inferiores a (iv) 30 eV (167 configurações); (v) 50 eV (236 configurações); (vi) 60 eV (397 configurações); (vii) 70 eV (440 configurações); além do cálculo com todas as 718 configurações da simetria A_g .

Os resultados, mostrados na Fig. 4.6, revelam aspectos interessantes. Na temperatura ambiente, observamos que o cálculo completo (718 configurações) é mais bem aproximado pelo EC (iii) que pelo EC (ii); ou seja, as 397 configurações associadas a estados do alvo com baixas energias (inferiores a 60 eV)

geticamente inacessíveis. Uma vez que a Hamiltoniana do alvo está contida na de espalhamento, $H = T_{N+1} + H_{alvo} + V$, poderemos diagonalizar o termo $QH_{alvo}Q = \langle \varphi_{\nu'} | \Phi_{\mu'} | H_{alvo} | \Phi_{\mu} \varphi_{\nu} \rangle = \delta_{\nu\nu'} \langle \Phi_{\mu'} | H_{alvo} | \Phi_{\mu} \rangle$, com os índices μ e μ' abrangendo apenas canais fechados. O espectro assim calculado determinará as forças de correlação de curto alcance efetivamente sentidas pelo pósitron.

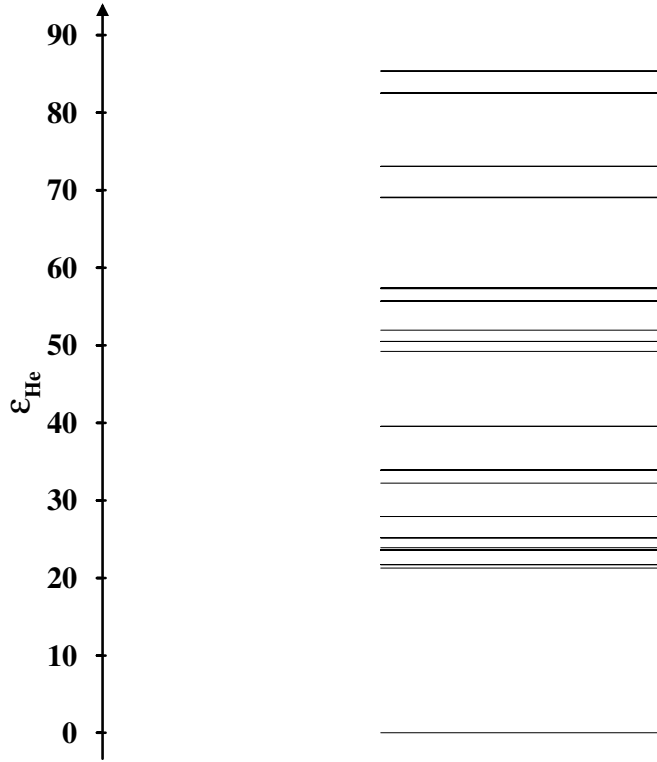


Figura 4.5: Espectro eletrônico calculado para o átomo de He, pela diagonalização da Hamiltoniana QHQ .

são mais importantes para descrição do processo de aniquilação do que as 570 configurações associadas a estados com maiores energias (acima de 30 eV). Esse comportamento poderia ter sido previsto por teoria de perturbação. Como discutido na sec. 20.4 da Ref. [41], o potencial ótico para colisões e^+ -átomo pode ser expandido numa série perturbativa do tipo

$$V_{opt}(\vec{r}) = V_{est}(\vec{r}) + V_{pol}(\vec{r}) = \langle 0|V|0\rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|V|n\rangle \langle n|V|0\rangle}{w_0 - w_n}, \quad (4.3)$$

onde V_{est} é o potencial estático, e V_{pol} , o de polarização, relacionado à distorção da nuvem eletrônica durante a colisão. $\{|n\rangle\}$ são auto-estados do átomo isolado ($n = 0$ denota o estado fundamental), enquanto $\{w_n\}$, os correspondentes autovalores. V é o potencial de interação e^+ -alvo. A expressão (4.3) evidencia que os primeiros estados excitados, em virtude das diferenças nos denominadores, serão os mais relevantes na contabilização dos efeitos de polarização.

A situação encontrada em 15 eV (painel inferior da Fig. 4.6) é profundamente distinta. As configurações associadas a estados com baixas energias (abaixo de 50 eV) são incapazes de descrever a aniquilação na região $r > 4 a_0$, responsável pela “cauda” na curva do integrando (ζ_{eff}). A incorporação das configurações intermediárias, associadas a estados com energias na faixa $50 \text{ eV} < E < 60 \text{ eV}$, introduz mudança qualitativa, esboçando o surgimento da cauda; mas a inclusão de configurações ligadas a estados com altas

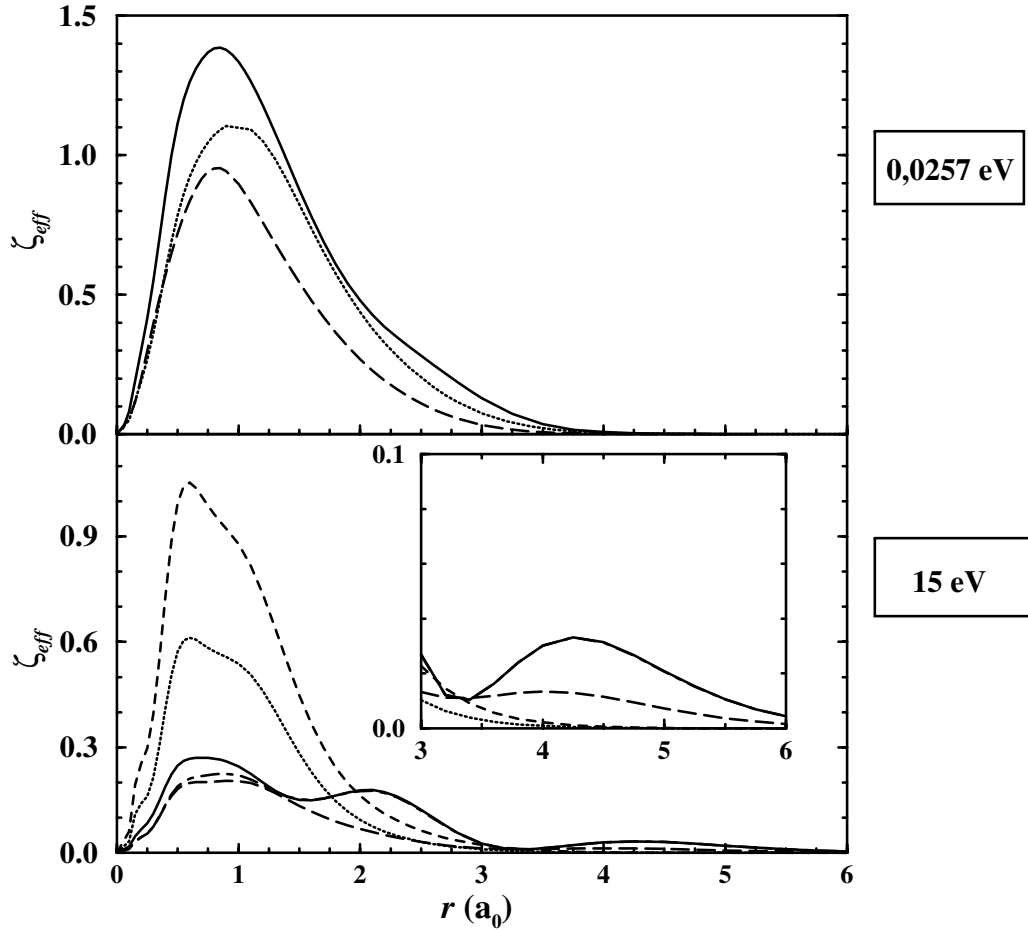


Figura 4.6: Integrando de Z_{eff} (ζ_{eff}) da simetria A_g , obtido com diferentes espaços de configurações (EC). Painel superior (0,0257 eV). Linha cheia: EC completo; linha tracejada: configurações associadas a estados do alvo com energias superiores a 30 eV; linha pontilhada: configurações associadas a estados do alvo com energias inferiores a 60 eV. Painel inferior (15 eV). EC constituídos das configurações associadas a estados do alvo com energias inferiores a 30 eV (linha pontilhada); 50 eV (linha de traços curtos); 60 eV (linha de traços longos); 70 eV (linha traço-ponto); EC completo (linha cheia).

energias de excitação é primordial para convergência de ζ_{eff} no exterior de $r \simeq 2 a_0$. Fica evidenciado, portanto, que a expansão da região de aniquilação (cauda do integrando), está relacionada a estados altamente excitados do alvo, não devendo originar-se, em vista da eq. (4.3), de efeitos ordinários de polarização. Uma vez que a descrição do Ps virtual na periferia do campo do alvo requer configurações associadas a estados altamente excitados, interpretaremos a “cauda” de aniquilação, presente apenas na simetria A_g e oriunda da inclusão de estados com altas energias, como uma assinatura da aniquilação intermediada por Ps virtual.

Os mapas de aniquilação obtidos para colisões e^+ -He sugerem mudança no mecanismo de aniquilação predominante, à medida que a energia de colisão cresce de valores térmicos (10^{-2} eV) até as proximidades do limiar de formação de Ps. Em regime de baixas energias (Fig. 4.2 e painel superior da Fig. 4.6), o pósitron não será capaz de induzir excitações virtuais para os (difusos) estados mais altos do espectro atômico. Os elétrons, relativamente presos à vizinhança do núcleo, apenas acomodarão a carga adicional,

blindando o potencial nuclear repulsivo. Assim, o pósitron será eficazmente atraído para um encontro binário, caracterizando o mecanismo de aniquilação direta.

Acima de 10 eV, a porção mais energética do espectro do alvo estará acessível, havendo mobilidade eletrônica suficiente para formação do Ps virtual: as correspondentes curvas de DPA diferem drasticamente da densidade eletrônica do estado fundamental do alvo isolado; surgem estruturas (oscilações e “cauda”), presentes apenas na simetria A_g , claramente relacionadas a estados altamente excitados. Nesse regime, a aniquilação deverá estar sendo mediada pela formação de Ps virtual no campo do alvo.

Vale mencionar ainda que não são *apenas* as configurações associadas a estados com altas energias as responsáveis pela descrição do Ps, mas a combinação dessas com as ligadas às primeiras excitações do alvo. Embora não mostrado aqui, a construção de EC nos quais somente configurações de altas energias foram incluídas levou a resultados distantes da convergência, em que a “cauda” de aniquilação não se fazia notar. Isso pode ser facilmente entendido, pois as excitações mais baixas atuam como “pontes”, conferindo a mobilidade eletrônica necessária para formação do Ps virtual.

Em suma, os primeiros estados excitados podem relaxar a nuvem eletrônica, tornando a aniquilação mais eficiente nas proximidades do núcleo (EC (iv) e (v), mostrados no painel inferior da Fig. 4.6). Os estados altamente excitados, por sua vez, são imprescindíveis à descrição do Ps na periferia do campo do alvo, mas serão inacessíveis se os estados-pontes, com energias mais baixas, forem excluídos.

Finalizando, será oportuno recordar que os mapas de aniquilação também indicam que a probabilidade de aniquilação, nas energias térmicas, se dispersa por toda a distribuição de carga do estado fundamental do alvo, não estando confinada a uma casca estreita na “superfície externa” do átomo. Mesmo na aproximação estática, na qual o congelamento da nuvem eletrônica favorece a atuação da repulsão nuclear, a DPA, em $r < 1 a_0$, não parece negligenciável.

4.2 Mapas de aniquilação para a molécula de hidrogênio

A base de Gaussianas cartesianas utilizada corresponde à da Ref. [77], estando detalhada na Tab. 4.5. Assim como no caso do átomo de He, alguns centros extras foram utilizados para favorecer o acoplamento de momentos angulares e tornar a base mais flexível. Dessa vez, as funções adicionais foram colocados no centro-de-massa da molécula (CM), tomado na origem do sistema de coordenadas, e nos vértices ($\bullet$) de um cubo, centrado na origem, com aresta de comprimento $2 a_0$. Os núcleos atômicos foram distribuídos sobre o eixo Oz , em $z = \pm 0,70014 a_0$. O arranjo de centros extras é esquematizado abaixo:

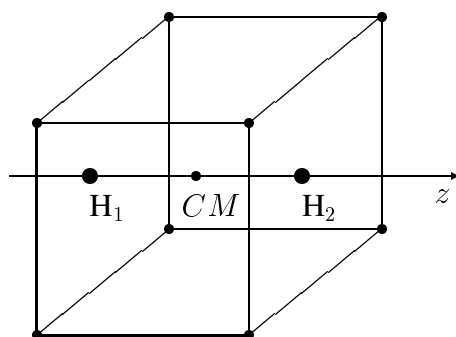


Tabela 4.5: Base de Gaussianas cartesianas utilizada para a molécula de hidrogênio. O termo *CM* denota o centro-de-massa da molécula ($x = y = z = 0$), enquanto *Vértice*, centros extras situados sobre os vértices de um cubo, com aresta de comprimento $2,0 a_0$, centrado na origem (*CM*).

Centro	Tipo	Expoente	Coeficiente
H	<i>s</i>	48,44790	1,000000
H	<i>s</i>	7,283460	1,000000
H	<i>s</i>	1,651390	1,000000
H	<i>s</i>	0,462447	1,000000
H	<i>s</i>	0,145885	1,000000
H	<i>s</i>	0,070000	1,000000
H	<i>s</i>	0,035000	1,000000
H	<i>p</i>	1,500000	1,000000
H	<i>p</i>	0,500000	1,000000
H	<i>p</i>	0,250000	1,000000
H	<i>p</i>	0,125000	1,000000
<i>CM</i>	<i>p</i>	0,030000	1,000000
<i>CM</i>	<i>d</i>	0,005000	1,000000
<i>Vértice</i>	<i>p</i>	0,390000	1,000000

A energia eletrônica Hartree–Fock obtida para o estado fundamental foi $E_0 = -1,84739542$ Hartree. O primeiro potencial de ionização, $\varepsilon_{PI} = -0,59533$ Hartree, fixa o limiar (teórico) de formação de positrônio em $E_{Ps} = 9,39$ eV. Foram produzidos mapas de aniquilação nas energias de 0,0257, 1, 5, e 7,5 eV, e a contribuição de cada simetria para os valores integrados de Z_{eff} aparece na Tab. 4.6⁴. Mais uma vez, foi empregada a aproximação estática com polarização (EP). O número de configurações (produtos de determinantes de Slater do alvo por orbitais de espalhamento do pósitron) utilizado em cada representação irredutível (RI) é mostrado na Tab. 4.7.

Tabela 4.6: Contribuição das simetrias do grupo D_{2h} para os valores integrados de Z_{eff} . Os valores tabelados são corrigidos, isto é, livres do erro de programação que os multiplicava espuriamente por $Z = 2$.

Energia (eV)	A_g	B_{1u}	$B_{2u} + B_{3u}$	B_{1g}	$B_{2g} + B_{3g}$	A_u	Total
0,0257	7,05	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-9}$	7,06
1	3,728	0,166	0,238	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-4}$	4,143
5	1,907	0,563	1,013	0,054	0,132	$\sim 10^{-3}$	3,687
7,5	1,573	0,671	1,191	0,094	0,219	0,073	3,813

⁴É interessante notar as degenerescências $B_{2u} = B_{3u}$ e $B_{2g} = B_{3g}$.

Mapas de aniquilação não normalizados (ζ_{eff}) e normalizados (DPA) para a simetria A_g são mostrados na Fig. 4.7. As curvas foram previamente integradas nas variáveis angular e radial, estando explicitada apenas a dependência axial, eq. (4.2). Também é indicado o comprimento da ligação química H–H. Ao contrário do observado para o átomo de He, a DPA nas energias maiores (5 e 7,5 eV) não difere substancialmente das obtidas em 0,0257 e 1 eV, sendo todas semelhantes à densidade de carga do estado fundamental do alvo isolado, $\rho_{1\sigma_g}$. Essa regularidade chega a ser surpreendente, pois indica, de acordo com a discussão da seção anterior, que não ocorreria mudança no mecanismo de aniquilação predominante. Em outras palavras, não haveria, aparentemente, assinatura de formação de positrônio (Ps) virtual.

Tabela 4.7: Número de configurações (N_C) por simetria. B_{iu} e B_{ig} denotam cada uma das duas componentes degeneradas, correspondentes a $i = 2, 3$.

Simetria	N_C
A_g	914
B_{1u}	904
B_{iu}	756
B_{1g}	624
B_{ig}	756
A_u	618
Total*	6084

*Contabilizando as degenerescências.

A fim de melhor compreender o comportamento da componente A_g , na qual esperamos observar manifestação do Ps virtual, a dependência radial dos mapas foi calculada de duas maneiras: (i) em coordenadas esféricas, conforme a eq. (4.1); e (ii) em coordenadas cilíndricas, no plano $z = 0$:

$$dP(z = 0; \rho) = \frac{1}{Z_{eff}} \int_0^{2\pi} d\phi \rho d\rho \zeta_{eff}(\rho, \phi, z = 0) . \quad (4.4)$$

Os resultados obtidos, apresentados na Fig. 4.8, revelam mudança de comportamento em função da energia de colisão. Os mapas em coordenadas esféricas (painel superior) evidenciam deslocamento dos picos de aniquilação, em 5 e 7,5 eV, para a periferia da molécula. Tal característica também se faz notar no painel inferior, que ilustra a dependência em relação ao raio cilíndrico (ρ). Em 0,0257 e 1 eV, a DPA é muito semelhante à densidade de carga do estado fundamental do alvo ($\rho_{1\sigma_g}$), estando deslocada para a direita em decorrência da repulsão nuclear. Nas energias maiores (5 e 7,5 eV), os picos de aniquilação ocorrem em pontos mais afastados do eixo de simetria da molécula ($\rho \simeq 2,4 a_0$), onde a densidade $\rho_{1\sigma_g}$ é residual. Essa deformação dos mapas de aniquilação da componente A_g sugere que a aniquilação seja, nas energias mais altas, mediada pela formação de Ps virtual.

A mudança qualitativa nas curvas de DPA não é percebida na Fig. 4.7 por causa da simetria cilíndrica da molécula de hidrogênio. Em virtude da grande densidade eletrônica encontrada na região internuclear, os mapas axiais apresentam altas probabilidades ao longo da ligação H–H ($-0,7a_0 < z < 0,7a_0$). Por causa disso, os elétrons tendem a ser radialmente atraídos pelo pósitron, mas esse fenômeno é maquiado, na Fig. 4.7, pela integração na variável ρ .

A atuação dos efeitos de polarização em colisões térmicas, amplamente dominadas pela RI A_g (ver Tab. 4.6), é semelhante à observada para o átomo de He. A Fig. 4.9 compara mapas de aniquilação

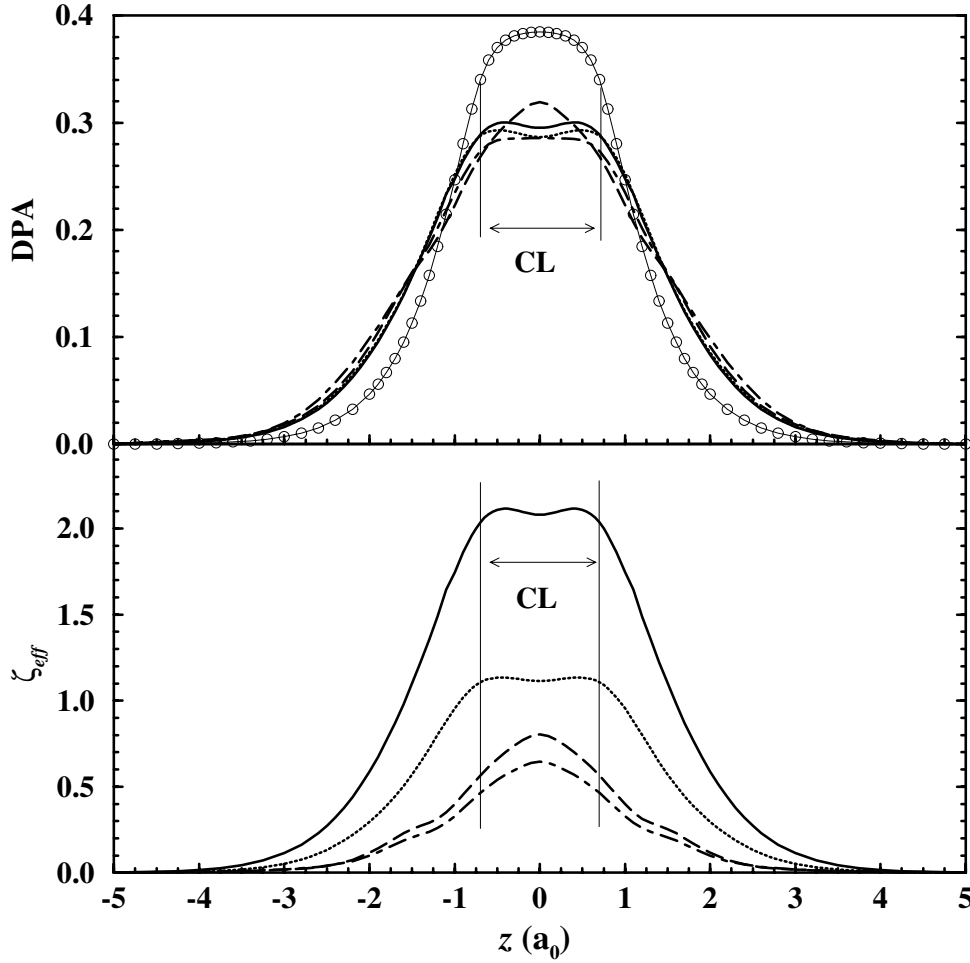


Figura 4.7: Densidade de probabilidade de aniquilação (DPA) e integrando de Z_{eff} (ζ_{eff}) para colisões e^+-H_2 (contribuição da simetria A_g). O comprimento da ligação H-H (CL) é indicado. Linha cheia: 0,0257 eV; linha pontilhada: 1 eV; linha de tracejada: 5 eV; linha traço-ponto: 7,5 eV; círculos: densidade eletrônica do estado fundamental do alvo ($\rho_{1\sigma_g}$).

calculados nas aproximações estática (E) e estática com polarização (EP), em 0,0257 eV. Observamos, claramente, que a deformação da nuvem eletrônica não altera a região em que a aniquilação tem probabilidade apreciável⁵. Em ambas as aproximações, os encontros e^-e^+ acontecem, basicamente, na ligação química. Além da região internuclear ($|z| > 0,7a_0$), as curvas vão rapidamente a zero. Esse aspecto também pode ser percebido na Fig. 4.10, que traz a dependência de ζ_{eff} , já angularmente integrada, em relação ao raio cilíndrico (ρ) para diferentes valores de z . As curvas mostradas foram obtidas na temperatura ambiente (0,0257 eV), incluindo efeitos de polarização.

Será também interessante atentar para a forma da DPA na região $|z| \leq 0,7$. Na aproximação EP, ela é essencialmente constante, enquanto um máximo em $z = 0$ é percebido no cálculo estático (Fig. 4.9). Considerando apenas a ligação química, a repulsão nuclear será mínima em $z = 0$, justificando o comportamento observado para a aproximação E. Ao permitirmos o relaxamento da nuvem eletrônica (aproximação EP), o potencial repulsivo será blindado, resultando em probabilidade de aniquilação praticamente uniforme entre os núcleos atômicos.

⁵Embora omitido aqui, essa afirmação mantém-se válida para os correspondentes mapas radiais.

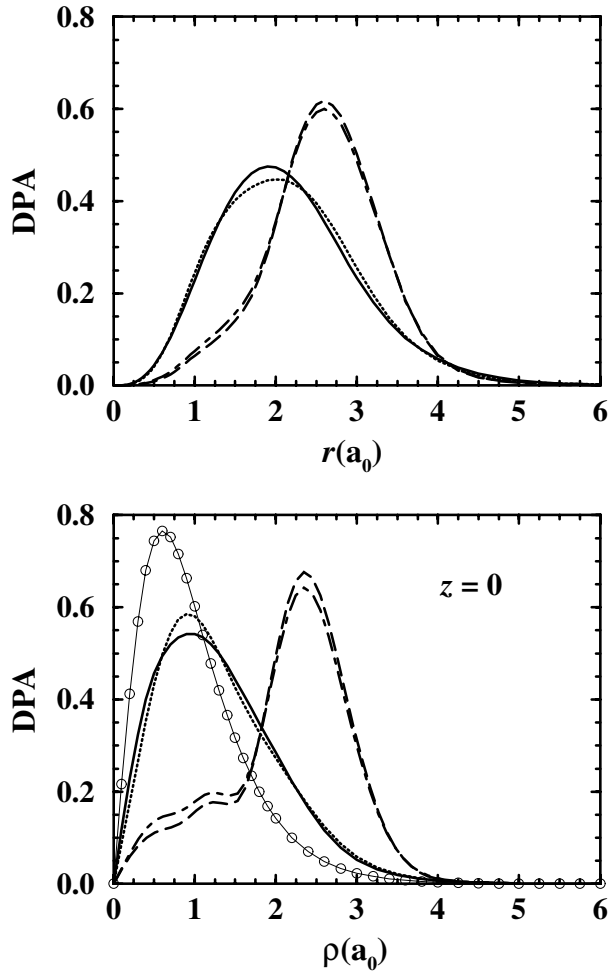


Figura 4.8: Densidade de probabilidade de aniquilação (DPA) para colisões $e^+ - \text{H}_2$ (contribuição da simetria A_g). O painel superior mostra a dependência radial em coordenadas esféricas (r, θ, ϕ). O painel inferior, a dependência radial em coordenadas cilíndricas (ρ, ϕ, z), no plano $z = 0$. Linha cheia: 0,0257 eV; linha pontilhada: 1 eV; linha de tracejada: 5 eV; linha traço-ponto: 7,5 eV; círculos: densidade eletrônica do estado fundamental do alvo ($\rho_{1\sigma_g}$).

Uma vez que a inclusão dos efeitos de polarização aumenta significativamente o valor integrado de Z_{eff} , sem estender a região de aniquilação, concluiremos que o mecanismo predominante será a aniquilação direta: os elétrons acomodam-se de maneira a blindar o potencial nuclear repulsivo, atraindo o pósitron eficazmente para a região com alta densidade eletrônica (ligação química).

Voltando a atenção para a contribuição das demais simetrias, verificaremos, na Fig. 4.11, que o comportamento das DPA não varia significativamente em função da energia, e que sua forma reflete as densidades de carga moleculares⁶. Para percebê-lo, vamos recorrer à Tab. 4.1 e a um modelo que, embora muito simples, permite a compreensão de aspectos qualitativos relevantes. Tomando orbitais atômicos do tipo s (esfericamente simétricos), construiremos dois orbitais moleculares σ , por meio das combinações lineares possíveis,

$$\sigma^\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_s(\vec{r}_1) \pm \phi_s(\vec{r}_2)] , \quad (4.5)$$

⁶A simetria A_u foi omitida por apresentar contribuições muito modestas.

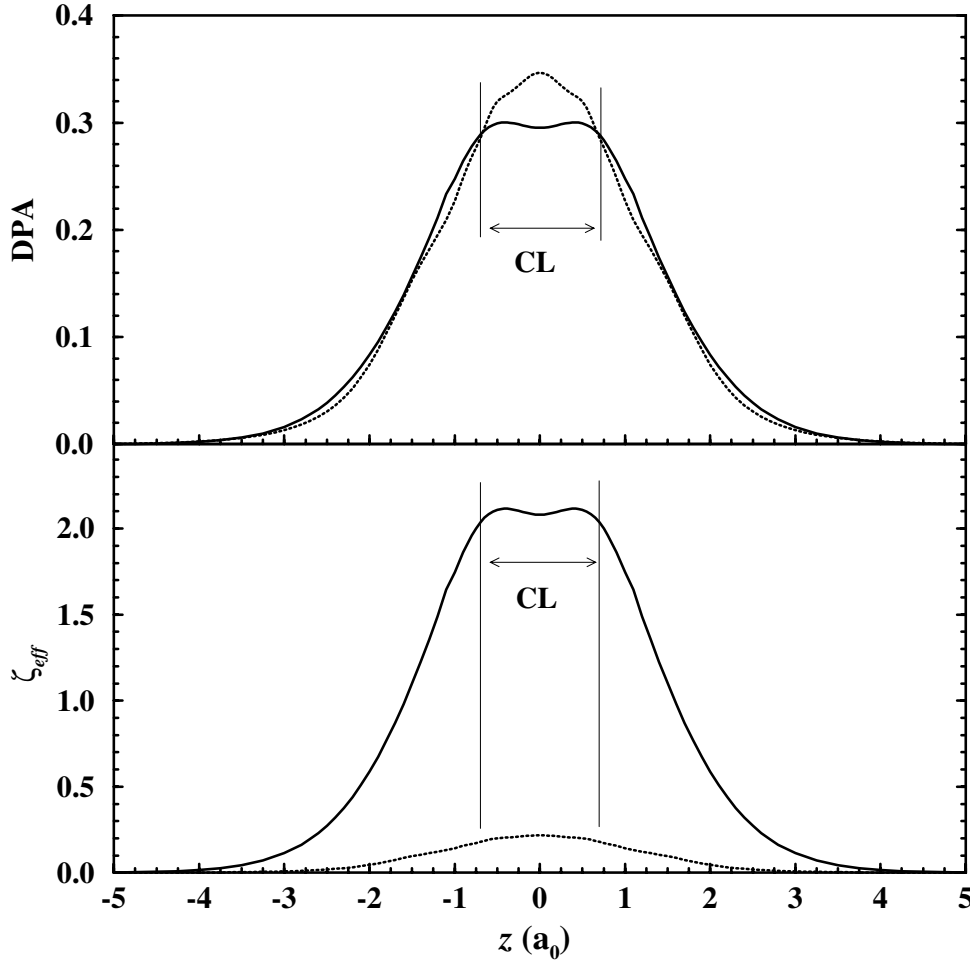
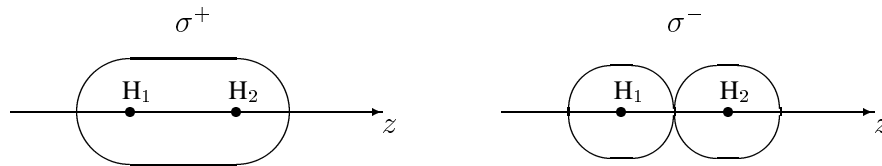


Figura 4.9: Densidade de probabilidade de aniquilação (DPA) e integrando de Z_{eff} (ζ_{eff}) para colisões $e^+ - H_2$, em 0,0257 eV. Linha cheia: aproximação EP; linha pontilhada: aproximação E.

onde σ^+ e σ^- são denominados, respectivamente, *ligante* e *não ligante*. As distribuições de carga características são ilustradas abaixo:



Consultando a Tab. 4.1, concluiremos que σ^+ pertence à simetria A_g , enquanto σ^- , à RI B_{1u} . Retornando às Figs. 4.7 e 4.11, atestaremos que, em torno de $z = 0$, a DPA da simetria A_g reflete a interferência construtiva do orbital ligante, enquanto a da simetria B_{1u} , o nó do orbital não ligante.

Ao combinarmos orbitais atômicos do tipo p_x ou p_y ⁷, obteremos dois orbitais π ,

$$\pi^\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_p(\vec{r}_1) \pm \phi_p(\vec{r}_2)] , \quad (4.6)$$

⁷É oportuno notar que combinações de orbitais atômicos p_z originam orbitais moleculares $\sigma^\pm$.

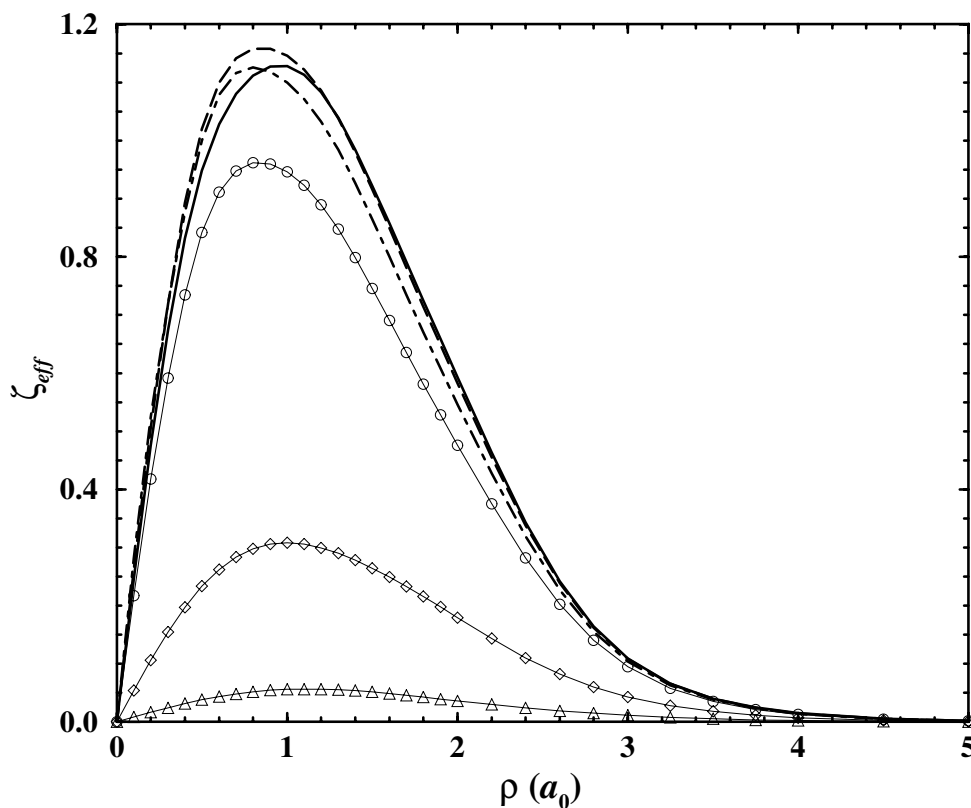
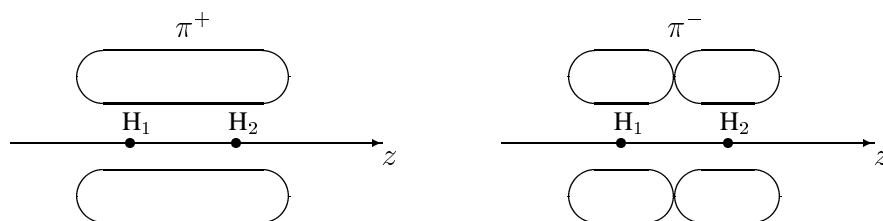


Figura 4.10: Integrando de Z_{eff} (ζ_{eff}) para colisões $e^+ - \text{H}_2$, em 0,0257 eV. As curvas foram angularmente integradas, sendo mostrada a dependência em relação ao raio cilíndrico para diferentes valores de z . Linha cheia: $z = 0,0a_0$; linha pontilhada: $z = 0,4a_0$; linha traço-ponto: $z = 0,7a_0$; círculos: $z = 1,0a_0$; losangos: $z = 2,0a_0$; triângulos: $z = 3,0a_0$.

cujas densidades eletrônicas apresentam as seguintes características:



A Tab. 4.1 revela que orbitais π_y^+ e π_x^+ pertencem, respectivamente, às simetrias (degeneradas) B_{2u} e B_{3u} . Por outro lado, π_y^- e π_x^- são orbitais moleculares B_{2g} e B_{3g} (também degenerados). As correspondentes DPA refletem as esperadas interferências construtiva e destrutiva em torno de $z = 0$ (ver Fig. 4.11).

Orbitais moleculares pertencentes à simetria B_{1g} têm visualização um pouco mais complicada, mas poderemos nos valer do seguinte artifício: a componente xy da Gaussiana tipo d , posta no centro-de-massa da molécula (ver Tab. 4.5), contribuirá para essa RI, como evidenciado pela Tab. 4.1. A forma de d_{xy} corresponde à combinação de dois halteres perpendiculares, dispostos ao longo dos eixos Ox

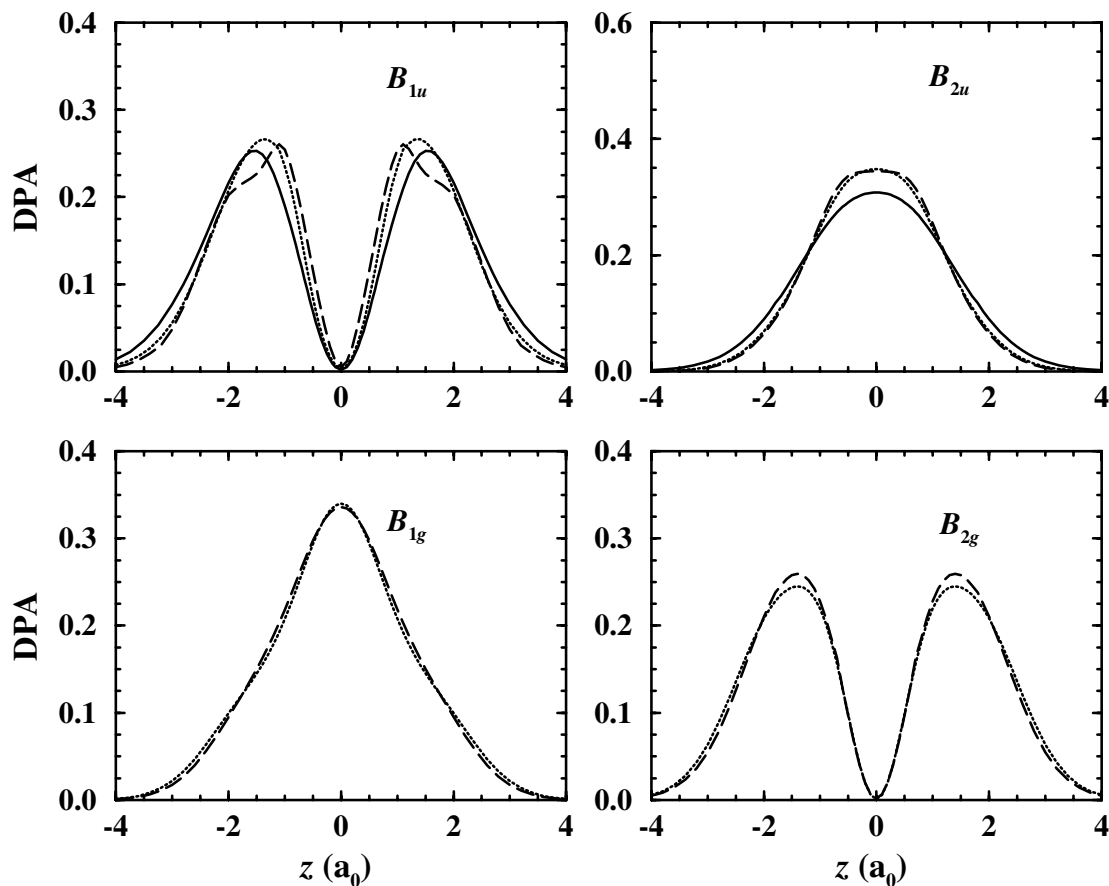


Figura 4.11: Densidade de probabilidade de aniquilação (DPA) para colisões $e^+ - \text{H}_2$. São mostradas as contribuições das representações irredutíveis indicadas (B_{1u} , B_{2u} , B_{1g} e B_{2g}). Linha cheia: 1 eV; linha pontilhada: 5 eV; linha tracejada: 7,5 eV.

e Oy , e centrados na origem (CM). Ao integrarmos nas coordenadas radial e angular, a distribuição de probabilidades, vista como função de z , estará concentrada ao redor de $z = 0$, em acordo com o observado na Fig. 4.11⁸.

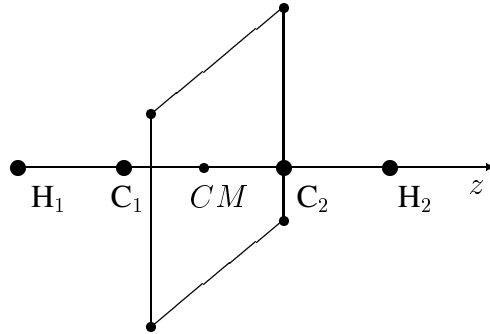
Concluiremos, portanto, que os mapas de aniquilação obtidos para a molécula de hidrogênio apresentam características semelhantes às observadas para o átomo de He. A aniquilação direta predomina em baixas energias, enquanto a mediada por formação de Ps virtual, nas energias mais altas. Além disso, a probabilidade de aniquilação distribui-se por todo o campo molecular, não havendo qualquer indício de uma “casca” de aniquilação.

4.3 Mapas de aniquilação para a molécula de acetileno

A base de Gaussianas cartesianas utilizada corresponde à da Ref. [79], estando reproduzida na Tab. 4.8. Os centros extras utilizados são esquematizados abaixo, tendo sido adicionadas funções ao centro-de-

⁸Comparar também à DPA da simetria B_{1g} para o átomo de hélio, ilustrada na Fig. 4.3.

massa (CM), e aos vértices ($\bullet$) de um quadrado no plano Oxy , cujo lado mede $2 a_0$. O eixo de simetria molecular define a direção Oz , sendo as posições dos núcleos atômicos $z = \pm 1,1367 a_0$ (C) e $z = \pm 3,1397 a_0$ (H). A energia eletrônica Hartree–Fock obtida para o estado fundamental foi $E_0 = -101,627925$ Hartree. O primeiro potencial de ionização, $\varepsilon_{PI} = -0,411377$ Hartree, fixa o limiar (teórico) de formação de positrônio em $E_{Ps} = 4,39$ eV.



Mapas de aniquilação foram calculados para esse sistema apenas em 0,0257 eV. Vale recordar que os resultados foram obtidos antes da correção dos códigos, quando acreditávamos dispor de um espaço de configurações bem convergido. Sabendo, agora, que o valor integrado de Z_{eff} encontra-se subestimado pelo fator $Z = 14$ em relação à experiência, não será sensato tirar conclusões baseadas no comportamento dos mapas de aniquilação. A única informação relevante, revelada pela Fig. 4.12, é o tamanho da região de aniquilação. Assumindo que a melhoria do cálculo de Z_{eff} não venha a diminuí-la, observamos que a desintegração dos pares ocorrerá no interior da esfera de raio $6 a_0$, bastante extensa se comparada ao raio molecular ($\sim 3 a_0$.) Mais uma vez, as DPA não indicam que a aniquilação ocorra numa fina casca na periferia molecular.

Tabela 4.8: Base de Gaussianas cartesianas utilizada para a molécula de acetileno. O termo *CM* denota o centro-de-massa da molécula ($x = y = z = 0$), enquanto *Vértice*, centros extras situados sobre os vértices de um quadrado no plano Oxy , centrado na origem (*CM*), e com lado de comprimento $2,0 a_0$.

Centro	Tipo	Expoente	Coeficiente
C	<i>s</i>	2659,756	0,002177
C	<i>s</i>	398,6970	0,016603
C	<i>s</i>	90,75510	0,080228
C	<i>s</i>	25,63650	0,257700
C	<i>s</i>	8,245900	0,481962
C	<i>s</i>	2,805190	0,312283
C	<i>s</i>	5,155944	-0,084840
C	<i>s</i>	0,475525	0,570024
C	<i>s</i>	0,149679	0,513154
C	<i>s</i>	0,496240	1,000000
C	<i>s</i>	0,153310	1,000000
C	<i>s</i>	0,030000	1,000000
C	<i>p</i>	18,60600	0,014171
C	<i>p</i>	4,098600	0,087896
C	<i>p</i>	1,189820	0,291995
C	<i>p</i>	0,380097	0,500552
C	<i>p</i>	0,120376	0,341014
C	<i>p</i>	0,110000	1,000000
C	<i>p</i>	0,020000	1,000000
C	<i>d</i>	0,750000	1,000000
H	<i>s</i>	13,36150	0,131844
H	<i>s</i>	2,013300	0,921539
H	<i>s</i>	0,453800	1,000000
H	<i>s</i>	0,123300	1,000000
H	<i>p</i>	0,650000	1,000000
CM	<i>s</i>	0,350000	1,000000
CM	<i>p</i>	0,075000	1,000000
CM	<i>d</i>	0,400000	1,000000
CM	<i>d</i>	0,050000	1,000000
Vértice	<i>s</i>	0,005000	1,000000
Vértice	<i>p</i>	0,220000	1,000000
Vértice	<i>d</i>	0,150000	1,000000

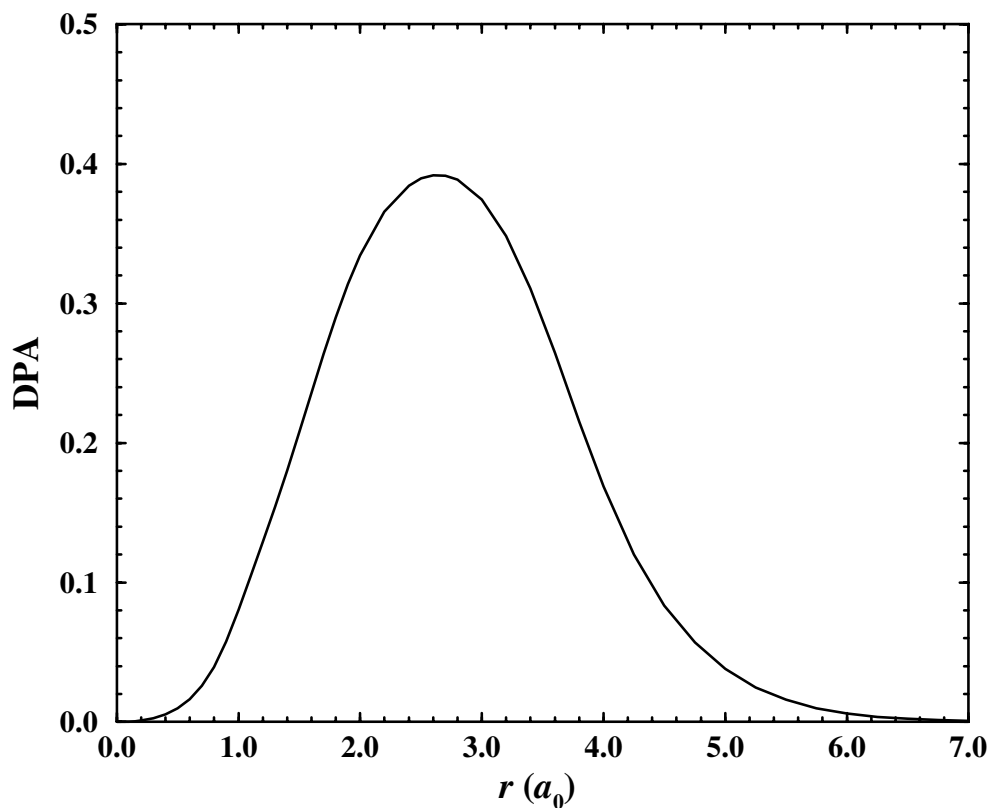


Figura 4.12: Densidade de probabilidade de aniquilação (DPA) para colisões $e^+ - \text{C}_2\text{H}_2$, em 0,0257 eV.

4.4 Ressonância de Feshbach eletrônica

O estudo de uma ressonância de Feshbach eletrônica em colisões $e^+ - \text{H}_2$ foi recentemente publicado [88]. O artigo correspondente (*On the contribution of polarization–correlation forces to high annihilation rates in positron–molecule collisions*) encontra-se anexado a este capítulo, e nos limitaremos aqui a uma discussão complementar. Os cálculos foram efetuados com a base descrita na sec. 4.2.

Utilizando a aproximação IVO (*improved–virtual–orbital*)⁹ para cálculo do espectro eletrônico do alvo, observamos que as duas primeiras excitações permitidas¹⁰, $B^1\Sigma_u^+$ e $E^1\Sigma_g^+$, têm, respectivamente, energias 12,75 e 13,14 eV. Por outro lado, a diagonalização da Hamiltoniana de espalhamento no

⁹No procedimento Hartree–Fock ordinário, os orbitais virtuais (OV) obtidos não constituem boas aproximações para orbitais partículas. Isso ocorre porque os OV são calculados no campo do alvo neutro (N elétrons), estando assim mais próximos da descrição do estado fundamental do ânion ($(N+1)$ elétrons). Na aproximação IVO, os OV são obtidos no campo de $(N-1)$ elétrons, representando melhor os orbitais partículas.

¹⁰O estado fundamental da molécula de hidrogênio é um singleto (orbital duplamente ocupado, por elétron de spins opostos). Na aproximação empregada, apenas interações coulombianas são consideradas, não havendo quaisquer termos de spin na Hamiltoniana de espalhamento. Assim, a excitação do alvo para um estado tripleto violaria a conservação de spin.

subespaço, correspondente à simetria A_g^{11} , revela a existência de um vetor (pseudo auto-estado de H_{N+1}) essencialmente dado por uma mistura dos dubletos formados a partir dos estados $B^1\Sigma_u^+$ e $E^1\Sigma_g^+$, isto é,

$$^2\Sigma_g \sim (B^1\Sigma_u^+)(1\sigma_g) + (E^1\Sigma_g^+)(1\sigma_g) \equiv {}^2(1\sigma_g^1 1\sigma_u^2) + {}^2(1\sigma_g^1 1\sigma_g^2) .$$

Assim, como ilustrado na Fig. 4.13, nos deparamos com uma situação propícia à ocorrência de uma ressonância de Feshbach eletrônica, tendo $B^1\Sigma_u^+$ e $E^1\Sigma_g^+$ como estados pais (ver apêndice D). De fato, essa ressonância manifesta-se claramente na seção de choque, levando ainda a incremento notável no valor de Z_{eff} .

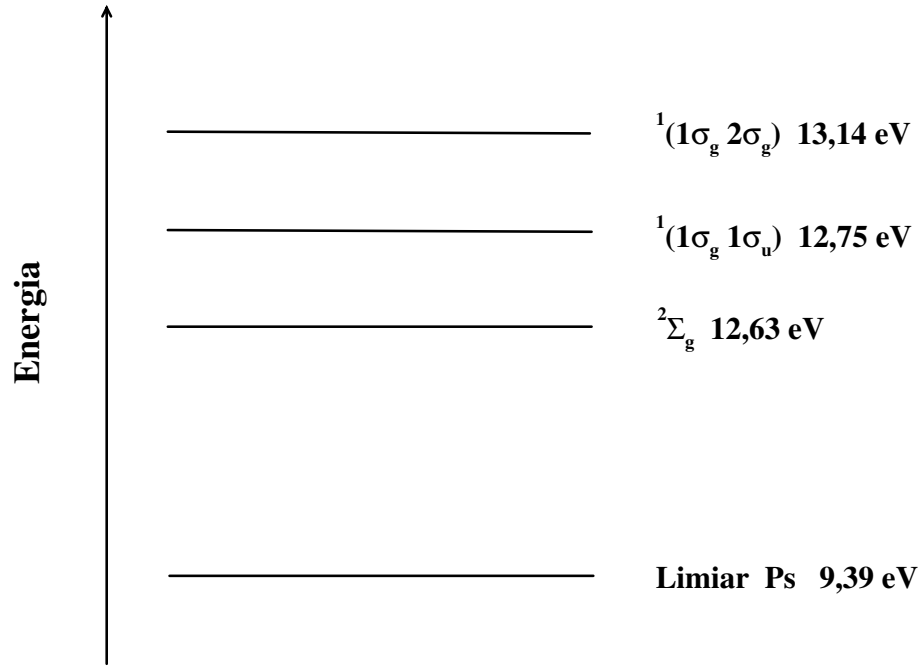


Figura 4.13: Representação esquemática da ressonância de Feshbach. ${}^1(1\sigma_g^1 1\sigma_u^1)$ é o estado $B^1\Sigma_u^+$, enquanto ${}^1(1\sigma_g^1 1\sigma_g^1)$, o estado $E^1\Sigma_g^+$. O limiar de formação de positrônio (Ps) também é indicado.

Esse estudo foi realizado numa aproximação algo grosseira, por desprezar (i) o canal de formação de positrônio (Ps), já aberto na região ressonante, (ii) o movimento nuclear (aproximação de núcleos fixos).

¹¹As configurações ($\{\chi_\mu\}$) empregadas na expansão da função de onda de espalhamento fornecem uma base para representação da Hamiltoniana de $(N + 1)$ corpos. Assim, poderemos diagonalizá-la, obtendo um conjunto de pseudo auto-estados, pois a utilização de Gaussianas cartesianas (quadraticamente integráveis) não permite a descrição do espectro contínuo.

A duração da ressonância pode ser drasticamente afetada pela correta contabilização do acoplamento multicanal, dependendo da probabilidade de decaimento para o canal $H_2^+ + \text{Ps}$. A inclusão do movimento nuclear, por outro lado, poderá alterar a posição da ressonância. É oportuno perceber que sua pequena largura (~ 8 meV) implica o aprisionamento do pósitron por cerca de $\sim 10^{-13}$ s, tempo suficiente para que haja movimento nuclear significativo.

A tentativa de detecção experimental dessa ressonância não obteve sucesso [90], indicando que o modelo empregado deve ser demasiado simplista. Um estudo sobre a inclusão do movimento nuclear está em curso no nosso grupo de pesquisa ¹², devendo esclarecer as deficiências da aproximação utilizada. De qualquer forma, há clara indicação de que o aprisionamento eletrônico do pósitron é capaz de conduzir a altos valores de Z_{eff} . Essa informação sobre a dinâmica de aniquilação permanece válida, ainda que a ressonância $e^+ - \text{H}_2$ possa inexistir num modelo mais realista, contribuindo para o debate sobre os mecanismos de aniquilação (forças eletrônicas de correlação *versus* dinâmica nuclear).

4.5 Colisões $e^+ - \text{He}$: o cálculo de Z_{eff} após a detecção do erro de programação

As tentativas de melhoria do cálculo de Z_{eff} após a correção dos códigos computacionais do Método Multicanal de Schwinger (SMC) foram recentemente publicadas [89], estando o artigo anexado a este capítulo (*The Schwinger Multichannel Calculations for Z_{eff} Were Off by a Factor of Z*). À semelhança da seção anterior, apresentaremos apenas uma breve discussão complementar.

De acordo com a exposição da sec. 2.3, o procedimento variacional do SMC envolve duas etapas fundamentais: (i) a escolha de uma base de Gaussianas cartesianas altamente flexível (tendendo à completude), e (ii) a inclusão dos efeitos de polarização através de configurações de $(N + 1)$ partículas associadas a estados excitados do alvo. Um conjunto robusto de Gaussianas garantirá boa descrição das características essenciais da colisão: propriedades do alvo (polarizabilidades, momentos de dipolo permanentes, autovalores dos orbitais ocupados, energias de excitação e do estado fundamental), potenciais estático e de polarização de longo alcance ($\sim r^{-4}$). Um espaço de configurações adequado, por sua vez, contabilizará as forças de correlação eletrônica (distorção do alvo, fenômenos ressonantes, estados quase ligados, positrônio virtual no campo do alvo).

E. P. da Silva *et al.* [19] utilizaram diferentes bases de Gaussianas para colisões $e^+ - \text{He}$, tendo observado aparente estabilidade ¹³. No entanto, a situação com a qual nos deparamos a partir da descoberta do erro de programação nos levou a procurar novos conjuntos de Gaussianas. Cerca de vinte diferentes bases foram testadas, sem que os resultados diferissem significativamente dos reportados na Ref. [19]. Dentre as estratégias adotadas, destacamos:

- (i) A escolha de bases robustas, com até 116 Gaussianas cartesianas.
- (ii) A melhor descrição dos nós da função de onda de espalhamento, através de um arranjo tridimensional

¹²A idéia é calcular amplitudes de espalhamento médias, ponderadas por estados vibracionais do alvo (η_ν):

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \int dR \eta_\nu^*(R) f(\vec{k}_i, \vec{k}_f, R) \eta_\nu(R) .$$

Existe a possibilidade de que a posição da ressonância varie significativamente em função da separação internuclear (R), tendendo a desaparecer nas amplitudes médias. O projeto está sendo desenvolvido pela aluna Eliane M. de Oliveira.

¹³Os cálculos pareciam convergidos, pois diferentes bases levaram a resultados semelhantes e fortuitamente corretos.

de 28 centros extras.

(iii) O acoplamento de maiores momentos angulares pela adição de várias Gaussianas do tipo d (colocadas em centros extras).

(iv) A inclusão de funções difusas (isto é, Gaussianas com pequenos expoentes) para favorecer a descrição do potencial assintótico de polarização ($\sim r^{-4}$).

(v) A utilização de 38 centros extras distribuídos sobre uma esfera, para produzir uma base com grande flexibilidade variacional.

(vi) O ajuste de conjuntos de Gaussianas cartesianas: (a) à solução do potencial de polarização semi-empírico de Mitroy e Ivanov [91]; (b) a funções de Bessel, seguindo Nestmann e Peyerimhoff [92]; (c) à função de onda do estado fundamental do positrônio, utilizando programa desenvolvido pelo Prof. Luiz G. Ferreira: através da transformada de Fourier de uma função exponencial,

$$e^{-|\vec{r}_e - \vec{r}_p|} = \frac{1}{\pi^2} \int \frac{e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_e - \vec{r}_p)}}{(1 + k^2)} d^3k, \quad (4.7)$$

onde $\vec{r}_e$ e $\vec{r}_p$ são, respectivamente, as coordenadas do elétron e do pósitron, poderemos utilizar a expansão abaixo:

$$e^{-|\vec{r}_e - \vec{r}_p|} \simeq \sum_i \omega_i \sum_j f(k_i, \hat{u}_j, \vec{r}_e) e^{ik_i \hat{u}_j \cdot \vec{r}_p}. \quad (4.8)$$

As direções $\hat{u}_j$ escolhidas foram $\hat{u}_j = (1,0,0), (-1,0,0), (1,0,1), (0,-1,0), (0,0,1), (0,0,-1)$. A função de onda do pósitron, na expressão acima, pode ser reescrita na forma

$$\sum_i \omega_i \sum_l \left[\sum_j P_l(\hat{u}_j \cdot \vec{r}_p) \right] \tilde{j}_l(k_i r_p), \quad (4.9)$$

onde P_l é um polinômio associado de Legendre, ω_i , os pesos da integração numérica, e

$$\tilde{j}_l(x) = x^l \frac{A_n^{(l)}}{\sqrt{\alpha_n}} \exp\left(\frac{x^2}{4\alpha_n} + a^2 x^2\right), \quad (4.10)$$

sendo

$$A_n^{(l+1)} = -2 \left(-\frac{1}{4\alpha_n} + a^2 \right) A_n^{(l)}. \quad (4.11)$$

A constante a vale 0,01625 ($a = 1/16$). É oportuno notar que o procedimento essencialmente expande ondas planas em termos de funções de Bessel (eq. (4.9)), e estas numa base de Gaussianas (eq. (4.10)). Assim, poderemos utilizar diferentes números de funções de Bessel na expansão (4.9) e diferentes números de Gaussianas na expansão (4.10). Vale ainda notar que a função $\exp(-\alpha|\vec{r}_e - \vec{r}_p|)$ pode ser aproximada de modo semelhante, com pequenas alterações nos expoentes das Gaussianas. Isso é bastante importante, pois, para o estado fundamental do positrônio, sabemos que $\alpha = 0,5$. Foram efetuados ajustes da função de onda do positrônio com 1, 3 e 5 funções de Bessel ($l = 0$), cada qual descrita com cinco Gaussianas ¹⁴.

Todos os resultados obtidos para seção de choque e Z_{eff} foram similares aos cálculos de da Silva *et al.* [19], sugerindo intrigante estabilidade. Vale ainda mencionar que diversas dependências lineares

¹⁴Nos teste realizados pelo Prof. L. G. Ferreira, 5 Gaussianas ajustadas a 5 funções de Bessel ($l = 0$) descreveram a função de onda do positrônio com sucesso no interior de uma esfera de raio $3 a_0$.

numéricas foram observadas, indicando que o espaço de Gaussianas já estivesse saturado. Assim, foram tomadas iniciativas visando aprimorar a descrição das forças de correlação.

Nos cálculos efetuados, todas as possíveis excitações simples do alvo foram utilizadas na expansão da função de onda de espalhamento, o que nos levou a implementar códigos que incluíssem excitações duplas. É importante perceber, no entanto, que a dimensão dos espaços de configurações (EC) é brutalmente elevada quando excitações duplas são levadas em consideração. Tomando como exemplo a base da Ref. [19], o número de configurações para a simetria A_g salta de 718 (todas as excitações simples) para 19084 (todas as simples e todas as duplas).

Por causa disso, foi necessário adotar procedimentos para contração dos EC. Em princípio, foram utilizadas técnicas já conhecidas, como o emprego de *orbitais virtuais modificados* (OVM) [93], e de *orbitais polarizados* (OP) [94]. Os primeiros são obtidos no campo de cátions, pela remoção de elétrons do alvo neutro. Por serem mais compactos, apresentam melhor recobrimento com os orbitais de valência, favorecendo a convergência. Já os OP correspondem à reposta, em primeira ordem, dos orbitais ocupados do alvo, quando perturbados por um campo elétrico uniforme:

$$|\phi_{i\alpha}^{OP}\rangle = \sum_j^{virt} \frac{|\phi_j\rangle\langle\phi_j|\mu_\alpha|\phi_i\rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}, \quad (4.12)$$

onde ε_i são as energias dos orbitais, enquanto μ_α , as componentes cartesianas do momento de dipolo da interação. Na expansão da função de onda de espalhamento, apenas alguns orbitais virtuais são utilizados como partículas (OVM ou OP), reduzindo sensivelmente a dimensão do EC.

Outros tipos de orbitais gerados por teoria de perturbação foram concebidos. Nos *orbitais correlacionados* (OC), o campo perturbativo deve-se a uma distribuição de carga positiva, dada pela função de onda do pósitron nas proximidades do alvo: ao diagonalizarmos a Hamiltoniana de espalhamento na base das configurações ($\{|\chi_\mu\rangle\}$), percebemos que os primeiros pseudo auto-estados de cada representação irreduzível apresentam sempre a forma

$$|\bar{\chi}_\mu\rangle \simeq |\Phi_0\rangle|\varphi_\mu\rangle, \quad (4.13)$$

sendo Φ_0 o estado fundamental do átomo de He, e φ_μ , o orbital do pósitron, essencialmente uma combinação linear de poucos orbitais de uma partícula (de 2 a 5, tipicamente). Desse modo, a interação dipolar na eq. (4.12) será substituída por

$$V_\mu(\vec{r}) = \int d^3r' \frac{|\varphi_\mu(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (4.14)$$

Uma vez que a aniquilação ocorre no limite de pequenas separações do par elétron-pósitron, foram também gerados *orbitais de contato* (OCT), nos quais a interação perturbativa é dada por

$$V_\mu(\vec{r}) = \int d^3r' |\varphi_\mu(\vec{r}')|^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (4.15)$$

Foram efetuados cálculos incluindo todas as excitações simples, e as excitações duplas pertencentes a subespaços de (i) OVM e (ii) combinações de OP, OC e OCT. Em ambos os casos, o número total de configurações chegou a 6660, sem qualquer progresso significativo em relação aos resultados da Ref. [19].

Numa comunicação particular, J. Humberston e P. Van Heeth sugeriram que a má descrição do cúspide¹⁵ da função de onda de espalhamento poderia levar a maus resultados para Z_{eff} . Assim, tomamos uma particular combinação de Gaussianas cartesianas adequadas à descrição do cúspide (ver discussão no artigo em anexo, *Schwinger Multichannel Calculations ...*). Como mostrado na Fig. 4.14, houve, pela primeira vez, melhoria significativa dos resultados, indicando que essa possa ser a razão para o fracasso do SMC no cálculo de Z_{eff} . É razoável que o parâmetro de aniquilação seja mais sensível que a seção de choque à má descrição do cúspide, por causa do operador de posição na definição de Z_{eff} , eq. (3.13).

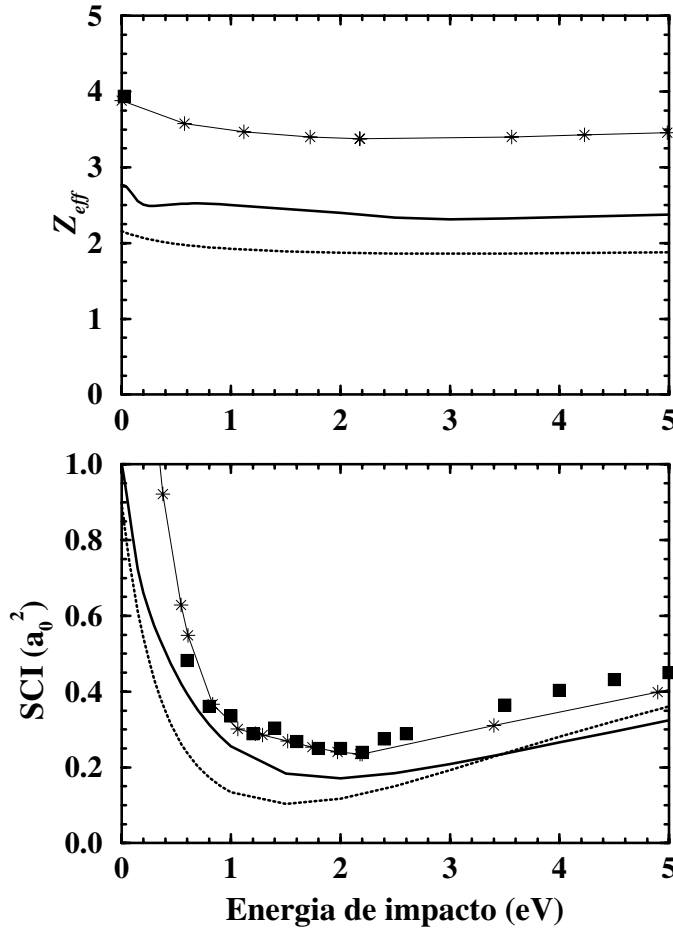


Figura 4.14: Seção de choque integral (SCI) e parâmetro de aniquilação Z_{eff} para colisões $e^+ - \text{He}$. Linhas pontilhadas: resultado de da Silva *et al.* [19]; linhas cheias: resultado obtido com a base adequada à descrição do cúspide; estrelas: cálculo da Ref. [95]; quadrados: dados experimentais [85].

A partir de agora, será interessante buscar estratégias para aprimorar a descrição do cúspide. Como Gaussianas cartesianas são funções muito suaves, é provável que necessitemos combiná-las com outros tipos de funções de base. Um dos projetos de iniciação científica em desenvolvimento no grupo do Prof. Marco A. P. Lima (aluno Sérgio A. Sanchez), aponta a utilização de ondas planas como uma alternativa

¹⁵O potencial coulombiano ($1/r_{12}$) diverge sempre que duas partículas ocupam a mesma posição. Como a solução da equação de Schrödinger deve ser contínua, é necessário que o termo de energia cinética compense a singularidade do potencial. A divergência da segunda derivada da função de onda (energia cinética), estará relacionada a uma descontinuidade na primeira derivada, e esta, a um “bico”(cúspide) na função de onda.

viável.

Observamos, finalmente, que a densidade de probabilidade de aniquilação obtida com a base adequada à descrição do cúspide (0,0257 eV) concorda muito bem com a discutida na sec. 4.1, reforçando o argumento de que os mapas de aniquilação anteriormente calculados para He e H₂ devem ter valor qualitativo. Os resultados são mostrados na Fig. 4.15. Vale mencionar que o mapa em 15 eV (simetria A_g) está sendo calculado com a nova base.

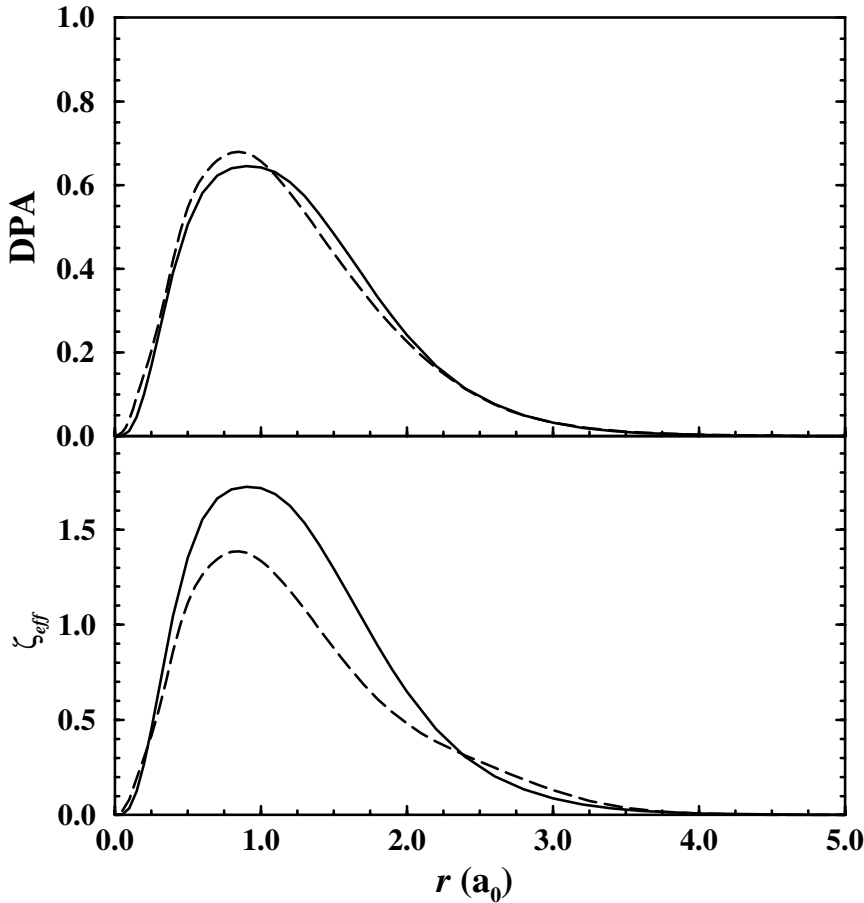


Figura 4.15: Densidade de probabilidade de aniquilação (DPA) e integrando de Z_{eff} (ζ_{eff}) para colisões $e^+ - \text{He}$. Linhas tracejadas: resultados da sec. 4.1; linhas cheias: resultados obtidos com a base adequada à descrição do cúspide.

4.6 Configurações efetivas: desenvolvimento computacional

As configurações efetivas foram desenvolvidas para estudo do espalhamento de elétrons [96], tendo alcançado notável êxito na redução do tempo de processamento. Sua extensão ao espalhamento de pósitrons também parece promissora, e será apresentada nesta seção.

Na implementação original do Método Multicanal de Schwinger (SMC), a função de onda de espalhamento é escrita numa base de configurações $\{|\chi_{\mu\nu}\rangle\}$:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_{\mu,\nu} c_{\mu\nu}^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_{\mu\nu}\rangle, \quad (4.16)$$

onde $c_{\mu\nu}^{(+)}(\vec{k}_i)$ são coeficientes variacionais. Conforme discussão anterior, as configurações $|\chi_{\mu\nu}\rangle$ são produtos de auto-estados do alvo por orbitais de espalhamento do pósitron. Na versão corrente do método, considera-se apenas o estado fundamental do alvo (Φ_0) ou excitações simples¹⁶:

$$|\chi_{\mu\nu}\rangle = \begin{cases} |\Phi_0\rangle|\varphi_\nu\rangle & , \quad \mu = 0 \\ |\Phi_\mu\rangle|\varphi_\nu\rangle & , \quad \mu > 0 \end{cases}. \quad (4.17)$$

Os vetores $|\chi_{\mu\nu}\rangle$, doravante denominados *configurações primitivas* (CP), são funções de $(N + 1)$ partículas e dubletos de spin, fornecendo uma base para representação da Hamiltoniana de espalhamento, H_{N+1} . Assim, será possível diagonalizar a Hamiltoniana de espalhamento na base das CP, obtendo um conjunto de pseudo autovetores $\{|\zeta_i\rangle\}$, que denominaremos *configurações efetivas* (CE). Vale notar que as duas bases ($\{|\chi_{\mu\nu}\rangle\}$ e $\{|\zeta_i\rangle\}$) são quadraticamente integráveis, não se prestando à descrição do espectro contínuo de H_{N+1} .

Formalmente, as bases primitiva e efetiva são equivalentes, pois ambas são conectadas por uma rotação do espaço de configurações (isto é, uma transformação ortogonal). Se, por outro lado, refletirmos sobre a informação física contida nos vetores das bases, perceberemos uma diferença importante. Cada uma das CP carrega informação a respeito de uma disposição específica do sistema e^+ -alvo. Em outras palavras, a configuração $|\chi_{\mu\nu}\rangle$ introduz a componente “alvo no estado μ e pósitron no orbital ν ” na expansão da função de onda de espalhamento (isto é, no espaço de configurações). Um conjunto robusto de CP, envolvendo diversas excitações do alvo, deverá ser numericamente completo para contabilização dos efeitos de correlação. As CE, por outro lado, são escritas como combinações lineares de todo o conjunto $\{|\chi_{\mu\nu}\rangle\}$, o que equivale a afirmar que cada vetor $|\zeta_i\rangle$ agrega variadas conformações do sistema e^+ -alvo, incluindo informações sobre as diferentes excitações do alvo, assim como sobre o acoplamento entre canais abertos e fechados.

No espalhamento de elétrons [96], foi verificado que as CE melhoram substancialmente a convergência das seções de choque, reproduzindo o resultado das CP com apenas 5% do número total de configurações. Esse fato implica substancial economia de esforço computacional, pois os elementos de matriz dependentes da energia contidos no operador $A^{(+)}$ (sec. 2.3) podem ser calculados já na base reduzida. Em particular, há drástica redução no tempo de processamento dispendido no cálculo dos elementos de matriz da função de Green ($G_P^{(+)}$) e na inversão da matriz do denominador ($A^{(+)-1}$), etapas limitantes da eficiência do SMC.

4.6.1 Molécula de hidrogênio

Os códigos para utilização de CE foram implementados e aplicados a colisões e^+ -H₂. Na Fig. 4.16, são mostradas seções de choque integrais (SCI) para a simetria A_g , obtidas com diferentes espaços de configurações. O critério de seleção das CE baseou-se nos autovalores obtidos na diagonalização. Foram incorporados apenas os autovetores associados a energias inferiores a 30, 40, 60, 80, 100 e 150 eV, correspondendo, respectivamente, a 41, 73, 160, 274, 371 e 509 configurações (o espaço completo totaliza 772 configurações). Embora o cálculo com 160 vetores (corte em 60 eV) já pareça convergido, observamos

¹⁶Do ponto de vista da implementação das configurações efetivas, a inclusão de excitações duplas não trará qualquer dificuldade adicional.

pior resultado para o corte de 80 eV (274 configurações). A inclusão de mais configurações (cortes em 100 e 150 eV) torna a melhorar a SCI. Esse comportamento pode ser entendido, e será discutido adiante. Por hora, vamos salientar que as CE também são eficientes para estimativa do parâmetro de aniquilação, como ilustrado na Fig. 4.17. A convergência de Z_{eff} ¹⁷, no entanto, é flagrantemente mais irregular, apresentando estruturas espúrias (não físicas) para o corte em 80 eV (274 configurações).

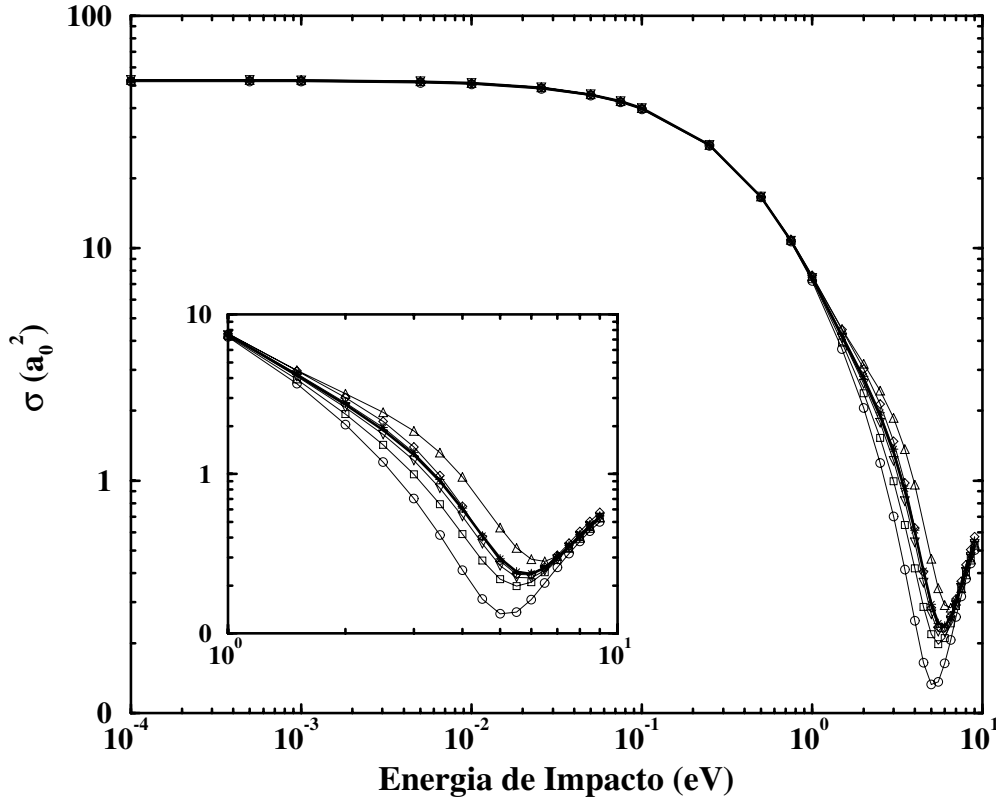


Figura 4.16: Seção de choque integral (σ) da simetria A_g para colisões $e^+ - H_2$. Linha cheia: 772 configurações (espaço completo); círculos: corte em 30 eV (41 configurações); quadrados: corte em 40 eV (73 configurações); losangos: corte em 60 eV (160 configurações); triângulos: corte em 80 eV (274 configurações); triângulos invertidos: corte em 100 eV (371 configurações); estrelas: corte em 150 eV (509 configurações).

Problema semelhante foi percebido no estudo de seções de choque de espalhamento de elétrons [96], tendo sido relacionado a dependências lineares numéricas. Há, basicamente, dois tipos de auto-estados da Hamiltoniana de espalhamento com pequenos autovalores: aqueles em que o pósitron está bem acomodado no campo do alvo, e aqueles em que o pósitron se encontra muito distante dele. Neste caso, a fraca interação será responsável pela baixa energia do dubleto, que não deve se prestar à adequada descrição da colisão. Eventualmente, os elementos de matriz envolvendo vetores desse tipo, fracamente acoplados pelo potencial de espalhamento, poderão resultar em dependências lineares numéricas (estruturas espúrias).

¹⁷Convergência em relação ao (subestimado) cálculo com todas as 772 configurações.

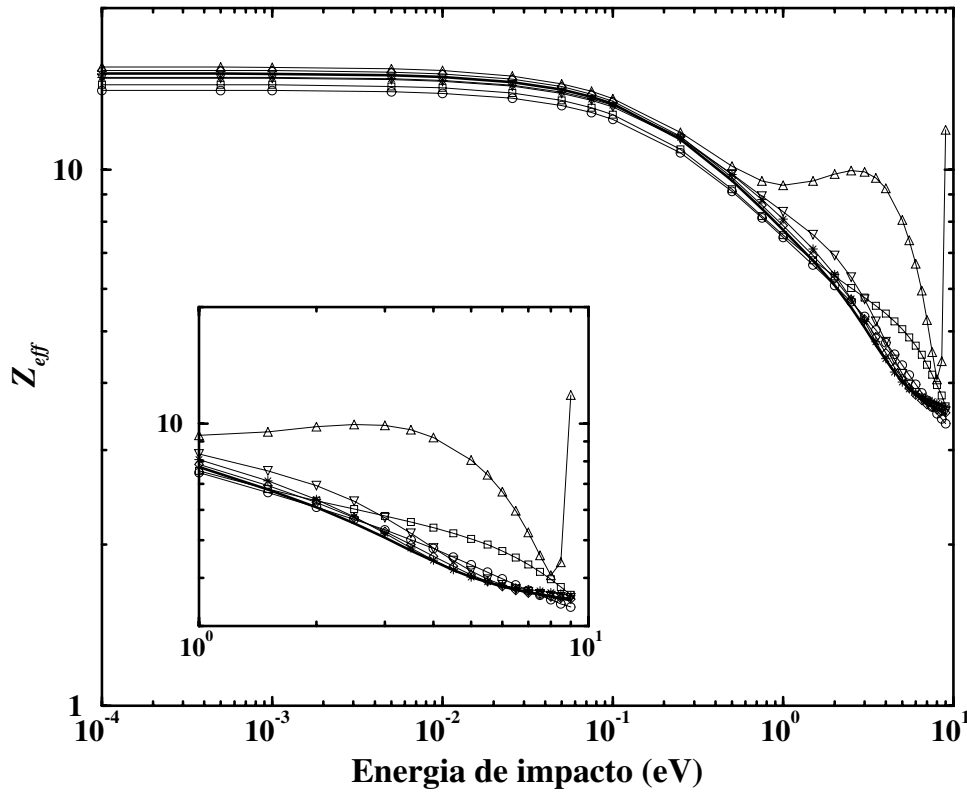


Figura 4.17: Parâmetro de aniquilação (Z_{eff}) da simetria A_g para colisões e^+-H_2 . Linha cheia: 772 configurações (espaço completo); círculos: corte em 30 eV (41 configurações); quadrados: corte em 40 eV (73 configurações); losangos: corte em 60 eV (160 configurações); triângulos: corte em 80 eV (274 configurações); triângulos invertidos: corte em 100 eV (371 configurações); estrelas: corte em 150 eV (509 configurações).

A fim de contornar essa situação, empregamos um procedimento que se mostrou eficiente no espalhamento de elétrons: a combinação dos cortes pelos critérios de energia e potencial. Representando a matriz do potencial de espalhamento (PVP) na base das CE, pré-selecionadas de acordo com os autovalores, poderemos descartar os dubletos associados aos menores elementos da diagonal (isto é, os mais fracamente acoplados pelo potencial). O emprego conjunto dos cortes em energia e potencial leva a espaços de configurações reduzidos e livres de estruturas espúrias. A Fig. 4.18 mostra o parâmetro de aniquilação obtido com a combinação do corte em energia (80 eV) e no potencial (1×10^{-4}). Percebemos, claramente, que a estrutura espúria observada na Fig. 4.17 decorria de CE fracamente acopladas pelo potencial de espalhamento. A correspondente seção de choque, embora omitida aqui, também é melhor que a da Fig. 4.16 (corte em 80 eV).

As Figs. 4.19 e 4.20 mostram, respectivamente, seções de choque integrais e diferenciais totais (todas as simetrias). Os critérios de corte em energia utilizados em cada representação irreduzível são listados na Tab. 4.9 (não foi necessária a adoção do critério de potencial). Em geral, boa convergência foi obtida com cerca de 9–15 % do número total de configurações, implicando substancial economia de esforço

Tabela 4.9: Número de configurações por simetria para os diferentes espaços de configurações (CE e total).

Simetria	CE	Total
A_g	112	772
B_{1g}	45	530
B_{2g}	52	646
B_{3g}	52	646
B_{1u}	105	770
B_{2u}	57	646
B_{3u}	57	646
A_u	63	528
Total	568	5184

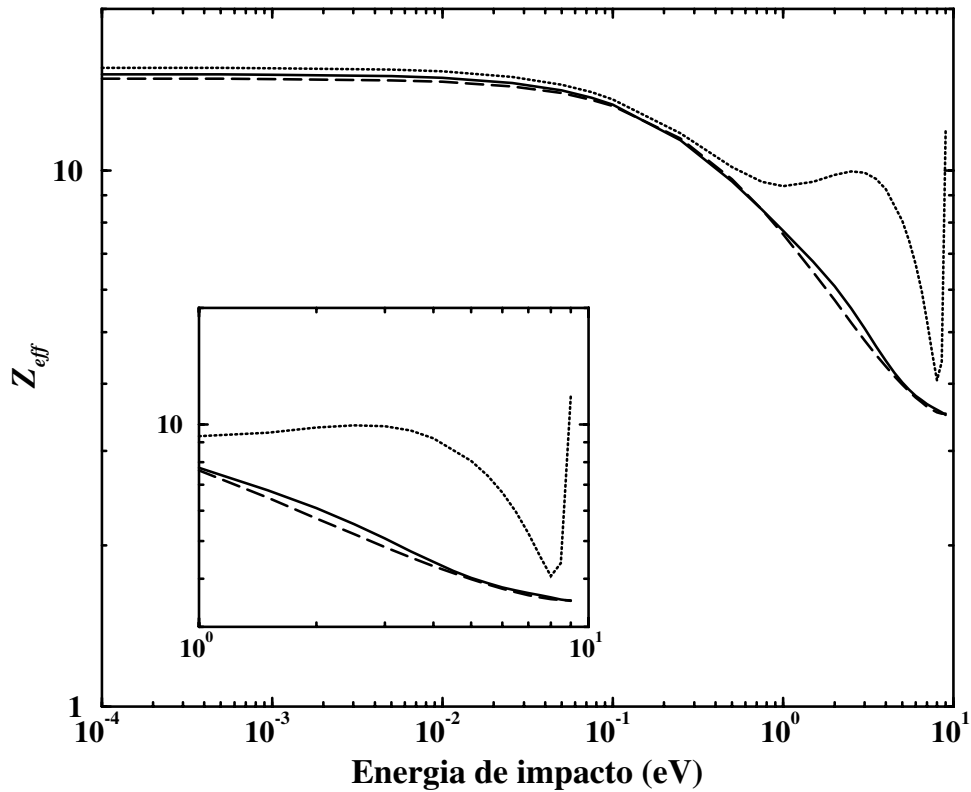


Figura 4.18: Parâmetro de aniquilação (Z_{eff}) da simetria A_g para colisões e^+-H_2 . Linha cheia: 772 configurações (espaço completo); linha pontilhada: corte em 80 eV (274 configurações); linha tracejada: combinação dos cortes na energia (80 eV) e no potencial (1×10^{-4}), totalizando 176 configurações.

computacional.

