

Excitações Eletrônicas
por
Impacto de Póstrons
via
Método Schwinger Multicanal

Felipe Arretche

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

Banca Examinadora

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

Prof. Dr. Eduardo Chaves Montenegro (IF/UFRJ)

Profa. Dra. Ione Iga (DQ/UFSCar)

Prof. Dr. José Antônio Roversi (IFGW/UNICAMP)

Prof. Dr. Luiz Marco Brescansin (IFGW/UNICAMP)

IFGW - UNICAMP

Campinas, 22 de Setembro de 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Ar69e

Arretche, Felipe

Excitações eletrônicas por impacto de pósitrons via
Método Schwinger multicanal / Felipe Arretche. --
Campinas, SP : [s.n.], 2006.

Orientador: Marco Aurélio Pinheiro Lima.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Excitação eletrônica. 2. Pósitrons. 3. Seção de
choque (Física nuclear). 4. Bases variacionais. 5. Moléculas.
I. Lima, Marco Aurélio Pinheiro. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Electronic excitations by positron impact in Schwinger multichannel method
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Electronic excitation
 2. Positrons
 3. Cross section (Nuclear physics)
 4. Variational basis
 5. Molecules
- **Área de concentração:** Física Atômica e Molecular
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Eduardo Chaves Montenegro
Prof^ª Ione Iga
Prof. José Antônio Roversi
Prof. Luiz Marco Brescansin
- **Data da defesa:** 22/09/2006
- **Programa de Pós Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE FELIPE ARRETCHÉ – RA 019642 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 22 / 09 / 2006.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Eduardo Chaves Montenegro – IF/UF RJ

Profa. Dra. Ione Iga – DQ/UFSCar

Prof. Dr. José Antonio Roversi – DEQ/IFGW/UNICAMP

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

Agradecimentos

Quatro anos. Quatro anos não são quatro dias, não são quatro meses, são, considerando inclusive o ano bissexto 1461 dias, 35064 horas, 126230400 segundos!!! Quatro anos foi praticamente o tempo de meu doutoramento. Cheguei em Campinas em Agosto de 2002 e estou defendendo esta tese em Setembro de 2006. Neste meio tempo, muita coisa aconteceu em minha vida. Mas como esta é uma seção de “agradecimentos” e não uma autobiografia, vamos a eles.

Começo agradecendo minha mãe, a dona Maria Terezinha da Silva Gonçalves. Obrigado por acreditar em mim, porque se nem sua mãe acredita em você, fica difícil ser feliz. Valeu mãe!!!

Meu pai, o seu Francisco Carlos Arretche, para os íntimos “Bigode” ou ainda “Chicão”. Nunca me incentivou a estudar Física mas também não atrapalhou. De qualquer forma, te agradeço por me ensinar que homens de verdade conquistam seu espaço com trabalho e perseverança. Valeu paquito!!!

E então agradeço minha Tia Marta. Mulher de qualidade, de garra, meu símbolo de força e superação pessoal. Você já sabe disso, mas mesmo assim vou escrever, para deixar registrado: quando eu crescer, quero ser que nem você!!!

E a minha vó? A dona Zenilda, mais conhecida como “dona Zuca”? Minha vó é minha “ídola” e me ensinou que o CONTEÚDO é muita mais importante do que a EMBALAGEM!!! Valeu vó!!!

E os amigos? El señor José Luiz Bernardo Diaz Polanco, famoso “Pepe”. Dividimos a mesma sala (D-35) por quatro longos anos. Eu aniquilando pósitrons e neurônios, e você modelando o espaço-tempo. Sem demagogia, acho que depois de nós, a sala D-35 nunca mais será a mesma, pelo menos não no quesito limpeza ... Agradeço também a sua caríssima esposa “Betty” Carrasco. Vocês foram e são muito importantes para mim. Obrigado.

E os colegas? Que tal agradecer ao Alex Bernardini, famoso “Lasanha”, corinthiano roxo (ninguém é perfeito), o genuíno porta-voz de uma nação. Ao George D.

Loula (Baiano) porque afinal de contas, viva o Megatron!! E por falar em Megatron, um agradecimento ao meu amigo Vágner Luís Silva, famoso “Cupim”. Um grande obrigado também aos colegas Ary(athemis), William (“Magal”), Giovana Gadioli, Daniel Rocco, André Guimarães, Júlio Garcia, Edgard Amorim e Ezequiel (“Bible Man”). Os irmãos Max e Sebastian Ujevick. E tem também a galera lá de casa: “Bolado” (cujo nome verdadeiro acreditem, é Júlio Tedesco), “Magnetar” (famoso Rogério Menezes de Almeida) e o grande Alexandre Magnus. Ok, também tem o Diego e o Fedor (cachorro). Valeu moçada!!!!

Agradeço aos meus ex-orientadores: professor Sérgio Eduardo Michelin (Iniciação Científica) e Adriano Antônio Natale (Mestrado). Se não fosse por vocês, eu com certeza não teria chegado até aqui.

Agradeço também aos colegas do grupo de Física Atômica Molecular: Romarly, Sergio, Andreia Hisi, Eliane, Benedito Christy, Glória Pinho e a colega Adriana do Rocio Lopes.

Um agradecimento absolutamente especial ao amigo e colega Fernando Sato. Famoso Satão!!! Sem você, esta tese simplesmente não existiria. Só quem já passou pelo estresse de instalar os códigos-fonte do método de Schwinger multicanal sabe a dor de cabeça que é fazer esse negócio funcionar. MUITO OBRIGADO!!!! Agradeço também ao mestre Euclimar Passos da Silva pela orientação. Você me ensinou a montar “inputs”, a ler os “outputs” e acima de tudo, a entender o que não está no “manual”. Valeu mestre!!!

Por fim agradeço ao professor Marco Aurélio Pinheiro Lima pela oportunidade e orientação e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP pelo suporte financeiro de indubitável qualidade.

Resumo

Nesta tese investigamos a modelagem teórica de colisões pósitron-molécula no regime de baixas energias utilizando o método Schwinger multicanal.

Nosso objetivo inicial foi sofisticar o procedimento de cálculo do parâmetro de aniquilação Z_{eff} . Esta quantidade é diretamente proporcional a taxa de aniquilação de pósitrons com elétrons da nuvem molecular. Infelizmente o método subestima Z_{eff} com relação aos dados experimentais. Uma investigação mais detalhada sugere que esta deficiência está ligada a uma descrição pobre do cuspide elétron-pósitron na função de onda de espalhamento.

Para tanto, inserimos um potencial complexo tipo delta de Dirac na Hamiltoniana de espalhamento com o objetivo de melhorar o cálculo de aniquilação direta e possivelmente adaptá-lo para descrever o canal de formação do positrônio real.

Aplicação a sistemas modelo como átomo de He e molécula de H₂ mostraram que esta técnica alternativa produz resultados similares ao cálculo perturbativo usual. Neste sentido a discrepância entre o parâmetro de aniquilação teórico obtido via método Schwinger multicanal e os dados experimentais continua em aberto.

Recentemente o grupo da Universidade de San Diego, na Califórnia, desenvolveu um aparato experimental para medir seções de choque de excitação eletrônica de átomos e moléculas por impacto de pósitrons. O método Schwinger multicanal é o único que tem atacado sistematicamente este problema para moléculas na literatura. Neste trabalho, damos continuidade a este programa de pesquisa calculando seções de choque de excitação eletrônica para as moléculas de H₂ e CO com variados níveis de aproximação.

Nossos resultados indicam que as seções de choque integrais são insensíveis ao nível de acoplamento multicanal utilizado na modelagem da colisão e que efeitos de polarização podem ser particularmente importantes para energias imediatamente acima dos limiares de excitação eletrônica.

Finalmente, e este sem dúvida é o maior resultado desta tese, aprendemos a

tratar as bases variacionais usadas no cálculo de espalhamento. A evidência de que tal nível de maturidade foi atingido é a convergência das seções de choque com relação aos métodos de cálculo dos elementos de matriz da função de Green, anteriormente obtida somente por ajuste (popularmente conhecido como “chute”) do conjunto de primitivas Gaussianas utilizado no cálculo de espalhamento.

Abstract

In this thesis we investigate the theoretical modelling of positron-molecule collisions in low energy regime using the Schwinger multichannel method.

Our initial objective was to sophisticate the procedure of calculation of the annihilation parameter Z_{eff} . This quantity is directly proportional to the annihilation rate of positrons with molecular cloud electrons. Unhappily the method underestimates Z_{eff} compared to the experimental data. A more detailed investigation suggests that this deficiency is connected with a poor description of the electron-positron cusp of the scattering wave function.

To this end, we inserted a complex potential of Dirac delta type in the scattering Hamiltonian with the major objective of improving the direct annihilation calculation and possibly to adaptate it to describe the real positronium formation channel.

Application to model systems like He atom and H₂ molecule showed that this alternative technique produce similar results compared to the usual perturbative calculation. In this sense, the discrepancy between the theoretical annihilation parameter generated by Schwinger multichannel method and the experimental data remains as an open problem.

Recently the research group of San Diego University, in California, developed an experimental apparatus to measure electronic excitation cross sections for atoms and molecules by positron impact. The Schwinger multichannel method is the only that has sistematically attacked the problem for molecules in the literature. In this work, we continue this research program calculating electronic excitation cross sections for H₂ and CO molecules with varied degrees of approximation.

Our results indicate that integral cross sections are insensible to the level of multichannel coupling used in the collision model and that polarization effects can be particularly relevant for energies immediately above electronic excitation thresholds.

Finally, and this doubtless is the greater result of this thesis, we learnt to treat

the variational basis used in the scattering calculation. The evidence that such level of maturity was reached is the convergence of the cross sections by the methods of computation of the Green's function matrix elements, obtained before only by "guessing" of the set of primitive Gaussians employed in the scattering calculation.

Índice

1	Introdução	1
2	O Método Schwinger Multicanal para Póstrons	8
2.1	Apresentação do Método	8
2.2	Considerações Gerais Sobre o Espalhamento e^+ -Molécula	9
2.3	A Equação de Lippman-Schwinger	14
2.4	O Princípio Variacional de Schwinger (PVS)	15
2.5	O Método Schwinger Multicanal (SMC) para póstrons	19
3	Excitação Eletrônica por Impacto de Póstrons	22
3.1	Bases Variacionais para Espalhamento	24
3.2	Detalhes Computacionais	28
3.3	Resultados para Transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ da Molécula de H_2 : Aplicação da Técnica “Born na Base” (BSBA)	30
3.4	Resultados Multicanais para Excitação Eletrônica da Molécula de H_2	39
3.4.1	Resultados Multicanais	41
3.4.2	Conclusões obtidas com os estudos multicanais de excitação eletrônica do H_2	44
3.4.3	Estudo dos Efeitos de Polarização para a Transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow$ $B^1\Sigma_u^+$ da Molécula de H_2	49
4	Estudo Comparativo para Excitação Eletrônica da Molécula de H_2 por Impacto de Póstrons e de Elétrons	56
4.1	Método Teórico	57
4.2	Detalhes Computacionais	58
4.2.1	Resultados Preliminares: Primeira Aproximação de Born (FBA)	59
4.2.2	Acoplamentos Singlete-Tripleto: Técnica MOB-SCI	61

4.2.3	Transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$	62
4.2.4	Transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E,F^1\Sigma_g^+$	63
4.2.5	Transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$	66
4.2.6	Transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B'\Sigma_u^+$	69
4.2.7	Primeira Aproximação de Born como Padrão de Referência para Comparação de Espalhamento de Elétrons e Póstrons . . .	72
4.2.8	Conclusões obtidas neste Estudo Comparativo	76
5	Resultados para Excitação Eletrônica da Molécula de CO	78
5.1	Detalhes computacionais	81
5.2	Resultados para Aproximação Estática	81
5.3	Resultados com Polarização	87
5.4	Conclusões obtidas com o estudo de excitação eletrônica do CO . . .	92
6	Potencial Óptico para Aniquilação de Póstrons via Método Schwinger Multicanal	95
6.1	Introdução	95
6.2	Método Schwinger Multicanal com Potencial Óptico	98
6.3	Equação de Continuidade e Seção de Choque de Aniquilação	101
6.4	Resultados e Discussão	106
6.5	Conclusões sobre o Potencial Óptico no Método Schwinger Multicanal	112
7	Conclusões Gerais e Perspectivas para o Futuro	113
8	Apêndice I: Bases Gaussianas para cálculos multicanais com a molécula de H₂	116
8.1	Base 1	116
8.2	Base 2	116
9	Apêndice II: Procedimento de “Born-Closure” (BSMC)	119

10 Apêndice III: Métodos de Cálculo dos Elementos de Matriz Associados a Função de Green no Método Schwinger Multicanal	120
10.1 Função de Green no método Schwinger Multicanal	120
10.2 Método de Inserção α	122
10.3 Método de Inserção k	124
10.4 Método de Inserção $3dk$	124
10.5 Comentários sobre a convergência dos métodos de Inserção k e $3dk$.	125
11 Apêndice IV: Detalhes Computacionais sobre a Base Utilizada no Cálculo de Excitação Eletrônica da Molécula de CO	128
12 Apêndice V: Bases Gaussianas para He e H₂ utilizadas nos cálculos com potencial óptico	131
13 Bibliografia	134

1 Introdução

Já faz longo tempo desde que os filósofos gregos Leucipo e Demócrito propuseram que as substâncias seriam formadas por unidades fundamentais e indivisíveis as quais ficaram conhecidas como "átomos" ¹.

Se pedirmos a uma criança para que ela descreva o Universo ao seu redor, muito provavelmente sua descrição será feita em termos de elementos que lhe são familiares tais como nuvens, árvores, animais, etc. Em nossa experiência cotidiana identificamos com certa facilidade os estados sólido, líquido e gasoso de organização da matéria, mas é muito difícil visualizar a natureza discreta das substâncias e objetos. Isto explica porque a teoria atômica só ganhou força com os avanços dos estudos das reações químicas, especialmente as leis estequiométricas juntamente com o desenvolvimento da teoria cinética dos gases. Atualmente podemos dizer que não há dúvidas quanto a existência de átomos. Sem dúvida acreditamos na tabela periódica!

O conceito "átomo" está intimamente ligado à teoria quântica. É desconhecido para este autor, qualquer modelo atômico fundamentado nos princípios da física clássica que consiga descrever com sucesso os espectros de absorção e emissão dos elementos químicos por exemplo.

O que a mecânica quântica nos ensina, entre tantas lições, é que na escala microscópica ($< 10^{-9} m$), as propriedades corpusculares e ondulatórias precisam ser descritas de forma unificada. São como "diferentes faces da mesma moeda".

Apesar do grande e indubitável sucesso do modelo atômico, ainda não entendemos plenamente vários aspectos da dinâmica de interação entre átomos e moléculas. As ligações químicas entre metais, a dinâmica de reações químicas entre elementos tipo "terras-raras" e a modelagem de propriedades magnéticas principalmente de ligas amorfas são alguns dos problemas que ainda esperam por uma visão mais esclarecedora. Contudo, já somos capazes de simular reações químicas através de

¹A palavra "átomo" vem do grego e significa indivisível.

cálculos *ab initio*² para sistemas de tamanho modesto com resultados relativamente satisfatórios.

O atual estágio tecnológico já permite a criação e armazenamento, ainda que por um curto espaço de tempo, de antiátomos de hidrogênio [1]. Em breve outras espécies exóticas como antimoléculas também devem ser sintetizadas. Com este cenário, há um grande estímulo para que a comunidade científica busque compreender a dinâmica de reações entre espécies químicas de matéria e antimatéria.

O estudo de colisões pósitron-molécula faz parte deste desafio. Em especial, estudos específicos sobre pósitrons e moléculas encontram aplicação direta principalmente em física de estado sólido, astrofísica, biofísica e física médica.

Historicamente, a descoberta dos pósitrons representa um dos maiores sucessos da moderna física teórica. A partir da segunda metade da década de 20 do século passado, Gordon e Klein (1926) propuseram uma equação de onda invariante por transformações de Lorentz, a chamada equação de Klein-Gordon. Rapidamente, percebeu-se que esta equação apresentava soluções com densidade de probabilidade negativa mesmo para sistemas livres de interação com campos externos. Esta característica tornava a interpretação das soluções problemática. Ento, em 1928, Dirac apresentou uma forma de contornar o problema. Para tanto, Dirac fatorou a equação de Klein-Gordon, obtendo uma suposta equação relativística para o "elétron". Esta ficou conhecida como "equação de Dirac". Suas soluções apresentavam estados com energia positiva e negativa³.

É preciso ter em mente que em 1928 os nêutrons ainda não haviam sido descobertos e que o modelo atômico, tal como o conhecemos hoje, ainda estava literalmente

²"*Ab initio*" é uma expressão que vem do latim e significa "primeiros princípios". Por cálculos de primeiros princípios nos referimos a processos de modelagem teórica que não necessitem de dados de entrada que obrigatoriamente tenham de ser obtidos de dados experimentais ou que contenham fatores de parametrização que permitam "ajustar" resultados.

³Embora as densidades de probabilidade associadas fossem positivas.

nascendo. A natureza dos estados de energia negativa foi tema de caloroso debate. Estes foram inicialmente associados aos prótons. Com o desenvolvimento dos desdobramentos teóricos, Dirac propôs a existência de um "mar de partículas", o famoso "mar de Dirac" no qual os estados de energia negativa estariam imersos. As partículas com energia positiva que observamos em nosso Universo seriam fruto de excitações de estados de energia negativa originalmente imersos neste "mar". Como consequência direta de tal interpretação, deveriam existir na natureza, partículas idênticas aos elétrons em massa, mas cuja carga elétrica intrínseca deveria ser positiva. Em 1932, Anderson observou pela primeira vez a presença de tais partículas em raios cósmicos, o que lhe conferiu o prêmio Nobel de 1936 por tal descoberta.

Em física de estado sólido, pósitrons são utilizados como ferramentas para identificar defeitos e vacâncias em redes cristalinas [2]. O estudo do alargamento Doppler da radiação de aniquilação também é utilizado para caracterizar superfícies [3]. Pósitrons são relevantes em vários ambientes astrofísicos. Entre eles citamos estrelas supernovas [4], pulsares [5], manchas solares [6], meio interestelar [7], raios cósmicos [8] e com relativo destaque na literatura da área, no centro de nossa galáxia [9, 10]. Em medicina, a técnica de tomografia de pósitrons⁴ [11] permite monitorar o estado e o funcionamento de organismos vivos com grande precisão e qualidade de informação.

Como podemos perceber, a área de pósitrons oferece grandes desafios para o futuro próximo. Aparte das technicalidades de cada subárea, os avanços tecnológicos necessitarão do desenvolvimento da ciência básica envolvida. E é no contexto da física básica de pósitrons que apontamos os dois problemas que trabalhamos nesta tese: cálculo do parâmetro de aniquilação Z_{eff} e cálculo de seções de choque de excitação eletrônica.

Em geral os métodos *ab initio* que hoje são usados para estudar colisões pósitron-molécula foram originalmente criados para estudar colisões elétron-molécula. Este

⁴Também conhecida como PET ou Positron Emission Tomography.

é o caso do método Schwinger multicanal para pósitrons [12], método com o qual desenvolvemos os resultados aqui apresentados.

Em sua primeira versão, o método calculava seções de choque elásticas integrais e diferenciais. Em 1994, da Silva *et al.* [13] adaptaram o método para calcular o parâmetro de aniquilação Z_{eff} . Esta grandeza foi originalmente interpretada como o número efetivo de elétrons que participam da aniquilação. Em verdade, os dados experimentais apresentam em geral $Z_{eff} > Z$ (número de elétrons da molécula) e por isso a interpretação original foi abandonada.

Com códigos computacionais prontos e operantes, o método foi então aplicado a vários sistemas: H_2 [16], N_2 , C_2H_2 [17] e C_2H_4 [18]. As seções de choque elásticas e os parâmetros de aniquilação, de forma geral, tinham boa concordância com os dados experimentais.

Contudo, um equívoco na programação dos elementos de matriz envolvidos no cálculo de Z_{eff} foi detectado [19]. Todos os parâmetros de aniquilação calculados até aquele momento haviam sido erroneamente multiplicados por Z (número de elétrons do sistema). Isto significa que a concordância com os valores experimentais para Z_{eff} era puramente fortuita e que os valores de Z_{eff} realmente produzidos pelo SMC sempre estiveram subestimados com relação aos dados experimentais.

O que poderia explicar a discrepância entre os valores de Z_{eff} calculados pelo SMC e os dados experimentais para Z_{eff} ? Na ocasião da detecção do erro, um grande esforço foi empreendido no sentido de verificar se os códigos computacionais apresentavam algum outro tipo de problema. Nada foi encontrado. Um exame mais cuidadoso da literatura revelou que outros métodos também sofriam do mesmo problema [20] e que, a subaniquilação poderia estar relacionada à uma descrição pobre do ponto de encontro do pósitron com os elétrons do alvo ⁵. Uma descrição

⁵Este ponto é chamado de cúspide da função de onda de espalhamento e ocorre justamente quando pósitron e elétron ocupam a mesma posição do espaço ($\vec{r}_p = \vec{r}_i$, onde “i” é o i-ésimo elétron).

mais sofisticada do cuspide elétron-pósitron da função de onda de espalhamento poderia produzir melhores valores para Z_{eff} [21]. Assim, o objetivo inicial desta tese foi sofisticar o cálculo do parâmetro de aniquilação. Varella *et al.* [19] observaram que determinados esquemas de combinação linear de funções primitivas Gaussianas⁶ melhoravam, ainda que de forma tímida, o valor de Z_{eff} . No sentido de aprender a escolher funções para melhorar este cálculo, o projeto de pesquisa tratou da inserção de um potencial complexo na Hamiltoniana de espalhamento afim de simular a aniquilação do pósitron como um processo de absorção. Mais do que isso, como veremos, o referido potencial tem a forma de uma função delta de Dirac na superposição das coordenadas do pósitron com os elétrons do alvo. Com esta técnica, a função de onda de espalhamento passa a carregar informação sobre a aniquilação⁷ e isto pode ser útil para melhor descrever o cuspide. Na pior das hipóteses, esta técnica pode, pelo em menos em princípio, ser estendida para energias mais altas, onde outros canais colisionais inelásticos estão presentes, leia-se principalmente ionização e formação de positrônio, e o cálculo perturbativo deixa de ser válido. É preciso ter em mente que as investigações teóricas e experimentais acerca de Z_{eff} são realizadas principalmente na faixa de energias térmicas (meV's) tal que, chamamos de "energias mais altas" aquelas que envolvam a presença de demais canais colisionais além do elástico

Como o caro leitor verá ao longo da tese, os cálculos com o potencial óptico não resolveram o "problema do fator Z", mas naturalmente conduziram a questionamentos sobre a qualidade das bases variacionais construídas a partir das bases de Gaussianas primitivas.

Embora o problema de aniquilação tenha sido o primeiro a ser cronologicamente

⁶Como espero fique claro ao longo da tese, o método Schwinger multicanal usa esta modalidade de funções para representar os orbitais dos elétrons e de espalhamento do pósitron.

⁷O cálculo original de Z_{eff} é feito via teoria de perturbação o que na prática significa que a Hamiltoniana considera exclusivamente o potencial coulombiano de interação do pósitron com o sistema molecular (elétrons mais núcleos).

abordado nestes trabalhos de doutoramento, o “carro-chefe” desta tese são os resultados para excitação eletrônica. Em 1994, Lino *et al.* [22] fez a primeira aplicação do método neste campo calculando a seção de choque de excitação eletrônica para o primeiro estado eletrônico disponível em ordem crescente de energia da molécula de H₂: transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$. Alguns anos depois, Sullivan *et al.* [24] mediram esta seção de choque além de outras transições para N₂ e Ar. A comparação dos dados experimentais com o cálculo de Lino *et al.* [22] foi muito animadora inspirando o grupo a atacar a excitação eletrônica da molécula de N₂ [25, 26].

Os trabalhos com este sistema trouxeram grande aprendizado. Observou-se que as seções de choque de excitação eletrônica podem apresentar ressonâncias não-físicas devido a deficiências dos vetores da base de espalhamento. O problema de construção e confecção de bases variacionais para espalhamento foi atacado e uma técnica para avaliação das mesmas foi desenvolvida. Nesta tese, estendemos esta aos sistemas H₂ e CO, procurando então explorar a física de excitação eletrônica com resultados bem confiáveis do ponto de vista de cálculos *ab initio*.

Chamamos a atenção para o fato de que o problema de excitação eletrônica foi pouco explorado até os dias de hoje. Neste sentido, esta tese tem o objetivo de ser um primeiro passo em direção a futuras aplicações para outros sistemas, principalmente alvos poliatômicos tais como CO₂, H₂O, CH₂O, entre outros, além de servir como base para futuras extensões do método em direção a outros canais inelásticos, em especial ionização e formação de positrônio.

O conteúdo desta tese está organizado da seguinte maneira: no primeiro capítulo apresentamos a ferramenta teórica que utilizamos para realizar nossos cálculos, a saber, o método Schwinger multicanal para pósitrons. No capítulo seguinte introduzimos o problema de excitação eletrônica por impacto de pósitrons, desenvolvendo o tema em cima dos resultados obtidos para a molécula de H₂. Neste capítulo o leitor poderá apreciar toda a evolução dos resultados no que se refere ao problema das bases variacionais para espalhamento. Na sequência, apresentamos resultados

de um estudo comparativo para excitação eletrônica da molécula de H_2 por impacto de elétrons e pósitrons. Ainda no tema de excitação eletrônica, apresentamos no capítulo final resultados para a molécula de CO. No penúltimo capítulo apresentamos o trabalho com o potencial óptico para cálculo do parâmetro de aniquilação. Finalmente, no último capítulo expomos as conclusões gerais que estes trabalhos de tese nos permitiram obter sobre os temas investigados.

2 O Método Schwinger Multicanal para Póstrons

2.1 Apresentação do Método

O Método Schwinger Multicanal (SMC) ⁸ é um método *ab initio* originalmente desenvolvido para calcular seções de choque elétron-molécula. Seus dois pilares fundamentais são o Princípio Variacional de Schwinger (PVS) e sua natureza multicanal, a qual permite o estudo de competição entre canais energeticamente acessíveis [27] em uma dada colisão.

Dois artigos apresentam o SMC na literatura. No primeiro trabalho, intitulado “Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation” [28], o PVS foi desenvolvido, via equação de Lippman-Schwinger, para levar em conta processos além da aproximação estático-troca ⁹, incluindo também colisões inelásticas. O método foi aplicado ao espalhamento de elétrons por átomos de hidrogênio e as características de convergência dos deslocamentos de fase (“*phase shifts*”) foram analisadas e comparadas com cálculos similares disponíveis na época. A rápida convergência dos deslocamentos de fase e a flexibilidade das funções de base foram os principais aspectos positivos observados.

O segundo artigo, de título “Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules”, é de fato o trabalho que apresenta o SMC [29] na forma mais próxima pela qual o conhecemos e utilizamos hoje. O método foi sofisticado para considerar alvos moleculares de geometria arbitrária e efeitos de polarização por primeiros princípios (tratamento *ab initio*).

A primeira aplicação do método foi publicada conjuntamente [30]. Trata-se de

⁸Na literatura da área, o método Schwinger multicanal é usualmente referenciado pela sigla “SMC”, do inglês: Schwinger Multichannel Method.

⁹Na aproximação estática, as funções de onda do alvo permanecem congeladas durante os cálculos de espalhamento. O efeito de troca é considerado através da antissimetria da função de onda de espalhamento.

um estudo de excitação eletrônica da transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ da molécula de H_2 por impacto de elétrons. Nesta primeira aplicação, basicamente uma modelagem colisional a dois canais, foram calculadas seções de choque diferenciais e integrais para excitação do estado $b^3\Sigma_u^+$ por impacto de elétrons com energias entre 13 e 30 eV. Detalhes sobre a formulação teórica foram publicados mais tarde [31] afim de esclarecer várias passagens técnicas relevantes para uma melhor compreensão do funcionamento do método.

Com o desenvolvimento de feixes de pósitrons de baixas energias [32], o estudo de colisões pósitron-molécula passou a ser igualmente acessível e interessante para investigação teórica. O SMC foi então adaptado para considerar espalhamento de pósitrons [12]. Aplicações do método foram desenvolvidas para H_2 [16], N_2 , C_2H_2 [17] e C_2H_4 [18] concentrando-se no cálculo de seções de choque elásticas e parâmetro de aniquilação (Z_{eff}), além de cálculos de excitação eletrônica por impacto de pósitrons sobre os quais discorreremos mais detalhadamente ao longo desta tese.

2.2 Considerações Gerais Sobre o Espalhamento e^+ -Molécula

Começamos estabelecendo as definições básicas necessárias para tratar o problema de colisão e^+ -molécula no regime de baixas energias (\approx eV): consideremos uma molécula neutra composta por M núcleos e N elétrons. Denotamos as coordenadas nucleares do A -ésimo núcleo por \vec{R}_A e as coordenadas do j -ésimo elétron por \vec{r}_j . A coordenada da partícula incidente é denotada por \vec{r}_{N+1} .

Definimos a Hamiltoniana de espalhamento H_{N+1} no referencial de repouso da molécula:

$$H_{N+1} = T_{N+1} + H_N + V. \quad (1)$$

Nesta expressão, T_{N+1} é o operador de energia cinética do projétil incidente,

H_N é a Hamiltoniana eletrônica molecular no espírito da aproximação de Born-Oppenheimer e V é o potencial de interação entre o projétil e o alvo. Consideramos o potencial de interação como sendo de natureza puramente coulombiana:

$$V = V_{e^+, Nucl} + V_{e^+, e^-} = + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_A|} - \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j|}. \quad (2)$$

O primeiro termo, refere-se a interação pósitron-núcleos e o segundo a interação pósitron-elétrons. Z_A refere-se ao número atômico do A-ésimo núcleo.

É importante observar que ao considerarmos este potencial, estamos desprezando outras interações formalmente presentes tais como spin-órbita e interação hiperfina por exemplo. Este expediente é justificado porque não trabalhamos com sistemas que contenham elétrons desemparelhados¹⁰ e cujas interações magnéticas são pouco apreciáveis. Neste caso, as interações que envolvem momento angular intrínseco, leia-se spin-órbita e spin-spin, podem ser desprezadas. A “velocidade” dos elétrons em átomos ou moléculas é diretamente proporcional ao número atômico. Como basicamente trabalhamos com sistemas formados por átomos presentes nos dois primeiros períodos (linhas) da tabela periódica, não precisamos considerar correções relativísticas, o que exclui do nosso tratamento, as interações hiperfinas. O mesmo não seria válido se trabalhássemos com moléculas como AgH e UH por exemplo.

Dados o estado quântico da molécula imediatamente antes da colisão e a energia do projétil incidente, desejamos obter as autofunções de espalhamento $\Psi_{\vec{k}_i}$ que satisfazem a equação de Schroedinger¹¹:

$$H_{N+1} \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) = E \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}). \quad (3)$$

\vec{k}_i é um rótulo associado a função de onda de espalhamento porque as soluções

¹⁰Em subníveis d ou f por exemplo.

¹¹Formalmente cada partícula possui quatro graus de liberdade, a saber três espaciais denotados pelo vetor posição \vec{r} e um de momento angular intrínseco ou grau de liberdade de spin ω . Para simplificar a notação, vamos escrever as equações considerando somente os graus de liberdade espaciais e faremos menção aos graus de liberdade de spin quando for necessário.

dependem da energia do projétil incidente.

Denotando por “ i ” e “ f ” os estados inicial e final respectivamente do sistema projétil-alvo, a conservação de energia estabelece que:

$$E = \frac{k_i^2}{2} + \varepsilon_i = \frac{k_f^2}{2} + \varepsilon_f \quad (4)$$

onde ε_i e ε_f são autoenergias inicial e final do alvo molecular. k_i e k_f são os módulos dos vetores de onda inicial e final da partícula espalhada. A equação (4) é responsável pela determinação dos canais abertos (energeticamente acessíveis) e fechados (acessíveis apenas virtualmente¹²) no processo colisional.

No tratamento que aqui mostramos, supomos conhecidas as autofunções e autoenergias do alvo molecular, representado pela Hamiltoniana H_N :

$$H_N \Phi_\alpha(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \varepsilon_\alpha \Phi_\alpha(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (5)$$

Como estamos considerando um processo de natureza quântica, existe uma probabilidade de que alvo e projétil não interajam. Para tanto basta considerarmos o potencial de interação da equação (1) identicamente nulo. Neste caso, as autofunções da Hamiltoniana de espalhamento são da forma

$$S_{\vec{k}_i} = \Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} \quad (6)$$

e $S_{\vec{k}_i}$ é dita a solução do problema sem interação ou solução homogênea.

Por outro lado, havendo espalhamento, as partículas do feixe incidente serão defletidas formando um certo ângulo com a direção de incidência, representado por coordenadas (θ, ϕ) . Desconsiderando canais de rearranjo¹³, impomos a seguinte

¹²Estados virtuais são aqueles que podem existir por um intervalo de tempo $\Delta t \approx \hbar/\Delta E$, mesmo que não sejam diretamente observáveis.

¹³Canais de rearranjo são canais colisionais cujos produtos são diferentes dos reagentes. Por exemplo, o canal de formação de positrônio real



é um canal de rearranjo pois no estado final não temos mais um pósitron e uma molécula e sim um positrônio e um íon molecular.

condição de contorno sobre a função de onda de espalhamento

$$\Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) \xrightarrow{|\vec{r}_{N+1}| \rightarrow \infty} S_{\vec{k}_i} + \sum_f^{can.abertos} f^{i \rightarrow f}(\theta, \phi) \times \Phi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \times \frac{e^{\pm i|\vec{k}_f||\vec{r}_{N+1}|}}{|\vec{r}_{N+1}|}. \quad (8)$$

O primeiro termo representa a probabilidade de que não haja interação entre a partícula incidente e o potencial espalhador. Somado a ele, temos um termo que representa a onda espalhada. Trata-se de uma onda esférica¹⁴, modulada por uma função complexa $f^{i \rightarrow f}(\theta, \phi)$ chamada **amplitude de espalhamento**. A amplitude de espalhamento expressa a intensidade relativa das probabilidades dos canais colisionais (probabilidade de que o alvo fique no estado Φ_f após a colisão) assim como a informação relativa as direções de deflexão das partículas do feixe incidente (dependência (θ, ϕ)). A figura 1 ilustra a condição de contorno expressa pela equação (8).

Seguindo o tratamento apresentado por Joachain [33], associamos a amplitude de espalhamento a densidade de corrente espalhada através da forma assintótica da função de onda de espalhamento (equação (8)). Com esta prescrição obtemos a expressão que nos permite calcular a seção de choque diferencial¹⁵ :

$$\frac{d\sigma^{i \rightarrow f}}{d\Omega} = \frac{|\vec{k}_f|}{|\vec{k}_i|} |f^{i \rightarrow f}(\hat{k}_i, \hat{k}_f)|^2. \quad (10)$$

¹⁴O sinal positivo do termo exponencial representa uma onda esférica emergindo a partir do centro espalhador enquanto o sinal negativo representa a mesma onda, mas convergindo do espaço exterior para o centro espalhador.