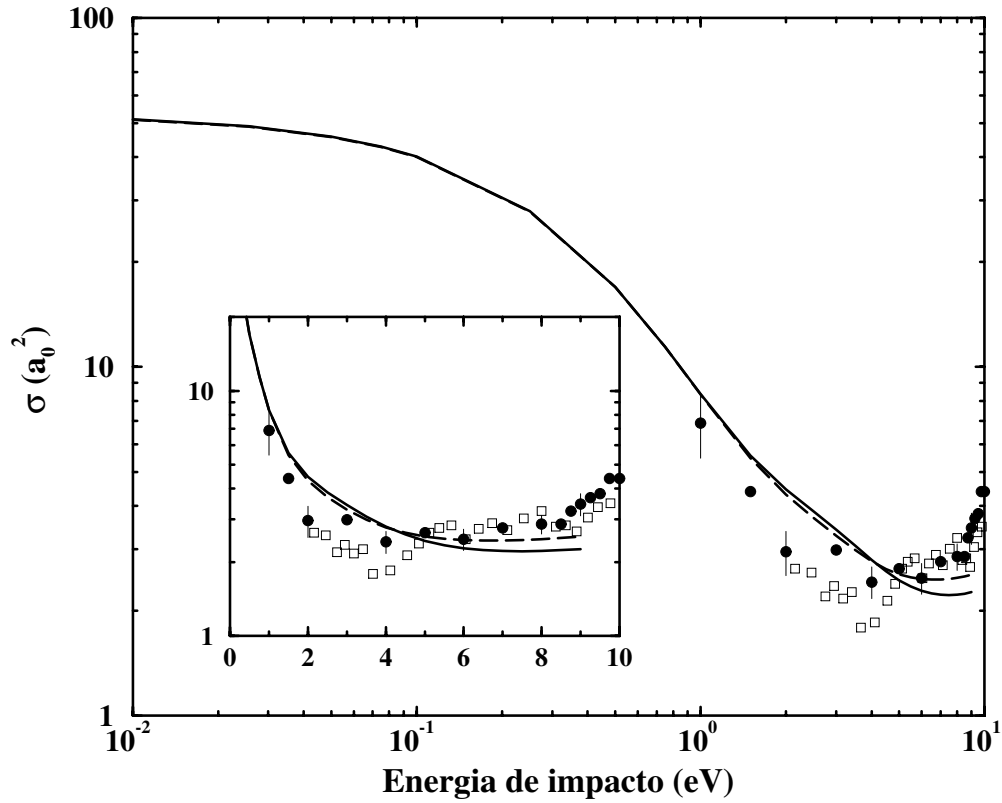


Figura 4.19: Seção de choque integral (σ) para colisões e^+-H_2 . Linha cheia: 5184 configurações (espaço completo); linha tracejada: 568 configurações (10,9 %); círculos com barras de erros: experimento (Ref. [82]); quadrados: experimento (Ref. [81]).

As configurações efetivas trouxeram melhores resultados para colisões e^-H_2 , pois a combinação dos critérios de energia e potencial reduziram a dimensão do espaço de configurações para cerca de 5% do original [96]. Apesar disso, o desempenho obtido para espalhamento de pósitrons é mais do que satisfatório. A técnica revela-se promissora, devendo viabilizar a descrição de efeitos de polarização em alvos de maior porte.

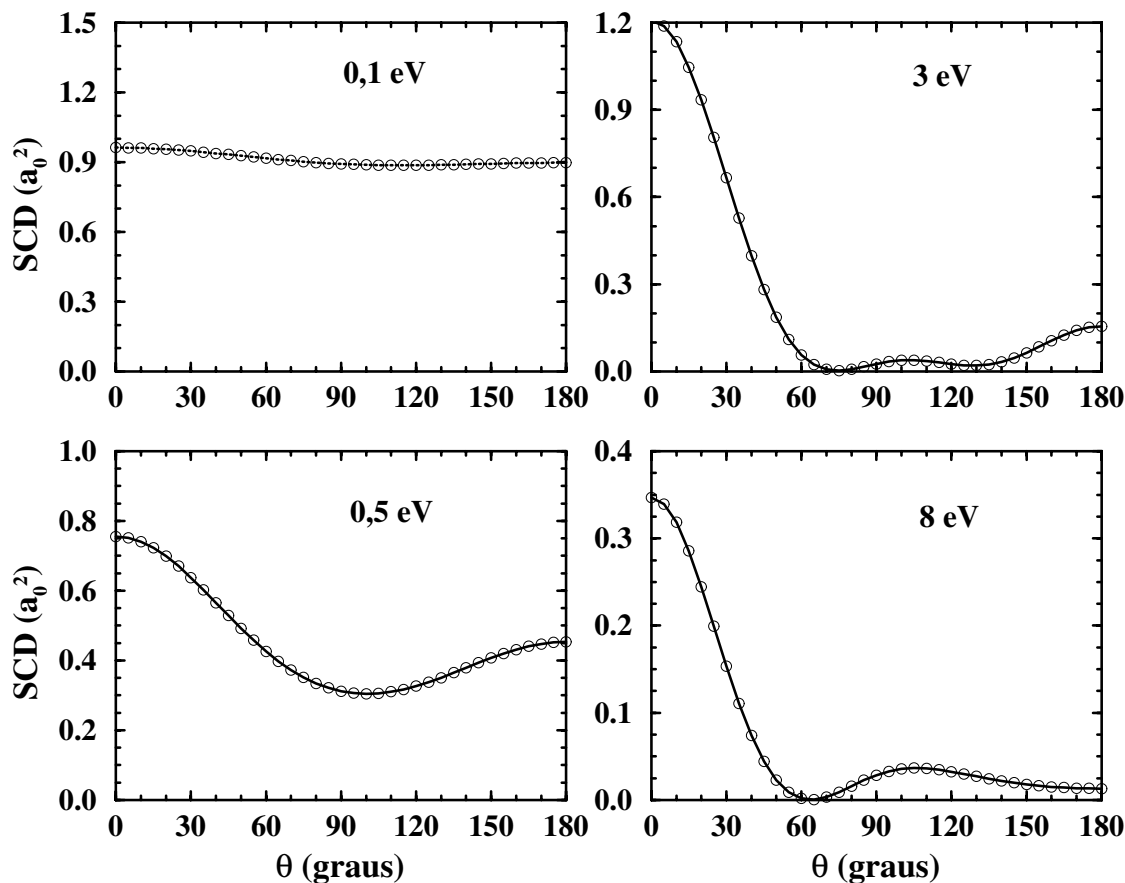


Figura 4.20: Seção de choque diferencial (DCS) para colisões $e^+ - \text{H}_2$. Linha cheia: 5184 configurações (espaço completo); círculos: 568 configurações (10,9 %).

4.6.2 Molécula de acetileno

A aplicação das configurações efetivas (CE) a colisões $e^+ - \text{C}_2\text{H}_2$ está em curso. A Fig. 4.21 mostra os resultados até agora obtidos para a simetria A_g , cujo espaço de configurações contabiliza 5512 vetores. São mostrados os cortes em 40, 50 e 70 eV, correspondendo, respectivamente, a 1061 (19,2 %), 1567 (28,4 %) e 2429 (44,1 %) configurações. Até o momento, a convergência tem sido bastante suave, não exigindo a utilização do critério de potencial para remoção de configurações fracamente acopladas.

Acima de 10^{-2} eV, percebemos que a seção de choque apresenta-se convergida já no cálculo com 1061 configurações. A convergência no limite $E \rightarrow 0$, por outro lado, exige a inclusão de um maior número de configurações. Esse fato não chega a causar surpresa, pois a existência do estado virtual requer esmerada descrição das forças de correlação-polarização. Vale mencionar que resultados preliminares indicam que cerca de 500–600 CE são suficientes em energias superiores a 10^{-1} eV. Esse dado é relevante, pois as seções de choque diferenciais para sistemas poliatômicos são geralmente obtidas acima de 1 eV.

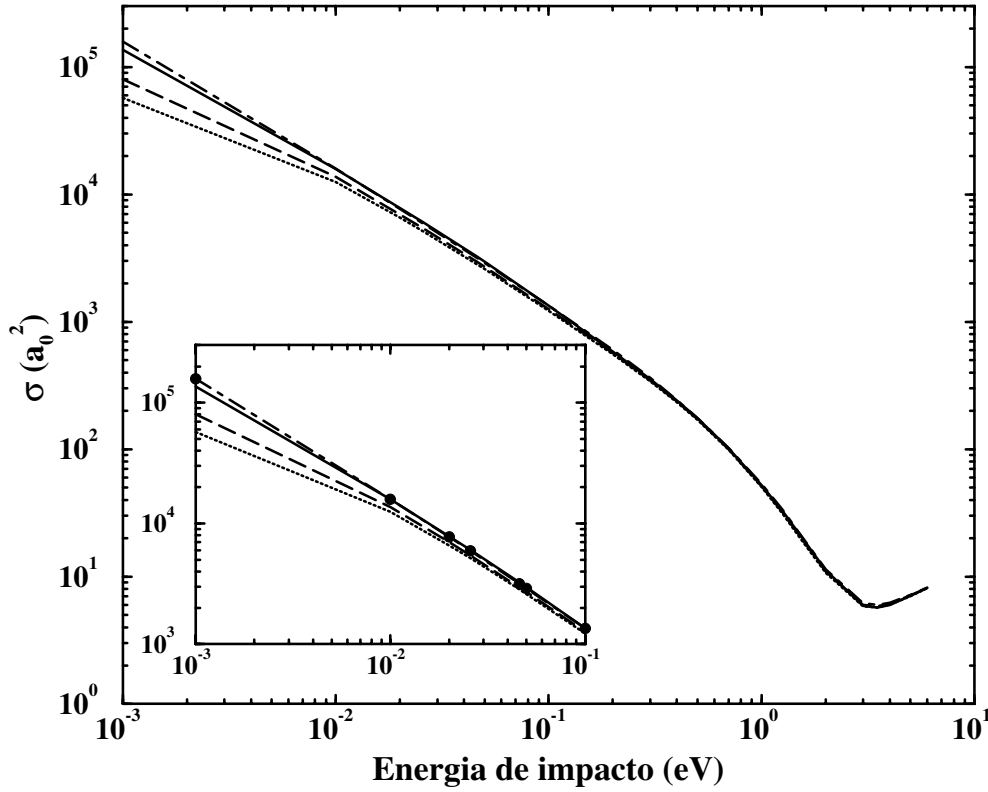


Figura 4.21: Seção de choque integral (σ) da simetria A_g para colisões $e^+-C_2H_2$. Linha cheia: 5512 configurações (espaço completo); linha pontilhada: corte em 40 eV (1061 configurações); linha tracejada: corte em 50 eV (1567 configurações); linha traço-ponto: corte em 70 eV (2429 configurações).

4.7 Possibilidade de inclusão do canal de formação de positrônio no Método Multicanal de Schwinger: desenvolvimento formal

Até hoje, a aplicação do Método Multicanal de Schwinger (SMC) ao espalhamento de pósitrons tem estado restrita a energias de incidência inferiores ao limiar de formação de positrônio (Ps). O método, em sua forma atual, é incapaz de contabilizar esse canal de colisão, devido a obstáculos de natureza formal e computacional. O formalismo corrente do SMC não admite a ocorrência de espalhamento com *rearranjo*, estando limitado a processos *diretos*, isto é, colisões do tipo

$$A + B \longrightarrow A^* + B^* ,$$

onde A^* e B^* são estados excitados das espécies A e B . Já em colisões com rearranjo, os produtos distinguem-se dos reagentes:

$$A + B \longrightarrow C + D .$$

O espalhamento de pósitrons sem formação de Ps é um processo direto,

$$e^+ + A \longrightarrow e^+ + A^* .$$

Caso contrário, estaremos diante de uma reação de rearranjo,

$$e^+ + A \longrightarrow (e^- e^+) + A^+ .$$

A seguir, discutiremos a possibilidade de inclusão do canal de formação de Ps no formalismo do SMC. Vale mencionar que o estudo do canal de rearranjo em colisões $e^+ - H$ foi realizado com o Princípio Variacional de Schwinger [97], mas o procedimento adotado é inviável para alvos moleculares.

4.7.1 O SMC com rearranjo

Em princípio, a Hamiltoniana de espalhamento ($H \equiv H_{N+1}$) contempla todos os possíveis estados de agregação das partículas envolvidas na colisão. Para esclarecer o significado dessa afirmação, vamos nos ater ao seguinte exemplo, envolvendo três corpos: próton (H^+), pósitron (p) e elétron (e). Situando a origem do sistema de coordenadas na partícula pesada (próton), a Hamiltoniana tomará a forma

$$H = T_e + T_p + V_{eH^+} + V_{pH^+} + V_{ep} , \quad (4.18)$$

onde T_e e T_p são operadores de energia cinética; V_{eH^+} e V_{pH^+} , potenciais de interação nucleares; e V_{ep} , o potencial de interação elétron–pósitron. O estado de agregação do sistema no passado remoto, isto é, o particular arranjo de partículas livres e ligadas em $t \longrightarrow -\infty$, define a Hamiltoniana sem interação, H_0 , e o potencial de espalhamento, V , de sorte que $H = H_0 + V$. No presente exemplo, há duas possibilidades a considerar:

(i) Pósitron livre colidindo contra átomo de hidrogênio (H). Nesse caso, encontraremos

$$H_0 \equiv T_p + H_H = T_p + (T_e + V_{eH^+}) , \quad (4.19)$$

$$V \equiv V_{pH} = (V_{pH^+} + V_{ep}) . \quad (4.20)$$

(ii) Ps livre colidindo contra próton, onde

$$H'_0 \equiv H_{Ps} = (T_p + T_e + V_{ep}) , \quad (4.21)$$

$$V' \equiv V_{PsH^+} = (V_{eH^+} + V_{pH^+}) . \quad (4.22)$$

É essencial perceber que $H = H_0 + V = H'_0 + V'$, ou seja, a mesma Hamiltoniana de espalhamento descreve as colisões $e^+ - H$ e $Ps - H^+$. Entretanto, o estado de agregação do sistema físico muito antes da colisão estabelece o parcelamento de H em $H_0 + V$ ou $H'_0 + V'$. Em geral, denominaremos *canal de arranjo*¹⁸ qualquer possível subdivisão da Hamiltoniana de espalhamento, que, por sua vez, refletirá a fragmentação do sistema em $t \longrightarrow -\infty$.

Uma vez definida a Hamiltoniana sem interação, será possível escrever a equação de Lippmann–Schwinger para o canal de arranjo correspondente:

¹⁸A nomenclatura usualmente encontrada na literatura é *rearrangement channel* [41], cuja tradução literal seria canal de rearranjo. Apesar disso, o termo canal de arranjo será utilizado neste texto.

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = S_{\vec{k}_i} + G_0^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} , \quad (4.23)$$

$$\Psi_{\vec{k}_f}^{\prime(\pm)} = S_{\vec{k}_f}' + G_0^{\prime(\pm)} V' \Psi_{\vec{k}_f}^{\prime(\pm)} , \quad (4.24)$$

onde

$$\begin{cases} G_0^{(\pm)} = [E - H_0 \pm i\varepsilon]^{-1} \\ G_0^{\prime(\pm)} = [E - H'_0 \pm i\varepsilon]^{-1} \end{cases} . \quad (4.25)$$

Nas expressões acima, $S_{\vec{k}_i}$ e $S_{\vec{k}_f}'$ são, respectivamente, auto-estados de H_0 e H'_0 . A principal dificuldade encontrada no estudo de colisões com rearranjo é explicitada pelas eqs. (4.25): a função de Green de um dado canal de arranjo é incapaz de acoplar estados pertencentes a outros canais de arranjo.

Observando que há duas expressões formais para a amplitude de espalhamento em reações com rearranjo [41],

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f}' | V' | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{\prime(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle , \quad (4.26)$$

teremos o desafio de obter um operador $A^{(\pm)}$ que garanta a estabilidade do Princípio Variacional de Schwinger (PVS),

$$f = -\frac{1}{2\pi} \left[\langle S_{\vec{k}_f}' | V' | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{\prime(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{\prime(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right] . \quad (4.27)$$

Visando conhecer as condições para estabilidade variacional do PVS, tomemos variações arbitrárias do *bra* e do *ket*:

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{\prime(-)} | \longrightarrow \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{\prime(-)} | + \langle \delta \Psi_{\vec{k}_f}^{\prime(-)} | \implies \delta [f] = 0 \text{ se } V | S_{\vec{k}_i} \rangle - A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = 0 , \quad (4.28)$$

$$| \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \longrightarrow | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + | \delta \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \implies \delta [f] = 0 \text{ se } \langle S_{\vec{k}_f}' | V' - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{\prime(-)} | A^{(+)} = 0 . \quad (4.29)$$

Tomando o conjugado hermiteano da equação acima, encontraremos

$$A^{(+)\dagger} \Psi_{\vec{k}_f}^{\prime(-)} = V' S_{\vec{k}_f}' . \quad (4.30)$$

As eqs (4.28) e (4.30) estabelecem duas condições necessárias à estabilidade do PVS:

(i) O operador $A^{(\pm)}$ deve satisfazer, *simultaneamente*, equações escritas em canais de arranjo diferentes:

$$\begin{cases} V | S_{\vec{k}_i} \rangle = A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \\ V' | S_{\vec{k}_f}' \rangle = A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_f}^{\prime(-)} \rangle \end{cases} ; \quad (4.31)$$

(ii) Deveremos ainda observar

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)} . \quad (4.32)$$

Capítulo 4

Voltando a atenção ao problema de interesse, iremos observar que H_0 , $G_0^{(\pm)}$ e V denotam o canal direto ($e^+ + A$), enquanto H'_0 , $G_0^{(\pm)'}$ e V' , o canal de formação de Ps ($Ps + A^+$). No canal direto, encontraremos um alvo neutro (A), contendo por N elétrons e M núcleos, além de um pósitron livre, de modo que

$$H_0 = T_p + H_N , \quad (4.33)$$

$$V = \sum_{i=1}^N V_{i\ p} + \sum_{\alpha=1}^M V_{\alpha\ p} \equiv V_{ele} + V_{nuc} . \quad (4.34)$$

Já o canal de rearranjo (isto é, de formação de Ps), será composto por um Ps livre e por um íon, contendo $(N - 1)$ elétrons:

$$H'_0 = H_{Ps} + H_{N-1} , \quad (4.35)$$

$$V' = \sum_{i=1}^{N-1} V_{i\ Ps} + \sum_{\alpha=1}^M V_{\alpha\ Ps} \equiv V'_{ele} + V'_{nuc} . \quad (4.36)$$

Haverá, portanto, quatro equações de Lippmann–Schwinger a considerar, sendo duas pertinentes ao espalhamento de pósitrons por alvos neutros,

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = S_{\vec{k}_i} + G_0^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} , \quad (4.37)$$

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = G_0'^{(\pm)} V' \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} , \quad (4.38)$$

e outras duas, ao espalhamento de positrônio por íons,

$$\Psi_{\vec{k}_f}'^{(\pm)} = S_{\vec{k}_f}' + G_0'^{(\pm)} V' \Psi_{\vec{k}_f}'^{(\pm)} , \quad (4.39)$$

$$\Psi_{\vec{k}_f}'^{(\pm)} = G_0^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_f}'^{(\pm)} . \quad (4.40)$$

Nesse ponto, cabe um esclarecimento em relação à notação convencionada. $\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}$ é uma solução do problema $e^+ - A$ (canal direto), associada a um pósitron livre com vetor de onda $\vec{k}_i$ no passado remoto; enquanto $\Psi_{\vec{k}_f}'^{(\pm)}$, solução do problema $Ps - A^+$ (canal de rearranjo) associada a um positrônio livre em $t \rightarrow -\infty$, tendo $\vec{k}_f$ como vetor de onda do centro-de-massa. A presença (ou a ausência) das soluções homogêneas ($S_{\vec{k}_i}$ e $S_{\vec{k}_f}'$) nas eqs. (4.37) a (4.40) deve refletir o estado de agregação do sistema no passado remoto ($e^+ + A$ ou $Ps + A^+$). Recordando a discussão da sec. 2.2.4, observaremos que um operador de Møller estará associado a cada canal de arranjo, de modo que

$$\begin{cases} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle = \Omega^{(\pm)} |S_{\vec{k}_i}\rangle \\ |\Psi_{\vec{k}_f}'^{(\pm)}\rangle = \Omega'^{(\pm)} |S_{\vec{k}_f}'\rangle \end{cases} . \quad (4.41)$$

Pretendendo estudar o problema $e^+ - A$, estabeleceremos a seguinte condição assintótica de contorno:

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) \longrightarrow S_{\vec{k}_i} + \sum_l^{abertos} f_{0 \rightarrow l} \Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \frac{e^{ik_l r_{N+1}}}{r_{N+1}} + \\ + \sum_{m,n}^{abertos} f_{i \rightarrow mn} \Phi_m^{N-1}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1}) \phi_n(\vec{\rho}_N) \frac{e^{ik_{m,n} R_N}}{R_N} , \end{aligned} \quad (4.42)$$

onde Φ_l e Φ_m^{N-1} são, respectivamente, auto-estados do alvo neutro e do íon; ϕ_n , a parte da função de onda do positrônio associada à coordenada relativa ($\vec{\rho}_N = \vec{r}_N - \vec{r}_p$); e $\vec{R}_N = (\vec{r}_N + \vec{r}_p)/2$, a coordenada do centro-de-massa do positrônio.

Uma vez conhecidas as equações de Lippmann–Schwinger relevantes, introduziremos três operadores de projeção:

- P : Projetor sobre o espaço de canais abertos *diretos*,

$$P = \sum_l^{abertos} |\Phi_l\rangle \langle \Phi_l| \otimes \int d^3k |\vec{k}(\vec{r}_{N+1})\rangle \langle \vec{k}(\vec{r}_{N+1})| . \quad (4.43)$$

- R : Projetor sobre o espaço de canais abertos *de rearranjo*,

$$R = \sum_m^{abertos} |\Phi_m^{N-1}\rangle \langle \Phi_m^{N-1}| \otimes \sum_n^{abertos} |\phi_n^{Ps}\rangle \langle \phi_n^{Ps}| \otimes \int d^3\kappa |\vec{\kappa}(\vec{R}_N)\rangle \langle \vec{\kappa}(\vec{R}_N)| , \quad (4.44)$$

- Q : Projetor sobre o espaço de canais fechados,

$$Q \equiv 1 - (P + R) . \quad (4.45)$$

As definições acima permitem reescrever a equação de Schrödinger de espalhamento:

$$\hat{H} (P + R + Q) \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = 0 , \quad (4.46)$$

onde $\hat{H} = (E - H)$. Utilizando $[P, H_0] = [R, H'_0] = 0$, $H'_0 G_0^{(\pm)} = H_0 G_0^{(\pm)} = 1$, $P^2 = P$ e $R^2 = R$, iremos manipular as parcelas da equação acima.

(i). $\hat{H}Q$:

$$\begin{aligned} \hat{H}Q &= (P + R + Q) \hat{H}Q = Q \hat{H}Q + (P + R) \hat{H}(1 - P - R) = \\ &= Q \hat{H}Q + P \hat{H} - P \hat{H}P - P \hat{H}R + R \hat{H} - R \hat{H}P - R \hat{H}R = \\ &= Q \hat{H}Q + P \hat{H}_0 - PV - P \hat{H}_0 P + PVP - P \hat{H}R + R \hat{H}'_0 - \\ &\quad - RV' - R \hat{H}P - R \hat{H}'_0 R + RV'R \implies \\ \implies \hat{H}Q &= Q \hat{H}Q + PVP + RV'R - PV - RV' - P \hat{H}R - R \hat{H}P . \end{aligned} \quad (4.47)$$

(ii). $\hat{H}R$: Projetando a eq. (4.38) sobre o espaço R , obteremos

$$R \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = G_R^{(\pm)} V' \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} , \quad (4.48)$$

com $G_R^{(\pm)} = R G_0^{(\pm)}$. Portanto:

$$\begin{aligned} \hat{H} R \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} &= \hat{H} G_R^{(\pm)} V' \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = \hat{H}_0 G_R^{(\pm)} V' \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} - V' G_R^{(\pm)} V' \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \implies \\ \implies \hat{H} R \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} &= \left(R V' - V' G_R^{(\pm)} V' \right) \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}. \end{aligned} \quad (4.49)$$

(iii). $\hat{H}P$: Projetando a eq. (4.37) no espaço P ,

$$P \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = S_{\vec{k}_i} + G_P^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}, \quad (4.50)$$

teremos:

$$\begin{aligned} \hat{H} P \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} &= -V S_{\vec{k}_i} + \hat{H} G_P^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = -V S_{\vec{k}_i} + \hat{H}_0 G_P^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} - V G_P^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \implies \\ \implies \hat{H} P \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} &= \left(P V - V G_P^{(\pm)} V \right) \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} - V S_{\vec{k}_i}. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Utilizando as eqs. (4.46) a (4.51), transformaremos a equação de Schrödinger original em

$$V S_{\vec{k}_i} = \left(Q \hat{H} Q + P V P + R V' R - V G_P^{(\pm)} V - V' G_R^{(\pm)} V' - P \hat{H} R - R \hat{H} P \right) \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}. \quad (4.52)$$

Todo o procedimento realizado a partir das eqs. (4.37) e (4.38), poderá ser repetido a partir de (4.39) e (4.40), conduzindo ao resultado

$$V' S'_{\vec{k}_f} = \left(Q \hat{H} Q + P V P + R V' R - V G_P^{(\pm)} V - V' G_R^{(\pm)} V' - P \hat{H} R - R \hat{H} P \right) \Psi'_{\vec{k}_f}^{(\pm)}. \quad (4.53)$$

As eqs. (4.52) e (4.53) têm a forma desejada,

$$\begin{aligned} V S_{\vec{k}_i} &= A^{(\pm)} \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}, \\ V' S'_{\vec{k}_f} &= A^{(\pm)} \Psi'_{\vec{k}_f}^{(\pm)}, \end{aligned}$$

mas padecem de um inconveniente grave: o operador $(P \hat{H} R - R \hat{H} P)$ não será hermiteano, se considerarmos elementos de matriz entre orbitais não quadraticamente integráveis, comprometendo a observação da condição 4.32¹⁹.

Em princípio, poderíamos cogitar a possibilidade de ortogonalizar os espaços P e R para contornar essa situação. Fazendo $R \rightarrow R'$, tal que $R'P = 0$, obteríamos

$$P \hat{H} R' - R' \hat{H} P = -(P V R' + R' V P) = -(P V' R + R' V' P),$$

o que contornaria o problema da hermiticidade. No entanto, para chegar à eq. (4.53), fazemos uso da propriedade $R S'_{\vec{k}_f} = S'_{\vec{k}_f}$, que não é válida após o processo de ortogonalização: $R' S'_{\vec{k}_f} \neq S'_{\vec{k}_f}$. Infelizmente, essa dificuldade descarta o emprego do funcional

¹⁹Essa situação é análoga à encontrada no espalhamento de elétrons. Ver apêndice A.

$$A^{(\pm)} = \left(Q\hat{H}Q + PVP + RV'R - V G_P^{(\pm)} V - V' G_R'^{(\pm)} V' - P\hat{H}R - R\hat{H}P \right) . \quad (4.54)$$

Um procedimento alternativo consiste em escrever a equação de Schrödinger na forma

$$\hat{H} [aR + (1 - aR)] \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = 0 , \quad (4.55)$$

onde a é um escalar cujo valor será determinado *a posteriori*²⁰. Observando que

$$\hat{H}R\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = \left[\frac{1}{2}(\hat{H}'_0R + R\hat{H}'_0) - V'R \right] \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} , \quad (4.56)$$

e utilizando a eq. (4.48), obteremos

$$\begin{aligned} & \hat{H} \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} + a (\hat{H}'_0 - V') G_R'^{(\pm)} V' \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} - a \left[\frac{1}{2}(\hat{H}'_0R + R\hat{H}'_0) - V'R \right] \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = 0 \implies \\ \implies & \hat{H} \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} + a \hat{H}'_0 G_R'^{(\pm)} V' \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} - a V' G_R'^{(\pm)} V' \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} - a \left[\frac{1}{2}(\hat{H}'_0R + R\hat{H}'_0) - V'R \right] \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = 0 \implies \\ \implies & \left[\hat{H} - a V' G_R'^{(\pm)} V' + a(V'R + RV') \right] \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} - \frac{a}{2} (\hat{H}'_0R + R\hat{H}'_0) \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = 0 \implies \\ \implies & \left[\frac{1}{a} \hat{H} - V' G_R'^{(\pm)} V' + \frac{1}{2} (RV' + V'R) - \frac{1}{2} (R\hat{H} + \hat{H}R) \right] \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = 0 \end{aligned} \quad (4.57)$$

Ou seja:

$$\left\{ \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (R\hat{H} + \hat{H}R) \right] + \frac{1}{2} (RV' + V'R) - V' G_R'^{(\pm)} V' \right\} \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = 0 \quad (4.58)$$

Partindo de

$$\hat{H} [bP + (1 - bP)] \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = 0 , \quad (4.59)$$

e procedendo de forma inteiramente análoga²¹, chegaremos a

$$\left\{ \frac{1}{b} \left[\hat{H} - \frac{b}{2} (P\hat{H} + \hat{H}P) \right] + \frac{1}{2} (PV + VP) - V G_P^{(\pm)} V \right\} \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = V S_{\vec{k}_i} . \quad (4.60)$$

Somando as eqs. (4.58) e (4.60):

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) \hat{H} - \frac{1}{2} (P\hat{H} + \hat{H}P + R\hat{H} + \hat{H}R) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} (PV + VP + RV' + V'R) - V G_P^{(\pm)} V - V' G_R'^{(\pm)} V' \right] \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = V S_{\vec{k}_i} . \end{aligned} \quad (4.61)$$

²⁰Esse desenvolvimento segue os passos da dedução do operador $A^{(\pm)}$ para espalhamento de elétrons. Ver apêndice A.

²¹Para tanto, basta utilizar a eq. (4.50) no lugar da eq. (4.48) e reproduzir a manipulação algébrica.

Mais uma vez, poderemos utilizar as eqs. (4.39) e (4.40) para obter

$$\left[\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) \hat{H} - \frac{1}{2} (P\hat{H} + \hat{H}P + R\hat{H} + \hat{H}R) + \frac{1}{2} (PV + VP + RV' + V'R) - V G_P^{(\pm)} V - V' G_R^{(\pm)} V' \right] \Psi_{\vec{k}_f}'^{(\pm)} = V' S_{\vec{k}_f}' . \quad (4.62)$$

As eqs. (4.61) e (4.62) têm a forma desejada, mas os operadores $\hat{H}$, $(P\hat{H} + \hat{H}P)$ e $(R\hat{H} + \hat{H}R)$, não hermiteanos nos elementos de matriz entre dois orbitais de espalhamento, impedem que a condição (4.32) seja respeitada. Dessa vez, no entanto, poderemos utilizar os escalares a e b , cujos valores permanecem arbitrários, para contornar esse obstáculo:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} (P\hat{H} + \hat{H}P + R\hat{H} + \hat{H}R) &= -\frac{1}{2} [(1 - R - Q)\hat{H} + \hat{H}(1 - R - Q) + \\ &+ R\hat{H} + \hat{H}R] \implies -\frac{1}{2} (P\hat{H} + \hat{H}P + R\hat{H} + \hat{H}R) = -\hat{H} + \frac{1}{2} (Q\hat{H} + \hat{H}Q) . \end{aligned} \quad (4.63)$$

Assim:

$$\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) \hat{H} - \frac{1}{2} (P\hat{H} + \hat{H}P + R\hat{H} + \hat{H}R) = \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} - 1 \right) \hat{H} + \frac{1}{2} (Q\hat{H} + \hat{H}Q) . \quad (4.64)$$

Para $a = b = 2$:

$$\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} - 1 \right) \hat{H} - \frac{1}{2} (P\hat{H} + \hat{H}P + R\hat{H} + \hat{H}R) = \frac{1}{2} (Q\hat{H} + \hat{H}Q) . \quad (4.65)$$

A equação anterior nos permite escrever

$$V S_{\vec{k}_i} = A^{(\pm)} \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}$$

e

$$V' S_{\vec{k}_f}' = A^{(\pm)} \Psi_{\vec{k}_f}'^{(\pm)} ,$$

com

$$A^{(\pm)} = \left[\frac{1}{2} (Q\hat{H} + \hat{H}Q) + \frac{1}{2} (PV + VP + RV' + V'R) - V G_P^{(\pm)} V - V' G_R^{(\pm)} V' \right] , \quad (4.66)$$

de modo que $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$.

O funcional acima parece adequado, do ponto-de-vista formal, à inclusão do canal de formação de Ps no SMC. Resta, no entanto, uma série de dificuldades computacionais. Entre essas, destacamos:

(i) a descrição da função de onda do Ps deverá ser incorporada sem que a analiticidade dos elementos de matriz do método seja comprometida, isto é, sem que integrais numéricas sejam introduzidas ²².

(ii) a expressão do funcional (eq. 4.66) é bastante robusta, implicando grande demanda computacional: além das (inevitáveis) duas funções de Green, há diversos elementos de matriz que acoplam os espaços P , R , e Q .

(iii) a própria definição

$$Q = 1 - (P + R) \quad (4.67)$$

deve trazer dificuldades à implementação, em virtude da antissimetrização do N -ésimo elétron no espaço R ²³.

Apesar disso, o esforço de incorporação da possibilidade de rearranjo ao SMC é válido, pois permitiria o estudo de fenômenos interessantes, como a influência da formação de Ps sobre a ressonância de Feshbach discutida na sec. 4.6.1.

²²Num dos projetos de iniciação científica em desenvolvimento no grupo, o aluno Sérgio A. Sanchez obteve razoável descrição do estado fundamental do Ps numa base de ondas planas, embora a dimensão desta base seja proibitivamente grande para utilização no SMC.

²³Essa questão é análoga à discutida na sec. A.2 do apêndice A.

Artigo complementar à sec. 4.4:

M. T. do N. Varella, C. R. C. de Carvalho e M. A. P. Lima, *On the contribution of polarization–correlation forces to high annihilation rates in positron–molecule collisions*, in: *New Directions in Antimatter Chemistry and Physics*. Editores: C. M. Surko e F. A. Gianturco, Kluwer, Amsterdam, 2001.

ON THE CONTRIBUTION OF POLARIZATION–CORRELATION FORCES TO HIGH ANNIHILATION RATES IN POSITRON-MOLECULE COLLISIONS

Márcio T. do N. Varella, Claudia R. C. de Carvalho
and Marco A. P. Lima

*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp,
13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil*

mvarella@ifi.unicamp.br, crcc@ifi.unicamp.br and maplima@ifi.unicamp.br

Abstract We present calculated integral cross section and annihilation parameter (Z_{eff}) for positron collisions against H_2 molecule. The results were obtained with the Schwinger multichannel method (SMC) [J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **47**, 3976 (1993)]. Our model only takes correlation–polarization forces into account and completely disregards nuclear motion and real positronium formation. The results indicate that occurrence of an electronic Feshbach resonance should lead to high annihilation rates.

INTRODUCTION

It is known since the seminal work of Dirac [1] that an electron–positron pair with opposite spins can annihilate, producing two quanta of γ radiation. Accordingly, the spin–averaged annihilation rate for slow positrons in an uncorrelated electron gas is

$$\Gamma^{\text{Dirac}} = \pi r_0^2 c n_e , \quad (1)$$

where r_0 is the classical electron radius, c is the speed of light and n_e is the number density of the electron gas. Direct extension of Dirac’s theory to a low–density molecular gas leads to the following expression for the expected annihilation rate

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

in which n is the molecular number density and Z_{eff} is the effective number of electrons per molecule “seen” by the positron.

At first sight, one could naively assume that Z_{eff} should be of the order of Z , the actual number of molecular electrons. However, in the early sixties Paul and Saint-Pierre [2] observed that room-temperature annihilation rates for different butane isomers and CCl_4 exceeded Dirac’s prediction by 500 to 700 times. Further improvement in experimental techniques allowed measurement of Z_{eff} values for a large collection of polyatomic molecules [3, 4] and it is found that some hydrocarbons present Z_{eff}/Z ratios as high as 10^4 – 10^5 . The underlying dynamics of such huge annihilation rates has not yet been understood, challenging physicists and chemists to accomplish a satisfactory model.

It is opportune to notice that Z_{eff} values exceeding the actual number of molecular electrons by many orders of magnitude puzzle the very idea of an *effective number of electrons*. It is perhaps more appropriate to understand Z_{eff} as a measure of the interaction strength in the following sense: if no correlation forces among electrons and the positron existed, Z_{eff} electrons per molecule would be necessary to attain the observed annihilation rates. Hence, the amount by which Z_{eff} exceeds Z may indicate how intense is the interaction.

Further physical insight about Z_{eff} may be gained by taking the following qualitative arguments into account. The collision frequency of the positron in the molecular gas can be expressed as [5]

$$\Gamma^{\text{coll}} = n \sigma v , \quad (3)$$

where n is the gas density, σ is the total cross section and v is the relative velocity of the projectile with respect to the target. The annihilation rate will be therefore given by the product of the collision frequency with the annihilation probability. If we assume a typical collision time, τ , as well as an annihilation rate for a positron in the molecular field, γ_a , the annihilation probability will be given by

$$P_a = 1 - e^{-\gamma_a \tau} , \quad (4)$$

and the annihilation rate for positron–molecule collisions will be expressed as

$$\Gamma = n \sigma v (1 - e^{-\gamma_a \tau}) . \quad (5)$$

Comparison between Eqs. (2) and (5) leads to the following expression for the annihilation parameter

$$Z_{\text{eff}} = \frac{\sigma v}{\pi r_0^2 c} (1 - e^{-\gamma_a \tau}) . \quad (6)$$

As a result, high annihilation rates may be attained either by large cross sections or long collisional times. This suggests that the interaction strength, which determines Z_{eff} magnitude, may be viewed as a combination of the positron–target interaction and the dwell time. The most illustrative case is found for $\gamma_a \tau \ll 1$, in which Z_{eff} is directly proportional to the product $(\sigma \tau)$.

In low-energy positron–molecule collisions, large cross sections and long scattering times may be achieved through strong correlation–polarization forces and resonant phenomena. Once we are concerned with room-temperature positrons ($E \sim 0.025$ eV), the collisional process should not involve shape or electronic Feshbach resonances, as well as electronic excitation or ionization. The expected prevailing scattering phenomena should be ordinary polarization effects (deformation of target’s electronic cloud due to the interaction with the incident positron), formation of virtual positronium, formation of virtual states (*i.e.*, nearly bound states of the e^+ –molecule system), vibrational excitation and vibrational Feshbach resonances.

We will somewhat arbitrarily distinguish fixed-nuclei processes (target polarization, formation of virtual positronium and formation of virtual states), hereafter called correlation–polarization effects, from those involving nuclear motion (vibrational excitation and vibrational Feshbach resonances). Such distinction is not always adequate, since, for instance, a long-lived virtual state should allow nuclear motion. In spite of that imprecision, we will keep this view because it is of help in classifying a few different reported models describing annihilation dynamics. It has been proposed that high Z_{eff} values would be due to formation of virtual states [2, 6, 7] and also to formation of virtual positronium followed by pick-off annihilation (*i.e.*, with one of the *other* molecular electrons) [8]. These models do not necessarily take nuclear motion into account, being based on correlation–polarization forces. There are also models based on non-resonant vibrational coupling [9] and on vibrational Feshbach resonances [10], which evidently involve motion of the nuclei.

In principle, one may suspect that nuclear motion would play a key role in the annihilation dynamics because reported Z_{eff}/Z ratios for noble gases never exceed ~ 6 [4]. This standpoint, however, is perhaps an oversimplification since the simplest molecule, H_2 , whose considerable spacing between vibrational levels [11] should prevent vibrational Feshbach resonances in room-temperature collisions, presents $Z_{\text{eff}}/Z = 7.35$ [4]. (He atom, also a two-electron system, presents $Z_{\text{eff}}/Z = 1.97$ [4].)

In this work, we illustrate the relevance of correlation–polarization forces through the study of an electronic Feshbach resonance in positron collisions against H_2 . An accurate understanding of the role played by such forces in the annihilation process is of great theoretical interest because the computational treatment of electronic–nuclear coupling for polyatomic molecules is a formidable task.

1. THEORY

Present calculations were performed with the Schwinger multichannel method (SMC) for positrons. The method is extensively discussed elsewhere [12, 13] and we will only discuss a few key features.

The SMC method provides a variational expression for the scattering amplitude given by

$$[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (7)$$

where

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle, \quad (8)$$

and

$$A^{(+)} = Q \hat{H} Q + P V P - V G_P^{(+)} V. \quad (9)$$

In the above expressions, $S_{\vec{k}_i}$ is a solution of the unperturbed Hamiltonian (molecular Hamiltonian plus the kinetic energy operator for the incident positron); V is the interaction potential between the incident positron and the molecular target; $|\chi_m\rangle$ is a *configuration* state, *i.e.*, an $(N+1)$ -particle variational trial function (the product of a target state and a positron scattering orbital). P and Q are, respectively, projection operators onto energetically open and closed electronic states of the target; $\hat{H}$ is the collision energy minus the full scattering Hamiltonian; and $G_P^{(+)}$ is the free-particle Green's function projected on P space.

Determination of the variational coefficients allows one to obtain the SMC scattering wave function, expressed as [13]

$$|\Psi_{\vec{k}_i}\rangle = \sum_{m,n} |\chi_m\rangle (A^{(+)-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (10)$$

The Z_{eff} parameter is related to the probability of finding the positron and an electron at the same position [14],

$$Z_{\text{eff}}(k_i) = \frac{1}{4\pi} \sum_{j=1}^N \int d\hat{k}_i \langle \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_p) | \delta(\vec{r}_p - \vec{r}_j) | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_p) \rangle, \quad (11)$$

where $\vec{k}_i$ is the wave vector of the incident positron and $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ is the elastic scattering wave function, presently calculated through Eq. (10). The Z_{eff} expression has been averaged over all incident directions to account for the random orientation of the molecules in the gas.

In the method, the scattering boundary condition is introduced via the Green's function, allowing the use of Cartesian Gaussian sets as trial basis [12]. Even though Gaussian functions do not present the correct asymptotic behavior, the Dirac's delta function in Eq. (11) assures that it is only necessary to correctly describe the scattering wave function where the potential is non-zero, since no electron can be found in the asymptotic region (below real positronium formation threshold).

2. COMPUTATIONAL ASPECTS

Description of the trial basis sets for bound and scattering calculations is given by Lino *et al.* [15]. In all calculations, molecular nuclei were kept frozen at the experimental equilibrium geometries. The target was treated as belonging to D_{2h} point-symmetry group and the ground state was described through a single-determinant restricted Hartree-Fock framework. In our model, real positronium formation thresholds is 9.37 eV.

Here only elastic scattering is addressed and the open-channel operator in Eqs. (7) and (9) is given by $P = |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|$, where $|\Phi_0\rangle$ is the target's ground state. Current implementation of the SMC method considers two different approximations: static (S) and static-plus-polarization (SP). In the former, the target is kept frozen in its ground state, and the configurations used to expand the trial scattering wave function, Eq. (10), take the form

$$|\chi_m\rangle = |\Phi_0\rangle \otimes |\varphi_m\rangle, \quad (12)$$

where φ_m is a positron scattering orbital. SP approximation, on the other hand, takes polarization effects into account through single excitations of the $(N + 1)$ -particle compound system. The configurations are then given by

$$|\chi_{ij}\rangle = |\Phi_i\rangle \otimes |\varphi_j\rangle, \quad (13)$$

where Φ_i is a singly excited target state. In this work, SP approximation was adopted in all calculations.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Even though both Feshbach and shape resonances involve the formation of a temporary ion state (*i.e.*, a state of the projectile–target system) they markedly differ from each other in the following sense [16]. In shape resonances the impinging particle is captured by a combination of an attractive interaction potential with angular momentum barriers. Hence, no excitation of the target is involved and shape resonances may be understood as single–particle processes.

Feshbach resonances, on the other hand, are observed when an excited ion state lies just below an excited state of the isolated target, which is called the *parent state*. If the impact energy is slightly lower than the excitation energy of the parent state, the ion state may be formed, but decay to the parent state will be forbidden (since it is energetically closed). In this situation, the scattering process will not only involve ejection of the projectile, but also de–excitation to an energetically open state of the target. As a result, the projectile will be retained for a longer time in the interaction region. Since Feshbach resonances necessarily involve description of an excited target state, they are many–body processes and cannot be studied through model–potential approaches.

Even though shape and Feshbach resonances have been reported for electron scattering by many targets [16], we are not aware of any resonant phenomena observed for positron scattering. In Fig. 1, we schematically show that a Feshbach resonance should exist for e^+ – H_2 collisions. The first two spin–allowed excited target states are $B^1\Sigma_u^+$ and $E^1\Sigma_g^+$, whose excitation energies are respectively 12.75 and 13.14 eV in our model. (These energies were obtained at the improved–virtual–orbital (IVO) approximation.) Diagonalization of the $(N + 1)$ –particle Hamiltonian revealed the existence of an eigenvector with energy of 12.63 eV, which is essentially an admixture of $^2(1\sigma_g^1 1\sigma_u^2)$ and $^2(1\sigma_g^1 2\sigma_g^2)$ doublets. Put in other words, there is an ion state ($^2\Sigma_g$), essentially formed from excitations to B and A target states, whose energy lies just below the excitation energy of B , which may be considered the parent state.

It should be observed, however, that all N – and $(N+1)$ –particle states showed in Fig. 1 lie above the positronium formation threshold. Since current implementation of the SMC method does not account for real positronium formation, present calculations should not provide quantitatively accurate results. Moreover, we are reporting calculations only for the resonant Σ_g global symmetry and also neglecting nuclear motion.

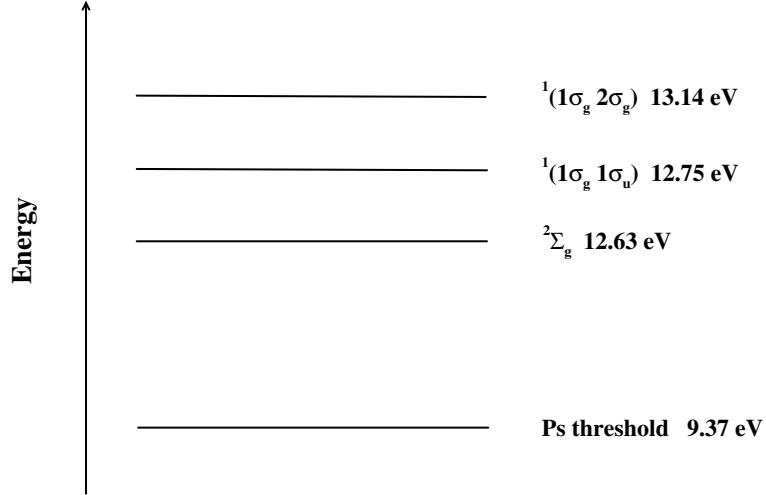


Figure 1. Schematic representation of the Feshbach resonance. $^1(1\sigma_g 1\sigma_u)$ is the $B^1\Sigma_u^+$ target state, while $^1(1\sigma_g 2\sigma_g)$ is the $E^1\Sigma_g^+$ one.

In view of these facts, we do not expect our results to be accurate but rather aim to qualitatively illustrate the effect of a Feshbach resonance in the annihilation process.

In Fig. 2 we show integral cross section (ICS) for the Σ_g symmetry. A Feshbach resonance is clearly observed in our model, being located at 12.63 eV. The resonance also has a half-width of ~ 8 meV, indicating that the positron would be trapped for about 10^{-13} sec.

Fig. 3 shows Z_{eff} for the resonant Σ_g global symmetry. The results have been normalized to unity at $E = 10$ eV. One observes a great enhancement of Z_{eff} at the resonance region. The Z_{eff} at the resonance position (12.63 eV) is about 80 times as large as its value at 10 eV, while ICS at 12.63 eV is only 20 times as large as ICS at 10 eV. As mentioned above, our calculations are not expected to provide quantitatively accurate results, but we believe that they strongly indicate that occurrence of Feshbach resonances could lead to high annihilation rates.

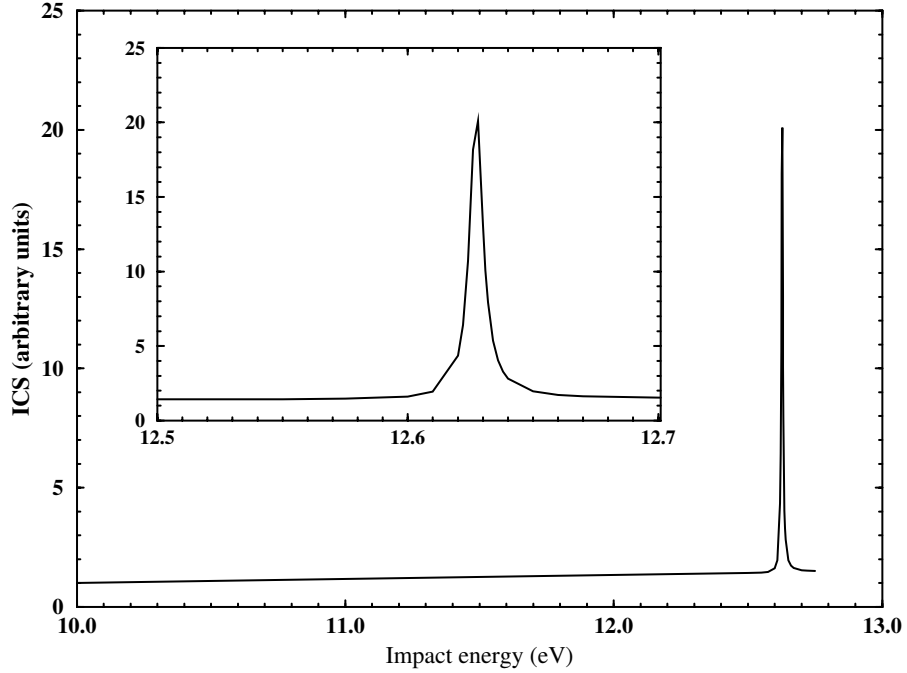


Figure 2. Elastic integral cross section (ICS) for e^+ -H₂ collisions.

4. CONCLUSIONS

We performed calculations for e^+ -H₂ scattering, in which an electronic Feshbach resonance exists. Our model indicates that such a resonance would strongly enhance annihilation rates. It should be observed, however, that our fixed-nuclei calculation may be an oversimplification, perhaps not fairly describing the real situation. The calculated resonance is quite narrow (that is, long-lived) and it may be very sensitive to nuclear motion, neglected in our model. In addition, we have not considered the positronium formation channel, which could modify both resonance width and position. As a result, present calculations are useful to illustrate that exclusive electronic capture mechanisms may lead to high annihilation rates, even though this particular resonance may not be experimentally observed due to the approximations mentioned above.

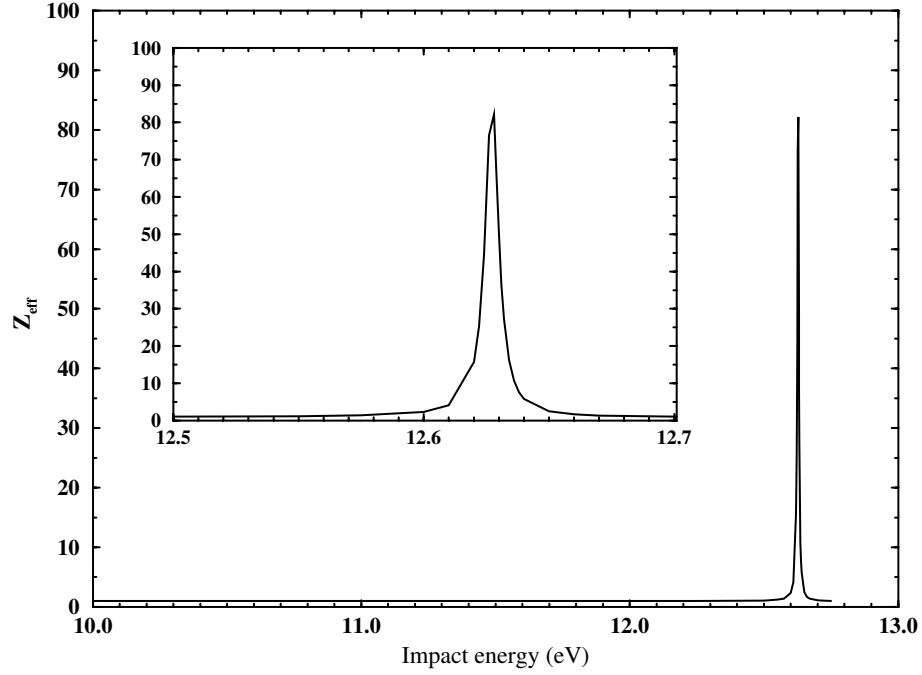


Figure 3. Annihilation parameter Z_{eff} for $e^+ - \text{H}_2$ collisions. Results have been normalized to unity at 10 eV.

Acknowledgments

This work was supported by the Brazilian agencies CNPq, CAPES and FAPESP. Our calculations were partially performed at CENAPAD-SP and CENAPAD-NE. The authors also acknowledge the valuable contribution of our colleagues J. S. E Germano and E. P. da Silva.

References

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 361 (1930).
- [2] D. A. L. Paul and L. Saint-Pierre, Phys. Rev. Lett. **11**, 493 (1963).
- [3] K. Iwata, R. G. Greaves, T. J. Murphy, M. D. Tinkle, and C. M. Surko, Phys. Rev. A **51**, 473 (1995).
- [4] G. R. Heyland, M. Charlton, T. C. Griffith and G. L. Wright, Can. J. Phys. **60**, 503 (1982).
- [5] K. Iwata, G. F. Gribakin, R. G. Greaves, C. Kurz and C. M. Surko, Phys. Rev. A **61**, 022719 (2000).
- [6] V. I. Goldanskii and YU. S. Sayasov, Phys. Lett. **13**, 300 (1964).

- [7] C. R. C. de Carvalho, M. T. do N. Varella, E. P. da Silva, J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, "Virtual State in Positron Scattering: A Pathway for High Annihilation Rates", submitted for publication in Phys. Rev. A.
- [8] G. Laricchia and C. Wilkin, Phys. Rev. Lett. **79**, 2241 (1997).
- [9] F. A. Gianturco, Europhys. Lett. **48**, 519 (1999).
- [10] G. F. Gribakin, Phys. Rev. A **61**, 022720 (2000).
- [11] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd ed. (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950).
- [12] J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **47**, 3976 (1993).
- [13] E. P. da Silva, J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **49**, R1527 (1994).
- [14] P. A. Fraser, Adv. At. Mol. Phys. **4**, 63 (1968).
- [15] J. L. S. Lino, J. S. E. Germano, E. P. da Silva and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **58**, 3502 (1998).
- [16] G. Schulz, Rev. Mod. Phys. **45**, 378 (1973); *ibid.* 423 (1973).

Artigo complementar à sec. 4.5:

M. T. do N. Varella, C. R. C. de Carvalho e M. A. P. Lima, *The Schwinger Multichannel Calculations for Z_{eff} Were Off by a Factor of Z* , aceito para publicação em Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B (2001).

Schwinger Multichannel Method (SMC) Calculations for Z_{eff} Were Off by a Factor of Z

Márcio T. do N. Varella, Claudia R. C. de Carvalho and Marco A. P. Lima

Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil
e-mail: mvarella@ifi.unicamp.br

Abstract

Our previously reported Z_{eff} values were in accidental agreement with experiment. They were actually underestimated by a factor of Z . In order to full understand the nature of the discrepancies with experimental data, we carried out several tests for positron–He collisions. We first tried many different (Cartesian Gaussian) basis sets in a single–excitation configuration–interaction (CIS) framework. Then, we included single and double excitations of the target in the CI expansion (CISD) of the scattering wave function. Finally, we tried to mimic the virtual positronium cusp. It seems that cusp description should indeed be further improved.

1 Introduction

We recently noticed a mistake in the computational codes of the Schwinger Multichannel Method (SMC) for positrons [1], which affected our annihilation parameter (Z_{eff}) calculations. Our previously reported Z_{eff} values for He [2], H₂ [3], C₂H₄ [4], and C₂H₂ and N₂ [5] were overestimated by a factor of Z , the number of target electrons. Our agreement with experimental Z_{eff} values was therefore fortuitous.

Fortunately, the reported elastic scattering cross sections [2, 3, 4, 5] were not affected by the computational mistake. As a consequence, the observed systematic agreement with experiment is legitimate. In Figs. 1 to 5 we summarize SMC calculations carried out prior to the realization of the error in the codes. Experimental data of Refs. [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15] and the corrected results (solid lines) are also shown. Cross sections for He atom are underestimated, but are still in reasonable agreement with experiment; and the only striking divergence, concerning our earlier overestimated Z_{eff} calculations, was found for nitrogen. It should be mentioned, however, that such disagreement could be due to a poor description of the lower excited states of the N₂ molecule [5].

Hence, the agreement with experimental data noticed in Figs. 1 to 5 and a seeming variational stability (different variational basis sets lead to similar results) made us believe our Z_{eff} calculations were reliable. After a criticism of J. Mitroy, we figured out that Z_{eff} values were actually in accidental agreement with experiment, and in this work we discuss the needed refinements in the SMC approach.

2 Method

The SMC is fully discussed elsewhere [1, 2], and details will be omitted here. The working expression for the scattering amplitude is

$$f_{\vec{k}_i \vec{k}_f} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (A^{(+)-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (1)$$

with

$$A^{(+)} = Q \hat{H} Q + P V P - V G_P^{(+)} V. \quad (2)$$

In the above expressions, $S_{\vec{k}_i}$ is a solution of the unperturbed Hamiltonian (molecular Hamiltonian plus the kinetic energy operator for the incident positron); V is the interaction potential between the incident positron and the molecular target; $|\chi_m\rangle$ is a *configuration* state, *i.e.*, an $(N+1)$ -particle variational trial function (the product of a target state and a positron scattering orbital). P and Q are, respectively, projection operators onto energetically

open and closed electronic states of the target ($P + Q = 1$); $\hat{H}$ is the collision energy minus the full scattering Hamiltonian; and $G_P^{(+)}$ is the free-particle Green's function projected onto P space.

In this work, we only address elastic scattering (impact energies below positronium formation threshold) and the P operator only contains the target ground state (Φ_0):

$$P = |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|. \quad (3)$$

The scattering ($N + 1$)-particle wave functions is expanded in the basis provided by the configurations,

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle = \sum_{\mu} c_{\mu} |\chi_{\mu}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle, \quad (4)$$

where $\{c_{\mu}\}$ are variational coefficients. It is opportune to project the scattering wave function onto P and Q spaces:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = (P + Q)|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = |\Psi_P\rangle + |\Psi_Q\rangle, \quad (5)$$

where, in view of eq. 3, one finds

$$|\Psi_P\rangle = \sum_{\mu} c_{\mu}^0 |\Phi_0\rangle |\varphi_{\mu}\rangle, \quad (6)$$

and

$$|\Psi_Q\rangle = \sum_{\mu > 0, \nu} c_{\mu}^{\nu} |\Phi_{\nu}\rangle |\varphi_{\mu}\rangle. \quad (7)$$

In the above expressions, φ_{μ} is a positron scattering orbital, and Φ_{ν} is a singly excited target state (i.e., a state obtained by promoting a single electron from an occupied orbital in Φ_0 to a virtual one).

In principle, one could naïvely assume that the target would remain frozen in its ground state throughout the scattering process, implying $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \equiv \Psi_P$. Such approach is named static (S) approximation and is obviously an oversimplification at low impact energies. In a real collision, the electronic cloud will be distorted by correlation-polarization forces, as the positron impinges upon the target. The SMC method takes such effect into account through a configuration-interaction (CI) expansion for the compound (i.e., $(N + 1)$ -particle) system. In other words, the polarized target is expected to be reasonably approximated by a variational linear combination of single excitations, as given by eq. 7. The distortion brought about by the projectile field is therefore described by closed-channel component (Ψ_Q). The wave function $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = \Psi_P + \Psi_Q$ corresponds to the so-called static-plus-polarization (SP) approximation.

A key feature of the SMC approach is the fact that the scattering wave function is always multiplied by short-ranged operators (V and $Q\hat{H}Q$) in eqs. 1 and 2. As a result, the trial configurations (χ_{μ}) only need to be accurately described within the interaction region, since the scattering asymptotic condition is introduced through the Green's function. As a consequence, the use of Cartesian Gaussian functions in the primitive basis is legitimate, allowing the non-square integrable scattering solution to be well approximated by linear combinations of $\mathcal{L}^2$ configurations. Cartesian Gaussian sets may be handled within a standard quantum-chemistry framework, being particularly suitable for applications to polyatomic targets.

It is essential to understand the two fundamental steps in the SMC variational approach: (i) choosing highly flexible (towards completion) Cartesian Gaussian sets, allowing proper description of the collision physics: target properties (polarizabilities, dipole moments, orbital and excitation energies), static potential, asymptotic polarization potential ($\sim r^{-4}$); and (ii) assuring that the CI expansion of the $(N + 1)$ -particle wave function is suitable for describing correlation-polarization forces (target distortion, virtual positronium formation below threshold, resonant phenomena, quasi-bound virtual states).

It should be noticed that configurations χ_m in eq. 1 are formed out of single-particle orbitals (φ_{ν}), which are given by linear combinations of Cartesian Gaussian functions (G_{μ}),

$$\varphi_{\nu}(\vec{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu}^{\nu} G_{\mu}(\vec{r}), \quad (8)$$

where c_μ^ν are variational coefficients and

$$G_\mu(\vec{r}) = N_\mu (x - A_x^\mu)^{l_\mu} (y - A_y^\mu)^{m_\mu} (z - A_z^\mu)^{n_\mu} \exp[-\alpha_\mu(\vec{r} - \vec{A}_\mu)^2] . \quad (9)$$

In the above expression, N_μ is a normalization factor; $\vec{A}^\mu = (A_x^\mu, A_y^\mu, A_z^\mu)$ is a vector defining the *center* of the Gaussian function (either atomic nuclei or dummy centers); α_μ is the *exponent*; while l_μ , m_μ and n_μ are pseudo quantum numbers defining the type of the Gaussian function ($l_\mu + m_\mu + n_\mu = 0$ is *s*, $l_\mu + m_\mu + n_\mu = 1$ is *p*, $l_\mu + m_\mu + n_\mu = 2$ is *d*, and so on).

A given linear combination of Gaussians (with fixed coefficients) may happen to be variationally treated as a single Gaussian. For instance, one of the Gaussian basis functions in eq. 8, say $\mu = \eta$, may be written as

$$G_\eta(\vec{r}) = \sum_\gamma a_\gamma^\eta G_\gamma(\vec{r}) . \quad (10)$$

It should be clear that a_γ^η , unlike c_μ^ν , are not variational coefficients. Their values are held fixed and are required to assure the normalization $\langle G_\eta | G_\eta \rangle = 1$. As a result, the whole expansion defining G_η in eq. 10 is multiplied by a single variational coefficient, c_η^ν , in eq. 8. The Gaussian function G_η is said to be *contracted*.

Here we also report annihilation parameter (Z_{eff}) calculations, defined as

$$Z_{eff} = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{k}_i \langle \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_p) | \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}_p - \vec{r}_j) | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_p) \rangle , \quad (11)$$

where $Z \equiv N$ is the number of target electrons and $\vec{r}_p$ are the positron coordinates. Averaging over all possible incident directions accounts for the random molecular orientation distribution in a real gas.

By determining the variational coefficients in eq. 4, one obtains the SMC expression for the scattering wave function,

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_{\mu,\nu} |\chi_\mu\rangle (A^{(+)-1})_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | V | S_{\vec{k}_i} \rangle , \quad (12)$$

which may be readily introduced in definition 11. One should notice that the presence of the position operator in eq. 11 is consistent with the use of square-integrable configurations in expansion 12.

3 Computational Mistake

In a private communication, J. Mitroy called our attention to the fact that our Z_{eff} static calculations for He atom (Ref. [2]) seemed to be overestimated. In the vanishing interaction limit ($V \rightarrow 0$) the positron scattering orbital becomes a plane wave (first Born approximation) and eq. 11 yields $Z_{eff} = Z$. Since the overall static potential experienced by the positron is repulsive, one should expect finding $Z_{eff} < Z$ in the S approximation, while in Ref. [2] one finds Z_{eff} values slightly above $Z = 2$ for He atom, at higher impact energies ($E > 3$ eV).

Hence, we decided to switch off the potential in the SMC computational codes. Looking back at eq. 12, one realizes that $Q\hat{H}Q$ is zero in the static approximation and also the second order term $VG_P^{(+)}V$ vanishes more rapidly for weak potentials. The only remaining contribution is due to the static potential (PVP , see eq. 3),

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_{\mu,\nu} |\chi_\mu\rangle (V^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | V | S_{\vec{k}_i} \rangle , \quad (13)$$

where $P|\Psi_P\rangle = |\Psi_P\rangle$ has been used. Assuming that the remaining configuration space is complete for description of the weakly perturbed scattering wave function,

$$\sum_\mu |\chi_\mu\rangle \langle \chi_\mu| = 1 , \quad (14)$$

one should find

$$V \longrightarrow 0 \implies |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \longrightarrow |S_{\vec{k}_i}\rangle \implies Z_{eff} \longrightarrow Z. \quad (15)$$

In switching off the potential, however, our calculation yielded

$$V \longrightarrow 0 \implies Z_{eff} \longrightarrow Z^2. \quad (16)$$

After thoroughly debugging the SMC codes, we realized that cross section calculations were fine, although Z_{eff} values were actually overestimated by a factor of Z due to a programming mistake affecting position operator matrix elements. In Table 1 we present the *corrected* Z_{eff} values of Refs. [2, 3, 4, 5].

4 Results and Discussion

4.1 He atom

Once the computational mistake was detected, we decided to turn attention back to He atom. Despite being the simplest target addressed by SMC calculations, it was the system with the worst calculated cross section. (A few years ago, it seemed not to be such a bad thing, since the room-temperature Z_{eff} value was (fortuitously) accurate and the cross section was still reasonable.)

As asserted by da Silva *et al.* [2], a study focusing on basis set quality for e^+ -He collisions had been carried out. Since a fairly satisfactory stability was noticed for the (reasonably good) cross sections and (accidentally) accurate Z_{eff} , the scattering wave function was believed to be well converged. In view of the new situation, however, we were impelled to investigate different basis sets for He. About twenty Cartesian Gaussian sets were tested and the most illustrative results will be discussed. In Tables 2 to 12, we show some of the trial Gaussian sets. It should be observed that the heading *coefficient* refers to contraction coefficients, which are in turn equal to one for uncontracted Gaussian functions.

The **basis 1** was formed out of a Gaussian set internal to GAMESS [16], and is shown in Table 2. In order to better describe the nodes of the wave function, we tried **basis 2**, which has a 3-dimensional array of 28 extra centers, placed on the corners of cubes. (There is a cube, centered at the atomic nucleus, and other six cubes adjacent to the faces of the central one. See Table 3.) **Basis 3** has many extra d-type functions (see Table 4), and is expected to couple higher angular momenta. **Basis 4** is highly diffuse (i.e., there are Gaussian functions with small exponents), as shown in Table 5, and may better describe the long-ranged polarization potential ($\sim r^{-4}$). **Basis 5** has 38 extra centers spread over a sphere (see Table 6), being expected to be highly flexible.

As revealed by Fig. 6, the results are seemingly stable and still close to those of da Silva *et al.* [2]. Looking forward to appropriately describing the long-ranged polarization potential ($\sim r^{-4}$), we fitted Gaussian sets to: (i) the solution of a semi-empirical model-potential of Mitroy and Ivanov [17], originating **basis 6** (Table 7) and **basis 7** (Table 8), the latter including extra centers; (ii) Bessel functions, following Nestmann and Peyerimhoff [18] (**basis 8**, shown in Table 9); and (iii) the ground state positronium wave function (**basis 9**, shown in Table 10.) In doing so, we took the Fourier transform of the positronium ground state, expanded the exponential (plane wave) in Bessel functions ($l = 0$) and then fitted Cartesian Gaussians to the set of Bessel functions. (Different fits lead to similar results. In basis 9, we used three Bessel functions, fitting sets of five Cartesian Gaussian functions to each one of them.) The results are presented in Fig. 7 and it is clear that no significant improvement was achieved. One also notices striking numerical linear dependencies as the basis sets were augmented with diffuse exponents. This may suggest that the interaction region was fully covered by the Gaussian sets, the additional functions therefore being redundant. Though not shown here, we also tried larger basis sets, with exponents ranging from 10^{-4} to 10^3 , without observing any significant change. Very often, our calculations ran against numerical linear dependencies. Hence, improving Gaussian sets was apparently not enough to attain experimental results.

We therefore tried to better describe correlation-polarization effects by allowing double excitations of the target in the CI expansion of the scattering wave function (eq. 7). Double excitations imply a huge enlargement of configuration spaces and demand strategies to truncate the CI. (For instance, the full CI-singles (CIS) expansion for the basis of da Silva *et al.* [2] has 718 configurations, while the full CI-singles-and-doubles (CISD), no less than 19084 !) First, we used modified virtual orbitals (MVO's) to truncate the configuration space provided by the basis

set of da Silva *et al.* [2] (total of 718 configurations). As shown in Fig. 8, a subspace of 419 configurations could reasonably approximate the full CIS calculation for the integral cross section (ICS), but provided a poorer result for Z_{eff} . A calculation including the full CIS approximation plus all possible double excitations (CID) within the MVO subspace, amounting to 6660, configurations was carried out. A significant improvement for the ICS was observed, though only a minor change was noticed for Z_{eff} . This could be expected, since the CIS expansion of the MVO space did not yielded a satisfactory result.

Looking forward to improving the CISD expansion, we tested other kinds of single-particle orbitals. A combination of orbitals generated by perturbative schemes provided the best result. Such combination included:

(i) Polarized orbitals (PO) of Lengsfeld *et al.* [19], which are given by the first order response to a weak perturbative electric field,

$$|\phi_{i\alpha}^{PO}\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{|\phi_j\rangle \langle \phi_j | \mu_\alpha | \phi_i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}, \quad (17)$$

where ε_i are orbital energies and μ_α , the components of the dipole-moment interaction.

(ii) Correlated orbitals (CO), which are similar to the PO, but with the coulomb potential of a positive charge density replacing the perturbing dipole-field potential. The charge density was taken to be that of the positron in the target field: by diagonalizing the $(N + 1)$ -particle Hamiltonian in the square-integrable configuration space $(\{\chi_\mu\})$, we noticed that the lower pseudo eigenvectors ($\bar{\chi}_\mu$) of each irreducible representation (IR) always looked like

$$|\bar{\chi}_\mu\rangle \simeq |\Phi_0\rangle |\varphi_\mu\rangle, \quad (18)$$

where Φ_0 is the target ground state and φ_μ , a positron orbital given by a linear combination of few single-particle orbitals (typically two to five). It should be realized that the perturbation μ_α in eq. 17 is a long-ranged interaction. Replacing it by the potential due to the positron densities,

$$V_\mu(\vec{r}) = \int d^3r' \frac{|\varphi_\mu(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (19)$$

implies introducing a shorter-ranged perturbation, which may be more suitable for describing annihilation.

(iii) Contact orbitals (CTO), obtained by replacing the dipole-moment interaction (eq. 17) by the position operator, $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$, which may be viewed as a contact interaction:

$$V_\mu(\vec{r}) = \int d^3r' |\varphi_\mu(\vec{r}')|^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (20)$$

Such orbitals, collectively referred to as correlation orbitals (CORB), are expected to carry information about long-ranged as well as short-ranged interactions, and indeed produced slightly better Z_{eff} results in the full CIS approximation, as shown in Fig. 9. Inclusion of double excitations within the CORB subspace, however, was disappointing: the room-temperature ($E = 0,0257$ eV) Z_{eff} value was improved in less than 5%.

It should be mentioned that attempts to include PO generated from virtual target orbitals, which could be more adequate for the CISD expansion, also turned out to be inefficient. Since annihilation probability densities suggested that shielding effects would enhance annihilation probability [20], extremely compact s -type orbitals, generated by setting the nuclear charge $Z = 10$ in bound state calculations, were included in the configuration space. We performed a CISD calculation in which all double excitations were such that one electron was excited to a compact orbital and the other, to all virtual orbitals. This approach was expected to enhance the shielding effect, but the results were once more frustrating.

As far as we are aware, the only accurate *ab-initio* similar calculation for e^+ -He collisions is the one of Van Reeth and Humberston [21]. They also adopted a variational approach, but the scattering wave function expansion included Hyleraas trial functions, which take into account correlation terms of the kind $|\vec{r}_{ele} - \vec{r}_{pos}|^n$. As a result, they were able to describe the cusp in the scattering wave function, which is hardly achieved by trial functions as smooth as Cartesian Gaussians. It should be observed that an appropriate cusp description should not be crucial to bound state and electron-scattering calculations due to repulsive potentials, but one may find quite a different picture when positron-electron annihilation is considered [22]. (One should observe that annihilation takes place

at the cusp.) If we assume that virtual positronium in the interaction region could be crudely approximated by the wave function

$$\phi_{Ps}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{-\kappa(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)^2} e^{-\alpha|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2} = e^{-2\kappa(r_1^2 + r_2^2)} e^{-(\alpha - \kappa)|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2}, \quad (21)$$

where $\vec{r}_1$ and $\vec{r}_2$ are electron and positron coordinates. It is assumed that the positronium is weakly bound to the target ($\alpha > \kappa$). The cusp vicinity would imply $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \ll 1$. In this limit,

$$\begin{aligned} \phi_{Ps}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &\simeq e^{-\kappa(r_1^2 + r_2^2)} [1 - (\alpha - \kappa)|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2] = \\ &= e^{-\kappa(r_1^2 + r_2^2)} \{1 - (\alpha - \kappa)[r_1^2 + r_2^2 - 2(x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2)]\}, \end{aligned} \quad (22)$$

where $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$. Noticing that the correlation term multiplying the exponential in eq. 22 could be taken into account by linear combinations of products of Cartesian Gaussians (G) of s , p and d types with the same exponents:

$$\sum_i c_i [G_s^{\alpha_i}(\vec{r}_1) + G_p^{\alpha_i}(\vec{r}_1) + G_d^{\alpha_i}(\vec{r}_1)][G_s^{\alpha_i}(\vec{r}_2) + G_p^{\alpha_i}(\vec{r}_2) + G_d^{\alpha_i}(\vec{r}_2)], \quad (23)$$

we performed calculations with **basis 10**, presented in Table 11. As revealed by Fig. 10, there is significant improvement. Even though room-temperature Z_{eff} remains underestimated, it has been strikingly enhanced for the first time. Moreover, the ICS provided by basis 10 compares much more favorably with experiment around ~ 1 eV than the other tested basis set, and the Ramsauer-Townsend minimum location is also much better. As a consequence, we believe that our poor results for Z_{eff} could be related to the difficulty of describing the cusp of the scattering wave function with Cartesian Gaussian basis sets. Since basis 10 is a little too large, we are now focusing on strategies to optimize the cusp description. This should not be a trivial matter, since one may easily run against either numerical linear dependencies or prohibitively large basis sets. Besides, Cartesian Gaussian functions only present a cusp in the limit of large exponents ($\alpha \rightarrow \infty$), somewhat puzzling the first order truncation of the exponential in eq. 23. Higher order powers of $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ may be necessary and this would require implementation of f - and g -type Cartesian Gaussians (currently, SMC codes only deal with s , p and d functions).

4.2 N₂ molecule

After correcting the SMC codes, it was realized that Z_{eff} static calculations for nitrogen [5] were still a little too large ($Z_{eff} > Z$) at higher impact energies, as shown in Fig. 11 (dashed line). As far as we are aware, the only reported static Z_{eff} calculation for N₂ is the one of Gianturco and Mukherjee [23], which also seems to be troublesome, presenting $Z_{eff}/Z \simeq 4$ around $E = 0.1$ eV. We then performed a static calculation with the basis set given in Ref. [23]. As shown in Fig. 11 (thin line with stars), the result is neither similar to the one obtained with SMC basis set (dashed line in Fig. 11) nor to the one reported by Gianturco and Mukherjee [23].

Observing that both basis sets had contracted basis functions (SMC basis set of Ref. [5] is given in Table 12) we decided to repeat the calculations removing the contraction (i.e., keeping all exponents with contraction coefficients set equal to one). In doing so, we obtained much better results: calculations with both basis sets are quite similar and Z_{eff} is always below $Z = 14$ (see Fig. 11). Though not shown here, we could reproduce these results with larger contracted basis sets, and we are sure there is nothing wrong with contraction coefficients in SMC computational codes. The unsimilar behavior observed for calculations with contracted and uncontracted basis sets is due to insufficient variational flexibility of the former. Such results indicate that the basis sets used in SMC calculations for positron scattering by polyatomic targets may need further testing.

5 Conclusions

Altogether, good cross sections, fortuitously accurate Z_{eff} values and apparently stable calculations, performed with many different variational basis sets, gave us the false impression that SMC results for the annihilation parameter were reliable. Following the criticism of J. Mitroy, however, we realized that Z_{eff} values were actually

overestimated by a factor of Z , the number of target electrons. In view of the new situation we tried to enhance Z_{eff} calculations by (i) improving Cartesian Gaussian basis sets; (ii) better describing polarization effects through inclusion of double excitations of the target in the CI expansion of the scattering wave function and (iii) choosing basis sets suitable for description of the scattering wave function cusp. Only the latter strategy turns out to be promising, and we are now trying to optimize such approach.

6 Acknowledgments

The authors thank Prof. L. G. Ferreira for developing the computational codes used to fit Cartesian Gaussian sets to the positronium ground state wave function. We also thank Prof. J. Mitroy for criticizing our previous Z_{eff} calculations and Profs. J. Humberston and P. Van Reeth for the discussions about the e^+ -He scattering problem at the 2001 Workshop on Low Energy Positron and Positronium Physics. This work was supported by the Brazilian agencies CNPq, CAPES and FAPESP. The calculations were partially performed at CENAPAD-SP.

References

- [1] J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **47**, 3976 (1993).
- [2] E. P. da Silva, J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **49**, R1527 (1994).
- [3] J. L. S. Lino, J. S. E. Germano, E. P. da Silva e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **58**, 3502 (1998).
- [4] E. P. da Silva, J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, Phys. Rev. Lett. **77**, 1028 (1996); E. P. da Silva, J. S. E. Germano, J. L. S. Lino, C. R. C. de Carvalho, A. P. P. Natalense and M. A. P. Lima, Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B, **143**, 140 (1998).
- [5] C. R. C. de Carvalho, M. T. do N. Varella, E. P. da Silva, J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B, **171**, 33 (2000); C. R. C. de Carvalho, M. T. do N. Varella and M. A. P. Lima, *Virtual State in Positron Scattering: A Pathway for High Annihilation Rates*, submitted for publication in Phys. Rev. A (2001).
- [6] P. G. Coleman, T. C. Griffith, G. R. Heyland and T. L. Killeen, J. Phys. B **8**, 1734 (1975).
- [7] T. Mizogawa, Y. Kakayama, T. Kawaratani and M. Tosaki, Phys. Rev. A **31**, 2171 (1985).
- [8] M. Charlton, T. C. Griffith, G. R. Heyland and G. L. Wright, J. Phys. B **16**, 323 (1983).
- [9] K. R. Hoffman, M. S. Dabaneh, Y. F. Hsieh, W. E. Kauppila, V. Pol, J. H. Smart and S. Stein, Phys. Rev. A **25**, 1393 (1982).
- [10] K. Iwata, R. G. Greaves, T. J. Murphy, M. D. Tinkle and C. M. Surko, Phys. Rev. A **51**, 473 (1995).
- [11] O. Sueoka and S. Mori, J. Phys. B **19**, 4035 (1986).
- [12] K. Iwata, R. G. Greaves and C. M. Surko, Phys. Rev. A **55**, 3586 (1997).
- [13] O. Sueoka and S. Mori, J. Phys. B **22**, 963 (1989).
- [14] P. G. Coleman and T. C. Griffith, J. Phys. B **6**, 2155 (1973); G. R. Heyland, M. Charlton, T. C. Griffith and G. L. Wright, Can. J. Phys. **60**, 503 (1982); S. C. Sharma and J. D. McNutt, Phys. Rev. A **18**, 1426 (1978).
- [15] O. Sueoka and A. Hamada, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 2669 (1993).
- [16] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis and J. A. Montgomery, J. Comput. Chem. **14**, 1347 (1998).

- [17] J. Mitroy and A. Ivanov, private communication.
- [18] M. Nestmann and S. D. Peyerimhoff, J. Phys. B **23**, L773 (1990).
- [19] B. H. Lengsfeld III, T. N. Rescigno and C. W. McCurdy, Phys. Rev. A **44**, 4296 (1991).
- [20] M. T. do N. Varella, C. R. C. de Carvalho and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **63**, 052705 (2001).
- [21] J. W. Humberston and P. Van Reeth, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **143**, 127 (1998); P. Van Reeth and J. W. Humberston, J. Phys. B **32**, 3651 (1999).
- [22] E. A. G. Armour and D. J. Baker, J. Phys. B **18**, L845 (1985); *ibid.* **19**, L871 (1986).
- [23] F. A. Gianturco and T. Mukherjee, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **171**, 17 (2000).

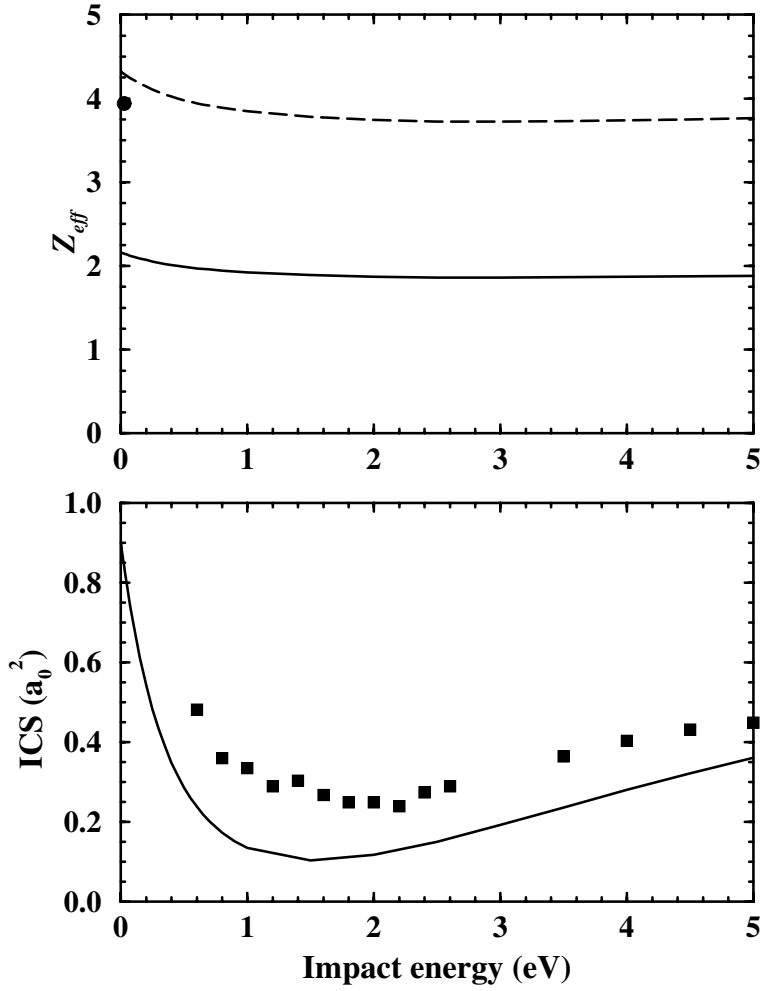


Figure 1: Integral cross section (ICS) and annihilation parameter (Z_{eff}) for e^+ -He scattering. Upper frame (Z_{eff}): dashed line: SMC calculation of Ref. [2] (overestimated by a factor of $Z = 2$); solid line: corrected result of Ref. [2]; circle: measurement of Ref. [6]. Lower frame (ICS): solid line: SMC calculation of Ref. [2]; squares: experimental data of Ref. [7].