¹⁵Observe que a dependência da amplitude de espalhamento foi reescrita como

$$f^{i \rightarrow f}(\theta, \phi) \rightarrow f^{i \rightarrow f}(\hat{k}_i, \hat{k}_f). \quad (9)$$

Estamos apenas usando uma notação mais geral, sem nenhuma perda de informação pois os ângulos θ e ϕ são definidos com relação as direções relativas entre os versores \hat{k}_i e \hat{k}_f .

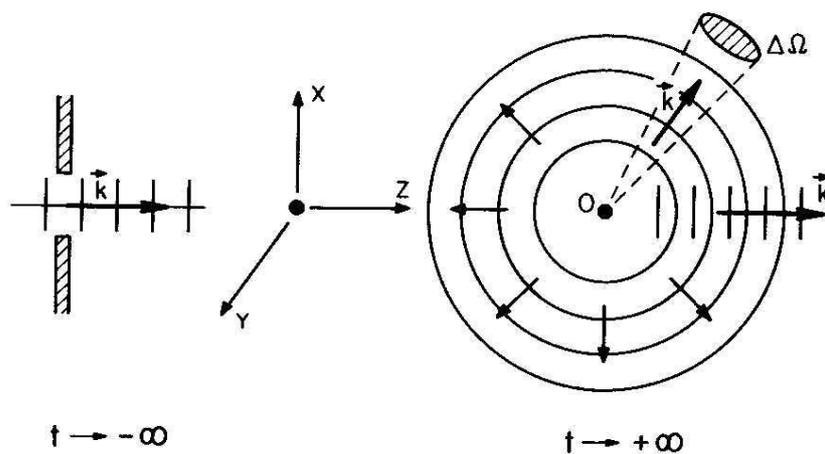


Figura 1: Ilustração pictórica da condição de contorno imposta sobre a função de onda de espalhamento. Em $t \rightarrow -\infty$ o pósitron é uma partícula livre a qual associamos uma onda plana com vetor de onda \vec{k}_i . “Muito” tempo após a colisão, em $t \rightarrow +\infty$, o pósitron é representado por uma onda esférica que emerge do alvo e é espalhada em uma direção (θ, ϕ) a qual associamos um ângulo sólido $\Delta\Omega$.

2.3 A Equação de Lippman-Schwinger

Fundamental para a compreensão do SMC, é o entendimento da equação de Lippman-Schwinger. Como veremos, o SMC é um método concebido a partir de uma equação de Lippman-Schwinger modificada.

Partimos da Hamiltoniana de espalhamento H_{N+1} reescrevendo-a como:

$$H_{N+1} = H_0 + V \quad (11)$$

onde

$$H_0 = H_N + T_{N+1}. \quad (12)$$

Conhecemos os autoestados de H_0 :

$$H_0 S_{\vec{k}_i}^{\vec{r}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) = E S_{\vec{k}_i}^{\vec{r}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) \quad (13)$$

e reescrevemos a equação de espalhamento (3) como

$$(E - H_0) \Psi_{\vec{k}_i}^{\vec{r}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) = V \Psi_{\vec{k}_i}^{\vec{r}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}). \quad (14)$$

O lado direito da igualdade é chamado termo inhomôgeo. A solução geral para esta equação é:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{\vec{r}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) = S_{\vec{k}_i}^{\vec{r}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) + [E - H_0]^{-1} V \Psi_{\vec{k}_i}^{\vec{r}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_{N+1}) \quad (15)$$

que é a equação de Lippman-Schwinger. Note que quando $V \rightarrow 0$ temos $\Psi_{\vec{k}_i}^{\vec{r}} \rightarrow S_{\vec{k}_i}^{\vec{r}}$. A equação de Lippman-Schwinger é normalmente apresentada nos livros texto como:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) = S_{\vec{k}_i}^{\vec{r}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) + G_0^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) \quad (16)$$

onde $G_0^{(\pm)}$ é a função de Green dada por

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon}. \quad (17)$$

O fator $i\epsilon$ é uma forma alternativa de contornar os pólos da função de Green (veja seção 5.1 da referência [33]). A função de Green com o fator “ $+i\epsilon$ ” é dita “outgoing” por expressar a condição de contorno na qual temos uma onda esférica evoluindo a partir do centro espalhador para o espaço ao redor e a função de Green com fator “ $-i\epsilon$ ” é chamada “ingoing” por representar o reverso temporal do processo de espalhamento, ou seja, uma onda esférica convergindo para a região do centro espalhador para formar o feixe incidente. O subscrito “0” refere-se ao fato de que esta é uma função de Green pura. Em seções futuras, consideraremos uma função de Green projetada que denotaremos por G_P . Usando os operadores unidade no espaço definido pelos autoestados do alvo ¹⁶

$$1_N = \sum_l \int_l |\Phi_l\rangle \langle \Phi_l|, \quad (18)$$

a unidade no espaço dos autoestados de partícula livre

$$1_{N+1} = \int d^3k |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| \quad (19)$$

mais a prescrição de conservação de energia (4), temos que a função de Green pode ser escrita como:

$$G_0^{(\pm)} = \sum_l \int_l \frac{\int d^3k |\Phi_l \mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k} \Phi_l|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}. \quad (20)$$

Com estas considerações iniciais de caráter geral, partimos para a discussão do Princípio Variacional de Schwinger.

2.4 O Princípio Variacional de Schwinger (PVS)

Vamos agora derivar o princípio variacional de Schwinger na sua forma bilinear [31]. Considerando a equação de Lippman-Schwinger (16), podemos multiplicá-la pelo potencial V ,

$$V\Psi_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) = VS_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) + VG_0^{(\pm)}V\Psi_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) \quad (21)$$

¹⁶A integral sobre o índice “ l ” refere-se a parte contínua do espectro de autoestados do alvo.

e reescrevê-la compactamente como:

$$A^{(\pm)}\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = VS_{\vec{k}_i} \quad (22)$$

onde

$$A^{(\pm)} = V - VG_0^{(\pm)}V. \quad (23)$$

Existem duas representações integrais para a amplitude de espalhamento, baseadas nas duas possíveis condições de contorno (veja o capítulo 5 da referência [33])¹⁷:

$$f^{i \rightarrow f} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (24)$$

e

$$f^{i \rightarrow f} = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (25)$$

Comparando (22) e (25), vemos que é possível escrever uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento baseada no operador $A^{(+)}$:

$$f^{i \rightarrow f} = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (26)$$

Somando as duas primeiras expressões para a amplitude de espalhamento e subtraindo a terceira, obtemos a seguinte forma bilinear¹⁸ para a amplitude de espalhamento:

$$f^{i \rightarrow f} \equiv -\frac{1}{2\pi} \{ \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \}. \quad (27)$$

No contexto do cálculo variacional, esta expressão pode ser entendida como um funcional¹⁹ das funções de onda de espalhamento:

$$f^{i \rightarrow f} = f^{i \rightarrow f} [\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}, \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}]. \quad (28)$$

¹⁷Na referência citada, as amplitudes possuem a mesma forma funcional, mas com o fator multiplicativo $-2\pi^2$. Podemos obter o fator $-1/2\pi$ considerando a normalização adotada aqui mais a transformação em unidades atômicas para o potencial.

¹⁸A expressão (27) é conhecida como forma bilinear do PVS porque é duplamente linear em $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ e $\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}$.

¹⁹Grosso modo, um funcional é uma função de funções.

Supondo que conhecemos as soluções da equação de Lippman-Schwinger

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}; \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \quad (29)$$

tomamos variações em primeira ordem das funções de onda

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rightarrow \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + \delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \quad (30)$$

$$\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \rightarrow \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} + \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \quad (31)$$

e inserimos estas na equação (27). Com tal procedimento, obtemos que a variação funcional da amplitude de espalhamento é nula

$$\delta f = 0 \quad (32)$$

desde que as equações

$$A^{(+)}|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V|S_{\vec{k}_f}^{(+)}\rangle. \quad (33)$$

e

$$(A^{(+)})^{\dagger}|\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle = V|S_{\vec{k}_i}^{(-)}\rangle. \quad (34)$$

sejam satisfeitas. Como, por hipótese, $\{\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}, \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}\}$ satisfazem a equação de Lippman-Schwinger, a condição de estabilidade variacional para o funcional (27) exige que

$$[A^{(+)}]^{\dagger} = A^{(-)}. \quad (35)$$

Expandimos as funções de onda de espalhamento em um conjunto de funções tentativas ou configurações $\{\chi_{\mu\nu}\}$:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle = \sum_{\mu\nu} a_{\mu\nu}^{(\pm)} |\chi_{\mu\nu}\rangle \quad (36)$$

Cada configuração corresponde ao produto de um autoestado do alvo (Φ_{μ}) por um orbital de espalhamento do projétil (φ_{ν}):

$$\chi_{\mu\nu}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = \Phi_{\mu}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes \varphi_{\nu}(\vec{r}_{N+1}) \quad (37)$$

Inserindo a expansão (36) para as funções de onda na amplitude de espalhamento (27) e determinando os valores dos coeficientes $\{a_{\mu\nu}\}$ para os quais a amplitude de espalhamento é extrema,

$$\frac{\delta f}{\delta a_{\mu\nu}^{(\pm)}} = 0 \quad (38)$$

para qualquer $(\mu\nu)$, obtemos:

$$a_{\mu\nu}^{(+)} = \sum_{\beta\gamma} [(A^{(+)-1}]_{\mu\nu,\beta\gamma} \langle \chi_{\beta\gamma} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (39)$$

e

$$a_{\mu\nu}^{(-)} = \sum_{\beta\gamma} [(A^{(+)-1}]_{\mu\nu,\beta\gamma} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_{\beta\gamma} \rangle \quad (40)$$

com

$$A_{\mu\nu,\beta\gamma}^{(+)} = \langle \chi_{\mu\nu} | A^{(+)} | \chi_{\beta\gamma} \rangle \quad (41)$$

que resultam na expressão de trabalho do SMC:

$$f^{i \rightarrow f} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\lambda} \sum_{\rho} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_{\lambda} \rangle [(A^{(+)-1}]_{\lambda\rho} \langle \chi_{\rho} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (42)$$

onde $[(A^{(+)-1}]$ é a matriz inversa de $\langle \chi_{\lambda} | A^{(+)} | \chi_{\rho} \rangle$. Nesta notação temos índices $\lambda \equiv (\mu, \nu)$ e $\rho \equiv (\beta, \gamma)$. Por comparação entre (27) e (42) a função de onda de espalhamento é dada por:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = \sum_{\lambda} \sum_{\rho} |\chi_{\lambda} \rangle [(A^{(+)-1}]_{\lambda\rho} \langle \chi_{\rho} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle . \quad (43)$$

A aplicação prática da amplitude de espalhamento considerada em (42) é inviável. O operador $A^{(\pm)}$ ²⁰ está relacionado a função de Green, a qual, por sua vez, conforme definida em (20), inclui todo o espectro de autoestados do alvo, inclusive os do contínuo o que torna a implementação computacional deste operador, pelo meno nesta forma, impraticável.

²⁰Equação (23).

2.5 O Método Schwinger Multicanal (SMC) para pósitrons

A necessidade de incluir os autoestados do contínuo do alvo para calcular a função de Green (via operador $A^{(+)}$) torna impraticável o cálculo da amplitude de espalhamento $f^{i \rightarrow f}$ tal como prescrita pela expressão (42).

Como alternativa para contornar esta dificuldade, consideramos uma função de Green que leve em conta apenas os canais abertos no processo colisional. Formalmente esta função de Green pode ser construída considerando um operador de projeção P definido no subespaço de canais abertos,

$$P \equiv \sum_l^{abertos} |\Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rangle \langle \Phi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|. \quad (44)$$

Em verdade, o método Schwinger multicanal para pósitrons, tal como o aplicamos nos dias de hoje, não possui todos os canais energeticamente acessíveis no processo colisional. Em outras palavras, o espaço definido pelo projetor P é incompleto. Observe que P compreende exclusivamente estados eletrônicos "puros", pois não resolvemos as estruturas vibracional e rotacional dos mesmos (aproximação de núcleos fixos). Também não temos estados eletrônicos tipo íon, explicitamente presentes nos processos de formação de positrônio ou ionização direta, além de trabalharmos exclusivamente com sistemas cujo estado fundamental seja tipo "camada fechada" (elétrons emparelhados).

Aplicando este projetor sobre a equação de Lippman-Schwinger (16) obtemos,

$$P\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = PS_{\vec{k}_i} + PG_0^{(+)}V\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = S_{\vec{k}_i} + G_P^{(+)}V\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \quad (45)$$

onde $G_P^{(+)}$ é uma função de Green que considera exclusivamente canais abertos, cujo número e conjunto podem, pelo menos em princípio, serem definidos como dados de entrada do problema:

$$G_P^{(+)} = PG_0^{(+)} = \sum_l^{abertos} \frac{\int d^3k |\Phi_l \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} \Phi_l|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} + i\epsilon}. \quad (46)$$

A exemplo do que foi feito na seção anterior, multiplicamos a equação de Lippman-Schwinger projetada (45) pelo potencial V e reescrevemos esta equação como:

$$A^{(+)}\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = VS_{\vec{k}_i} \quad (47)$$

onde

$$A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V. \quad (48)$$

Parece que resolvemos o problema, mas, vimos que para que a amplitude de espalhamento seja um funcional variacionalmente estável, é necessário que

$$[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}. \quad (49)$$

Aplicando esta condição ao operador $A^{(+)}$ acima, verificamos que tal condição só será satisfeita se

$$[V, P] = 0 \quad (50)$$

o que em geral não é válido. Para resolver este problema, precisamos reescrever o operador $A^{(+)}$.

Para tanto, procedemos da seguinte maneira. Consideramos um segundo projetor Q sobre o subespaço de canais fechados do alvo:

$$Q \equiv 1 - P. \quad (51)$$

Partimos da equação de Schroedinger, particionando a função de onda de espalhamento nos subespaços de canais abertos e fechados [12],

$$(E - H_{N+1})[P + Q]\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = \hat{H}[P + Q]\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = 0 \quad (52)$$

onde definimos

$$\hat{H} \equiv E - H_{N+1} = E - H_0 - V \equiv \hat{H}_0 - V. \quad (53)$$

Considerando o termo do subespaço de canais abertos em (52), temos

$$\hat{H}P\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = \hat{H}[S_{\vec{k}_i} + G_P^{(+)}V\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}] \quad (54)$$

onde fizemos uso da equação (45). Usando as relações $[\hat{H}_0, P] = 0$ e $\hat{H}_0 G_0^{(+)} = 1$, obtemos:

$$\hat{H}P\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = -VS_{\vec{k}_i} + PV\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} - VG_P^{(+)}V\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}. \quad (55)$$

Considerando o termo do subespaço de canais fechados em (52):

$$\hat{H}Q\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = (P + Q)\hat{H}Q\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = P\hat{H}Q\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + Q\hat{H}Q\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}. \quad (56)$$

Desenvolvendo esta equação chegamos a:

$$\hat{H}Q\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = -PV\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} - PVP\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + Q\hat{H}Q\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}. \quad (57)$$

Somando agora (55) e (57), obtemos:

$$\hat{H}[P+Q]\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = -VS_{\vec{k}_i} + PV\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} - VG_P^{(+)}V\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} - PV\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + PVP\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + Q\hat{H}Q\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = 0 \quad (58)$$

E por fim,

$$[PVP + Q\hat{H}Q - VG_P^{(+)}V]\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = VS_{\vec{k}_i} \quad (59)$$

que resulta no operador $A^{(+)}$,

$$A^{(+)} = PVP + Q\hat{H}Q - VG_P^{(+)}V. \quad (60)$$

Podemos rapidamente reconhecer que $[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}$ pois $[G_P^{(+)}]^\dagger = G_P^{(-)}$. Para aplicar o formalismo do SMC para o espalhamento de pósitrons, usamos este operador. No caso de elétrons esta forma não é apropriada pois existem considerações relacionadas a antissimetriação da função de onda de espalhamento. Não vamos tratar deste ponto aqui. Para maiores detalhes consulte as referências básicas acerca do método já anteriormente citadas.

3 Excitação Eletrônica por Impacto de Póstrons

O estudo de excitações eletrônicas por impacto de póstrons é uma área de pesquisa ainda pouco explorada [34]. Na prática, encontramos estudos essencialmente para gases nobres, em específico He [35, 36, 37, 38, 39, 40], Ne [36, 37, 41], Ar [24, 36, 37, 42] e Kr [41] e para as moléculas de H₂ [22, 24, 43, 44, 45], CO [46, 47] e N₂ [24, 25, 26, 46].

Embora o volume de estudos específicos seja pequeno quando comparado com outros tópicos correlatos tais como ionização e formação de positrônio, entende-se hoje que o processo de excitação eletrônica é relevante para produção de feixes de póstrons de baixas energias (eV's) [48]. Experimentalmente, póstrons são obtidos por decaimento radioativo. Com energias iniciais da ordem de keV's, é necessário “resfriá-los”. Para póstrons com energias na faixa de centenas de eV's ou mais, o processo de ionização é o mecanismo dominante de dissipação de energia. Contudo, para energias da ordem de dezenas de eV's, os canais de ionização e excitação eletrônica passam a competir diretamente, até que, para energias imediatamente acima dos limiares de excitação observa-se que as seções de choque de excitação passam a se destacar [46]. Neste sentido, o desenvolvimento de técnicas experimentais mais aprimoradas para a produção de feixes de póstrons de baixas energias está conectado ao estudo dos mecanismos de excitação eletrônica.

A contribuição do SMC neste campo de pesquisa é significativa, dado que este é o único método teórico atualmente atacando esta classe de problemas no contexto molecular ao lado do grupo experimental da universidade de San Diego, liderado pelo professor Cliff Surko.

Seções de choque teóricas de excitação eletrônica para a molécula de H₂ foram reportadas por Mukherjee *et al.* [43, 44] e Ghosh *et al.* [45] usando a técnica de “close-coupling”. Mais tarde, Lino *et al.* [22] estudaram a transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ em uma aproximação a dois canais com o SMC. Em 2001, Sullivan *et al.* [24]

produziram dados experimentais para esta transição eletrônica. A comparação dos dados experimentais com os cálculos teóricos disponíveis mostrou que os resultados SMC apresentavam boa concordância com a seção de choque medida.

Em vista destes resultados, o método foi aplicado a excitação eletrônica da molécula de N_2 [25, 26]. Nestes dois trabalhos, um problema relacionado ao conjunto de funções da base variacional de espalhamento foi identificado: ressonâncias não-físicas estavam aparecendo nas seções de choque de excitação eletrônica. Para contornar o problema, um conjunto sistemático de procedimentos foi desenvolvido para tratar o conjunto de base de espalhamento, o qual, de agora em diante, chamaremos de “Born na Base” (Basis Set Born Approximation - BSBA) ²¹ foi desenvolvido. Devido a este empecilho não esperado, os resultados originais apresentados por Lino *et al.* [22] tornaram-se suspeitos.

Assim, apresentamos resultados de um programa de pesquisa que visou verificar a qualidade dos resultados de Lino *et al.* [22] e testou a capacidade da técnica BSBA em produzir seções de choque para demais transições eletrônicas. Em específico foram realizados cálculos multicanais para as transições $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$, $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E,F^1\Sigma_g^+$ e $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$. O objetivo foi estudar como as seções de choque são afetadas pelo número de canais colisionais considerados na modelagem teórica. Os cálculos para transições permitidas por dipolo ²² mostraram-se muito pouco sensíveis ao grau de acoplamento multicanal utilizado, o que é até certo ponto inesperado se comparado com colisões por impacto de elétrons. Nos cálculos para excitação eletrônica por impacto de elétrons, observa-se que as seções de choque de excitação eletrônica costumam ser bem mais sensíveis ao número e ao tipo de canais colisionais considerados, principalmente no que se refere aos acoplamentos singleto-triplete. Uma discussão relativamente elementar e bem colocada sobre este tema encontra-se na referência [23].

²¹Na melhor tradução para o português, nos referimos a este procedimento como “Born na Base”.

²²Transições tipo $g \leftrightarrow u$.

Quando um pósitron produz a excitação eletrônica de um átomo ou molécula, há transferência de energia para os graus de liberdade eletrônicos do alvo. Se o pósitron incidente tiver energia um pouco maior que o limiar de excitação eletrônica, ele deixará o alvo com uma velocidade relativamente pequena. Dos estudos de colisões de baixas energias, espera-se que um pósitron lento distorça consideravelmente a nuvem eletrônica. Para estudar este efeito no processo de excitação eletrônica, consideramos a polarização do alvo na faixa de energia imediatamente acima do limiar da transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$, mas ainda abaixo do limiar $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E,F^1\Sigma_g^+$. A seção de choque integral $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ com polarização mostrou aumento considerável quando comparada ao cálculo realizado na aproximação puramente estática.

Neste capítulo, apresentamos a técnica BSBA e a aplicamos a transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$. Em seguida, discutimos os resultados multicanais para as três transições estudadas. Por fim, expomos nossos resultados com polarização para a transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$.

3.1 Bases Variacionais para Espalhamento

Detalhes sobre o formalismo do método Schwinger multicanal para pósitrons foram apresentados no último capítulo. Nesta seção discutimos a questão das bases variacionais para espalhamento.

Para entender o problema, vamos apresentar um esquema geral de como o SMC calcula as amplitudes de espalhamento. O ponto de partida é um dado conjunto de funções Gaussianas Cartesianas $\{G_k\}$ usualmente retirado da literatura. A partir deste conjunto de “orbitais atômicos”, um conjunto de orbitais moleculares

$$\varphi_\mu = \sum_k c_{\mu k} G_k \quad (61)$$

e uma função de onda eletrônica para o estado fundamental

$$\Phi_0(1, 2, \dots, N) = A_N [\varphi_1(1) \bar{\varphi}_2(2) \dots \bar{\varphi}_{N/2}(N-1) \bar{\varphi}_{N/2}(N)] \quad (62)$$

são obtidos através de um cálculo tipo Hartree-Fock restrito. Com um conjunto flexível de funções de um corpo podemos construir os estados eletrônicos moleculares excitados $\{\Phi_i, i = 1, 2, \dots\}$ com os quais construímos o conjunto de vetores que formam a base variacional para o cálculo de espalhamento no SMC, a chamada base de configurações. Como apresentado na equação (37), cada configuração tem a forma

$$\chi_{\mu\nu}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = \Phi_{\mu}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes \varphi_{\nu}(\vec{r}_{N+1}). \quad (63)$$

Tomamos como hipótese de trabalho que este conjunto é completo

$$\sum_{\mu\nu} |\chi_{\mu\nu}\rangle \langle \chi_{\mu\nu}| \approx 1 \quad (64)$$

afim de expandir a função de onda de espalhamento

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle = \sum_{\mu\nu} a_{\mu\nu}^{(\pm)} |\chi_{\mu\nu}\rangle \quad (65)$$

e então calcular a amplitude através da expressão de trabalho

$$f^{i \rightarrow f} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\lambda} \sum_{\rho} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_{\lambda} \rangle [(A^{(+)})^{-1}]_{\lambda\rho} \langle \chi_{\rho} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (66)$$

Conhecida a amplitude de espalhamento, calculamos a respectiva seção de choque elástica ou inelástica pela expressão

$$\sigma^{i \rightarrow f} = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \int d\Omega_{\vec{k}_i} \int d\Omega_{\vec{k}_f} |f^{i \rightarrow f}|^2. \quad (67)$$

Moral da história: dado um conjunto de funções Gaussianas Cartesianas representativo de um dado sistema molecular obtemos uma seção de choque para o processo colisional de acordo com o nível de aproximação considerado.

Construir um “bom” conjunto de funções Gaussianas Cartesianas para cálculos de espalhamento não é uma tarefa fácil. Tal como apontado por Carsky [49], até o presente momento, não existe um conjunto de regras claras e bem definidas para construção de bases para cálculos de espalhamento *ab initio*. A idéia é começar com

um conjunto inicial de funções $\{G_k\}$ suficientemente grande tal que a completeza da base ocorra por “saturação”

$$\sum_k |G_k \rangle \langle G_k| \approx 1. \quad (68)$$

Na prática, usualmente começa-se o cálculo com um conjunto de funções Gaussianas flexível, tipicamente utilizado na teoria de orbital molecular e, a partir deste, adiciona-se funções difusas e de polarização afim de melhorar a descrição da função de onda de espalhamento. Considere a amplitude de espalhamento calculada via primeira aproximação de Born (FBA)²³:

$$f_{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_f}^{FBA} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle = -\frac{1}{2\pi} \int d^3r_p e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \cdot \vec{r}_p} \langle \Phi_f | V | \Phi_i \rangle. \quad (69)$$

onde $S_{\vec{k}}$ é a solução sem interação e V é o potencial espalhador.

Se usarmos o operador V na sua forma fracionária ($VV^{-1}V$) na equação (69) juntamente com o conjunto completo de vetores da base de configurações $\{\chi_{ij}\}$, obtemos

$$f_{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_f}^{BSBA} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle [(PVP)^{-1}]_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (70)$$

a qual chamamos de “Basis Set Born Approximation” (BSBA) ou “Aproximação Born na Base” para a amplitude de espalhamento. Introduzimos um operador P porque neste cálculo consideramos somente vetores relacionados aos estados eletrônicos energeticamente acessíveis.

Observe que a equação (70) para a amplitude de espalhamento é absolutamente similar a do SMC (equação (42)), desde que os termos de polarização ($Q\hat{H}Q$) e função de Green ($VG_P^{(+)}V$) sejam desprezados.

Amplitudes de espalhamento obtidas via FBA são válidas para cálculos em qualquer energia. Em específico, como a ação do potencial espalhador sobre a partícula

²³Denotaremos a primeira aproximação de Born pela sigla FBA que corresponde a nomenclatura para a mesma em inglês: First Born Approximation.

projétil diminui a medida que a energia de incidência aumenta, espera-se que resultados obtidos nesta aproximação concordem com dados experimentais no regime de altas energias. Desde que boas funções de onda sejam empregadas, as seções calculadas via FBA são praticamente independentes do conjunto de base ²⁴. Também, como FBA trata o pósitron como uma onda plana, ressonâncias não devem ser encontradas na seção de choque e para qualquer energia o parâmetro de aniquilação Z_{eff} calculado com a função de onda de espalhamento proveniente da FBA deve ser igual a Z [50].

Como BSBA é simplesmente uma adaptação de FBA, a seção de choque obtida através de BSBA fornece uma medida direta e inequívoca da qualidade da expansão $\sum_m |\langle \chi_m | > \langle \chi_m | \approx 1$. Se o conjunto de funções de espalhamento é “suficientemente bom”, esperamos que

$$\sigma^{BSBA} \approx \sigma^{FBA} \quad (71)$$

e também

$$Z_{eff}^{BSBA} \approx Z \quad (72)$$

onde Z_{eff}^{BSBA} é o parâmetro de aniquilação calculado com a função de onda de espalhamento obtida via aproximação BSBA.

As seções de choque BSBA computadas nos trabalhos com a molécula de N_2 exibiram ressonâncias. Estas não são obviamente de natureza física. A causa destas estruturas espúrias é a presença de vetores de base fracamente acoplados ao potencial espalhador, a saber, elementos de matriz muito pequenos da forma $\langle \chi_m | PVP | \chi_m \rangle$. Estes números muito pequenos podem resultar em números muito grandes no processo de inversão matricial (equação 70) do cálculo da amplitude de espalhamento produzindo ressonâncias não físicas. Para superar esta dificuldade, Chaudhuri *et al.* [25, 26] desenvolveram um conjunto de procedimentos para reparar o conjunto de vetores da base de espalhamento. Estes são:

²⁴Leia-se base de Gaussianas nesse caso.

1. Diagonalizar a matriz $\langle \chi_m | PVP | \chi_n \rangle$;
2. Desta diagonalização obtemos um conjunto de autovetores $\{\tilde{\chi}_m\}$ e autovalores $\{\lambda_m\}$,

$$(PVP)|\tilde{\chi}_m \rangle = \lambda_m |\tilde{\chi}_m \rangle \quad (73)$$

e uma matriz de transformação R , que relaciona o conjunto de vetores original $\{\chi_m\}$ com o novo conjunto $\{\tilde{\chi}_m\}$:

$$|\tilde{\chi}_m \rangle = \sum_n R_{mn} |\chi_n \rangle . \quad (74)$$

3. Transformar o conjunto de vetores originais para trabalhar com o novo conjunto de autovetores do potencial espalhador: $\{\tilde{\chi}_m\}$;

4. Descartar autofunções $|\tilde{\chi}_m \rangle$ com autovalores correspondentes menores ²⁵ que um certo λ_{max} arbitrariamente escolhido e calcular σ^{BSBA} e Z_{eff}^{BSBA} com a base reduzida;

5. Verificar se $\sigma^{BSBA} \approx \sigma^{FBA}$ e $Z_{eff}^{BSBA} \approx Z$ dentro de um certo intervalo de tolerância;

6. Se $Z_{eff}^{BSBA} \approx Z$ e $\sigma^{BSBA} \approx \sigma^{FBA}$ são condições simultaneamente satisfeitas, o conjunto de base é considerado pronto para ser empregado no cálculo de espalhamento. Se este não é o caso, escolhe-se um novo λ_{max} e retorna-se para o passo 4.

3.2 Detalhes Computacionais

Afim de verificar a existência de instabilidades numéricas na primeira aplicação do método SMC à excitação eletrônica usamos a técnica BSBA para realizar cálculos com os dois conjuntos de bases Gaussianas da referência [22]. O primeiro conjunto, originalmente utilizado para espalhamento elástico elétron- H_2 [51], foi incrementado com três funções d não contraídas com expoentes 4.5, 0.5 e 0.25 em cada átomo de

²⁵Em valor absoluto.

Estados	IVO	Matriz R [64]	Teórico	Experimental [54]
$B^1\Sigma_u^+$	12.74	13.15	12.75 [55]	11.19
$E,F^1\Sigma_g^+$	13.01	13.25	13.14 [55]	12.35
$C^1\Pi_u$	13.12	13.11	13.23 [56]	12.30

Tabela 1: Energia vertical de excitação para os três primeiros estados singletos da molécula de H_2 . Todas as energias são fornecidas em eV.

hidrogênio afim de melhorar a descrição de ondas parciais mais altas. De agora em diante chamaremos esta de “base 1”. O segundo conjunto da referência [22] foi originalmente empregado em cálculos de excitação eletrônica [52]. Aqui a denominamos “base 2”.

Para fins de esclarecimento, as Gaussianas que compõe as bases 1 e 2 estão explicitamente descritas no apêndice I.

As funções de onda para os estados excitados foram geradas através do método de orbitais virtuais melhorados (IVO)²⁶ [53]. A tabela 1 mostra as energias verticais de excitação obtidas com a base 2 comparadas a dados teóricos e experimentais. Observe que as funções de onda geradas para os estados excitados conseguem reproduzir com relativo sucesso as energias de excitação. Note que a função de onda que estamos utilizando troca a ordem na escala de energia dos estados $C^1\Pi_u$ e $E,F^1\Sigma_g^+$ o que, em primeiro momento não constitui um grande problema pois mesmo os resultados provenientes de cálculos de estrutura eletrônica mais elaborados também apresentam esta mesma dificuldade.

A base 1 foi usada somente no cálculo a dois canais para a transição $X \rightarrow B^{27}$ e tem a mesma energia vertical de excitação que a base 2.

²⁶Do inglês: Improved Virtual Orbitals.

²⁷Daqui em diante usaremos as letras iniciais que caracterizam o estado eletrônico molecular para simplificar a notação associada a transição eletrônica considerada.

3.3 Resultados para Transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ da Molécula de H_2 : Aplicação da Técnica “Born na Base” (BSBA)

Na figura 2 temos a seção de choque integral FBA para a transição $X \rightarrow B$ comparada a seção de choque BSBA. Observe que σ^{FBA} é praticamente igual para as duas bases, o que significa que ambos os conjuntos geram o mesmo “potencial espalhador”²⁸. Por outro lado, esta figura nos mostra que $\sigma^{BSBA} \neq \sigma^{FBA}$ para ambas as bases.

A figura 3 mostra Z_{eff} calculado com as funções de onda BSBA (Z_{eff}^{BSBA}) antes e depois do tratamento da base de espalhamento. Aqui, consideramos como satisfatórios, valores de Z_{eff}^{BSBA} entre 1.8 e 2.2, dando portanto uma tolerância de 10 % em relação a Z . Podemos facilmente visualizar que após a remoção de vetores espúrios, os valores de Z_{eff}^{BSBA} satisfazem este critério. Os conjuntos de vetores restantes de cada base são considerados prontos para os cálculos de excitação eletrônica.

Na figura 4 temos σ^{FBA} e σ^{BSBA} com os dois conjuntos de base tratados. A melhora em σ^{BSBA} é evidente. Os resultados completados com Born²⁹ (Born-closure) são também mostrados e fica claro que tal expediente torna-se necessário na região de “alta” energia ($E > 20.0$ eV).

Os resultados expostos até este ponto apenas nos mostram que as bases de espalhamento estão, pelo menos em princípio, livres de vetores espúrios. Apresentamos então os resultados produzidos pelo SMC. O gráfico da figura 5 mostra as seções de choque de excitação eletrônica calculadas com as bases originais. Estes cálculos foram realizados com duas técnicas diferentes de cálculo dos elementos de

²⁸Grosso modo, a amplitude de espalhamento FBA é uma transformada de Fourier do potencial.

²⁹Chamamos “completar com Born”, o procedimento pelo qual a amplitude total de espalhamento é construída por uma composição das ondas parciais mais baixas provenientes da amplitude calculada via SMC com as ondas parciais mais altas calculadas via primeira aproximação de Born. A motivação para tal expediente bem como detalhes matemáticos sobre este procedimento estão descritos no apêndice II.