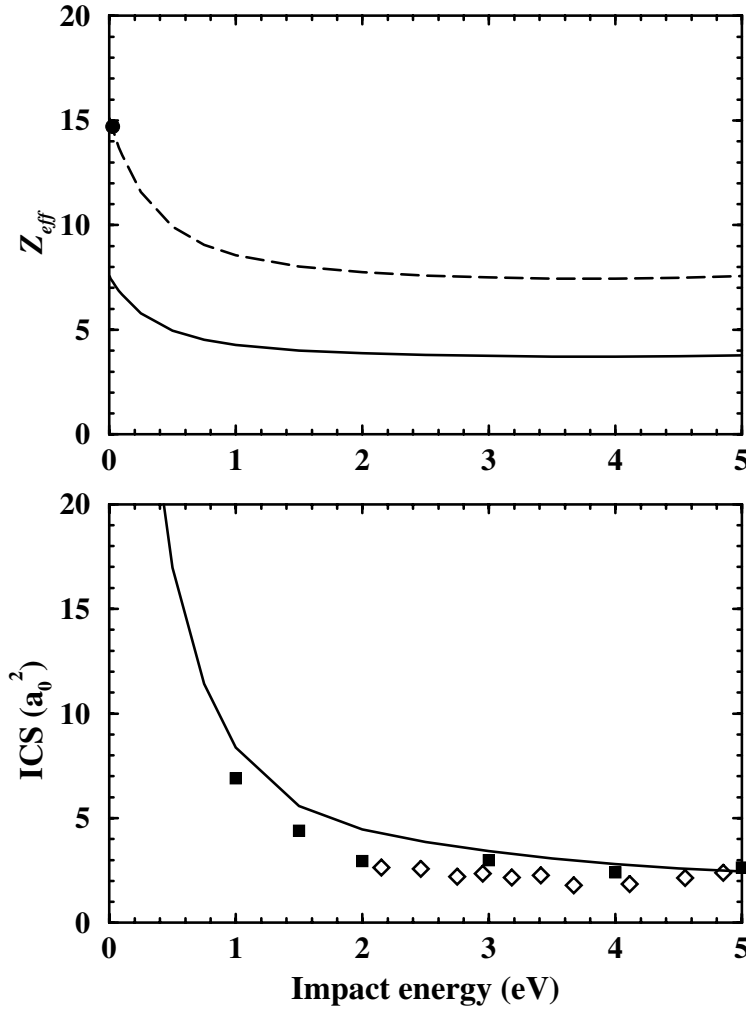


Figure 2: Integral cross section (ICS) and annihilation parameter (Z_{eff}) for e^+ -H₂ scattering. Upper frame (Z_{eff}): dashed line: SMC calculation of Ref. [3] (overestimated by a factor of $Z = 2$); solid line: corrected result of Ref. [3]; circle: measurement of Ref. [8]. Lower frame: solid line: SMC calculation of Ref. [3]; squares: experimental data of Ref. [9]; open diamonds: experimental data of Ref. [8].

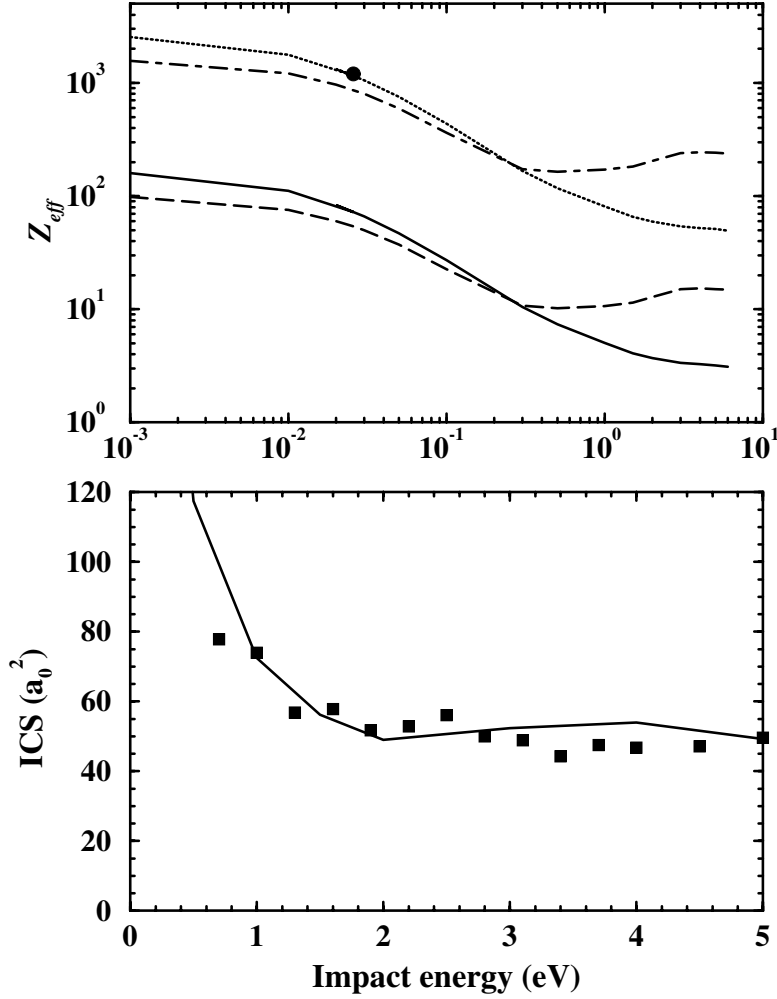


Figure 3: Integral cross section (ICS) and annihilation parameter (Z_{eff}) for $e^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ scattering. Upper frame (Z_{eff}): dot-dashed line: 1996 SMC calculation [4] (overestimated by a factor of $Z = 16$); dotted line: 1998 SMC calculation (A_g symmetry only) [4] (also overestimated by a factor of $Z = 16$); dashed line: corrected 1996 SMC calculation [4]; solid line: corrected 1998 SMC calculation (A_g symmetry only) [4]; circle: measurement of Ref. [10]. Lower frame (ICS): solid line 1996 SMC calculation [4]; squares: experimental data of Ref. [11].

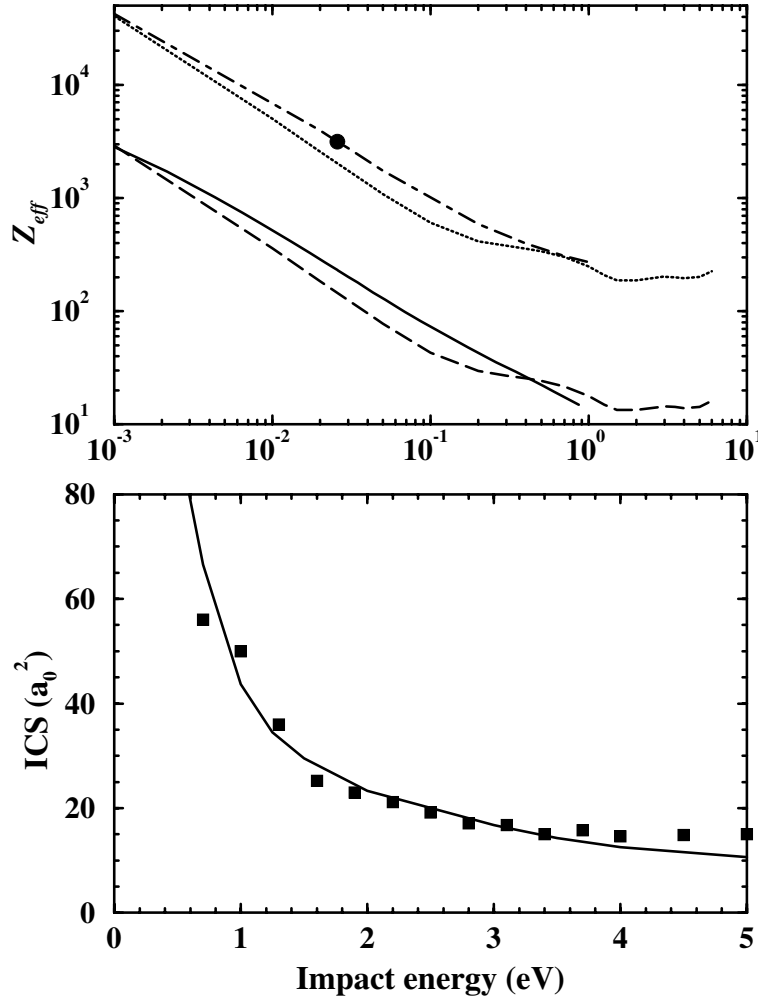


Figure 4: Integral cross section (ICS) and annihilation parameter (Z_{eff}) for e^+ -C₂H₂ scattering. Upper frame(Z_{eff}): dotted line: SMC calculation of Ref. [5] (overestimated by a factor of $Z = 14$); dot-dashed line: SMC calculation of Ref. [5] maxwellian averaged over incident positron momentum distribution (also overestimated by a factor of $Z = 14$); dashed line: corrected result of Ref. [5] (maxwellian unaveraged); solid line: corrected result of Ref. [5] (maxwellian averaged); circle: measurement of Ref. [12]. Lower frame (ICS): solid line: SMC calculation of Ref. [5]; squares: experimental data of Ref. [13].

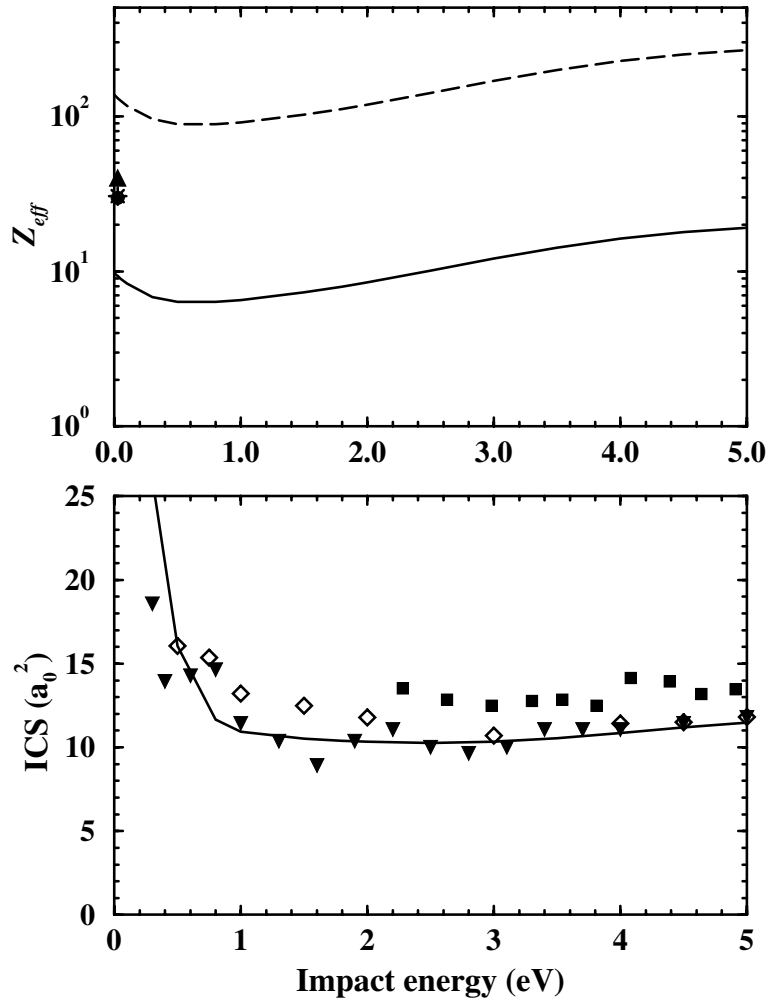


Figure 5: Integral cross section (ICS) and annihilation parameter (Z_{eff}) for e^+ -N₂ scattering. Upper frame (Z_{eff}): dashed line: SMC calculation of Ref. [5] (overestimated by a factor of $Z = 14$); solid line: corrected result of Ref. [5]; circle: measurement of Coleman and Griffith. [14]; star: measurement of Heyland *et al.* [14]; triangle up: measurement of Shrama and McNutt [14]. Lower frame (ICS): solid line: SMC calculation of Ref. [5]; squares: experimental data of Charlton *et al.* [8]; open diamonds: experimental data of Hoffman *et al.* [9]; down triangles: experimental data of Sueoka and Hamada [15].

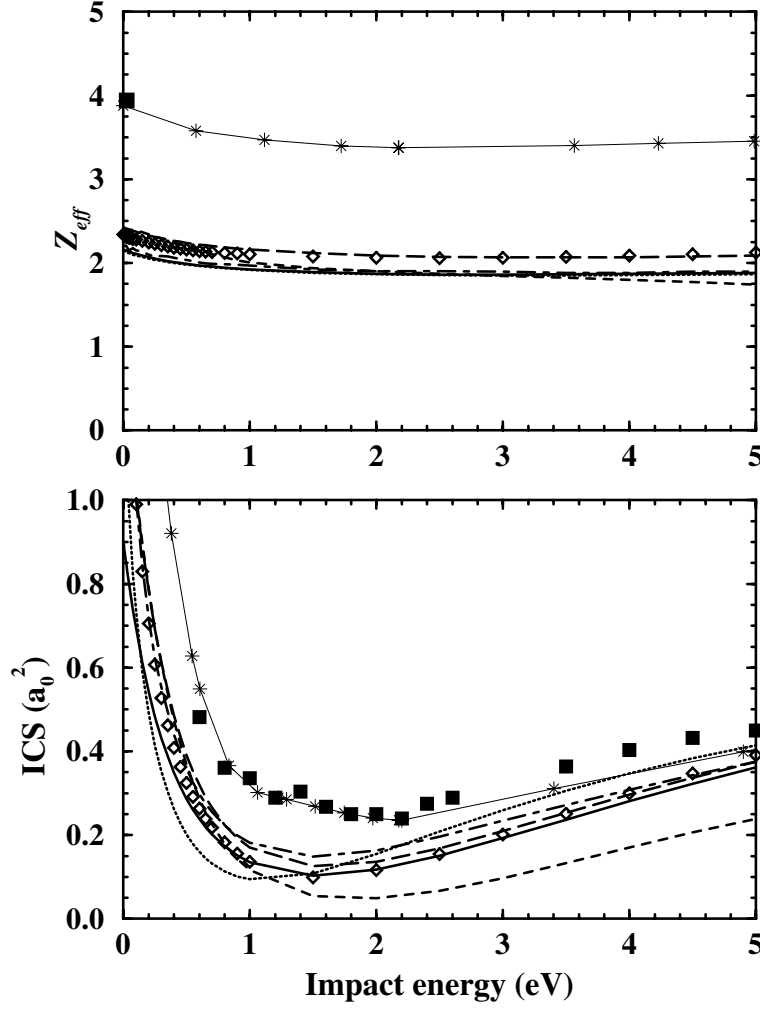


Figure 6: Integral cross section (ICS) and annihilation parameter (Z_{eff}) for e^+ -He scattering. Solid lines: SMC calculation of Ref. [2]; dotted lines: present calculation (basis 1); dashed lines: present calculation (basis 2); long-dashed lines: present calculation (basis 3); dot-dashed lines: present calculation (basis 4); open diamonds: present calculation (basis 5); thin solid lines with stars: *ab-initio* calculation of Ref. [21]; filled squares: experimental data (same as in Fig. 1).

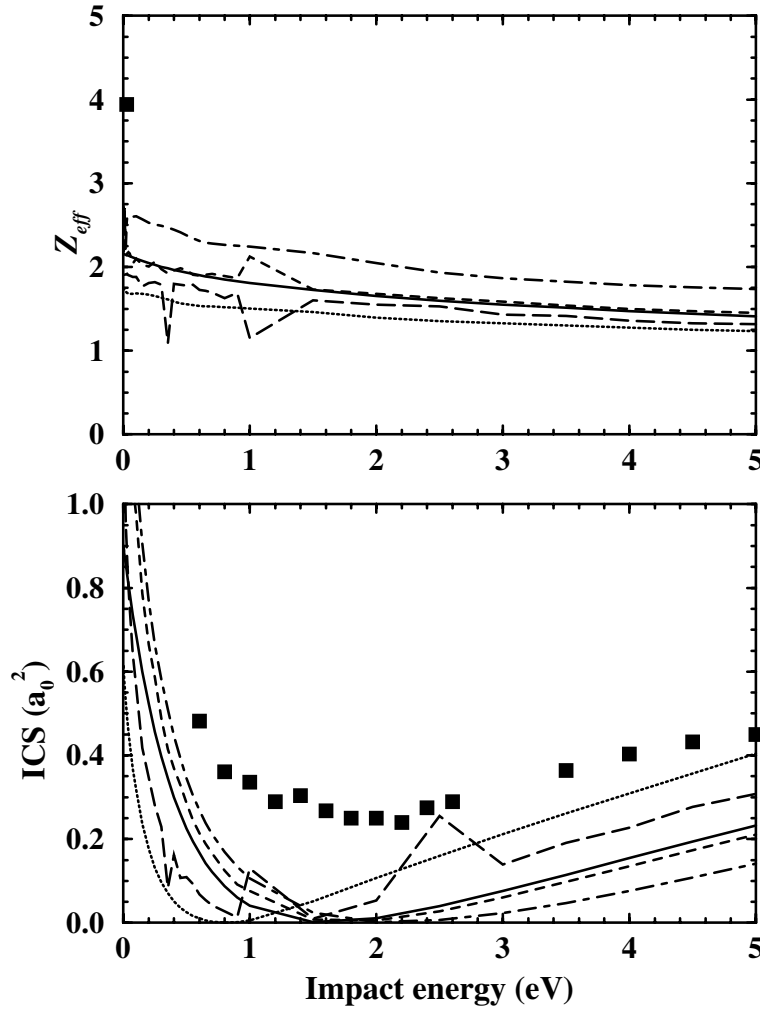


Figure 7: Integral cross section (ICS) and annihilation parameter (Z_{eff}) for e^+ -He scattering. Solid lines: SMC calculation of Ref. [2]; dotted lines: present calculation (basis 6); dashed lines: present calculation (basis 7); long-dashed lines: present calculation (basis 8); dot-dashed lines: present calculation (basis 9); filled squares: experimental data (same as in Fig. 1).

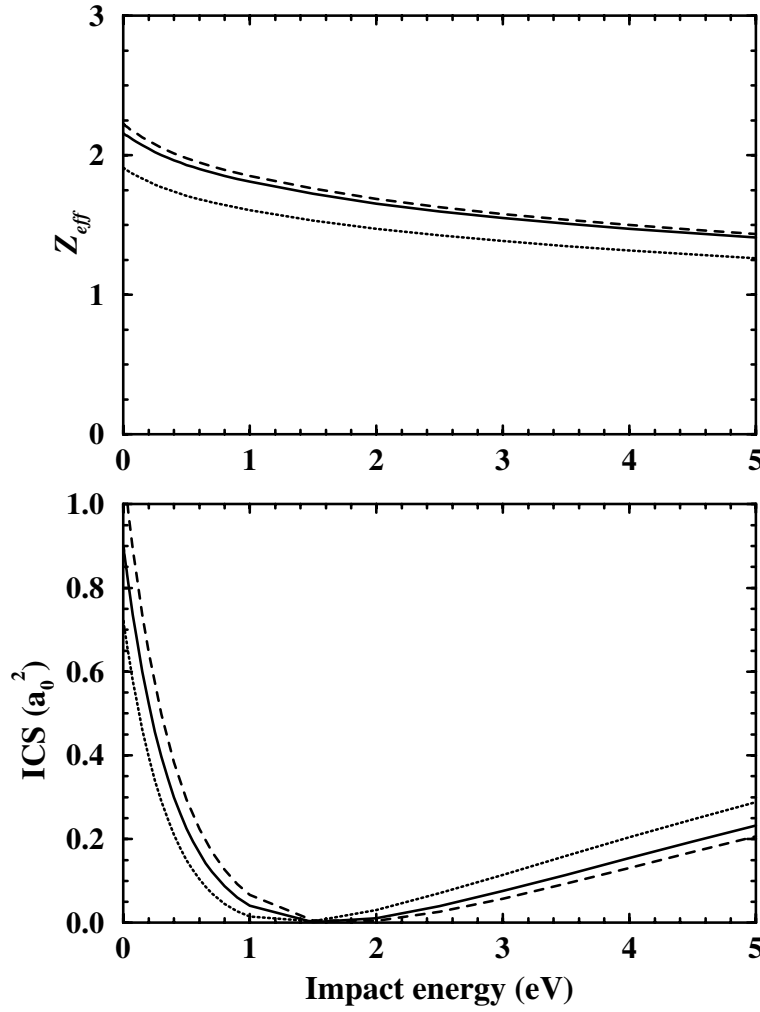


Figure 8: Integral cross section (ICS) and annihilation parameter (Z_{eff}) for e^+ -He scattering. All calculation were performed with the basis set of Ref. [2], and only A_g symmetry contribution is presented. Solid lines: full CIS approximation (718 configurations); dotted lines: CIS approximation within MVO subspace (419 configurations); dashed lines: Full CIS plus CID within MVO subspace (6660 configurations).

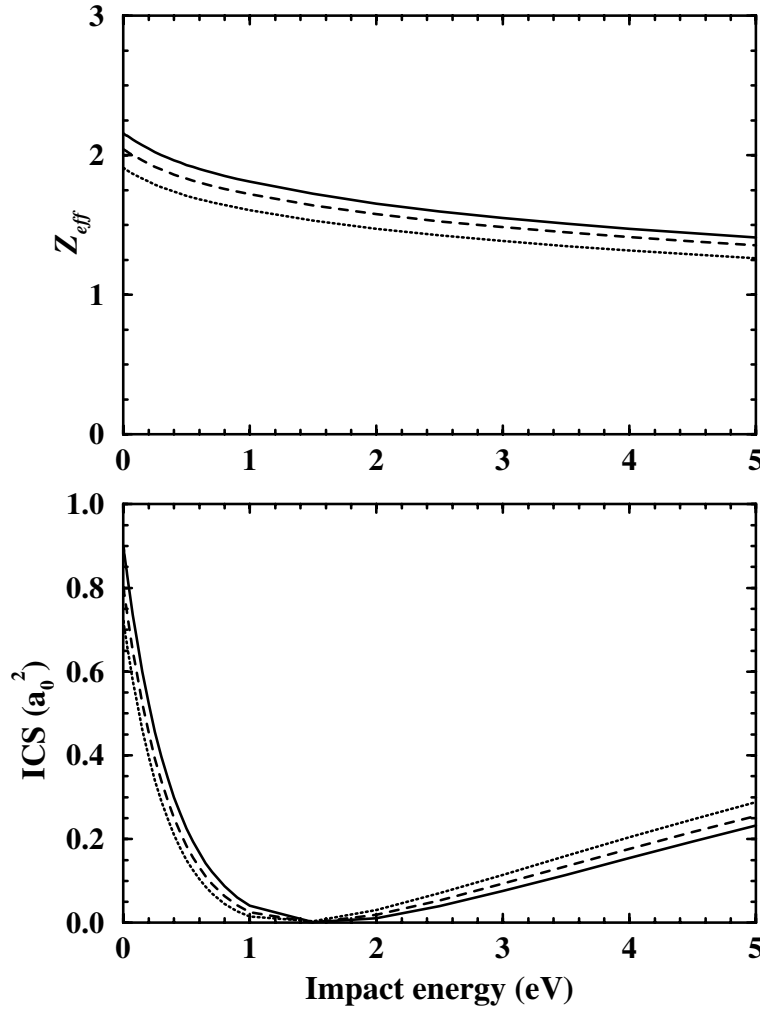


Figure 9: Integral cross section (ICS) and annihilation parameter (Z_{eff}) for e^+ -He scattering. All calculation were performed with the basis set of Ref. [2] and only A_g symmetry contribution is presented. Solid lines: full CIS approximation (718 configurations); dotted lines: CIS approximation within MVO subspace (419 configurations); dashed lines: CIS approximation within CORB subspace (419 configurations).

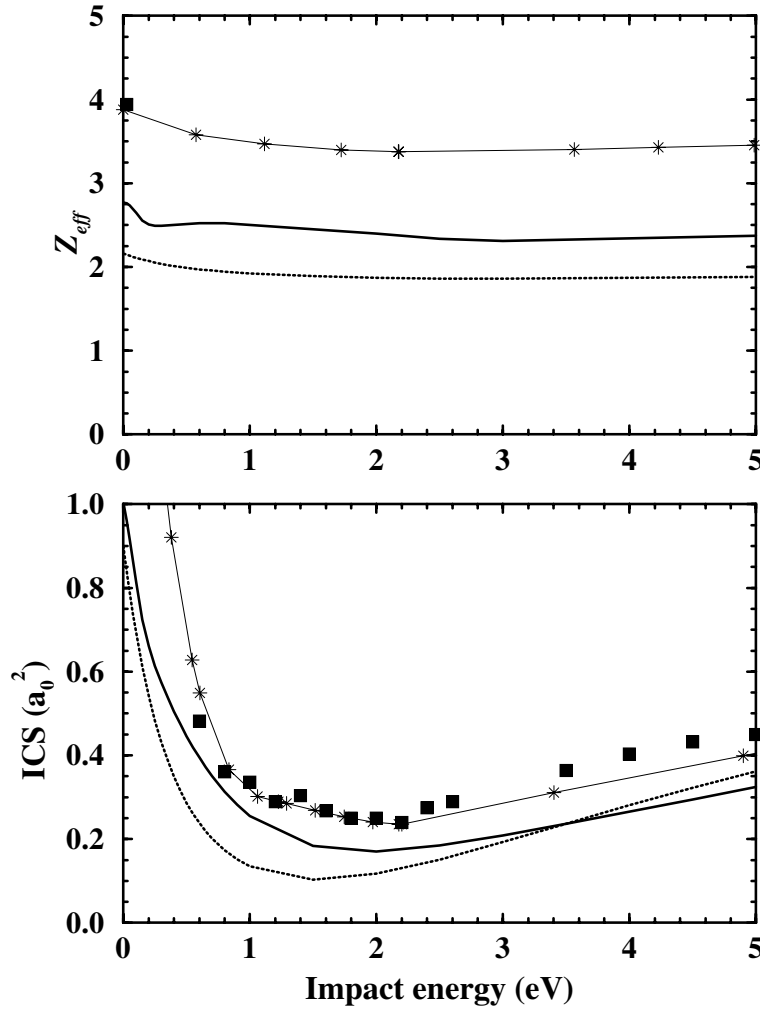


Figure 10: Integral cross section (ICS) and annihilation parameter (Z_{eff}) for e^+ -He scattering. Dotted lines SMC calculations of Ref. [2]. Solid lines: present calculation (basis 10); dotted lines: full CIS approximation (718 configurations); thin lines with stars: *ab-initio* calculation of Ref. [21]; squares: experimental data (same as in Fig 6).

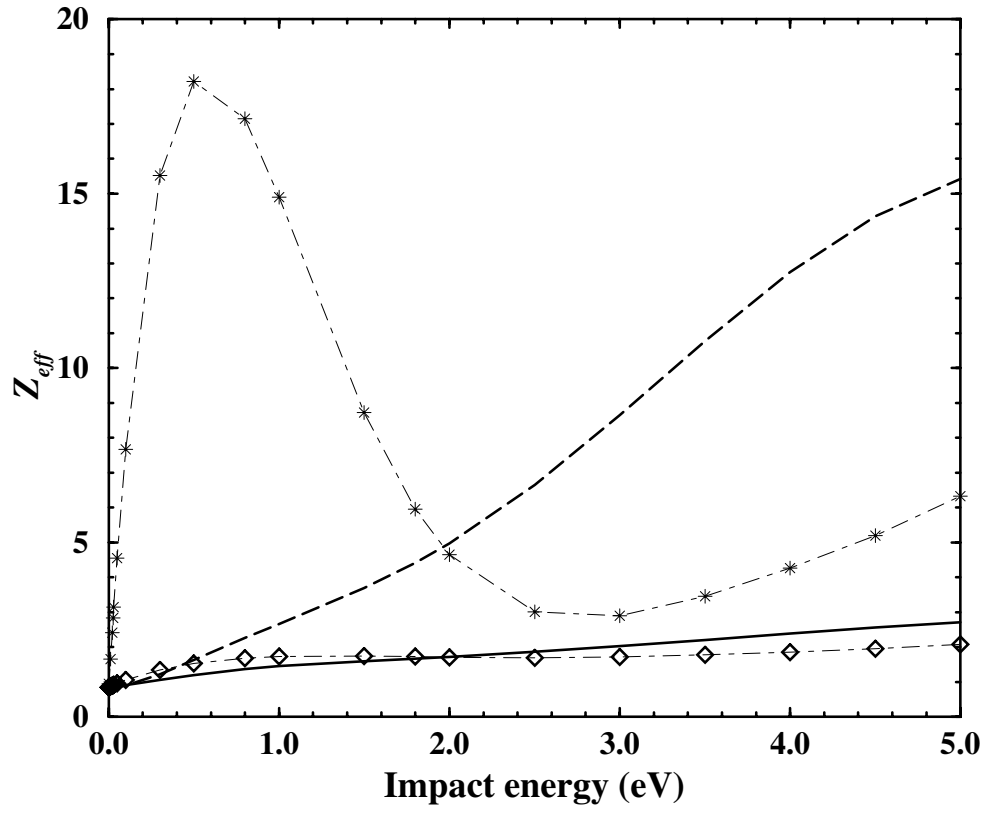


Figure 11: Static Z_{eff} calculations for e^+-N_2 scattering. dashed line: calculation performed with the basis of Ref. [5]; solid line: calculation performed with the basis of Ref. [5] without any contraction; thin dot-dashed line with stars: calculation performed with the basis of Gianturco and Mukherjee [23]; thin dot-dashed line with diamonds: calculation performed with the basis of Gianturco and Mukherjee [23] without any contraction.

Table 1: Corrected Z_{eff} of Refs. [2, 3, 4, 5] (not averaged over incident positron momenta).

Energy (eV)	He	H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	N ₂
0.001	2.158	7.546	159.6	2901.0	9.782
0.005	2.156	7.504	134.3	688.6	9.706
0.01	2.153	7.452	111.0	359.7	9.615
0.0257	2.145	7.296	72.64	145.1	9.341
0.05	2.134	7.071	47.50	77.63	8.959
0.075	2.122	6.860	34.91	58.08	8.613
0.1	2.111	6.667	28.03	43.16	8.304
0.3	2.038	5.562	12.84	27.06	6.839
0.5	1.989	4.967	11.03	24.16	6.350
0.7	1.957	4.601	11.15	21.61	6.285
1.0	1.924	4.276	10.98	17.74	6.533
1.5	1.890	4.013	11.81	13.43	7.320
2.0	1.871	3.879	13.12	13.44	8.492
2.5	1.863	3.798	14.26	13.78	10.10
3.0	1.861	3.748	15.03	14.44	12.09
3.5	1.864	3.726	15.32	14.24	14.23
4.0	1.869	3.726	15.32	13.96	16.26
4.5	1.875	3.746	15.25	13.99	17.94
5.0	1.882	3.780	15.14	14.32	19.08

Table 2: **Basis 1.** *Corner* and *Face* refer, respectively, to extra centers placed on the corners and on the centers of the faces of a cube, centered at the atomic nucleus, whose size is $2 a_0$.

Center	Type	Exponent	Coefficient
He	<i>s</i>	98.12430	0.028745
He	<i>s</i>	14.76890	0.208061
He	<i>s</i>	3.318830	0.837635
He	<i>s</i>	0.874047	1.000000
He	<i>s</i>	0.244564	1.000000
He	<i>s</i>	0.081521	1.000000
He	<i>s</i>	0.027173	1.000000
He	<i>s</i>	0.009057	1.000000
He	<i>s</i>	0.003019	1.000000
He	<i>s</i>	0.001006	1.000000
He	<i>s</i>	0.000335	1.000000
He	<i>p</i>	3.000000	1.000000
He	<i>p</i>	0.750000	1.000000
He	<i>p</i>	0.187500	1.000000
He	<i>p</i>	0.062500	1.000000
He	<i>p</i>	0.020833	1.000000
He	<i>p</i>	0.006944	1.000000
He	<i>p</i>	0.002314	1.000000
He	<i>p</i>	0.000771	1.000000
Face	<i>s</i>	5.000000	1.000000
Face	<i>s</i>	0.500000	1.000000
Corner	<i>p</i>	2.500000	1.000000
Corner	<i>p</i>	0.100000	1.000000

Table 3: **Basis 2.** *IC* and *OC* are, respectively, extra centers placed on the corners of the inner cube and of the outer ones. There is a 3–dimensional arrangement of cubes: a central one, and six others, adjacent to its faces. (The overall arrange forms a 3–dimensional cross of cubes.) The length of the sizes is $1 a_0$.

Center	Type	Exponent	Coefficient
He	<i>s</i>	98.12430	0.028745
He	<i>s</i>	14.76890	0.208061
He	<i>s</i>	3.318830	0.837635
He	<i>s</i>	0.874047	1.000000
He	<i>s</i>	0.244564	1.000000
He	<i>s</i>	0.081521	1.000000
He	<i>s</i>	0.027173	1.000000
He	<i>p</i>	3.000000	1.000000
He	<i>p</i>	0.750000	1.000000
He	<i>p</i>	0.187500	1.000000
He	<i>p</i>	0.062500	1.000000
He	<i>p</i>	0.020833	1.000000
IC	<i>s</i>	0.450000	1.000000
IC	<i>s</i>	0.750000	1.000000
OC	<i>s</i>	0.500000	1.000000
OC	<i>s</i>	0.075000	1.000000

Table 4: **Basis 3.** Same as basis 2 for He, with the following extra functions placed on the corners and on the centers of the faces of a single cube (size $2 a_0$.)

Center	Type	Exponent	Coefficient
Face	<i>s</i>	5.000000	1.000000
Face	<i>s</i>	0.500000	1.000000
Corner	<i>d</i>	0.360000	1.000000
Corner	<i>d</i>	0.100000	1.000000

Table 5: **Basis 4.** Same as basis 1, with the following extra functions:

Center	Type	Exponent	Coefficient
Face	<i>s</i>	0.500000	1.000000
Face	<i>s</i>	0.125000	1.000000
Face	<i>s</i>	0.031250	1.000000
Face	<i>s</i>	0.007812	1.000000
Face	<i>s</i>	0.001953	1.000000
Corner	<i>s</i>	1.000000	1.000000
Corner	<i>s</i>	0.062500	1.000000
Corner	<i>s</i>	0.015625	1.000000
Corner	<i>s</i>	0.003906	1.000000
Corner	<i>s</i>	0.000976	1.000000

Table 6: **Basis 5.** Same as basis 1 for the He basis. Thirty eight extra s -type Gaussians were spread over a sphere of radius $2.0 a_0$.

Center	Type	Exponent	Coefficient
Sphere	s	0.5	1.000000
Sphere	s	0.05	1.000000

Table 7: **Basis 6.** The exponents of the seven most diffuse s -type Gaussians were fitted to the semi-empirical polarization potential of Mitroy and Ivanov [17].

Center	Type	Exponent	Coefficient
He	s	98.12430	0.028745
He	s	14.76890	0.208061
He	s	3.318830	0.837635
He	s	0.874047	1.000000
He	s	0.244564	1.000000
He	s	0.146352	1.000000
He	s	0.063720	1.000000
He	s	0.028938	1.000000
He	s	0.013324	1.000000
He	s	0.006163	1.000000
He	s	0.002854	1.000000
He	s	0.001322	1.000000
He	p	3.000000	1.000000
He	p	0.750000	1.000000
He	p	0.187500	1.000000
He	p	0.062500	1.000000
He	p	0.020833	1.000000
He	p	0.006944	1.000000

Table 8: **Basis 7.** Same as basis 6, with extra functions place on the corners and on the centers of the faces of a cube (size length = $2 a_0$).

Center	Type	Exponent	Coefficient
Face	s	0.500000	1.000000
Face	s	0.125000	1.000000
Face	s	0.031250	1.000000
Face	s	0.007812	1.000000
Face	s	0.001953	1.000000
Corner	s	1.000000	1.000000
Corner	s	0.250000	1.000000
Corner	s	0.062500	1.000000
Corner	s	0.015625	1.000000
Corner	s	0.003906	1.000000
Corner	s	0.000976	1.000000

Table 9: **Basis 8**. Same as basis 1. The following added exponents are given by Nestmann and Peyerimhoff [18], and placed on the centers of the faces of the cube.

Center	Type	Exponent	Coefficient
Face	s	0.518816	1.000000
Face	s	0.129704	1.000000
Face	s	0.032426	1.000000
Face	s	0.026339	1.000000
Face	s	0.021422	1.000000
Face	s	0.017417	1.000000
Face	s	0.014235	1.000000
Face	s	0.011477	1.000000
Face	s	0.009211	1.000000

Table 10: **Basis 9**. Same as basis 5, with inclusion of Gaussian functions fitted to the positronium ground state.

Center	Type	Exponent	Coefficient
He	s	1.81775D-04	-0.2059
He	s	2.54121D-04	0.4553
He	s	4.70655D-04	-0.5704
He	s	7.97454D-04	0.5949
He	s	1.01511D-03	-0.2666
He	s	4.83362D-04	-0.2059
He	s	6.75740D-04	0.4553
He	s	1.25153D-03	-0.5704
He	s	2.12053D-03	0.5949
He	s	2.69929D-03	-0.2666
He	s	7.18861D-04	-0.2059
He	s	1.00497D-03	0.4553
He	s	1.86129D-03	-0.5704
He	s	3.15367D-03	0.5949
HE	s	4.01441D-03	-0.2666

Table 11: **Basis 10.** *Corner* refer to extra centers placed on the corners and on the centers of the faces of a cube, centered at the atomic nucleus, whose size is $2 a_0$.

Center	Type	Exponent	Coefficient
He	<i>s</i>	98.124300	0.028745
He	<i>s</i>	14.768900	0.208061
He	<i>s</i>	3.318830	0.837635
He	<i>s</i>	0.874047	1.000000
He	<i>s</i>	0.750000	1.000000
He	<i>s</i>	0.244564	1.000000
He	<i>s</i>	0.146352	1.000000
He	<i>s</i>	0.063720	1.000000
He	<i>s</i>	0.028938	1.000000
He	<i>s</i>	0.007234	1.000000
He	<i>p</i>	3.000000	1.000000
He	<i>p</i>	0.750000	1.000000
He	<i>p</i>	0.244564	1.000000
He	<i>p</i>	0.146352	1.000000
He	<i>p</i>	0.063720	1.000000
He	<i>d</i>	3.000000	1.000000
He	<i>d</i>	0.750000	1.000000
He	<i>d</i>	0.244564	1.000000
He	<i>d</i>	0.146352	1.000000
He	<i>d</i>	0.063720	1.000000
Corner	<i>s</i>	0.750000	1.000000
Corner	<i>p</i>	0.750000	1.000000
Corner	<i>d</i>	0.750000	1.000000

Table 12: Basis set of Ref. [5] for N₂.

Center	Type	Exponent	Coefficient
N	<i>s</i>	5909.440	0.006240
N	<i>s</i>	887.4510	0.047669
N	<i>s</i>	204.7490	0.231317
N	<i>s</i>	59.83760	0.788869
N	<i>s</i>	19.99810	0.792912
N	<i>s</i>	2.686000	0.323609
N	<i>s</i>	7.192700	1.000000
N	<i>s</i>	0.700000	1.000000
N	<i>s</i>	0.213300	1.000000
N	<i>s</i>	0.038820	1.000000
N	<i>p</i>	26.78600	0.038244
N	<i>p</i>	5.956400	0.243846
N	<i>p</i>	1.707400	0.817193
N	<i>p</i>	0.531400	1.000000
N	<i>p</i>	0.165400	1.000000
N	<i>p</i>	0.044270	1.000000
N	<i>d</i>	0.530000	1.000000
N	<i>d</i>	0.260000	1.000000
N	<i>d</i>	0.125000	1.000000

Capítulo 5

Resultados para espalhamento de elétrons

O espalhamento de elétrons foi estudado em três diferentes níveis: (i) aproximação estático-troca (ET), na qual a nuvem eletrônica do alvo é mantida congelada durante a colisão; (ii) aproximação estático-troca com polarização (ETP), que incorpora efeitos de polarização ao espalhamento elástico; e (iii) acoplamento multicanal, incluindo diferentes canais abertos (excitação eletrônica) e fechados (polarização). Os sistemas tratados na aproximação ET foram H_2X (X: O, S, Se e Te) e trimetilarsênio (TMAs), enquanto fluorometanos (CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 e CF_4), na aproximação ETP. O alvo escolhido para estudo do acoplamento multicanal foi a água (H_2O).

As seções de choque obtidas para H_2X , TMAs e fluorometanos foram publicadas. Apresentaremos aqui apenas breves discussões complementares aos artigos, que se encontram anexados a este capítulo (*Low-energy electron scattering by H_2O , H_2S , H_2Se and H_2Te , Cross sections for elastic scattering of low-energy electrons by trimethylarsine (TMAs) e Low-energy electron scattering by CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 and CF_4 .*)

5.1 Excitações rotacionais de piões assimétricos

Nosso grupo de pesquisa dispunha de códigos computacionais para estimativa de excitações rotacionais de piões esféricos e simétricos [98]¹. Havia, entretanto, demanda por programas que estendessem esse tipo de cálculo a piões assimétricos, pois, como diversos alvos desse tipo vem sendo estudados, a resolução rotacional das seções de choque amplia as possibilidades de publicação do grupo.

Além do interesse intrínseco na obtenção das seções de choque para excitações rotacionais, os programas desenvolvidos são úteis ao estudo do espalhamento elástico por alvos polares. O longo alcance do potencial do momento de dipolo ($\sim r^{-2}$) implica o acoplamento de grande número de ondas parciais, exigindo a combinação do Método Multicanal de Schwinger (SMC) com a primeira aproximação de Born (PTB). Se utilizarmos essa aproximação, considerando apenas o potencial do momento de dipolo,

¹ A Hamiltoniana rotacional de um corpo rígido pode ser escrita na forma

$$H_{rot} = \frac{L_x^2}{2I_{xx}} + \frac{L_y^2}{2I_{yy}} + \frac{L_z^2}{2I_{zz}},$$

onde L_x , L_y e L_z são as componentes cartesianas do operador de momento angular, enquanto I_{xx} , I_{yy} e I_{zz} , os momentos de inércia. As eventuais degenerescências desses momentos permitem classificar os rotores em *piões esféricos* ($I_{xx} = I_{yy} = I_{zz} \equiv I$), *simétricos* ($I_{xx} = I_{yy} \neq I_{zz}$) ou *assimétricos* ($I_{xx} \neq I_{yy} \neq I_{zz}$).

Low-energy electron scattering by H₂O, H₂S, H₂Se, and H₂Te

Márcio T. do N. Varella

Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

Márcio H. F. Bettega

Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Caixa Postal 19081, 81531-990 Curitiba, Paraná, Brazil

Marco A. P. Lima and Luiz G. Ferreira

Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

(Received 19 August 1998; accepted 15 July 1999)

We report elastic differential, integral, and momentum transfer cross-sections for H₂X molecules (X: O, S, Se, and Te) obtained at the static exchange level of approximation. The energy range considered was from 2 up to 30 eV for H₂O and from 5 up to 30 eV for the other molecules. Our calculations were performed with the Schwinger multichannel method with pseudopotentials [M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993)], combined with a Born closure procedure in order to account for the long-range potential due to the permanent dipole moment of the targets. Our calculated cross-sections for H₂O and H₂S are in good agreement with other theoretical results. Agreement with available experimental data is also encouraging. It was found that molecular size plays a crucial role in the scattering process. The influence of heavy and H atoms in the collisions is also discussed. For the integral cross-sections of the heavier molecules we also investigated incident energies below 5 eV, looking for possible shape resonances. Through the symmetry decomposition of the integral cross-sections and the eigenphase sum analysis, we found shape resonances for H₂S, H₂Se, and H₂Te at the B₂ symmetry. For H₂Te, we have also found a shape resonance at the A₂ symmetry. For all molecules a very broad structure was found at the A₁ symmetry. This is the first work to report such resonances for H₂Se and H₂Te. © 1999 American Institute of Physics. [S0021-9606(99)01438-5]

I. INTRODUCTION

The excitation of molecular targets by low-energy electrons is an important energy-loss mechanism in molecular gases, playing a relevant role in determining the electron-velocity distribution in a gaseous discharge, in electron drift experiments, and in the ionosphere of Earth and other planets.¹ One may also find technological processes, such as the description of cold plasma,² in which e^- -molecule collisions are of interest. It follows that the knowledge of elastic and inelastic cross-sections for a wide range of molecular systems is a very important subject.

In the past few years, the Schwinger multichannel method with pseudopotentials (SMCPP)³ has been applied to calculate elastic^{4,5} and rotationally inelastic⁶⁻⁸ cross-sections for electron scattering by molecules of arbitrary geometry. The SMCPP is an entirely *ab initio* method and uses only square-integrable functions (Cartesian Gaussian functions) to represent the scattering eigenfunctions. When the molecular targets have many electrons, however, *ab initio* calculations quickly run into computational limitations, due to the need for very large basis sets. The use of norm-conserving pseudopotentials (PP), however, considerably reduces the computational effort. In the SMCPP approach, only the valence electrons are described in a usual many-body framework (Hartree-Fock approximation in our case), the core

electrons being replaced by the PP. Since we use the norm-conserving PP of Bachelet, Haman, and Schlüter (BHS),⁹ our pseudowave-functions are nodeless and smooth. Reduced basis sets result because of the following basic reasons: (i) there is no need to take core electrons into account, and (ii) there are no nodes in the pseudowavefunctions to be described. The use of BHS pseudopotentials also brings the advantage of incorporating relativistic corrections, which are important for heavier atoms.

The SMCPP procedure has allowed calculations of elastic and rotationally inelastic cross-sections for heavier targets, such as XH₄ (X: C, Si, Ge, Sn, and Pb),^{6,10} XH₃ (X: N, P, As and Sb),^{7,11} CX₄ (X: F, Cl), and SiY₄ (Y: Cl, Br, and I).^{4,8} In the present work, we have extended our calculations to the family of molecules H₂O, H₂S, H₂Se, and H₂Te. We report integral, differential, and momentum transfer elastic cross-sections obtained at the fixed-nuclei static exchange approximation, which agree with available experimental data.

Since all the molecules treated here possess permanent dipole moments, the fixed-nuclei scattering amplitudes diverge in the forward scattering direction ($\theta=0$). Although the SMCPP procedure is useful to overcome this computational limitation, its numerical nature makes it impossible to couple infinite partial waves and, as a result, it will not show the expected divergent behavior in the elastic cross-sections.

This very problem was found in the study of the XH_3 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) family, and the following scheme was applied to deal with the long-range dipole moment interaction:⁷ the SMCPP method was used to describe the short-range part of the interaction (lower partial waves). Intermediate-range and long-range parts were treated through closure formulas, where the intermediate partial waves were obtained through the first Born full interaction potential. The higher partial waves ($l \rightarrow \infty$) were calculated using the first Born approximation (FBA) of the dipole moment potential. Within the energy range studied ($7.5 \text{ eV} \leq E \leq 30 \text{ eV}$), it was found that the calculation of such intermediate partial waves is not necessary. The combination of the SMCPP method with the FBA of the dipole moment potential yielded fair results, and, for molecules with small permanent dipole moments (SbH_3 , for example), the SMCPP was sufficient, providing faithful cross-sections for $5^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$.

Previous studies on H_2S (Refs. 12–14) reported the existence of a shape resonance at energies around 5 eV at the B_2 symmetry and a broad peak at the A_1 symmetry for energies around 8 eV. In order to seek for these resonances in the integral cross-sections of the heavier molecules, we have also considered energies below 5 eV in our static-exchange calculations.

The theoretical formulation of the method will be given in Sec. II, while Sec. III will deal with computational aspects. The results and discussions will be presented in Sec. IV, and our conclusions will be shown in Sec. V.

II. THEORETICAL FORMULATION

Both SMC^{15,16} and SMCPP³ methods are well discussed in the literature, and only key steps will be given here. The working expression for the scattering amplitude is given by

$$[f_{\vec{k}_i, \vec{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (A^{(+)-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (1)$$

where

$$A^{(+)} = \frac{\hat{H}}{N+1} - \frac{(\hat{H}P + P\hat{H})}{2} + \frac{(VP + PV)}{2} - VG_p^{(+)}V. \quad (2)$$

In the above expressions, $S_{\vec{k}_i}$ is the product of a target state and a free wave with momentum $\vec{k}_i$, i.e., a solution of the unperturbed Hamiltonian H_0 ; V is the interaction potential between the target and the incident electron ($H = H_0 + V$); χ_m are $(N+1)$ -particle Slater determinants used to expand the trial scattering wave function; $\hat{H} = E - H$ is the total collision energy minus the full Hamiltonian; P is a projection operator onto the open channel space; and $G_p^{(+)}$ is the free-particle Green's function projected onto the P -space. All matrix elements but those of $\langle \chi_m | VG_p^{(+)}V | \chi_n \rangle$, which we call VGV matrix elements, can be calculated analytically. The numerical evaluation of VGV matrix elements¹⁶ is the most time-consuming step of the SMC code, and is drastically reduced with the use of PP.

The Born closure procedure is discussed elsewhere,¹⁷ and we will only give the key steps. The idea is to rotationally resolve the SMCPP elastic scattering amplitudes, and to

apply the Born closure procedure for the dipole-allowed $00 \rightarrow 10$ rotational excitation. Within the adiabatic nuclei rotation (ANR) approximation, the $J\tau M \rightarrow J'\tau'M'$ rotational excitation scattering amplitude for an asymmetric top will be given by

$$f(J\tau M \rightarrow J'\tau'M'; k_{\text{in}}, \vec{k}'_{\text{out}}) = \langle \Psi_{J'\tau'M'}^s(\Omega) | f^{\text{lab}}(k_{\text{in}}, \vec{k}'_{\text{out}}, \Omega) | \Psi_{J\tau M}^s(\Omega) \rangle. \quad (3)$$

In the expression above, f^{lab} is the elastic SMCPP scattering amplitude, written in the laboratory-fixed frame (LF); $\Psi_{J\tau M}^s$ is the rotational eigenfunction of an asymmetric top; J is the molecular total angular momentum; M is its projection onto the LF quantization axis; τ is a pseudoquantum number; $\Omega \equiv (\alpha, \beta, \gamma)$ are the Euler angles that define the transformation from the body-fixed frame (BF) to the LF; and $\vec{k}_{\text{in}}$ and $\vec{k}'_{\text{out}}$ are, respectively, incident and outgoing wave vectors, written in the LF.

The FBA rotational scattering amplitude is written as

$$f^{\text{FBA}}(J\tau M \rightarrow J'\tau'M'; \vec{k}'_{\text{out}}) = \int d\Omega \Psi_{J'\tau'M'}^{s*}(\Omega) f_{\text{FBA}}^{\text{DIP}}(\beta, \gamma, \vec{k}'_{\text{out}}) \Psi_{J\tau M}^s(\Omega), \quad (4)$$

where

$$f_{\text{FBA}}^{\text{DIP}}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2i \frac{\vec{D} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f)}{|\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2}. \quad (5)$$

It is to be observed that $f_{\text{FBA}}^{\text{DIP}}$ is the dipole moment potential expression for the scattering amplitude in the first Born approximation, and $\vec{D}$, the molecular dipole moment. In order to take long-range effects into account, the Born closure procedure is applied for the dipole-allowed $00 \rightarrow 10$ rotational excitation, for which one finds

$$f^{\text{lab}}(J\tau M \rightarrow J'\tau'M'; \vec{k}'_{\text{out}}) = f^{\text{FBA}}(J\tau M \rightarrow J'\tau'M'; \vec{k}'_{\text{out}}) + \sum_{l=0}^{l_1} [f_{l\mu}^{\text{SMCPP}}(k_{\text{in}}, k_{\text{out}}) - f_{l\mu}^{\text{FBA}}(k_{\text{in}}, k_{\text{out}})] Y_{l\mu}(\vec{k}'_{\text{out}}), \quad (6)$$

where the coefficients of expansion of Eqs. (3) and (4) are in spherical harmonics (Y_{lm}).

The rotational excitation cross-sections will be given by

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(J\tau \rightarrow J'\tau'; \theta'_{\text{out}}) &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{(2J+1)} \sum_{M=-J}^J \sum_{M'=-J'}^{J'} \frac{k_{J'\tau'}}{k_{J\tau}} \\ &\times \int_0^{2\pi} d\phi |f_{J\tau M \rightarrow J'\tau'M'}|^2. \end{aligned} \quad (7)$$

The elastic cross-section can then be obtained by summing up the rotationally resolved cross-sections. It is a good strategy to use the Born closure in the $00 \rightarrow 10$ rotational excitation scattering amplitude, instead of in the elastic (unre-

TABLE I. Cartesian Gaussians basis sets.

	H		O		S		Se		Te
	Exponent		Exponent		Exponent		Exponent		Exponent
<i>s</i>	13.236 80	<i>s</i>	13.584 83	<i>s</i>	7.382 2570	<i>s</i>	6.207 805	<i>s</i>	4.155 929
<i>s</i>	1.972 460	<i>s</i>	6.100 150	<i>s</i>	2.063 1670	<i>s</i>	1.430 724	<i>s</i>	2.903 283
<i>s</i>	0.435 714	<i>s</i>	1.149 338	<i>s</i>	0.878 0090	<i>s</i>	0.648 446	<i>s</i>	0.966 967
<i>s</i>	0.109 852	<i>s</i>	0.401 369	<i>s</i>	0.245 1610	<i>s</i>	0.267 016	<i>s</i>	0.657 771
		<i>s</i>	0.137 458	<i>s</i>	0.061 6300	<i>s</i>	0.087 372	<i>s</i>	0.199 320
				<i>s</i>	0.015 5600	<i>s</i>	0.042 807	<i>s</i>	0.059 653
<i>p</i>	0.341 264	<i>p</i>	10.336 98	<i>p</i>	6.757 3730	<i>p</i>	5.451 587	<i>p</i>	3.841 243
<i>p</i>	0.080 694	<i>p</i>	2.918 040	<i>p</i>	2.086 9100	<i>p</i>	1.715 577	<i>p</i>	1.075 123
<i>p</i>	0.026 822	<i>p</i>	0.938 357	<i>p</i>	0.692 7260	<i>p</i>	0.421 179	<i>p</i>	0.578 687
		<i>p</i>	0.316 141	<i>p</i>	0.268 6020	<i>p</i>	0.127 967	<i>p</i>	0.275 698
		<i>p</i>	0.109 323	<i>p</i>	0.095 9360	<i>p</i>	0.029 344	<i>p</i>	0.138 669
				<i>p</i>	0.021 4860	<i>p</i>	0.013 107	<i>p</i>	0.083 686
		<i>d</i>	1.698 204	<i>d</i>	1.689 0350	<i>d</i>	0.522 708	<i>d</i>	1.831 258
		<i>d</i>	0.455 259	<i>d</i>	0.476 3170	<i>d</i>	0.200 190	<i>d</i>	0.248 219
		<i>d</i>	0.146 894	<i>d</i>	0.151 5580	<i>d</i>	0.079 288	<i>d</i>	0.090 505

solved) scattering amplitude, because it is possible to take advantage of the rotational energy transfer to make $|\vec{k}_{\text{in}}| \neq |\vec{k}'_{\text{out}}|$ in Eq. (5), therefore avoiding divergence in the differential cross-sections at $\theta=0$.

III. COMPUTATIONAL PROCEDURES

In our calculations, the valence part of the target state was described by a single configuration wave-function, obtained at the Hartree–Fock approximation, in which no correlation effects are included. However, by construction, the PP includes core–core and core–valence correlation.⁹ The Cartesian Gaussian basis sets employed in the description of the target and in the representation of the scattering orbitals are shown in Table I. For the water molecule, extra scattering basis functions were added: one *p* (exponent 0.027 331) function on the O atom; one *s* function (exponent 0.045 819) on the mid-point of the line joining the H atoms; and one *s* function (exponent 0.045 819) centered on the point obtained by reflection of the coordinates of the last extra *s* function on the Oxy plane. As a result, we have used a 68 function basis set to describe the $e^- - \text{H}_2\text{O}$ scattering process. For all atoms, the basis sets were generated by a variational method,¹⁸ where linear combinations of Gaussian functions are fitted to the radial atomic pseudowavefunctions. For the heavier molecules, scattering orbitals are distributed by symmetry as follows: 29 for A_1 , 18 for B_2 , 11 for B_1 , and 6 for A_2 . For water, one finds: 31 for A_1 , 19 for B_2 , 12 for B_1 , and 6 for

A_2 . All calculations were performed at the experimental geometries, given in Table II. Calculated and experimental dipole moments are shown in Table III.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

The water molecule has been widely studied both theoretically^{19–25} and experimentally.^{26–29} We will therefore briefly present our new calculations only for completeness.

In Figs. 1 and 2, we show elastic (rotationally summed) differential cross-sections (DCS) for H_2O at 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, and 30 eV. Although obtained at the static-exchange (SE) level of approximation, we believe that these results are reliable even at the lower energies. Previous work^{20–22} has shown that polarization effects are not important for this molecule. Our results were calculated in two ways: (a) SM-CPP only (rotationally unresolved); and (b) SMCPP with Born closure (rotationally summed). As expected, the long-range interactions are very important for this molecule. Even at 30 eV, there are significant discrepancies between results with and without Born closure at $0 < \theta \leq 30^\circ$. We also compare our results with other SE (Ref. 21) and SE plus polarization (Ref. 22) calculations. Experimental data of Refs. 26–29 are also shown. There is a reasonable agreement among theoretical results. That can be understood as another indication of the irrelevance of polarization effects. At lower energies ($E \leq 8$ eV), our results are larger than those of Machado *et al.*²¹ and those of Rescigno and Lengsfeld.²² In general, one finds good agreement between calculated and experimental results.

TABLE II. Molecular geometries.^a

System	H–X–H angle (deg)	X–H bond length (Å)
H_2O	104.5	0.958
H_2S	92.2	1.336
H_2Se	90.6	1.460
H_2Te	90.3	1.658

^aReference 38.

TABLE III. Experimental and calculated dipole moments (Debye).

System	Experimental	Calculated
H_2O	1.84	1.990
H_2S	0.97	1.129
H_2Se	0.24	0.755
H_2Te	<0.2	0.243

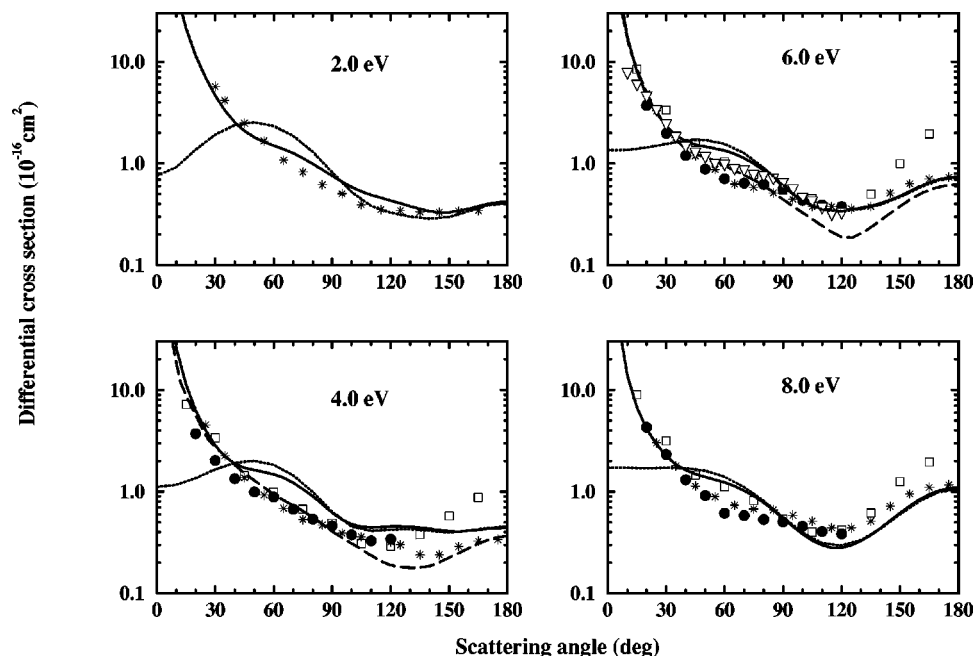


FIG. 1. Elastic differential cross-section for H_2O at 2, 4, 6, and 8 eV. Full line: present results (SMCPP with Born closure); dotted line: present results (SMCPP only); stars: SEP results of Ref. 22; dashed line: SE results of Ref. 21; bullets: experimental data of Ref. 26; open squares: experimental data of Ref. 27; open triangles: experimental data of Ref. 29.

In Fig. 3, and also in Tables IV and V, we show integral and momentum transfer cross-sections (ICS and MTCS) for water with and without Born closure, along with experimental data of Refs. 26–29. Once again, SMCPP results are rotationally unresolved, while SMCPP+FBA results are rotationally summed. Rotationally summed ICS with Born closure of Gianturco *et al.*²⁵ is also shown. One can notice some disagreement among experimental results. Our results, however, generally lie within error bars of Ref. 29. The ICS of Gianturco *et al.* is overestimated. Comparison between ICS with and without Born closure confirms that long-range effects play an important role in electron collisions against H_2O .

In Fig. 4 we show ICS and MTCS for H_2S . The results

are also presented in Tables IV and V, respectively. Our cross-sections were again calculated with (rotationally summed) and without (rotationally unresolved) Born closure. For comparison purposes, we also show other theoretical results^{13,14,30} and experimental data.³¹ Although our ICS is a little higher than the experiment, it often lies within the error bars. There is also good agreement among theoretical ICS, but results of Machado *et al.*¹⁴ presents a structure around 8 eV that is not noticed in the other calculations. One also finds very good agreement among theoretical MTCS, but, in general, the calculated cross-sections are higher than the experimental result. It is interesting to observe that long-range effects are much more modest for $e^- - \text{H}_2\text{S}$ scattering than for the water molecule.

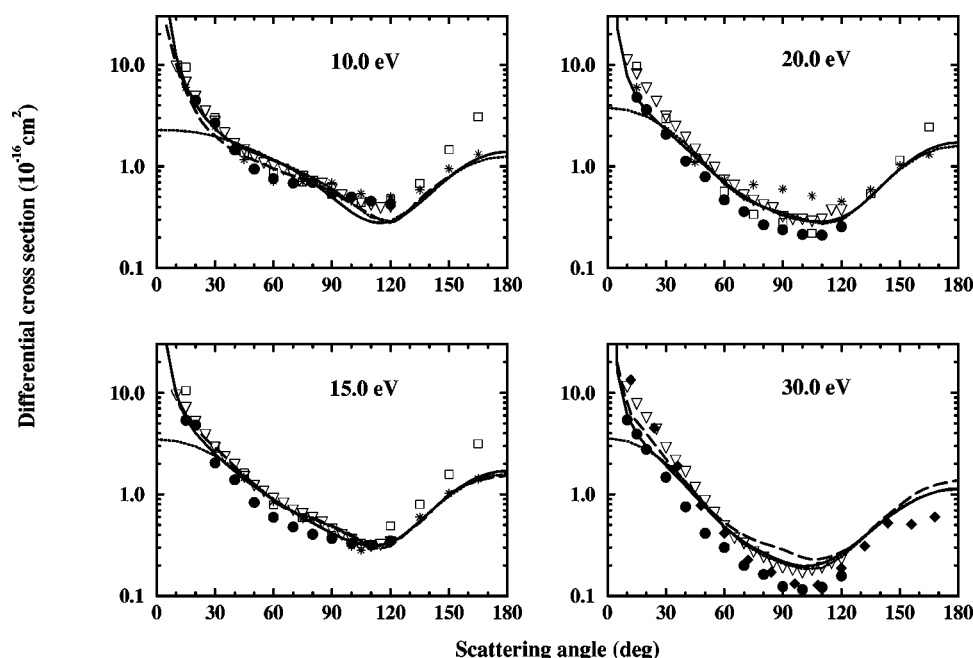


FIG. 2. Elastic differential cross-section for H_2O at 10, 15, 20, and 30 eV. Same legends as Fig. 1. Diamonds (30 eV) are experimental data of Ref. 28.

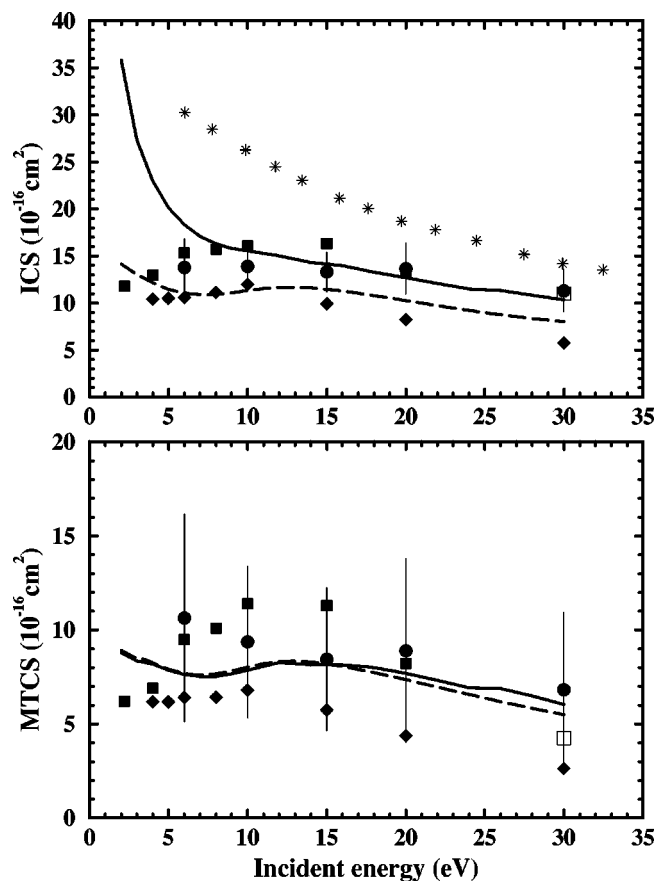


FIG. 3. Elastic integral and momentum transfer cross-section for H_2O . Full line: present results (SMCPP with Born closure); long-dashed line: present results (SMCPP only); stars: SEP results of Ref. 25; filled diamonds: experimental data of Ref. 26; filled squares: experimental data of Ref. 27; circles with error bars: experimental data of Ref. 29; open square: experimental data of Ref. 28.

TABLE IV. Elastic integral cross-sections (10^{-16} cm^2) for H_2X .

Energy (eV)	H_2O^a	H_2S^a	H_2Se^b	H_2Te^b
2.0	35.85			
3.0	27.33			
4.0	22.96			
5.0	20.15	32.92	37.58	48.34
6.0	18.33	32.38	38.49	47.20
7.0	17.10	32.53	38.64	44.99
8.0	16.30	32.55	37.99	42.36
9.0	15.82	32.26	36.86	39.70
10.0	15.54	31.68	35.52	37.18
12.0	15.00	29.98	32.68	32.71
14.0	14.29	27.92	29.94	28.89
16.0	13.97	25.86	27.39	25.61
18.0	13.27	23.97	25.05	22.77
20.0	12.69	22.31	22.95	20.32
22.0	12.08	20.93	21.07	18.20
24.0	11.49	19.68	19.37	16.38
26.0	11.34	18.55	17.84	14.80
28.0	10.82	17.52	16.45	13.44
30.0	10.35	16.56	15.17	12.26

^aWith Born closure.

^bWithout Born closure.

TABLE V. Elastic momentum transfer cross-sections (10^{-16} cm^2) for H_2X .

Energy (eV)	H_2O^a	H_2S^a	H_2Se^b	H_2Te^b
2.0	8.782			
3.0	8.351			
4.0	8.190			
5.0	7.858	22.23	27.77	32.45
6.0	7.630	21.30	27.41	28.52
7.0	7.518	20.58	26.02	24.59
8.0	7.533	19.55	24.06	21.19
9.0	7.664	18.30	22.01	18.44
10.0	7.855	16.97	20.10	16.24
12.0	8.267	14.43	16.87	13.03
14.0	8.156	12.32	14.30	10.79
16.0	8.151	10.68	12.26	9.121
18.0	7.996	9.418	10.64	7.827
20.0	7.684	8.435	9.362	6.802
22.0	7.319	7.849	8.360	5.979
24.0	6.930	7.248	7.564	5.310
26.0	6.883	6.762	6.917	4.763
28.0	6.497	6.367	6.359	4.315
30.0	6.031	6.041	5.833	3.946

^aWith Born closure.

^bWithout Born closure.

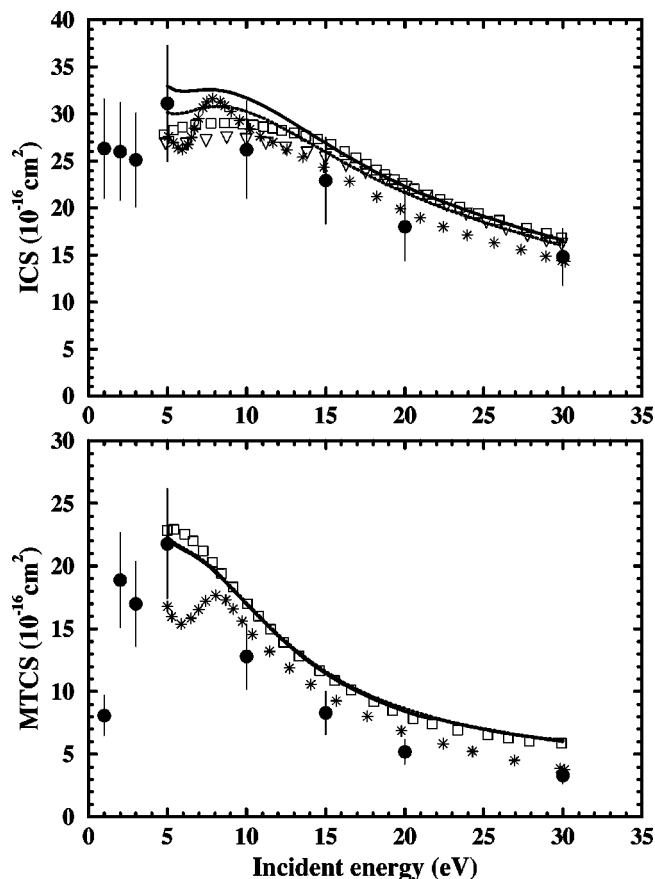


FIG. 4. Elastic integral and momentum transfer cross-sections for H_2S . Full line: present results (SMCPP with Born closure); dotted line: present results (SMCPP only); stars: SE results of Ref. 14; open squares: SEP results of Ref. 30; open triangles: SEP results of Ref. 13; bullets: experimental data of Ref. 31.

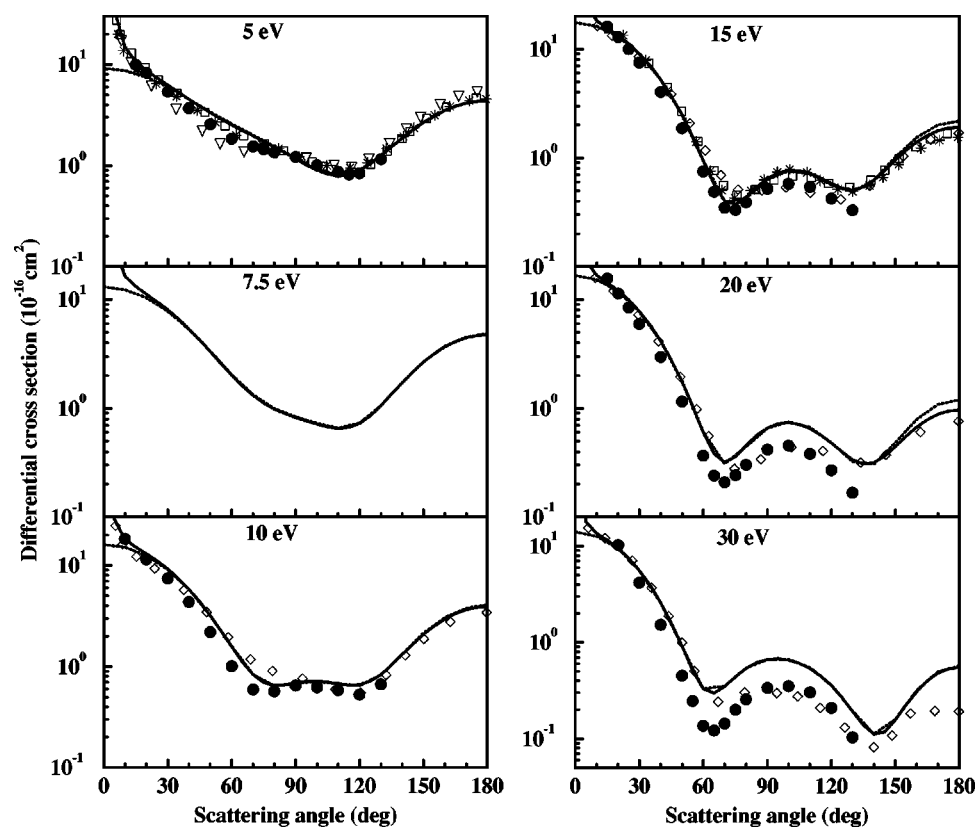


FIG. 5. Elastic differential cross-sections for H_2S at 5, 7.5, 10, 15, 20, and 30 eV. Full line: present results (SMCPP with Born closure); dotted line: present results (SMCPP only); open squares: SE results of Ref. 30; open triangles: SEP results of Ref. 30; open diamonds: SE results of Ref. 14; stars: SEP results of Ref. 32; bullets: experimental data of Ref. 31.

DCS for H_2S is presented in Fig. 5, along with experimental data of Gulley *et al.*³¹ and calculations of Refs. 14, 30, 32. Our results are again presented in two ways: rotationally summed DCS with Born closure, and rotationally unre-

solved DCS without FBA. There is a very good agreement among theoretical results. Agreement with experimental data is always found in shape, but there are some discrepancies in magnitude at 20 and 30 eV. It is also interesting to note that

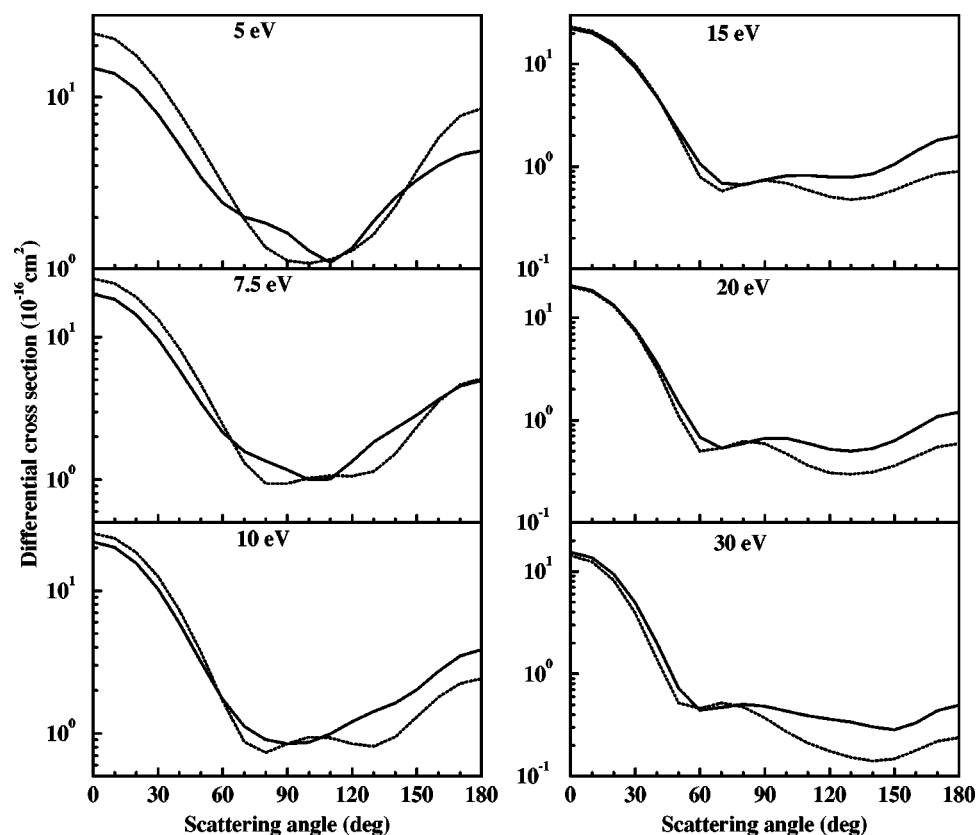


FIG. 6. Elastic differential cross-sections for H_2Se and H_2Te at 5, 7.5, 10, 15, 20, and 30 eV. Full line: H_2Se (SMCPP only); long dashed line: H_2Te (SMCPP only).

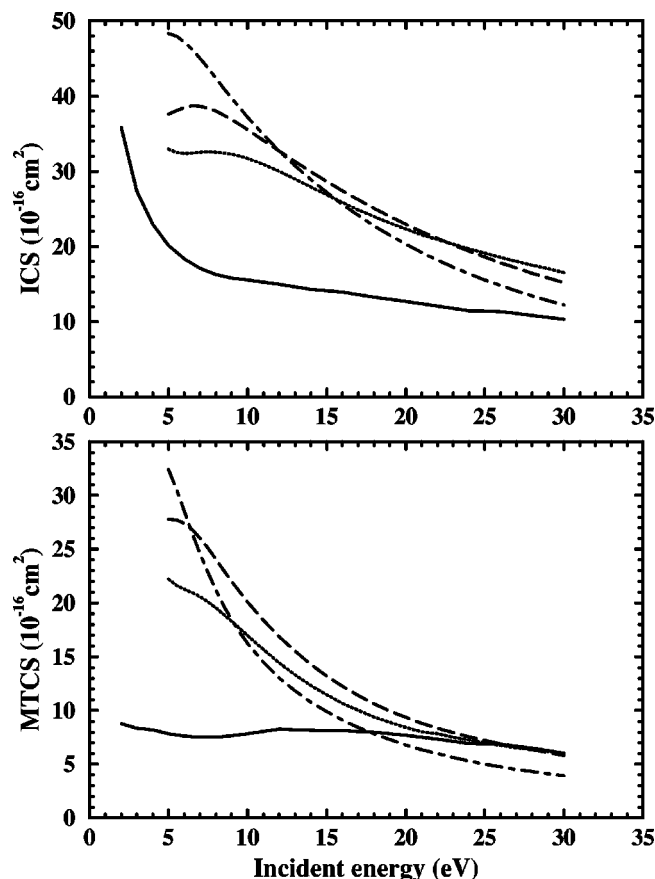


FIG. 7. Elastic integral and momentum transfer cross-sections for H_2X . Full line: H_2O (SMCPP with Born closure); dotted line: H_2S (SMCPP with Born closure); long-dashed line: H_2Se (SMCPP only); dot-dashed line: H_2Te (SMCPP only).

our calculations with Born closure (5 and 10 eV) are closer to the experimental points near the forward scattering direction. There is no difference between the results with and without Born closure for $\theta > 20^\circ$. For energies above 10 eV, we find two minima in the DCS, meaning that the central atom is heavy enough to cause d -wave scattering.

Figure 6 shows the DCS for H_2Se and H_2Te . Due to the modest dipole moments, the FBA did not provide significant contributions, and we show SMCPP calculations for both systems. We also find d -wave behavior in the DCS for $E \geq 7.5$ eV, for H_2Te , and for $E \geq 15$ eV for H_2Se . This behavior was also found for AsH_3 and SbH_3 ,¹¹ which are isoelectronic to H_2Se and H_2Te , respectively. SnH_4 , which is isoelectronic to SbH_3 and H_2Te , was found to cause partial f -wave scattering ($E \geq 20$ eV).¹⁰

ICS and MTCS (SMCPP only) for H_2Se and H_2Te are shown in Fig. 7 and also in Tables IV and V. Results of H_2O and H_2S (both with FBA) are also included for comparison purposes. For $5 \leq E \leq 10$ eV, one finds that less polar molecules (H_2Se and H_2Te) have larger ICS than H_2S and H_2O . In the H_2X family, the dipole moment magnitude decreases as the central atom size increases. As a result, one finds two counterbalancing aspects determining the ICS magnitude: molecular dipole moment and molecular size. Although H_2S and H_2O present, respectively, intermediate and large dipole

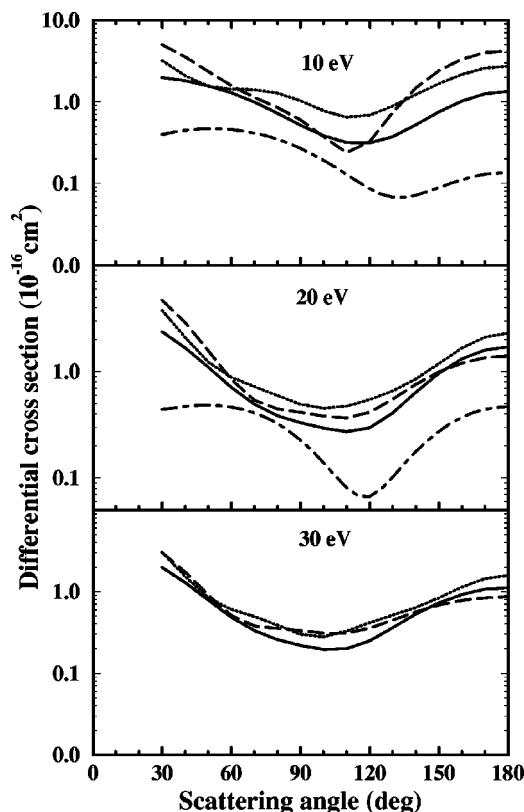


FIG. 8. Elastic differential cross-sections for isoelectronic systems at 10, 20, and 30 eV. Solid line: H_2O ; dotted line: NH_3 ; long-dashed line: CH_4 ; dot-dashed line: Ne atom (Ref. 33).

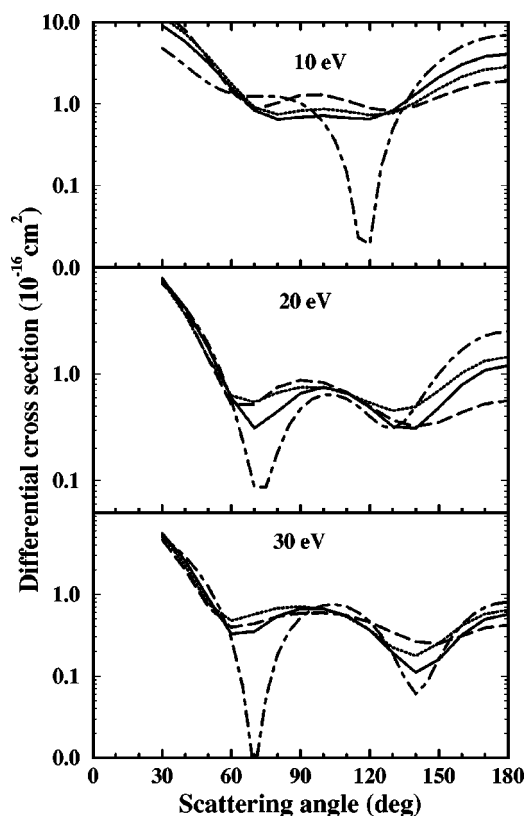


FIG. 9. Elastic differential cross-sections for isoelectronic systems at 10, 20, and 30 eV. Solid line: H_2S ; dotted line: PH_3 ; long-dashed line: SiH_4 ; dot-dashed line: Ar atom (Ref. 34).

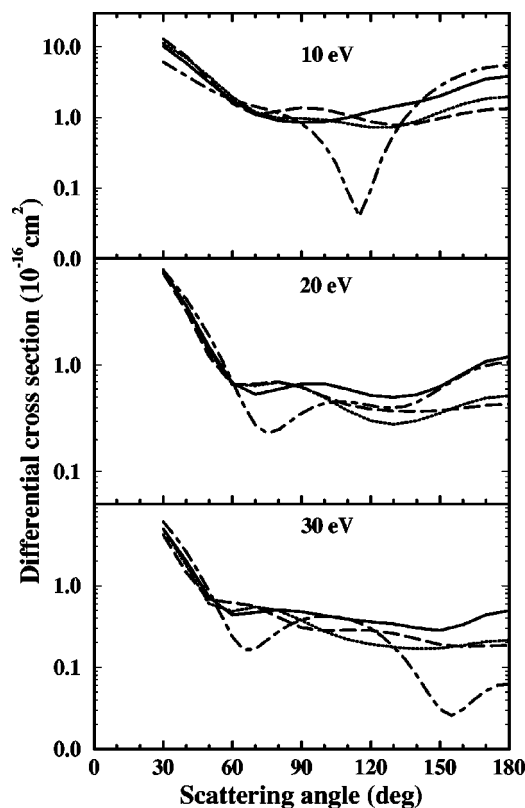


FIG. 10. Elastic differential cross-sections for isoelectronic systems at 10, 20, and 30 eV. Solid line: H_2Se ; dotted line: AsH_3 ; long-dashed line: GeH_4 ; dot-dashed line: Kr atom (Ref. 35).

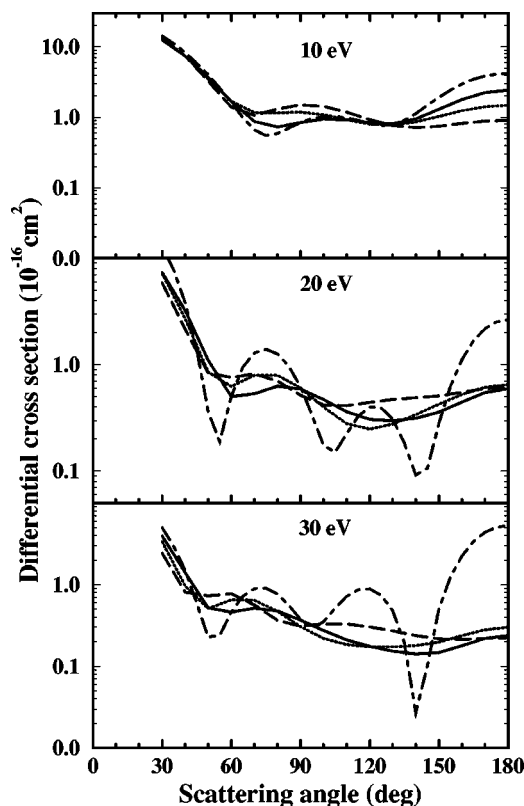


FIG. 11. Elastic differential cross-sections for isoelectronic systems at 10, 20, and 30 eV. Solid line: H_2Te ; dotted line: SbH_3 ; long-dashed line: SnH_4 ; dot-dashed line: Xe atom (Ref. 36).

moments, our calculations show that ICS are dominated by molecular size. In other words, one could say that, at lower energies ($5 \text{ eV} < E < 10 \text{ eV}$), where long-range effects are known to be relevant, the size of the molecule leads to a more effective interaction than the dipole moment potential does. For the higher energies, the cross-sections do not follow a clear hierarchy of molecular sizes.