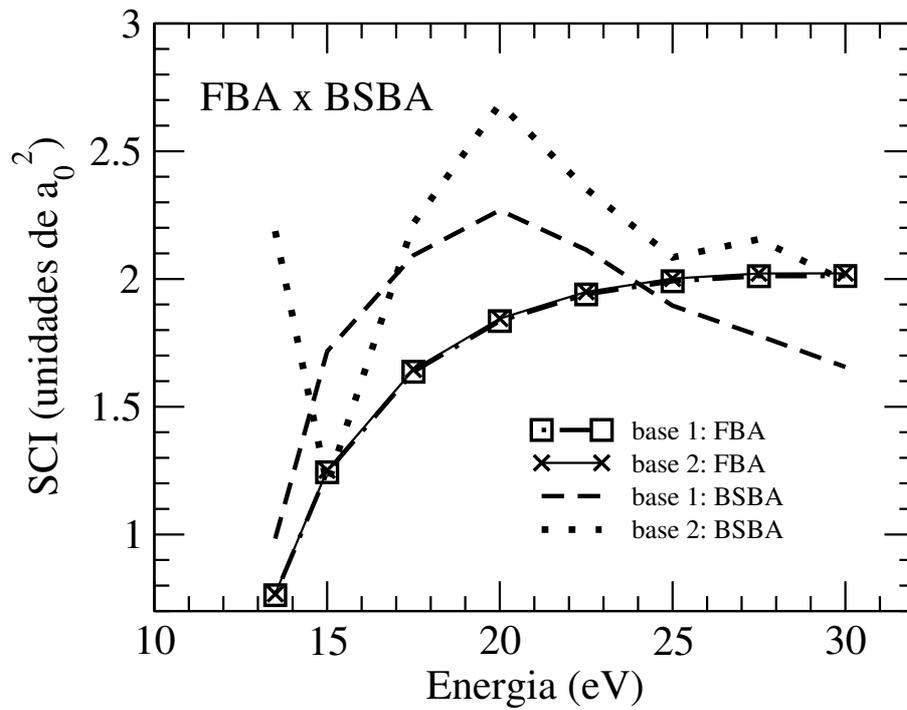


Figura 2: Seção de choque integral (SCI) para a transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ calculada por primeira aproximação de Born (FBA) e pela aproximação Born na Base (BSBA). Legendas são linha traço-ponto-traço com quadrados: FBA para base 1; linha cheia fina com cruces: FBA para base 2; linha tracejada: BSBA para base 1; linha pontilhada: BSBA para base 2.

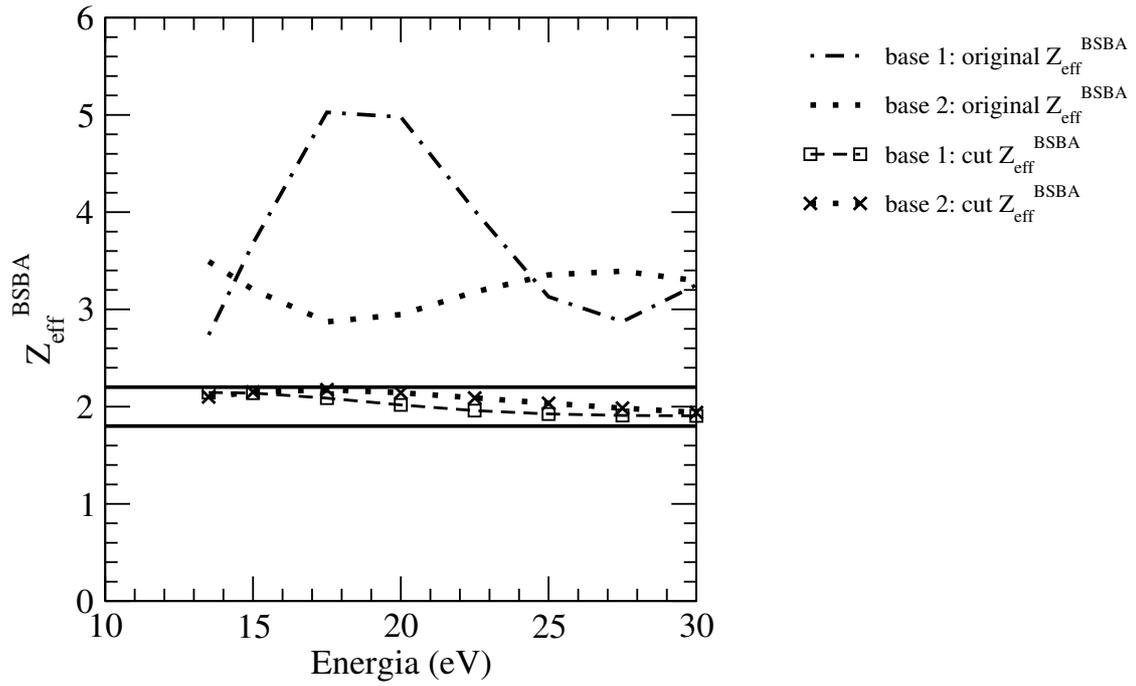


Figura 3: Z_{eff}^{BSBA} antes e após a extração dos vetores de base espúrios. Legendas são linha tracejada: Z_{eff}^{BSBA} original para base 1; linha pontilhada: Z_{eff}^{BSBA} original para base 2; linha traço-ponto-traço com diamantes: (cut) Z_{eff}^{BSBA} após tratamento da base 1; linha cheia com estrelas: (cut) Z_{eff}^{BSBA} após tratamento da base 2.

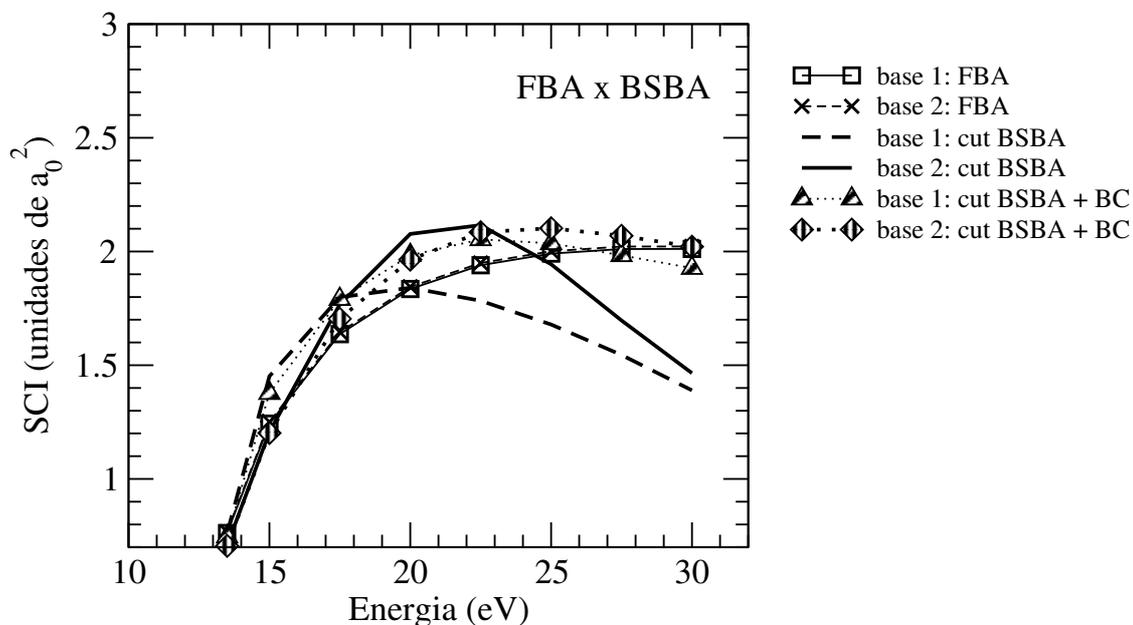


Figura 4: Seção de choque integral (SCI) via primeira aproximação de Born (FBA) versus Born na Base (BSBA) após o tratamento das bases. A comparação com a figura 2 expõe a melhora dos resultados. Legendas são linha cheia com quadrados: FBA para base 1; linha tracejada com cruces: FBA para base 2; linha tracejada grossa: (cut) BSBA ou BSBA tratada para base 1; linha cheia grossa: (cut) BSBA ou BSBA tratada para base 2; linha pontilhada com triângulos hachurados: (cut) BSBA tratada com Born-closure (BC) para base 1; linha tracejada com diamantes hachurados: (cut) BSBA tratada com Born-closure (BC) para base 2.

matriz da função de Green [57]. Ambas estão descritas no apêndice III. De forma breve, o primeiro método chama-se inserção k e a idéia central deste é a decomposição espectral de uma onda plana em uma base finita de funções Gaussianas. Esta maneira de tratar o problema é interessante porque permite trabalhar com expressões analíticas. Por outro lado, verificou-se ao longo de várias aplicações que o número de funções Gaussianas precisa aumentar consideravelmente com o tamanho dos alvos e do número de canais colisionais considerados para produzir resultados convergidos. Então um segundo método mais preciso, mas computacionalmente mais custoso foi desenvolvido. Chama-se método $3dk$. Neste, a integração sobre o vetor de onda \vec{k} é totalmente numérica, não havendo portanto tratamento analítico. Da figura 5 vemos que não há convergência de qualquer tipo nas seções de choque SMC. Um pesquisador otimista diria que pelo menos as seções de choque tem a mesma ordem de magnitude e “flutuam” em torno de uma curva suave.

Na figura 6 apresentamos os resultados com as bases tratadas usando o método de inserção k . Os resultados tornam-se convergidos quando os cálculos via SMC são completados com Born (Born-closure). Na figura 7 temos os mesmos resultados, mas para o método de inserção $3dk$. Basicamente o mesmo comentário é válido.

Na figura 8, mostramos os resultados para a base 2 afim de comparar a convergência relativa dos dois métodos para um dado conjunto de base fixo. A análise do gráfico deixa evidente a convergência dos resultados de inserção k e $3dk$. Este resultado é de especial importância para o SMC pois o método $3dk$ demanda esforço computacional muito maior que a inserção k . Uma figura absolutamente similar poderia ser apresentada para a base 1. Tal convergência entre os dois métodos de cômputo da função de Green em cálculos de excitação eletrônica nos motiva a explorar ainda mais a técnica BSBA.

Finalmente, na figura 9 apresentamos estes novos resultados comparados aos antigos e aos demais dados disponíveis na literatura. A grande similaridade entre o cálculo antigo e este novo até ≈ 25 eV é inesperada. Lino *et al.* [22] obtiveram

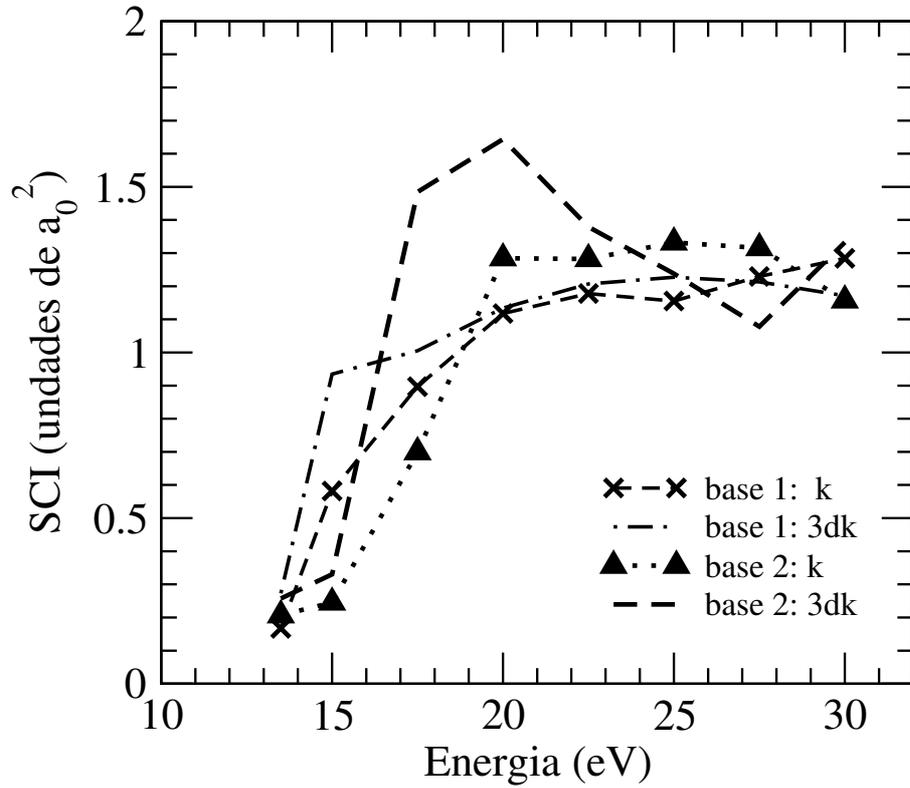


Figura 5: Seção de choque integral (SCI) gerada pelo SMC para transição $X \rightarrow B$ com as duas bases, utilizando os métodos de inserção k e inserção 3dk. Legendas são linha tracejada com cruces: inserção k para base 1; linha traço-ponto-traço: inserção 3dk para base 1; linha pontilhada com triângulos: inserção k para base 2; linha tracejada: inserção 3dk para base 2.

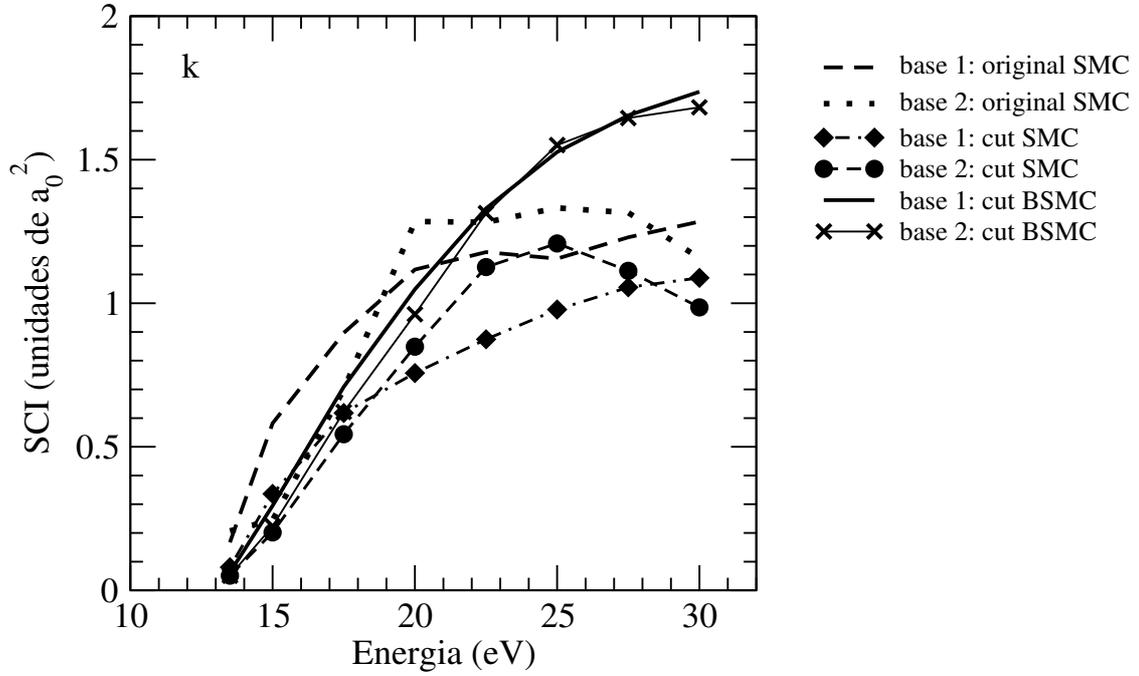


Figura 6: Seção de choque integral (SCI) gerada pelo SMC após limpeza das bases para transição $X \rightarrow B$ utilizando os método de inserção k . Legendas são linha tracejada: resultado SMC original para base 1; linha pontilhada: resultado SMC original para base 2; linha traço-ponto-traço com diamantes: resultados (cut) SMC tratados para base 1; linha tracejada com círculos: resultados (cut) SMC tratados para base 2; linha cheia: resultados (cut) SMC tratados completados com Born para base 1; linha cheia fina com cruces: resultados (cut) SMC tratados completados com Born para base 2.

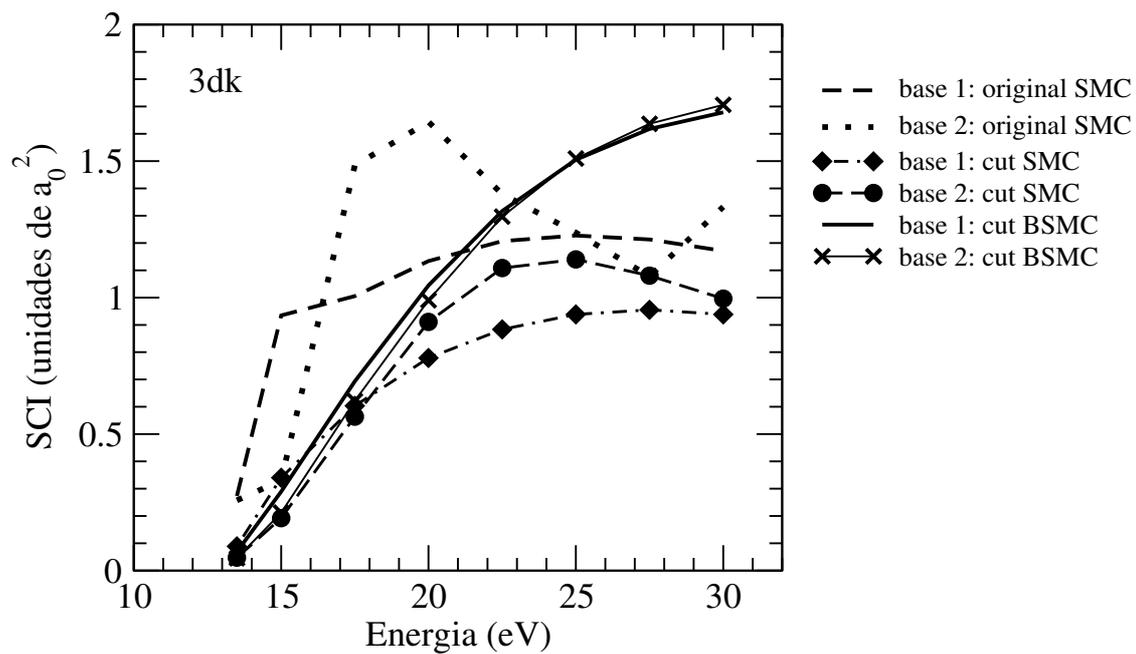


Figura 7: Seção de choque integral (SCI) gerada pelo SMC após limpeza das bases para transição $X \rightarrow B$ utilizando o método de inserção 3dk. Legendas são as mesmas da figura 6.