In previous papers concerning XH_3 (X: N, P, As, Sb) and XH_4 (X: C, Si, Ge, Sn, Pb) families,^{11,10} it was observed that hydrogen atoms did not significantly act as scattering centers, and that cross-sections were strongly affected by central atom sizes. This seems to hold for H_2X molecules, as discussed above. In order to illustrate the role of central atom size and of H atoms in the scattering process, we show, in Figs. 8–11, DCS for isoelectronic systems at 10, 20, and 30 eV. The systems are Ne atom (Ref. 33 result), H_2O , NH_3 , CH_4 (Fig. 8); Ar atom (Ref. 34 result), H_2S , PH_3 , SiH_4 (Fig. 9); Kr atom (Ref. 35 result), H_2Se , AsH_3 , GeH_4 (Fig. 10); Xe atom (Ref. 36 result), H_2Te , SbH_3 , SnH_4 (Fig. 11). For all systems, we show SMCPP calculations (without FBA) for $\theta \geq 30^\circ$, in order to minimize the influence of molecular dipole moments in the DCS. There are two striking features: (i) at a given energy, molecular DCS (of H_2X , XH_3 , and XH_4 molecules) are very similar within each group of isoelectronic systems; (ii) the atomic DCS (of the rare gas elements isoelectronic with the molecules) are always dissimilar, presenting, in general, more structures (oscillation and minima). With these two facts in mind, one should assert that, as long

as electron–molecule scattering is concerned, H atoms do not play relevant roles in the collision process. Instead of that, these atoms seem to mainly act as electron donors to the central atoms, which determine the most relevant features of the cross-sections. When atomic and molecular DCS are compared within an isoelectronic group, however, one finds an interesting contribution of H atoms. In e^- -atom scattering, the interaction potential is spherically symmetric. As a result, the incident direction is irrelevant. In e^- -molecule collisions, however, this is no longer true, and one has to average over all possible incident directions, to take into account the random molecular orientation found in a discharge environment. For a given incident direction, there will be some structures in the DCS. For a slightly different incident direction, the structures will change a little bit. As a consequence, when one averages over all possible orientations, the interference of all structures will lead to smoother cross-sections, as observed in Figs. 8–11. A similar discussion has been carried out in a previous work on e^- - O_2 scattering,³⁷ where a comparison between angularly averaged and unaveraged cross-sections is found. Hence, even though H atoms do not strongly act as scattering centers, they make e^- -molecules collisions anisotropic, leading to smoother DCS. It is to be emphasized that such smoothing effect is not only a theoretical mean result. In real gases, the molecular orientation is aleatory, and experimental cross-sections will be inherently averaged.

We have investigated the integral cross-sections for en-

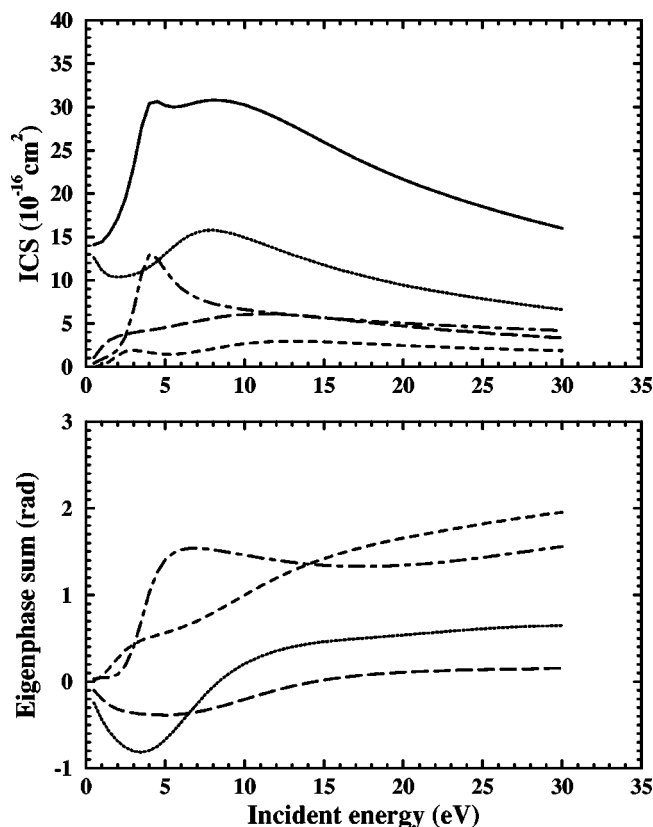


FIG. 12. Integral cross-section and its symmetry decomposition for H_2S (upper plot) and eigenphase sum (lower plot). Full line: elastic ICS; dotted line: A_1 symmetry; short-dashed line: A_2 symmetry; long-dashed line: B_1 symmetry; dot-dashed line: B_2 symmetry.

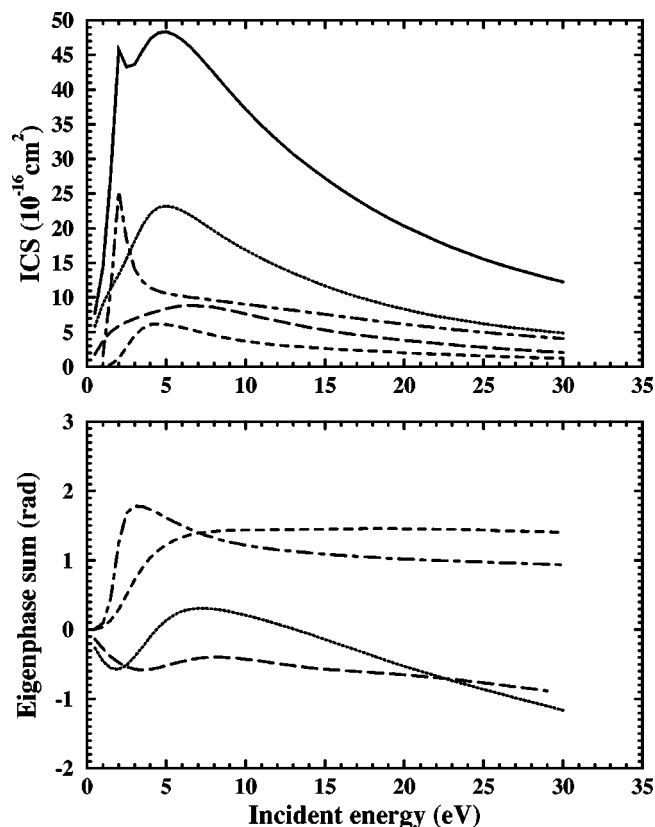


FIG. 14. Integral cross-section and its symmetry decomposition for H_2Te (upper plot) and eigenphase sum (lower plot). Same captions as Fig. 12.

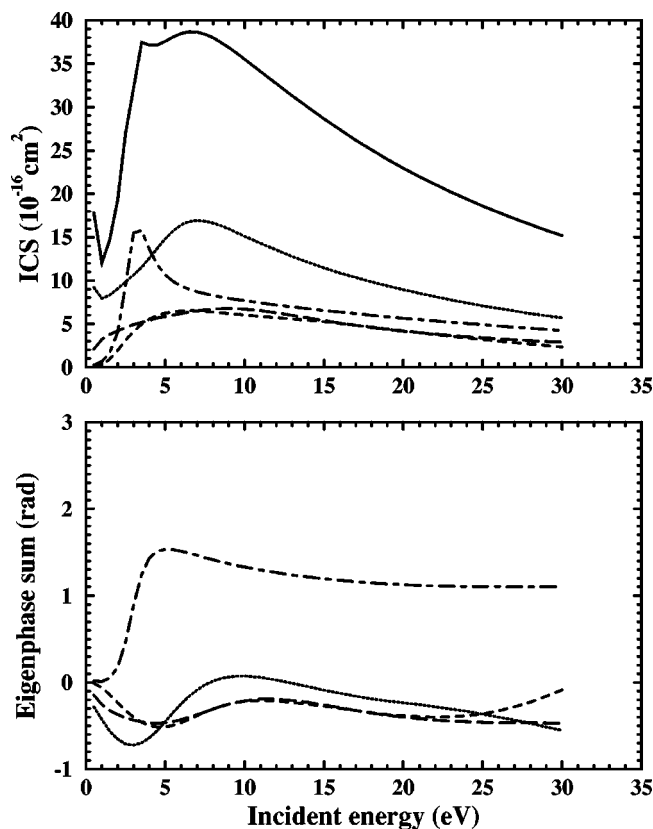


FIG. 13. Integral cross-section and its symmetry decomposition for H_2Se (upper plot) and eigenphase sum (lower plot). Same captions as Fig. 12.

ergies below 5 eV looking for possible shape resonances for H_2S , H_2Se , and H_2Te . Through the symmetry decomposition of the cross-sections and eigenphase sum analysis we found shape resonances for all molecules at the B_2 symmetry. For H_2Te we also found a shape resonance at the A_2 symmetry. A very broad feature was also seen at the A_1 symmetry for all molecules. These results are shown in Figs. 12, 13, and 14 for H_2S , H_2Se , and H_2Te , respectively. In Table VI we show the position of the structures for these molecules. In each symmetry the peaks move down in energy, accordingly the size of the X atom grows up.

The results for H_2Te presented in this work differ substantially from the results of previous calculations,¹¹ for energies lower than 10 eV. We attribute these differences to linear dependency in the basis set used in those calculations. In fact we have repeated those calculations without including the $(x^2 + y^2 + z^2) \exp(-ar^2)$ components of the basis set as scattering orbitals, and the results become identical to those shown here. The results of this procedure are shown in Fig. 15, for the integral cross-section, and in Fig. 16 for the DCS. Though not shown here, similar observations hold for H_2O .

TABLE VI. Approximate position of the structures (eV).

System	A_1	B_2	A_2
H_2S	8.0	4.0	...
H_2Se	7.0	3.5	...
H_2Te	5.0	2.0	4.5

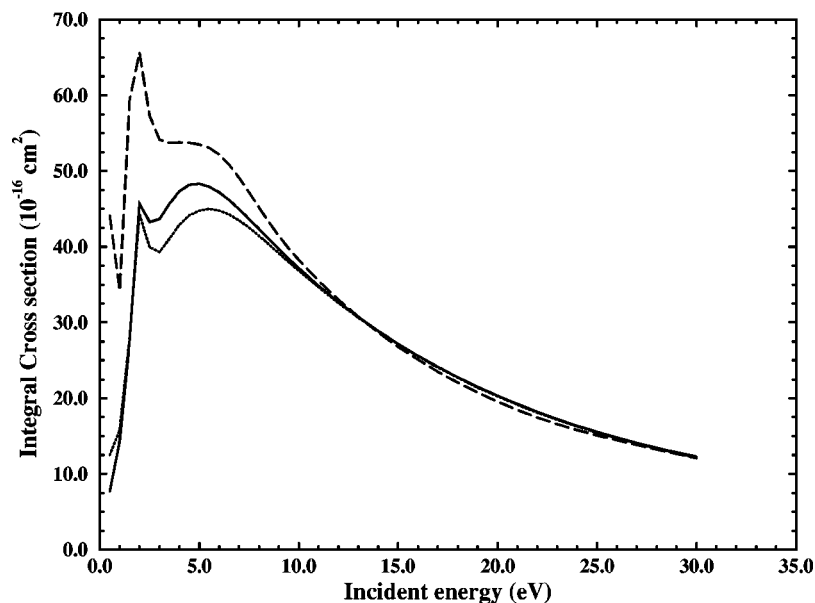


FIG. 15. Integral cross-section for H_2Te obtained with different basis sets. Full line: present results; dashed line: SMCPP calculation of Ref. 11; dotted line: SMCPP calculation of Ref. 11 without the symmetric d -function linear combination (see text for explanation).

We have repeated this procedure for H_2S and H_2Se , and found that the results were not affected. A detailed discussion about linear dependency in scattering calculations caused by the $(x^2 + y^2 + z^2) \exp(-\alpha r^2)$ components of the basis set has been carried out elsewhere.⁸

V. CONCLUSIONS

We have reported elastic differential, integral, and momentum transfer cross-sections for electrons scattering by H_2X (X: O, S, Se, and Te) at the static exchange level of approximation, with the incident energy ranging from 5 up to 30 eV. Since polarization effects are not important for H_2O (the highly polar molecule of the family), we also reported cross-sections from 2 to 5 eV for this molecule. Since the systems present permanent dipole moments, we have combined SMCPP method with a Born closure procedure.

Our calculated cross-sections for H_2O and H_2S are in good agreement with other theoretical results. Agreement with available experimental data is also encouraging.

It was found that molecular size is a more relevant feature than dipole moments in determining the magnitude of integral cross-sections at low energies ($5 \text{ eV} \leq E \leq 10 \text{ eV}$). Comparison among isoelectronic systems showed that the central atoms are the effective scattering centers in electron collisions against H_2X (X: O, S, Se, Te), XH_3 (X: N, P, As, Sb), and XH_4 (X: C, Si, Ge, Sn). Although H atoms are not strong scatterers, they make e^- -molecule scattering anisotropic. As a result, the structures found in the differential cross-sections for each incident direction, cancel out when the random target orientation is taken into account, leading to smoother cross-sections.

Shape resonances were found at the B_2 symmetry for

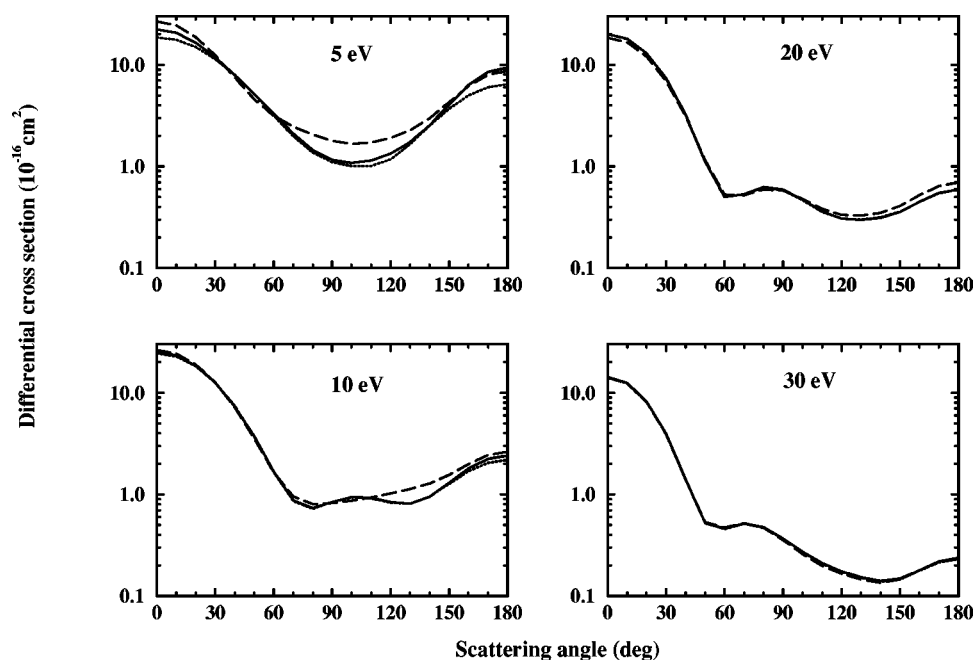


FIG. 16. Differential cross-section for H_2Te obtained with different basis sets. Full line: present results; dashed line: SMCPP calculation of Ref. 11; dotted line: SMCPP calculation of Ref. 11 without the symmetric d -function linear combination (see text for explanation).

H₂S, H₂Se, and H₂Te. For H₂Te, a shape resonance at the A₂ symmetry was also found. All molecules presented a very broad structure at the A₁ symmetry.

ACKNOWLEDGMENTS

M.H.F.B., M.A.P.L., and L.G.F. acknowledge support from Brazilian agency CNPq. M.T. do N.V. acknowledges support from Brazilian agency FAPESP. M.H.F.B. also acknowledges partial support from FUNPAR. Our calculations were performed at CCE-UFPR and CENAPAD-SP.

- ¹K. Takayanagi and K. Itikawa, *Adv. At. Mol. Phys.* **VI**, 105 (1970).
- ²A. Garscadden, *Z. Phys. D* **24**, 97 (1992). (All articles in this issue are devoted to relevant phenomena that take place in cold plasma.)
- ³M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993).
- ⁴A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **52**, R1 (1995).
- ⁵A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **59**, 879 (1999); M. H. F. Bettega, M. T. do N. Varella, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *J. Phys. B* **31**, 4419 (1998); M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *ibid.* **31**, 2091 (1998); M. H. F. Bettega, A. J. S. Oliveira, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *Eur. Phys. J. D* **1**, 291 (1998); M. T. do N. Varella, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *J. Phys. B* **32**, 2031 (1999).
- ⁶M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, and M. A. P. Lima, *Z. Phys. D* **39**, 59 (1997).
- ⁷M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, A. J. R. da Silva, and M. A. P. Lima, *J. Chem. Phys.* **110**, 2452 (1999).
- ⁸M. T. do N. Varella, A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* (accepted).
- ⁹G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- ¹⁰M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *J. Chem. Phys.* **103**, 10566 (1995).
- ¹¹M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira *J. Chem. Phys.* **105**, 1029 (1996).
- ¹²A. Jain and D. G. Thompson, *J. Phys. B* **17**, 443 (1983).
- ¹³F. A. Gianturco, *J. Phys. B* **24**, 4627 (1991).
- ¹⁴L. E. Machado, E. P. Leal, L. Mu-Tao, and L. M. Bescansin, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **335**, 37 (1995).
- ¹⁵K. Takatsuka and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **24**, 2473 (1981); *ibid.* **30**, 1734 (1984).
- ¹⁶M. A. P. Lima and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **38**, 501 (1988); M. A. P. Lima, L. M. Bescansin, A. J. R. da Silva, K. Winstead, and V. McKoy, *ibid.* **41**, 327 (1990).
- ¹⁷A. P. P. Natalense, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *J. Phys. B* (submitted).
- ¹⁸M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 821 (1996).
- ¹⁹L. M. Bescansin, M. A. P. Lima, T. L. Gibson, V. McKoy, and W. M. Huo, *J. Chem. Phys.* **85**, 1854 (1986).
- ²⁰R. Greer and D. Thompson, *J. Phys. B* **27**, 3533 (1994).
- ²¹L. E. Machado, L. Mu-Tao, L. M. Bescansin, M. A. P. Lima, and V. McKoy, *J. Phys. B* **28**, 467 (1995).
- ²²T. N. Rescigno and B. H. Lengsfeld, *Z. Phys. D* **24**, 117 (1992).
- ²³F. A. Gianturco, *J. Phys. B* **24**, 3837 (1991).
- ²⁴J. Yuan and Z. Zhang, *Phys. Rev. A* **45**, 4565 (1992).
- ²⁵F. A. Gianturco, S. Meloni, P. Paoletti, R. R. Lucchese, and N. Sanna, *J. Chem. Phys.* **108**, 4002 (1998).
- ²⁶A. Danjo and H. Nishimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1224 (1985).
- ²⁷T. W. Shyn and S. Y. Cho, *Phys. Rev. A* **36**, 5138 (1987).
- ²⁸T. W. Shyn and A. Grafe, *Phys. Rev. A* **46**, 4406 (1992).
- ²⁹W. M. Johnstone and W. R. Newell, *J. Phys. B* **24**, 3633 (1991).
- ³⁰B. H. Lengsfeld, T. N. Rescigno, C. W. McCurdy, and S. Parker (1992), as quoted in Ref. 31.
- ³¹R. J. Gulley, M. J. Brunger, and S. J. Buckman, *J. Phys. B* **26**, 2913 (1992).
- ³²T. Nishimura and Y. Itikawa, *J. Phys. B* **29**, 4213 (1996).
- ³³H. P. Saha, *Phys. Rev. A* **39**, 5048 (1989).
- ³⁴J. E. Sienkiewicz and W. E. Baylis, *J. Phys. B* **20**, 5145 (1987).
- ³⁵J. E. Sienkiewicz and W. E. Baylis, *J. Phys. B* **25**, 2081 (1992).
- ³⁶R. P. McEachran and A. D. Stauffer, *J. Phys. B* **17**, 2507 (1984).
- ³⁷F. J. da Paixão Filho, M. A. P. Lima, and V. McKoy, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1698 (1992).
- ³⁸W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, and J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory* (John Wiley & Sons, New York, 1986).

$$V(\vec{r}) = \frac{\hat{r} \cdot \vec{D}}{r^2}, \quad (5.1)$$

a amplitude elástica de espalhamento será dada por

$$f^{PTB}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2i \frac{\vec{D} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f)}{|\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2}, \quad (5.2)$$

onde $\vec{D}$ é o momento de dipolo do alvo, enquanto $\vec{k}_i$ e $\vec{k}_f$, os vetores de onda de inicial e final do projétil. A expressão acima, embora pobre para descrição global da colisão, é válida no limite de grandes parâmetros de impacto ($l \rightarrow \infty$), podendo ser combinada com a amplitude fornecida pelo SMC (f^{SMC}):

$$f^{elas}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = f^{PTB}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) + \sum_{l=0}^{l_{SMC}} \sum_{m=-l}^l [a_{lm}^{SMC}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) - a_{lm}^{PTB}(\vec{k}_i, \vec{k}_f)] Y_{lm}(\hat{k}_f), \quad (5.3)$$

onde a_{lm}^{SMC} e a_{lm}^{PTB} são coeficientes de expansão de f^{SMC} e f^{PTB} em harmônicos esféricos (Y_{lm}), e l_{SMC} é o momento angular máximo utilizado na expansão. A expressão (5.3) tem a virtude de contabilizar, a um só tempo, detalhes das forças de correlação e^- -alvo, por meio de $\{a_{lm}^{SMC}\}$, e o potencial de longo alcance do momento de dipolo ². Apesar disso, há o inconveniente da divergência da seção de choque elástica na direção de incidência ($\theta_f = 0$), que poderemos perceber imediatamente tomando $\vec{k}_f = \vec{k}_i$ em (5.2). Essa divergência não decorre do PTB, mas do emprego da aproximação de núcleos fixos (FN) [99].

A resolução rotacional permite contornar essa dificuldade, através de seções de choque rotacionalmente somadas. Assumindo que o período típico de rotação do alvo é muito maior que a duração da colisão, será legítimo utilizar a aproximação de rotação adiabática dos núcleos (RAN) [100], que implica a identidade [98]

$$\frac{d\sigma^{elas}}{d\Omega} = \sum_{\Gamma} \frac{d\sigma^{0 \rightarrow \Gamma}}{d\Omega}. \quad (5.4)$$

A expressão acima afirma que a seção de choque diferencial elástica pode ser aproximada pela soma de todas as excitações rotacionais tomadas a partir do estado fundamental rotacional ($\Gamma = 0$). No caso de piões assimétricos, as transições permitidas para o potencial do momento de dipolo são rotacionalmente inelásticas, tornando $|\vec{k}_i| \neq |\vec{k}_f|$ no denominador de (5.2).

Na aproximação RAN, da amplitude de espalhamento para a excitação rotacional $\Gamma \rightarrow \Gamma'$ é dada por

$$f_{\Gamma \rightarrow \Gamma'} = \langle \Psi_{\Gamma'}^* | f^{elas} | \Psi_{\Gamma} \rangle, \quad (5.5)$$

onde Ψ_{Γ} é uma autofunção rotacional do alvo e f^{elas} , a amplitude elástica de espalhamento. No caso de piões esféricos ou simétricos, as autofunções rotacionais são matrizes de Wigner ($D_{mm'}^l$) [101],

$$\Psi_{JKM}(\alpha, \beta, \gamma) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{KM}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma), \quad (5.6)$$

sendo (α, β, γ) os ângulos de Euler que definem a transformação de um referencial fixo na molécula (BF) para outro, fixo no laboratório (LF) ³. J é o momento angular total do alvo, enquanto K e M , suas

²Não esperamos que o SMC seja capaz de ir além do potencial de polarização assintótico ($\sim r^{-4}$).

³As siglas BF e LF, originadas das expressões *body-fixed* e *lab-fixed*, são consagradas na literatura.

projeções nos eixos de quantização do BF e do LF, respectivamente. A obtenção das autofunções rotacionais de piões assimétricos baseia-se nas propriedades de simetria do tensor de inércia, sendo discutida nas Refs. [102, 103]. Para esses rotores, K não constituirá um com número quântico, e as autofunções deverão ser escritas no subespaço correspondente a dados J e M :

$$\Phi_{JM}(\Omega) = \sum_{K=-J}^J c_K^{JM} \Psi_{JKM}(\Omega) , \quad (5.7)$$

onde $\Omega \equiv (\alpha, \beta, \gamma)$. Tomando combinações lineares adaptadas à simetria do rotor assimétrico ($\Phi_{JM}^s(\Omega)$),

$$\begin{cases} \Phi_{JKM}^s(\Omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{JKM} + (-1)^\nu \Psi_{J-KM}] , & K > 0 , \nu = 0, 1 \\ \Phi_{JKM}^s(\Omega) = \Psi_{JKM} , & K = 0 \end{cases} , \quad (5.8)$$

as autofunções rotacionais tomarão a forma

$$\Psi_{J\tau M}^s(\Omega) = \sum_{K=0}^J \sum_{\nu=0}^1 a_{KM}^{J\tau} \Phi_{JKM}^s(\Omega) . \quad (5.9)$$

A diagonalização da Hamiltoniana do pião assimétrico na base $\{\Psi_{J\tau M}^s\}$ é detalhada nas Refs. [102, 103]. O pseudo número quântico τ , presente na eq. (5.9), é assim convencionado: na diagonalização, o autoestado associado ao menor autovalor é rotulado $\tau = -J$, prosseguindo até $\tau = J$ para a raiz de maior energia.

A amplitude da excitação rotacional $JK\tau \rightarrow J'K'\tau'$, na aproximação (RAN), é dada pelas eqs. (5.5) e (5.9),

$$f_{JK\tau \rightarrow J'K'\tau'} = \int d\Omega \Psi_{J'\tau'M'}^{s*}(\Omega) f^{elas}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \Psi_{J\tau M}^s(\Omega) , \quad (5.10)$$

permitindo a obtenção da correspondente seção de choque,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(J\tau \rightarrow J'\tau'; \theta) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{(2J+1)} \sum_{M=-J}^J \sum_{M'=-J'}^{J'} \frac{k_{J'\tau'}}{k_{J\tau}} \int_0^{2\pi} d\phi |f_{J\tau M \rightarrow J'\tau' M'}|^2 . \quad (5.11)$$

Se a expressão (5.3) for substituída em (5.10), apenas as excitação com

$$\begin{cases} \Delta J = (J' - J) = \pm 1 \\ \Delta \tau = (\tau' - \tau) = 0 \end{cases} , \quad (5.12)$$

serão permitidas para o potencial do momento de dipolo, fazendo com que a inelasticidade rotacional contorne a divergência em (5.2). Seções de choque elásticas não divergentes são imediatamente obtíveis a partir de (5.4).

Colisões e^- -SO₂

A primeira aplicação do procedimento descrito acima foi para espalhamento de elétrons por dióxido de enxofre (SO₂) [104]. Seções de choque integrais, estimáveis pela eliminação da divergência, são mostradas na Fig. 5.1. Para fins de comparação, também são incluídos os cálculos das Refs. [105, 106] e resultados experimentais [107, 108]. A combinação do SMC com o PTB aproxima nossos resultados da experiência nas baixas energias de colisão ($E < 10$ eV), onde a contribuição do potencial momento de dipolo deve ser mais significativa; pois as barreiras de momento angular impedem o espalhamento pelo potencial do SMC (de curto alcance). Vale observar que pseudopotenciais foram utilizados na descrição de todos os átomos.

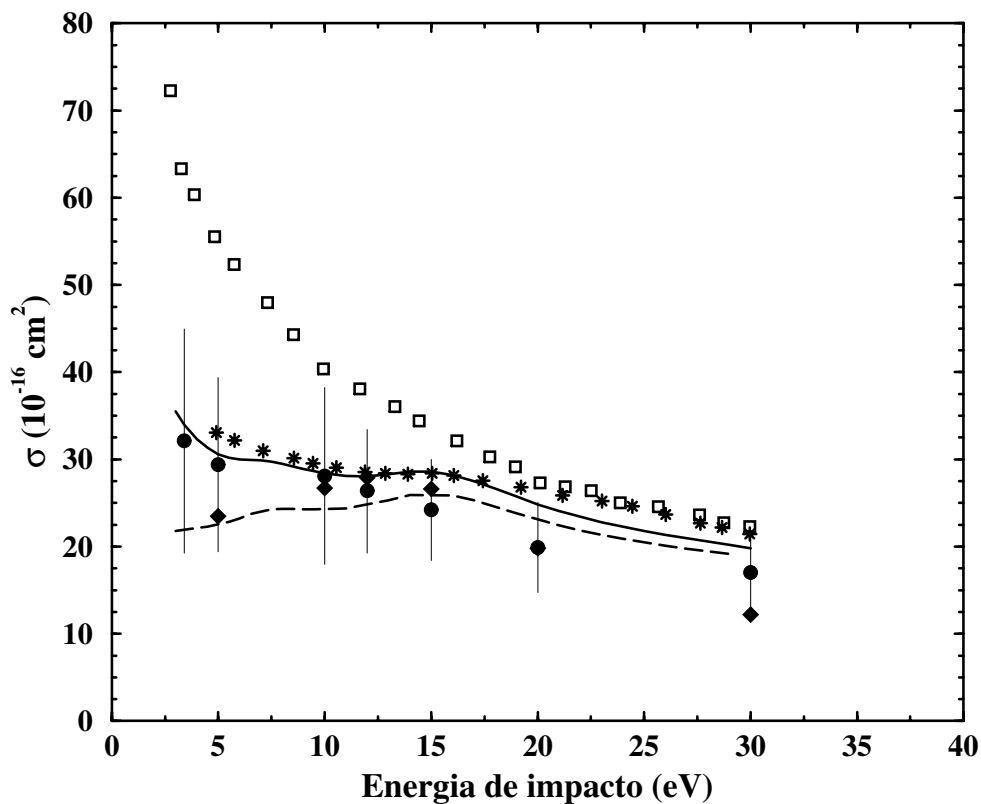


Figura 5.1: Seção de choque integral (σ) para colisões e^- -SO₂. Linha tracejada: SMC; linha cheia: SMC + PTB (rotacionalmente somada); estrelas: cálculo da Ref. [105]; quadrados: cálculo da Ref. [106]; círculos com barras de erro: experimento [107]; losangos: experimento [108].

5.2 Espalhamento elástico de elétrons por H_2O , H_2S , H_2Se e H_2Te na aproximação estático-troca

O estudo da família H_2X (X: O, S, Se e Te) é interessante por diversas razões. Antes de mais nada, é complementar a trabalhos anteriores, que abordaram as séries XH_4 (X: C, Si, Ge, Sn e Pb) [109] e XH_3 (X: N, P, As e Sb) [110]. Além disso, a molécula de água, presente na atmosfera e nos organismos, é um dos alvos mais abordados; enquanto H_2S , encontrado em nuvens interestelares, interessa à Astrofísica [111]. A abordagem de colisões $e^- - \text{H}_2\text{Se}$ e $e^- - \text{H}_2\text{Te}$, por sua vez, apenas é possível mediante o emprego de pseudopotenciais (PP), constituindo aplicação oportuna dessa técnica.

As seções de choque obtidas foram determinadas, majoritariamente, por dois fatores: magnitude do momento de dipolo ($D_{\text{H}_2\text{O}} > D_{\text{H}_2\text{S}} > D_{\text{H}_2\text{Se}} > D_{\text{H}_2\text{Te}}$) e raio do átomo central ($R_{\text{O}} < R_{\text{S}} < R_{\text{Se}} < R_{\text{Te}}$). Além disso, ressonâncias de forma foram observadas pela primeira vez para os sistemas mais pesados (H_2Se e H_2Te).

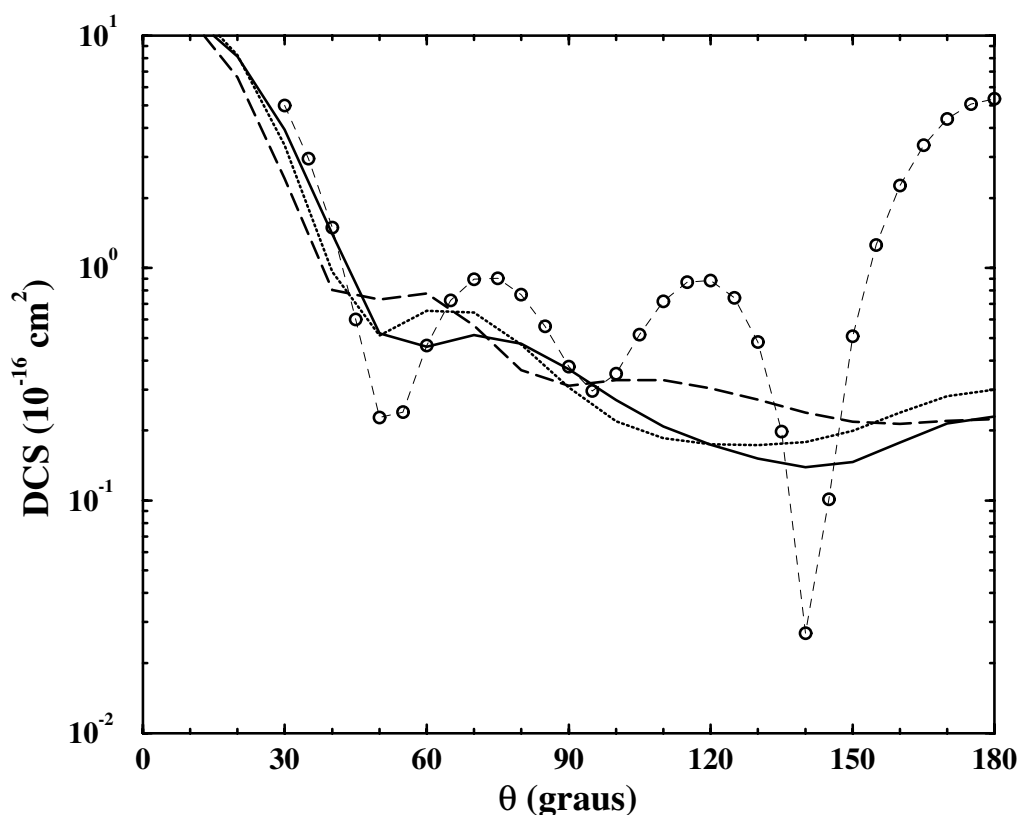


Figura 5.2: Seção de choque diferencial (SCD) em 30 eV. Linha cheia: H_2Te ; linha pontilhada: SbH_3 ; linha tracejada: SnH_4 ; círculos: Xe [112].

Um efeito interessante pode ser notado a partir da comparação entre sistemas isoeletrônicos, como mostrado na Fig. 5.2. As seções de choque para alvos moleculares (H_2Te , SbH_3 e SnH_4), são muito similares, indicando que os átomos de hidrogênio pouco contribuem como centros espalhadores. Apesar

disso, a seção de choque atômica (Xe) [112] difere marcadamente pela ocorrência de estruturas mais pronunciadas. É interessante notar que as seções de choque moleculares devem incorporar médias sobre todas as possíveis direções de incidência, pois a orientação das moléculas num gás real é aleatória ⁴. Como a posição das estruturas varia em função da direção de incidência, a referida média será suave, em virtude de cancelamentos. Assim, os átomos de hidrogênio, embora participem modestamente na colisão, quebram a simetria esférica dos potenciais e^- -átomo, suavizando as seções de choque.

5.3 Espalhamento elástico de elétrons por trimetilarsênio (TMAs) na aproximação estático-troca

O trimetilarsênio (TMAs) foi apontado por Garscadden [113] como potencial substituto do gás AsH_3 em plasmas de processamento. Sua molécula, $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, tem a peculiaridade de apresentar graus de liberdade de rotação interna: os átomos de hidrogênio dos três grupos metila podem girar ao redor das ligações As-C.

Há, em princípio, infinitas conformações (isto é, posições dos nove átomos de hidrogênio) nas quais a molécula pode ser encontrada. Uma vez que os códigos do Método Multicanal de Schwinger (SMC) são capazes de explorar a existência de planos de simetria de reflexão, foram selecionadas, dentre as conformações contendo um plano de simetria, as que apresentavam a maior e a menor energias totais. Dessa forma, procuramos observar efeitos conformacionais comparando cálculos de espalhamento, realizados na aproximação de núcleos fixos, para ambas as conformações.

Como mostrado na Fig. 5.3, não há diferença significativa entre as seções de choque nas energias acima de 15 eV. Em menores energias de colisão, encontramos situação bastante diferente: há ressonâncias de forma para ambas as conformações, mas a posição e a largura das estruturas diferem sensivelmente. Esse aspecto é importante, pois a dinâmica dos plasmas de TMAs deve ser fortemente determinada pelas ressonâncias, que, não raro, estarão relacionadas a mecanismos dissociativos.

As seções de choque experimentais corresponderão, inevitavelmente, a médias sobre as diferentes conformações. Assim, a comparação entre teoria e experimento requer que os cálculos também incorporem essas médias. Em princípio, esse é um problema complicado, pois a solução da Hamiltoniana para rotações internas não é trivial. Apesar disso, o período típico dessas rotações está na faixa $10^{-15} - 10^{-14}$ s, o que viabilizaria tratamentos adiabáticos.

5.4 Espalhamento elástico de elétrons por fluorometanos na aproximação estático-troca com polarização

Este trabalho foi desenvolvido na visita ao grupo do Prof. V. McKoy (A. A. Noyes Laboratory of Chemical Physics, Caltech), realizada entre junho e dezembro de 1999. O estudo de fluorometanos (CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 e CF_4) foi motivado por trabalhos anteriores [114, 115] que observaram efeitos de fluorinação nas seções de choque diferenciais, isto é, estruturas associadas à substituição de átomos

⁴As seções de choque experimentais são obtidas no referencial do laboratório (LF), onde a direção de incidência é fixa ($\hat{k}_i = \hat{z}$), mas a orientação das moléculas é aleatória. Já o problema teórico é resolvido no sistema de referência fixo na molécula (BF), no qual a direção de incidência, em princípio arbitrária, está relacionada à orientação molecular no LF. Assim, deveremos efetuar médias sobre todas as direções de incidência (no BF), pois os resultados experimentais correspondem a médias sobre todas as orientações (no LF).

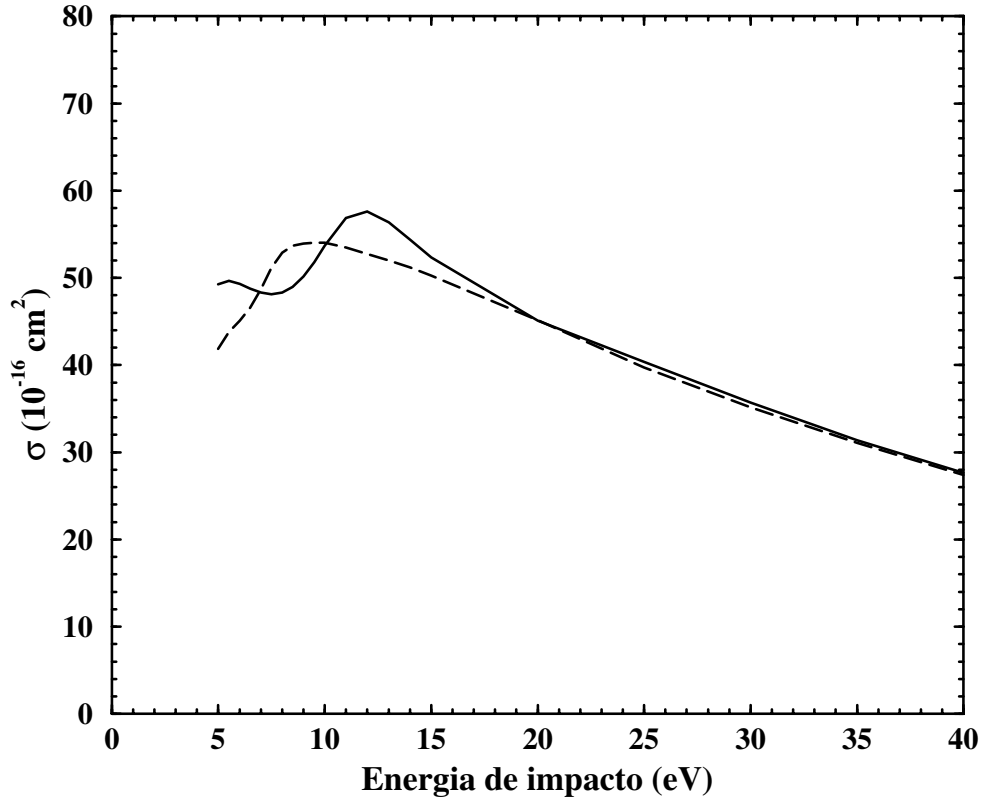


Figura 5.3: Seção de choque integral (σ) para colisões e^- -TMAs. Linha cheia: configuração de maior energia; linha tracejada: configuração de menor energia.

de hidrogênio por átomos de flúor. Observamos também que essas moléculas são objetos de interesse astrofísico e ambiental, além de serem utilizadas em plasmas de processamento [116, 117].

A descrição de efeitos de polarização foi efetuada por meio dos orbitais polarizados (OP) [94], apresentados na sec. 4.5. Na verdade, o primeiro contato com OP deu-se neste trabalho, pois o grupo do Caltech dispunha dos códigos pertinentes. Como anteriormente comentado, os OP correspondem à resposta, em primeira ordem, dos orbitais ocupados do alvo, quando perturbados por um campo elétrico uniforme:

$$|\phi_{i\alpha}^{OP}\rangle = \sum_j^{virt} \frac{|\phi_j\rangle\langle\phi_j|\mu_\alpha|\phi_i\rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}, \quad (5.13)$$

onde ε_i são as energias dos orbitais, enquanto μ_α , as componentes cartesianas do momento de dipolo da interação. Assim, se o alvo possuir N_{OC} orbitais ocupados, haverá $(3 \times N_{OC})$ OP, correspondentes às três componentes do operador momento de dipolo. A fim de ilustrar a eficiência desses orbitais na redução do esforço computacional, iremos nos ater ao exemplo do fluorometano, CH_3F . A base de Gaussianas cartesianas utilizada dispunha de 92 funções, resultando em 83 orbitais virtuais (VO), além dos 9 ocupados. Se considerarmos apenas excitações simples do alvo com acoplamento de spin singleto, o número

de configurações (N_C) será, aproximadamente ⁵,

$$N_C = (N_{OC} \times N_{OV}) \times N_{OV} = 9 \times 83^2 = 62001, \quad (5.14)$$

pois todos os OV são utilizados tanto como orbitais partículas quanto como orbitais de espalhamento. Uma vez que os OP carregam informação sobre a distorção da nuvem eletrônica devido a um campo externo, esperamos que levem a melhor convergência. Assim, para cada orbital buraco, tomamos excitações apenas para os três OP gerados a partir dele, o que, em princípio, conduziria a um total de $(3 \times N_{OC})$ excitações. No entanto, o processo de ortogonalização mistura os OP. Para minimizar esse problema, os OP são ordenados de acordo com a contribuição dos orbitais buracos para a polarizabilidade do alvo: os primeiros orbitais virtuais são os três OP (P_1, P_2, P_3) gerados a partir do orbital ocupado (B_1) que mais contribui para a polarizabilidade; a seguir, incluímos os OP (P_4, P_5, P_6) associados ao segundo orbital ocupado (B_2) que mais contribui para a polarizabilidade, e assim por diante. Dessa forma, apenas consideraremos as excitações

$$\left\{ \begin{array}{l} B_1 \longrightarrow P_1, P_2, P_3 \\ B_2 \longrightarrow P_1, P_2, P_3, P_4, P_5, P_6 \\ \vdots \end{array} \right. . \quad (5.15)$$

No caso da molécula de CH_3F , com $N_{OC} = 9$, haverá $(3 + 27)(9/2) = 135$ excitações. O número de configurações será obtido pela contabilização dos orbitais de espalhamento disponíveis:

$$N_C = 135 \times 83 = 11205 \ll 62001! \quad (5.16)$$

Na prática, estivemos limitados a cerca de 3000 configurações por representação irredutível, exigindo outras formas de contração (polarização apenas dos orbitais de valência, descarte das excitações com pequenos momentos de dipolo de transição). Mesmo assim, as moléculas mais pesadas, CH_3F e CF_4 , foram parcialmente polarizadas (nem todos os orbitais de valência puderam ser utilizados como buracos).

A Fig. 5.4 mostra a seção de choque diferencial para os fluorometanos em 30 eV. A estrutura em torno de 65° , que se torna mais pronunciada à medida que aumenta o número de átomos de flúor do alvo, foi percebida experimentalmente [114], tendo sido denominada efeito de fluorinação (*fluorination effect*).

Nos cálculos realizados, percebemos outra interessante consequência da substituição dos átomos de hidrogênio: o surgimento de ressonâncias de forma em torno de 9–13 eV. Do ponto de vista químico, essas ressonâncias estão usualmente associadas a orbitais virtuais antiligantes [118]. Por esse argumento, esperaríamos encontrar, para a molécula de CF_4 , uma ressonância na simetria A_1 (grupo T_d), e outra na simetria triplamente degenerada T_2 , relacionadas a orbitais C–F σ^* . Para as demais moléculas, ressonâncias oriundas de orbitais C–H σ^* também deveriam manifestar-se em energias mais altas. Baseados nas energias dos orbitais antiligantes, e em análises experimentais, Modelli *et al.* [119] previram a ocorrência de

⁵Devido à antissimetrização do elétron de espalhamento, algumas configurações serão redundantes. Tomando, por exemplo, um orbital buraco (b), um partícula (p) e outro de espalhamento (s), teremos

$$(b \rightarrow p)(s) \equiv (b \rightarrow s)(p) .$$

Na presente discussão, não levaremos em conta esse aspecto.

ressonâncias para todos os fluorometanos. Embora os autores tenham se restringido a energias inferiores a 11 eV, há bom acordo entre suas predições e nossos cálculos, como revelado pela Tab. 5.1.

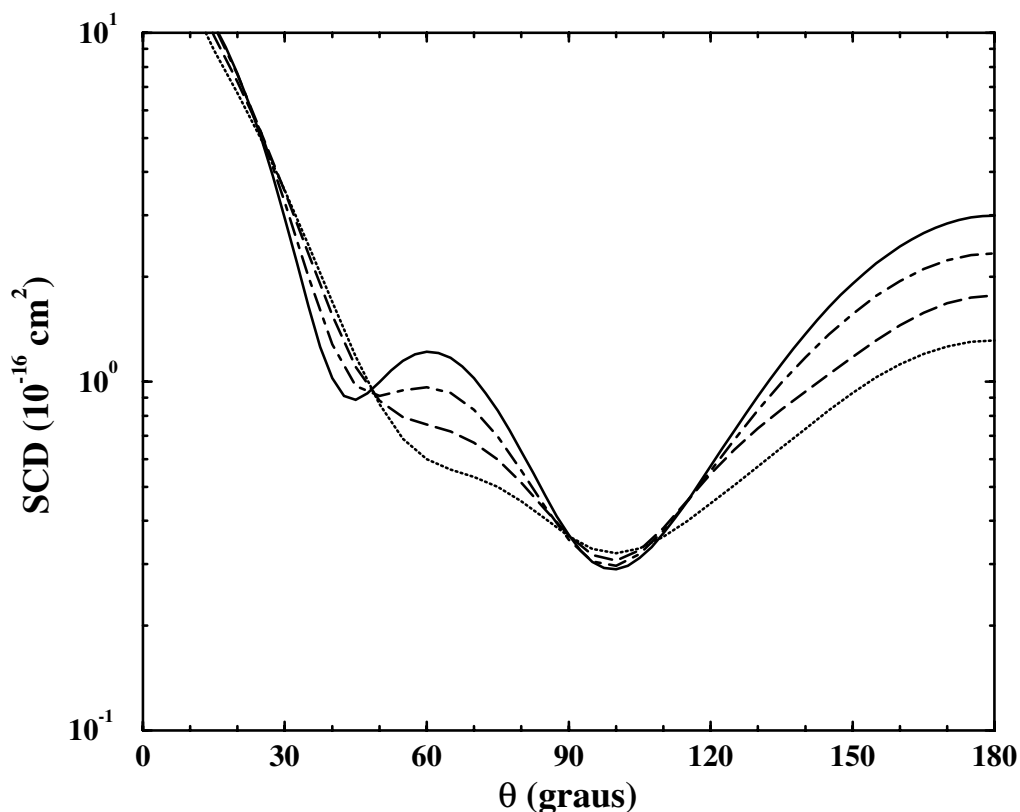


Figura 5.4: Seção de choque diferencial (SCD) em 30 eV. Linha pontilhada: CH_3F ; linha tracejada: CH_2F_2 ; linha traço-ponto: CHF_3 ; linha cheia: CF_4 .

5.5 Utilização conjunta de orbitais polarizados e pseudopotenciais

Os orbitais polarizados (OP), discutidos na seção anterior, são úteis para redução do esforço computacional, por limitarem o número de excitações do alvo contabilizadas na expansão da função de onda de espalhamento. Assim, após a visita ao grupo do Prof. V. McKoy, procedemos à implementação de programas que aliassem essa técnica aos pseudopotenciais (PP), correntemente utilizados em nosso grupo de pesquisa.

O primeiro teste realizado com os programas foi o estudo do mínimo de Ramsauer–Townsend existente em colisões $e^- - \text{CH}_4$. A comparação dos resultados obtidos com os OP (1361 configurações) e com todas as excitações (5850 configurações) é mostrada na Fig. 5.5. Embora o deslocamento de $\sim 0,1$ eV entre as curvas possa parecer uma diferença marcante na escala do gráfico, acreditamos que a concordância seja satisfatória. Antes de mais nada, o mínimo ocorre em energia muito baixa ($\sim 0,4$ eV), já que o

Tabela 5.1: Posições das ressonâncias de forma para fluorometanos (eV).

Sistema	Simetria	IR	SMC	Ref. [119] (calc.)	Ref. [119] (exp.)
CH ₃ F	C_{3v}	A_1	9,5 ^a	10,12	
CH ₂ F ₂	C_{2v}	A_1	10,5 ^a	10,17	
		B_2	11,5	9,44	
CHF ₃	C_{3v}	A_1	9,3 e 13,0	9,64	9,3
		E	10,8	9,44	
CF ₄	T_d	A_1	11,0	8,58	7,9
		T_2	9,9	8,98	

^aHá maior incerteza sobre esses valores.

estudo de espalhamento de elétrons é usualmente realizado acima de 1 eV. Além disso, a localização de uma estrutura desse tipo é extremamente sensível à descrição das forças de correlação, constituindo teste rigoroso.

A Fig. 5.6 traz uma seção de choque parcial para espalhamento de elétrons por CCl₄. O alvo foi tratado como pertencente ao grupo C_{2v} , sendo mostrada a contribuição da simetria A_1 . O resultado de Curik *et al.* [120], obtido com um potencial modelo de polarização, também foi incluído na figura. Esse cálculo só pode ser realizado porque os OP permitem a redução do número total de configurações de 46000 para 6255.

É interessante perceber que a combinação de pseudopotenciais, orbitais polarizados e configurações efetivas (CE) é promissora. As CE possibilitam grande economia no tempo de processamento; mas, do ponto de vista de utilização de memória, requerem a solução do problema global (todas as configurações), devido à diagonalização da matriz de espalhamento. Os pseudopotenciais e os orbitais polarizados, por sua vez, viabilizam redução *a priori* do espaço de configurações, isto é, permitem que trabalhem com matrizes reduzidas desde o princípio. Apenas como ilustração, mencionamos que o espalhamento e^- -SiI₄ pode ser estudado, na aproximação estático-troca [51], por causa dos pseudopotenciais: o número de elétrons de valência é igual para SiI₄, CCl₄ e CF₄, entre outras. Para incluir efeitos de polarização, os orbitais polarizados poderiam ser utilizados, pois o espaço de configurações seria semelhante ao utilizado para CCl₄ (~ 6500 configurações por representação irredutível). Finalmente, as configurações efetivas trariam nova contração, agilizando a inversão da matriz do denominador.

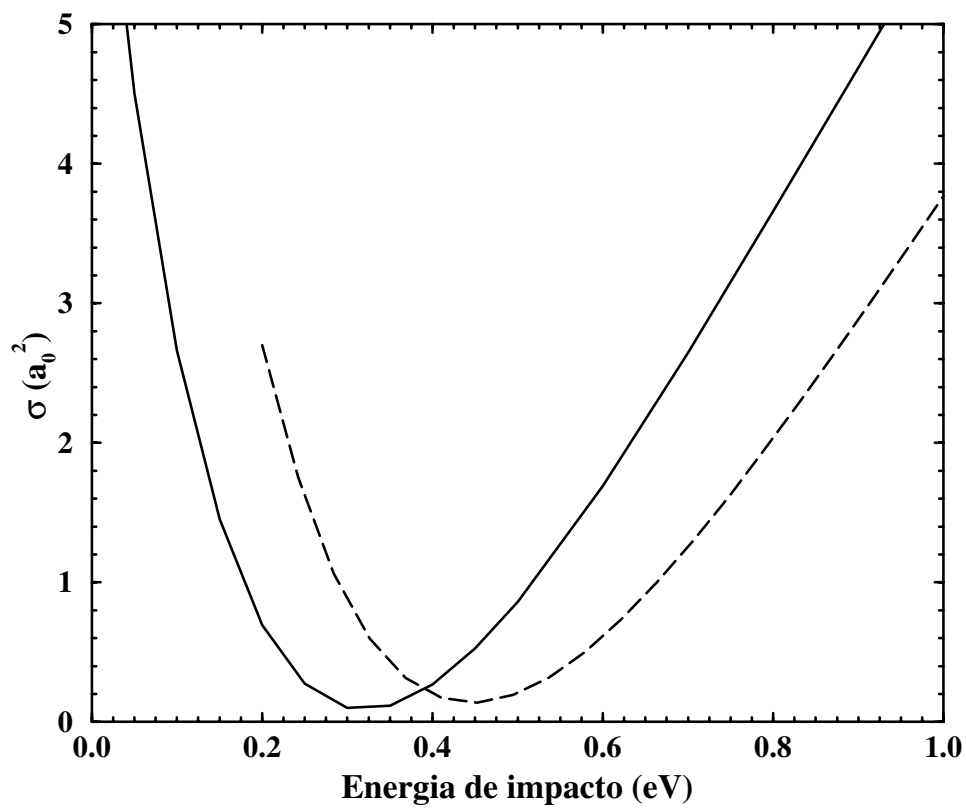


Figura 5.5: Seção de choque integral (σ) para colisões e^- -CH₄. Linha cheia: 5850 configurações; linha tracejada: 1361 configurações (orbitais polarizados).

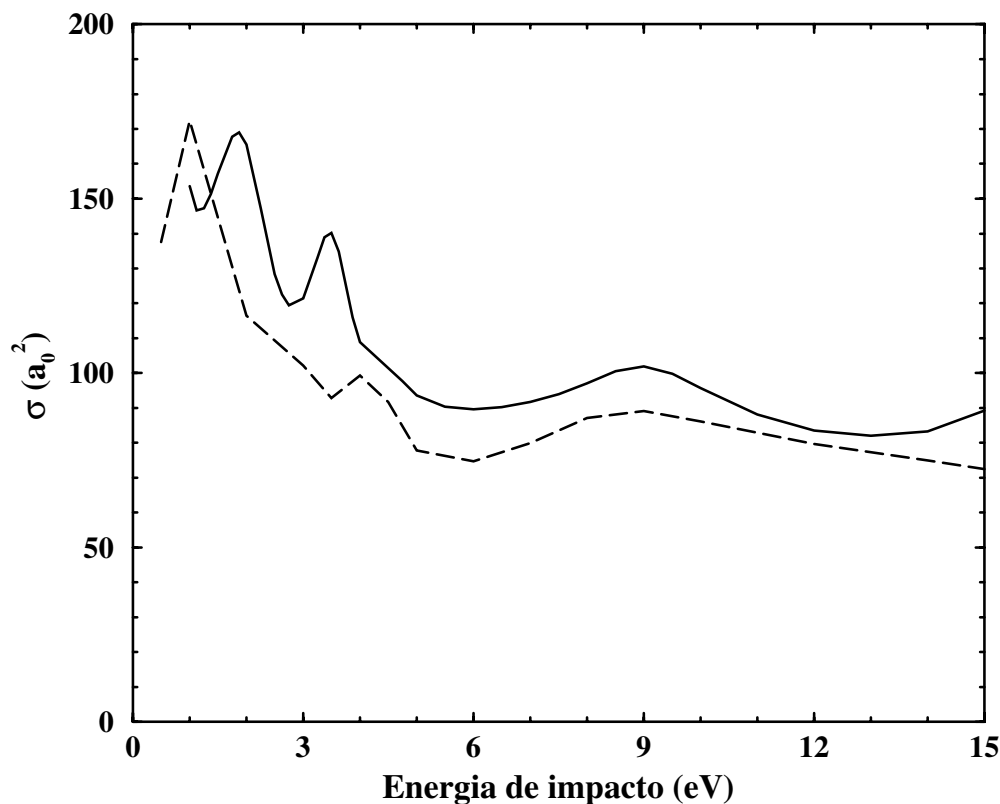


Figura 5.6: Seção de choque integral (σ) da simetria A_1 para colisões e^- - CCl_4 . Linha cheia: resultado atual; linha tracejada: Curik *et al.* [120].

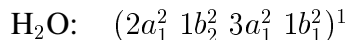
5.6 Espalhamento de elétrons por moléculas de água: acoplamento multicanal

Estudos teóricos sobre excitações eletrônicas em colisões e^- - H_2O foram realizados por meio de ondas distorcidas [38], do Método Multicanal de Schwinger (SMC) [121], do Método de Kohn Complexo (CKM) [122] e da versão multicanal do Método da Matriz R [123]. Em todos os cálculos, apenas um número limitado de canais eletrônicos foi considerado: 2 [38, 121], 4 [122] e 6 [123]. O presente trabalho almeja a inclusão de um grande número de canais eletrônicos, entre abertos e fechados. A adequada descrição do acoplamento multicanal é importante não só para estimativas de seções de choque de excitação eletrônica, mas também para descrição de uma ressonância de Feshbach associada a processos dissociativos (*dissociative attachment*), jamais estudada através da técnica de pseudopotenciais (PP). Vale notar que a água participa como solvente ou reagente em diversos processos químico-industriais, e que a descrição dos efeitos de radiação ionizante em material biológico requer o conhecimento de colisões eletrônicas [122].

Os códigos computacionais do Método Multicanal de Schwinger com Pseudopotenciais (SMCPP), em sua implementação atual, descrevem os estados do alvo molecular (fundamental e excitados) através de

um único determinante de Slater ⁶, calculado na aproximação Hartree–Fock. Devido a essa limitação, utilizamos a aproximação IVO (*improved virtual orbitals*) para descrição dos estados excitados. Como anteriormente mencionado, os orbitais IVO são obtidos no campo de $(N - 1)$ elétrons, prestando-se melhor ao papel de orbitais partículas. Nesse procedimento, poderemos escolher, arbitrariamente, o orbital ocupado do qual retiraremos o elétron, e o acoplamento de spin da excitação.

Nos cálculos realizados, utilizamos uma base com 68 funções Gaussianas cartesianas, mostrada na Tab. 5.2, resultando em 4 orbitais de valência (o orbital caroço está contido nos pseudopotenciais) e 65 virtuais. A configuração de valência do estado fundamental é mostrada abaixo:



Foram cogitados quatro diferentes esquemas de geração dos orbitais IVO: buraco no orbital $3a_1$, com acoplamentos singlete e triplete; e buraco no orbital $1b_1$, também com ambos os acoplamentos de spin. Uma vez que a Ref. [122] desaconselha a utilização da combinação $3a_1$ –singlete, por ter conduzido a seções de choque discrepantes, as três demais possibilidades foram testadas. A observação dos espectros moleculares levou à escolha $1b_1$ –singlete, cujas 22 energias de excitação são mostradas na Tab. 5.3.

Tabela 5.2: Base de Gaussianas cartesianas utilizada para a molécula de água.

O	<i>s</i>	13,23680	<i>p</i>	10,33698	<i>d</i>	1,698204
		6,100150		2,918040		0,455259
		1,149338		0,938357		0,146894
		0,401369		0,316141		
		0,137458		0,109323		
		0,034365		0,027331		
H	<i>s</i>	13,23680	<i>p</i>	0,341264		
		1,972460		0,080694		
		0,435714		0,026822		
		0,109852				

A partir desse espectro, o tratamento do acoplamento multicanal foi assim concebido: o espaço de configurações (EC) abrangeu 23 estados da Tab. 5.3. A distribuição das configurações (determinantes de Slater de $(N + 1)$ elétrons) entre os espaços de canais abertos e fechados (P e Q) obedeceu à energia de colisão (E): as configurações associadas a estados do alvo com energias inferiores a E compuseram o espaço P , enquanto as demais, o espaço Q . Esse procedimento pode ser adotado até a abertura do décimo primeiro canal, em virtude da limitação do espaço em disco. A Tab. 5.4 mostra a distribuição dos estados entre os espaços P e Q em função da energia, enquanto a Tab. 5.5, a correspondente distribuição de configurações.

Na Fig. 5.7, são mostradas as seção de choque integrais total, elástica e inelástica. Para o cálculo elástico, foi utilizada a combinação do SMCPP com o primeiro termo de Born (PTB). Apesar da grande discrepância entre as seções de choque totais experimentais [125, 126, 127], nossos resultados enquadram-se nas barras de erro de Saglam e Aktekin [125]. Há dois aspectos a ressaltar: (i) a ressonância de Feshbach em 7,938 eV, e (ii) as estruturas observadas nos limiares de excitação.

⁶No caso de um estado excitado, combinaremos dois determinantes para obter os acoplamentos de spin singlete e triplete. Observamos que excitações para estados tripletos são possíveis devido à antissimetização do elétron de espalhamento (troca).

Tabela 5.3: Espectro eletrônico (IVO) para a molécula de água.

Estado	Energia (eV)		Total
	Calculada	CI (Ref. [124])	
$(1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2)^1$	0,000	0,00	
$(1b_1 \rightarrow 4a_1)^3$	8,101	7,16	
$(1b_1 \rightarrow 4a_1)^1$	8,671	7,54	3
$(1b_1 \rightarrow 2b_2)^3$	10,022	9,28	
$(3a_1 \rightarrow 4a_1)^3$	10,311	9,48	
$(1b_1 \rightarrow 2b_2)^1$	10,315	9,46	
$(1b_1 \rightarrow 5a_1)^3$	11,092	10,12	
$(1b_1 \rightarrow 2b_1)^3$	11,170	9,86	
$(1b_1 \rightarrow 5a_1)^1$	11,199	10,17	
$(3a_1 \rightarrow 4a_1)^1$	11,473	9,80	
$(1b_1 \rightarrow 2b_1)^1$	11,575	10,33	11
$(3a_1 \rightarrow 2b_2)^3$	12,092		
$(1b_1 \rightarrow 3b_2)^3$	12,198		
$(1b_1 \rightarrow 6a_1)^3$	12,226		
$(1b_1 \rightarrow 3b_2)^1$	12,265		
$(1b_1 \rightarrow 6a_1)^1$	12,373		
$(1b_1 \rightarrow 7a_1)^3$	12,454		
$(1b_1 \rightarrow 1a_2)^3$	12,490		
$(1b_1 \rightarrow 7a_1)^1$	12,496		
$(1b_1 \rightarrow 1a_2)^1$	12,537		
$(1b_1 \rightarrow 3b_1)^3$	12,692		
$(1b_1 \rightarrow 3b_1)^1$	12,752		23

A diagonalização da Hamiltoniana de espalhamento revelou a existência de um pseudo auto-estado, com energia 7,941 eV, no qual a configuração $(2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^1 4a_1^2)^2$ tem coeficiente 0,8408. Uma vez que o estado $(2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^1 4a_1^1)^3$ tem energia de excitação 8,101 eV, a ressonância de Feshbach fica perfeitamente caracterizada. Observando que a energia do estado-pai encontra-se 0,94 eV acima do cálculo CI ⁷ (ver Tab. 5.3), esperamos que a posição da ressonância esteja deslocada da mesma quantidade. De fato, esse ajuste a posicionar em 7,00 eV, concordando razoavelmente com o valor experimental, $E_{res} = 6,5$ eV [128, 129]. É oportuno ressaltar que a posição da ressonância calculada por Gil *et al.* [122], 8,15 eV, está acima do limiar de excitação do estado pai, caracterizando uma ressonância de excitação (*core-excited resonance*). Esse fato decorre do pequeno número de configurações utilizadas no cálculo (4 estados excitados), e indica que o acoplamento multicanal é essencial para descrever corretamente a dinâmica de colisão: a ressonância de excitação manifesta-se no canal inelástico, enquanto a de Feshbach, no canal elástico. Como as respectivas seções de choque diferem por cerca de uma ordem de grandeza, a correta descrição da dissociação molecular, intermediada pela captura ressonante do elétron, exige a contabilização do acoplamento entre canais abertos e fechados.

⁷configuration–interaction. Nesse tipo de cálculo, o estado do alvo é representado por uma combinação linear de determinantes de Slater, semelhante à utilizada pelo SMC para descrever a função de onda de espalhamento.

Tabela 5.4: Número de estados do alvo pertencentes aos espaços P e Q .

E (eV)	P	Q
$0 < E < 8,101$	1	22
$8,101 \leq E < 8,671$	2	21
$8,671 \leq E < 10,022$	3	20
$10,022 \leq E < 10,311$	4	19
$10,311 \leq E < 10,315$	5	18
$10,315 \leq E < 11,092$	6	17
$11,092 \leq E < 11,170$	7	16
$11,170 \leq E < 11,199$	8	15
$11,199 \leq E < 11,473$	9	14
$11,473 \leq E < 11,575$	10	13
$11,575 \leq E < 12,092$	11	12

Antes de discutir as seções de choque inelásticas, observaremos que, abaixo do primeiro limiar de excitação, a inclusão de efeitos de polarização melhora sensivelmente as seções de choque diferenciais (SCD). Na Fig. 5.8, são mostradas SCD elásticas em 4, 6 e 10 eV, nas quais percebemos claramente a influência da distorção da nuvem eletrônica, sempre melhorando a concordância com os resultados experimentais [130]. A SCD para a excitação rotacional $J = 0 \rightarrow J' = 1$, permitida para o potencial do momento de dipolo, também aparece (2,14 eV). Há bom acordo com a experiência, indicando a adequação do procedimento apresentado na sec. 5.1 (combinação do SMC com a primeira aproximação de Born).

Tabela 5.5: Número de configurações pertencentes aos espaços P e Q .

E (eV)	Canais Abertos	P	Q
$0 < E < 8,101$	1	61	1880
$8,101 \leq E < 8,671$	2	182	1758
$8,671 \leq E < 10,022$	3	242	1698
$10,022 \leq E < 10,311$	4	361	1579
$10,311 \leq E < 10,315$	5	482	1458

Seções de choque integrais para as excitações eletrônicas $^3B_1: (1b_1 \rightarrow 4a_1)^3$ e $^1B_1: (1b_1 \rightarrow 4a_1)^1$ são mostradas na Fig. 5.9. Os resultados obtidos diferem acentuadamente dos cálculos realizados pelos Métodos de Kohn Complexo [122] e da Matriz R [123]. Além de maiores magnitudes, nossas seções de choque apresentam diversas estruturas, nos diferentes limiares de excitação, que não puderam ser classificadas como ressonâncias. Acreditamos tratar-se de estruturas espúrias, possivelmente dependências lineares numéricas. Durante a visita ao Caltech, esses resultados foram apresentados ao grupo de Prof. McKoy, que demonstrou interesse pela estratégia de descrição do acoplamento multicanal. Assim, buscando melhor compreensão a respeito da natureza das estruturas observadas na Fig. 5.9, novos cálculos foram realizados, dessa vez sem o emprego de pseudopotenciais (PP).

O grupo do Caltech dispõe de versão dos códigos computacionais do SMC parcialmente paralelizada. O programa destinado ao cálculo de integrais independentes da energia é serial, sendo inteiramente similar ao utilizado pelo grupo da UNICAMP. Já os códigos que se ocupam do cálculo da função de Green,

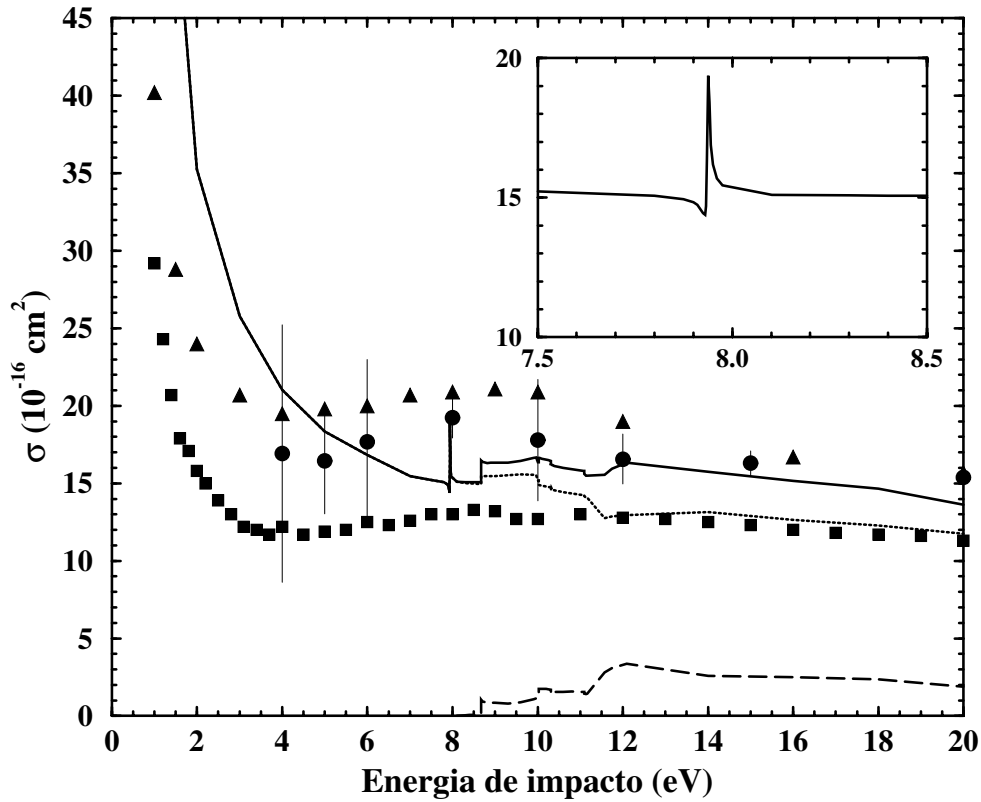


Figura 5.7: Seção de choque integral (σ) para colisões $e^- - \text{H}_2\text{O}$. Linha cheia: seção de choque total; linha pontilhada: seção de choque elástica; linha tracejada: seção de choque inelástica; círculos: seção de choque total experimental [125]; quadrados: seção de choque total experimental [126]; triângulos: seção de choque total experimental [127].

a etapa mais dispendiosa do método, estão inteiramente paralelizados. Isso acarreta grande aumento da capacidade de processamento, pois o grupo tem acesso ao sistema CACR (*Center for Advanced Computational Research*), que serve ao Caltech e ao JPL (*Jet-propulsion Lab*). No CACR, dispõe-se de até 128 nós para processamento paralelo, conferindo grande eficiência ao processamento da função de Green.

No entanto, a inversão da matriz do denominador da expressão da amplitude de espalhamento ($A^{(+)}$) – passo posterior à obtenção da função de Green – é o fator limitante da eficácia computacional. A inversão segue o esquema denominado *singular-value decomposition* (SVD), no qual são determinados os autovalores e autovetores de $A^{(+)}$. Caso algum dos autovalores seja muito pequeno, trazendo risco de dependência linear numérica, os autovetores correspondentes são desprezados, e a ordem da matriz, reduzida. O programa que inverte a matriz do denominador seguindo o esquema SVD requer grande tempo de processamento e memória central ⁸, sendo, portanto, o passo limitante. De qualquer maneira,

⁸Nos códigos do SVD, há dois parâmetros de dimensionamento importantes: a dimensão global da matriz do denominador (N) e a dimensão da maior das submatrizes correspondentes às simetrias globais (N_0). O programa trabalha com uma matriz de dimensão $N \times N$ e várias de dimensão $N_0 \times N_0$. Assim, para uma dada dimensão global N , a demanda de processamento crescerá rapidamente com o aumento de N_0 . Isso implica certa ineficiência em cálculos de espalhamento por grandes

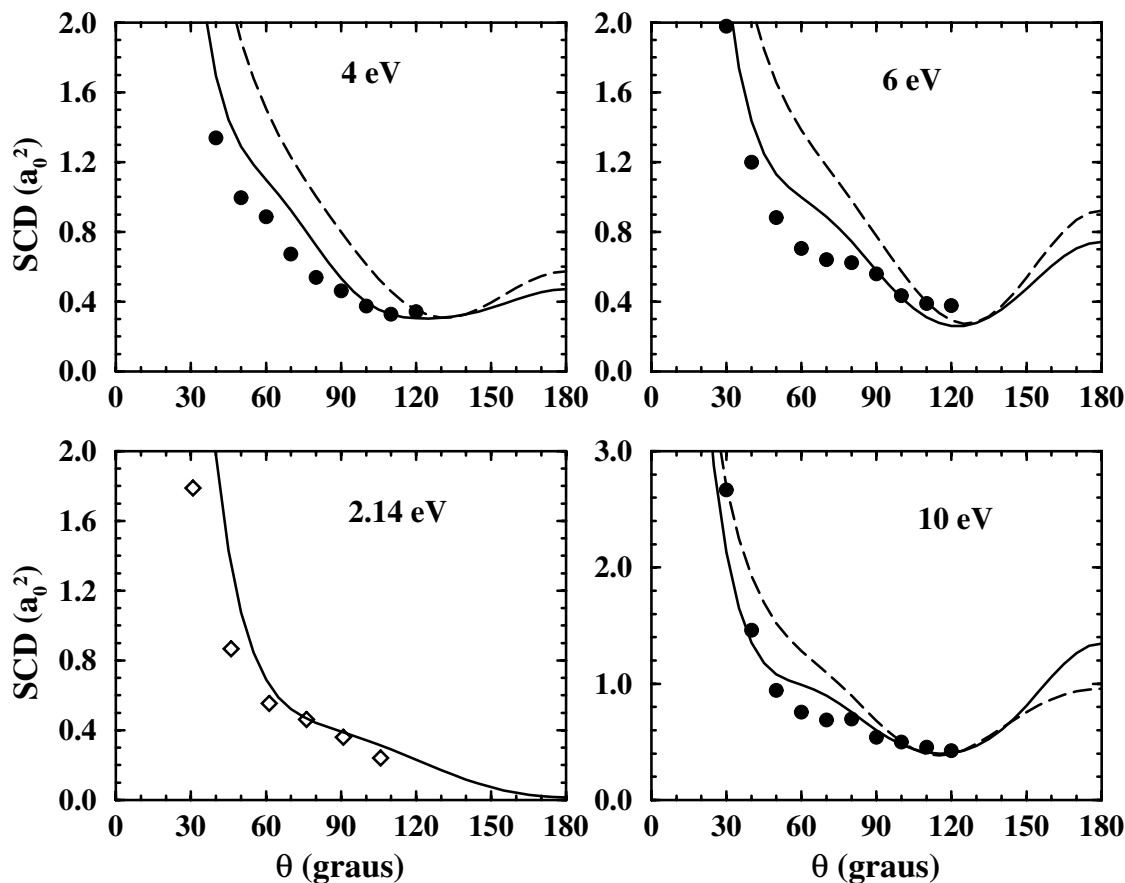


Figura 5.8: Seção de choque diferencial (SCD) para colisões $e^- - \text{H}_2\text{O}$. Em 4, 6 e 10 eV, são mostradas seções de choque elásticas. Em 2,14 eV, a seção de choque para a excitação rotacional $J = 0 \rightarrow J' = 1$. Linhas cheias: SMCPP (com polarização); linha tracejada: SMCPP (sem polarização); círculos: resultado experimental [130]; losangos: resultado experimental [131].

a realização desse estudo de espalhamento multicanal no sistema CACR é vantajosa, pois permite a utilização de maiores espaços de configurações.

A Fig. 5.10 compara a seção de choque elástica (até o primeiro limiar inelástico) obtida com o SMC (grupo do Caltech), para a qual também é mostrada a decomposição por simetrias (grupo C_{2v}), com a calculada pelo SMCPP (grupo da UNICAMP). Há excelente acordo entre os resultados. A aparente discrepância abaixo de 2 eV se deve aos diferentes alcances das bases, isto é, à maior ou menor ocorrência de Gaussianas cartesianas com expoentes difusos. Esse fato é irrelevante, pois essa diferença tende a desaparecer com a utilização do primeiro termo de Born (PTB) em conjunto com o SMC(PP), uma vez que a interação de longo alcance predomina nas baixas energias. O espaço de configurações utilizado no Caltech é mais robusto, contando com 31 estados (15 pares buraco-partícula).

A seção de choque integral para o canal elástico (SMC) é mostrada na Fig. 5.11, até o limiar do quarto estado excitado. Algumas estruturas espúrias, semelhantes às encontradas no cálculo com PP, foram removidas pelo SVD, mas descontinuidades nos limiares de excitação ainda são percebidas. Desse modo,

moléculas, em que cada simetria é tratada individualmente ($N = N_0$).

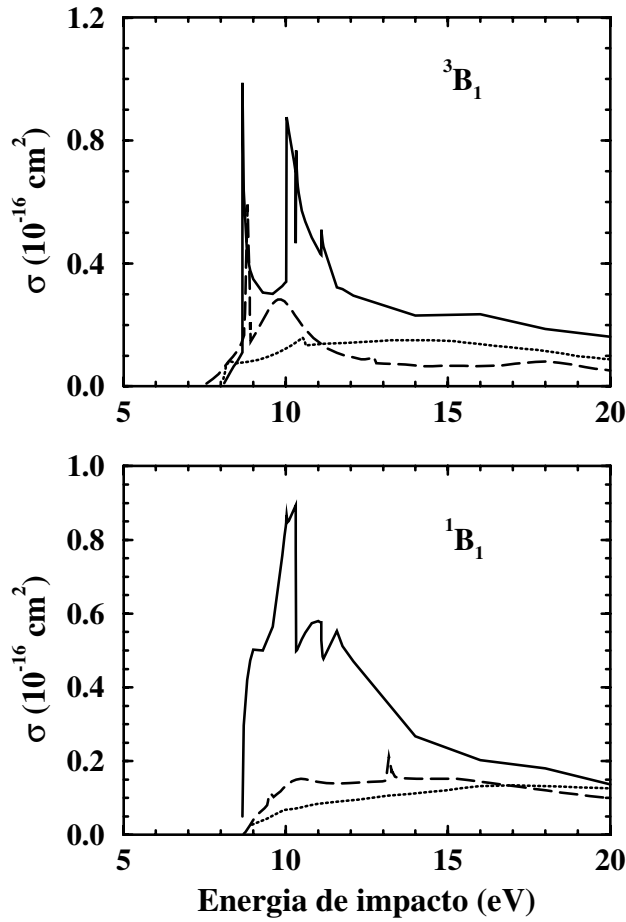


Figura 5.9: Seção de choque integral (σ) para colisões e^- -H₂O. Painel superior: excitação para o estado 3B_1 : ($1b_1 \rightarrow 4a_1$)³. Painel inferior: excitação para o estado 1B_1 : ($1b_1 \rightarrow 4a_1$)¹. Linha cheia: SMCPP; linha pontilhada: cálculo da Ref. [122]; linha tracejada: cálculo da Ref. [123].

é interessante buscar compreender se esse comportamento é ou não físico. Tais descontinuidades não se manifestaram em cálculos anteriores [122, 123], mas devemos ressaltar que esses trabalhos incluíram poucos estados excitados em seus espaços de configurações. Conseqüentemente, não havia uma série de limiares adjacentes, nem grande competição entre canais de colisão, sendo razoável que as descontinuidades pudessem não se fazer notar.

Por outro lado, é possível que haja problemas de convergência nas proximidades dos limiares. Consideremos, para ilustrar o argumento, os limites $E \rightarrow E_{lim}^+$ e $E \rightarrow E_{lim}^-$, onde E_{lim} é a posição do primeiro limiar excitação. No limite pela esquerda, o elétron aproxima-se e afasta-se do alvo com apreciável energia cinética, favorecendo a convergência do cálculo de espalhamento. Imediatamente acima do limiar, o elétron espalhado deixa a região de interação muito lentamente, tornando crucial a descrição de efeitos de polarização. Por esse motivo, é possível que o espaço de configurações adotado seja suficientemente completo para descrever o espalhamento em energias pouco abaixo do limiar de excitação, mas falhe quando esse limite for ultrapassado. A fim de averiguar essa possibilidade, o cálculo foi repetido com espaço de configurações maior, no qual 41 estados (20 pares partícula-buraco) foram incluídos, sem que qualquer alteração significativa tenha sido percebida. Esse fato sugere que as descontinuidades

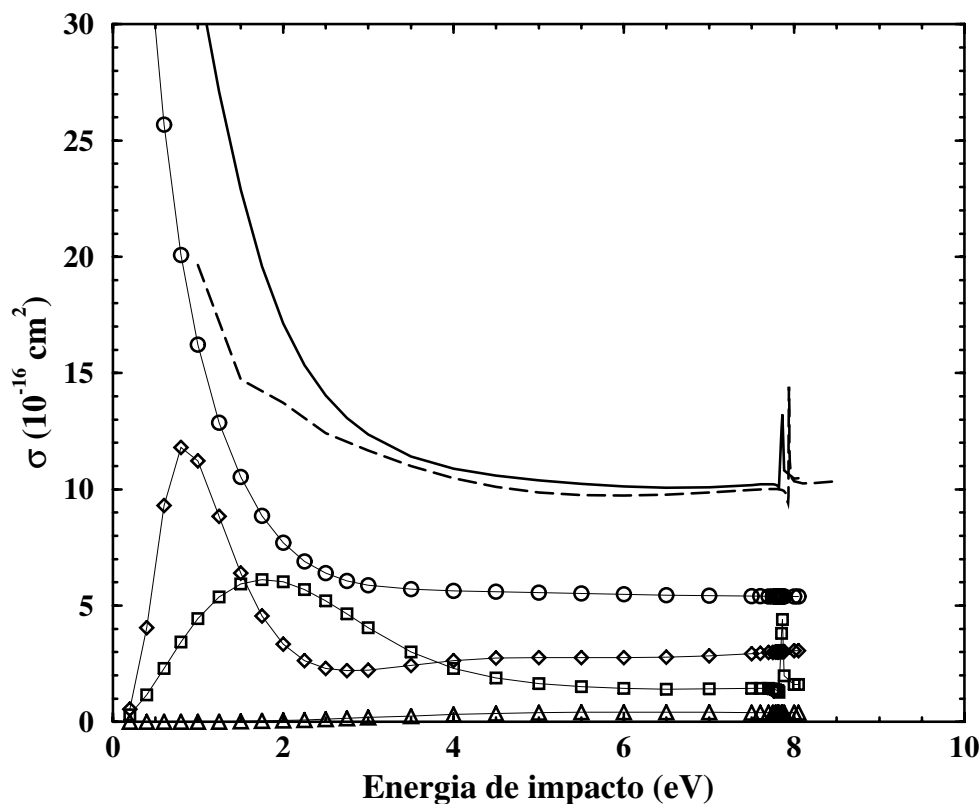


Figura 5.10: Seção de choque integral (σ) elástica para H_2O . Linha cheia: SMC (cálculo realizado no Caltech sem utilização de pseudopotenciais; linha tracejada: SMCPP; círculos: simetria A_1 (SMC); quadrados: simetria B_1 (SMC); losangos: simetria B_2 (SMC); triângulos: simetria A_2 (SMC).

possam ser físicas, isto é, efeitos de limiar associados à abertura de canais eletrônicos, ou distorções decorrentes da aproximação de núcleos fixos ⁹.

Voltando a atenção aos canais inelásticos, mostramos, na Fig. 5.12, as componentes A_1 e B_1 da seção de choque para a excitação 3B_1 : $(1b_1 \rightarrow 4a_1)^3$. Somente é considerado o intervalo de energia entre os dois primeiros limiares eletrônicos. Além disso, aparecem resultados obtidos mediante a remoção de alguns autovetores da matriz do denominador, seguindo o esquema SVD. Em ambas as simetrias, notamos estruturas espúrias nos cálculos com todos os autovetores. Ao removermos os associados aos menores autovalores, a simetria A_1 apresenta comportamento estável, característico de seções de choque bem convergidas. A simetria B_1 , por sua vez, não parece gozar da mesma situação, pois a curva muda drasticamente a cada autovetor retirado. Esse mesmo problema foi observado em diferentes simetrias e excitações, constituindo o principal obstáculo a ser superado nesse estudo de espalhamento multicanal.