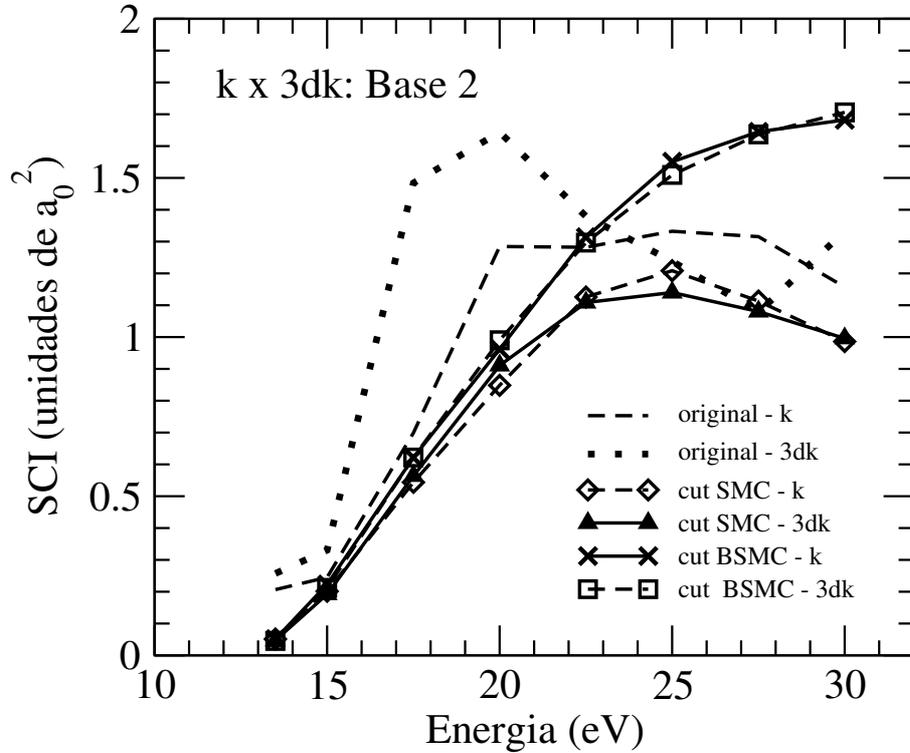


Figura 8: Seção de choque integral (SCI) gerada pelo SMC após limpeza para transição $X \rightarrow B$ utilizando os métodos de inserção k e 3dk para base 2. Legendas são linha tracejada: resultado inserção k original; linha pontilhada: resultado inserção 3dk original; linha tracejada com diamantes: resultados (cut) SMC tratados para inserção k; linha cheia com triângulos: resultados (cut) SMC tratados para inserção 3dk; linha cheia com cruces: resultados (cut) SMC tratados completados com Born (BSMC) para inserção k; linha tracejada com quadrados: resultados (cut) SMC tratados completados com Born (BSMC) para inserção 3dk.

esta seção de choque de excitação eletrônica por pura “tentativa e erro”. Mais precisamente, começando com um dado conjunto de base ³⁰, eles foram capazes de adicionar e variar Gaussianas em uma segunda base até que a convergência fosse obtida. Reforçamos o fato de que, neste trabalho, a seção de choque de excitação eletrônica foi gerada através de um procedimento sistemático de tratamento do conjunto de vetores da base de espalhamento $\{\chi_{ij}\}$ e praticamente independe do conjunto inicial de Gaussianas empregado na descrição quântica do alvo molecular, desde que seja suficientemente grande para gerar uma descrição apropriada para a dinâmica do espalhamento.

Acima de ≈ 25 eV, a seção de choque integral obtida não diminui como a antiga. Isto se deve ao esquema de Born-closure usado por Lino *et al.* [22] onde somente as ondas parciais “outgoing” eram completadas com as ondas parciais de Born. O gráfico também mostra resultados obtidos com o Método de Kohn Complexo (KCM) ³¹ para 15, 20 e 25 eV [60]. Como o KCM não usa o Born-closure, vemos um excelente acordo dos seus resultados com os resultados SMC puros. Também mostramos a seção de choque FBA e vemos que esta exibe a mesma ordem de magnitude dos cálculos mais sofisticados, resultado este em princípio fortuito pois não espera-se que o primeiro termo de Born funcione nesta faixa de energia tão baixa.”

3.4 Resultados Multicanais para Excitação Eletrônica da Molécula de H₂

Apresentamos nesta seção resultados de investigação acerca das seções de choque para excitação eletrônica da molécula de H₂ para outras excitações além da anteriormente considerada, a saber, transições do estado fundamental ($X^1\Sigma_g^+$) para os estados E, $F^1\Sigma_g^+$ e $C^1\Pi_u$ usando a técnica Born na Base (BSBA) e procurando en-

³⁰Leia-se base de funções Gaussianas.

³¹Na literatura, este método é chamado de Kohn Complex Method.

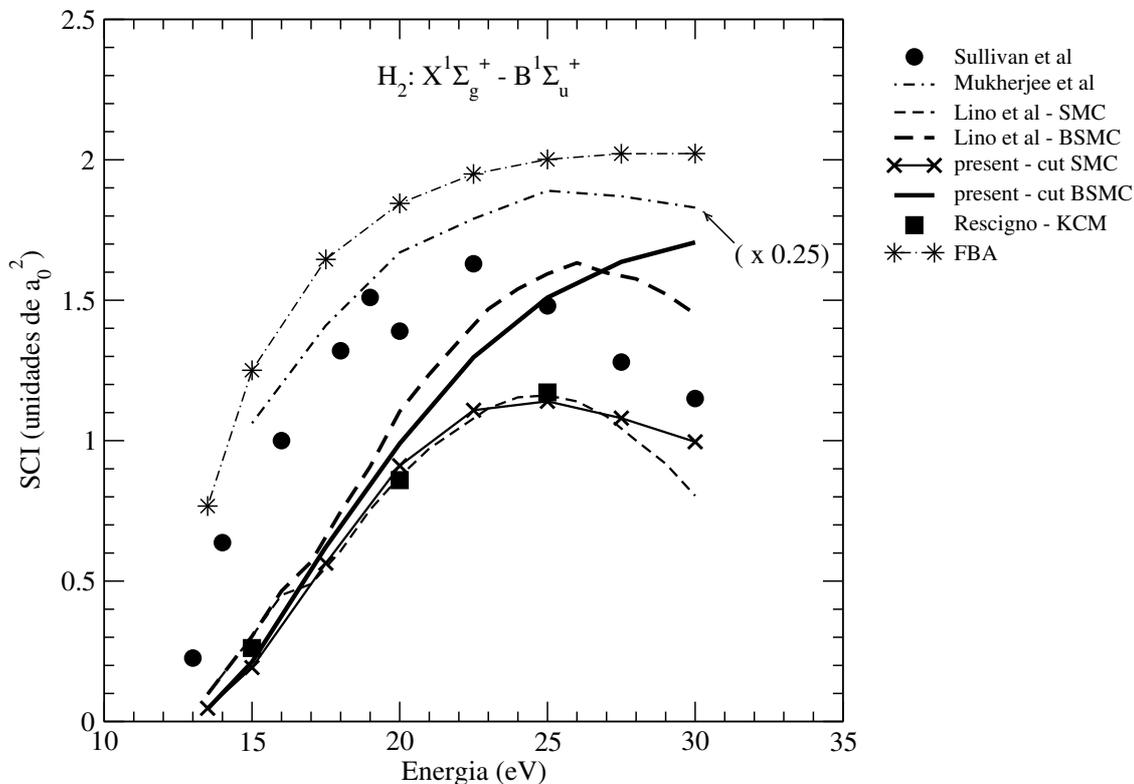


Figura 9: Resultados finais para seção de choque integral $X \rightarrow B$ após o tratamento das bases variacionais. Legendas são: círculos negros: dados experimentais de Sullivan *et al.* [24]; linha traço-ponto-traço: cálculo de Mukherjee *et al.* [43]; linha tracejada fina: cálculo SMC de Lino *et al.* [22]; linha tracejada grossa: idem só que completado com Born; linha cheia com cruces: resultados SMC deste trabalho; linha cheia grossa: idem só que completados com Born; quadrados: resultados gerados pelo método de Kohn complexo [60]; linha traço-ponto-traço com asteriscos: resultados calculados via primeira aproximação de Born (FBA).

tender como funciona a competição entre os canais colisionais à medida que outros canais de excitação eletrônica são inseridos na modelagem teórica.

3.4.1 Resultados Multicanais

Nesta seção apresentamos os resultados para cálculos multicanais na aproximação estática. Os resultados aqui apresentados foram obtidos a 3 (canal elástico $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ mais as transições $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ e $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E,F^1\Sigma_g^+$) e 5 canais (todas as anteriores mais a transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$)³².

As figuras 10 e 11 apresentam os resultados multicanais obtidos para a seção de choque integral (SCI)³³ da transição $X \rightarrow B$ utilizando os métodos de inserção k e inserção 3dk respectivamente [57]. O gráfico nos mostra que os resultados Schwinger multicanal (SMC) puros ou completados com Born (BSMC) são praticamente insensíveis ao nível de acoplamento multicanal utilizado na descrição do processo colisional e que, embora não mostrado explicitamente, as seções de choque convergem também quanto ao método de cálculo dos elementos de matriz da função de Green.

Temos então os resultados para a transição $X \rightarrow E$ apresentados na figura 12. O gráfico desta SCI nos mostra que esta seção de choque é mais sensível ao número de canais colisionais considerado. É importante também levar em conta que esta é a menos intensa de todas as transições consideradas por envolver estados tipo “gerade”³⁴. O cálculo a 3 canais mostra convergência relativamente boa com relação ao método de cálculo dos elementos de matriz da função de Green. Porém quando incluímos o estado $C^1\Pi_u$, observamos que a partir de cerca de ≈ 20 eV a seção de choque não exibe a mesma convergência. Entendemos este resultado considerando o fato de que todos os outros canais colisionais na conta a 5 canais são mais intensos

³²O canal $X \rightarrow C$ conta como dois canais porque o estado Π é duplamente degenerado.

³³De agora em diante designaremos a expressão “seção de choque integral” ao longo do texto pela sigla SCI.

³⁴Do alemão, “gerade” significa par. Este é o número quântico associado ao operador de inversão, espectroscopicamente representado pelo subíndice “g”.

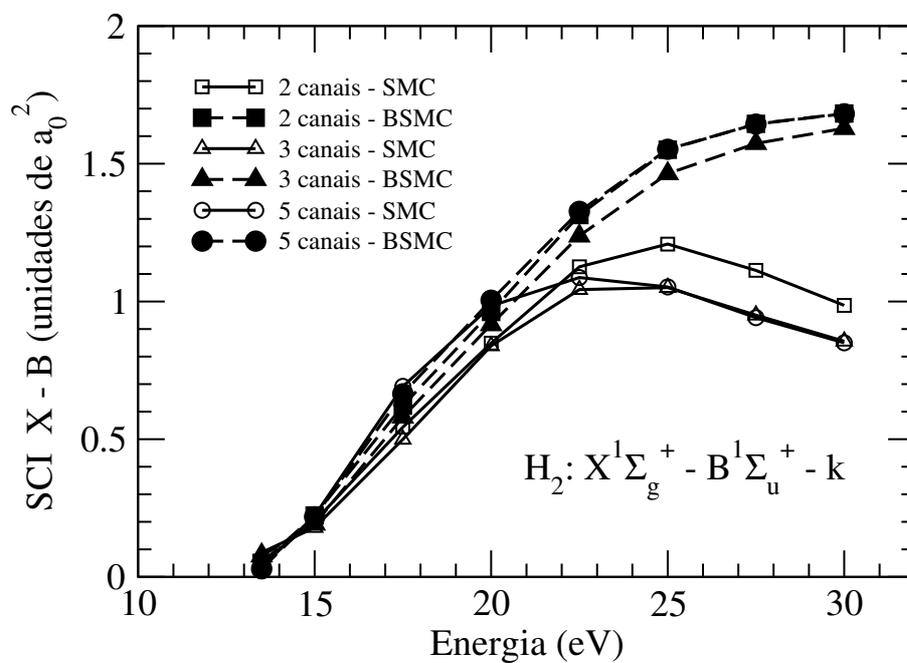


Figura 10: Seção de choque integral (SCI) para a transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ calculada via método de inserção k a 2, 3 e 5 canais. Legendas são linha contínua com quadrados brancos: cálculo SMC a 2 canais; linha tracejada com quadrados negros: cálculo BSMC a 2 canais; linha cheia com triângulos brancos: cálculo SMC a 3 canais; linha tracejada com triângulos negros: cálculos BSMC a 3 canais; linha cheia com círculos brancos: cálculo SMC a 5 canais; linha tracejada com círculos negros: cálculo BSMC a 5 canais.

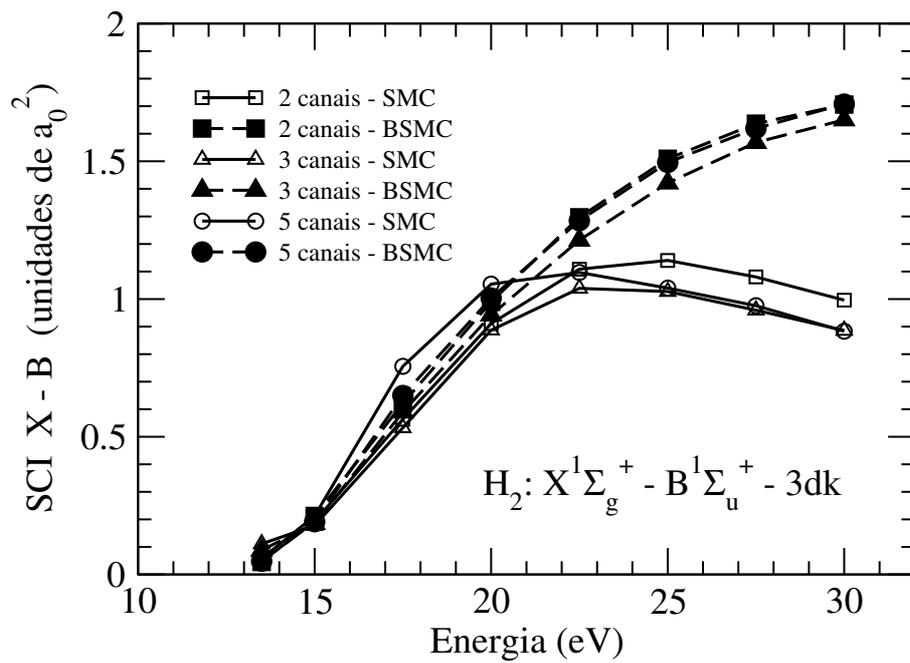


Figura 11: Seção de choque integral (SCI) para a transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ calculada via método de inserção 3dk a 2, 3 e 5 canais. Legendas são idênticas as da figura 10.

que o canal $X \rightarrow E$. Como esperado, o método variacional favorece os canais mais intensos. Basta observar que nos cálculos a 3 canais o fluxo para o canal $X \rightarrow E$ não foi significativamente afetado, produzindo uma SCI razoavelmente convergida.

Na figura 13 apresentamos os resultados para a SCI da transição $X \rightarrow C$. Novamente observamos convergência entre os métodos de cálculo da função de Green o que reafirma a qualidade dos resultados obtidos. Na figura 14 comparamos as seções de choque das transições $X \rightarrow B$ e $X \rightarrow C$. O gráfico nos mostra que estas são praticamente idênticas. Para a física de espalhamento atômico-molecular, este é um resultado interessante pois não se observa tal comportamento nos estudos de espalhamento elétron- H_2 tal como pode ser visto nas referências [58, 59]. O que se observa nos modelos teóricos é que, embora estas seções de choque exibam magnitudes comparáveis para este intervalo de energias, a dependência com a energia da partícula incidente muda de uma transição para outra. Outro ponto relevante é o fato de que esta seção de choque por impacto de pósitrons é, pelo menos em princípio, passível de medição nos dias de hoje [24].

3.4.2 Conclusões obtidas com os estudos multicanais de excitação eletrônica do H_2

Este estudo multicanal nos mostra que a técnica BSBA de tratamento da base de espalhamento produz seções de choque integrais bem convergidas.

Observamos que transições “intensas” como as tipo dipolo (neste caso transições $X \rightarrow B$ e $X \rightarrow C$) são praticamente insensíveis ao nível de acoplamento multicanal utilizado na descrição do processo de espalhamento. Este, por si só, constitui um resultado muito interessante porque, se for confirmado para outros sistemas além dos aqui explorados, permite estudar transições em moléculas maiores com menor custo computacional.