⁹Num experimento, cada excitação eletrônica será acompanhada de competição entre canais rotovibracionais, havendo praticamente um contínuo de limiares. Assim, melhores estimativas para seções de choque de excitações eletrônicas exigiriam a contabilização de diversos níveis vibracionais e rotacionais. Esse procedimento deverá ter grande influência no comportamento das seções de choque nas vizinhanças dos limiares de excitação.

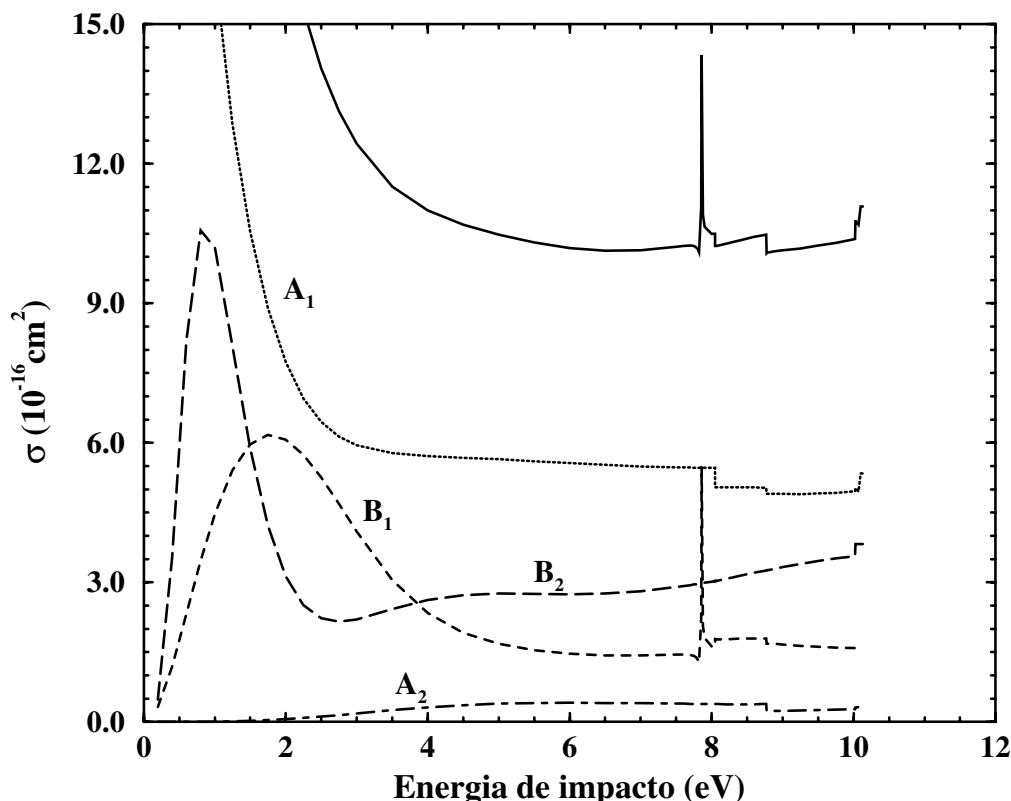


Figura 5.11: Seção de choque integral (σ) elástica total (todas as simetrias) e parcial (decomposição por simetria) para colisões e^- -H₂O. Linha cheia: todas as simetrias.

Os resultados indicam que a ocorrência de estruturas espúrias não seja um defeito dos PP, mas sua natureza não parece clara. É possível que Gaussianas cartesianas não se prestem adequadamente à descrição de excitações eletrônicas que, eventualmente, poderão estar acopladas a orbitais do contínuo (Nas Refs. [122, 123], são utilizadas bases não quadraticamente integráveis). Vale também recordar que seções de choque inelásticas são, tipicamente, uma ordem de grandeza inferiores às elásticas, podendo, talvez, ser afetadas por erros de segunda ordem na amplitude de espalhamento (o SMC é um método variacional, e, como tal, pode incorporar erros dessa magnitude). Essa hipótese deve ser menos provável, pois estruturas espúrias não são percebidas nos resultados do Método de Kohn Complexo [122], também variacional para a amplitude de espalhamento.

A obtenção de seções de choque confiáveis para excitações eletrônicas é o grande desafio do SMC. O Método tem se mostrado extremamente eficiente para cálculos elásticos, gozando ainda de mecanismos eficientes para redução do esforço computacional (orbitais polarizados, pseudopotenciais, configurações efetivas). Apesar disso, os resultados aqui apresentados para a molécula de água sugerem considerável instabilidade quando o acoplamento multicanal é incorporado.

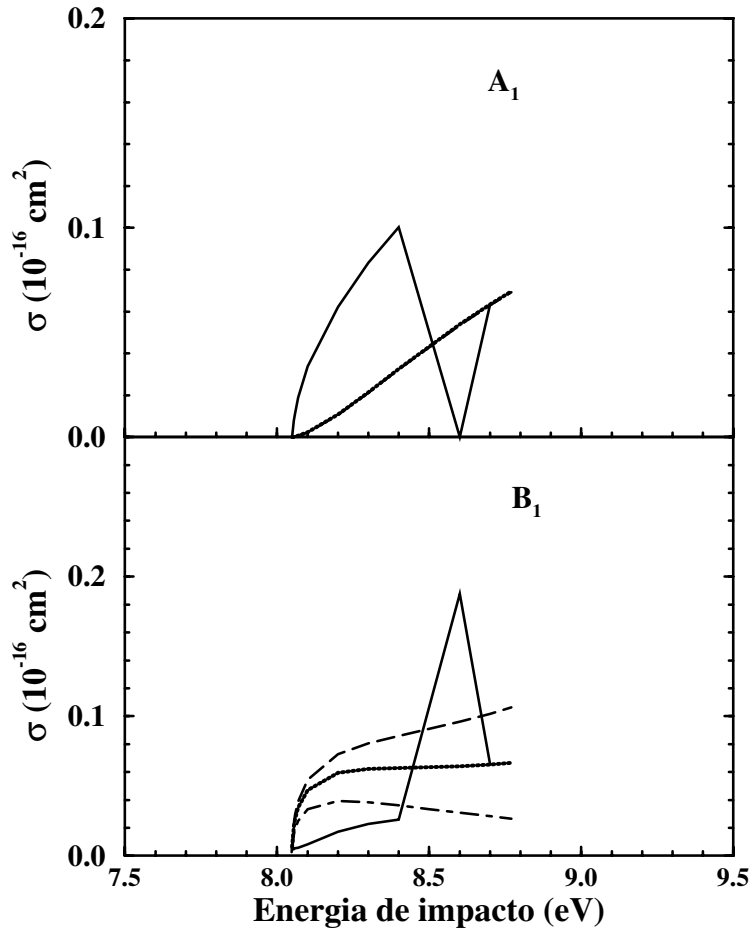


Figura 5.12: Seções de choque parciais (σ) da excitação para o estado 3B_1 . Painel superior: simetria A_1 . Painel inferior: simetria B_1 . Linhas cheias: cálculo com todos os autovetores; linhas pontilhadas: removendo 1 autovetor (SVD); linhas tracejada: removendo 2 autovetores (SVD); linha traço-ponto: removendo 3 autovetores (SVD).

Artigo complementar à sec. 5.2:

M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima e L. G. Ferreira, *Low-energy electron scattering by H_2O , H_2S , H_2Se and H_2Te* , J. Chem. Phys. **111**, 6396 (1999).

Artigo complementar à sec. 5.3:

M. T. do N. Varella, L. G. Ferreira e M. A. P. Lima, *Cross sections for elastic scattering of low-energy electrons by trimethylarsine (TMAs)*, J. Phys. B **32**, 2031 (1999).

Cross sections for elastic scattering of low-energy electrons by trimethylarsine (TMAs)

M T do N Varella, L G Ferreira and M A P Lima

Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6165,
13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

Received 4 January 1999

Abstract. We report elastic differential, integral and momentum transfer cross sections for e[−]–TMAs collisions, obtained at the static-exchange level of approximation. The energy range considered was from 5 to 40 eV. Our calculations were performed with the Schwinger multichannel method with pseudopotentials (M H F Bettega, L G Ferreira and M A P Lima 1993 *Phys. Rev. A* **47** 1111). In order to study how molecular conformation affects the scattering process, we carried out calculations considering two possible conformations of the target. The elastic integral cross sections obtained with the two conformations are essentially equal for incident energies beyond 15 eV. For the 5 eV < E < 15 eV energy range, however, conformation effects are verified. We have also found shape resonances in the elastic cross sections for both conformations, around 8 eV for the more stable conformation and 12 eV for the other one.

1. Introduction

It has been pointed out by Garscadden [1] that trimethylarsine (TMAs) is a potential substitute of arsine in deposition processes based on plasma-induced dissociation. Such substitution would be convenient since TMAs is a non-toxic compound. As a consequence, the study of TMAs collision processes is interesting, although, to our knowledge, there is no previous literature concerning e[−]–TMAs scattering. There are, from the theoretical point of view, a few troublesome aspects that could justify such an omission: (i) the TMAs molecule has no less than 13 atomic centres and 60 electrons to be described. Hence, scattering calculations require a considerable computational effort; (ii) each CH₃ group is able to rotate around the As–C chemical bond, and, as a result, the molecule may be found in innumerable different conformations; (iii) a less severe but sometimes very important hindrance is the molecular permanent dipole moment (0.86 Debye, according to [2]). In the past few years, the Schwinger multichannel method with pseudopotentials (SMCPP) [3] has been applied to the study of electron scattering by some targets with at least one heavy atom, such as H₂X (X: O, S, Se, Te) [4], XH₃ (X: N, P, As, Sb) [5, 6], XH₄ (X: C, Si, Ge, Sn, Pb) [3, 7], CX₄ (X: F, Cl) and SiY₄ (Y: Cl, Br, I) [8, 9] and CX₃Y, CX₂Y₂, CXY₃ (X, Y: H, F, Cl) [10]. In the SMCPP approach, the pseudopotentials (PP) of Bachelet, Hamann and Schlüter (BHS) [11] substitute the core electrons of the target, and only the valence electrons need to be described in a usual many-body framework (Hartree–Fock approximation in our case). These PP also provide smooth and nodeless atomic pseudo-wavefunctions, and, as a consequence, the computational effort demanded for both target and scattering calculations is reduced in two ways: we only take valence electrons into account and we do not need to describe nodes of the pseudo-wavefunctions. (SMCPP uses variational Cartesian Gaussian basis sets [3]. The description of

nodes would therefore require substantially larger basis sets.) By construction, the PP includes core–core and core–valence correlation and also incorporates relativistic effects, which are important for heavier atoms [11]. Cross sections for molecules with permanent dipole moments have been calculated combining the SMCPP with the first born approximation (FBA) of the dipole moment potential [4, 6], in order to improve the differential cross sections (DCS) at small scattering angles. This approach can be extended to e^- –TMAs collisions with no further difficulty. Hence, the SMCPP approach, combined with the Born closure procedure, is an efficient tool to overcome drawbacks (i) and (iii), but the possibility of finding the molecule in different conformations may still be a prohibitive obstacle to obtain e^- –TMAs scattering cross sections. Lide [2] has estimated the barrier to internal rotation of a CH_3 group to be between 1.5 and 2.5 kcal mol^{-1} , corresponding to 0.065–0.11 eV. At room temperature ($T = 0.0257$ eV) the equipartition theorem tells us that the mean energy per particle in an ideal gas, considering only translational and rotational degrees of freedom, is around 0.077 eV. As a result, there would be a considerable number of TMAs molecules with sufficient energy to overcome the internal rotation barrier in such a gas. On the other hand, the internal rotation period for this system would lie in the range 10^{-15} – 10^{-14} s, being long compared to the typical collision period of 10^{-16} s. If scattering calculations are to be compared with experimental data, one must be concerned with the conformational distribution of the gas: the conformation will not change significantly during the collision, but one should perform calculations in many different conformations to obtain good averaged cross sections. As a consequence, calculations of e^- –TMAs are, in principle, extremely time-consuming. It should be noted, however, that previous works [4, 5, 7, 9] have pointed out that H atoms do not act as effective scattering centres. Since the effect of rotations of CH_3 groups is essentially to change the relative position of H atoms, one could expect that the cross sections would be little affected by the conformation of the target. In this paper, our main goal is to find out if one really needs to be worried about the many possible conformations found in the real TMAs gas. In practice, we will perform calculations in two different conformations and compare the cross sections. A possible conformation of the TMAs is shown in figure 1(a). It is interesting to observe that, in this conformation, the molecule has a plane of reflection, which we define as the Oyz plane: the left and right sides of the molecule, in figure 1(a), are spectral images of each other. The Oyz plane contains As, C_1 and H_{11} atoms. Since our computational codes can take advantage of this reflection symmetry, we will consider only conformations that are symmetric under reflection on the Oyz plane. Departing from the conformation represented in figure 1(a), which we will refer as the reference conformation (RC), we may obtain many different conformations by rotating the CH_3 groups. However, in order to keep reflection on the Oyz plane as a symmetry operation of the system, there will be two constraints: (a) denoting the rotation angle around carbon atom C_1 by α_1 , there are only two possible values: $\alpha_1 = 0$ and $\alpha_1 = \pi$; (b) the other two rotation angles, defined in similar ways as α_2 and α_3 , will only take values that satisfy $\alpha_2 = \alpha_3 \equiv \alpha$. The SCF molecular pseudo-energy for the TMAs molecule is shown in figure 2 as a function of α and α_1 . Its dependence on α has a $2\pi/3$ period, due to the geometry of CH_3 groups. It clear that the RC ($\alpha = \alpha_1 = 0$) is the symmetric conformation of highest energy, while the symmetric conformation of lowest energy corresponds to $\alpha = \pi/3$ and $\alpha_1 = \pi$. This configuration, shown in figure 1(b), will be referred as the lowest energy conformation (LEC). These two conformations (RC and LEC) will be used to verify whether molecular conformation is a relevant aspect determining scattering cross sections. Our calculations will be performed at the static-exchange (SE) approximation, and the Born closure procedure [6] will be applied to improve DCS at small scattering angles. Our method will be outlined in section 2, while section 3 will be devoted to the discussion of our results. The conclusions will be presented in section 4.

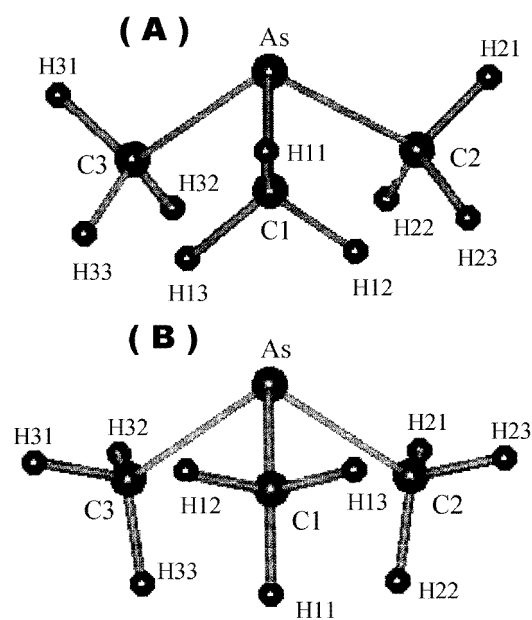


Figure 1. The TMAs molecule. (a) RC; (b) LEC.

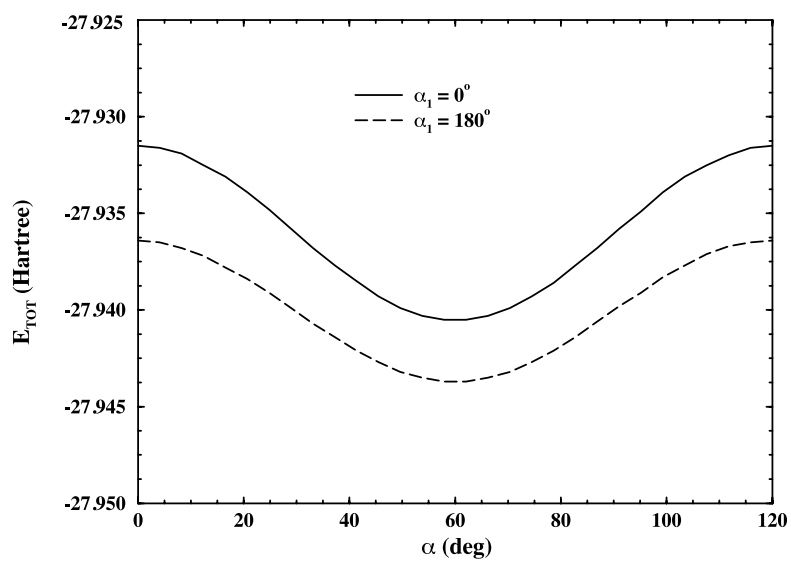


Figure 2. Total pseudo-SCF energy for TMAs.

Table 1. Molecular geometry ([2]).

Bond angle (degrees)		Bond length ($\text{\AA}$)	
C-As-C	96	As-C	1.60
H-C-H	107	C-H	1.09

2. Theoretical formulation

Both SMC [12, 13] and SMCPP [3] methods are well discussed in the literature, and only key steps will be given here. The working expression for the scattering amplitude is given by

$$[f_{\vec{k}_i, \vec{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (A^{(+)-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (1)$$

where

$$A^{(+)} = \frac{\hat{H}}{N+1} - \frac{(\hat{H}P + P\hat{H})}{2} + \frac{(VP + PV)}{2} - VG_p^{(+)}V. \quad (2)$$

In the above expressions, $S_{\vec{k}_i}$ is the product of a target state and a free wave with momentum $\vec{k}_i$, i.e. a solution of the unperturbed Hamiltonian H_0 ; V is the interaction potential between the target and the incident electron ($H = H_0 + V$); χ_m are $(N+1)$ -particle Slater determinants used to expand the trial scattering wave function; $\hat{H} = E - H$ is the total collision energy minus the full Hamiltonian; P is a projection operator onto the open channel space; and $G_p^{(+)}$ is the free-particle Green function projected onto the P -space. All matrix elements but those of $\langle \chi_m | VG_p^{(+)}V | \chi_n \rangle$, which we call VGV matrix elements, can be calculated analytically. The numerical evaluation of VGV matrix elements [13] is the most time-consuming step of the SMC code, and is drastically reduced with the use of PP. The Born closure procedure is discussed

Table 2. Cartesian Gaussian basis sets.

System	Type	Exponent	Coefficient
H	s	13.361 50	0.130 844
		2.013 300	0.921 539
	p	0.453 757	0.516 820
		0.123 317	0.554 485
C	s	0.468 750	1.000 000
		12.556 00	1.000 000
		2.518 151	1.000 000
	s	0.575 694	1.000 000
		0.164 591	1.000 000
		0.040 000	1.000 000
	p	3.464 281	1.000 000
		0.724 850	1.000 000
		0.156 792	1.000 000
	p	0.060 000	1.000 000
		0.750 000	1.000 000
		0.194 149	1.000 000
As	s	14.375 40	1.000 000
		5.479 020	1.000 000
		0.865 623	1.000 000
	s	0.524 922	1.000 000
		0.137 104	1.000 000
		0.023 814	1.000 000
	p	4.658 042	1.000 000
		1.492 365	1.000 000
		0.357 311	1.000 000
	p	0.105 982	1.000 000
		0.024 332	1.000 000
		0.194 149	1.000 000

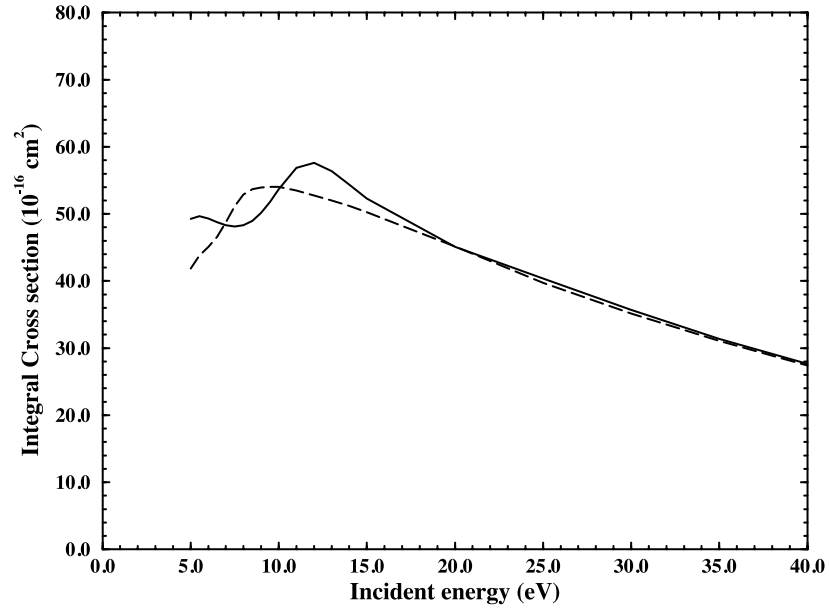


Figure 3. Elastic integral cross section for TMAs. Full curve: RC; dashed curve: LEC.

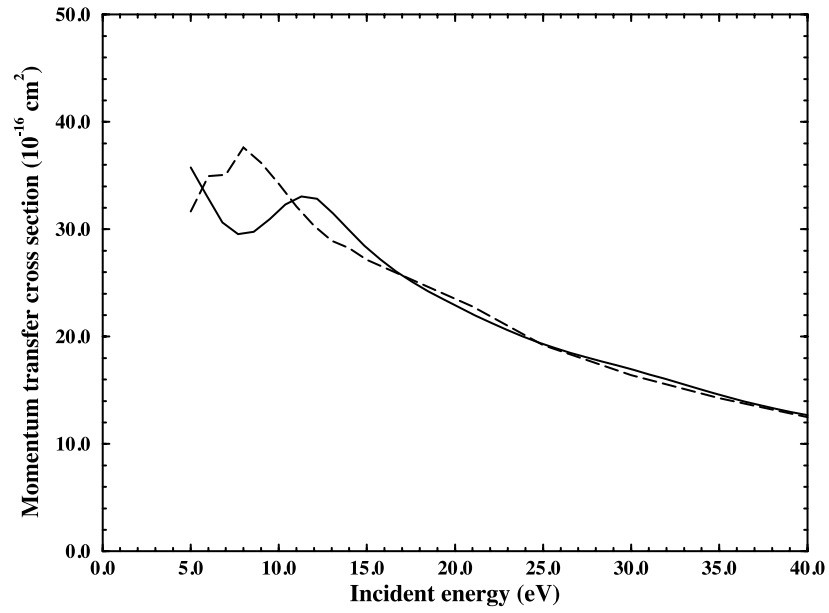


Figure 4. Elastic momentum transfer cross section for TMAs. Full curve: RC; dashed curve: LEC.

elsewhere [6] for the dipole-allowed rotational excitation $00 \rightarrow 10$ of a symmetric top, and we believe that its extension to the elastic scattering case is a trivial matter. Therefore, we present

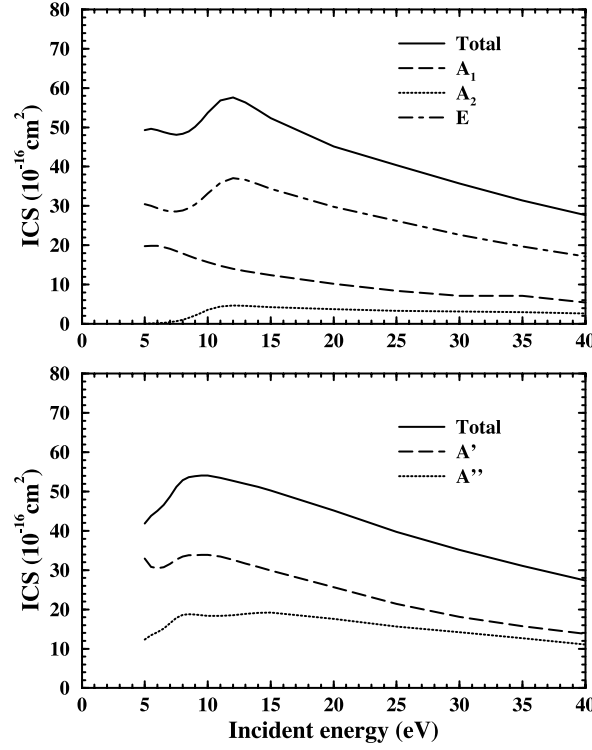


Figure 5. Symmetry decomposition of the elastic integral cross section (ICS) for TMAs. Upper plot: RC; lower plot: LEC.

only the final expression, given by

$$f_{\vec{k}_i, \vec{k}_f} = f^{\text{FBA}}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) + \sum_{l=0}^{l_1} \sum_{m=-l}^{+l} [a_{lm}^{\text{SMCPP}}(\hat{k}_i, k_f) - a_{lm}^{\text{FBA}}(\hat{k}_i, k_f)] Y_{lm}(\hat{k}_f) \quad (3)$$

where

$$f^{\text{FBA}}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2i \frac{\vec{D} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f)}{|\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2} \quad (4)$$

is the dipole moment potential expression for the scattering amplitude in the first Born approximation; a_{lm}^{SMCPP} and a_{lm}^{FBA} are, respectively, the coefficients of expansion of equation (1) and (4) in spherical harmonics (Y_{lm}). In equation (4), $\vec{D}$ is the target permanent dipole moment; $\hat{k}_i$ and $\hat{k}_f$ are, respectively, the incident and outgoing directions in the laboratory frame of reference. Details about the relation between the incident direction and the Eulerian angles that define the transformation from the molecular frame to the laboratory frame, and also about the Fourier transform of the PP, may be found in [6].

3. Computational procedures

The BF elastic scattering amplitudes were calculated at the SE approximation with the atoms fixed at the experimental geometries [2] (see table 1). The valence part of the target state was described by a single configuration wavefunction, obtained with the Hartree–Fock

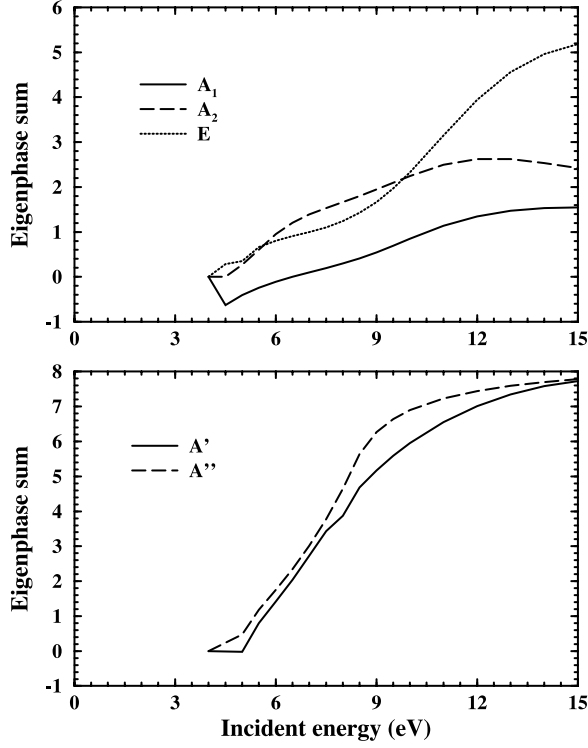


Figure 6. Eigenphase sums for the symmetry components of TMAs. Upper plot: RC; lower plot: LEC.

approximation. The Cartesian Gaussian basis sets employed in the description of the target and in the representation of the scattering orbitals are shown in table 2. For C and As atoms, the basis sets were generated by a variational method [14], where linear combinations of Gaussian functions are fitted to the radial atomic pseudo-wavefunctions. The calculated dipole moments were 1.052 Debye (RC) and 1.038 Debye (LEC).

4. Results and discussion

Since our calculations were performed at the SE approximation, we report cross sections at incident energies $E \geq 5$ eV. In figures 3 and 4, we show, respectively, integral and momentum transfer cross sections of TMAs in both conformations—RC and LEC. These cross sections are SMCPP calculations, without Born closure. It is interesting to observe that beyond ~ 15 eV, RC and LEC cross sections are very similar to each other. Though not shown here, our SE calculations for both conformations also agree for $1 \text{ eV} \leq E \leq 4 \text{ eV}$. Hence, our results strongly indicate that TMAs cross sections may be calculated regardless of the target's conformation for $E > 15$ eV. It may also be true for $E < 4$ eV, but one should take polarization effects into account to be sure. In the $4 \text{ eV} \leq E \leq 15 \text{ eV}$ energy range, however, the situation is much more complicated. At such incident energies, RC and LEC cross sections show substantially different structures. In figure 5, we show the symmetry decomposition of the RC and LEC cross sections. It is interesting to observe that RC belongs to the C_{3v} point-symmetry group, while LEC, to the C_s point-symmetry group. The eigenphase sums for the

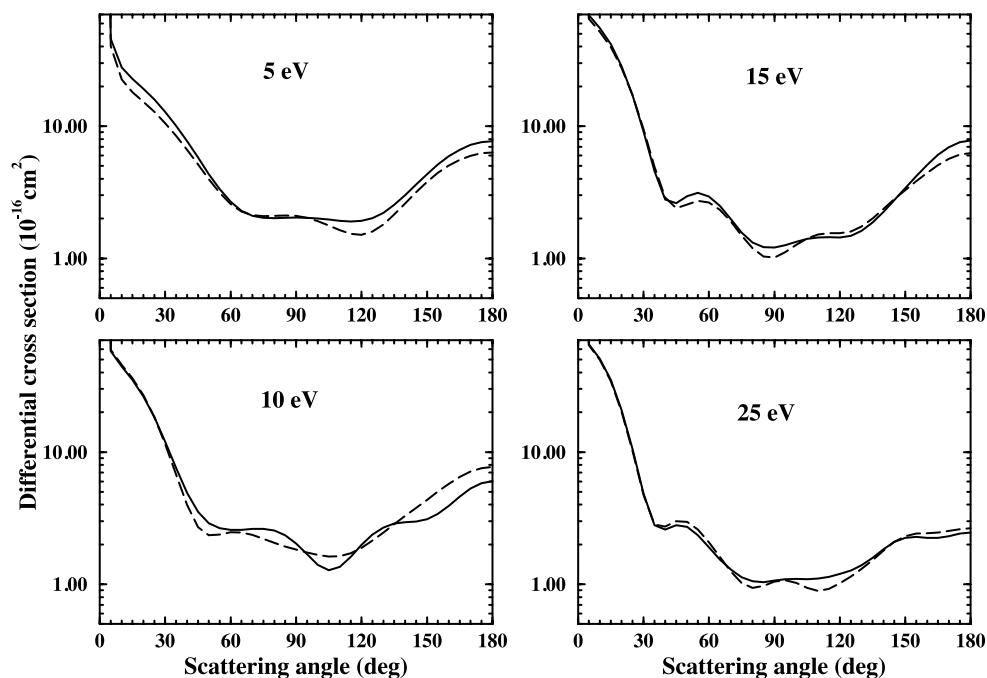


Figure 7. Elastic differential cross sections for TMAs. Full curve: RC; dashed curve: LEC.

4 eV $\leq E \leq$ 15 eV energy range are shown in figure 6. The RC cross section seems to present a shape resonance, associated with the E symmetry, around 12 eV, and a broad structure related to the A_2 symmetry. The LEC cross section also seems to present broad structures associated with both symmetries (A' and A'') around 8 eV. Since polarization effects are not expected to significantly change the cross sections at such energies, our results indicate a very interesting feature. If elastic ICS for e-TMAs collisions were obtained experimentally, both structures would be found, and the shape resonances would be fingerprints of the many conformations in the TMAs gas. In fact, the experimental situation may be much more complex because there are innumerable possible conformations. As a consequence, many other shape resonances may exist for incident energies between 5 and 15 eV. DCS are shown in figure 7 for both conformations (RC and LEC) at 5, 10, 15 and 25 eV. The Born closure procedure was used to improve the cross sections at 5 and 10 eV. For 15 and 25 eV, the Born contributions were non-negligible only very close to the forward scattering direction. Since the molecule is very large, and therefore able to couple high angular momenta, one notices oscillations in the DCS at all energies. Even at 5 eV, a d-wave scattering behaviour is observed, especially for the LEC cross section.

5. Conclusions

The SMCPP approach has proved to be an efficient tool to study elastic e-TMAs collisions. Our SE results have pointed out that scattering calculations may be performed without concerning about the conformation of the target for incident energies beyond 15 eV. (Though not shown in this work, the same was found for $E < 4$ eV. However, since polarization effects are important at such energies, we are not able to assert that molecular conformation is also irrelevant for

$E < 4$ eV.) At incident energies between 4 and 15 eV, however, the cross sections are affected by the conformation of the target. For the two conformations considered in this work, shape resonances and broad structures were found around 12 eV (RC) and 8 eV (LEC). Both resonances, and maybe many others, could be experimentally detected indicating the existence of different conformations of the TMAs molecule in a room temperature gas. In order to obtain faithful cross sections at $4 \text{ eV} < E < 15 \text{ eV}$, one must perform calculations for many different molecular conformations and average over the conformational distribution.

References

- [1] Garscadden A 1992 *Z. Phys. D* **24** 97
- [2] Lide D R 1959 *Spectrochim. Acta* **15** 473
- [3] Bettega M H F *et al* 1993 *Phys. Rev. A* **47** 1111
- [4] Varella M T do N, Bettega M H F, Ferreira L G and Lima M A P Low-energy electron scattering by H_2O , H_2S , H_2Se and H_2Te *J. Chem. Phys.* submitted
- [5] Bettega M H F, Lima M A P and Ferreira L G 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 1029
- [6] Varella M T do N, Bettega M H F, da Silva A J R, Ferreira L G and Lima M A P 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 2452
- [7] Bettega M H F, Natalense A P P, Lima M A P and Ferreira L G 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 10 566
- [8] Natalense A P P, Bettega M H F, Ferreira L G and Lima M A P 1995 *Phys. Rev. A* **52** R1
- [9] Varella M T do N, Natalense A P P, Bettega M H F and Lima M A P Low-energy electron scattering by CF_4 , CCl_4 , SiCl_4 , SiBr_4 , and SiI_4 *Phys. Rev. A* submitted
- [10] Natalense A P P, Bettega M H F, Ferreira L G and Lima M A P 1999 *Phys. Rev. A* **59** 879
- [11] Bachelet G, Hamann D R and Schlüter M 1982 *Phys. Rev. B* **46** 4199
- [12] Takatsuka K and McKoy V 1981 *Phys. Rev. A* **24** 2473
- Takatsuka K and McKoy V 1984 *Phys. Rev. A* **30** 1734
- [13] Lima M A P and McKoy V 1988 *Phys. Rev. A* **38** 501
- Lima M A P and McKoy V 1990 *Phys. Rev. A* **41** 327
- [14] Bettega M H F, Natalense A P P, Lima M A P and Ferreira J G 1996 *Int. J. Quantum Chem.* **60** 821

Artigo complementar à sec. 5.4:

M. T. do N. Varella, C. Winstead, V. McKoy, M. Kitajima e H. Tanaka *Low-energy electron scattering by CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 and CF_4* , Phys. Rev A **65**, 022702 (2002).

Low-energy electron scattering by CH₃F, CH₂F₂, CHF₃ and CF₄

Márcio T. do N. Varella,

*Instituto de Física “Gleb Wataghin,” Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP,
13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil*

Carl Winstead and Vincent McKoy

*A. A. Noyes Laboratory of Chemical Physics,
California Institute of Technology, Pasadena, CA, 91125*

Masashi Kitajima and Hiroshi Tanaka

Department of Physics, Sophia University, Tokyo 102-8554, Japan

Abstract

We present measured and calculated differential cross sections, as well as calculated integral cross sections, for elastic electron collisions with CH₃F, CH₂F₂, CHF₃ and CF₄. The calculated cross sections were obtained with the Schwinger multichannel method, and a Born-closure procedure was used to improve the differential cross sections for polar systems. Polarization effects were found to be relevant even for systems with moderately large permanent dipole moments, such as CH₃F and CHF₃. In general, there is good agreement between theory and experiment.

1 Introduction

In recent years, there has been increasing interest in the study of electron scattering by fluoromethanes, due to their importance to different fields such as plasma chemistry and astrophysics [1, 2]. In particular, cross sections for electron scattering by fluoromethanes are crucial data in the modeling of low-temperature plasmas used in the semiconductor industry, and at least one of these molecules, CF₄, is of environmental concern [1].

In spite of their importance, electron scattering data for fluoromethanes, especially theoretical data, are sparse. For CH₃F, measurements of the cross sections for ionization and fragmentation [3], dissociation [4], and total scattering [5, 6] have been reported. For CH₂F₂, only measured dissociation cross sections [4] and a calculated elastic scattering cross section [7] are available. Electron interactions with CHF₃ have been reviewed by Christophorou *et al.* [2]; in addition, measurements of the dissociation [4, 8] and total scattering cross sections [9, 10], as well as an elastic scattering calculation [11], have recently been reported. CF₄, on the other hand, is by far the most widely studied of the molecules considered here. Recently reported work includes measurements of the dissociation [4, 12], ionization [12] and total collision [9] cross sections as well as elastic scattering calculations [13, 14, 15]; earlier work has been reviewed by Christophorou *et al.* [1]. The so-called halogenation effect in the fluoromethane elastic differential cross sections—that is, the effect of successively replacing H atoms by F atoms in CH_xF_{4-x}—has been addressed recently both experimentally [16] and theoretically [19]. In view of these facts, a study on low-energy electron scattering by fluoromethanes is quite opportune.

Recalling that all fluoromethanes except CF_4 possess considerable permanent dipole moments, three main factors will determine the behavior of the low-energy electron scattering cross sections: (i) fluorination effects, (ii) dipole moment magnitudes, and (iii) polarization effects. It is the purpose of present work to report new measurements and calculations for elastic electron scattering by fluoromethanes, focusing on how elaborate calculations must be to reproduce experimental data. In other words, we aim to find out how important dipole-moment interactions and polarization effects are in the energy range considered here ($E < 15$ eV). We believe such information to be valuable since description of polarization is far more computationally demanding than inclusion of longer-range ($\propto 1/r^2$) interactions.

Our calculated cross sections are obtained with the Schwinger multichannel (SMC) method [21, 22] as implemented for parallel computers [23]. The use of large-scale parallel computers is of great help because the computational effort scales very rapidly as H atoms are replaced by F atoms and as configurations are added to account for polarization. Because the SMC method employs Cartesian Gaussian basis sets in the representation of not only the target but also the scattering wavefunction, one can study electron scattering by polyatomic targets of arbitrary geometry within a fully *ab initio* framework without relying on single-center expansions. However, because the trial wavefunction employed in the SMC method is square-integrable, the long-range interaction of the projectile with a permanent dipole moment is not fully taken into account. An analogous problem arises in methods relying on single-center expansions: typically, only the contributions of the lowest several partial waves to the cross section are computed, but the dipole interaction remains significant at high partial waves. In order to overcome this difficulty, we adopt the well-known Born closure procedure [24, 25], in which higher partial waves are described through the first Born approximation (FBA) applied to the point-dipole scattering potential. Although the Born closure approach improves differential cross sections (DCS) at small scattering angles ($\theta < 30^\circ$), it leads to an unphysical divergence in the forward scattering direction ($\theta = 0^\circ$) if the point dipole is considered to be fixed in space, complicating the evaluation of integral cross sections (ICS). We avoid the divergence at 0° by assuming a rotating dipole [26, 27, 28, 29]; taking the rotational energy transfer into account removes the singularity in the DCS. Details of our approach will be given in section II. With the dipolar interaction suitably described, we are able to compare static-exchange (SE) and static-exchange-plus-polarization (SEP) calculations to elucidate the role played by both longer-range and shorter-range interactions in the scattering process.

It should be observed that only some specific features of the above-mentioned fluorination effect have been previously considered [16]. The occurrence of prominent structures in the experimental elastic DCS was discussed only for collision energies of 1.5, 30, and 100 eV; many other intermediate impact energies are addressed in this

report. Previously-reported measurements for CF_4 [20] are included for comparison.

2 Theory

2.1 Schwinger Multichannel Method

The SMC method has been described elsewhere [21, 22] and here we only give the working expression for the scattering amplitude,

$$[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (1)$$

where

$$d_{mn} = \langle \chi_m | \frac{\hat{H}}{N+1} - \frac{(\hat{H}P + P\hat{H})}{2} + \frac{(VP + PV)}{2} - VG_P^{(+)}V | \chi_n \rangle. \quad (2)$$

In the above equations, $S_{\vec{k}_{i,f}}$ are solutions of the unperturbed Hamiltonian (molecular Hamiltonian plus the kinetic energy operator for the incident electron); V is the interaction potential between the incident electron and the molecular target; $|\chi_n\rangle$ is an $(N+1)$ -particle spin-adapted Slater determinant (a configuration state function); $\hat{H}$ is the total energy minus the full Hamiltonian of the problem; P is a projection operator onto the open-channel space defined by energetically accessible target states; and $G_P^{(+)}$ is the free particle Green's function projected onto this P space.

2.2 Born-Closure Procedure

Details of the Born closure procedure have been discussed previously [30, 31]. The basic idea is to employ a point-dipole potential to represent the electron–target interaction and then apply the first Born approximation (FBA) for a general rotational transition, $\Gamma \longrightarrow \Gamma'$ (Γ denotes a complete set of rotational quantum numbers). In such case, the scattering cross section is given by [27]:

$$f_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}^{FBA}(k_i, \vec{k}_f) = -\frac{1}{2\pi} \int d^3r \exp[i(\vec{k}_{\Gamma'} - \vec{k}_{\Gamma}) \cdot \vec{r}] \int d\Omega \Psi_{\Gamma'}^*(\Omega) V(\vec{r}, \Omega) \Psi_{\Gamma}(\Omega), \quad (3)$$

where $\Omega \equiv (\alpha, \beta, \gamma)$ are the Euler angles used to describe target orientation in the laboratory-fixed frame, and Ψ_{Γ} is a rotational eigenfunction of the target,

$$H_{rot} |\Psi_{\Gamma}\rangle = \epsilon_{\Gamma} |\Psi_{\Gamma}\rangle. \quad (4)$$

If V is simply the dipole moment interaction, integration over $\vec{r}$ is straightforward and leads to

$$f_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}^{FBA}(k_i, \vec{k}_f) = \int d\Omega \Psi_{\Gamma'}^*(\Omega) f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \Psi_{\Gamma}(\Omega) , \quad (5)$$

with

$$f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = -\frac{i}{\pi} \frac{\vec{D} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f)}{|\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2} . \quad (6)$$

In the above expressions, $\vec{D}$ is the molecular dipole moment, and $\vec{k}_i$ ($\vec{k}_f$) is the incoming (outgoing) wave-vector. It should be noted that the incident direction ($\hat{k}_i$) is a function of the target orientation in the molecule-fixed frame, $\vec{D}$ being assumed to coincide with the molecular symmetry axis. In the laboratory-fixed frame, on the other hand, $\hat{k}_i$ is defined by the incident beam, while $\hat{D}$ depends on target orientation. The partial-wave expansion for f^{FBA} is also analytical and becomes increasingly accurate in the high partial-wave (*i.e.*, large impact parameter) limit, $\ell \rightarrow \infty$. Accordingly, one is able to obtain an accurate partial-wave sum by replacing the lower partial-wave terms of Eq. (5) with those obtained through a more elaborate approximation. In the present work, we use a combination of the SMC method with the adiabatic-nuclei approximation [32] as applied to rotation:

$$f_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}^{SMC}(k_i, \vec{k}_f) = \int d\Omega \Psi_{\Gamma'}(\Omega) f^{SMC}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \Psi_{\Gamma}(\Omega) , \quad (7)$$

where f^{SMC} is the SMC elastic scattering amplitude, given by Eq. (1). From Eqs. (1), (5), (6) and (7) one obtains the Born-closure (BC) expression for the $\Gamma \rightarrow \Gamma'$ transition:

$$f_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}^{BC}(k_i, \vec{k}_f) = \int d^3\Omega \Psi_{\Gamma'}^*(\Omega) f^{BC}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \Psi_{\Gamma}(\Omega) , \quad (8)$$

where

$$f^{BC}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) + \sum_{\ell=0}^{\ell_{SMC}} \sum_{\mu=-\ell}^{\mu=\ell} \left[f_{\ell\mu}^{SMC}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) - f_{\ell\mu}^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \right] Y_{\ell\mu}(\hat{k}_f) . \quad (9)$$

In the latter equation, $f_{\ell\mu}^{SMC}$ and $f_{\ell\mu}^{FBA}$ are, respectively, coefficients of expansion of Eqs. (1) and (6) in spherical harmonics, $Y_{\ell\mu}$, in the laboratory-fixed frame, and ℓ_{SMC} is the highest partial wave described through the SMC method and is chosen to provide the smallest deviation from the pure SMC differential cross section for high scattering angles. The rotationally unresolved elastic scattering cross section may now be calculated as the rotationally summed cross section [27] out of any initial rotational state [17, 18], for example the ground state:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}^{elas}(\theta_f) = \sum_{\Gamma} \frac{d\sigma}{d\Omega}^{0 \rightarrow \Gamma}(\theta_f) \quad (10)$$

with

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}^{0 \rightarrow \Gamma}(\theta_f) = \frac{1}{2\pi} \frac{k}{k_{\Gamma}} \int_0^{2\pi} d\phi_f |\langle \Psi_{\Gamma} | f^{BC} | \Psi_0 \rangle|^2 . \quad (11)$$

Among the polar molecules addressed in this paper, CH_3F and CHF_3 are symmetric tops, whose rotational eigenfunctions are labeled by the quantum numbers J , K and M , representing, respectively, the molecular angular momentum and its projections on the quantization axes of the molecule– and laboratory–fixed frames. It is well known [28, 33] that the dipole–allowed rotational transitions for a symmetric top are governed by

$$J' = J \pm 1 ; \quad K' = K = 0 , \quad (12)$$

and

$$J' = J ; \quad K' = K \neq 0 . \quad (13)$$

Thus the only dipole-allowed rotational excitation in the sum on the right-hand side of Eq. (10) is ($J = 0 \ K = 0 \longrightarrow J' = 1 \ K' = 0$), with an associated energy transfer that prevents divergence of the dipole cross section. As a result, the elastic and momentum-transfer cross sections obtained as rotationally summed cross sections from the rotational ground state are also nondivergent.

At this point, however, a seeming contradiction arises, because elastic transitions ($\Delta J = 0$) would produce an infinite cross section if we were to choose any state other than $J = 0, K = 0$ as the initial state [28, 34]. The resolution of the paradox lies in the observation that the divergence is due solely to elastic scattering at small angles. The divergent contribution to the small-angle scattering arises from distant collisions, or equivalently from high electron angular momenta; however, at any given collision energy, the adiabatic approximation must break down for sufficiently large impact parameter, because the interaction time cannot remain small compared to the rotational period in such distant collisions. Consistent with this observation, the expressions developed by Crawford [28] for the Born cross sections of a dipole embedded in a symmetric top with large moment of inertia show that, except at small scattering angles, the elastic and inelastic differential cross sections are essentially equal apart from a factor of $(2J' + 1)/(2J + 1)$. Consequently, the rotationally summed differential cross section is independent of the initial value of J —except, again, at small angles, where only the cross section for $J = 0$ is nondivergent. Under these

circumstances, it is reasonable to assume that the rotationally summed cross section out of the ($J = 0, K = 0$) state is comparable to the experimental rotationally unresolved cross section.

3 Computational Procedures

All calculations were performed with the nuclei fixed at the experimental equilibrium geometry [36]. Both occupied and scattering orbitals were described with the 6-311++G(2*d*,2*p*) basis set internal to the electronic structure program GAMESS [37], augmented with diffuse *s* and *p* functions on the fluorine atoms, both with an exponent of 0.03587. It should be noted that all six Cartesian components of the *d* functions are included in the basis set.

In the static-exchange (SE) calculations, canonical Hartree–Fock (HF) virtual orbitals (VO’s) were used as scattering orbitals. CH₂F₂ and CF₄ were considered in C_{2v} symmetry and CH₃F and CHF₃ in C_{3v} symmetry. The number of VO’s belonging to each irreducible representation (IR) appears in Table 1 as the number of SE configurations. The procedure adopted for static-exchange-plus-polarization (SEP) calculations is as follows. The ($N + 1$)-particle configuration spaces were built up considering only spin-preserving single excitations out of valence orbitals into compact sets of polarizing orbitals generated from the virtual orbitals and the canonical orbital energies [38] but using the entire set of VO’s as scattering orbitals. In SEP calculations, the two C_{3v} molecules were treated as belonging to C_s . For each of these systems, only the A' IR of C_s was polarized; that is, only configurations of overall ${}^2A'$ symmetry were considered in addition to the SE configurations. In terms of C_{3v} this amounts to polarizing the A_1 IR and one component of the doubly degenerate E IR. To obtain a balanced description of the E IR, we employed an angular momentum decomposition of the SMC scattering amplitude [39] to generate the remaining E component via rotation. As a result, we obtained polarized descriptions of the A_1 and E representations of the C_{3v} group, while the A_2 IR remained described at the SE level, an acceptable approximation due to its very modest contribution to low-energy cross sections. For CF₄, each IR of C_{2v} was polarized, with B_2 being generated from B_1 through angular momentum decomposition and rotation. For CH₂F₂, each IR of C_{2v} was polarized except A_2 , whose SE partial cross section was found to be very small at the energies considered. Not all possible single excitations were included, in order to reduce the computational effort. Excitations with small dipole transition moments and those out of valence orbitals with less significant contributions to the polarizabilities of the targets were dropped. The configuration spaces are summarized in Table 1.

In obtaining rotationally resolved scattering amplitudes, as well as in generating the second E component of C_{3v} molecules and the B_2 IR of CF₄, partial-wave expansions were carried out up to $\ell = 10$. We have used experimental dipole moment magnitudes in Born corrections, since the calculated values are about 10% too large

(see Table 2). These calculated dipole moment magnitudes were obtained through restricted Hartree–Fock (RHF) calculations using the basis sets described above, while static electric polarizabilities, also shown in Table ??, were calculated within a single-excitation configuration–interaction (SECI) framework with the same basis sets.

4 Experimental

The experimental procedures and the details of the apparatus used in the present measurements have been previously described [40]. Briefly, electrons from a hemispherical monochromator cross an effusive molecular beam at right angles, and scattered electrons are energy-analyzed in a second hemispherical system, detected by a channel-tron electron multiplier, and stored in a multichannel analyzer utilizing pulse-counting techniques. A number of tube lenses in the spectrometer have been used for imaging and energy control of the electron beam, whose characteristics were carefully confirmed by electron trajectory calculations. To keep the transmission of the electrons constant in the lens system, programmable power supplies control the driving voltages of some lens elements, followed by the trajectory calculations. Both the monochromator and the analyzer are enclosed in differentially pumped boxes to reduce the effect of the background gases and to minimize the stray electron background. The target molecular beam is produced by effusing $\text{CH}_x\text{F}_{4-x}$ through a simple nozzle with an internal diameter of 0.3 mm and a length of 5 mm. The spectrometer and the nozzle are heated to a temperature of about 50 ° C to reduce any possibility of contamination during the measurements. The analyzer can be rotated around the scattering center, covering an angular range from -10° to 130° with respect to the incident electron beam. Actually, the DCS measurements are limited due to the parent incident electron beam at the forward scattering angles, *i.e.*, down to 20° for incident energies less than 5 eV and 15° for higher energies. The overall energy resolution of the present measurements was 35–40 meV, and the angular resolution was $\pm 15^\circ$. This energy resolution is, however, not sufficient to resolve any rotational excitations.

Absolute cross sections were obtained by the relative flow technique [41] using helium as the comparison gas. So that the densities of the two gases can be assumed to be identical, the pressure behind the nozzle is adjusted to maintain approximately equal gas Knudsen numbers. In this connection, based on gas-kinetic calculations, the pressures were estimated by using a hard-sphere diameter of 2.19 Å for helium along with corresponding diameters of 4.68, 4.91 and 4.95 Å for CH_3F , CH_2F_2 , and CHF_3 (estimated from the critical constants T_c , P_c , and V_c [42]), respectively. The gases were purchased from Takachiho Chemicals Co. Ltd. The electron energy scale was calibrated with respect to the 19.367 eV resonance in He. Experimental errors are estimated to be 15–20% for the elastic DCS's due to a combination of the statistical, systematic and normalization errors in the experiments.

5 Results

Figs. 1 to 4 show elastic differential cross sections (DCS) for CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 and CF_4 , at 1.5, 3, 5 and 8 eV. The experimental and SEP DCS at various energies are also presented in Tables 3 to 12. For the polar systems (Figs. 1 to 3), the present theoretical results are shown at three levels of approximation: (i) SE approximation without Born closure, (ii) SE approximation with Born closure, and (iii) SEP approximation with Born closure. For CF_4 , we show SE and SEP calculations. Although not shown here, previous SE calculations by Natalense *et al.* [19] are in good agreement with the present SE results for CH_3F , CH_2F_2 , and CHF_3 beyond 5 eV. The present SE DCS of CF_4 also agrees with earlier SMC [43] and SMCPP [15, 44] calculations. As expected, dipole-Born corrections are essential to describe the DCS of polar molecules at small scattering angles ($\theta < 30^\circ$). For CH_2F_2 , the system with the largest dipole moment and smallest calculated polarizability (see Table ??), the dipole-corrected SE and SEP calculations are always very close to each other and fairly close to the experimental values. For CF_4 , on the other hand, one observes that only at 8 eV do the SEP calculations describe the measured DCS reasonably well, although inclusion of polarization effects always significantly improves the SE results. Fig. 4 also shows the results of the calculations of Isaacs *et al.* [14] employing the complex Kohn method (CKM), which agree very well with present and previously reported [45, 46] experimental results. We believe that our results for CF_4 could be made much better by augmenting the configuration space. The *ab initio* CKM calculation included about 19000 configurations per irreducible representation of C_{2v} , while the present calculations only include about 3000 (see Table 1).

Fig. 5 shows Born-corrected calculated DCS at 10, 15, 20 and 30 eV. Polarization effects are not included in results beyond 15 eV. It has been previously observed [16] that replacement of H by F causes a bump in the DCS around $60\text{--}65^\circ$ at impact energies in the range 20–30 eV. This structure was found to become more pronounced as more H atoms were replaced (the so-called *fluorination effect*). That effect is also visible here. CF_4 already shows a slight bump at 15 eV which becomes very pronounced at 20 and 30 eV. A similar but less prominent structure appears in the CHF_3 and CH_2F_2 DCS at 20 and 30 eV, while for CH_3F only a slight undulation at 30 eV is seen. Measured and calculated (dipole-corrected SE) DCS at 20 and 30 eV (35 eV for CF_4) are shown, respectively, in Tables 13 and 14. At 60° and 30 eV, one finds, as expected, that the differential cross section increases with the number of F atoms in the molecule, *i.e.*, $\sigma_{\text{CH}_3\text{F}} < \sigma_{\text{CH}_2\text{F}_2} < \sigma_{\text{CHF}_3} < \sigma_{\text{CF}_4}$.

Figs. 6 to 9 show calculated integral cross sections (ICS) for CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 and CF_4 . For CH_3F (Fig. 6) one observes an overall agreement in shape with the experimental total cross section (TCS) of Krzysztofowicz

and Szmytkowski [6], although the broad structure seen in the ICS (5–10 eV) is shifted to the right relative to experiment. However, the calculated elastic ICS is generally larger than the measured TCS, especially below 5 eV but even at higher energies ($E > 11$ eV) where open inelastic electronic channels are found. The present calculated ICS of CH_2F_2 , (Fig. 7), does not agree with the calculations of Nishimura [7]. This was to be expected because Nishimura's DCS was too large in comparison with the present experimental and calculated data. The agreement between the SE and SEP calculations for this molecule, already seen in the DCS, is of course preserved in the ICS. The dipole-corrected ICS of CHF_3 (Fig. 8) once again exceeds the experimental TCS at low impact energies; although considerable discrepancy exists between the TCS measurements of Sueoka *et al.* [9] and those of Sanabia *et al.* [10], the calculated ICS is larger than either TCS below about 5 eV. The experimental data show a broad maximum between 5 and 10 eV not observed in the calculations, while the calculated cross sections show a structure around 13 eV not found experimentally. Since inelastic electronic channels are open at 13 eV, the inelastic contribution to the TCS may be masking the structure in the elastic channel. Finally, the calculated ICS of CF_4 is shown in Fig. 9 along with the SE and SEP calculations of Isaacs *et al.* [14], obtained with the complex Kohn method (CKM), and of Gianturco *et al.* [13], obtained from a potential-scattering calculation. The experimental elastic ICS of Boesten *et al.* [45] and the TCS of Sueoka *et al.* [47] are also shown for comparison purposes. Though not shown here, TCS measurements of Szmytkowski *et al.* [48] and of Jones *et al.* [49] agree very well with those of Sueoka *et al.* It should be observed that our SE ICS agrees well with the CKM SE calculation, while one finds some disagreement between the SEP cross sections, attributable to a better representation of polarization in the CKM study. Our result agrees well in both in shape and magnitude with the experimental cross sections, but our structures are shifted to higher energy, indicating an insufficient description of polarization effects.

The calculated dipole-corrected SEP integral and momentum-transfer cross sections of the fluoromethanes are given in Tables 15 and 16.

6 Discussion

A qualitative impression of the agreement between the present measured and calculated differential cross sections may be gained from Figs. 1–5. As a quantitative measure of the agreement between the calculated and measured differential cross sections, it is instructive to consider the relative standard deviation from experimental data, $\Delta(E)$, defined as

$$\Delta(E) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\sigma^{\text{calc}}(\theta_i) - \sigma^{\text{meas}}(\theta_i)}{\sigma^{\text{meas}}(\theta_i)} \right]^2}, \quad (14)$$

where $\sigma^{\text{meas}}(\theta_i)$ and $\sigma^{\text{calc}}(\theta_i)$ are, respectively, the measured and calculated DCS at the N scattering angles θ_i for a given impact energy E . Such a relative measure insures that the comparison is not biased toward small angles where the cross section tends to be large and thus allows us to explore the importance of both the longer-range dipole-moment potential and the shorter-range polarization interaction. The size of Δ compared to experimental error ($\sim \pm 15\%$) provides an indication of the agreement between theory and experiment.

Table 17 shows values of Δ at 1.5, 5, and 8 eV for CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 and CF_4 . For the polar systems, we consider the uncorrected SE, dipole-corrected SE, and dipole-corrected SEP approximations, while SE and SEP results are considered for the nonpolar CF_4 . For CH_3F , one finds a deviation above 15 % at 5 eV, which is due to a maximum in the experimental DCS at about $80\text{--}120^\circ$ that is not present in the calculated DCS (see Fig. 1). This feature is observed experimentally at impact energies ranging from 3 up to 9 eV but only reproduced in the calculations at 7–9 eV.

For CH_2F_2 we find $\Delta \simeq 0.15$ at all three energies. It is interesting to note, however, that the dipole-corrected SE and SEP results are very close to each other at 5 and 8 eV, indicating that polarization is unimportant above 5 eV for this molecule.

For CHF_3 , one again observes significant improvement upon inclusion of polarization at 1.5 and 8 eV. At 5 eV, on the other hand, the dipole-corrected SE and SEP cross sections produce essentially equal deviations ($\Delta \simeq 0.18$). It should be pointed out, however, that SE and SEP calculations at 5 eV (see Fig. 3) are not close to each other at all scattering angles. In fact, the SEP calculation agrees very well with experiment at small angles ($\theta < 40^\circ$), while the two curves cross around 90° and the SE values are closer to the measurement above 90° .

At first sight, one could assert that low-energy electron scattering by CH_3F , CH_2F_2 and CHF_3 should be completely dominated by the longest-range interaction, *i.e.*, that between the electron and the dipole moment. Indeed, the absolute correction brought about by the Born closure procedure, although restricted to small scattering angles ($\theta < 30^\circ$), is usually very large. At least for CH_3F and CHF_3 , however, the *relative* deviations examined above indicate that polarization is essential to reproducing well the experimental DCS over a broad range of scattering angles.

The comparison between the present calculated ICS and the available experimental TCS of CH_3F and CHF_3 is puzzling (see Figs. 6 and 8). We have no definite explanation for the fact that experimental TCS is much smaller

than the computed elastic ICS at low impact energies ($E < 5$ eV). However, it is worth noting that strongly forward-peaked elastic cross sections of polar molecules present a special problem in attenuation measurements, because failure to discriminate between unscattered electrons and electrons elastically scattered in the very-near-forward direction will lead to an underestimation of the TCS. It is clear from Figs. 1 and 3 that the present calculated and measured DCS are reasonably close at $\theta > 30^\circ$ in all approximations, but that inclusion of the dipolar interaction through Born closure provides a crucial enhancement of the measured cross sections at small scattering angles. We also observe that the same approach used here, *i.e.*, SMC with Born closure and rotational resolution to avoid divergence of the DCS, has led to good agreement with experimental elastic ICS for NH_3 [30], H_2O , H_2S [31], and SO_2 [52].

Considering the ICS of CF_4 (Fig. 9), one sees a double maximum between 10 and 15 eV in the present SE calculation and a single, broader maximum at 10–11 eV in the SEP calculation. As is known from previous calculations, both structures arise from a pair of shape resonances. In the SE approximation, one finds a shape resonance in the A_1 representation (of the full T_d point group) centered at 13.5 eV and another in the T_2 representation at about 11.5 eV, leading to the observed double peak. The A_1 resonance is similar to that observed in CHF_3 at 13 eV, which is visible in Fig. 8. When polarization is included, the resonances shift to lower energy and nearly overlap, the A_1 resonance being centered at 11 eV and the broader T_2 resonance at 10 eV. The overlapping shape resonances are still shifted to higher energy in comparison to the experimental TCS [47, 48] and to previous calculations that included polarization effects [13, 14]. Our results for CF_4 could be significantly improved by a more effective description of polarization effects, both in the resonance region and below 5 eV, where polarization tends to lower the ICS (especially in the totally symmetric A_1 representation). It has been pointed out [20, 46] that vibrational excitation significantly contributes to the TCS in the resonant region, and we expect a fixed-nuclei calculation to yield a cross section that is an admixture of the vibrationally elastic and inelastic cross sections, with sharper peaks than in the measured cross sections, under shape-resonant conditions. This is indeed observed when the SEP ICS from the CKM calculation [14] is compared with the experimental TCS. Thus, although the calculations of Gianturco *et al.* [13] agree both in shape and magnitude with the peak in the experimental TCS, it is difficult to see how such agreement can arise except fortuitously (from compensation among errors) because those calculations also neglected nuclear vibration.

Shape resonances in the scattering cross section are often correlated with unbound, unoccupied valence orbitals [50]. Taking this view, we would, for example, expect an A_1 resonance and a triply degenerate T_2 resonance in CF_4 , both arising from C–F σ^* virtual valence orbitals, while in the H-containing fluoromethanes, we would

expect not only C–F σ^* resonances in the appropriate IR’s but also, at higher energies, C–H σ^* resonances. In conjunction with their electron-transmission measurements of resonance positions, Modelli *et al.* [51] carried out calculations based on this picture and predicted the energies of shape resonances in all of the fluoromethanes; however, both their measurements and their calculations were restricted to energies below ~ 11 eV, and all of the resonances their calculations predicted were of C–F σ^* type. Table 18 compares the results of the present work to those of Modelli *et al.*, while in Fig. 10 we plot relevant symmetry components of our SEP ICS.

From Fig. 10, we see that the expected A_1 and T_2 resonances are observed in CF_4 , occurring in the A_1 and B_2 IR’s of C_{2v} . For CHF_3 , we see an A_1 resonance at 9.3 eV and an E resonance at 10.8 eV, in fair agreement with Modelli *et al.*, who predicted 9.64 eV and 9.44 eV, respectively, for the A_1 and E resonance energies. We also see a pronounced A_1 resonance at 13 eV, which, on the basis of both energy and symmetry, may tentatively be assigned as the C–H σ^* resonance. In CH_2F_2 , C–F σ^* resonances are expected in the A_1 and B_2 IR’s, with predicted energies [51] of 10.17 eV and 9.44 eV, respectively; our SEP calculation shows a broad shoulder in the A_1 IR around 10.5 eV and a broad maximum in B_2 centered near 11.5 eV. No evidence of C–H σ^* resonances, which should occur in A_1 and B_1 , is seen below 15 eV. For CH_3F , we see a weak maximum in A_1 near 9.5 eV, in fair agreement with the energy of 10.12 eV predicted for the C–F σ^* resonance by Modelli *et al.*. As in CH_2F_2 , there is no clear sign of the C–H resonances, indicating that they either lie above 15 eV or else are too broad to notice.

It is worthwhile observing that minimal-basis-set (STO-6G) RHF calculations show the energies of the C–F σ^* orbitals to be essentially independent of the degree of F substitution, occurring at 0.59 (T_2) and 0.62 (A_1) hartree in CF_4 , at 0.57 (E) and 0.62 (A_1) hartree in CHF_3 , at 0.58 (B_2) and 0.59 (A_1) hartree in CH_2F_2 , and at 0.57 hartree in CH_3F . In contrast, the C–H σ^* orbital energies rise as the number of F atoms decreases, from 0.64 hartree in CHF_3 , to 0.68 (B_1) and 0.69 (A_1) hartree in CH_2F_2 , to 0.68 (E) and 0.70 (A_1) hartree in CH_3F , and to 0.71 (T_2) and 0.74 (A_1) hartree in CH_4 . This trend may be understood as the C–H bonding orbitals being stabilized, and their conjugate σ^* orbital correspondingly destabilized, by the removal of electronegative substituents from the C center. This simple picture fits quite well the pattern seen in our calculations, *i.e.*, all of the C–F resonances appearing to fall in the 9–12 eV range and only CHF_3 showing signs of a C–H resonance below 15 eV.

7 Summary

We have presented measured and calculated elastic electron cross sections for the fluoromethanes (CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 and CF_4). Calculated results were obtained with the SMC method, employing a dipole-Born closure proce-

ture to improve the description of small-angle scattering by the polar molecules, and measured cross sections by a crossed-beam technique. For the hydrogen-containing species, the present calculated and experimental DCS agree well with each other. To obtain reasonable agreement with the experimental DCS of polar molecules at all angles, we found it necessary to include in the calculations both the longer-range interaction between the electron and the permanent dipole moment of the molecule and the shorter-range interaction between the electron and the induced dipole moment (the polarization interaction), except possibly in the case of CH_2F_2 , where polarization appears to be relatively unimportant. A puzzling inconsistency exists between the present elastic ICS and measurements of the TCS below 5 eV for CH_3F and CHF_3 . We obtained reasonably good calculated cross sections for CF_4 , although a better description of polarization is needed. We also observed shape resonances for all fluoromethanes, with the possible exception of CH_3F . The present calculated resonance positions are in reasonable agreement with predictions of Modelli *et al.* [51], based on electron attachment energy calculations. With guidance from molecular orbital theory and from comparison with the calculations of Modelli *et al.*, all of the resonances observed may be assigned as $\text{C-F } \sigma^*$, with the exception of an apparent $\text{C-H } \sigma^*$ resonance in CHF_3 near 13 eV.

8 Acknowledgments

MTNV acknowledges support from Brazilian agency Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). CW and VM acknowledge support from the Department of Energy, Office of Energy Research. The authors acknowledge use of the facilities of the Center for Advanced Computing Research (CACR) at the California Institute of Technology, and the valuable assistance of CACR staff, in particular Heidi Lorenz–Wirzba. CACR is supported in part by the National Science Foundation through NPACI.

MTNV would like to express his gratitude to Prof. V. McKoy, Dr. C. Winstead and Dr. K. Wang for their hospitality and friendship during his visit to the California Institute of Technology.

References

- [1] L. G. Christophorou, J. K. Olthoff, and M. V. V. S. Rao, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **25**, 1341 (1996).
- [2] L. G. Christophorou, J. K. Olthoff, and M. V. V. S. Rao, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26**, 15 (1997).
- [3] J. Moxom, J. Xu, G. Laricchia, L. D. Hullet, D. M. Schrader, Y. Kobayashi, B. Somieski, and T. A. Lewis, *Nucl. Inst. Meth. B* **143**, 112 (1998).
- [4] S. Motlagh and J. H. Moore, *J. Chem. Phys.* **109**, 432 (1998).

- [5] K. N. Joshipura and M. Vinodkumar, Eur. Phys. J. D **5**, 229 (1999).
- [6] A. M. Krzysztofowicz and C. Szmytkowski, J. Phys. B **28**, 1593 (1995).
- [7] T. Nishimura, J. Phys. B **31**, 3471 (1998).
- [8] M. Goto, K. Nakamura, H. Toyoda, and H. Sugai, Jpn. J. Appl. Phys. 1 **33**, 3602 (1994).
- [9] O. Sueoka, H. Takaki, A. Hamada, H. Sato, and M. Kimura, Chem. Phys. Lett. **288**, 124 (1998).
- [10] J. E. Sanabia, G. D. Cooper, J. A. Tossell, and J. H. Moore, J. Chem. Phys. **108**, 389 (1998).
- [11] R. B. Diniz, M. A. P. Lima, and F. J. da Paixão, J. Phys. B **32**, L539 (1999).
- [12] L. Mi and R. A. Bonham, J. Chem. Phys. **108**, 1910 (1998).
- [13] F. A. Gianturco, R. R. Lucchese, and N. Sanna, J. Chem. Phys. **104**, 6482 (1996).
- [14] W. A. Isaacs, C.W. McCurdy, and T. N. Rescigno, Phys. Rev. A **58**, 309 (1998).
- [15] M. T. do N. Varella, A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **60**, 3684 (1999).
- [16] H. Tanaka, T. Masai, M. Kimura, T. Nishimura, and Y. Itikawa, Phys. Rev. A **56**, R3338 (1997).
- [17] Yu. D. Oksyuk, Sov. Phys. JETP **22**, 373 (1966).
- [18] K. Takayanagi, Prog. Theor. Phys. (Kyoto) Suppl. **40**, 216 (1967).
- [19] A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **59**, 879 (1999).
- [20] T. Takagi, L. Boesten, H. Tanaka, and M. A. Dillon, J. Phys. B **27**, 5389 (1994).
- [21] K. Takatsuka and V. McKoy, Phys. Rev. A **24**, 2473 (1981); *ibid.* **30**, 1734 (1984).
- [22] M. A. P. Lima and V. McKoy, Phys. Rev. A **30**, 501 (1988).
- [23] C. Winstead and V. McKoy, Advan. At., Mol., Opt. Phys. **36**, 183 (1996).
- [24] D. W. Norcross and N. T. Padial, Phys. Rev. A **25**, 226 (1982).
- [25] T. N. Rescigno and B. I. Schneider, Phys. Rev. A **45**, 2894 (1992).
- [26] S. Altshuler, Phys. Rev. **107**, 114 (1957).

- [27] O. H. Crawford, A. Dalgarno, and P. B. Hays, *Mol. Phys.* **13**, 181 (1967).
- [28] O. H. Crawford, *J. Chem. Phys.* **47**, 1100 (1967);
- [29] Y. Itikawa and K. Takayanagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **26**, 1254 (1969).
- [30] M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, A. J. R. da Silva, and M. A. P. Lima, *J. Chem Phys.* **110**, 2452 (1999).
- [31] M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *J. Chem Phys.* **111**, 6396 (1999).
- [32] D. M. Chase, *Phys. Rev.* **104**, 838 (1956).
- [33] Y. Itikawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 835 (1971).
- [34] T. N. Rescigno, B. H. Lengsfeld, C. W. McCurdy and S. D. Parker, *Phys. Rev. A* **45**, 7800 (1992).
- [35] A. Jain and D. G. Thompson, *J. Phys. B* **16**, 3077 (1983).
- [36] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 78th edition (Boca Raton: CRC) p. 9-45.
- [37] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1998).
- [38] T. N. Rescigno, B. H. Lengsfeld and C. W. McCurdy, in *Modern Electronic Structure Theory*, edited by D. F. Yarkony (World Scientific, Singapore, 1995), Part I, p. 501.
- [39] S. L. Altman, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **53**, 343 (1957).
- [40] H. Tanaka, L. Boesten, D. Matsunaga, and T. Kudo, *J. Phys. B* **21**, 1255 (1988).
- [41] S. Srivastava, A. Chutjian, and S. Trajmar, *J. Chem. Phys.* **63**, 2659 (1975).
- [42] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81st edition, D. R. Lide, ed. (CRC Press, Boca Raton, 2000), pp. 6–51.
- [43] C. Winstead, Q. Sun, and V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **98**, 1105 (1993).
- [44] A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **52**, R1 (1995).
- [45] L. Boesten, H. Tanaka, A. Kobayashi, M. A. Dillon, and M. Kimura, *J. Phys. B* **25**, 1607 (1992).

- [46] A. Mann and F. Linder, J. Phys B **25**, 533 (1992); *ibid.* **25**, 545 (1992).
- [47] O. Sueoka, S. Mori, and A. Hamada, J. Phys. B **27**, 1453 (1994).
- [48] C. Szmytkowski, A. Krzysztofowicz, P. Janicki, and L. Rosenthal, Chem. Phys. Lett. **199**, 191 (1992).
- [49] R. K. Jones, J. Chem. Phys. **84**, 813 (1986).
- [50] K. D. Jordan and P. D. Burrow, Acc. Chem. Res. **11**, 341 (1978).
- [51] A. Modelli, F. Scagnolari, G. Distefano, D. Jones and M. Guerra, J. Chem. Phys. **96**, 2061 (1992).
- [52] A. P. P. Natalense, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, J. Phys. B **32**, 5523 (1999).

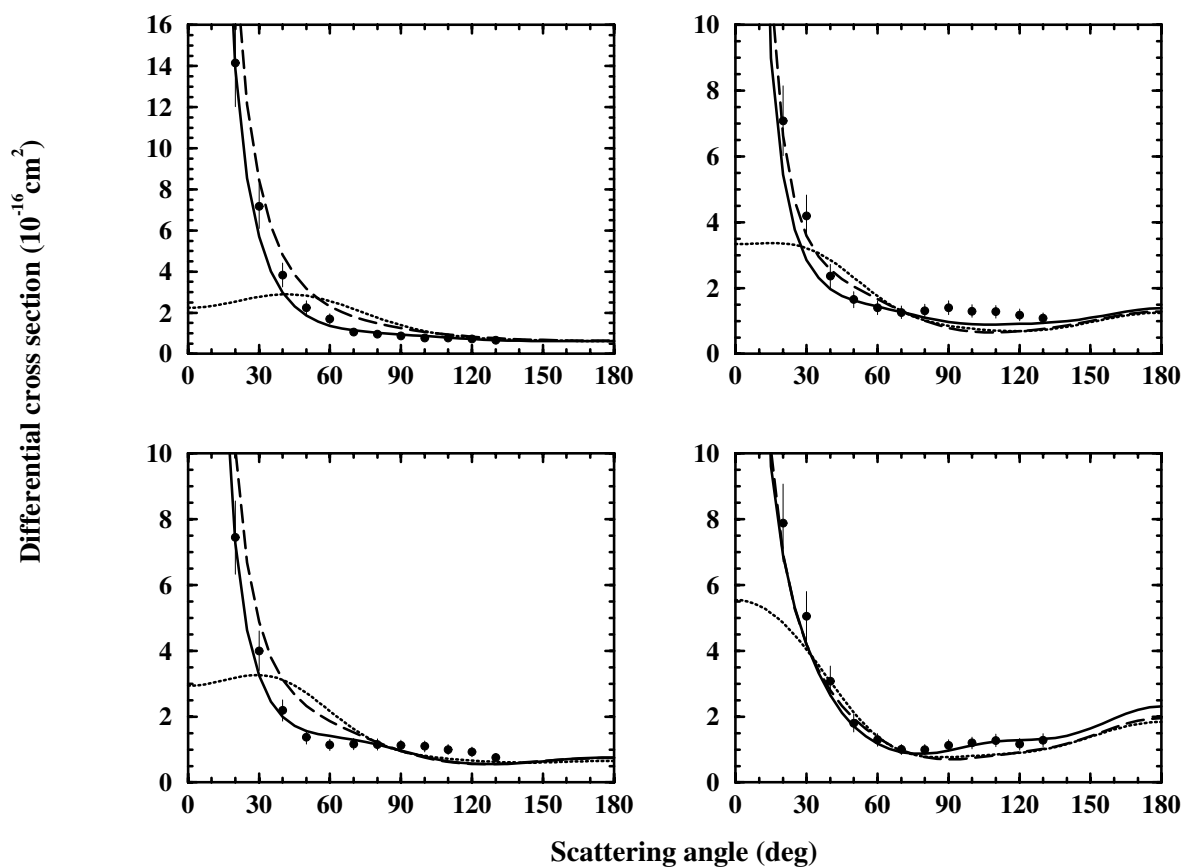


Figure 1: Elastic differential cross section for e^- -CH₃F scattering at 1.5, 3, 5, and 8 eV. Dotted line: present SE calculation without Born closure; dashed line: present SE calculation with Born closure; solid line: present SEP calculation with Born closure; bullets: present experimental result.

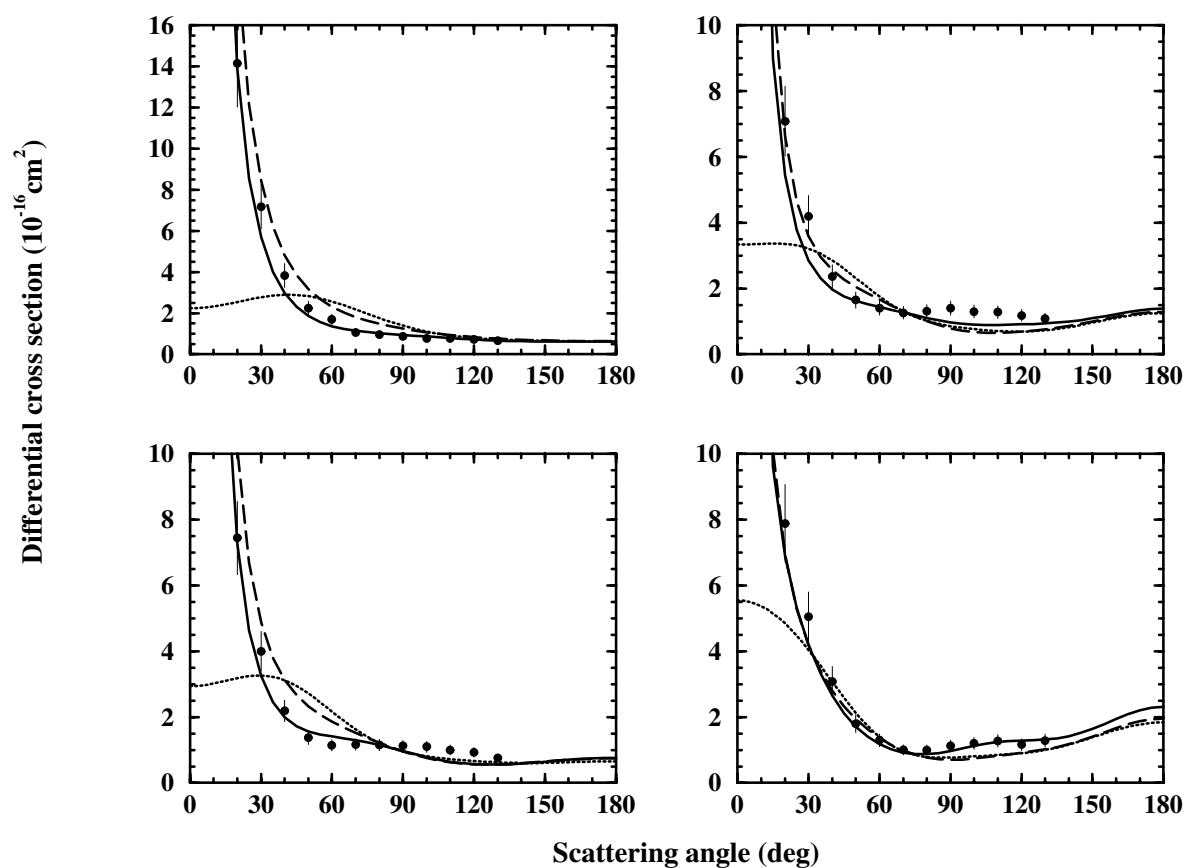


Figure 2: As in Fig. 1 but for CH_2F_2 .

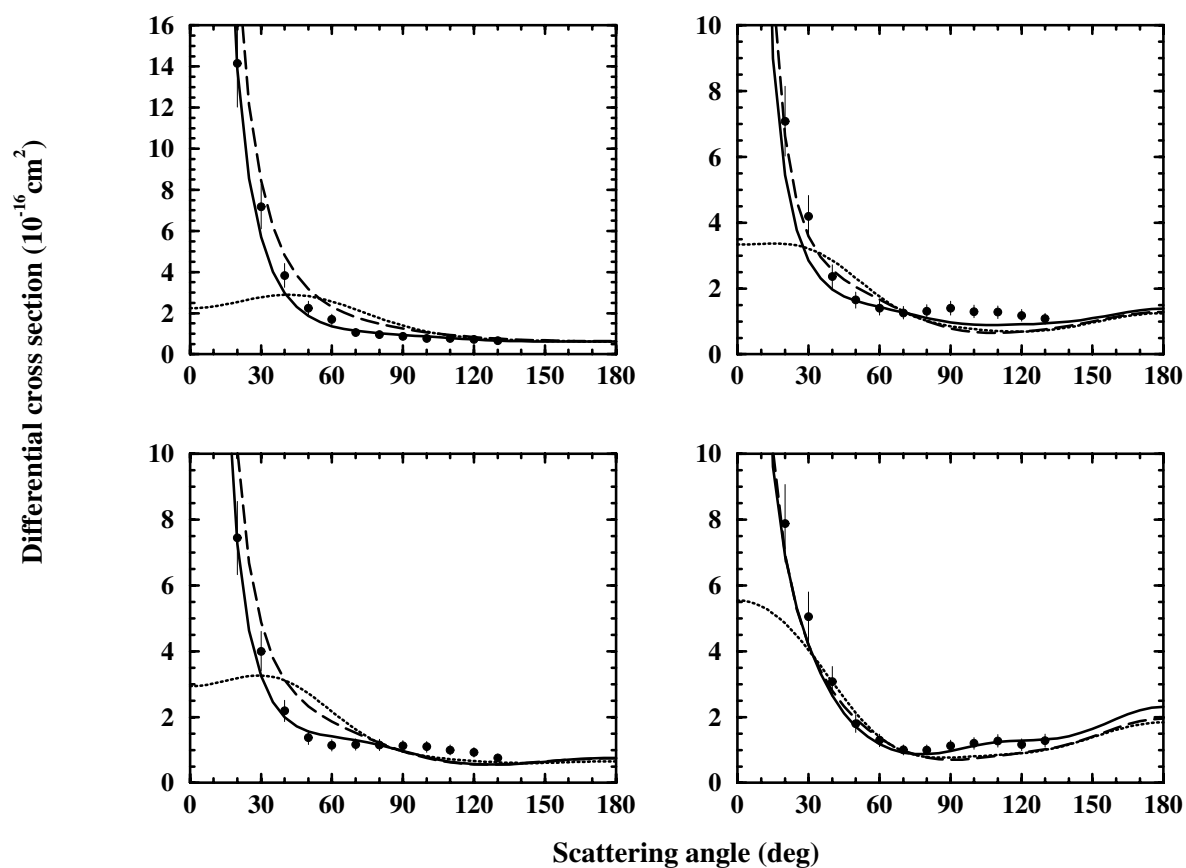


Figure 3: As in Fig. 1 but for CHF_3 .

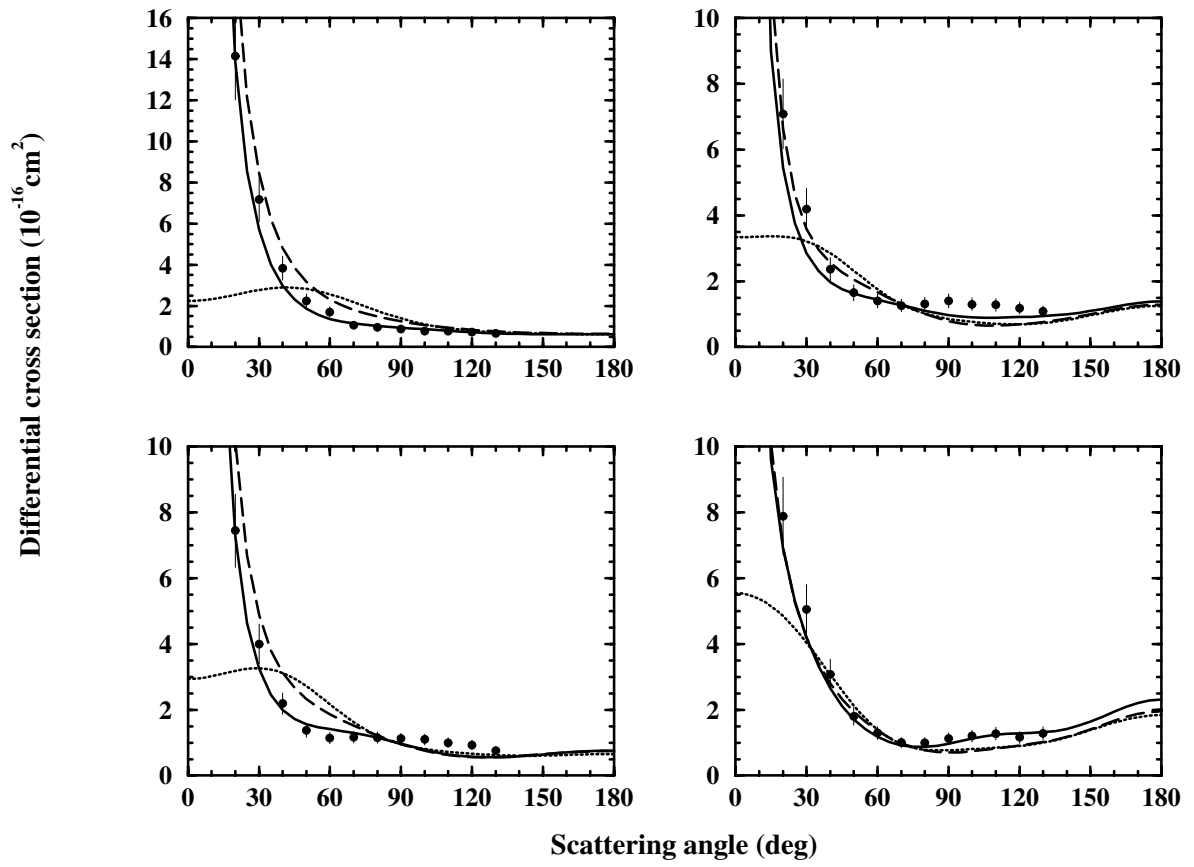


Figure 4: Elastic differential cross section for e^- - CF_4 scattering at 1.5, 3, 5, and 8 eV. Dotted line: present SE calculation; solid line: present SEP calculation; long-dashed line: CKM calculation of Ref. [14]; bullets: present experimental result.

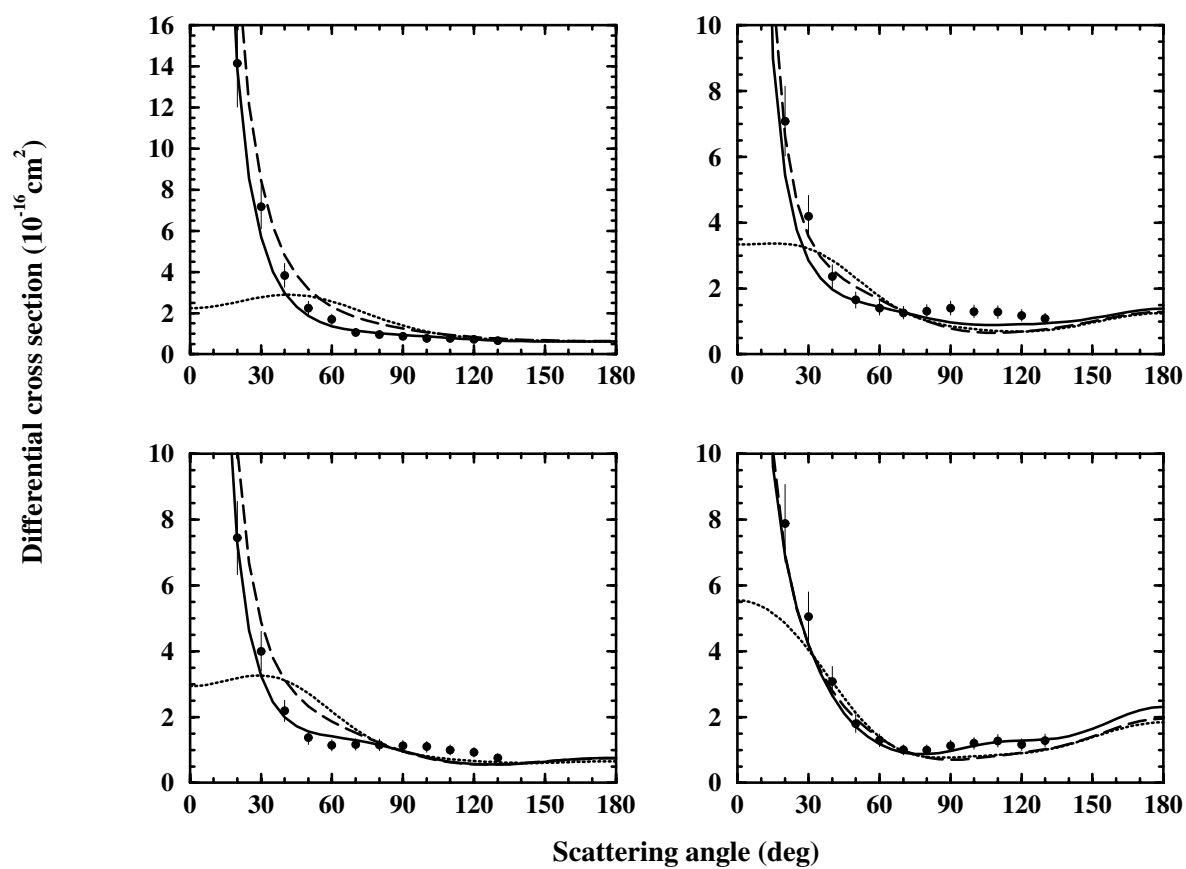


Figure 5: Elastic differential cross section for electron collisions with fluoromethanes at 10, 15, 20, and 30 eV. Solid line: CH_3F ; dotted line: CH_2F_2 ; dashed line: CHF_3 ; dot-dashed line: CF_4 .

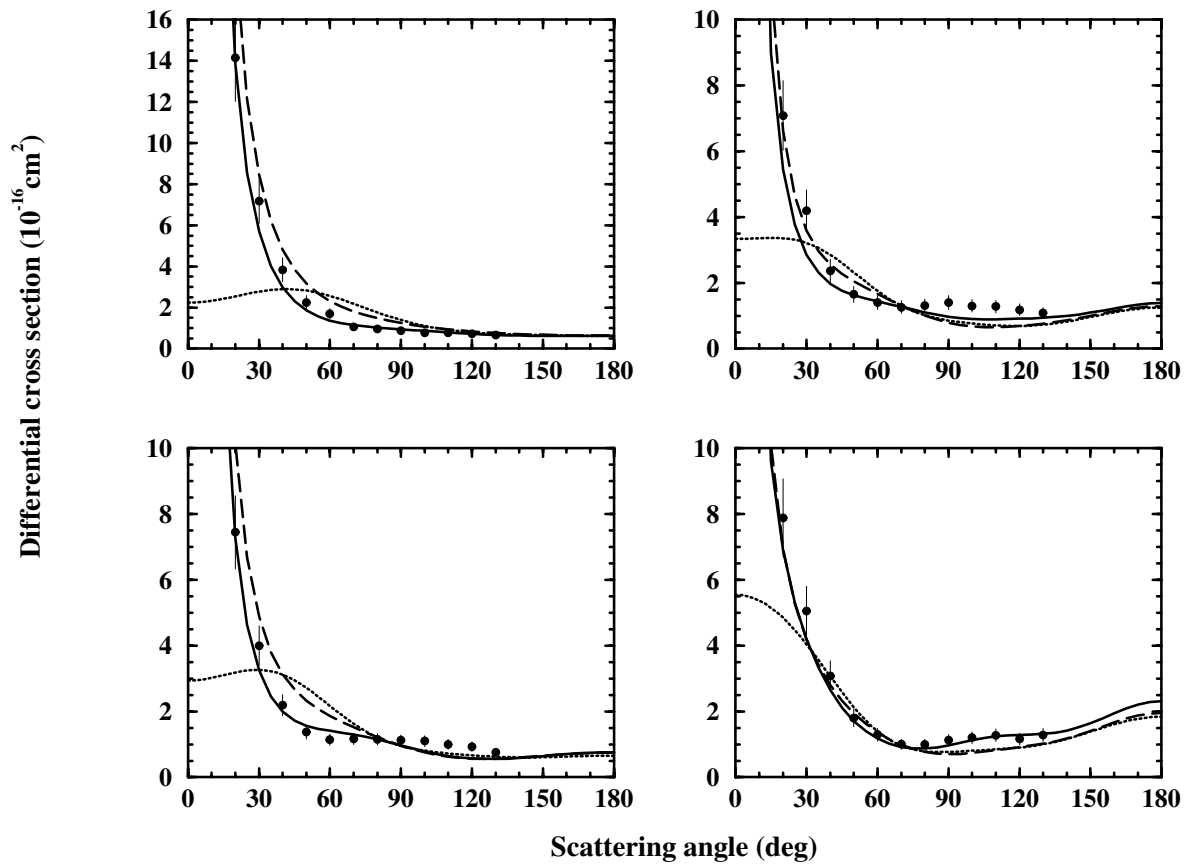


Figure 6: Elastic integral cross section for e^- - CH_3F scattering. Dotted line: present SE calculation (without Born closure); dot-dashed line: present SEP calculation (without Born closure); dashed line: present SE calculation (Born-corrected); solid line: present SEP calculation (Born-corrected); bullets: experimental total cross section of Ref. [6].

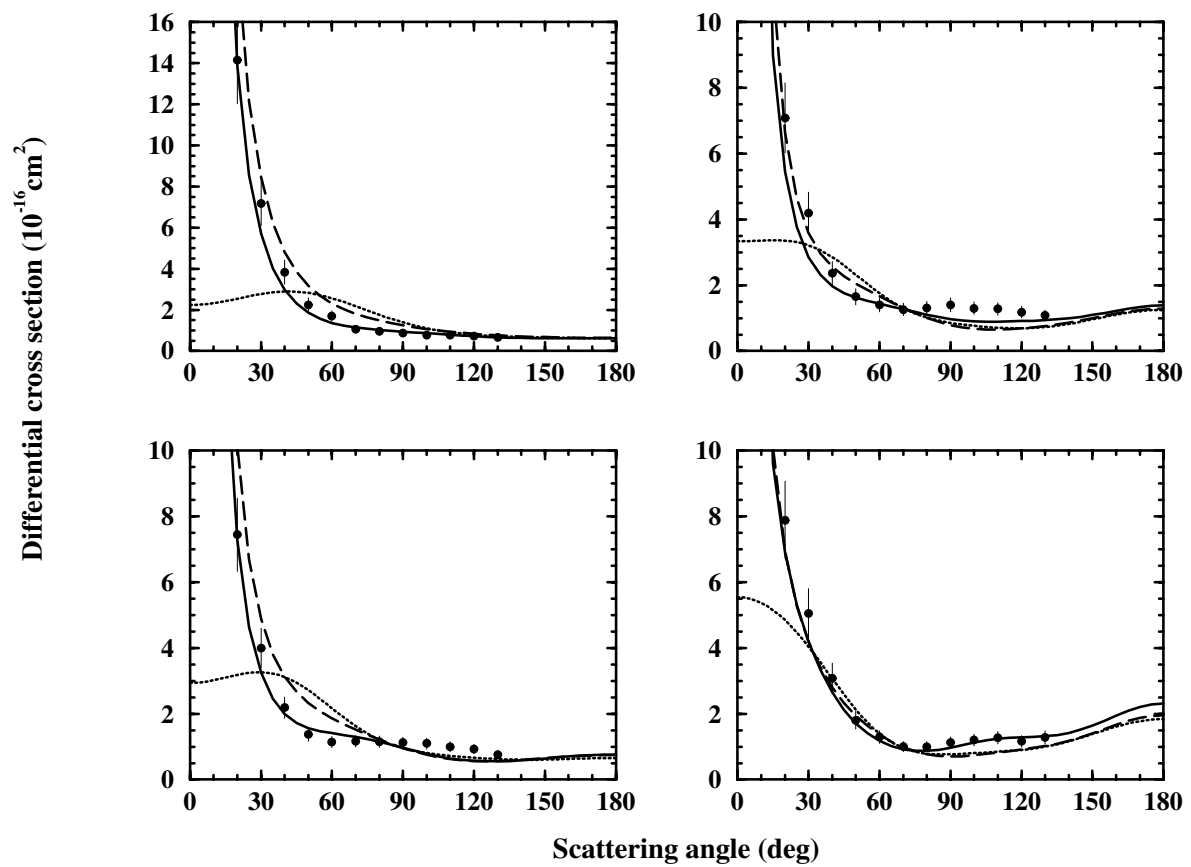


Figure 7: Elastic integral cross section for $e^- - \text{CH}_2\text{F}_2$ scattering. Dotted line: present SE calculation (without Born closure); dot-dashed line: present SEP calculation (without Born closure); dashed line: present SE calculation (Born-corrected); solid line: present SEP calculation (Born-corrected); crosses: calculation of Ref. [7].

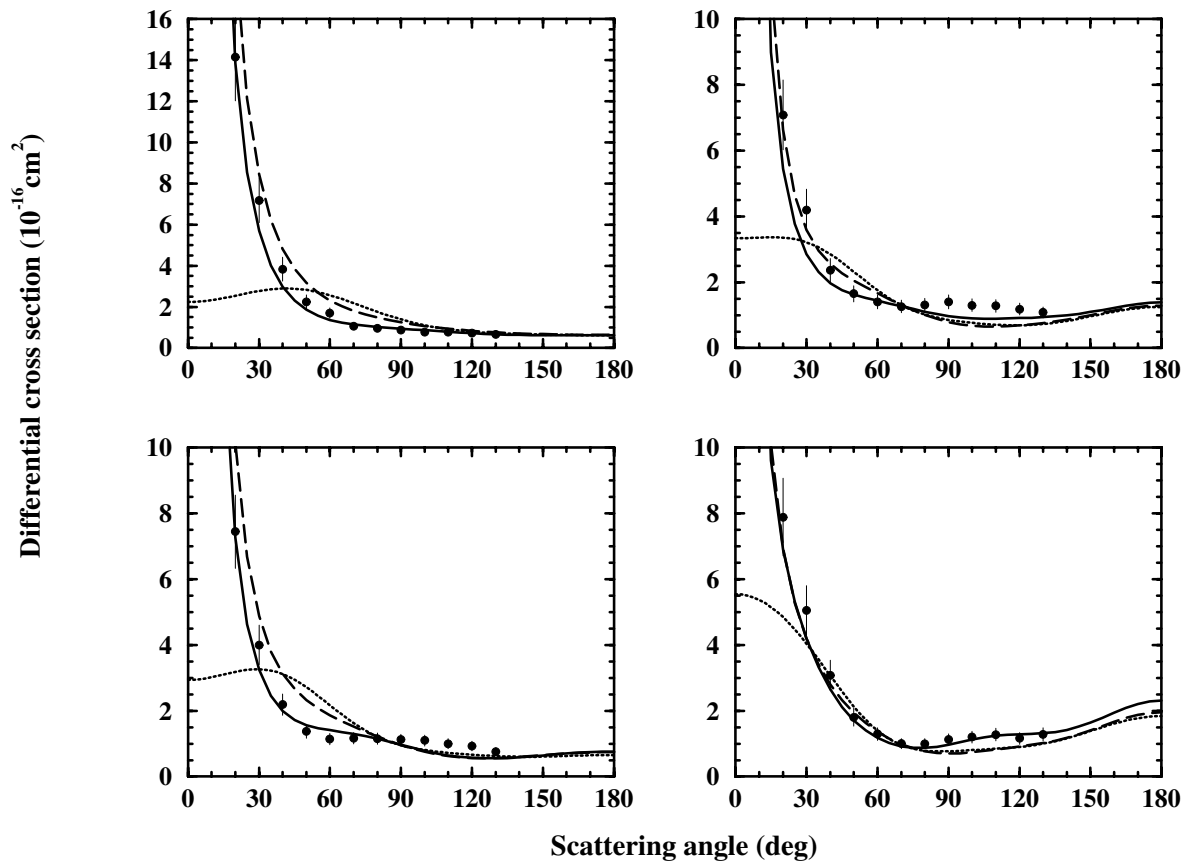


Figure 8: Elastic integral cross section for e^- - CHF_3 scattering. Dotted line: present SE calculation (without Born closure); dot-dashed line: present SEP calculation (without Born closure); dashed line: present SE calculation (Born-corrected); solid line: present SEP calculation (Born-corrected); bullets: experimental total cross section of Ref. [9]; crosses: experimental total cross section of Ref. [10].

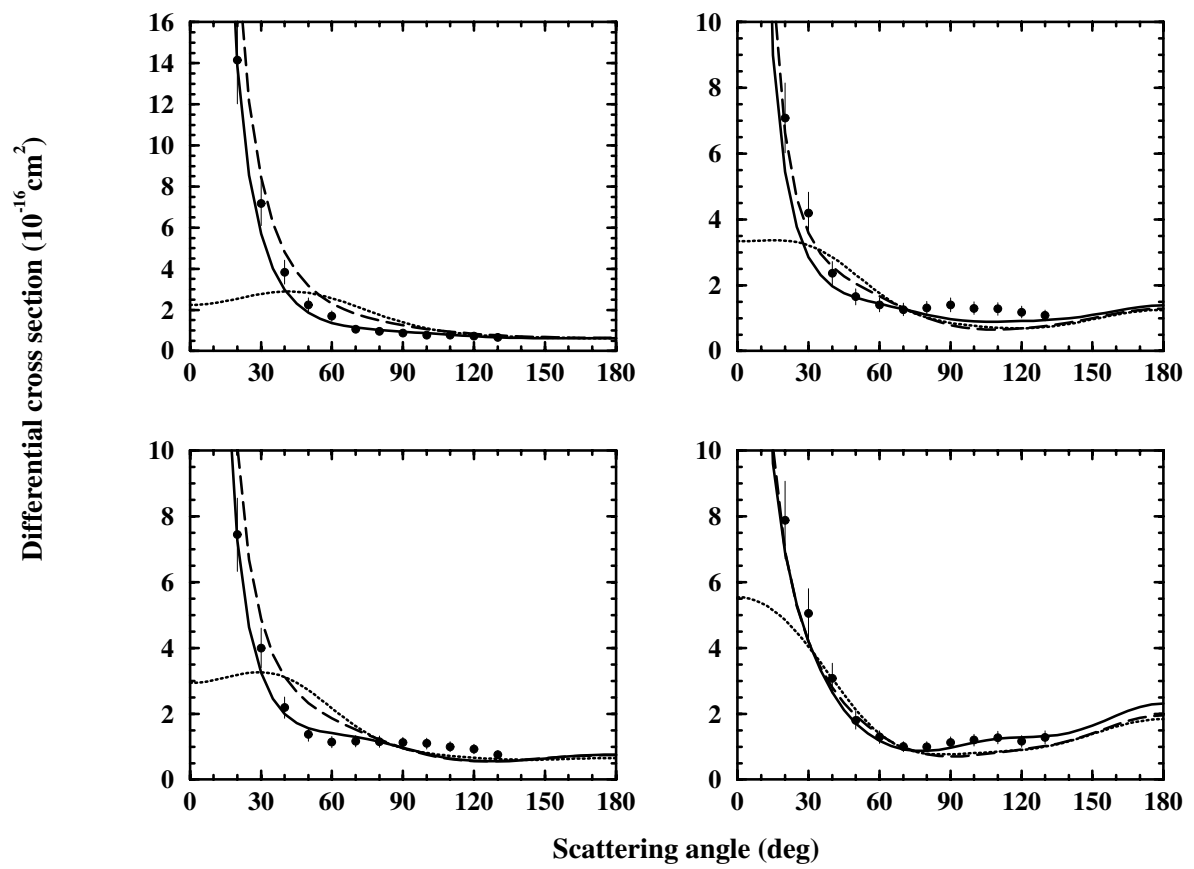


Figure 9: Elastic integral cross section for e^- - CF_4 scattering. Dashed line: present SE calculation; solid line: present SEP calculation; crosses: SE calculation of Ref. [14]; open squares: SEP calculation of Ref. [14]; triangles: experimental elastic cross section of Ref. [45]; bullets: experimental total cross section of Ref. [47].

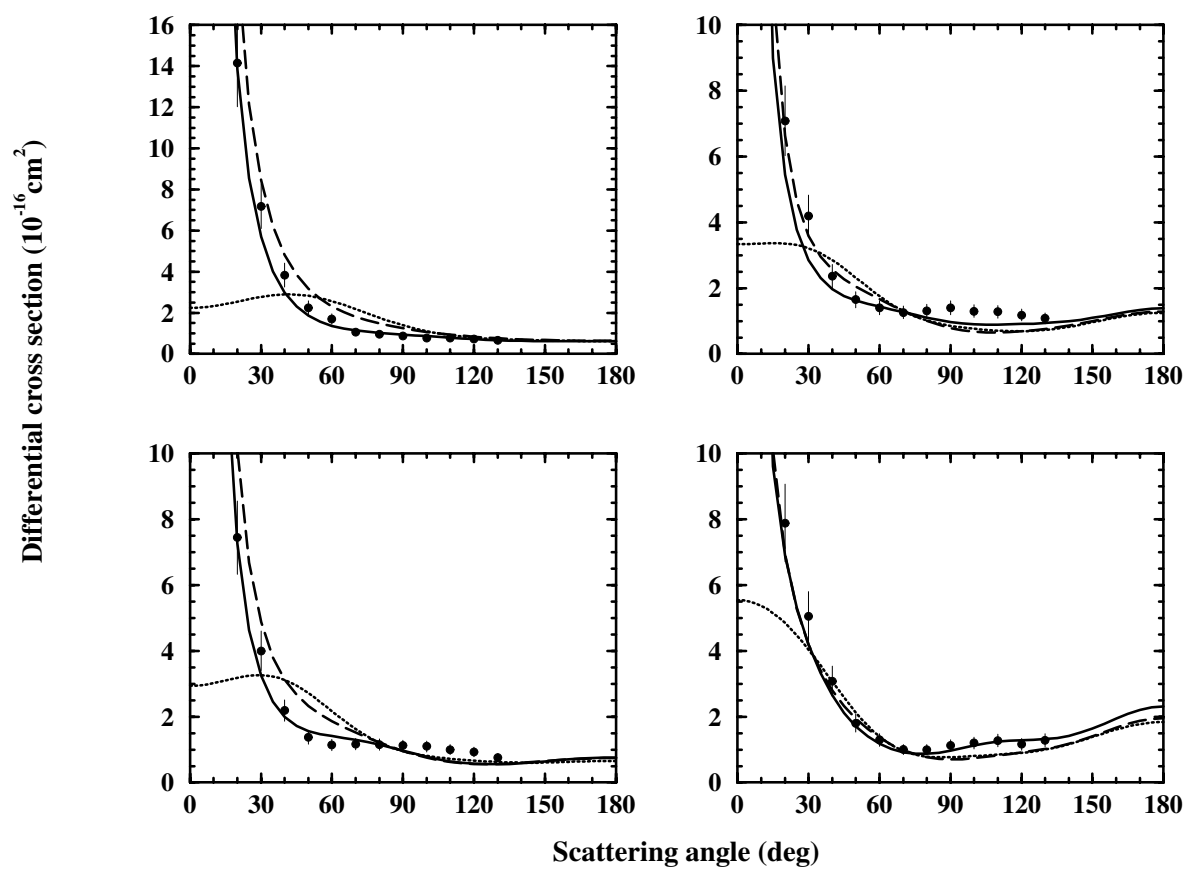


Figure 10: Partial integral cross sections for the resonant IR of fluoromethanes. (a): CH_3F ; (b): CH_2F_2 ; (c): CHF_3 ; (d): CF_4 .

Table 1: Number of configurations used in electron-fluoromethane scattering calculations in the static-exchange (SE) and static-exchange-plus-polarization (SEP) approximations.

C_S		A'	A''	C_{2v}		A_1	B_1	B_2	A_2
CH ₃ F	SE	56	27	CH ₂ F ₂	SE	41	28	21	12
	SEP	2063	2065 ^a		SEP	2071	2042	2007	12
CHF ₃	SE	75	46	CF ₄	SE	54	34	34	18
	SEP	2704	2710 ^b		SEP	3223	2802	2802 ^c	2459

^a $A'' = E_x$ (generated from A') + A_2 (2 SE configurations). See text.

^b $A'' = E_x$ (generated from A') + A_2 (6 SE configurations). See text.

^c Generated from B_1 . See text.

Table 2: Calculated and experimental [36] permanent electric dipole moments (Debye) and static electric polarizabilities (10^{-24} cm³) for fluoromethanes.

System	D^{calc}	D^{exp}	α_{xx}^{calc}	α_{yy}^{calc}	α_{zz}^{calc}	α_{aver}^{calc}	α_{aver}^{exp}
CH ₃ F	2.103	1.858	2.507	2.507	2.511	2.508	2.97
CH ₂ F ₂	2.177	1.978	2.559	2.409	2.308	2.425	—
CHF ₃	1.833	1.651	2.655	2.655	2.494	2.601	3.54
CF ₄	—	—	2.764	2.764	2.764	2.764	3.838

Table 3: Experimental and calculated (dipole-corrected SEP approximation) elastic differential cross sections ($10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$) for fluoromethanes at 1.5 eV.

Angle(deg)	CH ₃ F		CH ₂ F ₂		CHF ₃		CF ₄	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
0.	—	—	—	—	—	—	1.338	—
10.	58.40	—	68.60	—	48.79	—	1.350	—
15.	25.38	—	31.06	—	22.62	—	1.363	—
20.	13.85	14.15	17.83	21.33	13.36	9.687	1.378	0.116
30.	5.699	7.187	8.225	8.564	6.549	6.090	1.407	0.293
40.	2.979	3.836	4.772	4.607	3.990	4.025	1.422	0.475
50.	1.860	2.252	3.145	2.837	2.733	3.238	1.416	0.811
60.	1.370	1.690	2.285	1.959	2.059	2.426	1.382	0.915
70.	1.148	1.071	1.820	1.646	1.701	1.936	1.318	1.026
80.	1.032	0.957	1.559	1.256	1.521	1.676	1.228	0.922
90.	0.946	0.882	1.392	1.186	1.428	1.660	1.123	0.878
100.	0.866	0.766	1.277	0.983	1.371	1.277	1.013	0.815
110.	0.789	0.770	1.192	0.946	1.322	1.192	0.907	0.615
120.	0.722	0.720	1.115	0.944	1.277	1.093	0.812	0.458
130.	0.672	0.670	1.036	0.964	1.243	1.052	0.733	0.362
140.	0.639	—	0.969	—	1.228	—	0.670	—
150.	0.621	—	0.909	—	1.233	—	0.624	—
160.	0.614	—	0.851	—	1.251	—	0.595	—
170.	0.612	—	0.816	—	1.269	—	0.580	—
180.	0.612	—	0.810	—	1.277	—	0.576	—

Table 4: As in Table 3 but at 2 eV.

Angle(deg)	CH ₃ F		CH ₂ F ₂		CHF ₃		CF ₄	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
0.	—	—	—	—	—	—	1.451	—
10.	44.29	—	52.76	—	37.84	—	1.462	—
15.	19.52	—	24.52	—	18.16	—	1.474	0.119
20.	10.86	9.828	14.49	16.28	11.15	7.502	1.488	0.211
30.	4.735	5.656	7.071	6.856	5.891	4.810	1.508	0.517
40.	2.690	3.121	4.275	4.160	3.832	3.273	1.507	0.753
50.	1.851	2.113	2.882	2.505	2.784	2.411	1.475	1.118
60.	1.469	1.409	2.112	1.714	2.205	2.115	1.406	1.399
70.	1.261	1.068	1.679	1.298	1.876	1.831	1.303	1.258
80.	1.103	1.048	1.425	1.082	1.673	1.582	1.178	1.044
90.	0.953	0.832	1.256	1.064	1.523	1.424	1.045	0.806
100.	0.812	0.892	1.134	0.934	1.388	1.211	0.919	0.726
110.	0.695	0.858	1.043	0.945	1.267	1.097	0.807	0.486
120.	0.614	0.766	0.958	0.856	1.174	1.008	0.716	0.403
130.	0.572	0.698	0.877	0.874	1.125	0.964	0.646	0.298
140.	0.562	—	0.814	—	1.126	—	0.594	—
150.	0.572	—	0.771	—	1.168	—	0.558	—
160.	0.591	—	0.745	—	1.227	—	0.538	—
170.	0.607	—	0.746	—	1.277	—	0.528	—
180.	0.613	—	0.755	—	1.296	—	0.526	—

Table 5: As in Table 3 but at 3 eV.

Angle(deg)	CH ₃ F		CH ₂ F ₂		CHF ₃		CF ₄	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
0.	—	—	—	—	—	—	1.649	—
10.	29.51	—	36.69	—	26.53	—	1.656	—
15.	13.01	—	17.72	—	13.33	—	1.663	0.341
20.	7.260	7.444	10.877	11.56	8.574	5.425	1.669	0.544
30.	3.244	4.002	5.597	5.668	4.874	3.839	1.664	0.957
40.	1.995	2.188	3.463	3.613	3.340	3.152	1.619	1.256
50.	1.565	1.379	2.348	2.208	2.529	2.294	1.525	1.591
60.	1.410	1.145	1.727	1.854	2.061	2.053	1.386	1.603
70.	1.300	1.163	1.388	1.351	1.759	1.560	1.216	1.513
80.	1.153	1.155	1.191	0.956	1.526	1.350	1.041	1.179
90.	0.968	1.121	1.057	0.905	1.321	1.184	0.883	0.891
100.	0.785	1.098	0.961	0.747	1.146	1.081	0.754	0.538
110.	0.645	1.000	0.889	0.719	1.023	0.924	0.657	0.440
120.	0.568	0.929	0.822	0.773	0.974	0.860	0.590	0.317
130.	0.554	0.764	0.761	0.833	1.003	0.744	0.545	0.264
140.	0.586	—	0.729	—	1.092	—	0.516	—
150.	0.642	—	0.735	—	1.207	—	0.500	—
160.	0.702	—	0.776	—	1.315	—	0.493	—
170.	0.746	—	0.845	—	1.390	—	0.494	—
180.	0.762	—	0.883	—	1.416	—	0.495	—

Table 6: As in Table 3 but at 5 eV.

Angle(deg)	CH ₃ F		CH ₂ F ₂		CHF ₃		CF ₄	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
0.	—	—	—	—	—	—	2.373	—
10.	18.96	—	23.94	—	17.93	—	2.360	—
15.	8.99	—	12.37	—	9.863	—	2.340	0.965
20.	5.44	7.084	8.027	9.721	6.825	6.715	2.307	1.178
30.	2.854	4.198	4.400	4.418	4.198	4.082	2.186	1.778
40.	1.973	2.367	2.759	3.082	2.905	3.159	1.979	2.131
50.	1.622	1.647	1.858	2.083	2.129	2.579	1.696	2.334
60.	1.438	1.404	1.349	1.452	1.633	2.062	1.375	2.081
70.	1.272	1.262	1.059	0.973	1.290	1.451	1.069	1.472
80.	1.105	1.310	0.884	0.725	1.037	1.138	0.822	1.023
90.	0.973	1.406	0.781	0.683	0.858	0.828	0.651	0.607
100.	0.907	1.302	0.747	0.616	0.759	0.673	0.544	0.408
110.	0.895	1.282	0.781	0.649	0.741	0.556	0.482	0.355
120.	0.910	1.186	0.863	0.821	0.785	0.541	0.445	0.336
130.	0.939	1.081	0.980	0.983	0.869	0.630	0.423	0.378
140.	0.995	—	1.134	—	0.978	—	0.414	—
150.	1.094	—	1.309	—	1.104	—	0.417	—
160.	1.224	—	1.479	—	1.236	—	0.431	—
170.	1.339	—	1.623	—	1.343	—	0.449	—
180.	1.385	—	1.686	—	1.384	—	0.457	—

Table 7: As in Table 3 but at 6.5 eV.

Angle(deg)	CH ₃ F		CH ₂ F ₂		CHF ₃		^a CF ₄	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
0.	—	—	—	—	—	—	2.507	—
10.	16.88	—	20.09	—	15.20	—	2.486	—
15.	9.014	—	11.03	—	8.881	—	2.457	1.553
20.	6.039	7.790	7.513	8.876	6.397	6.442	2.411	1.674
30.	3.488	4.479	4.352	4.471	4.051	4.660	2.346	2.041
40.	2.306	2.936	2.789	2.807	2.766	3.311	2.256	2.363
50.	1.673	1.806	1.878	2.062	1.959	2.444	2.004	2.418
60.	1.323	1.246	1.327	1.363	1.446	1.784	1.671	1.938
70.	1.121	1.111	0.983	0.867	1.107	1.239	1.309	1.484
80.	1.017	1.228	0.760	0.616	0.874	0.884	0.982	0.903
90.	0.998	1.407	0.633	0.644	0.721	0.577	0.739	0.543
100.	1.036	1.338	0.603	0.613	0.642	0.488	0.587	0.377
110.	1.084	1.200	0.663	0.742	0.631	0.527	0.504	0.435
120.	1.118	1.185	0.795	0.990	0.681	0.544	0.456	0.447
130.	1.160	1.121	0.981	1.086	0.792	0.772	0.426	0.450
140.	1.265	—	1.208	—	0.972	—	0.407	—
150.	1.462	—	1.443	—	1.217	—	0.405	—
160.	1.718	—	1.650	—	1.491	—	0.425	—
170.	1.939	—	1.806	—	1.714	—	0.463	—
180.	2.027	—	1.868	—	1.801	—	0.503	—

^a 6.0 eV.

Table 8: As in Table 3 but at 7 eV.

Angle(deg)	CH ₃ F		CH ₂ F ₂		CHF ₃		CF ₄	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
0.	—	—	—	—	—	—	2.540	—
10.	16.58	—	18.56	—	14.67	—	2.510	—
15.	9.196	—	10.19	—	8.755	—	2.472	2.557
20.	6.333	8.099	6.972	8.482	6.385	6.484	2.416	2.472
30.	3.737	4.652	4.142	4.913	4.071	4.495	2.239	2.378
40.	2.430	2.849	2.760	3.526	2.760	3.155	1.966	2.422
50.	1.688	1.718	1.914	2.175	1.932	2.173	1.612	2.052
60.	1.274	1.370	1.347	1.395	1.411	1.549	1.232	1.780
70.	1.055	1.156	0.963	0.889	1.077	1.004	0.902	1.109
80.	0.973	1.143	0.721	0.622	0.851	0.681	0.676	0.657
90.	0.995	1.278	0.605	0.643	0.699	0.567	0.554	0.435
100.	1.072	1.288	0.596	0.659	0.613	0.471	0.497	0.468
110.	1.142	1.315	0.671	0.814	0.590	0.531	0.464	0.538
120.	1.179	1.242	0.810	0.931	0.635	0.605	0.433	0.593
130.	1.219	1.240	1.002	1.045	0.760	0.737	0.414	0.574
140.	1.328	—	1.232	—	0.972	—	0.425	—
150.	1.543	—	1.465	—	1.265	—	0.480	—
160.	1.825	—	1.660	—	1.589	—	0.569	—
170.	2.069	—	1.798	—	1.851	—	0.657	—
180.	2.165	—	1.852	—	1.953	—	0.694	—

Table 9: As in Table 3 but at 8 eV.

Angle(deg)	CH ₃ F		CH ₂ F ₂		CHF ₃		CF ₄	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
0.	—	—	—	—	—	—	2.942	—
10.	16.23	—	17.39	—	13.84	—	2.860	—
15.	9.606	—	9.966	—	8.592	—	2.763	3.704
20.	6.903	7.891	7.034	8.349	6.421	6.511	2.635	3.506
30.	4.193	5.052	4.320	5.122	4.164	4.129	2.304	2.987
40.	2.651	3.076	2.896	3.171	2.779	3.199	1.907	2.489
50.	1.712	1.800	1.970	2.062	1.854	2.277	1.490	1.757
60.	1.175	1.292	1.324	1.437	1.264	1.341	1.110	1.197
70.	0.918	1.005	0.891	0.904	0.909	0.901	0.822	0.775
80.	0.870	1.001	0.650	0.538	0.704	0.603	0.650	0.552
90.	0.969	1.123	0.571	0.635	0.589	0.536	0.576	0.495
100.	1.124	1.202	0.604	0.788	0.529	0.530	0.549	0.592
110.	1.241	1.272	0.696	0.984	0.522	0.524	0.527	0.678
120.	1.289	1.160	0.824	0.986	0.592	0.624	0.495	0.670
130.	1.318	1.286	0.989	1.238	0.767	0.756	0.477	0.662
140.	1.419	—	1.189	—	1.052	—	0.513	—
150.	1.642	—	1.397	—	1.410	—	0.628	—
160.	1.945	—	1.574	—	1.768	—	0.803	—
170.	2.210	—	1.700	—	2.034	—	0.973	—
180.	2.316	—	1.748	—	2.132	—	1.045	—

Table 10: As in Table 3 but at 9 eV.

Angle(deg)	CH ₃ F		CH ₂ F ₂		CHF ₃		CF ₄	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
0.	—	—	—	—	—	—	3.711	—
10.	16.67	—	15.86	—	13.81	—	3.541	—
15.	10.55	—	9.240	—	9.003	—	3.348	4.715
20.	7.859	8.349	6.604	8.139	6.898	6.587	3.107	4.097
30.	4.838	5.052	4.128	4.920	4.509	4.774	2.559	3.513
40.	2.956	2.992	2.807	2.934	2.947	3.203	2.015	2.656
50.	1.784	1.814	1.940	1.964	1.906	2.254	1.530	1.714
60.	1.132	1.111	1.334	1.377	1.274	1.434	1.133	1.115
70.	0.848	0.896	0.937	0.768	0.922	0.899	0.858	0.720
80.	0.828	0.889	0.733	0.660	0.728	0.630	0.727	0.605
90.	0.970	0.900	0.687	0.753	0.611	0.633	0.712	0.681
100.	1.143	1.063	0.737	0.847	0.537	0.581	0.737	0.767
110.	1.241	1.112	0.820	1.016	0.527	0.615	0.723	0.754
120.	1.244	1.233	0.910	1.099	0.629	0.662	0.650	0.731
130.	1.229	1.184	1.016	1.209	0.878	0.821	0.578	0.658
140.	1.307	—	1.154	—	1.264	—	0.611	—
150.	1.533	—	1.327	—	1.726	—	0.816	—
160.	1.853	—	1.531	—	2.168	—	1.159	—
170.	2.137	—	1.728	—	2.486	—	1.496	—
180.	2.250	—	1.816	—	2.601	—	1.639	—

Table 11: As in Table 3 but at 10 eV.

Angle(deg)	CH ₃ F		CH ₂ F ₂		CHF ₃		CF ₄	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
0.	—	—	—	—	—	—	5.433	—
10.	16.18	—	15.30	—	13.37	—	5.070	—
15.	10.57	9.992	9.225	13.09	8.874	0.000	4.660	4.401
20.	8.015	8.262	6.721	10.04	6.791	7.309	4.158	4.768
30.	4.990	5.194	4.232	5.047	4.290	4.716	3.083	4.116
40.	2.993	3.305	2.836	2.885	2.688	3.231	2.167	2.884
50.	1.704	1.820	1.913	1.913	1.726	2.130	1.533	1.685
60.	0.983	1.077	1.277	1.252	1.224	1.365	1.154	0.999
70.	0.694	0.811	0.880	0.765	0.977	0.856	0.963	0.730
80.	0.719	0.772	0.703	0.769	0.840	0.659	0.911	0.782
90.	0.926	0.943	0.698	0.756	0.743	0.638	0.940	0.800
100.	1.158	1.012	0.780	0.809	0.672	0.681	0.968	0.794
110.	1.287	1.056	0.869	1.032	0.660	0.701	0.924	0.727
120.	1.290	1.047	0.936	1.103	0.758	0.751	0.800	0.622
130.	1.255	1.170	0.999	1.093	1.002	0.850	0.684	0.651
140.	1.308	—	1.086	—	1.383	—	0.718	—
150.	1.517	—	1.212	—	1.839	—	0.990	—
160.	1.832	—	1.378	—	2.280	—	1.448	—
170.	2.118	—	1.550	—	2.602	—	1.895	—
180.	2.232	—	1.629	—	2.721	—	2.082	—

Table 12: As in Table 3 but at 15 eV.

Angle(deg)	CH ₃ F		CH ₂ F ₂		CHF ₃		CF ₄	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
0.	—	—	—	—	—	—	6.256	—
10.	14.691	—	15.507	—	13.591	—	5.783	—
15.	10.448	9.741	10.624	11.872	10.017	8.455	5.242	5.433
20.	8.152	8.584	7.996	9.232	7.933	6.287	4.569	4.822
30.	4.963	4.773	4.576	4.549	4.852	4.275	3.097	3.473
40.	2.796	2.544	2.568	2.320	2.735	2.683	1.862	2.464
50.	1.498	1.501	1.541	1.470	1.547	1.619	1.128	1.383
60.	0.834	0.934	1.054	0.987	1.022	1.030	0.866	0.901
70.	0.576	0.660	0.833	0.700	0.821	0.753	0.855	0.869
80.	0.573	0.626	0.784	0.756	0.729	0.800	0.863	1.058
90.	0.702	0.614	0.841	0.716	0.678	0.754	0.778	1.076
100.	0.834	0.638	0.912	0.818	0.675	0.763	0.636	0.931
110.	0.887	0.639	0.935	0.712	0.729	0.791	0.529	0.698
120.	0.877	0.674	0.926	0.830	0.822	0.751	0.517	0.595
130.	0.901	0.757	0.944	0.845	0.926	0.863	0.596	0.691
140.	1.062	—	1.032	—	1.032	—	0.735	—
150.	1.382	—	1.197	—	1.153	—	0.906	—
160.	1.779	—	1.413	—	1.295	—	1.090	—
170.	2.106	—	1.618	—	1.421	—	1.244	—
180.	2.232	—	1.707	—	1.473	—	1.306	—

Table 13: As in Table 3 but at 20 eV.

Angle(deg)	CH ₃ F		CH ₂ F ₂		CHF ₃		CF ₄	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
0.	—	—	—	—	—	—	11.80	—
10.	14.69	—	14.02	—	12.54	—	10.52	—
15.	10.45	10.36	9.710	—	9.372	9.500	9.100	6.757
20.	8.071	7.673	7.415	9.098	7.260	7.214	7.412	5.146
30.	4.726	4.141	4.271	4.629	4.008	3.804	4.084	3.167
40.	2.501	2.134	2.240	2.061	1.996	2.090	1.830	1.720
50.	1.235	1.183	1.200	1.264	1.134	1.122	0.936	0.912
60.	0.679	0.744	0.815	1.000	0.922	0.782	0.892	0.795
70.	0.541	0.641	0.714	0.835	0.878	0.855	1.041	1.004
80.	0.561	0.580	0.686	0.745	0.793	0.836	1.021	1.095
90.	0.579	0.516	0.653	0.677	0.673	0.732	0.816	0.988
100.	0.562	0.398	0.616	0.540	0.590	0.567	0.576	0.690
110.	0.550	0.429	0.630	0.580	0.583	0.530	0.446	0.530
120.	0.588	0.440	0.711	0.662	0.650	0.585	0.487	0.554
130.	0.697	0.573	0.805	0.738	0.777	0.762	0.690	0.823
140.	0.879	—	0.896	—	0.956	—	1.020	—
150.	1.118	—	1.027	—	1.176	—	1.426	—
160.	1.362	—	1.196	—	1.406	—	1.837	—
170.	1.544	—	1.330	—	1.586	—	2.150	—
180.	1.611	—	1.377	—	1.655	—	2.268	—

Table 14: As in Table 3 but at 30 eV.

Angle(deg)	CH ₃ F		CH ₂ F ₂		CHF ₃		^a CF ₄	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
0.	—	—	—	—	—	—	16.79	—
10.	12.36	—	13.66	—	14.19	—	13.92	—
15.	8.941	10.20	9.823	12.21	10.49	12.14	10.96	14.10
20.	6.727	7.924	7.251	7.567	7.606	8.678	7.759	7.827
30.	3.545	3.167	3.526	2.877	3.284	3.465	2.792	2.691
40.	1.697	1.370	1.550	1.387	1.279	1.154	0.968	0.878
50.	0.863	0.613	0.883	0.687	0.912	0.795	1.030	0.861
60.	0.601	0.498	0.754	0.654	0.966	0.749	1.171	0.927
70.	0.533	0.475	0.669	0.649	0.831	0.768	0.861	0.809
80.	0.455	0.344	0.514	0.427	0.558	0.578	0.456	0.435
90.	0.361	0.233	0.362	0.260	0.352	0.321	0.245	0.201
100.	0.323	0.187	0.307	0.194	0.297	0.222	0.229	0.176
110.	0.360	0.200	0.381	0.255	0.374	0.287	0.348	0.255
120.	0.448	0.295	0.545	0.328	0.556	0.453	0.587	0.455
130.	0.572	0.397	0.736	0.592	0.829	0.631	0.921	0.691
140.	0.734	—	0.938	—	1.176	—	1.311	—
150.	0.929	—	1.179	—	1.567	—	1.728	—
160.	1.123	—	1.452	—	1.946	—	2.145	—
170.	1.264	—	1.680	—	2.232	—	2.482	—
180.	1.315	—	1.769	—	2.339	—	2.615	—

^a 35 eV.Table 15: Calculated elastic integral cross sections (10^{-16} cm²) for fluoromethanes.

Energy(eV)	CH ₃ F	CH ₂ F ₂	CHF ₃	CF ₄
1.5	42.38	55.65	45.62	13.69
2	35.08	45.79	40.46	13.36
3	26.78	34.82	32.75	12.68
4	24.37	30.16	27.76	12.09
5	23.67	26.97	24.70	12.87
6	24.17	25.37	22.88	12.99
7	24.84	23.92	21.85	12.95
8	25.32	23.36	20.94	14.00
9	25.76	23.04	22.09	17.94
10	25.24	22.61	22.38	22.12
11	24.71	22.21	22.21	23.69
12	24.04	21.84	22.23	21.30
13	23.30	21.58	23.52	19.76
14	22.55	21.62	22.03	18.92
15	21.80	21.00	20.96	18.42

Table 16: Calculated elastic momentum-transfer cross sections (10^{-16} cm^2) for fluoromethanes.

Energy(eV)	CH ₃ F	CH ₂ F ₂	CHF ₃	CF ₄
1.5	11.62	17.56	18.79	11.52
2	10.93	15.48	18.50	10.70
3	10.60	13.27	16.68	9.442
4	11.63	12.80	14.50	8.444
5	13.58	13.70	13.26	7.893
6	15.18	13.51	12.70	7.571
7	16.36	13.35	12.42	7.607
8	17.05	13.06	12.17	8.349
9	16.58	13.61	13.59	10.32
10	16.40	13.28	14.84	12.53
11	15.80	12.99	14.39	14.29
12	15.12	12.73	14.01	11.91
13	14.44	12.56	14.43	10.64
14	13.81	12.68	13.79	10.09
15	13.25	11.96	13.08	9.850

Table 17: Relative standard deviation from experimental data for fluoromethanes in different approximations: static-exchange (SE); Born-corrected SE (B-SE); static exchange-plus-polarization (SEP); Born-corrected SEP (B-SEP).

System	Energy (eV)	Approx.	Δ
CH ₃ F	1.5	SE	0.563
		B-SE	0.379
		B-SEP	0.127
CH ₂ F ₂	1.5	SE	0.488
		B-SE	0.255
		B-SEP	0.174
CHF ₃	1.5	SE	0.272
		B-SE	0.228
		B-SEP	0.162
CF ₄	1.5	SE	11.13
		SEP	3.427
CH ₃ F	5	SE	0.349
		B-SE	0.303
		B-SEP	0.216
CH ₂ F ₂	5	SE	0.204
		B-SE	0.122
		B-SEP	0.137
CHF ₃	5	SE	0.220
		B-SE	0.177
		B-SEP	0.182
CF ₄	5	SE	2.059
		SEP	0.531
CH ₃ F	8	SE	0.240
		B-SE	0.203
		B-SEP	0.106
CH ₂ F ₂	8	SE	0.229
		B-SE	0.167
		B-SEP	0.165
CHF ₃	8	SE	0.154
		B-SE	0.190
		B-SEP	0.090
CF ₄	8	SE	0.427
		SEP	0.201

Table 18: Resonance positions for fluoromethanes (eV).

System	Symmetry	IR	Present	Ref. [51] (calc.)	Ref. [51] (expt.)
CH ₃ F	C_{3v}	A_1	9.5 ^a	10.12	
CH ₂ F ₂	C_{2v}	A_1	10.5 ^a	10.17	
		B_2	11.5	9.44	
CHF ₃	C_{3v}	A_1	9.3 and 13.0	9.64	
		E	10.8	9.44	
					9.3
CF ₄	T_d	A_1	11.0	8.58	
		T_2	9.9	8.98	
					7.9

^aThese assignments are less certain.

Capítulo 6

Conclusão

Os mapas de aniquilação calculados para átomo de hélio e molécula de hidrogênio apresentam características similares. No regime de baixas energias de colisão, o mecanismo de aniquilação direta prevalece. As curvas de densidade de probabilidade de aniquilação (DPA) assemelham-se às densidades de carga dos alvos isolados, e efeitos de polarização blindam o potencial nuclear repulsivo. Assim, o relaxamento da nuvem eletrônica não acarreta a expansão da região de aniquilação, mas favorece a atração do pósitron para o campo do alvo. Em energias mais altas, a aniquilação mediada por formação de pósitronio (Ps) virtual é preponderante. A DPA da representação irredutível (RI) totalmente simétrica (A_g) manifesta aniquilação em regiões onde a densidade de carga do alvo isolado é desprezível. A descrição desse processo na periferia do campo molecular (atômico) requer a inclusão de estados altamente excitados na expansão da função de onda de espalhamento, constituindo a assinatura do mecanismo. Em geral, as demais RI refletem a simetria da densidade de carga do alvo em todas as energias de colisão (abaixo do limiar de formação de Ps).

Outro aspecto interessante é a extensão da região de aniquilação em colisões térmicas ($E \sim 10^{-2}$ eV). Mesmo na aproximação estática, na qual a nuvem eletrônica é mantida congelada durante a colisão, observa-se probabilidade de aniquilação significativa ao longo de toda a densidade de carga do alvo. Essa informação, confirmada pela DPA obtida para o acetileno, tem relevância considerável, pois a suposta baixa capacidade de penetração do pósitron, que o restringiria à “superfície” da região de valência, tende a subestimar a contribuição das forças de correlação para o parâmetro de aniquilação (Z_{eff}).

O cálculo de DPA para sistemas poliatômicos foi comprometido pelo erro computacional detectado nos códigos do Método Multicanal de Schwinger (SMC). Após a correção, diversas estratégias para melhoria do valor de Z_{eff} (colisões e^+ -He) foram testadas. A busca de melhores conjuntos de Gaussianas cartesianas não trouxe bons resultados, e a inclusão de excitações duplas na expansão da função de onda também mostrou-se inócua. Há, entretanto, bons indícios de que a má descrição do cúspide da função de onda de espalhamento possa ser responsável pelo fracasso do SMC na estimativa de Z_{eff} , tão contrastante com a notável concordância entre as seções de choque obtidas pelo método e os dados experimentais. Num dos projetos desenvolvidos em nosso grupo, a utilização de ondas planas surgiu como alternativa viável para contornar essa dificuldade. Sua combinação com Gaussianas cartesianas não compromete a analiticidade dos elementos de matriz, nem aumenta proibitivamente o esforço computacional. Em breve, essas bases serão testadas para descrição do átomo de hidrogênio, visando, evidentemente, a aplicações posteriores a sistemas mais complexos. Eventualmente, o emprego conjunto de Gaussianas cartesianas e ondas planas poderá viabilizar, do ponto de vista computacional, a inclusão do canal de formação de Ps no SMC, vindo a complementar os avanços formais aqui apresentados.

Os mapas calculados para He e H₂, embora associados a valores integrados de Z_{eff} subestimados em relação à experiência, têm valor qualitativo, pois a normalização das curvas de DPA ameniza o problema do valor integrado. Além disso, não há razão aparente para supor que as características essenciais (mudança do mecanismo de aniquilação em função da energia de impacto, extensão da região de aniquilação e papel dos efeitos de polarização) venham a alterar-se drasticamente pela melhoria de Z_{eff} . Ao contrário, mapas obtidos após a correção do erro, aos quais uma particular combinação de Gaussianas voltadas à descrição do cuspide foi incorporada, mostraram excelente acordo com os anteriormente calculados. Vale observar ainda que o esforço de implementação das excitações duplas deverá viabilizar desenvolvimentos futuros.

O inédito estudo de uma ressonância de Feshbach em colisões e^+ -H₂ revelou que o aprisionamento eletrônico do pósitron tem efeito contundente sobre Z_{eff} . Embora esse fenômeno possa ter sido favorecido pelas aproximações utilizadas (núcleos fixos e negligenciamento do canal de formação de Ps), a dinâmica de aniquilação está correta dentro do modelo. Uma vez que moléculas maiores têm energias de excitações da ordem de 1 eV, a ocorrência de ressonâncias de Feshbach eletrônicas em baixas energias não pode ser descartada, pois a energia de ligação do Ps é de 6,8 eV. Assim se a diferença de energia entre o estado ressonante e o estado pai também estiver na faixa de 1 eV, as taxas de aniquilação poderão ser afetadas por ressonâncias desse tipo.

O panorama de publicações na área de espalhamento de pósitrons também será amplamente favorecido pela implementação dos orbitais polarizados (OP) e das configurações efetivas (CE). O recente desenvolvimento de técnicas experimentais tem permitido a estimativa de seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons contra alvos poliatômicos. Essas medidas são realizadas em energias de impacto superiores a 1 eV, onde a convergência das CE é extremamente eficiente. Vale mencionar que o estudo de colisões e^+ -SF₆ está em curso no nosso grupo de pesquisa.

Na área de espalhamento de elétrons, a utilização de amplitudes mistas, combinando o SMC ao primeiro termo de Born (PTB), permitiu o estudo de colisões contra alvos polares. A divergência das seções de choque elásticas foi contornada pela resolução rotacional, que restringe a contribuição do potencial do momento de dipolo a transições (rotacionalmente) inelásticas. Essa técnica já havia sido aplicada a piões simétricos, tendo sido extendida com êxito aos assimétricos. Dessa forma, as seções de choque integrais (rotacionalmente somadas) obtidas para H₂O, H₂S e SO₂ mostraram bom acordo com os dados experimentais disponíveis. De modo semelhante, seções de choque diferenciais para a excitação rotacional ($J = 0 \rightarrow J' = 1$) da molécula de água, permitida para o potencial do momento de dipolo, concordaram com a experiência.

O estudo da série H₂X (X: O, S, Se, Te), complementar a trabalhos anteriores que abordaram as famílias XH₃ (X: N, P, As, Sb) e XH₄ (X: C, Si, Ge, Sn, Pb), evidenciou efeito interessante ligado aos átomos de hidrogênio. A notável semelhança entre as seções de choque de moléculas isoeletrônicas indica que esses átomos não são centros espalhadores eficazes. No entanto, a quebra da simetria esférica a eles relacionada exige a contabilização de médias sobre todas as direções de incidência, para que a teoria possa ser confrontada com a experiência. Esse procedimento suaviza as seções de choque, que diferem sensivelmente das obtidas para alvos atômicos (também isoeletrônicos). Em geral, as seções de choque da série H₂X são determinadas pelo balanço entre a magnitude do momento de dipolo permanente e o raio do átomo central.

O espalhamento de elétrons por trimetilarsênio (TMAs) investigou a influência de graus de liberdade de rotação interna nas seções de choque. Os três grupos metila podem girar em torno das ligações As-C, fazendo com que inumeráveis conformações da molécula possam ocorrer num meio de descarga. O cálculo de seções de choque elásticas na aproximação de núcleos fixos indicou que a conformação afeta a

posição e a largura de ressonâncias de forma, devendo exercer grande influência na dinâmica dos plasmas. Os períodos das rotações internas devem permitir o emprego de aproximações adiabáticas no cálculo de médias sobre diferentes conformações.

Colisões entre elétrons e fluorometanos (CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 e CF_4) foram estudadas durante a visita ao grupo do Prof. V. McKoy (Caltech). As seções de choque diferenciais das moléculas polares são fortemente determinadas por forças de longo alcance (potencial do momento de dipolo), mas a correta predição dos resultados experimentais exige a contabilização da distorção do alvo (efeitos de polarização). A limitação da capacidade de processamento comprometeu a qualidade dos resultados obtidos para CF_4 , nas baixas energias de colisão. A substituição de átomos de hidrogênio por átomos de flúor origina estruturas nas seções de choque diferenciais (efeito de fluorinação), além de ressonâncias de forma associadas a orbitais antiligantes, $\text{C-F } \sigma^*$. (Ressonâncias associadas a orbitais $\text{C-H } \sigma^*$ são esperadas em energias mais altas.)

O estudo multicanal de colisões $e^- - \text{H}_2\text{O}$ mostrou-se problemático. Diversas estruturas espúrias foram observadas nos limiares de excitação dos canais eletrônicos, tanto no cálculo com pseudopotenciais quanto no que descreveu todos os elétrons. Apesar disso, descontinuidades observadas na seção de choque elástica, também associadas a limiares de excitação, revelaram-se estáveis frente à retirada de alguns vetores do espaço de configurações, indicando que possam ter significado físico. É possível que a aplicação do SMC para cálculo de excitações eletrônicas exija algum tipo de refinamento do método (melhor descrição dos estados excitados, utilização de funções não quadraticamente integráveis, inclusão de canais roto-vibracionais).

Finalmente, vale observar que a implementação de orbitais polarizados, que poderão ser conjuntamente utilizados com pseudopotenciais e configurações efetivas, deverá possibilitar a inclusão de efeitos de polarização em sistemas com grande número de elétrons, ampliando o panorama de publicação do grupo em espalhamento de elétrons.

Apêndice A

O formalismo do Método Multicanal de Schwinger

O método baseia-se no Princípio Variacional de Schwinger (PVS) [50], cuja dedução será mostrada a seguir. Se a equação de Lippmann–Schwinger (2.20) for multiplicada pelo potencial, poderemos reescrevê-la na forma

$$A^{(\pm)} \Psi_m^{(\pm)} = V S_m , \quad (\text{A.1})$$

$$A^{(\pm)} \equiv V - V G_0^{(\pm)} V . \quad (\text{A.2})$$

Lembrando que há duas definições formais para a amplitude de espalhamento, baseadas nas duas possíveis condições de contorno, eqs. (2.73) e (2.76),

$$f_{m,n} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_m | V | \Psi_n^{(+)} \rangle , \quad (\text{A.3})$$

$$f_{m,n} = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_m^{(-)} | V | S_n \rangle , \quad (\text{A.4})$$

poderemos obter uma terceira expressão através das eqs. (A.1) e (A.4):

$$f_{m,n} = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_m^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_n^{(+)} \rangle . \quad (\text{A.5})$$

Somando as duas primeiras definições para a amplitude de espalhamento e subtraindo a terceira, estaremos, mais uma vez, escrevendo-a numa forma exata:

$$[f_{m,n}] = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_m | V | \Psi_n^{(+)} \rangle + \langle \Psi_m^{(-)} | V | S_n \rangle - \langle \Psi_m^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_n^{(+)} \rangle] . \quad (\text{A.6})$$

O funcional acima, usualmente referido como forma bilinear do PVS, apresenta duas características essenciais:

P1: A imposição da condição estacionária, $\delta[f_{m,n}] = 0$, só levará às corretas equações de espalhamento se verificarmos

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)} . \quad (\text{A.7})$$

Apêndice A

Esse fato pode ser facilmente verificado. Ao tomarmos variações arbitrárias do *bra*, concluiremos que o funcional da eq. (A.6) será variacionalmente estável se o *ket* satisfizer a equação de Lippmann-Schwinger:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_m^{(-)} | \rightarrow \langle \Psi_m^{(-)} | + \langle \delta \Psi_m^{(-)} | \Rightarrow \delta[f_{m,n}] = 0 , \\ \text{se } A^{(+)} | \Psi_m^{(+)} \rangle = V | S_m \rangle . \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Por outro lado, a estabilidade em relação a variações arbitrárias do *ket* levará à seguinte condição para o *bra*:

$$\begin{aligned} | \Psi_n^{(+)} \rangle \rightarrow | \Psi_n^{(+)} \rangle + | \delta \Psi_n^{(+)} \rangle \Rightarrow \delta[f_{m,n}] = 0 , \\ \text{se } \langle \Psi_m^{(-)} | A^{(+)} = \langle S_m | V , \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

cujo conjugado hermiteano é:

$$A^{(+)\dagger} | \Psi_m^{(-)} \rangle = V | S_m \rangle . \quad (\text{A.10})$$

A expressão acima corresponderá à equação de Lippmann-Schwinger com condição de contorno $(-)$ se a eq. (A.7) for verificada.

P2: É indispensável que a função de Green inclua os auto-estados do contínuo do alvo, a fim de garantir a antissimetrização da função de onda de espalhamento [56]:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_{\Gamma} \int d^3 k \frac{|\Phi_{\Gamma} \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_{\Gamma}|}{\frac{k_{\Gamma}^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon} . \quad (\text{A.11})$$

Sendo o PVS um funcional variacionalmente estável para a amplitude de espalhamento, poderemos expandir a função de onda numa base $\{|\chi_{\mu}\rangle\}$ de funções tentativas,

$$| \Psi_m^{(\pm)} \rangle = \sum_{\mu} a_{\mu}^{(\pm)} | \chi_{\mu} \rangle . \quad (\text{A.12})$$

A determinação variacional dos coeficientes $a_{\mu}^{(\pm)}$ nos permitirá escrever

$$[f_{m,n}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\mu,\nu} \langle S_m | V | \chi_{\mu} \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu} | V | S_n \rangle , \quad (\text{A.13})$$

com

$$d_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | A^{(+)} | \chi_{\nu} \rangle . \quad (\text{A.14})$$

A expressão acima, embora formalmente correta, é numericamente inviável. A condição **P2**, que exige a contabilização dos auto-estados do contínuo do alvo na função de Green, não permite sua implementação. A fim de contornar essa dificuldade, será conveniente introduzir o operador de projecção sobre os canais abertos do alvo,

$$P \equiv \sum_l^{abertos} |\Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)| , \quad (\text{A.15})$$

fazendo com que a função de Green acople apenas os canais *energeticamente acessíveis*.

Projetando a equação de Lippmann-Schwinger (2.20) sobre o espaço P , e multiplicando em seguida pelo potencial, vamos chegar à expressão:

$$A^{(+)} |\Psi_m^{(+)}\rangle = V |S_m\rangle , \quad (\text{A.16})$$

sendo o operador $A^{(+)}$ dado por

$$A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V . \quad (\text{A.17})$$

A função de Green projetada, $G_P^{(+)}$, inclui apenas os auto-estados do alvo pertencentes ao espaço de canais abertos:

$$G_P^{(+)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_l^{abertos} \int d^3k \frac{|\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_l|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} + i\varepsilon} . \quad (\text{A.18})$$

À primeira vista, parece oportuno reescrever o PVS, eq. (A.6), utilizando a eq. (A.16) no lugar da eq. (A.1): continuamos a dispor das definições formais para a amplitude de espalhamento – eqs. (A.3) e (A.4) –, e de uma expressão, eq. (A.16), formalmente idêntica à eq. (A.1), com o operador da eq. (A.17) substituindo vantajosamente o da eq. (A.2), por nos libertar dos inconvenientes auto-estados do alvo ionizado. Uma apreciação mais cautelosa, entretanto, revela que a condição (A.7) não se verifica para o operador da eq. (A.17), pois

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)} \iff VP = PV$$

e, em geral,

$$[V, P] \neq 0 .$$

Não há escolha, portanto, senão recuperar a informação física de que nos privamos ao empregar o projetor P . Para tanto, vamos recorrer à equação de Schrödinger de espalhamento, escrevendo-a na forma

$$(E - H) [aP + (1 - aP)] |\Psi_m^{(+)}\rangle = 0 , \quad (\text{A.19})$$

onde a é um parâmetro arbitrário a ser determinado. A eq. (A.19) contém toda a informação física pertinente ao problema, pois

$$aP + (1 - aP) = 1, \quad \forall \ a \in \mathbb{C} . \quad (\text{A.20})$$

A expressão acima poderá ser manipulada (ver sec. A.1), conduzindo a

$$A^{(+)} |\Psi_m^{(+)}\rangle = V |S_m\rangle , \quad (\text{A.21})$$

com

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right] , \quad (\text{A.22})$$

e

$$\hat{H} = (E - H) . \quad (\text{A.23})$$

Ao repetirmos todo o procedimento iniciado na eq. (A.19), utilizando a condição de contorno ⁽⁻⁾, obtaremos, de forma semelhante,

$$A^{(-)} |\Psi_m^{(-)}\rangle = V |S_m\rangle , \quad (\text{A.24})$$

com

$$A^{(-)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(-)}V + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right] , \quad (\text{A.25})$$

Mais uma vez, chegamos a um ponto em que parece possível construir o PVS, empregando, desta feita, a eq. (A.22) ao invés da eq. (A.2): as eqs. (A.1) e A.21 são formalmente idênticas, e ainda dispomos das definições da amplitude de espalhamento, eqs. (A.3) e (A.4). Melhor ainda, o operador da eq. (A.22) não carece de informações pertinentes ao espaço de canais fechados, e contém a função de Green projetada. Resta apenas que satisfaça a condição **P1**. Relembrando o comportamento assintótico da função de onda (2.10), perceberemos que o operador de energia cinética, T_{N+1} , contido na Hamiltoniana (H), deverá trazer problemas. Uma vez que a função de onda não é quadraticamente integrável (não nula no limite $r_{N+1} \rightarrow \infty$) o operador T_{N+1} originará termos de superfície nos elementos de matriz do operador $A^{(+)}$, comprometendo a observação da condição **P1**. Antes de prosseguir, será interessante voltar a atenção para a expansão da função de onda do SMC numa base de configurações de $(N + 1)$ léptons ($\chi_{\mu\nu}$),

$$|\Psi_m^{(\pm)}\rangle = \sum_{\mu\nu} a_{\mu\nu}^{(\pm)} |\chi_{\mu\nu}\rangle , \quad (\text{A.26})$$

as quais apresentam formas distintas para pósitrons e elétrons, por causa da antissimetrização da partícula de espalhamento. No caso dos elétrons, teremos ¹

$$|\chi_{\mu\nu}^{ele}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle = \frac{\mathcal{A}_{N+1}}{\sqrt{(N+1)!}} |\phi_1^\mu(\vec{r}_1) \bar{\phi}_1^\mu(\vec{r}_2) \dots \phi_{N/2}^\mu(\vec{r}_{N-1}) \bar{\phi}_{N/2}^\mu(\vec{r}_N) \varphi_\nu(\vec{r}_{N+1})\rangle . \quad (\text{A.27})$$

Na expressão acima, ϕ_i^μ são orbitais quadraticamente integráveis ², destinados à descrição do auto-estado molecular ; φ_ν , um orbital de espalhamento, cujo comportamento assintótico é dado pela condição (2.10); e $\mathcal{A}_J$, o operador de antissimetrização de J partículas. Para pósitrons:

$$|\chi_{\mu\nu}^{pos}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle = \frac{\mathcal{A}_N}{\sqrt{N!}} |\phi_1^\mu(\vec{r}_1) \bar{\phi}_1^\mu(\vec{r}_2) \dots \phi_{N/2}^\mu(\vec{r}_{N-1}) \bar{\phi}_{N/2}^\mu(\vec{r}_N) \varphi_\nu(\vec{r}_{N+1})\rangle . \quad (\text{A.28})$$

Denotando o μ -ésimo estado do alvo por

$$|\Phi_\mu(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle = \frac{\mathcal{A}_N}{\sqrt{N!}} |\phi_1^\mu(\vec{r}_1) \bar{\phi}_1^\mu(\vec{r}_2) \dots \phi_{N/2}^\mu(\vec{r}_{N-1}) \bar{\phi}_{N/2}^\mu(\vec{r}_N)\rangle ,$$

poderemos representar as eqs. (A.27) e (A.28) em forma compacta:

$$|\chi_{\mu\nu}^{ele}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle = \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{N+1}} |\Phi_\mu(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \varphi_\nu(\vec{r}_{N+1})\rangle , \quad (\text{A.29})$$

$$|\chi_{\mu\nu}^{pos}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle = |\Phi_\mu(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \varphi_\nu(\vec{r}_{N+1})\rangle . \quad (\text{A.30})$$

¹Neste trabalho, interessam apenas os alvos de camada fechada ($N = 2n$).

²A barra distingue os estados de spin. Assim, ϕ_i denota spin $+1/2$, enquanto $\bar{\phi}_i$, spin $-1/2$.

Na eq. (A.29), $\mathcal{A}$ é o operador que antissimetriza o $(N + 1)$ -ésimo elétron aos demais.

Será possível assegurar $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$, último obstáculo à construção do PVS com base nas eqs. (A.21) e (A.22), escolhendo o parâmetro a de modo a impor

$$\langle \Psi_m^{(-)} | \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] | \Psi_n^{(+)} \rangle = 0 \quad (\text{A.31})$$

em elementos de matriz nos quais o $(N + 1)$ -ésimo elétron ocupe orbitais de espalhamento em $\Psi_m^{(-)}$ e $\Psi_n^{(+)}$. (Ou seja, em integrais nas quais o operador T_{N+1} acople dois orbitais não quadraticamente integráveis.) Será interessante, no entanto, estudar em separado as colisões de pósitrons e elétrons:

1. Pósitrons: Utilizando as configurações (A.30) na expansão (A.26), e observando que apenas configurações pertencentes ao espaço de canais abertos serão relevantes³, vamos impor a condição (A.31):

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_\nu \Phi_\mu | \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] | \Phi_{\mu'} \varphi_{\nu'} \rangle = 0 \implies \\ & \implies \frac{1}{a} \langle \varphi_\nu \Phi_\mu | \hat{H} | \Phi_{\mu'} \varphi_{\nu'} \rangle = \frac{1}{2} \langle \varphi_\nu \Phi_\mu | (\hat{H}P + P\hat{H}) | \Phi_{\mu'} \varphi_{\nu'} \rangle \implies \\ & \implies \frac{1}{a} \langle \varphi_\nu \Phi_\mu | \hat{H} | \Phi_{\mu'} \varphi_{\nu'} \rangle = \langle \varphi_\nu \Phi_\mu | \hat{H} | \Phi_{\mu'} \varphi_{\nu'} \rangle \implies a = 1 . \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

Assim, chegaremos à expressão que garante $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$:

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \left[\hat{H} - \frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right] , \quad (\text{A.33})$$

que, como demonstrado na sec. A.2, pode ser simplificada para

$$A^{(\pm)} = PVP + Q\hat{H}Q - VG_P^{(\pm)}V , \quad (\text{A.34})$$

onde $Q = (1 - P)$.

2. Elétrons: As configurações de $(N + 1)$ elétrons, correspondentes à expressão (A.29), implicam o seguinte comportamento assintótico para a função de onda de espalhamento (ver sec. A.3):

$$\begin{aligned} & |\Psi_m^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} [|\Phi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{\vec{k}_m \cdot \vec{r}_{N+1}} \rangle + \\ & + \sum_l f_{ml} |\Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \frac{e^{i k_l r_{N+1}}}{r_{N+1}} \rangle] . \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

Quando $V \rightarrow 0$, encontraremos

$$|\Psi_m^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} |\Phi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{\vec{k}_m \cdot \vec{r}_{N+1}} \rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} |S_m\rangle . \quad (\text{A.36})$$

³Configurações pertencentes ao espaço de canais fechados são quadraticamente integráveis, não constituindo obstáculos à condição **P1**.

No limite de partícula livre, a função de onda de espalhamento deveria reduzir-se à solução do problema sem interação, S_m . No entanto, a eq. (A.36) difere do valor esperado pelo fator $\frac{1}{\sqrt{(N+1)}}$. Essa diferença deriva da distinguibilidade do $(N + 1)$ -ésimo elétron *no limite* $r_{N+1} \rightarrow \infty$ ⁴. A solução S_m consiste no produto não antissimetrizado de um determinante de Slater de N partículas (auto-estado do alvo) por uma onda livre. Sua normalização, portanto, se faz pelo fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$. $\Psi_m^{(\pm)}$ é uma função de $(N + 1)$ elétrons, à qual é aplicado um fator de normalização $\frac{1}{\sqrt{(N+1)!}}$. No limite assintótico, a distinguibilidade acima referida leva à solução S_m multiplicada pelo fator $\frac{1}{\sqrt{(N+1)}}$, em virtude da convenção de normalização adotada. Para contornar esse inconveniente, poderemos renormalizar a função de onda de espalhamento⁵,

$$\langle \Psi_m^{(\pm)} | \Psi_n^{(\pm)} \rangle = \delta(k_m - k_n)(N + 1) , \quad (\text{A.37})$$

pois a expressão de trabalho do PVS, eq. (A.13), é fracionária; e, por isso, independente da normalização convencional. A condição (A.37) é facilmente alcançada pela renormalização das configurações (A.29)

$$|\chi_{\mu\nu}^{ele}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle \equiv \mathcal{A} |\Phi_\mu(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \varphi_\nu(\vec{r}_{N+1})\rangle . \quad (\text{A.38})$$

Denotando o produto não antissimetrizado de N orbitais por ζ_μ , de modo que

$$\zeta_\mu(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1^\mu(\vec{r}_1) \cdots \bar{\phi}_{N/2}^\mu(\vec{r}_N) \implies \Phi_\mu(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{\mathcal{A}_N}{\sqrt{N!}} \zeta_\mu(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) ,$$

e observando a propriedade⁶

$$P|\chi_{\mu\nu}\rangle = P \frac{\mathcal{A}_{N+1}}{\sqrt{N!}} |\zeta_\mu \varphi_\nu\rangle = \frac{\mathcal{A}_N}{\sqrt{N!}} |\zeta_\mu \varphi_\nu\rangle ,$$

poderemos retomar a condição (A.31):

$$\begin{aligned} \langle \varphi_\nu \Phi_\mu | \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] | \Phi_{\mu'} \varphi_{\nu'} \rangle &= 0 \implies \\ \implies \frac{1}{a} \langle \varphi_\nu \Phi_\mu | \hat{H} | \Phi_{\mu'} \varphi_{\nu'} \rangle &= \frac{1}{2} \langle \varphi_\nu \Phi_\mu | (\hat{H}P + P\hat{H}) | \Phi_{\mu'} \varphi_{\nu'} \rangle \implies \\ \frac{(N+1)!}{a(N!)} \langle \varphi_\nu \zeta_\mu | \hat{H} \mathcal{A}_{N+1} | \zeta_{\mu'} \varphi_{\nu'} \rangle &= \frac{(N!)}{(N!)} \langle \varphi_\nu \zeta_\mu | \hat{H} \mathcal{A}_{N+1} | \zeta_{\mu'} \varphi_{\nu'} \rangle \implies a = (N+1) . \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

Assim, a versão do SMC para espalhamento de elétrons baseia-se no funcional

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{(N+1)} \left[\hat{H} - \frac{(N+1)}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] , \quad (\text{A.40})$$

com $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$.

⁴Os elétrons ligados encontram-se confinados numa “caixa” cujas dimensões são determinadas pelo orbital ocupado mais externo. Assim, o elétron detectado fora da “caixa” será, certamente, o $(N + 1)$ -ésimo.

⁵Diferentes soluções são sugeridas nas referências [26, 57].

⁶Na implementação do método, todos os orbitais de uma partícula são mutuamente ortogonais.

A.1 Expressão para o operador $A^{(+)}$

Tendo em vista a eq. (A.19), vamos utilizar as definições $\hat{H} \equiv (E - H) = (E - H_0 - V) \equiv \hat{H}_0 - V$, e observar que $[P, \hat{H}_0] = 0$, para obter

$$\hat{H}P |\Psi_m^{(+)}\rangle = \left[\frac{1}{2} (\hat{H}_0 P + P \hat{H}_0) - VP \right] |\Psi_m^{(+)}\rangle . \quad (\text{A.41})$$

Poderemos ainda expressar $P|\Psi_m^{(+)}\rangle$ numa forma alternativa, através da projeção da eq. (2.20) sobre o espaço P :

$$P |\Psi_m^{(+)}\rangle = |S_m\rangle + G_P^{(+)} V |\Psi_m^{(+)}\rangle . \quad (\text{A.42})$$

Substituindo (A.41) e (A.42) em (A.19), e utilizando $\hat{H}_0 G_P^{(+)} = 1$, chegaremos a

$$PV |\Psi_m^{(+)}\rangle + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}_0 P + P \hat{H}_0) \right] |\Psi_m^{(+)}\rangle = 0 . \quad (\text{A.43})$$

Utilizando a relação entre $\hat{H}$ e $\hat{H}_0$, e a identidade $(VP - VP) = 0$, será imediato reescrever a expressão acima na forma

$$\left\{ \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}_0 P + P \hat{H}_0) \right] + \frac{1}{2} (PV + VP) - PV \right\} |\Psi_m^{(+)}\rangle = 0 . \quad (\text{A.44})$$

Finalmente, poderemos representar $PV|\Psi_m^{(+)}\rangle$ por meio de (A.42), e substituir o resultado em (A.44):

$$A^{(+)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(+)} V + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H} P + P \hat{H}) \right] . \quad (\text{A.45})$$

A.2 Simplificação do operador $A^{(+)}$ para espalhamento de pósitrons

Partindo do operador (A.33),

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

e utilizando as identidades $(P + Q) = 1$, $P^2 = P$, e $[\hat{H}_0, P] = 0$, teremos:

$$\begin{aligned} \hat{H} - \frac{1}{2} (\hat{H} P + P \hat{H}) &= [(P + Q) \hat{H} (P + Q)] - \frac{1}{2} [(P + Q) \hat{H} P + P \hat{H} (P + Q)] = \\ &= Q \hat{H} Q - \frac{1}{2} (PVQ + QVP) . \end{aligned} \quad (\text{A.46})$$

Ainda:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (PV + VP) &= \frac{1}{2} [PV(P + Q) + (P + Q)VP] = \\ &= PVP + \frac{1}{2} (PVQ + QVP) . \end{aligned} \quad (\text{A.47})$$

Portanto:

$$A^{(+)} = PVP + Q\hat{H}Q - VG_P^{(\pm)}V . \quad (\text{A.48})$$

Comentário sobre o projetor Q

No SMC, as funções tentativas ($\chi_{\mu\nu}$) são de $(N + 1)$ léptons, enquanto o projetor P age, efetivamente, no espaço de N partículas ⁷. Dessa forma, tendo em vista a relação de completeza das autofunções do alvo,

$$\sum_{\mu}^f |\Phi_{\mu}\rangle\langle\Phi_{\mu}| = 1 ,$$

e a definição do espaço de canais abertos,

$$P = \sum_{\mu=1}^{\mu_P} |\Phi_{\mu}\rangle\langle\Phi_{\mu}| , \quad (\text{A.49})$$

será natural formar o espaço de canais fechados tomando ⁸:

$$Q = \sum_{\mu > \mu_P + 1}^f |\Phi_{\mu}\rangle\langle\Phi_{\mu}| . \quad (\text{A.50})$$

Será interessante perceber que a definição (A.50), embora adequada ao formalismo do espalhamento de pósitrons, tem utilidade restrita para espalhamento de elétrons. No primeiro caso, o projétil será distinguível, e, portanto, não antissimetrizado aos elétrons do alvo; enquanto no segundo, a antissimetrização da $(N + 1)$ -ésima partícula trará problemas. Para ilustrá-lo, vamos considerar a excitação do alvo ($\Phi_0 \rightarrow \Phi_{\nu}$), caracterizada pelos pertinentes orbitais buraco (b_{ν}) e partícula (p_{ν}), e construir as seguintes configurações:

$$\chi_{\nu}^{ele} = \begin{pmatrix} b_{\nu} \\ p_{\nu} \end{pmatrix} (\varphi_{\nu}) , \quad (\text{A.51})$$

$$\chi_{\nu}^{pos} = \begin{pmatrix} b_{\nu} \\ p_{\nu} \end{pmatrix} [\varphi_{\nu}] , \quad (\text{A.52})$$

onde $[]$ simboliza a não antissimetrização do $(N + 1)$ -ésimo lépton, que ocupa o orbital φ_{ν} . Voltando a atenção ao espalhamento de pósitrons, vamos assumir que a configuração (A.52) pertence ao espaço de canais abertos P ($\nu \leq \mu_P$). Nesse caso, utilizando (A.49) e (A.50), e a notação

⁷A rigor, o operador está definido no espaço de $(N + 1)$ partículas. Assim, na definição (A.15), está subentendido

$$P \equiv \sum_l^{abertos} \int d^3k |e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{N+1}} \Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle\langle\Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{N+1}}| .$$

⁸Na implementação do método, apenas excitações para estados ligados são consideradas; mas, do ponto de vista formal, não há por que rejeitar excitações virtuais para o contínuo do alvo.

$$P = \sum_{\mu=1}^{\mu_P} |\chi_\mu\rangle \langle \chi_\mu| \equiv \sum_{\mu=1}^{\mu_P} \begin{pmatrix} b_\mu \\ p_\mu \end{pmatrix} (b_\mu \ p_\mu) ,$$

encontraremos

$$P \chi_\nu^{pos} = \begin{pmatrix} b_\nu \\ p_\nu \end{pmatrix} (b_\nu \ p_\nu) \cdot \begin{pmatrix} b_\nu \\ p_\nu \end{pmatrix} [\varphi_\nu] = \begin{pmatrix} b_\nu \\ p_\nu \end{pmatrix} [\varphi_\nu] = \chi_\nu^{pos} . \quad (\text{A.53})$$

Além disso, em virtude da ortogonalidade dos auto-estados do alvo,

$$Q \chi_\nu^{pos} = 0 . \quad (\text{A.54})$$

De modo semelhante, se a configuração χ_ν^{pos} pertencer ao espaço de canais fechados ($\nu > \mu_P$):

$$Q \chi_\nu^{pos} = \begin{pmatrix} b_\nu \\ p_\nu \end{pmatrix} (b_\nu \ p_\nu) \cdot \begin{pmatrix} b_\nu \\ p_\nu \end{pmatrix} [\varphi_\nu] = \begin{pmatrix} b_\nu \\ p_\nu \end{pmatrix} [\varphi_\nu] = \chi_\nu^{pos} , \quad (\text{A.55})$$

e

$$P \chi_\nu^{pos} = 0 , \quad (\text{A.56})$$

donde

$$PQ \chi_\nu^{pos} = QP \chi_\nu^{pos} = 0 . \quad (\text{A.57})$$

Observando que as relações (A.55) e (A.56) permanecem válidas mesmo quando a excitação virtual se der para o contínuo, concluiremos que

$$P + Q = 1 , \quad (\text{A.58})$$

sendo oportuno salientar que o operador (A.34) pode ser diretamente obtido da equação de Schrödinger

$$\hat{H} (P + Q) |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = 0 . \quad (\text{A.59})$$

Passando ao espalhamento de elétrons, iremos, mais uma vez, abordar o caso $\nu \leq \mu_P$:

$$\begin{aligned} P \chi_\nu^{ele} &= \begin{pmatrix} b_\nu \\ p_\nu \end{pmatrix} (b_\nu \ p_\nu) \cdot \begin{pmatrix} b_\nu \\ p_\nu \end{pmatrix} (\varphi_\nu) = \\ &= \begin{pmatrix} b_\nu \\ p_\nu \end{pmatrix} (b_\nu \ p_\nu) \cdot \left\{ \begin{pmatrix} b_\nu \\ p_\nu \end{pmatrix} [\varphi_\nu] - \begin{pmatrix} \varphi_\nu \\ p_\nu \end{pmatrix} [b_\nu] - \begin{pmatrix} b_\nu \\ \varphi_\nu \end{pmatrix} [p_\nu] \right\} = \begin{pmatrix} b_\nu \\ p_\nu \end{pmatrix} [\varphi_\nu] , \end{aligned} \quad (\text{A.60})$$

estando subentendidas as relações de ortogonalidade $\langle b_\nu | \varphi_\nu \rangle = \langle p_\nu | \varphi_\nu \rangle = 0$ ⁹. Agora:

$$Q \chi_\nu^{ele} = \sum_{\mu > \mu_P + 1}^{\infty} \begin{pmatrix} b_\mu \\ p_\mu \end{pmatrix} (b_\mu \ p_\mu) \cdot \begin{pmatrix} b_\nu \\ p_\nu \end{pmatrix} (\varphi_\nu) =$$

⁹O orbital de espalhamento, φ_ν , sempre poderá ser ortogonalizado aos orbitais ligados que compõem o alvo.

$$= \sum_{\mu > \mu_{P+1}} \begin{pmatrix} b_\mu \\ p_\mu \end{pmatrix} (b_\mu \ p_\mu) \cdot \left\{ \begin{pmatrix} b_\nu \\ p_\nu \end{pmatrix} [\varphi_\nu] - \begin{pmatrix} \varphi_\nu \\ p_\nu \end{pmatrix} [b_\nu] - \begin{pmatrix} b_\nu \\ \varphi_\nu \end{pmatrix} [p_\nu] \right\} .$$

Se os orbitais buracos coincidirem, $b_\mu = b_\nu \equiv b$, teremos:

$$Q \chi_\nu^{ele} = - \int dp_\mu \begin{pmatrix} b \\ p_\mu \end{pmatrix} (b \ p_\mu) \cdot \begin{pmatrix} b \\ \varphi_\nu \end{pmatrix} [p_\nu] = - \begin{pmatrix} b \\ \varphi_\nu \end{pmatrix} [p_\nu] \neq 0 , \quad (\text{A.61})$$

pois o orbital de espalhamento pode ser escrito na base formada pelos auto-estados de ionização do alvo,

$$|\varphi_\nu\rangle = \int dp_\mu |\phi_{p_\mu}\rangle \langle \phi_{p_\mu} | \varphi_\nu \rangle. \quad (\text{A.62})$$

Uma vez que a ação de P e Q sobre uma mesma configuração traz, em geral, resultados não nulos,

$$P + Q \neq 1 , \quad (\text{A.63})$$

embora $PQ = QP = 0$ permaneça válido, desde que os orbitais de um corpo sejam mutuamente ortogonais. A desigualdade (A.63) impede que a eq. (A.59) possa ser utilizada na formulação do SMC para espalhamento de elétrons, justificando a inclusão do parâmetro a em (A.19).