Por outro lado, transições menos favorecidas, como no caso da transição $X \rightarrow E$, demandam um esforço maior do ponto de vista de convergência. Cremos que

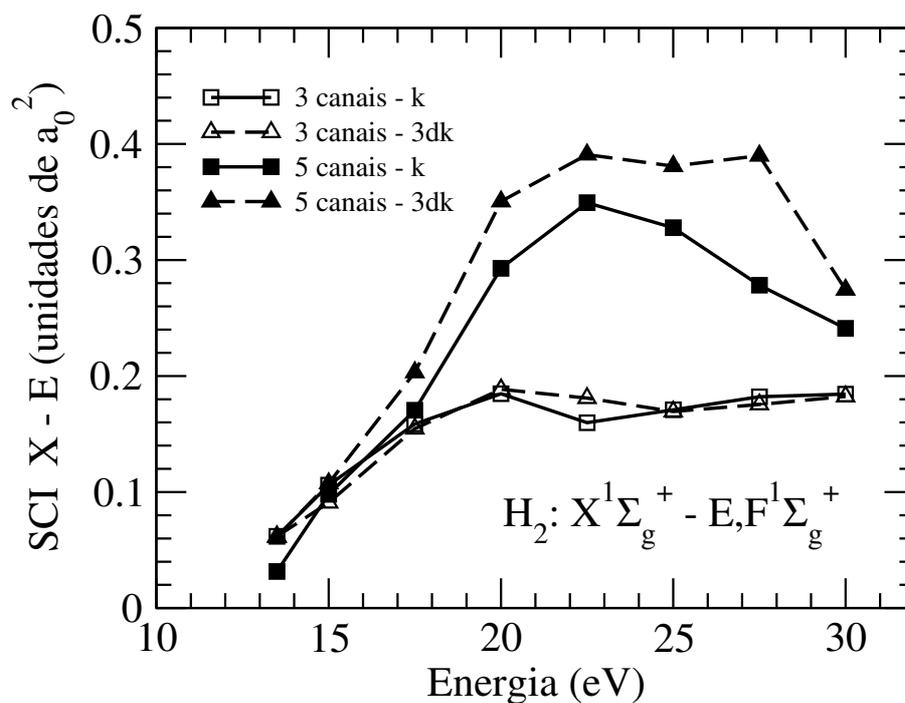


Figura 12: Seção de choque integral (SCI) para a transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E,F^1\Sigma_g^+$ calculada a 3 e 5 canais. Legendas são linha contínua com quadrados brancos: cálculo a 3 canais via inserção k, linha tracejada com triângulos: idem só que com o método 3dk; linha cheia com quadrados: cálculo a 5 canais via método de inserção k e linha tracejada com triângulos: cálculo a 5 canais via método 3dk.

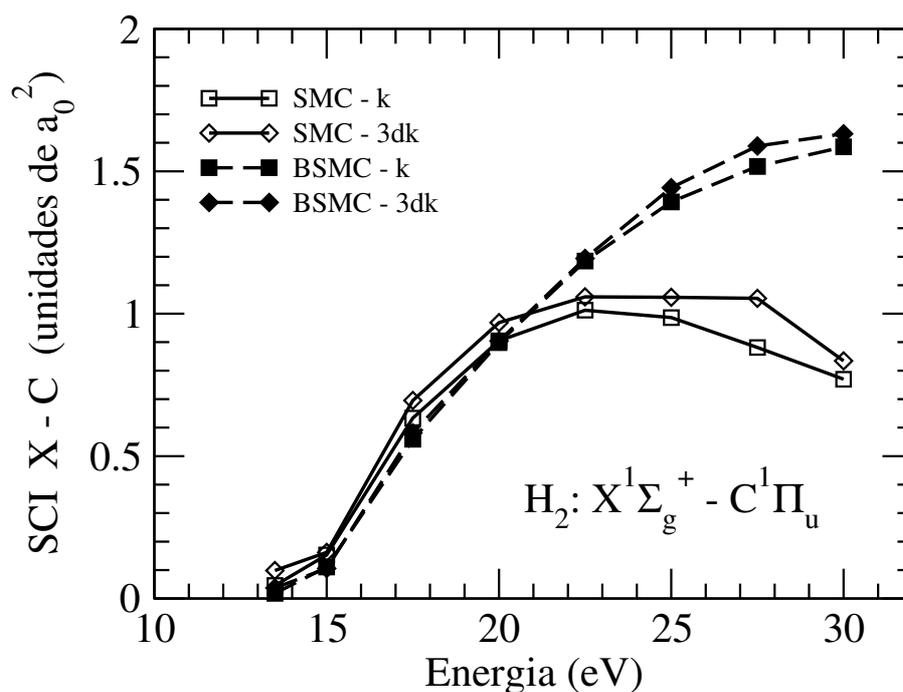


Figura 13: Seção de choque integral (SCI) para a transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$. Legendas são linha cheia com quadrados brancos: resultado SMC via método de inserção k; linha cheia com diamantes negros: o mesmo só que via método 3dk; linha tracejada com quadrados negros: resultado BSMC via método de inserção k e linha tracejada com diamantes negros: o mesmo só que via método 3dk.

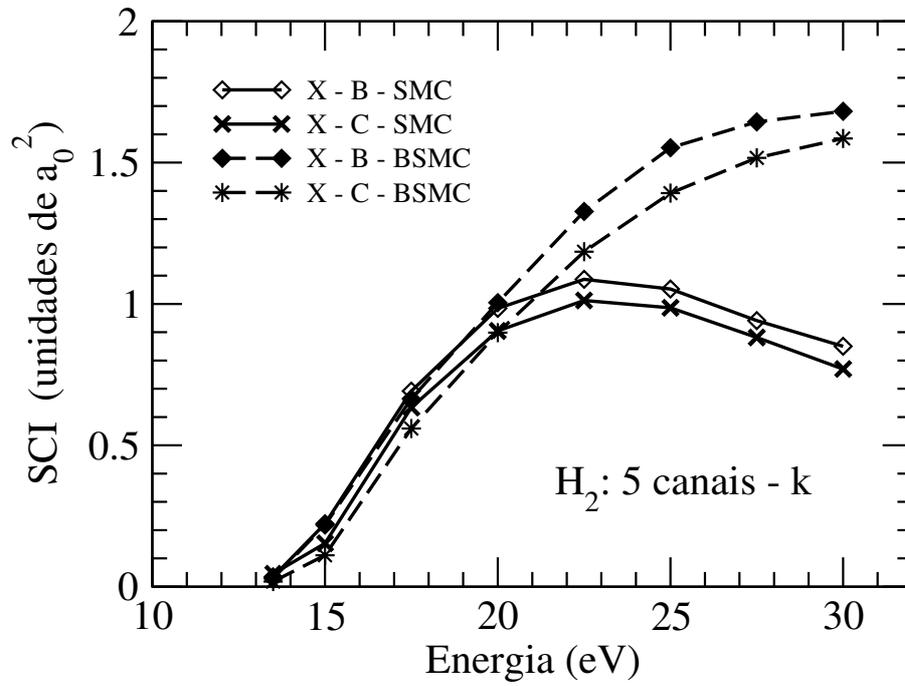


Figura 14: Comparação entre as seções de choque integrais para as transições $X \rightarrow B$ (cálculo a 5 canais) e $X \rightarrow C$ obtidas via método de inserção k . Legendas são linha cheia com diamantes brancos: cálculo SMC para transição $X \rightarrow B$; linha cheia com cruces: cálculo SMC para transição $X \rightarrow C$; linha tracejada com diamantes negros: cálculo BSMC para transição $X \rightarrow B$ e linha tracejada com asteriscos: cálculo BSMC para transição $X \rightarrow C$.

um estudo mais elaborado no que se refere a confecção de bases variacionais pode ajudar a amenizar esta dependência multicanal.

Por fim, a similaridade observada nas SCI's $X \rightarrow B$ e $X \rightarrow C$ é não usual e, esperamos, seja verificada experimentalmente em um futuro próximo.

3.4.3 Estudo dos Efeitos de Polarização para a Transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ da Molécula de H_2

Pósitrons com energias incidentes levemente acima do limiar de excitação eletrônica podem deixar o alvo com baixíssimas velocidades. Estados eletrônicos excitados usualmente apresentam valores diferentes, se comparados ao estado fundamental, para quantidades moleculares características tais como polarizabilidade e momento de dipolo. Além disso, no processo de excitação eletrônica, os elétrons são promovidos para camadas mais distantes dos núcleos atômicos, possivelmente estimulando a formação de estados tipo positrônio virtual. Neste contexto, um cenário favorável ao aprisionamento do pósitron no campo do alvo molecular pode ser formado.

Em específico, consideramos o intervalo de energias entre 12.74 e 13.01 eV. Nesta situação específica, a transição $X \rightarrow B$ é energeticamente acessível enquanto a transição $X \rightarrow E$ ainda é um canal fechado. Devido a pequena velocidade com que o pósitron sai da molécula após a excitação eletrônica, consideramos efeitos de polarização (distorção da nuvem eletrônica) através de excitações virtuais do alvo molecular, as quais compõe o espaço de canais fechados (Q) na expansão da função de onda de espalhamento [12].

Investigações semelhantes para impacto de elétrons, calculadas com o próprio método Schwinger multicanal, podem ser encontradas nas referências [14, 15].

Nossos resultados para a seção de choque integral estão apresentados na figura 15. Para visualizar o efeito, comparamos os resultados obtidos na aproximação puramente estática com os obtidos com polarização considerando como em todas as análises anteriores, os métodos de cálculo da função de Green: inserção k e inserção $3dk$. O gráfico é apresentado em escala logarítmica no eixo das ordenadas para evidenciar o significativo aumento de magnitude da seção de choque de excitação eletrônica principalmente para energias próximas ao limiar de excitação.

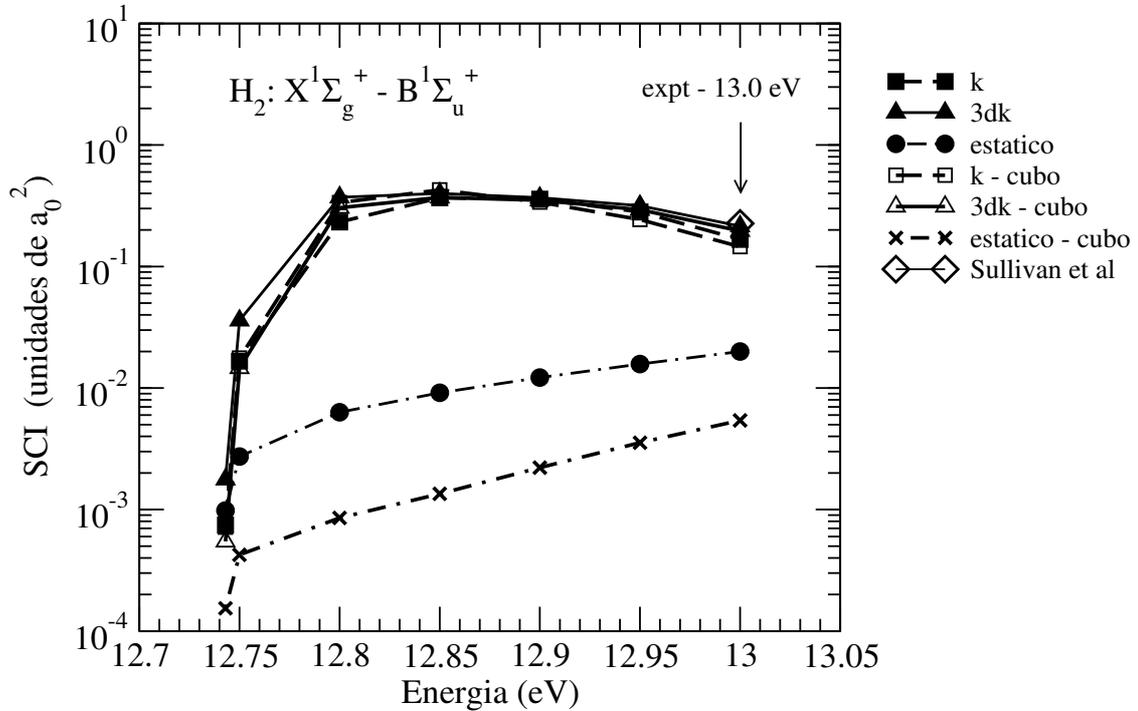


Figura 15: Seção de choque integral (SCI) para a transição $X \rightarrow B$ com e sem polarização. Legendas são linha tracejada com quadrados negros: resultados com polarização obtidos via método de inserção k; linha contínua com triângulos negros: o mesmo só que via método 3dk; linha traço-ponto-traço com círculos negros: resultados estáticos; linha tracejada com quadrados brancos: resultados com polarização via método de inserção k com arranjo cúbico de funções extras; linha contínua com triângulos brancos: o mesmo só que via método 3dk; linha traço-ponto-traço com cruces: resultados estáticos com arranjo cúbico de funções extras; diamante: ponto experimental de Sullivan *et al.* [24] a 13.0 eV.

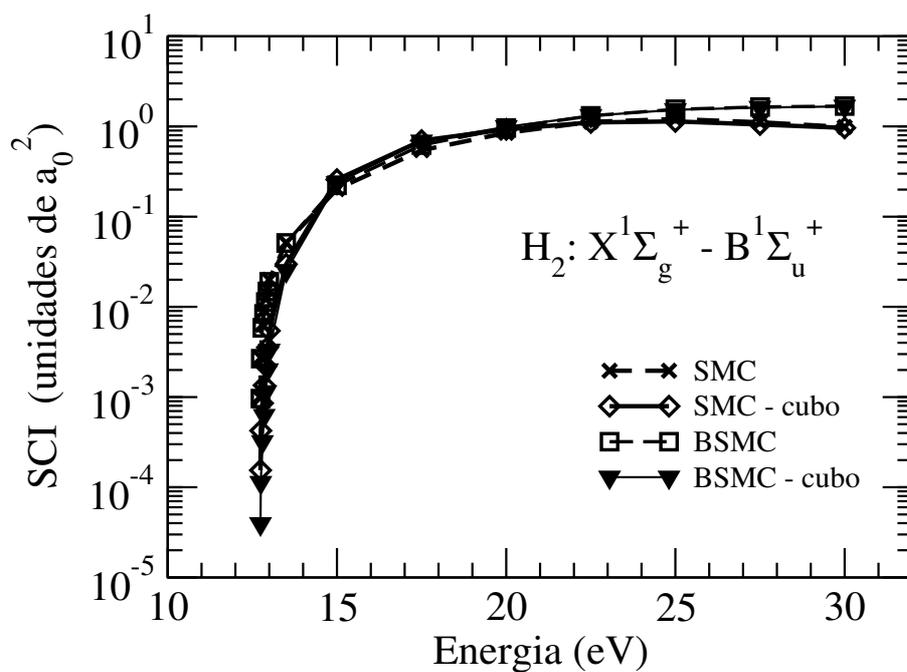


Figura 16: Seção de choque integral (SCI) na aproximação estática com e sem arranjo cúbico de funções extras. Legendas são linha tracejada com cruces: resultado SMC, linha cheia com diamantes brancos: resultado SMC com arranjo cúbico de funções; linha tracejada com quadrados: resultado BSMC e linha cheia com triângulos invertidos: resultados BSMC com arranjo cúbico de funções.

Em trabalhos anteriores, aprendeu-se que uma boa representação dos efeitos de polarização pode demandar a inclusão de centros extras na base de funções Gaussianas em torno da molécula [16]. Neste estudo, usamos um cubo de aresta $2a_0$ centrado no centro geométrico da molécula com funções Gaussianas de tipos s e p, cada uma com expoente 0.75 em cada vértice. Estas funções são linearmente combinadas para formar um conjunto de orbitais de espalhamento para o pósitron, tal como ocorre com os orbitais moleculares usuais.

Observando a figura 15, vemos que os resultados estáticos com arranjo cúbico tem magnitude praticamente uma ordem de grandeza menor que os correspondentes sem arranjo. Contudo, ambos apresentam mesma dependência com a energia. O importante é que os resultados com polarização para os dois conjuntos de base é convergido. Neste gráfico, a seta mostra em detalhe o valor da seção de choque experimental reportada por Sullivan *et al.* [24] para esta transição a 13.0 eV, a saber, o único ponto experimental disponível nesta faixa de energia. É evidente pela figura que os cálculos com polarização se aproximam muito mais do dado experimental do que os resultados estáticos.

O leitor atento poderia questionar o grau de validade dos resultados apresentados devido a divergência dos resultados obtidos via aproximação estática. As figuras 16 e 17 mostram que nesta aproximação, o arranjo cúbico de funções afeta a seção de choque apenas e somente para energias menores que ≈ 14 eV. O que estes cálculos mostram é que a inclusão dos efeitos de polarização faz com que as seções de choque para os dois conjuntos de base de espalhamento convirjam e que a sua magnitude aumente consideravelmente entre os dois limiares de excitação.