A.3 A função de onda de espalhamento de elétrons no limite assintótico

Partindo de um orbital φ , com comportamento assintótico adequado,

$$|\varphi\rangle \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} |\vec{k}\rangle + f \left| \frac{e^{i k r_{N+1}}}{r_{N+1}} \right\rangle , \quad (\text{A.64})$$

construiremos a função tentativa de espalhamento combinando-o, num determinante de Slater de $(N + 1)$ partículas, com N orbitais do alvo (ϕ_i)¹⁰:

$$|\Psi_m^{(+)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \begin{vmatrix} |\phi_1(\vec{r}_1)\rangle & |\phi_2(\vec{r}_1)\rangle & \dots & |\varphi(\vec{r}_1)\rangle \\ |\phi_1(\vec{r}_2)\rangle & |\phi_2(\vec{r}_2)\rangle & \dots & |\varphi(\vec{r}_2)\rangle \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ |\phi_1(\vec{r}_{N+1})\rangle & |\phi_2(\vec{r}_{N+1})\rangle & \dots & |\varphi(\vec{r}_{N+1})\rangle \end{vmatrix} . \quad (\text{A.65})$$

Utilizando a $(N + 1)$ -ésima coluna, poderemos expandir o determinante numa combinação linear de *menores*:

$$|\Psi_m^{(+)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} \left\{ \sum_{J=1}^N (-1)^{J+N+1} |\varphi(\vec{r}_J)\rangle \otimes |\Phi_J(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{J-1}, \vec{r}_{J+1}, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle \right\} +$$

¹⁰O espalhamento multicanal requer uma combinação linear de determinantes de Slater, com cada termo correspondendo a um dos canais abertos do alvo (e seus respectivos orbitais de espalhamento). Por questão de simplicidade, apenas um canal será tratado aqui. A generalização para um maior número de canais é imediata.

$$+|\varphi(\vec{r}_{N+1})\rangle \otimes |\Phi_{N+1}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle , \quad (\text{A.66})$$

onde o fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ normaliza implicitamente os determinantes de Slater de N partículas, Φ_J . Nos N termos do somatório de (A.66), o $(N + 1)$ -ésimo elétron ocupa um orbital ligado, caracterizado por:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \phi(\vec{r}) = 0 .$$

Portanto, ao tomarmos o limite assintótico $r_{N+1} \rightarrow \infty$, encontraremos

$$|\Psi_m^{(+)}\rangle \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} |\varphi(\vec{r}_{N+1})\rangle \otimes |\Phi_{N+1}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle . \quad (\text{A.67})$$

Apêndice B

Aniquilação de pares $e^- - e^+$

Será aqui discutido o problema de aniquilação entre elétrons e pósitrons, com base na equação de Dirac e nas regras de Feynman para o cálculo da amplitude correspondente. A discussão será breve e qualitativa, não se demorando em detalhes formais. A intenção é introduzir o fenômeno no âmbito da formulação quântico-relativística e da eletrodinâmica quântica (EDQ), pois a interação matéria-antimatéria, bem como a mera existência de antipartículas, não pode ser compreendida no contexto da equação de Schrödinger. Uma vez discutido o caso geral, será tomado o limite não relativístico.

Será adotada a notação de Griffiths [8], principal referência deste apêndice. À discussão sobre a equação de Dirac serão incorporados argumentos de Schiff [133], Bjorken e Drell [134] e Dirac [135].

B.1 Cinemática Relativística

Consideremos dois referenciais inerciais, S e S' , cuja velocidade relativa (constante) seja $\vec{v} = v\hat{x}$. Suponhamos, ainda, que cronômetros em ambos os sistemas, postos em $x = 0$ e $x' = 0$, tenham sido ajustados no instante em que as origens coincidiam (isto é, $t = t' = 0$ quando $x = x' = 0$). Dessa forma, a relação entre tempo e posição medidos por observadores situados em S e S' , para um dado evento, será fornecida pela transformação de Lorentz:

$$\begin{aligned}x' &= \gamma(x - vt) \\y' &= y \\z' &= z \\t' &= \gamma\left(t - \frac{\beta}{c}x\right),\end{aligned}\tag{B.1}$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo,

$$\gamma \equiv \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}},\tag{B.2}$$

e

$$\beta \equiv \frac{v}{c}.\tag{B.3}$$

As consequências da transformação (B.1) (dilatação temporal, contração espacial, fórmula de adição de velocidades etc.) são discutidas em qualquer texto sobre relatividade especial ¹, e não serão abordadas aqui. Ao invés disso, vamos introduzir o quadrivetor de posição e tempo, x^μ , $\mu = 0, 1, 2, 3$:

$$x^0 = ct ; x^1 = x ; x^2 = y ; x^3 = z , \quad (\text{B.4})$$

e reescrever a transformação de Lorentz em forma matricial:

$$x^{\mu'} = \Lambda^\mu_{\nu'} x^\nu , \quad (\text{B.5})$$

onde a convenção de Einstein de soma sobre índices repetidos está subentendida. A matriz Λ tem a forma

$$\Lambda = \begin{bmatrix} \gamma & -\gamma\beta & 0 & 0 \\ -\gamma\beta & \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{B.6})$$

para movimento relativo ao longo da direção Ox , mas pode ser facilmente generalizada para direções arbitrárias.

É imediato perceber que o módulo do quadrivetor espaço-temporal, $M \equiv x^\mu x_\mu$, não é invariante frente à transformação de Lorentz, isto é,

$$(x^0)^2 + (x^1)^2 + (x^2)^2 + (x^3)^2 \neq (x^{0'})^2 + (x^{1'})^2 + (x^{2'})^2 + (x^{3'})^2 . \quad (\text{B.7})$$

Apesar disso, uma grandeza invariante pode ser obtida através de uma particular combinação dos quadrados das componentes do quadrivetor:

$$I \equiv (x^0)^2 - (x^1)^2 - (x^2)^2 - (x^3)^2 = (x^{0'})^2 - (x^{1'})^2 - (x^{2'})^2 - (x^{3'})^2 . \quad (\text{B.8})$$

A fim de escrever o invariante numa forma elegante, é oportuno introduzir a métrica, $g_{\mu\nu}$, cujas componentes são representadas pela matriz abaixo:

$$g = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} . \quad (\text{B.9})$$

Portanto,

$$I = g_{\mu\nu} x^\mu x^\nu . \quad (\text{B.10})$$

Nesse ponto, torna-se interessante introduzir quadrivetores contravariantes (denotados por superíndice, x^μ), e covariantes (denotados por sub-índice, x_μ), definidos como

$$x_\mu \equiv g_{\mu\nu} x^\nu = (x^0, -x^1, -x^2, -x^3) . \quad (\text{B.11})$$

O invariante I pode assim ser representado na forma

$$I = x_\mu x^\mu . \quad (\text{B.12})$$

¹Ver, por exemplo, Resnick [136].

Apêndice C

Com base nos resultados acima, podemos definir o quadrivetor (contravariante) genérico a^μ como o objeto que se transforma de acordo com a expressão (B.5), quando passamos de um referencial inercial (S) para outro (S'):

$$a^{\mu'} = \Lambda^\mu_{\nu'} a^\nu . \quad (\text{B.13})$$

A cada quadrivetor contravariante associamos um quadrivetor covariante, de acordo com (B.11):

$$a_\mu = g_{\mu\nu} a^\nu . \quad (\text{B.14})$$

O produto escalar pode ser imediatamente generalizado para o espaço quadridimensional:

$$a \cdot b \equiv a_\mu b^\mu = a_0 b^0 - \vec{a} \cdot \vec{b} , \quad (\text{B.15})$$

ou ainda,

$$a^2 \equiv a \cdot a = a_0 a^0 - \vec{a} \cdot \vec{a} , \quad (\text{B.16})$$

onde $\vec{a} \cdot \vec{b}$ é o produto escalar tridimensional.

B.1.1 Quadrivetores relevantes

Nas seções seguintes, quatro quadrivetores serão de particular importância:

(i) O já mencionado quadrivetor de tempo e posição:

$$x^\mu = (ct, \vec{r}) ; \quad (\text{B.17})$$

(ii) O quadrivetor de momento linear ($\vec{p}$) e energia (E):

$$p^\mu = \left(\frac{E}{c}, \vec{p} \right) ; \quad (\text{B.18})$$

(iii) O quadrivetor de densidades de carga (ρ) e corrente ($\vec{J}$):

$$J^\mu = (c\rho, \vec{J}) ; \quad (\text{B.19})$$

(iv) O quadrivetor de potenciais elétrico (V) e magnético ($\vec{A}$):

$$A^\mu = (V, \vec{A}) . \quad (\text{B.20})$$

Vale notar que, na expressão (B.18), nos referimos a momento e energia relativísticos,

$$\vec{p} = \gamma m \vec{v} , \quad (\text{B.21})$$

e

$$E = \gamma m c^2 , \quad (\text{B.22})$$

onde m é a massa de repouso do corpo em questão ². As densidades de carga e corrente mencionadas na eq. (B.19) são as que aparecem nas equações de Maxwell inhomogêneas ³, enquanto

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}, \quad (\text{B.23})$$

e

$$\vec{E} = -\nabla V - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}. \quad (\text{B.24})$$

B.2 A equação de Dirac

A descrição de uma partícula livre na formulação quântica não relativística se baseia na Hamiltoniana clássica,

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad (\text{B.25})$$

e no postulado que estabelece a associação

$$\vec{p} \longrightarrow -i\hbar\nabla; \quad E \longrightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \quad (\text{B.26})$$

para construir a equação de Schrödinger ($V = 0$):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (\text{B.27})$$

Em analogia a tal procedimento, parece natural partir da energia relativística

$$E^2 = (pc)^2 + (mc^2)^2 \implies p^\mu p_\mu - m^2 c^2 = 0, \quad (\text{B.28})$$

e generalizar a expressão (B.26) para o espaço quadridimensional:

$$p_\mu \longrightarrow i\hbar\partial_\mu, \quad (\text{B.29})$$

onde ⁴

$$\partial_\mu \equiv \frac{\partial}{\partial x^\mu} \implies \partial_0 = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}; \quad \partial_1 = \frac{\partial}{\partial x}; \quad \partial_2 = \frac{\partial}{\partial y}; \quad \partial_3 = \frac{\partial}{\partial z}. \quad (\text{B.30})$$

Obteremos, desse modo,

$$-\hbar^2 \partial^\mu \partial_\mu \Psi - m^2 c^2 \Psi = 0 \quad (\text{B.31})$$

ou, em notação usual,

²Para partículas com massa de repouso nula, valerá $E = |\vec{p}| c$.

³ $\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi\rho$ e $\nabla \times \vec{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{J}$.

⁴Vale notar que o gradiente de um quadri vetor contravariante se transforma como um quadri vetor covariante, justificando a notação utilizada na eq. (B.29), que pode ser escrita na forma $(\frac{E}{c}, -\vec{p}) \longrightarrow i\hbar (\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}, \nabla)$.

$$-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} + \nabla^2 \Psi = \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^2 \Psi . \quad (\text{B.32})$$

A expressão acima é denominada equação de Klein–Gordon, e constitui o análogo relativístico da equação de Schrödinger para uma partícula de spin zero. Durante algum tempo, não se acreditou que essa equação se prestasse à formulação relativística da mecânica quântica, pois a segunda ordem da derivada temporal não permite interpretar $|\Psi|^2$ como densidade de probabilidade de localização da partícula [8, 134]. Em razão disso, buscou-se uma equação que, a um só tempo, incorporasse a relatividade especial, sendo escrita em forma covariante, e fosse linear em t (como é a equação de Schrödinger).

Inicialmente, foi tomada a raiz quadrada da Hamiltoniana (B.28), de modo que

$$E = +\sqrt{(pc)^2 + (mc^2)^2} \implies i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \sqrt{-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + (mc^2)^2} \Psi . \quad (\text{B.33})$$

Nota-se, além da falta de argumentação consistente para desprezar a raiz negativa, $E = -[(pc)^2 + (mc^2)^2]^{1/2}$, que a eq. (B.33) não parece adequada à construção da teoria quântico-relativística: há dificuldade em interpretar o operador raiz quadrada ⁵, e também assimetria entre as derivadas espaciais e temporal.

A saída encontrada por Dirac [135, 1] consistiu, basicamente, em fatorar a equação de Klein–Gordon, escrevendo-a na forma

$$(p^\mu p_\mu - m^2 c^2) \Psi = (\beta^\kappa p_\kappa + mc)(\gamma^\lambda p_\lambda - mc) \Psi = 0 , \quad (\text{B.34})$$

onde β^κ e γ^λ ($\kappa, \lambda = 0, 1, 2, 3$) são oito coeficientes a determinar.

Manipulando a eq. (B.34) algebricamente [8], encontraremos as seguintes condições para os coeficientes:

$$\beta^\kappa = \gamma^\kappa , \quad \kappa = 0, 1, 2, 3 ; \quad (\text{B.35})$$

$$(\gamma^0)^2 = 1 , \quad (\gamma^1)^2 = (\gamma^2)^2 = (\gamma^3)^2 = -1 ; \quad (\text{B.36})$$

$$\gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu = 0 , \quad \nu \neq \mu , \quad (\text{B.37})$$

que podem ser compactamente representadas com o auxílio da definição (B.9) ⁶

$$\{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} = 2g^{\mu\nu} . \quad (\text{B.38})$$

Não há um conjunto de quatro escalares que satisfaça as condições acima. Entretanto, como o produto entre os coeficientes γ^μ não é comutativo, pode-se aceitar que tenham representação matricial. É importante perceber que, nesse caso, as soluções Ψ da eq. (B.34) poderão ser escritas em forma spinorial,

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix} , \quad (\text{B.39})$$

⁵Seria possível cogitar uma expansão em série do operador sob a raiz, mas isso implicaria contabilizar infinitas derivadas da função de onda para solucionar qualquer problema, o que, obviamente, traria severas complicações matemáticas.

⁶Convenciona-se $\{A, B\} = AB + BA$.

devendo corresponder à representação de algum grau de liberdade interno das partículas ⁷. As menores matrizes capazes de solucionar o problema são de ordem 4×4 , podendo ser assim expressas [8, 133, 134, 135]:

$$\gamma^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} , \quad \gamma^i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^i \\ -\sigma^i & 0 \end{pmatrix} . \quad (\text{B.40})$$

Na equação acima, 1 e 0 denotam, respectivamente, as matrizes unidade e nula de dimensão 2×2 , enquanto σ^i são as matrizes de Pauli,

$$\sigma^1 \equiv \sigma^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} , \quad (\text{B.41})$$

$$\sigma^2 \equiv \sigma^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} , \quad (\text{B.42})$$

$$\sigma^3 \equiv \sigma^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} . \quad (\text{B.43})$$

De posse das matrizes γ^i , poderemos escrever a eq. (B.34) em qualquer das formas fatoradas:

$$(\gamma^\mu p_\mu - mc)\Psi = 0 , \quad (\text{B.44})$$

ou

$$(\gamma^\mu p_\mu + mc)\Psi = 0 . \quad (\text{B.45})$$

Ambas são equivalentes [8], e adotaremos a eq. (B.44), denominando-a equação de Dirac:

$$i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu\Psi = mc\Psi . \quad (\text{B.46})$$

É interessante ressaltar que a solução é uma matriz coluna de ordem 4,

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi^{(1)} \\ \psi^{(2)} \\ \psi^{(3)} \\ \psi^{(4)} \end{pmatrix} , \quad (\text{B.47})$$

usualmente referido como bi-spinor ou spinor de Dirac [8].

⁷Esse spinor é análogo aos conhecidos spinores da formulação não relativística. O estado de uma partícula de spin 1/2, na base dos auto-estados de S_z , é representado na forma

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_\alpha \\ \psi_\beta \end{pmatrix} = \psi_\alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_\beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} .$$

Vale lembrar que o spin (e, portanto, os spinores) é introduzido de maneira *ad hoc* na teoria quântica convencional.

B.2.1 Soluções da equação de Dirac para partículas livres: elétrons e pósitrons

Esta seção se ocupará de soluções livres (isto é, ondas planas) para a equação (B.46). Especificamente, buscaremos autofunções do tipo

$$\Psi(\vec{r}, t) = a e^{-i(Et - \vec{p} \cdot \vec{r})/\hbar} u(E, \vec{p}) , \quad (\text{B.48})$$

ou, simplesmente,

$$\Psi(x) = a e^{-(i/\hbar)x \cdot p} u(p) . \quad (\text{B.49})$$

Em (B.49), a é um fator de normalização, enquanto $u(p)$, um bi-spinor sobre o qual serão impostas as condições que tornarão Ψ solução da equação de Dirac ⁸.

A substituição de (B.49) em (B.46) determina os bi-spinores,

$$(\gamma^\mu p_\mu - mc)u = 0 . \quad (\text{B.50})$$

A expressão acima, puramente algébrica, é denominada equação de Dirac no espaço de momentos [8]. Utilizando as eqs. (B.40) a (B.43), chegaremos ao resultado

$$u_A = \frac{c}{E - mc^2} (\vec{p} \cdot \vec{\sigma}) u_B ; \quad u_B = \frac{c}{E + mc^2} (\vec{p} \cdot \vec{\sigma}) u_A , \quad (\text{B.51})$$

onde u_A e u_B denotam, respectivamente, as duas componentes superiores e as duas componentes inferiores do bi-spinor:

$$u = \begin{pmatrix} u^{(1)} \\ u^{(2)} \\ u^{(3)} \\ u^{(4)} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} u_A \\ u_B \end{pmatrix} ; \quad u_A \equiv \begin{pmatrix} u^{(1)} \\ u^{(2)} \end{pmatrix} , \quad u_B \equiv \begin{pmatrix} u^{(3)} \\ u^{(4)} \end{pmatrix} . \quad (\text{B.52})$$

Deve-se ainda perceber que

$$\vec{p} \cdot \vec{\sigma} \equiv p_x \sigma^x + p_y \sigma^y + p_z \sigma^z = \begin{pmatrix} p_z & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & -p_z \end{pmatrix} , \quad (\text{B.53})$$

donde

$$(\vec{p} \cdot \vec{\sigma})^2 = \vec{p}^2 . \quad (\text{B.54})$$

Utilizando os resultados (B.51) e (B.54), encontraremos

$$u_A = \frac{\vec{p}^2 c^2}{E^2 - m^2 c^4} u_A \implies E^2 + \vec{p}^2 c^2 = m^2 c^4 , \quad (\text{B.55})$$

isto é, para que (B.48) – ou (B.49) – seja solução da equação de Dirac, é necessário que E e $\vec{p}$ satisfaçam a relação relativística entre momento e energia. Vista como equação, a expressão (B.55) admite duas soluções,

$$E = \pm \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4} . \quad (\text{B.56})$$

⁸Vale notar que $p = (E/c, \vec{p})$ denota, nesse ponto, um conjunto de parâmetros arbitrários que, adiante, serão associados a momento e energia.

Estados associados a energias negativas serão discutidos na próxima seção, bastando, por hora, mencionar que tais soluções não existem propriamente: a raiz positiva corresponde a estados de partículas, enquanto a negativa, a estados de *antipartículas* com energia *positiva*.

Retornando à eq. (B.51), é imediato obter quatro soluções independentes (negligenciando momentaneamente a normalização):

$$u_A = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow u_B = \frac{c}{E + mc^2} (\vec{p} \cdot \vec{\sigma}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{c}{E + mc^2} \begin{pmatrix} p_z \\ p_x + ip_y \end{pmatrix} ; \quad (\text{B.57})$$

$$u_A = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \Rightarrow u_B = \frac{c}{E + mc^2} (\vec{p} \cdot \vec{\sigma}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{c}{E + mc^2} \begin{pmatrix} p_x - ip_y \\ -p_z \end{pmatrix} ; \quad (\text{B.58})$$

$$u_B = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow u_A = \frac{c}{E - mc^2} (\vec{p} \cdot \vec{\sigma}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{c}{E - mc^2} \begin{pmatrix} p_z \\ p_x + ip_y \end{pmatrix} ; \quad (\text{B.59})$$

$$u_B = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \Rightarrow u_A = \frac{c}{E - mc^2} (\vec{p} \cdot \vec{\sigma}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{c}{E - mc^2} \begin{pmatrix} p_x - ip_y \\ -p_z \end{pmatrix} . \quad (\text{B.60})$$

É importante observar que as soluções (B.57) e (B.58) associam-se ao sinal positivo de (B.56), enquanto (B.59) e (B.60), ao negativo⁹. A fim de normalizar as expressões (B.57) a (B.60), vamos impor¹⁰

$$u^\dagger u = |u^{(1)}|^2 + |u^{(2)}|^2 + |u^{(3)}|^2 + |u^{(4)}|^2 = \frac{2|E|}{c} , \quad (\text{B.61})$$

donde obteremos

$$u^{(1)} = N \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{c p_z}{E + mc^2} \\ \frac{c(p_x + ip_y)}{E + mc^2} \end{pmatrix} ; \quad u^{(2)} = N \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{c(p_x - ip_y)}{E + mc^2} \\ \frac{-c p_z}{E + mc^2} \end{pmatrix} , \quad \text{com } E = +\sqrt{(\vec{p}c)^2 + (mc^2)^2} ; \quad (\text{B.62})$$

$$u^{(3)} = N \begin{pmatrix} \frac{c p_z}{E - mc^2} \\ \frac{c(p_x + ip_y)}{E - mc^2} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} ; \quad u^{(4)} = N \begin{pmatrix} \frac{c(p_x - ip_y)}{E - mc^2} \\ \frac{-c p_z}{E - mc^2} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} , \quad \text{com } E = -\sqrt{(\vec{p}c)^2 + (mc^2)^2} , \quad (\text{B.63})$$

com

⁹Quando $|\vec{p}| \rightarrow 0$, a raiz negativa implica $u_B \rightarrow \infty$; o mesmo acontecendo com u_A quando $E \rightarrow +\sqrt{m^2 c^4}$. Ver eqs. (B.57) a (B.60).

¹⁰Há diferentes condições de normalização, tendo sido adotada a convenção de Griffiths [8].

$$N = \sqrt{\frac{|E| + mc^2}{c}}. \quad (\text{B.64})$$

As eqs. (B.62) e (B.63) constituem soluções matemáticas para a equação de Dirac. Sua interpretação física será abordada a seguir.

Soluções com energias negativas: antipartículas

Embora não haja qualquer entrave matemático à existência de soluções da eq. (B.46) associadas à raiz negativa de (B.56), sua interpretação física não é elementar. Antes de mais nada, deve-se atentar à dificuldade em aceitá-las: como conceber uma partícula livre, digamos, um elétron, com energia negativa? Se, num esforço, essa possibilidade for tolerada, como explicar por que não se observam elétrons sofrendo transições para estados com energias negativas, mediante emissão de fótons?

Tais argumentos sugerem que soluções desse tipo devam ser meramente desprezadas, por incompatibilidade com a realidade física, mas isso não pode ser feito impunemente. A mecânica quântica exige que autofunções formem conjuntos completos, sendo imperativo obter quatro spinores.

A fim de contornar esse dilema, Dirac [1] evocou o princípio de exclusão de Pauli para postular a existência de um “mar” infinito de elétrons com energias negativas: estes ocupariam todos os níveis disponíveis, o que justificaria a não ocorrência de transições radiativas para tais estados. Esse mar infinito e perfeitamente uniforme não exerceria força líquida sobre qualquer sistema, sendo ordinariamente imperceptível. No âmbito de uma teoria de muitos corpos, o estado de vácuo corresponderia ao completo preenchimento dos níveis negativos (sem que houvesse qualquer elétron com energia positiva).

Embora aparentemente esdrúxula e implausível, essa proposta carrega uma conseqüência intrigante: um elétron com energia negativa poderá sofrer transições para estados com energias positivas, pela absorção de radiação. Nesse caso, haverá, além de um elétron com carga $-e$ e energia $+E$, um buraco (vacância) no mar de elétrons. Tal buraco, que corresponde à *ausência* de um elétron de carga $-e$ e energia $-E$, se manifestará, em relação ao vácuo, como uma partícula de carga $+e$ e energia $+E$; isto é, como um elétron positivo, ou, simplesmente, um *pósitron*. De modo análogo, um elétron com energia positiva poderá decair para um nível negativo, através da emissão de radiação. Dessa vez, tanto o elétron quanto o pósitron deixarão de ser observados, dando lugar apenas à radiação correspondente ¹¹.

Cerca de dois anos após a previsão de Dirac, Anderson [59] detectou experimentalmente o pósitron. As previsões sobre a existência de pósitrons (antipartículas) e sobre a ocorrência de criação/aniquilação de pares constituíram impressionantes triunfos da equação de Dirac. Restava, no entanto, a incômoda suposição de vivermos em meio a um mar de elétrons imperceptíveis; até que Stückelberg [137] e Feynman [138] desenvolveram, nos anos quarenta, uma formulação que dispensava essa hipótese. Foi derrubada a assimetria entre pósitrons e elétrons, que passaram a desempenhar papéis perfeitamente equivalentes na teoria ¹² As soluções de energia negativa foram reinterpretadas como estados de antipartículas com

¹¹É importante ressaltar que, na presente discussão, *elétron* e *pósitron* nada mais são que protótipos de partículas e antipartículas. O argumento, bem como as soluções da equação de Dirac, não se restringe a elétrons e pósitrons, contemplando, genericamente, matéria e antimatéria.

¹²Na formulação não relativística, a função de onda de uma partícula em $(\vec{x}_2, t_2)$ estará relacionada à função de onda em $(\vec{x}_1, t_1)$ segundo

$$\psi(\vec{x}_2, t_2) = \int K(\vec{x}_2, t_2; \vec{x}_1, t_1) \psi(\vec{x}_1, t_1) d^3x_1,$$

onde o *propagador* K é a função de Green associada à equação de Schrödinger (dependente do tempo) [44]. Por meio de um

energias positivas¹³.

Dessa forma, é necessário retornar às soluções (B.62) e (B.63). Como afirmado anteriormente, $p^\mu = (E/c, \vec{p})$ são parâmetros matemáticos levados a satisfazer a relação (B.55). Uma vez que não há partículas (livres) com energias negativas, os parâmetros devem ser associados à energia e momento nas autofunções (B.62), e ao oposto dessas grandezas físicas nas autofunções (B.63). Para tornar mais claro o argumento, poderemos simplesmente denotar, em (B.49), o conjunto de parâmetros arbitrários por k^μ , identificando, posteriormente,

$$k^\mu = \left(\frac{E}{c}, \vec{p} \right) \quad (\text{B.65})$$

em (B.62), e

$$k^\mu = \left(-\frac{E}{c}, -\vec{p} \right) \quad (\text{B.66})$$

em (B.63), onde E e $\vec{p}$ são agora grandezas físicas (energia e momento). À luz dessa interpretação, as soluções (B.62) correspondem a estados de partículas, enquanto (B.63), a estados de antipartículas. Tendo em vista a relação (B.66), vamos reescrever as soluções associadas aos parâmetros $(-E/c, -\vec{p})$ na forma

$$v^{(1)}(E, \vec{p}) = u^{(4)}(-E, -\vec{p}) = N \begin{pmatrix} \frac{c(p_x + ip_y)}{E + mc^2} \\ \frac{-cp_z}{E + mc^2} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} ; \quad v^{(2)}(E, \vec{p}) = -u^{(3)}(-E, -\vec{p}) = -N \begin{pmatrix} \frac{cp_z}{E + mc^2} \\ \frac{c(p_x + ip_y)}{E + mc^2} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.67})$$

Nas equações acima, $E = +\sqrt{(\vec{p}c)^2 + (mc^2)^2}$.

conjunto completo de auto-estados da Hamiltoniana correspondente,

$$H\phi_n(\vec{x}) = E_n\phi_n(\vec{x}),$$

obteremos a representação espectral

$$K(\vec{x}_2, t_2; \vec{x}_1, t_1) = \sum_n \phi_n(\vec{x}_2) \phi_n^*(\vec{x}_1) e^{-iE_n(t_2 - t_1)/\hbar}.$$

A extensão da expressão acima à formulação relativística requer a obtenção do propagador (isto é, da função de Green) associado à equação de Dirac. Para tanto, deveremos entender ψ e ϕ_n como bi-spinores e H como a Hamiltoniana da equação de Dirac. Além disso, $\vec{x}$ e t deverão formar o quadrivetor x_μ . Através de argumentação elegante e sucinta, Feynman [138] nos convence de que o propagador procurado deve ter a forma

$$K(x_2, x_1) = \begin{cases} \sum_{E_n > 0} \phi_n(x_2) \bar{\phi}_n(x_1) \exp[-iE_n(t_2 - t_1)/\hbar], & t_2 > t_1 \\ -\sum_{E_n < 0} \phi_n(x_2) \bar{\phi}_n(x_1) \exp[-iE_n(t_2 - t_1)/\hbar], & t_2 < t_1 \end{cases},$$

onde $x_1 = (\vec{x}_1, t_1)$ e $x_2 = (\vec{x}_2, t_2)$. A primeira equação ($t_2 > t_1$) descreve um elétron, enquanto a segunda, um pósitron. Vale notar que o sinal negativo das energias no propagador do pósitron é compensado pelo fator $(t_2 - t_1) < 0$.

¹³A simetria entre partículas e antipartículas faz com que as eqs. (B.44) e (B.45) sejam equivalentes para construção da teoria.

O spin

Até o momento, identificamos as soluções (B.62) e (B.67) como estados de partículas e antipartículas livres, ou de elétrons e pósitrons, se tomarmos o valor pertinente para a massa em (B.46). Sabendo tratar-se de uma expressão vetorial (isto é, spinorial), o que pressupõe a existência de graus de liberdade internos, é imediato procurar associar $u^{(1)}$ e $u^{(2)}$ com estados de spin do elétron, enquanto $v^{(1)}$ e $v^{(2)}$, com estados de spin do pósitron.

No espaço das autofunções da equação de Dirac, o operador de spin deve ser generalizado para

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix} \equiv \frac{\hbar}{2} \vec{\Sigma}, \quad (\text{B.68})$$

devendo-se perceber que, em geral, $u^{(1)}$, $u^{(2)}$, $v^{(1)}$ e $v^{(2)}$ não são auto-estados de S_z ¹⁴.

À primeira vista, essa constatação parece frustrar a identificação das componentes do bi-spinor com o spin das partículas. Entretanto, é interessante perceber que o momento angular orbital, $\vec{L}$, não é uma constante do movimento ¹⁵. Para isso, vamos reescrever a equação (B.46) na forma

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = c\gamma^0(\vec{\gamma} \cdot \vec{p} + mc)\Psi, \quad (\text{B.69})$$

identificando assim o operador Hamiltoniano para a equação de Dirac:

$$H = c\gamma^0(\vec{\gamma} \cdot \vec{p} + mc). \quad (\text{B.70})$$

Após entediante manipulação algébrica, encontraremos

$$\dot{\vec{L}} = \frac{1}{i\hbar}[\vec{L}, H] = c\gamma^0(\vec{\gamma} \times \vec{p}). \quad (\text{B.71})$$

De forma equivalente, o momento angular $\vec{S}$ não comuta com a Hamiltoniana:

$$\dot{\vec{S}} = \frac{1}{i\hbar}[\vec{S}, H] = -c\gamma^0(\vec{\gamma} \times \vec{p}). \quad (\text{B.72})$$

É de se esperar que uma partícula livre, ou sujeita a potencial central, tenha seu momento angular conservado. Embora nenhum dos momentos orbitais ($\vec{S}$ e $\vec{L}$) seja uma constante do movimento, as eqs. (B.71) e (B.72) revelam que o momento angular total, $\vec{J} \equiv \vec{L} + \vec{S}$, se conserva:

$$\dot{\vec{J}} = 0. \quad (\text{B.73})$$

Somos, portanto, levados a concluir que as partículas possuem um momento angular intrínseco, $\vec{S}$, além do momento angular orbital ($\vec{L}$). A partir de (B.68), será trivial obter

$$\vec{S}^2 = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.74})$$

¹⁴Se o movimento dos elétrons acontecer na direção do eixo de quantização (isto é, $\vec{p} = p_z \hat{z}$), $u^{(1)}$ e $v^{(2)}$ serão autofunções de S_z com autovalor $\frac{\hbar}{2}$, enquanto $u^{(2)}$ e $v^{(1)}$, com autovalor $-\frac{\hbar}{2}$.

¹⁵Vale lembrar que na formulação não relativística para partículas livres, $\vec{S}$ e $\vec{L}$ são constantes do movimento.

de sorte que $u^{(1)}$, $u^{(2)}$, $v^{(1)}$ e $v^{(2)}$, são todos auto-estados de $\vec{S}^2$ com autovalor $3\hbar^2/4$. De acordo com a teoria quântica de momento angular,

$$\frac{3\hbar^2}{4} = \hbar^2 s(s+1) \implies s = \frac{1}{2}, \quad (\text{B.75})$$

o que nos permite afirmar que as autofunções da equação de Dirac descrevem partículas e antipartículas de spin $1/2$. Os resultados acima discutidos revelam que, mediante escolha apropriada para o valor da massa, as soluções $u^{(1)}$ e $u^{(2)}$ descrevem elétrons, enquanto $v^{(1)}$ e $v^{(2)}$, pósitrons.

Uma discussão completa sobre a equação de Dirac deveria tocar o problema da invariância frente à transformação de Lorentz, mas isso está fora do propósito deste texto. O tema é abordado por Bjorken e Drell [134] e por Dirac [135].

B.2.2 Fótons

O estudo de aniquilação de pares requer não só a descrição de elétrons e pósitrons, mas também de fótons. Na eletrodinâmica clássica, os campos elétrico ($\vec{E}$) e magnético ($\vec{B}$), estabelecidos pelas densidades de carga, ρ , e de corrente, $\vec{J}$, são dados pelas equações de Maxwell:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi\rho; \quad (\text{B.76})$$

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0; \quad (\text{B.77})$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0; \quad (\text{B.78})$$

$$\nabla \times \vec{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{J}. \quad (\text{B.79})$$

No formalismo relativístico, os campos constituem um tensor antissimétrico de *rank* dois,

$$F^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 0 & -E_x & -E_y & -E_z \\ E_x & 0 & -B_z & B_y \\ E_y & B_z & 0 & -B_x \\ E_z & -B_y & B_x & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.80})$$

enquanto as densidades formam o quadrivetor (B.19). As equações de Maxwell inhomogêneas – (B.76) e (B.79) – ficam, portanto, expressas como

$$\partial_\mu F^{\mu\nu} = \frac{4\pi}{c} J^\nu, \quad (\text{B.81})$$

donde, evocando a antissimetria de $F^{\mu\nu}$, segue

$$\partial_\mu J^\mu = 0. \quad (\text{B.82})$$

Apêndice C

As definições usuais para os potenciais elétrico e magnético,

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (\text{B.83})$$

e

$$\vec{E} = -\nabla V - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} , \quad (\text{B.84})$$

também podem ser representadas através do tensor $F^{\mu\nu}$ e do quadrivetor (B.20):

$$F^{\mu\nu} = \partial^\mu A^\nu - \partial^\nu A^\mu . \quad (\text{B.85})$$

Utilizando a expressão acima, reescreveremos a eq. (B.81) na forma

$$\partial_\mu \partial^\mu A^\nu - \partial^\nu (\partial_\mu A^\mu) = \frac{4\pi}{c} J^\nu . \quad (\text{B.86})$$

Seguindo as convenções de Griffiths [8], vamos impor aos potenciais a condição de Lorentz,

$$\partial_\mu A^\mu = 0 , \quad (\text{B.87})$$

simplificando assim a expressão (B.86):

$$\square A^\mu = \frac{4\pi}{c} J^\mu , \quad (\text{B.88})$$

onde

$$\square \equiv \partial^\mu \partial_\mu = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 \quad (\text{B.89})$$

é o operador D'Alembertiano. Uma vez que nos ocuparemos do vácuo ($J^\nu = 0$), poderemos adotar o *gauge* de Coulomb ¹⁶,

$$A^0 = 0 , \quad (\text{B.90})$$

tornando a condição de Lorentz simplesmente

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0 . \quad (\text{B.91})$$

Em eletrodinâmica quântica, A^μ se torna a função de onda do fóton. Desse modo, na ausência de cargas e correntes, a radiação livre deverá satisfazer

$$\square A^\mu = 0 , \quad (\text{B.92})$$

que corresponde à equação de Klein–Gordon para uma partícula sem massa. Mais uma vez, procuraremos soluções livres (ondas planas) do tipo

$$A^\mu(x) = a e^{-(i/\hbar)p \cdot x} \epsilon^\mu(p) , \quad (\text{B.93})$$

¹⁶Se $J^\nu = 0$, sempre será possível escolher $A^0 = 0$. Dado um potencial A^μ que não satisfaça essa condição, bastará tomar $A'_\mu = A_\mu + \partial_\mu \lambda$, com $\square \lambda = 0$, tal que $A'^0 = 0$.

onde a é uma constante de normalização e ϵ^μ , o vetor de polarização, que caracteriza o spin do fóton. Substituindo (B.93) em (B.92), obteremos a condição

$$p^\mu p_\mu = 0 . \quad (\text{B.94})$$

A expressão acima implica

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = E/c \implies E = |\vec{p}|c . \quad (\text{B.95})$$

Assim, para que (B.93) seja solução de (B.92), é imperativo que os parâmetros p^μ satisfaçam a relação relativística entre momento e energia (para partículas sem massa).

As componentes do quadrivetor ϵ^μ não são todas independentes, por causa da condição de Lorentz (B.87):

$$\partial_\mu A^\mu = 0 \implies p^\mu \epsilon_\mu = 0 , \quad (\text{B.96})$$

que, em decorrência do *gauge* de Coulomb, se torna

$$\epsilon^0 = 0 \quad ; \quad \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} = 0 . \quad (\text{B.97})$$

As relações acima revelam que um fóton livre é transversalmente polarizado, isto é, o vetor de polarização é perpendicular à direção de propagação. Desse modo, haverá dois vetores linearmente independentes perpendiculares a $\hat{p}$, o que implica duas soluções independentes para a eq. (B.92). Uma vez que o fóton apresenta spin $s = 1$, esperaríamos, em princípio, $(2s + 1) = 3$ diferentes projeções, mas partículas de massa nula sempre apresentam duas, independente do valor de spin [8] ¹⁷. Ao longo da direção do movimento, só é possível encontrar $m_s = +s$ ou $m_s = -s$. Para fótons, $m_s = \pm 1$ corresponde aos dois sentidos de polarização circular:

$$\epsilon_\pm = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\epsilon_1 \pm i\epsilon_2) . \quad (\text{B.98})$$

B.3 Eletrodinâmica quântica: regras de Feynman para cálculo de amplitudes

O cálculo de taxas de decaimento e seções de choque, no âmbito da física de partículas elementares, se faz através da regra de ouro de Fermi [8], na qual há duas grandezas relevantes: a *amplitude* do processo (M), também denominada *elemento de matriz*, e o *volume no espaço de fases* ou *densidade de estados finais*. Amplitudes contêm toda a informação dinâmica sobre o processo em questão, sendo calculadas através dos diagramas e regras de Feynman, ou seja, utilizando-se a eletrodinâmica quântica (EDQ). O espaço de fases, por sua vez, carrega a informação cinemática (momento, energia e massa) das partículas envolvidas, revelando ainda que uma rota de decaimento será tão mais provável quanto maior for a correspondente densidade de estados finais.

A regra de ouro, cuja dedução está fora do propósito deste texto, tem a seguinte expressão [8] para taxa de decaimento do processo

$$1 \longrightarrow 2 + 3 + \cdots + n$$

¹⁷Se $s = 0$, haverá um único estado.

$$d\Gamma = |M|^2 \frac{S}{2\hbar m_1} \left[\left(\frac{c d^3 \vec{p}_2}{(2\pi)^3 2E_2} \right) \left(\frac{c d^3 \vec{p}_3}{(2\pi)^3 2E_3} \right) \cdots \left(\frac{c d^3 \vec{p}_n}{(2\pi)^3 2E_n} \right) \right] (2\pi)^4 \delta^4(p_1 - p_2 - p_3 \cdots - p_n), \quad (\text{B.99})$$

onde $p_i = (E_i/c, \vec{p}_i)$ e m_i são, respectivamente, o quadrimomento e a massa da i -ésima partícula, enquanto S , um produto de fatores estatísticos $(1/j)!$ para cada grupo de j partículas idênticas. A função delta quadridimensional garante a conservação de momento e energia. A expressão acima é diferencial, isto é, descreve o decaimento no qual o momento da partícula 2 está entre $\vec{p}_2$ e $\vec{p}_2 + d^3 \vec{p}_2$, o da partícula 3, entre $\vec{p}_3$ e $\vec{p}_3 + d^3 \vec{p}_3$, e assim sucessivamente. Usualmente, não há interesse em valores particulares, sendo interessante integrar sobre todos os momentos finais:

$$\Gamma = \frac{S}{2\hbar m_1} \left(\frac{c}{16\pi^3} \right)^{n-1} \int \frac{|M|^2}{E_2 E_3 \cdots E_n} (2\pi)^4 \delta^4(p_1 - p_2 - p_3 \cdots - p_n) d^3 \vec{p}_2 d^3 \vec{p}_3 \cdots d^3 \vec{p}_n. \quad (\text{B.100})$$

A regra de ouro para a seção de choque diferencial da colisão

$$1 + 2 \longrightarrow 3 + 4 + \cdots + n$$

tem a forma [8]

$$d\sigma = |M|^2 \frac{\hbar^2 S}{4 \sqrt{(p_1 \cdot p_2)^2 - (m_1 m_2 c^2)^2}} \times \left[\left(\frac{c d^3 \vec{p}_3}{(2\pi)^3 2E_3} \right) \left(\frac{c d^3 \vec{p}_4}{(2\pi)^3 2E_4} \right) \cdots \left(\frac{c d^3 \vec{p}_n}{(2\pi)^3 2E_n} \right) \right] (2\pi)^4 \delta^4(p_1 + p_2 - p_3 - p_4 \cdots - p_n). \quad (\text{B.101})$$

A expressão para decaimentos, embora importantíssima para a Física dos fenômenos subatômicos, não será relevante aqui, pois a aniquilação será tratada como um processo de espalhamento. Será interessante, no entanto, desenvolver a eq. (B.101) para o processo

$$1 + 2 \longrightarrow 3 + 4.$$

Para tanto, vamos nos situar no referencial do centro-de-massa ($\vec{p}_1 = -\vec{p}_2$), obtendo

$$\sqrt{(p_1 \cdot p_2)^2 - (m_1 m_2 c^2)^2} = \frac{(E_1 + E_2) |\vec{p}_1|}{c}. \quad (\text{B.102})$$

Substituindo (B.102) em (B.101), chegaremos a

$$d\sigma = \left(\frac{\hbar c}{8\pi} \right)^2 \frac{S |M|^2 c}{(E_1 + E_2) |\vec{p}_1|} \frac{d^3 \vec{p}_3 d^3 \vec{p}_4}{E_3 E_4} \delta^4(p_1 + p_2 - p_3 - p_4). \quad (\text{B.103})$$

Observando que

$$\delta^4(p_1 + p_2 - p_3 - p_4) = \delta\left(\frac{E_1 + E_2 - E_3 - E_4}{c}\right) \delta^3(\vec{p}_1 + \vec{p}_2 - \vec{p}_3 - \vec{p}_4),$$

poderemos integrar sobre $d^3 \vec{p}_4$:

$$d\sigma = \left(\frac{\hbar}{8\pi}\right)^2 \frac{S|M|^2 c}{(E_1 + E_2)|\vec{p}_1|} \frac{\delta((E_1 + E_2)/c - \sqrt{m_3^2 c^2 + |\vec{p}_3|^2} - \sqrt{m_4^2 c^2 + |\vec{p}_3|^2})}{\sqrt{m_3^2 c^2 + |\vec{p}_3|^2} \sqrt{m_4^2 c^2 + |\vec{p}_3|^2}} d^3 \vec{p}_3. \quad (\text{B.104})$$

Definindo $d^3 \vec{p}_3 = \rho^2 d\rho d\Omega$, teremos:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{\hbar}{8\pi}\right)^2 \frac{Sc}{(E_1 + E_2)|\vec{p}_1|} \int_0^\infty d\rho \rho^2 |M|^2 \frac{\delta((E_1 + E_2)/c - \sqrt{m_3^2 c^2 + \rho^2} - \sqrt{m_4^2 c^2 + \rho^2})}{\sqrt{m_3^2 c^2 + \rho^2} \sqrt{m_4^2 c^2 + \rho^2}}. \quad (\text{B.105})$$

Seguindo Griffiths [8], vamos introduzir a mudança de variável

$$\begin{cases} E = c(\sqrt{m_4^2 c^2 + \rho^2} + \sqrt{m_3^2 c^2 + \rho^2}) \\ dE = \frac{E\rho}{\sqrt{m_3^2 c^2 + \rho^2} \sqrt{m_4^2 c^2 + \rho^2}} \end{cases}, \quad (\text{B.106})$$

e recordar a propriedade

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x),$$

para obter

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \left(\frac{\hbar}{8\pi}\right)^2 \frac{Sc}{(E_1 + E_2)|\vec{p}_1|} \int_{(m_3 c^2 + m_4 c^2)}^\infty dE \frac{\rho}{E} |M|^2 c \delta(E - (E_1 + E_2)) = \\ &= \frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{\hbar c}{8\pi}\right)^2 \frac{S|M|^2}{(E_1 + E_2)|\vec{p}_1|} \frac{\rho_0}{(E_1 + E_2)}, \end{aligned} \quad (\text{B.107})$$

com $\rho_0 \equiv \rho(E = E_1 + E_2)$. Vale notar que a variável E , definida em (B.106), corresponde à energia dos produtos finais de espalhamento. ρ_0 será, portanto, o valor do momento linear final dos produtos de reação ($\rho = |\vec{p}_3| = |\vec{p}_4|$) estabelecido pela conservação de energia ($E = E_1 + E_2$). A eq. (B.107) poderá ser convenientemente expressa na forma

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{\hbar c}{8\pi}\right)^2 \frac{S|M|^2}{(E_1 + E_2)^2} \frac{|\vec{p}_f|}{|\vec{p}_i|}, \quad (\text{B.108})$$

onde $|\vec{p}_i|$ e $|\vec{p}_f|$ são, respectivamente, a magnitude do momento linear das partículas 1 ou 2 (reagentes), e das partículas 3 ou 4 (produtos).

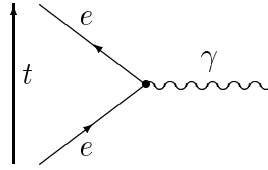
Nesta altura, já dispomos das funções de onda de pósitrons, elétrons e fótons, além da expressão para cálculo de seções de choque. Assim, para que a aniquilação de pares seja efetivamente abordada, resta obtermos a amplitude correspondente. Para tanto, são necessários diagramas e regras de Feynman, que serão apresentados a seguir ¹⁸.

¹⁸Na EDQ, a interação eletromagnética é descrita através da generalização do propagador da equação de Dirac para dois (ou mais) corpos [138]. A amplitude de transição para o deslocamento $(x_1^a, x_2^b \rightarrow x_3^a, x_4^b)$, onde a e b denotam as partículas (elétrons ou pósitrons), será dada por

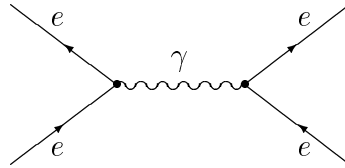
B.3.1 Diagramas de Feynman

Na EDQ, a interação eletromagnética é mediada por fótons; partículas carregadas atraem-se ou repelem-se mediante emissão (absorção) de radiação. Essa interação é graficamente representada por meio dos diagramas de Feynman, cuja construção segue as regras descritas a seguir.

Elétrons e pósitrons¹⁹ são representados por linhas retas, enquanto fótons, por linhas onduladas. Todos os fenômenos eletromagnéticos podem ser, em última instância, reduzidos a combinações do processo elementar:



O diagrama acima expressa a idéia de que um elétron (e) “entra”, emite (ou absorve) um fóton (γ), e “sai”. O eixo temporal, convencionado vertical e orientado de baixo para cima, será doravante omitido. Processos mais complexos podem ser representados por combinações de diferentes *vértices primitivos*, como o da figura acima. Consideremos, por exemplo, o diagrama



Nesse caso, dois elétrons entram, interagem mediante a troca de um fóton²⁰, e saem. Trata-se, evidentemente, da repulsão coulombiana, que em EDQ recebe a denominação *espalhamento de Møller*. É ainda permitido girar os diagramas, como mostrado abaixo:

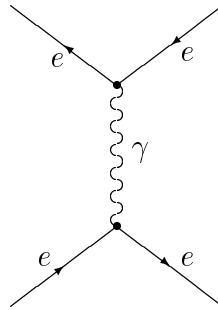
$$\int \bar{\psi}(x_3^a, x_4^b) K(x_3^a, x_4^b; x_1^a, x_2^b) \psi(x_1^a, x_2^b) d^4 x^a d^4 x^b .$$

Ao expandirmos o propagador numa série de potências da interação eletromagnética, obteremos uma série perturbativa para a amplitude acima. A interpretação física dos termos dessa série conduz aos diagramas de Feynman, enquanto as regras de Feynman nos ensinam a escrever os elementos de matriz (da série perturbativa) a partir dos diagramas correspondentes.

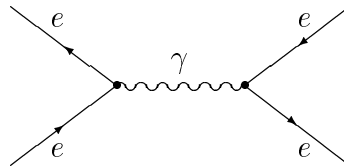
¹⁹O formalismo se ocupa de quaisquer partículas carregadas, mas, no presente contexto, vamos nos ater a elétrons e pósitrons.

²⁰É desnecessário especificar qual deles emite ou absorve o fóton. O diagrama representa ambas as possibilidades.

Aniquilação de pares e^-e^+

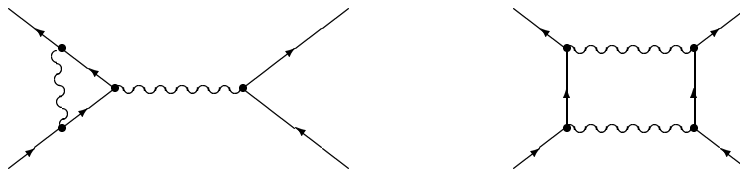


Uma linha reta com sentido oposto ao da evolução temporal (isto é, uma seta apontando para o passado) representa um pósitron evoluindo no tempo. Assim, na figura acima, um elétron e um pósitron chegam, aniquilam-se dando lugar a um fóton, que, num instante futuro, produz um novo par elétron-pósitron. A interação representada é a atração coulombiana, que em EDQ denomina-se *espalhamento de Bhabha*. Outro diagrama contribui para esse processo,



e ambos devem ser levados em consideração. Deve-se notar, nesse ponto, que os símbolos e e γ são desnecessários ²¹. Serão, portanto, omitidos.

É essencial compreender que os diagramas de Feynman não constituem trajetórias, sendo apenas representações esquemáticas das interações. O eixo vertical está associado ao tempo, mas separações horizontais não guardam qualquer relação com distâncias entre partículas. Deve-se ainda notar que, no espalhamento de Bhabha, elétrons e pósitrons sempre se atraem, embora haja linhas divergentes nos diagramas correspondentes. Combinando mais vértices, é possível obter diagramas de maior ordem ²². Dentre outros, os de quarta ordem mostrados abaixo contribuem para o espalhamento de Møller:



Ambas as figuras acima descrevem a repulsão coulombiana: dois elétrons entram e dois elétrons saem. As linhas internas, isto é, as que unem dois vértices, estando encerradas nos diagramas, não representam

²¹Uma linha reta evoluindo no tempo representa um elétron; outra, envolvendo, um pósitron; enquanto linhas onduladas denotam fótons.

²²A ordem de um diagrama corresponde ao número de vértices primitivos que o compõem.

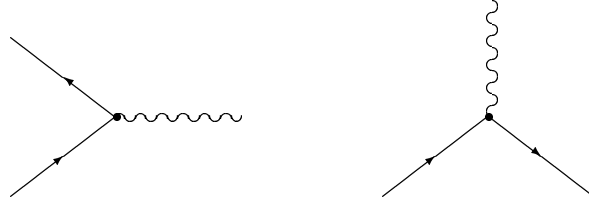
partículas reais (observáveis), mas as denominadas virtuais. Assim, linhas externas, que chegam ou deixam os diagramas, representam elétrons e pósitrons reais, enquanto as internas evidenciam o mecanismo de interação.

A prescrição da EDQ para cálculo de amplitudes requer, em princípio, a obtenção de todos os diagramas de Feynman relacionados ao fenômeno de interesse. A eles serão associadas amplitudes, cuja soma será a amplitude global do processo. Embora haja infinitos diagramas a contabilizar, mesmo para a mais elementar das reações, uma das regras de Feynman atrela a cada vértice o fator

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137},$$

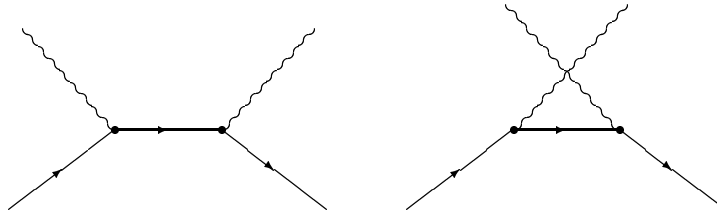
fazendo com que diagramas de ordem superior a quatro sejam rotineiramente desprezíveis ²³.

Há ainda a regra que impõe a conservação de energia a cada vértice e, conseqüentemente, aos diagramas. Vale notar, entretanto, que um vértice primitivo, isoladamente, não representa um evento físico possível, e sua contribuição, se calculada, é sempre nula. A razão disso reside no fato de que as reações $e^- \rightarrow e^- + \gamma$ e $e^- + e^+ \rightarrow \gamma$, representadas abaixo,



violam a conservação de energia ²⁴.

No que toca a aniquilação e^-e^+ propriamente dita, os seguintes diagramas de Feynman de segunda ordem serão relevantes:



B.3.2 Regras de Feynman

Antes de enunciar as regras propriamente ditas, é interessante recordar que elétrons e pósitrons livres, com momentos $p = (E/c, \vec{p})$ tal que $E = \sqrt{m^2c^4 + \vec{p}^2c^2}$, são descritos pelas funções de onda:

Elétrons
 $\Psi(x) = a e^{-(i/\hbar)p \cdot x} u^{(s)}(p)$

Pósitrons
 $\Psi(x) = a e^{(i/\hbar)p \cdot x} v^{(s)}(p)$

²³O parâmetro α é usualmente denominado *constante de estrutura fina*.

²⁴Se observarmos a reação $e^- \rightarrow e^- + \gamma$ do referencial no centro-de-massa (CM), onde o elétron encontra-se inicialmente em repouso, concluiremos ser impossível distribuir a energia disponível, mc^2 , entre os produtos finais. Já $e^- + e^+ \rightarrow \gamma$, se também assistida do referencial no CM, onde o momento linear total inicial é nulo, implicará $p = 0$ para o fóton.

Aniquilação de pares e^-e^+

onde $s = 1, 2$ denota o spin das partículas. Os spinores $u^{(s)}$ e $v^{(s)}$ satisfazem a equação de Dirac no espaço de momentos,

$$(\gamma^\mu p_\mu - mc)u = 0 \quad (\gamma^\mu p_\mu + mc)v = 0$$

enquanto seus adjuntos, definidos como [8]

$$\bar{u} \equiv u^\dagger \gamma^0 \quad \bar{v} \equiv v^\dagger \gamma^0$$

satisfazem

$$\bar{u}(\gamma^\mu p_\mu - mc) = 0 \quad \bar{v}(\gamma^\mu p_\mu + mc) = 0$$

A normalização convencional é

$$\bar{u}u = 2mc \quad \bar{v}v = -2mc$$

sendo imediato obter, a partir das expressões (B.62) e (B.67), as seguintes relações de ortogonalidade ²⁵:

$$\sum_{s=1}^2 u^{(s)} \bar{u}^{(s)} = (\gamma^\mu p_\mu + mc) \quad \sum_{s=1}^2 v^{(s)} \bar{v}^{(s)} = (\gamma^\mu p_\mu - mc)$$

Analogamente, um fóton livre com momento $p = (E/c, \vec{p})$ tal que $E = |\vec{p}|c$, é representado pela função de onda:

Fótons

$$A^\mu(x) = ae^{-(i\hbar)p \cdot x} \epsilon^\mu(s)$$

onde $s = 1, 2$ são as polarizações (estados de spin). Os vetores de polarização satisfazem a condição de Lorentz no espaço de momentos,

$$\epsilon^\mu p_\mu = 0 ,$$

sendo ainda normalizados

$$\epsilon^{\mu *} \epsilon_\mu = 1$$

²⁵Nas relações de ortogonalidade, é utilizada a seguinte definição de produto matricial: $(u\bar{u})_{ij} \equiv u_i \bar{u}_j$.

e ortogonais

$$\epsilon_{(1)}^{\mu*} \epsilon_{\mu(2)} = 0 .$$

Foi adotado o *gauge de Coulomb*,

$$\epsilon^0 = 0 \quad ; \quad \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} = 0 ,$$

e a seguinte relação de ortogonalidade pode ser facilmente verificada:

$$\sum_{s=1}^2 [\epsilon_{(s)}]^i [\epsilon_{(s)}^*]^j = \delta_{ij} - \hat{p}_i \cdot \hat{p}_j .$$

Para obter a amplitude (M) associada a um dado diagrama de Feynman, as seguintes regras deverão ser observadas [8]:

1. Notação. Nomear os quadrimomentos relacionados a linhas externas: $p_1, p_2, \dots, p_n$, e os correspondentes spins: $s_1, s_2, \dots, s_n$; além dos quadrimomentos das linhas internas: $q_1, q_2, \dots, q_n$. As setas devem indicar se linhas retas representam elétrons ou pósitrons. A orientação de linhas externas de fótons (onduladas) será sempre no sentido positivo do eixo temporal (de baixo para cima), podendo ser omitida.

2. Linhas externas. Associar às linhas externas as seguintes funções:

	Chegando	Saindo
<i>Elétrons</i>	 u	 $\bar{u}$
<i>Pósitrons</i>	 $\bar{v}$	 v
<i>Fótons</i>	 ϵ^μ	 $\epsilon^{\mu*}$

3. Vértices. Cada vértice contribui com um fator

$$ig_e \gamma^\mu ,$$

onde a constante de acoplamento, g_e , relaciona-se à constante de estrutura fina (α):

$$g_e = \sqrt{4\pi\alpha} = e \sqrt{\frac{4\pi}{\hbar c}} ,$$

sendo e o módulo da carga da partícula.

4. Propagadores. Cada linha interna contribui com os fatores abaixo:

Aniquilação de pares e^-e^+

Elétrons e pósitrons: $\frac{i(\gamma^\mu q_\mu + mc)}{q^2 - m^2 c^2}$

Fótons: $\frac{-ig_{\mu\nu}}{q^2}$

5. Conservação de momento e energia. Para cada vértice, escrever a função delta

$$(2\pi)^4 \delta^4(k_1 + k_2 + k_3) ,$$

onde se convencionou que o momento de partículas entrando no diagrama é positivo, enquanto o de partículas saindo, negativo.

6. Integração. Integrar sobre todos os quadrimomentos correspondentes a linhas internas,

$$\frac{d^4 q}{(2\pi)^4} .$$

7. Função delta. O resultado incluirá o fator

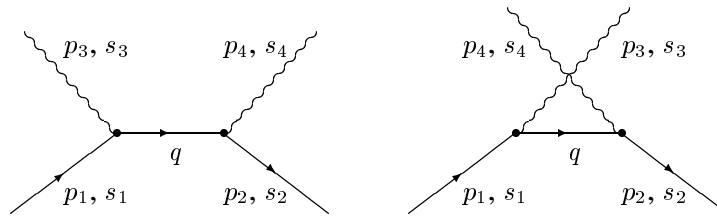
$$(2\pi)^4 \delta^4(p_1 + p_2 + \cdots - p_n) ,$$

correspondendo à conservação global de momento e energia. Cancelando a função delta ²⁶, será obtido $-iM$.

8. Antissimetrização. Ao somar os diagramas para obter a amplitude total, acrescentar sinais negativos a diagramas que difiram apenas pela troca de dois férmions, a fim de garantir a antissimetria.

B.3.3 Cálculo da amplitude

Como discutido anteriormente, os seguintes diagramas de segunda ordem contribuem para a aniquilação e^-e^+ :



Ao aplicar as regras de Feynman para montar a expressão de amplitude, deveremos seguir as linhas de férmions de trás para frente, e contrair o índice espaço-temporal de cada fóton ao da matriz γ do vértice correspondente [8]. Assim:

$$(2\pi)^4 \int d^4 q \, \epsilon_\nu^*(p_4) \left\{ \bar{v}(p_2) i g_e \gamma^\nu \left[\frac{i(\gamma^\eta q_\eta + mc)}{q^2 - m^2 c^2} \right] i g_e \gamma^\mu u(p_1) \right\} \epsilon_\mu^*(p_3) \delta^4(p_1 - p_3 - q) \delta^4(p_2 + q - p_4) =$$

²⁶Isto é, igualando a expressão obtida a $-iM (2\pi^4) \delta(p_1 + p_2 + \cdots - p_n)$.

Apêndice C

$$\begin{aligned} & \frac{-ig_e^2}{(p_1 - p_3)^2 - m^2 c^2} \bar{v}(p_2) \epsilon_\nu^*(p_4) \gamma^\nu (\gamma^\eta q_\eta + mc) \gamma^\mu \epsilon_\mu^*(p_3) u(p_1) \Rightarrow \\ & \Rightarrow M_1 = \frac{g_e^2}{(p_1 - p_3)^2 - m^2 c^2} \bar{v}(2) \not{\epsilon}_4^* (\not{p}_1 - \not{p}_3 + mc) \not{\epsilon}_3^* u(1) . \end{aligned} \quad (\text{B.109})$$

Na expressão acima, foi utilizada a notação $\not{a} = a^\mu \gamma_\mu$ e $\not{a}^* = \gamma^\mu a_\mu^*$. O segundo diagrama resultará em

$$M_2 = \frac{g_e^2}{(p_1 - p_4)^2 - m^2 c^2} \bar{v}(2) \not{\epsilon}_3^* (\not{p}_1 - \not{p}_4 + mc) \not{\epsilon}_4^* u(1) , \quad (\text{B.110})$$

de sorte que

$$M = M_1 + M_2 . \quad (\text{B.111})$$

Considerando as partículas em repouso no referencial do centro-de-massa, os fótons criados seguirão trajetórias diametralmente opostas, convencionadas na direção Oz . Dessa forma:

$$p_1 = mc(1, 0, 0, 0) \quad ; \quad p_2 = mc(1, 0, 0, 0) \quad (\text{B.112})$$

$$p_3 = mc(1, 0, 0, 1) \quad ; \quad p_4 = mc(1, 0, 0, -1) , \quad (\text{B.113})$$

de modo que

$$(p_1 - p_3)^2 - m^2 c^2 = (p_1 - p_4)^2 - m^2 c^2 = -2m^2 c^2 . \quad (\text{B.114})$$

Através da identidade [8] $\not{a} \not{b} + \not{b} \not{a} = 2a \cdot b$, é possível escrever

$$\not{p}_1 \not{\epsilon}_3^* = -\not{\epsilon}_3^* \not{p}_1 + 2(p_1 \cdot \epsilon_3^*) , \quad (\text{B.115})$$

que, em virtude da condição (B.97), equivale a

$$\not{p}_1 \not{\epsilon}_3^* = -\not{\epsilon}_3^* \not{p}_1 . \quad (\text{B.116})$$

Analogamente, $\not{p}_3 \not{\epsilon}_3^* = -\not{\epsilon}_3^* \not{p}_3$, permitindo simplificar o numerador da eq. (B.109):

$$(\not{p}_1 - \not{p}_3 + mc) \not{\epsilon}_3^* u(1) = \not{\epsilon}_3^* (-\not{p}_1 + \not{p}_3 + mc) u(1) = \not{\epsilon}_3^* p_3 u(1) , \quad (\text{B.117})$$

pois $u(1)$ é solução da equação de Dirac (B.50). Aplicando o mesmo procedimento à eq. (B.110), a expressão da amplitude de aniquilação tomará a forma

$$M = -\frac{g_e^2}{2(mc)^2} \bar{v}(2) [\not{\epsilon}_4^* \not{\epsilon}_3^* \not{p}_3 + \not{\epsilon}_3^* \not{\epsilon}_4^* \not{p}_4] u(1) . \quad (\text{B.118})$$

Observando que

$$\not{p}_3 = mc(\gamma^0 - \gamma^3) \quad ; \quad \not{p}_4 = mc(\gamma^0 + \gamma^3) ,$$

seguirá

$$[\not{\epsilon}_4^* \not{\epsilon}_3^* \not{p}_3 + \not{\epsilon}_3^* \not{\epsilon}_4^* \not{p}_4] = mc [(\not{\epsilon}_4^* \not{\epsilon}_3^* + \not{\epsilon}_3^* \not{\epsilon}_4^*) \gamma^0 - (\not{\epsilon}_4^* \not{\epsilon}_3^* - \not{\epsilon}_3^* \not{\epsilon}_4^*) \gamma^3] .$$

Agora:

$$\begin{aligned} \not{\epsilon}_3^* \not{\epsilon}_4^* &= (-\vec{\gamma} \cdot \vec{\epsilon}_3^*)(-\vec{\gamma} \cdot \vec{\epsilon}_4^*) = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{\epsilon}_3^* \\ -\vec{\sigma} \cdot \vec{\epsilon}_3^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{\epsilon}_4^* \\ -\vec{\sigma} \cdot \vec{\epsilon}_4^* & 0 \end{pmatrix} = \\ &= - \begin{pmatrix} (\vec{\sigma} \cdot \vec{\epsilon}_3^*)(\vec{\sigma} \cdot \vec{\epsilon}_4^*) & 0 \\ 0 & (\vec{\sigma} \cdot \vec{\epsilon}_3^*)(\vec{\sigma} \cdot \vec{\epsilon}_4^*) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{B.119})$$

A expressão acima, aliada à notória propriedade das matrizes de Pauli,

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) = \vec{a} \cdot \vec{b} + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}),$$

conduz às relações

$$(\not{\epsilon}_3^* \not{\epsilon}_4^* + \not{\epsilon}_4^* \not{\epsilon}_3^*) = -2\vec{\epsilon}_3^* \cdot \vec{\epsilon}_4^* \quad (\text{B.120})$$

e

$$(\not{\epsilon}_3^* \not{\epsilon}_4^* - \not{\epsilon}_4^* \not{\epsilon}_3^*) = 2i(\vec{\epsilon}_3^* \times \vec{\epsilon}_4^*) \cdot \vec{\Sigma}. \quad (\text{B.121})$$

Assim ²⁷:

$$M = \frac{g_e^2}{(mc)} \bar{v}(2) [\vec{\epsilon}_3^* \cdot \vec{\epsilon}_4^* \gamma^0 + i(\vec{\epsilon}_3^* \times \vec{\epsilon}_4^*) \cdot \vec{\Sigma} \gamma^3] u(1). \quad (\text{B.122})$$

Nesse ponto, é oportuno considerar o acoplamento de spin do par elétron–pósitron, que será convencionalizado singleto. Assim:

$$M_{sing} = \frac{1}{\sqrt{2}} (M_{\uparrow\downarrow} - M_{\downarrow\uparrow}). \quad (\text{B.123})$$

Tomando o spin do elétron para cima ($\uparrow$) e o do pósitron para baixo ($\downarrow$), os spinores correspondentes serão ²⁸

$$u(1) = \sqrt{2mc} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.124})$$

e

$$\bar{v}(2) = \sqrt{2mc} (0 \ 0 \ 1 \ 0), \quad (\text{B.125})$$

de modo que

$$\bar{v}(2) \gamma^0 u(1) = 0 \quad (\text{B.126})$$

$$\bar{v}(2) \vec{\Sigma} \gamma^3 u(1) = -2mc\hat{z}. \quad (\text{B.127})$$

Portanto:

²⁷Na eq. (B.121), foi utilizada a definição (B.68).

²⁸Vale salientar que $u(1) \equiv u^{(1)}(p_1)$ e $\bar{v}(2) \equiv \bar{v}^{(2)}(p_2)$.

$$M_{\uparrow\downarrow} = -2ig_e^2(\vec{\epsilon}_3^* \times \vec{\epsilon}_4^*)_z . \quad (\text{B.128})$$

À configuração oposta de spins, serão associados os spinores ²⁹

$$u(1) = \sqrt{2mc} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.129})$$

e

$$\bar{v}(2) = -\sqrt{2mc} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} , \quad (\text{B.130})$$

donde

$$M_{\downarrow\uparrow} = 2ig_e^2(\vec{\epsilon}_3^* \times \vec{\epsilon}_4^*)_z = -M_{\uparrow\downarrow} . \quad (\text{B.131})$$

Das expressões acima:

$$M_{sing} = -2\sqrt{2}ig_e^2(\vec{\epsilon}_3^* \times \vec{\epsilon}_4^*)_z , \quad (\text{B.132})$$

sendo interessante perceber que, para o caso de acoplamento triplete,

$$M_{trip} = \frac{1}{\sqrt{2}}(M_{\uparrow\downarrow} + M_{\downarrow\uparrow}) = 0 , \quad (\text{B.133})$$

revelando que o decaimento para dois fótons só é permitido para estados singletos. Resta, para cálculo da amplitude, explicitar o spin dos fótons. Observando que $m_s = +1$ corresponde à polarização circular anti-horária, enquanto $m_s = -1$, à circular horária, teremos

$$\vec{\epsilon}_{\uparrow} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(1, i, 0) \quad (\text{B.134})$$

e

$$\vec{\epsilon}_{\downarrow} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, -i, 0) . \quad (\text{B.135})$$

Dessa forma:

$$(\uparrow\downarrow) : \vec{\epsilon}_3^* \times \vec{\epsilon}_4^* = -i\hat{z} , \quad (\text{B.136})$$

$$(\downarrow\uparrow) : \vec{\epsilon}_3^* \times \vec{\epsilon}_4^* = +i\hat{z} . \quad (\text{B.137})$$

A conservação de spin impõe o acoplamento singleto. Portanto,

$$M \equiv M_{sing} = -4g_e^2 , \quad (\text{B.138})$$

que corresponde à expressão final da amplitude de aniquilação (considerando apenas os diagramas de segunda ordem).

²⁹De modo semelhante, observamos que $u(1) \equiv u^{(2)}(p_1)$ e $\bar{v}(2) \equiv \bar{v}^{(1)}(p_2)$.

B.3.4 Seção de choque de aniquilação e tempo de vida do Positrônio

De posse do valor da amplitude, deveremos empregar a eq. (B.101) para obter a seção de choque de aniquilação. Lembrando que o processo em questão é

$$e^-(E_1, \vec{p}_1) + e^+(E_2, \vec{p}_2) \longrightarrow \gamma(E_3, \vec{p}_3) + \gamma(E_4, \vec{p}_4) ,$$

vamos substituir a eq. (B.138) em (B.108):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{\hbar c}{\pi} \right)^2 \frac{g_e^4}{4(E_1 + E_2)^2} \frac{|\vec{p}_f|}{|\vec{p}_i|} . \quad (\text{B.139})$$

Lembrando que $g_e = \sqrt{4\pi\alpha}$, $E_1 = E_2 = mc^2$, e assumindo o limite não relativístico ³⁰,

$$|\vec{p}_i| = mv ,$$

$$|\vec{p}_f| = mc ,$$

chegaremos à expressão para a seção de choque diferencial de aniquilação (em dois fótons) no referencial do centro-de-massa,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{cv} \left(\frac{\hbar\alpha}{m} \right)^2 , \quad (\text{B.141})$$

que pode ser imediatamente integrada:

$$\sigma \equiv \sigma_{2\gamma} = \frac{4\pi}{cv} \left(\frac{\hbar\alpha}{m} \right)^2 = \frac{2.99154 \times 10^{-20}}{v} (m^2) . \quad (\text{B.142})$$

Tempo de vida do positrônio

Uma das importantes implicações da existência de pósitrons é a formação de estados ligados com elétrons, através da interação eletromagnética. O átomo exótico ou pseudoátomo composto por um elétron e um pósitron é denominado positrônio (Ps), constituindo sistema essencial para o desenvolvimento da eletrodinâmica quântica (EDQ) e mesmo da teoria de campos [140].

³⁰A amplitude de aniquilação, eq. (B.138), foi calculada assumindo que o par e^-e^+ estaria em repouso, o que levaria a seção de choque diferencial, eq. (B.139), a divergir. É interessante notar, entretanto, que a amplitude M , bem como outras variáveis do problema, pode ser expandida numa série de potências de (v/c) . De fato, a expressão da seção de choque integral para velocidades arbitrárias é [139]

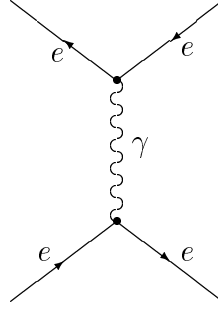
$$\sigma = 4\pi \left(\frac{\hbar\alpha}{mc} \right)^2 \frac{1}{\beta^2\gamma(\gamma+1)} \left[\left(\gamma + 4 + \frac{1}{\gamma} \right) \ln(\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 1}) - \beta(\gamma + 3) \right] , \quad (\text{B.140})$$

onde $\beta = (v/c)$ e $\gamma = (1 - \beta^2)^{-1/2}$. No limite de baixas velocidades, $\beta \rightarrow 0$, teremos $\gamma \simeq 1$ e $\ln(\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 1}) \simeq \beta$. Assim,

$$\beta \ll 1 \implies \sigma = 4\pi \left(\frac{\hbar\alpha}{mc} \right)^2 \frac{1}{\beta} = 4\pi \left(\frac{\hbar\alpha}{m} \right)^2 \frac{1}{cv} .$$

Portanto, a eq. (B.142) corresponde ao termo dominante da expansão de (B.140).

As propriedades de interesse da EDQ ocorrem no nível da estrutura fina e hiperfina, não sendo relevantes ao presente estudo. Entretanto, será interessante mencionar uma perturbação, não existente no átomo de hidrogênio, que afeta a estrutura fina do espectro do Ps. Essa corresponde à possibilidade de aniquilação temporária do par, estando associada ao diagrama abaixo:



Tal correção desloca a energia de estados tripletos ($S = 1, l = 0$) ³¹ por um fator [8, 141]

$$\Delta E_{aniq} = \alpha^4 mc^2 \frac{1}{4n^3}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{B.143})$$

As propriedades físicas e físico-químicas do Ps são discutidas detalhadamente nos artigos de revisão de Berko e Pendleton [140] e de Rich [141].

Se considerarmos apenas o potencial eletrostático, a Hamiltoniana do Ps será idêntica à do átomo de hidrogênio (referencial do centro-de-massa),

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}, \quad (\text{B.144})$$

a não ser pelo valor da massa reduzida, que corresponde à metade da massa do elétron, $\mu = m/2$. Vale ainda lembrar que, no operador acima, $\vec{r}$ é a coordenada relativa, $\vec{r} = (\vec{r}_{ele} - \vec{r}_{pos})$. A solução de (B.144) é um problema elementar em mecânica quântica, sendo abordado em diversos livros textos ³². A diferença entre as massas reduzidas do Ps e do átomo de H, $\mu_{Ps} = \mu_H/2$, acarreta alterações no espectro,

$$E_n^H = -\frac{\alpha^2 mc^2}{2n^2} = -\frac{13,606}{n^2}; \quad E_n^{Ps} = -\frac{\alpha^2 mc^2}{4n^2} = -\frac{6,803}{n^2},$$

e na dispersão das funções de onda, sendo o raio de Bohr do Ps duas vezes maior que o do H: $a_{Ps} = 2a_H = 2a_0$. Soluções quadraticamente integráveis da Hamiltoniana (B.144) têm a forma

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = \left\{ \left(\frac{2}{na} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} e^{-r/na} \left(\frac{2r}{na} \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/na) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (\text{B.145})$$

³¹Uma vez que o fóton carrega spin $s = 1$, essa perturbação não afeta acoplamentos singletos. A razão pela qual apenas estados com momento angular orbital $l = 0$ são considerados será discutida adiante.

³²Ver, por exemplo, Cohen-Tannoudji *et al.* [43].

onde l é o momento angular orbital; m , sua projeção sobre o eixo de quantização; $n = 1, 2, 3, \dots$, o número quântico principal; e a , o correspondente raio de Bohr. Além disso, Y_{lm} são harmônicos esféricos, e L_{n-l-1}^{2l+1} , polinômios de Laguerre, definidos como

$$L_{q-p}^p(z) = (-1)^p \left(\frac{d}{dz} \right)^p \left[e^z \left(\frac{d}{dz} \right)^q (e^{-z} z^q) \right]. \quad (\text{B.146})$$

A despeito de notável semelhança, a instabilidade do Ps ante a aniquilação o distingue marcadamente. Seu tempo de vida (τ), isto é, a duração média dos pseudoátomos numa grande coleção, é obtível da correspondente taxa de aniquilação (Γ),

$$\tau = \frac{1}{\Gamma}, \quad (\text{B.147})$$

e será estimado a seguir.

Consideremos um centro espalhador, sobre o qual incide um dado fluxo (j) de projéteis, isto é, um número constante de partículas que colidem, por unidade de tempo e por unidade de área transversal à direção de incidência. O número de colisões por unidade de tempo será dado por

$$N = j\sigma,$$

sendo σ a seção de choque do evento. Num dado instante t , as partículas que serão espalhadas até o instante $t + dt$ ocupam o volume $V = \sigma v dt$, permitindo a definição da densidade de partículas incidentes:

$$\rho = \frac{N dt}{\sigma v dt},$$

donde

$$N = \rho v \sigma. \quad (\text{B.148})$$

No caso da aniquilação de pares, a densidade eletrônica em torno do pósitron pode ser tomada como

$$\rho = \langle \Psi(\vec{r}) | \delta(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}) \rangle = |\Psi(0)|^2, \quad (\text{B.149})$$

onde Ψ é a função de onda do sistema (no referencial do centro-de-massa). Na relação (B.149), o operador que localiza elétron e pósitron numa mesma posição se faz necessário pois, caso a desintegração das partículas não se dê simultaneamente e no mesmo ponto, a conservação de momento e energia poderá ser violada³³. Em primeira aproximação, poderemos imaginar o par não interagente,

³³ Se a desintegração ocorre em posição ou instante distintos, no referencial do centro-de-massa, os corpúsculos desaparecerão em instantes e posições diferentes, num outro referencial inercial. Nessa situação, não é razoável admitir que o momento e a energia do fóton gerado na primeira aniquilação sejam imediatamente compensados por um recuo da (distante) partícula remanescente. Assim, para que as leis de conservação não sejam momentaneamente violadas (até que a segunda aniquilação aconteça), será necessário que o momento e a energia do primeiro fóton ($\vec{p}_\gamma, E_\gamma$) sejam idênticos aos da partícula desintegrada ($\vec{p}_0, E_0$). Isso não é possível, pois requereria a verificação concomitante das seguintes relações:

$$E_\gamma = E_0, \quad \vec{p}_0 = \vec{p}_\gamma, \quad E_\gamma = c|\vec{p}_0|, \quad E_0 = \sqrt{(mc^2)^2 + |\vec{p}_0|^2 c^2}.$$

Pior ainda, se a velocidade relativa entre os referenciais inerciais for muito grande, $v \rightarrow c$, as leis de conservação serão indefinidamente violadas. Finalmente, vale notar que a hipótese de criação de dois raios gama na primeira desintegração também é inadmissível, por argumentos análogos.

Apêndice C

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \implies \rho = 1 ,$$

$$N \equiv \Gamma_{2\gamma}^0 = v\sigma_{2\gamma} = \frac{4\pi}{c} \left(\frac{\hbar\alpha}{m} \right)^2 , \quad (\text{B.150})$$

tendo sido explicitada a equivalência entre o número de eventos por unidade de tempo (N) e a taxa de aniquilação (Γ). Se agora considerarmos a existência de um estado ligado (e^-e^+), e assumirmos que a seção de choque (B.142) ainda possa ser utilizada ³⁴, chegaremos à taxa

$$\Gamma_{2\gamma}^{Ps} = \Gamma_{2\gamma}^0 |\Psi(0)|^2 . \quad (\text{B.151})$$

Tomando estados do positrônio com momento angular $l = 0$, $\psi_{n00}(\vec{r}) \equiv \Psi(\vec{r})$, de modo que

$$|\Psi(0)|^2 = |\psi_{n00}(0)|^2 = \frac{1}{\pi n^3 a^3} = \frac{1}{\pi n^3 (2a_0)^3} = \frac{m^3 c^3 \alpha^3}{8\pi n^3 \hbar^3} , \quad (\text{B.152})$$

e utilizando as eqs. (B.150), (B.151) e (B.152), teremos:

$$\Gamma_{2\gamma}^{Ps} = \frac{mc^2 \alpha^5}{2\hbar} \frac{1}{n^3} = \frac{8,03250 \times 10^9}{n^3} (s^{-1}) . \quad (\text{B.153})$$

Apenas o momento angular $l = 0$ precisa ser considerado, pois a parte radial das autofunções de (B.144) se comporta, nas proximidades da origem, segundo

$$R_{nl}(r \rightarrow 0) \sim r^l , \quad (\text{B.154})$$

de sorte que $|\psi_{nlm}(0)|^2 = 0$ para $l > 0$ ³⁵. O tempo de vida referente à taxa de aniquilação (B.153) será

$$\tau_{2\gamma}^{Ps} = \frac{2\hbar}{mc^2 \alpha^5} n^3 = 1,24492 \times 10^{-10} n^3 (s) . \quad (\text{B.155})$$

Até aqui, apenas o decaimento para dois fótons foi levado em conta, o que implica acoplamento singlete ($S = 0$), de acordo com a discussão da sec. B.3.3. O decaimento para três fótons, por outro lado, estará associado ao acoplamento tripleto ($S = 1$) ³⁶. Há uma regra de seleção geral, derivada da invariância da conjugação de carga no processo de aniquilação [8], que estabelece

$$(-1)^{l+s} = (-1)^n , \quad (\text{B.156})$$

onde l e s são os momentos angulares orbital e de spin do Ps, e n , o número de fótons gerados. Assim, o ortopositrônio ($S = 1$) decairá para três raios gama, enquanto o parapositrônio ($S = 0$), para dois ³⁷.

A expressão (B.153) estabelece a taxa de aniquilação para o estado fundamental do parapositrônio,

$$\Gamma_{Ps}^{2\gamma} = 8,03 \times 10^9 s^{-1} , \quad (\text{B.157})$$

³⁴A interação coulombiana introduziria correção da ordem de $\alpha = \frac{1}{137}$ [142].

³⁵Na realidade, é possível que o Ps decaia a partir de estados com maior momento angular ($l > 0$), mas tal processo corresponde a diagramas de Feynman de maior ordem. Assim, é mais provável que ocorra transição para um estado com $l = 0$, seguida da aniquilação [8].

³⁶Denominamos *ortopositrônio* o Ps tripleto, e *parapositrônio*, o singlete.

³⁷É interessante recordar que o decaimento para um fóton não é permitido pelas leis de conservação, e que a criação de $n > 3$ fótons está relacionada a diagramas de Feynman de ordem superior, sendo muito pouco provável.

em bom acordo com o resultado experimental [141],

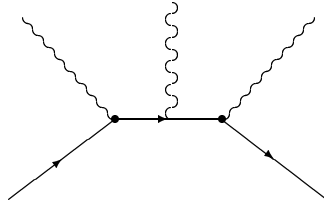
$$\Gamma_{exp}^{2\gamma} = (7,99 \pm 0,01) \times 10^9 \text{ s}^{-1} . \quad (\text{B.158})$$

Em 1957, Harris e Brown [143] refinaram o valor teórico, contemplando diagramas de maior ordem (quatro vértices). A taxa obtida,

$$\Gamma_{Ps}^{2\gamma} = 7,9842 \times 10^9 \text{ s}^{-1} , \quad (\text{B.159})$$

está em excelente acordo com o experimento.

O decaimento do ortopositrônio foi abordado pioneiramente por Ore e Powell [142], que calcularam a amplitude em primeira ordem,



tendo obtido

$$\Gamma_{Ps}^{3\gamma} = \frac{4\alpha}{9\pi}(\pi^2 - 9) \Gamma_{Ps}^{2\gamma} = \frac{7,21116 \times 10^6}{n^3} (s^{-1}) , \quad (\text{B.160})$$

em relativo desacordo com o valor experimental [141] ³⁸

$$\Gamma_{exp}^{3\gamma} = (7,050 \pm 0,004) \times 10^6 \text{ s}^{-1} . \quad (\text{B.161})$$

Em 1979 [148], correções radiativas da ordem de α foram incorporadas, melhorando consideravelmente a estimativa teórica ³⁹

$$\Gamma_{Ps}^{3\gamma} = 7,0386 \times 10^6 \text{ s}^{-1} . \quad (\text{B.162})$$

A taxa de decaimento em dois fótons é cerca de três ordens de grandeza superior à de decaimento em três fótons, sendo, em geral, a rota de aniquilação preponderante. Os tempos de vida referentes a (B.159) e (B.162) são, respectivamente,

$$\tau_{Ps}^{2\gamma} = 1,2525 \times 10^{-10} \text{ s} \quad (\text{B.163})$$

e

$$\tau_{Ps}^{3\gamma} = 1,4207 \times 10^{-7} \text{ s} . \quad (\text{B.164})$$

³⁸A taxa apresentada corresponde à média de quatro resultados experimentais: $(7,045 \pm 0,006) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [144], $(7,050 \pm 0,013) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [145], $(7,067 \pm 0,021) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [146] e $(7,056 \pm 0,007) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [147].

³⁹Cálculos anteriores dessa correção radiativa foram efetuados por Stroschio e Holt [149] $[(7,24 \pm 0,10) \times 10^6 \text{ s}^{-1}]$, Stroschio [150] $[(7,242 \pm 0,08) \times 10^6 \text{ s}^{-1}]$ e Caswell *et al.* [151] $[(7,0379 \pm 0,001) \times 10^6 \text{ s}^{-1}]$. A incerteza do resultado (B.162) é $\pm 0,00016$.

Apêndice C

Aspectos formais do mecanismo de aniquilação intermediado por ressonâncias de Feshbach vibracionais

Serão aqui deduzidas as eqs. (3.57) e (3.58), que descrevem, respectivamente, os processos de aniquilação direta e ressonante. O modelo foi originalmente desenvolvido para o espalhamento de nêutrons [75], sendo discutido por Landau e Lifshitz [76]. Ao adaptá-lo para o espalhamento de pósitrons, Gribakin [11] postulou a formação de estados ligados vibracionalmente excitados, Φ_ν . A correspondente função de onda, eq. (3.55), tem a forma ¹:

$$|\Psi_{\vec{k}}\rangle = |\Psi_{\vec{k}}^0\rangle + \sum_{\nu} \frac{|\Phi_{\nu}\rangle \langle \Phi_{\nu}| V | \Psi_{\vec{k}}^0\rangle}{E - E_{\nu} + \frac{i}{2}\Gamma_{\nu}}, \quad (\text{C.1})$$

onde $\Psi_{\vec{k}}^0$ carrega informações referentes a efeitos de correlação, formação de estados virtuais etc., mas está desacoplada de qualquer movimento nuclear, não descrevendo assim o aprisionamento ressonante do pósitron. ($\Psi_{\vec{k}}^0$ apresentará, portanto, dependência suave em relação à energia.) O segundo termo diz respeito à captura do pósitron. Os estados $\{\Phi_{\nu}\}$, embora ligados, são instáveis ante os processos de aniquilação e ejeção do projétil. Assim, os autovalores correspondentes serão complexos,

$$\epsilon_{\nu} = E_{\nu} - \frac{i}{2}\Gamma_{\nu}, \quad (\text{C.2})$$

onde E_{ν} é a posição da ressonância, e Γ_{ν} , sua *largura*, associada à taxa de decaimento (λ_{ν}) segundo

$$\lambda_{\nu} = \frac{1}{\Gamma_{\nu}}. \quad (\text{C.3})$$

Cada ressonância poderá decair por aniquilação ou emissão do pósitron, de forma que

$$\Gamma_{\nu} = \Gamma_a^{\nu} + \Gamma_c^{\nu}. \quad (\text{C.4})$$

¹O formalismo aqui apresentado pode ser desenvolvido através dos projetores de Feshbach, discutidos no apêndice D, bastando definir

$$Q \equiv \sum_{\nu} |\Phi_{\nu}\rangle \langle \Phi_{\nu}|.$$

Na expressão acima, o índice c é utilizado para denotar a ejeção porque esse processo tem a mesma largura de seu reverso temporal, a captura (formação do estado ressonante):

$$\Gamma_c^\nu = 2\pi \int |\langle \Phi_\nu | V | \Psi_{\vec{k}}^{(0)} \rangle|^2 \frac{k d\Omega_k}{(2\pi)^3} = \frac{k}{\pi} |\langle \Phi_\nu | V | \Psi_{\vec{k}}^{(0)} \rangle|^2, \quad (C.5)$$

onde V é o potencial que acopla os graus de liberdade eletrônicos ao movimento nuclear. A substituição de (C.1) na definição de Z_{eff} , eq. (3.13), conduz à igualdade

$$\begin{aligned} Z_{eff}(\vec{k}) &= \langle \Psi_{\vec{k}}^0 | \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Psi_{\vec{k}}^0 \rangle + \\ &+ 2\sqrt{\frac{2\pi^2}{k}} \Re \sum_{\nu} \frac{\langle \Psi_{\vec{k}}^0 | \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Phi_\nu \rangle A_\nu}{E - E_\nu + \frac{i}{2}\Gamma_\nu} + \\ &+ \frac{2\pi^2}{k} \sum_{\mu\nu} \frac{A_\mu^* \langle \Phi_\mu | \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Phi_\nu \rangle A_\nu}{(E - E_\mu + \frac{i}{2}\Gamma_\mu)(E - E_\nu + \frac{i}{2}\Gamma_\nu)} \equiv Z_{eff}^{dir} + Z_{eff}^{int} + Z_{eff}^{res}, \end{aligned} \quad (C.6)$$

com

$$A_\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\pi}} \langle \Phi_\nu | V | \Psi_{\vec{k}}^0 \rangle; \quad \Gamma_c^\nu = 2\pi |A_\nu|^2. \quad (C.7)$$

Inicialmente, vamos tratar o termo de aniquilação direta,

$$Z_{eff}^{dir} = \langle \Psi_{\vec{k}}^0 | \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Psi_{\vec{k}}^0 \rangle. \quad (C.8)$$

Assumindo que pósitrons de baixas energias mal possam penetrar o campo molecular, em virtude do potencial nuclear repulsivo, a aniquilação ocorrerá na periferia da nuvem eletrônica, onde a função de onda poderá ser aproximada por sua forma assintótica²:

$$\Psi_{\vec{k}}^0 = \Phi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) \left[e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_p} + f(\Omega) \frac{e^{ikr_p}}{r_p} \right], \quad (C.9)$$

sendo Φ_0 o estado fundamental do alvo, e f , a amplitude de espalhamento. Utilizando (C.9) e (C.8), obteremos

$$Z_{eff}^{dir} = \int \rho(\vec{r}_p) \left[e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_p} + f(\Omega) \frac{e^{ikr_p}}{r_p} \right] \left[e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_p} + f^*(\Omega) \frac{e^{-ikr_p}}{r_p} \right] r^2 dr d\Omega, \quad (C.10)$$

onde

$$\rho(\vec{r}_p) = \langle \Phi_0 | \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Phi_0 \rangle. \quad (C.11)$$

²Há algo de contraditório nessa suposição, efetivamente adotada por Gribakin [11], pois a eq. (C.9) corresponde a $V(r_p \rightarrow \infty) = 0$; ou seja, é como se tratássemos da aniquilação de partículas não interagentes, algo inapropriado para a região de valência do alvo.

Apêndice B

Uma vez que o projétil quase não penetra no campo do alvo, e que a densidade eletrônica é virtualmente nula fora dele, consideraremos que a aniquilação ocorre numa fina casca na periferia do alvo. Matematicamente, aproximaremos a densidade eletrônica acima por

$$\rho(\vec{r}_p) = \rho_e \delta R_a \delta(r_p - R_a) , \quad (\text{C.12})$$

onde R_a é o raio da casca, e δR_a , sua espessura. Além disso, como o presente interesse reside em energias térmicas, $E \sim 10^{-2}$ eV, será lícito empregar

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_p} \simeq e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_p} \simeq 1 , \quad (\text{C.13})$$

pois a função delta em (C.12) garante que o integrando em (C.11) apenas será não nulo em $r_p = R_a$, de modo que $kr_p = kR_a \ll 1$. Por meio das simplificações (C.12) e (C.13), é possível integrar a expressão (C.10), obtendo

$$Z_{eff}^{dir} = 4\pi \rho_e \delta R_a \left(R_a^2 + \frac{\sigma_{elas}}{4\pi} + 2R_a \Re[f_0] \right) , \quad (\text{C.14})$$

onde

$$f_0 = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega f(\Omega) , \quad (\text{C.15})$$

e σ_{elas} é a seção de choque elástica.

Uma vez deduzida a expressão para Z_{eff}^{dir} , passemos à contribuição do termo ressonante. Antes de mais nada, é necessário observar que o experimento de medida da taxa de aniquilação não é realizado com feixes monoenergéticos de pósitrons, mas com nuvens dessas partículas, termalizadas numa dada temperatura. Assim, as velocidades dos pósitrons apresentarão distribuição Maxwelliana, cuja dispersão será considerável, se comparada ao espaçamento médio entre os níveis vibracionais (D) de moléculas poliatômicas. Necessitaremos, assim, tomar médias sobre um intervalo de energia ΔE , abrangendo diversas ressonâncias, $\Delta E \gg D$. Efetuando essa média sobre os termos de interferência (Z_{eff}^{int}) e ressonante (Z_{eff}^{res}) da eq. (C.6), encontraremos

$$\begin{aligned} \langle Z_{eff} \rangle &\equiv \langle (Z_{eff}^{int} + Z_{eff}^{res}) \rangle = \\ &= \frac{1}{\Delta E} \int_{\Delta E} dE \left\{ \left[2\sqrt{\frac{2\pi^2}{k}} \Re \sum_{\nu} \frac{\langle \Psi_k^0 | \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Phi_{\nu} \rangle A_{\nu}}{E - E_{\nu} + \frac{i}{2}\Gamma_{\nu}} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{2\pi^2}{k} \sum_{\mu\nu} \frac{A_{\mu}^* \langle \Phi_{\mu} | \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Phi_{\nu} \rangle A_{\nu}}{(E - E_{\mu} + \frac{i}{2}\Gamma_{\mu}) (E - E_{\nu} + \frac{i}{2}\Gamma_{\nu})} \right] \right\} , \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

onde A_{μ} segue a definição (C.7). Nesse ponto, será essencial evocar a aproximação de ressonâncias isoladas,

$$D \gg \Gamma_{\nu} , \quad (\text{C.17})$$

permitindo que a integração global possa ser aproximada por integrações com intervalos centrados nas ressonâncias,

$$\frac{1}{\Delta E} \int_{-\Delta E/2}^{+\Delta E/2} dE \longrightarrow \frac{1}{D} \int_{E_\nu-D/2}^{E_\nu+D/2} dE . \quad (\text{C.18})$$

Considerando o primeiro termo entre colchetes da eq. (C.16), perceberemos que os numeradores são reais e fracamente dependentes da energia nos intervalos de integração (vizinhanças de E_ν), podendo ser tomados como constantes de integração. Assim, os termos relevantes serão da forma:

$$\Re \int_{E_\nu-D/2}^{E_\nu+D/2} dE \frac{1}{E - E_\nu + \frac{i}{2}\Gamma_\nu} = \int_{E_\nu-D/2}^{E_\nu+D/2} dE \frac{(E - E_\nu)}{(E - E_\nu)^2 + \left(\frac{1}{2}\Gamma_\nu\right)^2} = 0 . \quad (\text{C.19})$$

Tendo concluído que a contribuição do termo de interferência é nula, observaremos que os numeradores do segundo termo entre colchetes de (C.16) também podem ser considerados reais e constantes. As integrais de interesse serão, mais uma vez, da forma (C.19),

$$\int_{E_\nu-D/2}^{E_\nu+D/2} dE \frac{1}{(E - E_\nu)^2 + \left(\frac{1}{2}\Gamma_\nu\right)^2} ,$$

pois os termos $\nu = \mu$ serão dominantes, em virtude da condição (C.17). Assim:

$$\int_{E_\nu-D/2}^{E_\nu+D/2} dE \frac{1}{(E - E_\nu)^2 + \left(\frac{1}{2}\Gamma_\nu\right)^2} = \frac{4}{\Gamma_\nu} tg^{-1} \left(\frac{2D}{\Gamma_\nu} \right) \simeq \frac{2\pi}{\Gamma_\nu} = \frac{2\pi}{(\Gamma_a^\nu + \Gamma_c^\nu)} , \quad (\text{C.20})$$

onde a aproximação (C.17) foi utilizada no penúltimo passo. Em relação aos numeradores, teremos:

$$\begin{aligned} A_\nu^* \langle \Phi_\nu | \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Phi_\nu \rangle A_\nu &= |A_\nu|^2 \langle \Phi_\nu | \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Phi_\nu \rangle = \\ &= \frac{\Gamma_c^\nu}{2\pi} \langle \Phi_\nu | \sum_{j=1}^Z \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Phi_\nu \rangle \equiv \frac{\Gamma_c^\nu}{2\pi} \rho_{ep}^\nu , \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

tendo sido utilizada a definição (C.7). As expressões (C.18) a (C.21) conduzirão ao resultado final,

$$Z_{eff}^{res} = \frac{2\pi^2}{k} \left\langle \frac{\rho_{ep}^\nu \Gamma_c^\nu}{D[\Gamma_a^\nu + \Gamma_c^\nu]} \right\rangle , \quad (\text{C.22})$$

onde $\langle \rangle$ denota média sobre todas as ressonâncias.

Apêndice D

Ressonâncias de forma, ressonâncias de Feshbach e teorema de Levinson

Neste apêndice, serão discutidos aspectos formais de estados temporários do composto e -alvo ¹: ressonâncias de forma, de Feshbach, e estados virtuais, apresentados na discussão do teorema de Levinson. A nomenclatura utilizada na classificação de ressonâncias não é única, havendo certo conflito na literatura. Empregaremos aqui os termos cunhados por Taylor [152], utilizando aspectos dinâmicos para diferenciar as ressonâncias de forma das de Feshbach.

Ressonâncias de forma são observadas quando o potencial líquido, dado pela combinação da interação e -alvo com barreiras de momento angular, é suficientemente atrativo para aprisionar temporariamente o projétil. Esse fenômeno não está diretamente associado à estrutura do centro espalhador, na medida em que não envolve mudança de graus de liberdade internos, podendo ser descrito mesmo quando o alvo é representado por um potencial de corpo único, $V(\vec{r})$. Formalmente, essas ressonâncias correspondem ao tunelamento de uma onda parcial, através de barreiras de momento angular, para as proximidades do alvo. A onda parcial ficará, então, aprisionada, até que volte a tunelar para a região exterior.

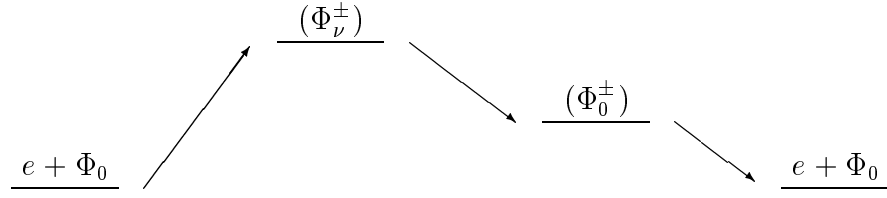
Ressonâncias de Feshbach, por outro lado, envolvem transições do alvo, exigindo sua descrição explícita. Neste trabalho, há particular interesse nos graus de liberdade eletrônicos, exigindo a preservação do caráter de muitos corpos – $(N + 1)$ léptons – do problema. Assim, iremos considerar a existência de estados eletronicamente excitados no alvo, Φ_ν , e do composto e -alvo, $\Phi_\nu^\pm$, onde $(\pm)$ representa a carga do íon formado. Tomando o estado fundamental do alvo isolado como referência ($\varepsilon_0 \equiv 0$), consideraremos a situação na qual a energia de colisão é muito próxima à energia do *estado ressonante* ($\Phi_\nu^\pm$),

$$E = \frac{k^2}{2} \simeq \varepsilon_\nu^\pm ,$$

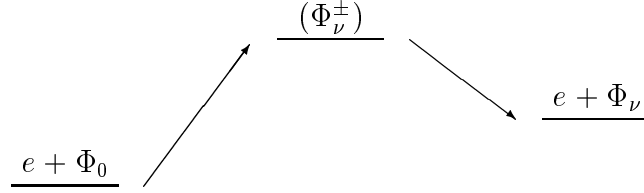
permitindo a formação deste. Em relação à energia de Φ_ν , denominado *estado pai*, haverá duas possibilidades a identificar: (i) o estado pai é um canal fechado ($\varepsilon_\nu > E \simeq \varepsilon_\nu^\pm$); e (ii) o estado pai é um canal aberto ($\varepsilon_\nu < E \simeq \varepsilon_\nu^\pm$). estado pai é um canal aberto ($\varepsilon_\nu > E \simeq \varepsilon_\nu^\pm$). No caso (i), o decaimento para o estado pai será energeticamente proibido, exigindo que a ejeção do projétil seja acompanhada de mudança na configuração eletrônica do alvo ²:

¹O símbolo e denota léptons, isto é, elétrons ou pósitrons.

²Nos diagramas abaixo, as linhas horizontais indicam níveis de energia do composto temporário ($\Phi_\alpha^\pm$) e do alvo *isolado* (Φ_α). Portanto, se as linhas inicial e final encontrarem-se em patamares diferentes, não estarão ilustrando a violação da conservação de energia !



Já na situação (ii), o estado ressonante poderá ser desfeito pela mera emissão da partícula de espalhamento:



Em virtude da imprescindível desexcitação eletrônica, o íon transiente em (i) será mais duradouro, podendo apresentar tempos de vida de até $10^{-10} s$, extremamente longos se comparados aos períodos típicos de colisão ($10^{-17} - 10^{-15} s$). A expressão *ressonância de Feshbach* será aqui empregada para referência a esse caso, sendo reservado o termo *ressonância de excitação* (*core-excited resonance*) à situação (ii), na qual o estado pai encontra-se aberto. Na literatura, também encontramos as expressões *ressonância de Feshbach do tipo I*, para o caso (i), e *ressonância de Feshbach do tipo II*, para o caso (ii).

A importância de ressonâncias no estudo de colisões reside, principalmente, no fato de que diversos processos, tais como excitação eletrônica, vibracional e dissociação molecular, são muitas vezes intermediados por íons temporários. Há, portanto, grande interesse no conhecimento de estados ressonantes, que, particularmente, desempenham papel fundamental na dinâmica dos plasmas de processamento. Embora já um tanto antigos, os artigos de revisão de Shulz [34] sobre processos ressonantes em espalhamento de elétrons são boas referências sobre o tema.

D.1 Ressonâncias de forma

A ocorrência de ressonâncias pode ser elegantemente formalizada através do estudo dos polos da matriz S , ou, de maneira equivalente, dos zeros da função de Jost, como demonstrado nas Refs. [41, 153] e em outros textos sobre espalhamento. Optaremos aqui por uma abordagem qualitativa das ressonâncias de forma, baseada no modelo do potencial caixa,

$$U(r) = \begin{cases} -U_0 & r < a \\ 0, & r > a \end{cases}, \quad (\text{D.1})$$

onde $U_0 > 0$. Observando que na região exterior ($r > a$) a função de onda assumirá sua forma assintótica,

$$u_l(kr) = A(k) [j_l(kr) - \text{tg} \delta_l(k) n_l(kr)], \quad (\text{D.2})$$

iremos definir

$$\gamma(k) \equiv \left[\frac{1}{u_l(kr)} \frac{du_l(kr)}{dr} \right]_{r=a}, \quad (\text{D.3})$$

para obter

$$\gamma_l(k) = \frac{k [j'_l(ka) - \text{tg}\delta_l(k) n'_l(ka)]}{j_l(ka) - \text{tg}\delta_l(k) n_l(ka)}, \quad (\text{D.4})$$

com

$$j'_l(kr) \equiv \frac{d j_l(kr)}{d(kr)} \quad \text{e} \quad n'_l(kr) \equiv \frac{d n_l(kr)}{d(kr)}. \quad (\text{D.5})$$

Resolvendo a equação acima para o desvio de fase, chegaremos a

$$\text{tg}\delta_l(k) = \frac{k j'_l(ka) - \gamma_l(k) j_l(ka)}{k n'_l(ka) - \gamma_l(k) n_l(ka)}. \quad (\text{D.6})$$

De acordo com a discussão da sec. 2.2.3, o potencial efetivo para a l -ésima onda parcial ($l > 0$) será dado pela combinação de (D.1) com a correspondente barreira centrífuga,

$$U_l^{efe}(r) = \begin{cases} -U_0 + \frac{l(l+1)}{r^2}, & r < a \\ \frac{l(l+1)}{r^2}, & r > a \end{cases}, \quad (\text{D.7})$$

como ilustrado na Fig. D.1. Será interessante considerarmos o espalhamento em baixas energias, por um potencial fortemente atrativo, isto é, assumiremos válidas as seguintes condições:

$$ka \ll 1, \quad (\text{D.8})$$

$$ka \ll \kappa a, \quad (\text{D.9})$$

onde

$$\kappa = \sqrt{k^2 + U_0}, \quad (\text{D.10})$$

e

$$\kappa a > l(l+1), \quad l \geq 1. \quad (\text{D.11})$$

Tendo em vista a condição (D.8), poderemos evocar o comportamento das funções esféricas nas proximidades da origem,

$$\begin{cases} j_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{x^l}{(2l+1)!!} \\ n_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} -\frac{(2l-1)!!}{x^{l+1}} \end{cases}, \quad (\text{D.12})$$

para reescrever a eq. (D.6):

$$\text{tg}\delta_l(k) \simeq \frac{(ka)^{2l+1}}{[(2l+1)!!(2l-1)!!]} \frac{l - a \gamma_l(k)}{l + 1 + a \gamma_l(k)}. \quad (\text{D.13})$$

Calculando a derivada logarítmica (D.3) para a solução interna ($r < a$),

$$u_l(kr) = A(k) j_l(\kappa r), \quad (\text{D.14})$$

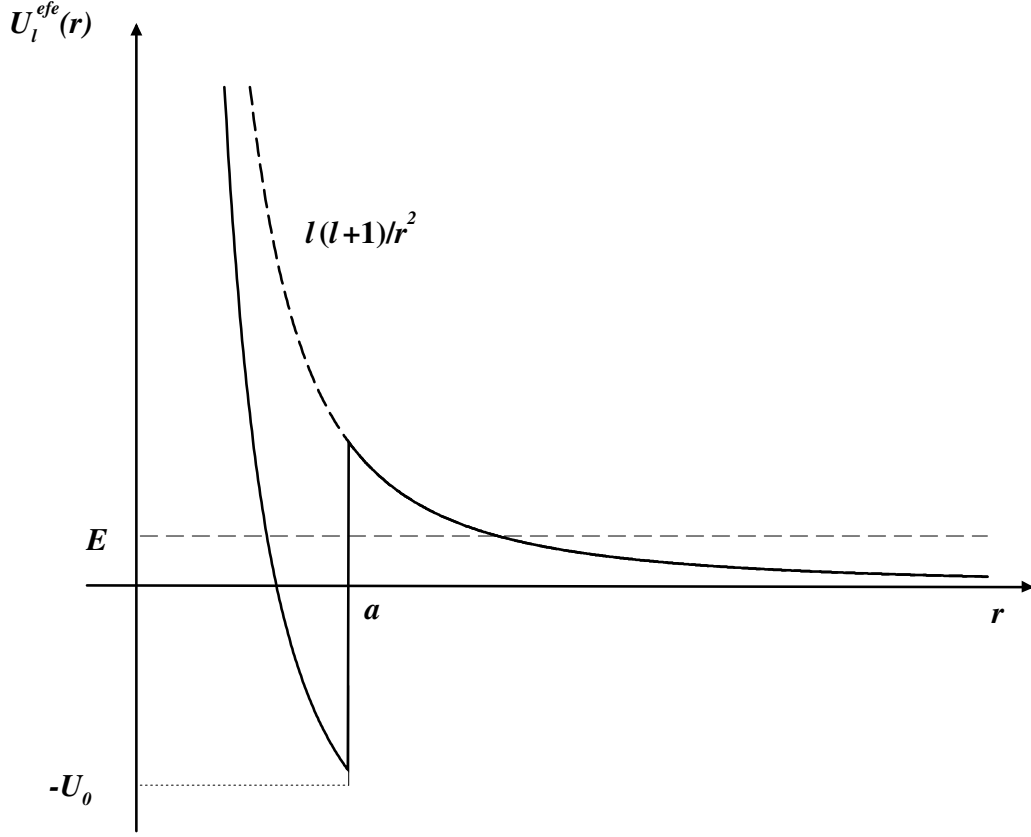


Figura D.1: Potencial efetivo (U_l^{efe}) para a l -ésima onda parcial.

e impondo a continuidade de $u_l(kr)$ e de sua derivada em $r = a$, chegaremos a uma expressão alternativa para $\gamma_l(k)$,

$$a \gamma_l(k) = \frac{\kappa j'_l(\kappa a)}{j_l(\kappa a)}. \quad (\text{D.15})$$

Observando, agora, a condição de potencial fortemente atrativo, eqs. (D.9) e (D.11), e utilizando a expressão assintótica de $j_l(kr)$, eq. (2.31), obteremos, de (D.15):

$$a \gamma_l(k) \simeq (\kappa a) \cotg \left(\kappa a - \frac{1}{2} l \pi \right) - 1. \quad (\text{D.16})$$

Substituindo (D.16) em (D.13):

$$\text{tg} \delta_l(k) \simeq \frac{(ka)^{2l+1}}{[(2l+1)!!(2l-1)!!]} \frac{l+1 - \kappa a \cotg \left(\kappa a - \frac{1}{2} l \pi \right)}{l + \kappa a \cotg \left(\kappa a - \frac{1}{2} l \pi \right)}. \quad (\text{D.17})$$

Em geral, desvios de fase são funções suaves da energia. Essa afirmação, porém, não vale para a expressão acima, derivada de peculiar combinação entre baixa energia de colisão, existência de barreira

centrífuga e grande profundidade do poço de potencial. Haverá forte dependência em relação à energia nas vizinhanças dos zeros do denominador,

$$D_l(k) \equiv l + \kappa a \cotg \left(\kappa a - \frac{1}{2} l \pi \right) \simeq 0 . \quad (\text{D.18})$$

Observando que a condição acima reduz o numerador de (D.17) a uma constante,

$$D_l(k) \longrightarrow 0 \implies N_l(k) \equiv \left[l + 1 - \kappa a \cotg \left(\kappa a - \frac{1}{2} l \pi \right) \right] \longrightarrow (2l + 1) , \quad (\text{D.19})$$

vamos assumir que $D_l(k)$ seja suficientemente pequeno para que $N_l(k)$ difira de $(2l+1)$ por uma constante arbitrariamente pequena (ε). Assim:

$$\text{tg} \delta_l(k) \simeq \text{tg} \rho_l(k) + \text{tg} \zeta_l(k) , \quad (\text{D.20})$$

com

$$\text{tg} \rho_l(k) \equiv \frac{(ka)^{2l+1}}{[(2l-1)!!]^2} \frac{1}{l + \kappa a \cotg \left(\kappa a - \frac{1}{2} l \pi \right)} , \quad (\text{D.21})$$

e

$$\text{tg} \zeta_l(k) \equiv \frac{(ka)^{2l+1}}{[(2l+1)!! (2l-1)!!]} \frac{\varepsilon}{l + \kappa a \cotg \left(\kappa a - \frac{1}{2} l \pi \right)} \approx \frac{(ka)^{2l+1}}{[(2l+1)!! (2l-1)!!]} . \quad (\text{D.22})$$

Uma vez que $\text{tg} \rho_l(k) \gg \text{tg} \zeta_l(k)$, será lícita a aproximação

$$\text{tg} \delta_l(k) \simeq \text{tg} \rho_l(k) + \text{tg} \zeta_l(k) \simeq \text{tg} [\rho_l(k) + \zeta_l(k)] \implies \delta_l(k) \simeq \rho_l(k) + \zeta_l(k) . \quad (\text{D.23})$$

As expressões (D.21), (D.22) e (D.23) revelam que nas proximidades de k_r , onde $D_l(k_r) = 0$, o desvio de fase será determinado por uma parcela modesta e essencialmente constante (ζ_l), e por outra apresentando acentuada dependência em relação à energia (ρ_l). Expandindo $(\kappa a) \cotg(\kappa a - l\pi/2)$ em torno de $k^2 = k_r^2$, obteremos

$$\text{tg} \rho_l \simeq \text{tg}(\delta_l - \zeta_l) \simeq \frac{(ka)^{2l+1}}{b_l [(2l-1)!!]^2} \frac{1}{k^2 - k_r^2} , \quad (\text{D.24})$$

com

$$b_l = \frac{\partial}{\partial k^2} \left[\kappa a \cotg \left(\kappa a - \frac{1}{2} l \pi \right) \right]_{k^2=k_r^2} . \quad (\text{D.25})$$

Em função da energia, $E = k^2/2\mu$, encontraremos

$$\text{tg}(\delta_l - \zeta_l) \simeq \frac{\Gamma(E)}{2(E_r - E)} , \quad (\text{D.26})$$

onde

$$\Gamma(E) \equiv \frac{2\mu (ka)^{2l+1}}{b_l [(2l-1)!!]^2} . \quad (\text{D.27})$$

Antes de discutir as propriedades físicas da ressonância, isto é, da solução do problema de espalhamento em torno de $E \simeq E_r$, iremos nos valer de (D.23) e (D.26) para definir

$$E \simeq E_r \implies \operatorname{tg} \delta_l = \zeta_l + \delta_l^r, \quad (\text{D.28})$$

com

$$\delta_l^r \equiv \operatorname{tg}^{-1} \left[\frac{\Gamma(E)}{2(E_r - E)} \right] \approx \frac{\pi}{2} - \frac{E_r - E}{\frac{1}{2}\Gamma(E)}. \quad (\text{D.29})$$

De (2.55), (D.28) e (D.29), virá a expressão para a matriz S na região da ressonância:

$$S_l(k) = e^{2i\delta_l} = e^{2i\zeta_l} \frac{e^{i\delta_l^r}}{e^{-i\delta_l^r}} \approx e^{2i\zeta_l} \frac{E - E_r - \frac{1}{2}i\Gamma}{E - E_r + \frac{1}{2}i\Gamma}. \quad (\text{D.30})$$

A expressão acima ilustra o resultado geral de que ressonâncias manifestam-se como polos da matriz S , situados abaixo do eixo real no plano k complexo ³. Outro interessante aspecto do espalhamento ressonante pode ser percebido na eq. (D.29): à medida que a energia de colisão passa por E_r , o desvio de fase varia de π .

O comportamento da amplitude de espalhamento será obtido de (2.57) e (D.30):

$$\begin{aligned} f_l(k, \theta) &= \frac{(2l+1)}{2ik} [S_l(k) - 1] P_l(\cos \theta) \approx \frac{(2l+1)}{2ik} \left[e^{2i\zeta_l} \frac{E - E_r - \frac{1}{2}i\Gamma}{E - E_r + \frac{1}{2}i\Gamma} - 1 \right] P_l(\cos \theta) \approx \\ &\approx \frac{(2l+1)}{k} \left[e^{i\zeta_l} \operatorname{sen} \zeta_l - e^{2i\zeta_l} \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{E - E_r + \frac{1}{2}i\Gamma} \right] P_l(\cos \theta). \end{aligned} \quad (\text{D.31})$$

A expressão acima evidencia, à semelhança do observado para o desvio de fase, a contribuição da ressonância e do espalhamento de fundo (*background scattering*), com dependência suave em relação à energia. Levando em consideração apenas o termo ressonante,

$$f_l^{res}(k, \theta) = \frac{(2l+1)}{k} \left[-e^{2i\zeta_l} \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{E - E_r + \frac{1}{2}i\Gamma} \right] P_l(\cos \theta), \quad (\text{D.32})$$

chegaremos à seção de choque característica dos processos ressonantes,

$$\sigma_l^{res}(k) = \int_{-1}^1 d(\cos \theta) |f_l^{res}|^2 = 4\pi \frac{(2l+1)^2}{k^2} \frac{\Gamma^2}{4(E - E_r)^2 + \Gamma^2}, \quad (\text{D.33})$$

denominada *fórmula de Breit-Wigner*. A forma Lorentziana associada a (D.33) diz respeito a uma ressonância *pura*. Num problema real, haverá a contribuição do espalhamento de fundo, bem como de outras ondas parciais, resultando em seções de choque com variados comportamentos em torno da energia ressonante. A Ref. [153] ilustra esse aspecto, ilustrando as características da seção de choque e do desvio de fase para diferentes $\zeta_l(k)$ na região da ressonância.

A discussão aqui apresentada sugere que a onda parcial seja aprisionada por um tempo relativamente longo na região de interação. Para percebê-lo, observamos que a imposição da continuidade em $r = a$, e da normalização

³Se o potencial for suficientemente atrativo para suportar estados genuinamente ligados, esses serão notados no semiplano superior (acima do eixo real).

$$u_l(r) = \text{sen} \left(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l \right) , \quad r \geq a ,$$

leva à seguinte expressão para a solução interna ($r < a$) [41],

$$u_l(r) \simeq \frac{(2l-1)!!}{(ka)^l} \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{[(E - E_r)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2]^2} (\kappa r) j_l(\kappa r) , \quad (\text{D.34})$$

válida para $E \simeq E_r$. À proporção que $E \rightarrow E_r$, a probabilidade de encontrarmos a partícula de espalhamento na região interna aumenta, tornando-se tão grande quanto permitido pela largura Γ da ressonância. Do ponto de vista da formulação dependente do tempo, isso equivale à formação de um estado metaestável, que pode ser compreendida a partir da Fig. D.1. A ilustração mostra uma barreira de potencial em $r = a$, cuja altura é determinada pelo valor do potencial efetivo nesse ponto, $U_l^{efe}(a)$. Se a energia de colisão for alta, $E > U_l^{efe}(a)$, não haverá empecilho para que a partícula seja espalhada. Se, por outro lado, a energia for tal que $E < U_l^{efe}(a)$, como indicado na Fig. D.1, o projétil poderá tunelar para a região interna. Uma vez lá, permanecerá temporariamente confinado, pois apenas poderá ser espalhado tunelando mais uma vez a barreira.

Vale notar que potenciais atrativos o bastante para sustentar estados legitimamente ligados e a onda parcial s , livre de barreira centrífuga, constituem casos especiais, que serão abordados adiante, quando discutirmos estados virtuais e o teorema de Levinson. Os tempos de vida associados a perfis de Breit-Wigner serão discutidos no contexto do formalismo de Feshbach.

D.2 Ressonâncias de Feshbach

O formalismo desenvolvido nesta seção foi originalmente introduzido por Feshbach [58] para estudo do espalhamento ressonante de núcleons. Os argumentos ali apresentados são imediatamente generalizáveis para qualquer colisão quântica na qual o centro espalhador possua graus de liberdade internos,

$$H_{alvo} |\Phi_\nu\rangle = \varepsilon_\nu |\Phi_\nu\rangle , \quad (\text{D.35})$$

não podendo ser representado por um potencial. Nesse contexto, entenderemos que ressonâncias, ditas de Feshbach, correspondem a estados quase ligados do sistema global projétil-alvo, associados ao grau de liberdade denotado pelo número quântico ν . Excitações eletrônicas do alvo serão particularmente interessantes, e nos ocuparemos de estados eletrônicos do composto e -molécula, seguindo o desenvolvimento de Taylor [152].

Partindo da equação de Schrödinger de espalhamento,

$$(H - E) \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = 0 , \quad (\text{D.36})$$

definiremos o operador de projeção sobre o espaço de canais abertos do sistema de $(N + 1)$ léptons (P) segundo

$$P \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) \xrightarrow{r_j \rightarrow \infty} \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) ; \quad j = 1, 2, \dots, (N + 1) . \quad (\text{D.37})$$

A definição (D.37), introduzida por Feshbach [58], foi concebida para o problema de captura ressonante de núcleons (n), por um núcleo composto ($N = n_1 n_2 \dots$), seguida da desintegração do sistema,

$$n + N \longrightarrow (nN) \longrightarrow n + n_1 + n_2 + \dots$$

Deveremos notar, todavia, que a definição do operador P é bastante flexível, podendo ser adaptada à situação de interesse. No espalhamento de léptons por moléculas, negligenciando a ionização do alvo, será conveniente reescrever (D.37) na forma

$$P\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) . \quad (\text{D.38})$$

Genericamente, entenderemos P como o projetor que, atuando sobre a função de onda de espalhamento, preserva seu comportamento assintótico, mantendo todos os canais energeticamente acessíveis. O projetor sobre o espaço de canais fechados (Q) será complementar a P ,

$$Q \equiv (1 - P) , \quad (\text{D.39})$$

permitindo a decomposição da eq. (D.36):

$$(H - E)(P + Q)\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \equiv (H - E)(\Psi_P + \Psi_Q) = 0 , \quad (\text{D.40})$$

onde $\Psi_P \equiv P\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ e $\Psi_Q \equiv Q\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$. Projetando a expressão acima sobre P e Q , obteremos, respectivamente ⁴:

$$\begin{cases} (H - E)_{PP}\Psi_P = -H_{PQ}\Psi_Q \\ (H - E)_{QQ}\Psi_Q = -H_{QP}\Psi_P \end{cases} , \quad (\text{D.41})$$

donde

$$\Psi_Q = \frac{1}{(E - H)_{QQ}} H_{QP}\Psi_P . \quad (\text{D.42})$$

Substituindo (D.42) na eq. (D.41) para Ψ_P , chegaremos à equação de Schrödinger abaixo:

$$(H_{efe} - E)\Psi_P = 0 , \quad (\text{D.43})$$

onde

$$H_{efe} \equiv H_{PP} + V_{opt} \quad (\text{D.44})$$

e

$$V_{opt} \equiv (H - E)_{PQ} \frac{1}{(E - H)_{QQ}} (H - E)_{QP} . \quad (\text{D.45})$$

O operador acima é denominado *potencial ótico* [41].

Vamos supor agora que tenhamos diagonalizado o operador QH_Q :

$$H_{QQ}\chi_\nu = \varepsilon_\nu\chi_\nu . \quad (\text{D.46})$$

⁴A notação adotada é $H_{PP} \equiv PHP$, e assim por diante.

Apêndice D

O espectro $\{\varepsilon_\nu\}$ será discreto pois, em virtude das definições (D.37) e (D.39), H_{QQ} terá autofunções quadraticamente integráveis. Reescrevendo (D.42) na forma

$$(H - E)_{QQ} \Psi_Q = -H_{QP} \Psi_P , \quad (\text{D.47})$$

perceberemos que as soluções $\{\chi_\nu\}$ satisfarão (D.47) se o termo H_{QP} , que acopla os espaços P e Q (isto é, que permite o decaimento de Ψ_Q num estado de espalhamento), for desprezado. Considerando que ressonâncias tenham tempos de vida muito maiores do que os períodos característicos de colisões ordinárias, será legítimo assumir que os estados ressonantes tenham duração infinita, isto é, sejam genuinamente ligados. Nessa aproximação, estaremos desprezando a probabilidade de decaimento das ressonâncias ($\Psi_Q H_{QP} \Psi_P \simeq 0$), e as autofunções de H_{QQ} poderão ser entendidas como estados ressonantes.

Retornando à eq. (D.46), iremos projetá-la sobre o espaço Q , e utilizar $Q^2 = Q$ para obter

$$H_{QQ}(Q\chi_\nu) = \varepsilon_\nu(Q\chi_\nu) . \quad (\text{D.48})$$

Assumindo que o espectro de H_{QQ} seja não degenerado, as eqs. (D.46) e (D.48) implicarão

$$Q\chi_\nu = \lambda\chi_\nu , \quad (\text{D.49})$$

donde, utilizando $Q^2 = Q$, obteremos $\lambda = 1$. Portanto,

$$Q\chi_\nu = \chi_\nu , \quad (\text{D.50})$$

sendo as funções $\{\chi_\nu\}$ auto-estados simultâneos de H_{QQ} e Q com autovalores ε_ν e 1, respectivamente. A eq. (D.50) conduz à relação

$$Q = \sum_\nu |\chi_\nu\rangle \langle \chi_\nu| , \quad (\text{D.51})$$

e à expressão

$$P\chi_\nu = 0 , \quad (\text{D.52})$$

pois $PQ = 0$. Observando que $H_{QP} = QH_{QP}$, poderemos, através das eqs. (D.48) e (D.51), obter a seguinte representação espectral para o potencial ótico (D.45),

$$V_{opt} = \sum_\nu H_{PQ} \frac{|\chi_\nu\rangle \langle \chi_\nu|}{(E - \varepsilon_\nu)} H_{QP} , \quad (\text{D.53})$$

revelando que as ressonâncias correspondem a polos do potencial ótico. A expressão (D.53) permite reescrever, mais uma vez, a equação de Schrödinger para Ψ_P ,

$$\left(H_{PP} + \sum_\nu H_{PQ} \frac{|\chi_\nu\rangle \langle \chi_\nu|}{(E - \varepsilon_\nu)} H_{QP} - E \right) \Psi_P = 0 . \quad (\text{D.54})$$

Se considerarmos um lépton incidindo com energia próxima à do estado ressonante $\nu = \alpha$, de modo que $\varepsilon_\alpha \simeq E$, o termo α será o mais importante no somatório da eq. (D.54). Isolando-o, obteremos

$$(H' - E) \Psi_P = -H_{PQ} \frac{|\chi_\alpha\rangle \langle \chi_\alpha|}{(E - \varepsilon_\alpha)} H_{QP} \Psi_P , \quad (\text{D.55})$$

com

$$H' = H_{PP} + \sum_{\nu \neq \alpha} H_{PQ} \frac{|\chi_\nu\rangle \langle \chi_\nu|}{(E - \varepsilon_\nu)} H_{QP} . \quad (\text{D.56})$$

Na vizinhança de ε_α , o lado esquerdo de (D.55) variará lentamente com a energia, descrevendo, portanto, o espalhamento não ressonante. Estando interessados em discutir o espalhamento ressonante, vamos assumir que a solução da equação homogênea associada à (D.55) seja conhecida,

$$(H' - E) \Psi_P^0 = 0 , \quad (\text{D.57})$$

e escrever a solução geral através da função de Green adequada ao problema:

$$|\Psi_P\rangle = |\Psi_P^0\rangle + G_P^{(+)} \frac{H_{PQ} |\chi_\alpha\rangle \langle \chi_\alpha| H_{QP} |\Psi_P\rangle}{(E - \varepsilon_\alpha)} , \quad (\text{D.58})$$

com

$$G_P^{(+)} = \frac{1}{E - H' + i\varepsilon} . \quad (\text{D.59})$$

Nas soluções acima, eqs. (D.57), (D.58) e (D.59), subentendemos a condição de contorno de onda esférica divergente. Operando à esquerda na eq. (D.58) com $\langle \chi_\alpha | H_{QP}$, obteremos

$$\langle \chi_\alpha | H_{QP} |\Psi_P\rangle = \frac{\langle \chi_\alpha | H_{QP} |\Psi_P^0\rangle}{1 - (E - \varepsilon_\alpha)^{-1} \langle \chi_\alpha | H_{QP} G_P^{(+)} H_{PQ} |\chi_\alpha\rangle} . \quad (\text{D.60})$$

Substituindo (D.60) em (D.58), chegaremos à expressão

$$|\Psi_P\rangle = |\Psi_P^0\rangle + G_P^{(+)} \frac{H_{PQ} |\chi_\alpha\rangle \langle \chi_\alpha | H_{QP} |\Psi_P^0\rangle}{E - \varepsilon_\alpha - \langle \chi_\alpha | H_{QP} G_P^{(+)} H_{PQ} |\chi_\alpha\rangle} . \quad (\text{D.61})$$

Para proceder à integração do elemento de matriz do denominador da eq. (D.61), vamos separar o valor principal de Cauchy do resíduo,

$$G_P^{(+)} = \frac{1}{E - H' + i\varepsilon} = \mathcal{P} \left[\frac{1}{E - H'} \right] - i\pi \delta(E - H') , \quad (\text{D.62})$$

e seguir a notação de Feshbach [58] para definir

$$\Delta^{(\alpha)} \equiv \langle \chi_\alpha | H_{QP} \mathcal{P} \left[\frac{1}{E - H'} \right] H_{PQ} |\chi_\alpha\rangle , \quad (\text{D.63})$$

e

$$\Gamma^{(\alpha)} \equiv 2\pi \langle \chi_\alpha | H_{QP} \delta(E - H') H_{PQ} |\chi_\alpha\rangle , \quad (\text{D.64})$$

obtendo

$$|\Psi_P\rangle = |\Psi_P^0\rangle + G_P^{(+)} \frac{H_{PQ} |\chi_\alpha\rangle \langle \chi_\alpha | H_{QP} |\Psi_P^0\rangle}{E - (\varepsilon_\alpha + \Delta^{(\alpha)}) + \frac{1}{2} i \Gamma^{(\alpha)}} . \quad (\text{D.65})$$

Apêndice D

As eqs. (D.55) e (D.57) caracterizam um problema de espalhamento por dois potenciais ⁵, um dos quais descrevendo a ressonância (*res*) e o outro, a colisão direta (*dir*):

$$V_{res} = H_{PQ} \frac{|\chi_\alpha\rangle\langle\chi_\alpha|}{(E - \varepsilon_\alpha)} H_{QP} , \quad (D.66)$$

$$V_{dir} = \sum_{\nu \neq \alpha} H_{PQ} \frac{|\chi_\nu\rangle\langle\chi_\nu|}{(E - \varepsilon_\nu)} H_{QP} . \quad (D.67)$$

Assim, a amplitude de espalhamento será dada por

$$f = -\frac{1}{2\pi} \left[\langle \Phi_0 | V_{dir} | \Psi_P^{0(+)} \rangle + \langle \Psi_P^{(-)} | V_{res} | \Psi_P^{0(+)} \rangle \right] \equiv f_{dir} + f_{res} , \quad (D.68)$$

onde Φ_0 é uma solução da Hamiltoniana não perturbada ($V = 0$). Utilizando (D.60), e as definições (D.63) e (D.64), obteremos

$$f_{res} = -\frac{1}{2\pi} \frac{\langle \Psi_P^{(-)} | H_{PQ} | \chi_\alpha \rangle \langle \chi_\alpha | H_{QP} | \Psi_P^{0(+)} \rangle}{E - (\varepsilon_\alpha + \Delta^{(\alpha)}) + \frac{1}{2} i \Gamma^{(\alpha)}} . \quad (D.69)$$

Em energias próximas à de ressonância, o termo f_{res} será dominante,

$$f_{res} \gg f_{dir} ,$$

e a seção de choque apresentará um perfil de Breit–Wigner, centrado em $E = \varepsilon_\alpha + \Delta^{(\alpha)}$ e com largura $\Gamma^{(\alpha)}$. Os resultados aqui demonstrados revelam que, embora a natureza física das ressonâncias de forma e de Feshbach sejam inteiramente distintas, sua manifestação no comportamento da seção de choque de espalhamento é bastante semelhante.

Interpretação física e tempo de vida

A fim de melhor compreender a dinâmica das ressonâncias e o significado das grandezas $\Delta^{(\alpha)}$ e $\Gamma^{(\alpha)}$, iremos recorrer à evolução temporal de um estado ressonante. Antes, porém, será interessante retomar a eq. (D.42), que, através da representação (D.51), poderá ser escrita como

⁵O problema de espalhamento por dois potenciais é abordado da sec. 17.3 da Ref. [41]. Essencialmente, consideramos que o potencial de espalhamento possa ser particionado em dois termos,

$$H = H_0 + V \equiv H_0 + U + W ,$$

sendo conhecida a solução associada a um deles:

$$|\chi_a^{(+)}\rangle = |\Phi_a\rangle + \frac{U}{E - H_0 - U + i\varepsilon} |\chi_a^{(+)}\rangle .$$

Assim, a solução global ($\Psi_a^{(+)}$) poderá ser obtida da Hamiltoniana $H = H'_0 + W \equiv (H_0 + U) + W$,

$$|\Psi_a^{(+)}\rangle = |\chi_a^{(+)}\rangle + \frac{W}{E - H'_0 - W + i\varepsilon} |\Psi_a^{(+)}\rangle ,$$

e a amplitude de espalhamento para a transição $a \rightarrow b$ terá a forma

$$f = -\frac{1}{2\pi} \left[\langle \Phi_b | U | \chi_a^{(+)} \rangle + \langle \Psi_b^{(-)} | W | \chi_a^{(+)} \rangle \right] .$$

$$\Psi_Q \simeq \frac{\langle \chi_\alpha | H_{QP} | \Psi_P \rangle}{E - \varepsilon_\alpha} |\chi_\alpha\rangle, \quad (\text{D.70})$$

onde a contribuição dos termos não ressonantes ($\nu \neq \alpha$) foi desprezada. Utilizando (D.65), obteremos

$$\langle \chi_\alpha | H_{QP} | \Psi_P \rangle = \left[1 + \frac{\langle \chi_\alpha | H_{QP} G_P^{(+)} H_{PQ} | \chi_\alpha \rangle}{E - (\varepsilon_\alpha + \Delta^{(\alpha)}) + \frac{1}{2} i \Gamma^{(\alpha)}} \right] \langle \chi_\alpha | H_{QP} | \Psi_P^0 \rangle, \quad (\text{D.71})$$

que, por meio das definições (D.63) e (D.64), tomará a forma

$$\langle \chi_\alpha | H_{QP} | \Psi_P \rangle = \frac{\langle \chi_\alpha | H_{QP} | \Psi_P^0 \rangle}{E - (\varepsilon_\alpha + \Delta^{(\alpha)}) + \frac{1}{2} i \Gamma^{(\alpha)}}. \quad (\text{D.72})$$

Substituindo (D.72) em (D.70):

$$\Psi_Q \simeq \frac{\langle \chi_\alpha | H_{QP} | \Psi_P^0 \rangle}{E - (\varepsilon_\alpha + \Delta^{(\alpha)}) + \frac{1}{2} i \Gamma^{(\alpha)}} |\chi_\alpha\rangle. \quad (\text{D.73})$$

Vale notar agora que a relação de completeza das soluções de (D.57),

$$\int dE' |\Psi_P^0(E')\rangle \langle \Psi_P^0(E')| = 1, \quad (\text{D.74})$$

poderá ser introduzida em (D.64), levando ao resultado

$$\Gamma^{(\alpha)} \equiv 2\pi \langle \chi_\alpha | H_{QP} | \Psi_P^0(E) \rangle \langle \Psi_P^0(E) | H_{PQ} | \chi_\alpha \rangle = 2\pi |\langle \chi_\alpha | H_{QP} | \Psi_P^0(E) \rangle|^2. \quad (\text{D.75})$$

Mediante escolhas convenientes das fases das autofunções, será permitido, sem perda de generalidade, considerar o elemento de matriz em (D.73) real, obtendo

$$\Psi_Q \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{(\Gamma^{(\alpha)})^{1/2}}{E - (\varepsilon_\alpha + \Delta^{(\alpha)}) + \frac{1}{2} i \Gamma^{(\alpha)}} |\chi_\alpha\rangle. \quad (\text{D.76})$$

Para abordar os aspectos dinâmicos, iremos definir $t = 0$ como o instante no qual o projétil penetra o campo do alvo, isto é, a região onde $\Psi_Q \neq 0$. Esse instante apenas será bem definido se considerarmos um pacote de onda bem localizado espacialmente, o que exigirá um largo espectro de energias ΔE . Tendo em vista a eq. (D.36), a evolução temporal de Ψ_Q será estabelecida por ⁶.

$$|\Psi_Q(t)\rangle = \int dE C(E) e^{-iEt/\hbar} |\Psi_{\vec{k}_i}\rangle, \quad (\text{D.77})$$

onde $C(E) = \langle \Psi_{\vec{k}_i} | \Psi_Q(t=0) \rangle$. Utilizando $Q^2 = Q$ e $\Psi_Q = Q \Psi_{\vec{k}_i}$, projetaremos (D.77) sobre o espaço Q ,

$$|\Psi_Q(t)\rangle = \int dE C(E) e^{-iEt/\hbar} |\Psi_Q(t=0)\rangle, \quad (\text{D.78})$$

a fim de estimar o estado ressonante em instantes futuros, com o auxílio de (D.76):

⁶Até o final desta seção, explicitaremos a constante $\hbar$

$$|\Psi_Q(t)\rangle \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dE C(E) e^{-iEt/\hbar} \frac{(\Gamma^{(\alpha)})^{1/2}}{E - (\varepsilon_\alpha + \Delta^{(\alpha)}) + \frac{1}{2} i \Gamma^{(\alpha)}} |\chi_\alpha\rangle . \quad (\text{D.79})$$

Assumindo que as ressonâncias sejam estreitas e isoladas,

$$\Gamma^{(\alpha)} \ll \Delta E \ll \Delta \Gamma ,$$

sendo $\Delta \Gamma$ a separação típica entre ressonâncias vicinais, e que o numerador em (D.79) varia lentamente com a energia na região $E \sim (\varepsilon_\alpha + \Delta^{(\alpha)})$, chegaremos à integral

$$|\Psi_Q(t)\rangle \simeq \frac{-\hbar}{\sqrt{2\pi}} C(\varepsilon_\alpha + \Delta^{(\alpha)}) (\Gamma^{(\alpha)})^{1/2} |\chi_\alpha\rangle \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega t}}{\varepsilon_\alpha + \Delta^{(\alpha)} - \frac{1}{2} i \Gamma^{(\alpha)} - \hbar\omega} , \quad (\text{D.80})$$

cujo resultado é

$$|\Psi_Q(t)\rangle \simeq \begin{cases} \frac{i\pi}{\sqrt{2\pi}} C(\varepsilon_\alpha + \Delta^{(\alpha)}) (\Gamma^{(\alpha)})^{1/2} |\chi_\alpha\rangle e^{-i[\varepsilon_\alpha + \Delta^{(\alpha)}]t/\hbar} e^{-\Gamma^{(\alpha)}t/2\hbar} , & t > 0 \\ 0 , & t < 0 \end{cases} , \quad (\text{D.81})$$

pois a localização dos polos do integrando depende do sinal de t . A expressão acima revela que o deslocamento $\Delta^{(\alpha)}$ apenas afeta as frequências de Bohr do sistema, enquanto a largura $\Gamma^{(\alpha)}$ determina a duração da ressonância: quanto mais estreita (isto é, quanto menor $\Gamma^{(\alpha)}$), maior será o período de decaimento. A meia vida do estado ressonante (τ) poderá ser definida como o tempo necessário para que a probabilidade $\langle \Psi_Q | \Psi_Q \rangle(t)$ atinja e^{-1} vezes o seu valor inicial,

$$\langle \Psi_Q | \Psi_Q \rangle(\tau) = \frac{1}{e} \langle \Psi_Q | \Psi_Q \rangle(0) , \quad (\text{D.82})$$

de modo que

$$\tau \equiv \frac{\hbar}{\Gamma^{(\alpha)}} . \quad (\text{D.83})$$

D.3 Teorema de Levinson

O teorema de Levinson propriamente dito deriva das propriedades analíticas da matriz de colisão (matriz S), sendo deduzido na sec. 11.3 da Ref. [41]. O teorema ocupa-se do comportamento do desvio de fase da onda s (δ_0) no limite de baixas energias de colisão, $E \rightarrow 0$, afirmando que a ocorrência de uma ressonância localizada em $E = \varepsilon$ implicará

$$\delta_0(0) = \begin{cases} (n + 1/2)\pi, & \text{se } \varepsilon = 0 \\ n\pi, & \text{se } \varepsilon \neq 0 \end{cases} , \quad (\text{D.84})$$

onde n é o número de estados legitimamente ligados do sistema projétil-alvo. No caso trivial, $n = 0$, perceberemos que $\delta_0(0) = 0$, a não ser que exista uma ressonância em energia zero, que denominaremos *estado virtual*, para a qual $\delta_0(0) = \pi/2$. A dedução do teorema não é relevante no presente contexto,

sendo vantajoso discutir o comportamento de δ_0 para um problema simples: o espalhamento por um potencial caixa,

$$U(r) = \begin{cases} -U_0 & r < a \\ 0, & r > a \end{cases}, \quad (\text{D.85})$$

onde $U_0 > 0$. O desvio de fase correspondente poderá ser comparado àquele observado para a molécula de acetileno (ver sec. 3.3.5).

A equação de Schrödinger radial associada ao potencial (D.85) será

$$\left[\frac{d}{dr^2} + \kappa^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r) = 0, \quad r < a, \quad (\text{D.86})$$

com

$$\kappa = \sqrt{k^2 + U_0}; \quad E = \frac{k^2}{2m}. \quad (\text{D.87})$$

A solução interior ($r < a$) será dada por funções de Bessel esféricas,

$$u_l(r) = C_l r j_l(\kappa r) \implies R_l(r) = C_l j_l(\kappa r), \quad (\text{D.88})$$

sendo C_l independente da variável r . Na região exterior ($r > a$) a inexistência de interação implicará o comportamento assintótico característico de funções de onda de espalhamento,

$$R_l(r) = j_l(kr) - \text{tg}(\delta_l) n_l(kr), \quad (\text{D.89})$$

onde δ_l é o desvio de fase da l -ésima onda parcial, e $n_l(kr)$, uma função de Neumann esférica. Uma vez que nos ocuparemos do limite de baixas energias,

$$ka \ll 1, \quad (\text{D.90})$$

iremos nos ater à onda s ($l = 0$). Assim, ao impormos a continuidade de $R_0(r)$ e de sua primeira derivada em $r = a$, encontraremos:

$$\text{tg}(\delta_0) = \frac{k \text{tg}(\kappa a) - \kappa \text{tg}(ka)}{\kappa + k \text{tg}(ka) \text{tg}(\kappa a)}, \quad (\text{D.91})$$

donde

$$\delta_0 = -ka + \text{tg}^{-1} \left[\frac{k}{\kappa} \text{tg}(\kappa a) \right]. \quad (\text{D.92})$$

Consideremos, inicialmente, um potencial fraco, $U_0 a^2 \ll 1$. De acordo com a definição (D.87), isso implicará também, no regime (D.90), $\kappa a \ll 1$, de modo que

$$\kappa a \ll 1 \implies \delta_0 = -ka + \text{tg}^{-1}(ka). \quad (\text{D.93})$$

Assim, no limite $k \longrightarrow 0$, encontraremos

$$U_0 a^2 \ll 1 \implies \lim_{k \rightarrow 0} \delta_0(k) = 0. \quad (\text{D.94})$$

Apêndice D

Se nos mantivermos, agora, em regime de baixas energias (D.90), mas tornarmos o potencial gradativamente mais atrativo (isto é, se aumentarmos o valor de U_0), a quantidade κa deixará de ser pequena, e, em particular,

$$\lim_{\kappa a \rightarrow \pi/2} \delta_0(k) = \frac{1}{2}\pi - \kappa a , \quad (\text{D.95})$$

donde

$$\kappa a \longrightarrow \frac{1}{2}\pi \implies \lim_{k \rightarrow 0} \delta_0(k) = \frac{1}{2}\pi . \quad (\text{D.96})$$

Nas baixas energias, a seção de choque (σ_0) será estabelecida pelo *comprimento de espalhamento* (α)⁷,

$$\sigma_0(k \longrightarrow 0) = 4\pi\alpha^2 , \quad (\text{D.97})$$

com

$$\alpha \equiv - \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\text{tg}[\delta_0(k)]}{k} . \quad (\text{D.98})$$

Utilizando (D.91) obteremos, a partir da definição (D.98):

$$\lim_{\kappa a \rightarrow \pi/2} \alpha = - \lim_{\kappa a \rightarrow \pi/2} \left[\frac{\text{tg}(\kappa a)}{\kappa} \right] = -\infty , \quad (\text{D.99})$$

de modo que

$$\kappa a \longrightarrow \frac{1}{2}\pi \implies \lim_{k \rightarrow 0} \sigma_0(k) = \infty , \quad (\text{D.100})$$

ou ainda

$$\left\{ \begin{array}{l} \kappa a \longrightarrow \frac{1}{2}\pi \\ k \longrightarrow 0 \end{array} \right\} \implies U_0 a^2 = \frac{1}{4}\pi^2 . \quad (\text{D.101})$$

Esse comportamento divergente poderá ser entendido se admitirmos a formação de estados ligados no processo de espalhamento. Nesse caso, a solução na região exterior, eq. (D.89), passará a ser

$$R_l(r) = N_l \frac{e^{-k_l r}}{r} , \quad (\text{D.102})$$

onde N_l é uma constante de normalização, e k_l , a energia do estado ligado. Ao impormos as condições de continuidade da função de onda e de sua derivada em $r = a$ (para $l = 0$), chegaremos à equação transcendental

$$(\kappa_0 a) \cot g(\kappa_0 a) = -\kappa_0 a , \quad (\text{D.103})$$

com $\kappa_0 = \sqrt{U_0 - k_0}$. Definindo $\lambda_0 \equiv \sqrt{U_0}$, perceberemos que para potenciais fracos ($\lambda_0 a \ll 1$), a eq. (D.103) não admitirá solução, inexistindo quaisquer estados ligados associados à onda s . Nesse caso, de acordo com (D.94),

⁷Esse resultado pode ser encontrado em qualquer texto sobre teoria quântica de espalhamento. Ver, por exemplo, Joachain [41] ou Landau e Lifshitz [76].

$$\lim_{k \rightarrow 0} \delta_0(k) = 0 .$$

Se, por outro lado,

$$\frac{1}{2}\pi < \lambda_0 a < \frac{3}{2}\pi ,$$

haverá um único valor de $k_0 a = \sqrt{U_0 a^2 - (\kappa a)^2}$ capaz de satisfazer a eq. (D.103). Em particular, se $\lambda_0 a$ satisfizer a desigualdade acima, sem diferir significativamente de $\pi/2$,

$$0 < \left(\lambda_0 a - \frac{1}{2}\pi \right) \ll 1 ,$$

será lícito recorrer à eq. (D.91) para obter

$$\lim_{k \rightarrow 0} \delta_0(k) = \pi . \quad (\text{D.104})$$

A transição do regime de espalhamento para o de estados ligados corresponderá a

$$\lambda_0 a = \frac{1}{2}\pi \implies U_0 a^2 = \frac{1}{4}\pi^2 . \quad (\text{D.105})$$

As expressões (D.101) e (D.105) revelam que o desvio de fase $\delta_0(0) = \pi/2$, relacionado a comprimento de espalhamento e seção de choque divergentes, corresponde à situação na qual o potencial está prestes a sustentar um estado ligado. Conforme afirmação anterior, essa ressonância em $E = 0$ é denominada *estado virtual*. Será importante perceber, no entanto, que as eqs. (D.99) e (D.100) são resultados estritamente formais, associados à existência de uma ressonância localizada (analiticamente) na energia zero. Num cálculo realista, essa idealização nunca será perfeitamente verificada. Na prática, encontraremos estados quase ligados, com comprimentos de espalhamento “muito negativos”(isto é, com grandes valores absolutos) e grandes seções de choque. Na literatura em geral, assim como na sec. 3.3.5, a expressão *estado virtual* faz menção a sistemas quase ligados, e não a ressonâncias em energia zero.

Os aspectos qualitativos da solução do potencial caixa (D.85) estão resumidos na Fig. D.2. Embora $\delta_0(k \rightarrow 0) \rightarrow 0$ sempre que $\kappa a < \pi/2$, o comportamento das curvas aproxima-se mais e mais daquele observado para o estado virtual (linha cheia), à medida em que $\kappa a \rightarrow 0$.

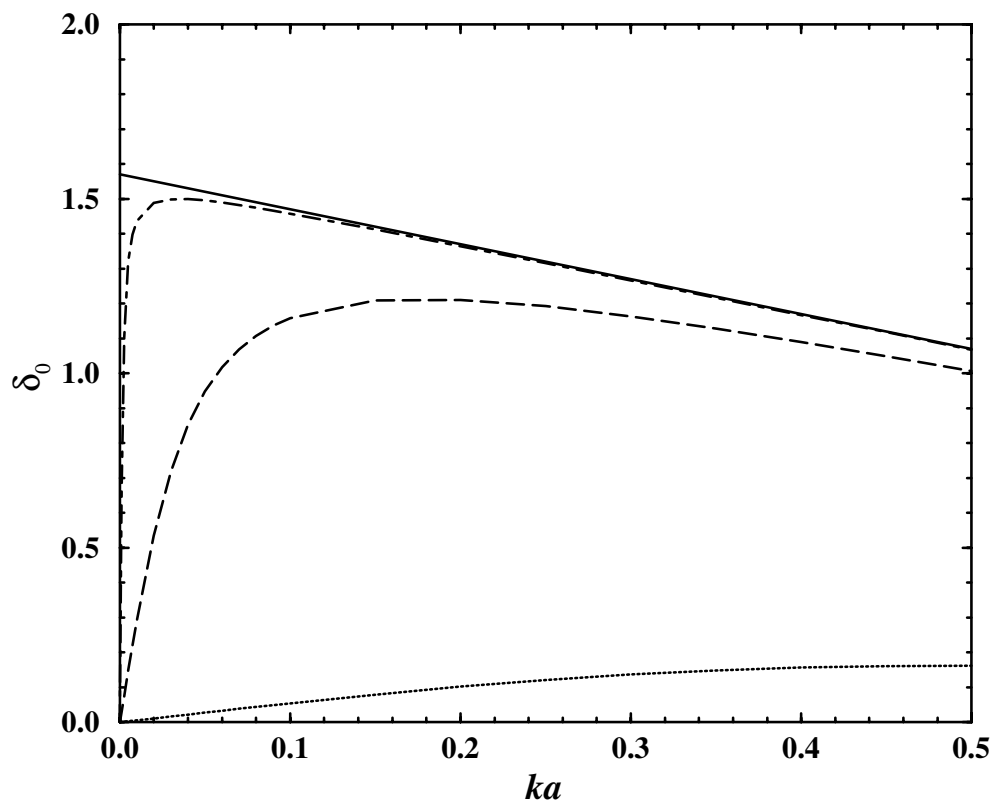


Figura D.2: Desvio de fase (δ_0) para o potencial caixa em função da energia normalizada (ka). Linha pontilhada: $\kappa a = 1,00$; linha tracejada: $\kappa a = 1,55$; linha traço-ponto: $\kappa a = 1,57$; linha cheia: $\kappa a = \pi/2$.

Bibliografia

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (London), **A117**, 610 (1928); *ibid.*, **A118**, 351 (1928).
- [2] C. Hugenschmidt, U. Holzwarth, M. Jansen, S. Kohn e K. Maier, J. Non-Cryst. Solids **217**, 72 (1997).
- [3] S. Tanigawa, Hyperfine Interact. **79**, 575 (1993).
- [4] R. Krause-Rehberg, H. S. Leipner, T. Abgarjan e A. Polity, Appl. Phys. A **66**, 599 (1998).
- [5] H. Häkkinen, S. Mäkinen e M. Manninen, Europhys. Lett. **9**, 809 (1989).
- [6] P. Wallyn, Ph. Durouchoux e C. Chapuis, Astrophys. J. **422**, 610 (1994).
- [7] E. L. Chupp, D. J. Forrest, P. R. Higbie, A. N. Suri, C. Tsai e P. P. Dunphy, Nature **241**, 333 (1973).
- [8] D. Griffiths, *Introduction to Elementary Particles*, Wiley, Nova Iorque, 1978.
- [9] T. C. Griffith e G. R. Heyland, Phys. Rep. (Section C of Phys. Lett.) **39**, 169 (1978).
- [10] T. J. Murphy e C. M. Surko, Phys. Rev. Lett. **67**, 2954 (1991).
- [11] G. F. Gribakin, Phys. Rev. A **61**, 022720 (2000).
- [12] K. Iwata, G. F. Gribakin, R. G. Greaves, C. Kurz and C. M. Surko, Phys. Rev. A **61**, 022719 (2000).
- [13] D. A. Przybyla, W. E. Kauppila, C. K. Kwan, S. J. Smith, e T. Stein, Can. J. Phys. **55**, 4244 (1997).
- [14] D. A. Przybyla, W. Addo-Asah, W. E. Kauppila, C. K. Kwan e T. S. Stein, Phys. Rev. A **60**, 359 (1999).
- [15] C. R. C. de Carvalho, *Dinâmica de Aniquilação de Pósitrons em Gases Moleculares*. Campinas: UNICAMP, IFGW, 2000. (Tese de Doutorado)
- [16] J. W. Humberston, Adv. At. Mol. Phys. **15**, 101 (1979).
- [17] J. Tennyson, J. Phys. B **19**, 4255 (1986).
- [18] J. S. E. Germano e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **47**, 3976 (1993).
- [19] E. P. da Silva, J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **49**, R1527 (1994).
- [20] P. Van Reeth, J. W. Humberston, J. Phys. B **31**, L231 (1998).

- [21] K. Iwata, R. G. Greaves e C. M. Surko, *Phys. Rev. A* **55**, 3586 (1997).
- [22] K. Takayanagi and Y. Itikawa, *Ad. Atom. Mol. Phys.* **VI**, 105 (1970).
- [23] J. L. Cecchi, *Handbook of Plasma Processing Technology*, cap. 2.
- [24] A. Garscadden, *Z. Phys. D*, **24**, 97 (1992).
- [25] K. Takatsuka e V. McKoy, *Phys. Rev. A*, **24**, 2473 (1981).
- [26] K. Takatsuka e V. McKoy, *Phys. Rev. A*, **30**, 1734 (1984).
- [27] M. A. P. Lima e V. McKoy, *Phys. Rev. A*, **38**, 501 (1988).
- [28] M. A. P. Lima, L. M. Brescansin, A. J. R. da Silva, K. Winstead e V. McKoy, *Phys. Rev. A*, **41**, 327 (1990).
- [29] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira e M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993).
- [30] S. Tang, M. D. Tinkle, R. G. Greaves e C. M. Surko, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3793 (1992).
- [31] C. M. Surko, R. G. Greaves e M. Leventhal, *Hyperfine Interact.* **81**, 239 (1993).
- [32] R. G. Greaves, M. D. Tinkle e C. M. Surko, *Proceedings of the Third Workshop on Non-neutral Plasmas*, editado por J. Fajans e D. H. E. Dubin, Berkley, 1994.
- [33] K. Iwata, R. G. Greaves, T. J. Murphy, M. D. Tinkle, and C. M. Surko, *Phys. Rev. A* **51**, 473 (1995).
- [34] G. Schulz, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 378 (1973); *ibid.* 423 (1973).
- [35] T. N. Rescigno e B. I. Schneider, *Phys. Rev. A*, **37**, 1044 (1988); B. I. Schneider e T. N. Rescigno, *Phys. Rev. A*, **37**, 3749 (1988); C. W. McCurdy e T. N. Rescigno, *Phys. Rev. A*, **39**, 4487 (1989); T. N. Rescigno, B. H. Lengsfeld, C. W. McCurdy e S. D. Parker, *Phys. Rev. A*, **45** 7800 (1992).
- [36] P. G. Burke, I. MacKey e I. Shimamura, *J. Phys. B* **10**, 2497 (1977); B. M. Nestmann e S. D. Peyerimhoff, *J. Phys. B* **23**, L773 (1990); L. A. Morgan, *J. Phys. B* **31**, 5003 (1998).
- [37] W. M. Huo and D. Brown, *Phys. Rev. A* **60**, 295 (1999).
- [38] L. Mu-Tao, S. E. Michelin, L. E. Machado e L. M. Brescansin, *J. Phys. B* **26**, L203 (1993); *ibid.*, **28**, 1859 (1995).
- [39] A. A. Sobrinho, L. E. Machado, S.E. Michelin, L. Mu-Tao e L. M. Brescansin, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **539**, 65 (2001).
- [40] A. M. Machado, M. M. Fujimoto, A. M. A. Taveira, L. M. Brescansin e L. Mu-Tao, *Phys. Rev. A* **6303** 2707 (2001).
- [41] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, North-Holland, Amsterdam, 1975.
- [42] R. K. Nesbet, *Variational Methods in Electron-Atom Scattering Theory*, Plenum, New York, 1980.

- [43] C. Cohen–Tanoudji, B. Diu e F. Laloë, *Quantum Mechanics*, Hermann, Paris, 1977.
- [44] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Oxford, 1994.
- [45] S. L. Altman, Proc. Camb. Phil. Soc. **53**, 343 (1957).
- [46] R. G. Newton, *Scattering of Waves and Particles*, McGraw–Hill, Nova Iorque, 1966.
- [47] M. Gell–Mann e M. L. Goldberger, Phys. Rev. **91**, 398 (1953).
- [48] H. Taketa, S. Huzinaga e K. O–Ohata, J. Phys. Soc. Jp. **21**, 2313 (1966).
- [49] A. Szabo e N. Östlund, *Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, Dover Publication Inc., Nova Iorque, 1989, caps. 1–4.
- [50] B. A. Lippmann e J. Schwinger, Phys. Rev. **93**, 888 (1954).
- [51] A. P. P. Natalense, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira e M. A. P. Lima, Brazil. J. Phys. **31**, 15 (2001).
- [52] M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, L. G. Ferreira e M. A. P. Lima, Brazil. J. Phys. **31**, 21 (2001).
- [53] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, Phys. Rev. Lett., **43**, 1494 (1979).
- [54] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, Phys. Rev. B, **26**, 4199 (1982).
- [55] M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima e L. G. Ferreira, Int. J. Quant. Chem., **60**, 821 (1996).
- [56] S. Geltman, *Topics in Atomic Collision Theory*, Academic Press, New York, 1969, p. 99.
- [57] A. P. P. Natalense, *Espalhamento Elástico de Elétrons de Baixa Energia por CF₄, CCl₄, SiCl₄, SiBr₄ e SiI₄*. Campinas: UNICAMP, IFGW, 1994. (Tese de Mestrado)
- [58] H. Feshbach, Ann. Phys. **5**, 357 (1958); *ibid.* **8**, 287 (1962).
- [59] C. D. Anderson, Phys. Rev. **43**, 491 (1932).
- [60] P. M. S. Blackett e G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc., **A139**, 699 (1933).
- [61] J. Pirenne, Tese de Doutorado, Universidade de Paris (1944); *ibid.* Arch. Sci. Phys. Nat. **28**, 233 (1946).
- [62] J. A. Wheeler, Ann. NY Acad. Sci. **28**, 233 (1946).
- [63] M. Deutsch, Phys. Rev. **82**, 455 (1951).
- [64] K. Iwata, R. G. Greaves, T. J. Murphy, M. D. Tinkle and C. M. Surko, Phys. Rev. A **51**, 473 (1995).
- [65] D. A. L. Paul and L. Saint–Pierre, Phys. Rev. Lett. **11**, 493 (1963).

- [66] P. M. Smith e D. A. L. Paul, Can. J. of Phys. **48**, 2984 (1970); R. P. McEachran, D. L. Morgan, A. G. Ryman e A. D. Stauffer, J. Phys. B **10**, 663 (1977); R. P. McEachran, A. D. Stauffer e L. E. M. Campbell, J. Phys. B **13**, 1281 (1980); V. A. Dzuba, V. V. Flambaum e W. A. King, Phys. Scripta T **46**, 248 (1993); V. A. Dzuba, V. Flambaum, G. F. Gribakin e W. A. King, J. Phys. B **29**, 3151 (1996).
- [67] V. I. Goldanskii and YU. S. Sayasov, Phys. Lett. **13**, 300 (1964).
- [68] G. Laricchia e C. Wilkin, Phys. Rev. Lett. **79**, 2241 (1997).
- [69] G. Laricchia e C. Wilkin, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **143**, 135 (1998).
- [70] J. Mitroy e G. G. Ryzhikh, Phys. Rev. Lett. **83**, 3570 (1999).
- [71] N. Shinohara, N. Zafar, F. Saito, T. Yamano, Y. Nagashima e T. Hyodo, *Pick-off Annihilation of ortho-Positronium on Various Gas Molecules*, palestra apresentada no XI International Workshop on Low-Energy Positron and Positronium Physics (2001).
- [72] F. A. Gianturco e T. Mukherjee, Europhys. Lett. **48**, 519 (1999).
- [73] F. A. Gianturco e T. Mukherjee, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **171**, 17 (2000).
- [74] T. Nishimura e F. A. Gianturco, *Positron-impact vibrational excitation of CH₄: comparing calculations with experiments for the symmetric and antisymmetric stretching modes*, aceito para publicação no Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B (2001).
- [75] H. Feshbach, C. E. Porter e V. F. Weisskopf, Phys. Rev. **96**, 448 (1954).
- [76] L. D. Landau e E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, 3o. ed., Pergamon Press, Oxford, 1977, cap. XVIII.
- [77] J. L. S. Lino, J. S. E. Germano, E. P. da Silva e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **58**, 3502 (1998).
- [78] E. P. da Silva, J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, Phys. Rev. Lett. **77**, 1028 (1996); E. P. da Silva, J. S. E. Germano, J. L. S. Lino, C. R. C. de Carvalho, A. P. P. Natalense and M. A. P. Lima, Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B, **143**, 140 (1998).
- [79] C. R. C. de Carvalho, M. T. do N. Varella, E. P. da Silva, J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B, **171**, 33 (2000); C. R. C. de Carvalho, M. T. do N. Varella and M. A. P. Lima, *Virtual State in Positron Scattering: A Pathway for High Annihilation Rates*, submitted for publication in Phys. Rev. A (2001).
- [80] O. Sueoka and S. Mori, J. Phys. B **22**, 963 (1989).
- [81] M. Charlton, T. C. Griffith, G. R. Heyland and G. L. Wright, J. Phys. B **16**, 323 (1983).
- [82] K. R. Hoffman, M. S. Dabaneh, Y. F. Hsieh, W. E. Kauppila, V. Pol, J. H. Smart and S. Stein, Phys. Rev. A **25**, 1393 (1982).
- [83] O. Sueoka and A. Hamada, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 2669 (1993).

- [84] P. G. Coleman and T. C. Griffith, J. Phys. B **6**, 2155 (1973); G. R. Heyland, M. Charlton, T. C. Griffith and G. L. Wright, Can. J. Phys. **60**, 503 (1982); S. C. Sharma and J. D. McNutt, Phys. Rev. A **18**, 1426 (1978).
- [85] T. Mizogawa, Y. Kakayama, T. Kawaratani and M. Tosaki, Phys. Rev. A **31**, 2171 (1985).
- [86] O. Sueoka and S. Mori, J. Phys. B **19**, 4035 (1986).
- [87] M. T. do N. Varella, C. R. C. de Carvalho and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **63**, 052705 (2001).
- [88] M. T. do N. Varella, C. R. C. de Carvalho e M. A. P. Lima, *On the contribution of polarization–correlation forces to high annihilation rates in positron–molecule collisions*, in: *New Directions in Antimatter Chemistry and Physics*. Editores: C. M. Surko e F. A. Gianturco, Kluwer, Amsterdam, 2001.
- [89] M. T. do N. Varella, C. R. C. de Carvalho e M. A. P. Lima, *Schwinger Multichannel Calculations for Z_{eff} Were Off by a Factor of Z* , aceito para publicação em Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B (2001).
- [90] S. Buckman, comunicação particular (2001).
- [91] J. Mitroy e A. Ivanov, comunicação particular (2001).
- [92] M. Nestmann e S. D. Peyerimhoff, J. Phys. B **23**, L773 (1990).
- [93] C. W. Bauschlicher, Jr., J. Chem. Phys. **72**, 880 (1980).
- [94] B. H. Lengsfeld III, T. N. Rescigno e C. W. McCurdy, Phys. Rev. A **44**, 4296 (1991).
- [95] J. W. Humberston e P. Van Reeth, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **143**, 127 (1998); P. Van Reeth e J. W. Humberston, J. Phys. B **32**, 3651 (1999).
- [96] D. L. Azevedo, A. J. R. da Silva e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **61**, 042702 (2000).
- [97] S. Kar e P. Mandal, Phys. Rev. A **59**, 1913 (1999).
- [98] M. T. do N. Varella, *Excitações Rotacionais pelo Impacto de Elétrons de Baixa Energia*. Campinas: UNICAMP, IFGW, 1997. (Tese de Mestrado).
- [99] D. W. Norcross e L. A. Collins, Ad. At. Mol. Phys. **18**, 341 (1982); T. N. Rescigno, A. E. Orel, A. U. Hazi e B. V. McKoy, Phys. Rev. A **26**, 690 (1982).
- [100] D. M. Chase, Phys. Rev., **104**, 838 (1956).
- [101] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1957.
- [102] C. Van Winter, Physica **XX**, 274 (1954).
- [103] A. Jain e D. G. Thompson, Computer Phys. Commun. **30**, 301 (1983).
- [104] A. P. P. Natalense, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettgega, L. G. Ferreira e M. A. P. Lima, J. Phys. B **32**, 5523 (1999).

- [105] T. Gil e T. N. Rescigno, comunicação particular (1993).
- [106] F. A. Gianturco, P. Paioletti e N. Sanna, J. Phys. B **30**, 4535 (1997).
- [107] R. J. Gulley e S. J. Buckman, J. Phys. B **27**, 1833 (1994).
- [108] S. Trajmar e T. W. Shyn, J. Phys. B **22**, 2911 (1989).
- [109] M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettga e M. A. P. Lima, Z. Phys. D, **39**, 59 (1997).
- [110] M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, A. J. R da Silva e M. A. P. Lima, J. Chem. Phys. **110**, 2452 (1999).
- [111] L. E. Machado, E. P. Leal, L. Mu–Tao e L. M. Brescansin, J. Mol. Struct.: THEOCHEM **335**, 37 (1995).
- [112] R. P. McEachran and A. D. Stauffer, J. Phys. B **17**, 2507 (1984).
- [113] A. Garscadden, Z. Phys. D **24**, 97 (1992).
- [114] H. Tanaka, T. Masai, M. Kimura, T. Nishimura, and Y. Itikawa, Phys. Rev. A **56**, R3338 (1997).
- [115] A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **59**, 879 (1999).
- [116] L. G. Christophorou, J. K. Olthoff, and M. V. V. S. Rao, J. Phys. Chem. Ref. Data **25**, 1341 (1996).
- [117] L. G. Christophorou, J. K. Olthoff, and M. V. V. S. Rao, J. Phys. Chem. Ref. Data **26**, 15 (1997).
- [118] K. D. Jordan and P. D. Burrow, Acc. Chem. Res. **11**, 341 (1978).
- [119] A. Modelli, F. Scagnolari, G. Distefano, D. Jones and M. Guerra, J. Chem. Phys. **96**, 2061 (1992).
- [120] R. Curik, F. A. Gianturco e N. Sanna, J. Phys. B **33**, 615 (2000).
- [121] H. P. Pritchard, V. McKoy e M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **41**, 546 (1990).
- [122] T. J. Gil, T. N. Rescigno, C. W. McCurdy e B. H. Lengsfeld III, Phys. Rev. A **49**, 2642 (1994).
- [123] L. Morgan, J. Phys. B **31**, 5003 (1998).
- [124] U. Kaldor, J. Chem. Phys. **87**, 467 (1987).
- [125] Z. Saglam e N. Aktekin, J. Phys. B **24**, 3491 (1991).
- [126] O. Sueoka, S. Mori e Y. Katayama, J. Phys. B **19**, L373 (1986); *ibid.* **20**, 3237 (1987).
- [127] C. Szmytkowski, Chem. Phys. Lett. **136**, 363 (1987).
- [128] D. S. Belic, M. Landau e R. I. Hall, J. Phys. B **14**, 175 (1981).
- [129] M. G. Curtis e I. C. Walker, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **88**, 2805 (1992).

- [130] A. Danjo e H. Nishimura, J. Phys. Soc. Japan **54**, 1224 (1985).
- [131] K. Jung, Th Antoni, R. Müller, K–H Kochem e H. Ehrhardt J. Phys. B **15**, 3535 (1982).
- [132] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis and J. A. Montgomery, J. Compt. Chem. **14**, 1347 (1998).
- [133] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, 3^o ed., McGraw–Hill Kogakusha, Tóquio, 1955, cap. 13.
- [134] J. D. Bjorken e S. D. Drell, *Relativistic Quantum Mechanics*, McGraw–Hill, Nova Iorque, 1964, cap. 1.
- [135] P. A. M. Dirac, *Principles of Quantum Mechanics*, 3^o ed., Oxford University Press, Oxford, 1947, cap. XI.
- [136] R. Resnick, *Introdução à Relatividade Especial*, Ed. Univ. de São Paulo e Ed. Polígono, São Paulo, 1971.
- [137] E. C. G. Stückelberg, Helv. Phys. Acta **14**, 51 (1941).
- [138] R. P. Feynman, Phys. Rev. **76**, 749 (1949); *ibid.* 769 (1949).
- [139] J. M. Fauch e F. Rohrlich, *The Theory of Photons and Electrons*, 2^a ed., Springer–Verlag, Nova Iorque, 1975, cap. 12.
- [140] S. Berko e H. N. Pendleton, Ann. Rev. Nucl. Part. Sci. **30**, 543 (1980).
- [141] A. Rich, Rev. Mod. Phys. **53**, 127 (1981).
- [142] A. Ore e J. L. Powell, Phys. Rev. **75**, 1696 (1963).
- [143] I. Harris e L. M. Brown, Phys. Rev. **105**, 1656 (1957).
- [144] T. C. Griffith, G. R. Heyland, K. S. Lines e T. H. Twomey, J. Phys. B **11**, L743 (1978).
- [145] D. W. Gidley e P. W. Zitzewitz, Phys. Lett. A **69**, 97 (1978).
- [146] D. W. Gidley, P. W. Zitzewit, K. A. Marko and A. Rich, Phys. Rev. Lett. **37**, 729 (1977).
- [147] D. W. Gidley, A. Rich, P. W. Zitzewitz e D. A. L. Paul, Phys. Rev. Lett. **40**, 737 (1978).
- [148] W. E. Caswell e G. P. Lepage, Phys. Rev. A **20**, 36 (1979).
- [149] M. A. Stroschio e J. M. Holt, Phys. Rev. A **10**, 749 (1974).
- [150] M. A. Stroschio, Phys. Rev. A **12**, 338 (1975).
- [151] W. E. Caswell, G. P. Lepage e J. Sapirstein, Phys. Lett. **38**, 488 (1977).
- [152] H. S. Taylor, G. V. Nazarov e A. Golebiewski, J. Chem. Phys. **45**, 2872 (1966).
- [153] J. R. Taylor, *Scattering Theory*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1972.