Os resultados aqui apresentados são uma significativa evidência de que efeitos de polarização entre o pósitron incidente e a nuvem eletrônica podem ser relevantes na modelagem de processos de excitação eletrônica por impacto de pósitrons, especialmente para energias próximas aos limiares de excitação. Procuramos agora encontrar conexões entre o comportamento da seção de choque de excitação e a

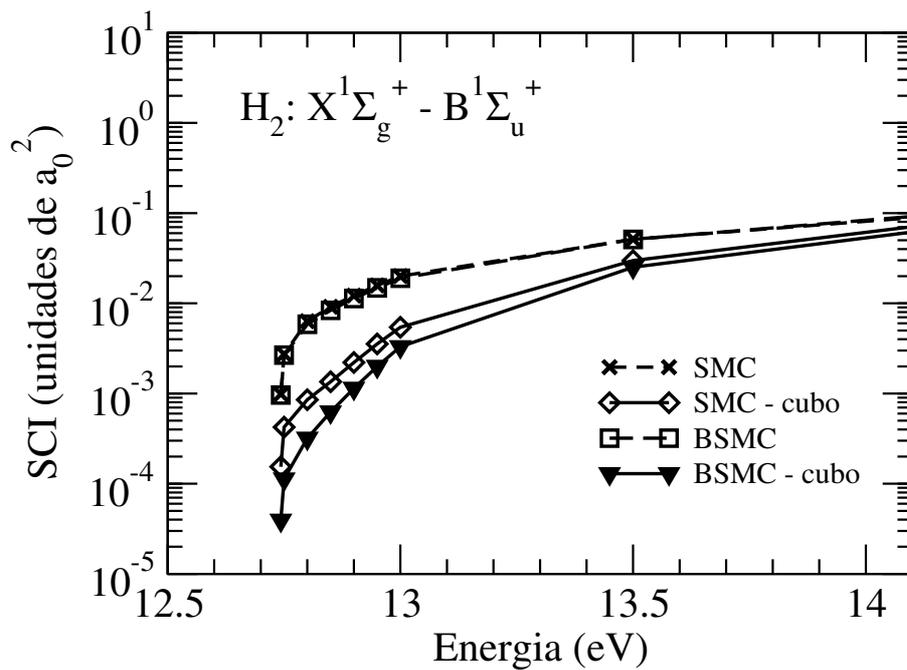


Figura 17: Seção de choque integral na aproximação estática com e sem arranjo cúbico de funções extras na faixa de energia próxima ao limiar de excitação eletrônica. Legendas são as mesmas da figura 16.

possível formação de positrônio virtual, pois o caráter “Rydberg” dos estados excitados pode favorecer a formação deste tipo de estrutura.

Por fim, apresentamos na figura 18 a comparação das seções de choque diferenciais calculadas na aproximação puramente estática (sem Born-Closure) com as respectivas obtidas com polarização para as energias de 12.80, 12.90 e 13.0 eV. Vemos que as seções de choque diferenciais na aproximação estática apresentam praticamente o mesmo comportamento qualitativo em função do ângulo de espalhamento para quaisquer das energias consideradas, aumentando progressivamente em magnitude em função da energia do pósitron incidente. Por outro lado, as seções de choque diferenciais com polarização apresentam comportamentos variados com a energia. O que este gráfico nos mostra é que a introdução dos efeitos de polarização afeta diretamente a distribuição angular dos pósitrons espalhados mesmo para pequenos intervalos de energia.

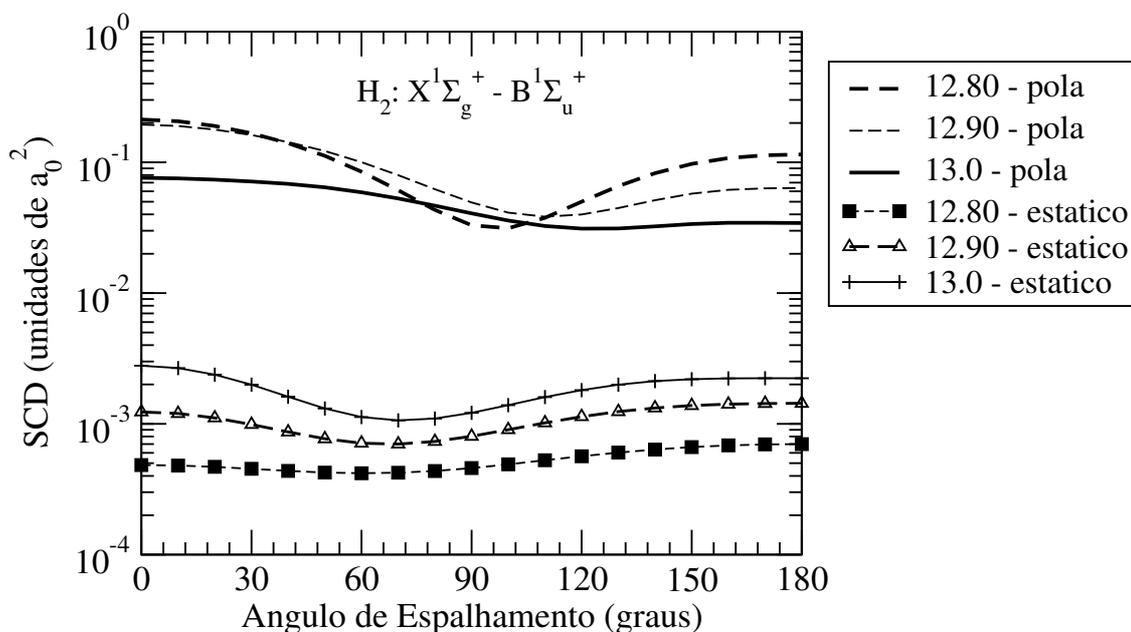


Figura 18: Seção de choque diferencial (SCD) para a transição $X \rightarrow B$ na aproximação estática (sem Born-Closure) e na aproximação estática com polarização para as energias de 12.80, 12.90 e 13.0 eV. Legendas são linha tracejada grossa: SCD para 12.80 eV com polarização; linha tracejada fina: SCD para 12.90 eV com polarização; linha cheia: SCD para 13.0 eV com polarização; linha tracejada com quadrados: SCD para 12.80 eV na aproximação estática; linha tracejada com triângulos: SCD para 12.90 eV na aproximação estática; linha cheia com sinais de soma: SCD para 13.0 eV na aproximação estática.

4 Estudo Comparativo para Excitação Eletrônica da Molécula de H₂ por Impacto de Pósitrons e de Elétrons

Encontramos um número considerável de trabalhos na área de excitação eletrônica por impacto de elétrons. Veja por exemplo os artigos de revisão de Brunger e Buckman [61], Karwasz *et al.* [62] e referências citadas nestes trabalhos. O mesmo não podemos dizer da área de pósitrons. Entre os vários métodos teóricos usualmente utilizados para efetuar este tipo de estudo mencionamos: Schwinger multicanal [52, 59], “Complex Kohn” [63], matriz R [64], onda distorcida [65] e frações continuadas [66].

Porém, mesmo com substancial progresso na área de elétrons, é difícil identificar trabalhos que discutam uma “fenomenologia” para o processo de excitação eletrônica. O atual “estado da arte” sugere que não existe uma visão intuitiva sobre excitação eletrônica de átomos e moléculas por colisão com léptons leves.

Trabalhos desta natureza também chamam a atenção para o fato de que cada processo de espalhamento possui suas próprias peculiaridades. Por exemplo, no espalhamento de elétrons a interação de troca está presente. Neste caso, devido a indistinguibilidade entre partícula incidente e partícula espalhada, o sistema atômico-molecular pode ser promovido para estados eletrônicos com diferente multiplicidade de spin. Cálculos de excitação eletrônica por impacto de elétrons devem, a rigor, acoplar estados do alvo tipo singlete e tripleto. Para pósitrons, apenas estados com a mesma multiplicidade de spin do estado inicial são acessíveis, desde que interações do tipo spin-órbita e spin-spin sejam ignoradas. Estas interações são relevantes no estudo de elementos pesados (grande número atômico) e elementos tipo “terras raras” com subníveis d ou f não totalmente preenchidos. Neste sentido, os cálculos para excitação eletrônica por impacto de pósitrons são mais simples.

Assim, realizamos um estudo exploratório em colaboração com a colega Romarly Fernandes da Costa³⁵ com o objetivo de comparar seções de choque de excitação eletrônica por colisões com pósitrons e elétrons com um sistema “modelo”, a saber, hidrogênio molecular: H₂. Para tanto, aplicamos o método Schwinger multicanal com o maior nível possível de similaridade nas condições iniciais de modelagem teórica. Especificamente, apresentamos resultados para as transições X¹Σ_g⁺ → B¹Σ_u⁺, X¹Σ_g⁺ → E,F¹Σ_g⁺, X¹Σ_g⁺ → C¹Π_u e X¹Σ_g⁺ → B¹Σ_u⁺, sempre trabalhando com aproximação a dois canais, ou seja, somente os estados eletrônicos inicial e final são considerados.

Na seção seguinte, apresentamos de forma breve a principal diferença na modelagem teórica utilizada para computar as seções de choque por pósitrons e elétrons. Em sequência, apresentamos nossos resultados e finalmente as conclusões que obtivemos deste estudo.

4.1 Método Teórico

O método Schwinger multicanal para pósitrons [12] e elétrons [67] está apresentado e discutido com detalhes nas referências citadas. Aqui, apenas apresentamos as principais características do método necessárias para entender como os resultados apresentados foram obtidos.

A expressão de trabalho para a amplitude de espalhamento é igual para ambos os tipos de projétil,

$$f_{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_f} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{mn} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle [(A^{(+)})^{-1}]_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle . \quad (75)$$

exceto pelo operador $A^{(+)}$ que é dado por

$$A_{elec}^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{(N+1)}[\hat{H} - \frac{(N+1)}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})] \quad (76)$$

³⁵Atual estudante de pós-doutorado do Grupo de Física Atômica Molecular.

para elétrons e

$$A_{pos}^{(+)} = PVP + Q\hat{H}Q - VG_P^{(+)}V. \quad (77)$$

para pósitrons.

Nestas expressões, $S_{\vec{k}}$ é uma solução da Hamiltoniana não perturbada (operador de energia cinética para a partícula incidente mais Hamiltoniana molecular), V é o potencial espalhador (neste caso simplesmente o potencial coulombiano, cujo sinal algébrico se alterna quando passamos do espalhamento de elétrons para pósitrons), χ_m é uma função de base para espalhamento (também chamada de “configuração”), P e Q são respectivamente, operadores de projeção sobre estados moleculares abertos (energeticamente acessíveis) e fechados (estados virtuais do alvo), \hat{H} é a energia total menos a Hamiltoniana de espalhamento completa e $G_P^{(+)}$ é a função de Green para partícula livre projetada no espaço P .

Existem diferenças no conjunto de funções de base para espalhamento (configurações) $\{\chi_m\}$ devido ao princípio de exclusão de Pauli.

As configurações para espalhamento de elétrons e pósitrons são funções de $N+1$ partículas da forma

$$\chi_\eta = \chi_{\mu\nu} = A_K[\Phi_\mu(1, 2, \dots, N) \otimes \varphi_\nu(N + 1)] \quad (78)$$

onde Φ_μ é o μ -ésimo estado molecular eletrônico, φ_ν é um orbital de espalhamento e “ η ” é notação simplificada para os rótulos μ e ν . A_K é um antissimetrizador para espalhamento de elétrons (para garantir que o elétron espalhado seja idêntico aos elétrons do alvo) e um operador unidade no caso de espalhamento de pósitrons. Para maiores detalhes veja a referência [68].

4.2 Detalhes Computacionais

Os resultados aqui apresentados foram todos gerados na aproximação estática, isto é, sem termos de polarização. Fisicamente, isto significa que a função de onda do alvo foi mantida congelada ao longo de todo o cálculo.

A idéia é analisar o espalhamento de pósitrons e elétrons com as condições de modelagem teórica mais similares possíveis. Para este fim, empregamos exatamente o mesmo conjunto de funções Gaussianas para os dois cálculos. Em específico, consideramos a base 2 descrita no apêndice I e já utilizada no estudo multicanal por pósitrons. Tal como no estudo multicanal, os estados excitados foram todos gerados via método de orbitais melhorados (IVO) [53]. Além dos estados já apresentados na tabela 1 (veja seção 6.2 desta tese), consideramos também o estado $B^1\Sigma_u^+$. A energia vertical de excitação obtida para este estado molecular é de 15.64 eV, comparável com a energia reportada por Tao *et al.* [69] de 14.80 eV em um estudo de excitação eletrônica por impacto de elétrons usando o método de onda distorcida.

A excitação eletrônica induzida por impacto de elétrons naturalmente acopla estados singletos e tripletos do alvo. Nestes cálculos, simplesmente desconsideramos estados tripletos. Primeiro porque isto torna possível a comparação direta com os resultados para pósitrons. Segundo porque a técnica IVO não é capaz de descrever satisfatoriamente singletos e tripletos simultaneamente, ou seja, se os estados tripletos são bem descritos, os singletos não o são e vice-versa. Terceiro, é pelo menos interessante visualizar a qualidade das seções de choque obtidas comparadas com os dados experimentais disponíveis com um nível de aproximação tão drástico.

Todos os resultados aqui apresentados passaram pela análise de qualidade da base variacional de espalhamento e são considerados livres de vetores espúrios.

4.2.1 Resultados Preliminares: Primeira Aproximação de Born (FBA)

Seria interessante se pudéssemos calcular ou pelo menos estimar seções de choque de excitação eletrônica sem necessariamente desenvolver cálculos com alto grau de complexidade. Uma das aproximações mais simples dentro da Teoria Quântica de Espalhamento é a primeira aproximação de Born (FBA) ³⁶. Esta prescrição para a seção de choque envolve exclusivamente os estados assintóticos inicial e final do

³⁶Dada pela equação (69).

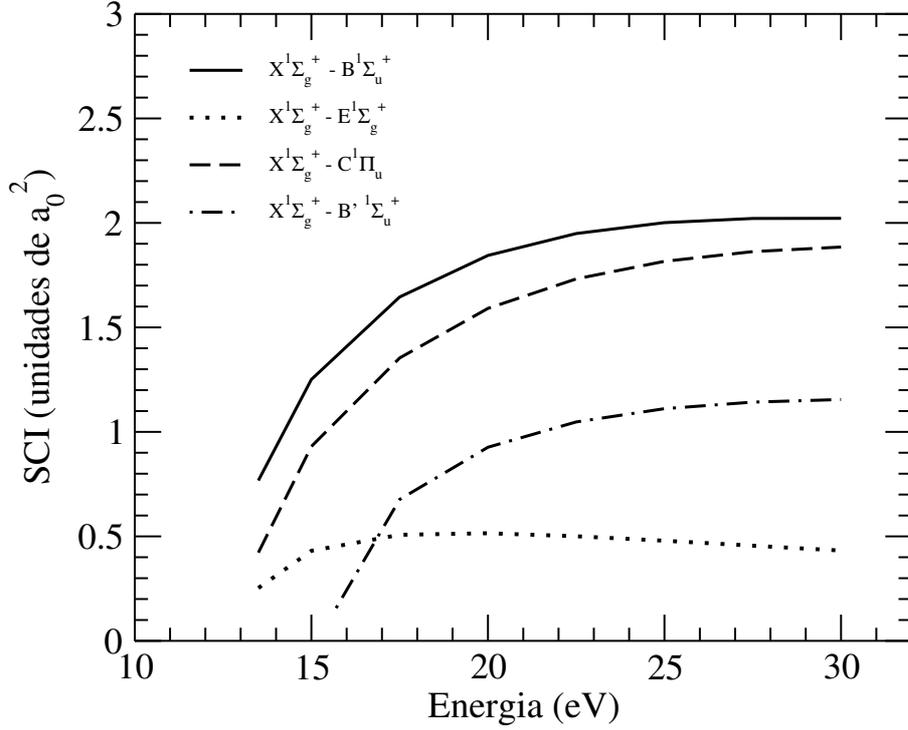


Figura 19: Seção de choque integral (SCI) de excitação eletrônica calculada via primeira aproximação de Born. Legendas são linha cheia: $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$; linha de pontos: $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E^1\Sigma_g^+$; linha tracejada: $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ e linha traço-ponto-traço: $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B'^1\Sigma_u^+$.

conjunto projétil-alvo.

Na figura 19 mostramos as seções de choque integrais para as transições consideradas. Da equação (69) vemos que a seção de choque calculada via FBA independe do projétil: é igual para elétrons e pósitrons pois a única diferença entre eles, nesta aproximação, é o sinal algébrico do potencial espalhador.

Vemos, pela figura 19, que a transição $X \rightarrow B$ é a mais intensa de todas seguida de perto pela transição $X \rightarrow C$. $X \rightarrow B'$ encontra-se em uma intensidade intermediária e por fim $X \rightarrow E$ é a mais débil de todas as transições aqui estudadas. A idéia é

usar a seção de choque FBA como um tipo de guia para estimar as seções de choque de excitação independentemente das estruturas que possam aparecer devido aos aspectos particulares de cada colisão específica. Comparamos os resultados gerados pelo SMC com os FBA na última seção de discussão dos resultados.

4.2.2 Acoplamentos Singleto-Tripleto: Técnica MOB-SCI

Neste trabalho consideramos exclusivamente cálculos a dois canais (transições singleto-singleto). Isto significa que desprezamos demais transições eletrônicas, mesmo que energeticamente acessíveis. Para pósitrons, cálculos multicanais com a molécula de H_2 ³⁷ sugerem que seções de choque de excitação eletrônica são muito pouco sensíveis ao número de canais colisionais considerado. Segue portanto que os resultados aqui apresentados a dois canais podem, até certo ponto, serem considerados como uma boa aproximação. Por outro lado, tal nível de aproximação parece ser extremamente drástico para cálculos de excitação eletrônica com elétrons, principalmente porque o acoplamento com estados tripleto é absolutamente negligenciado.

Recentemente, R.F. da Costa desenvolveu uma técnica para sofisticar a descrição do acoplamento entre singletos e tripletos. Esta técnica chama-se “Minimal Orbital Basis for Single Configuration Interaction” (MOB-SCI) [59].

Neste tratamento teórico, os estados excitados são construídos com a técnica de interação de configurações simples (“single configuration interactions (SCI)”) ³⁸. A idéia da técnica MOB-SCI é escolher uma base orbital mínima tal que, para os primeiros estados singleto e tripleto de uma dada simetria espacial ($(b^3\Sigma_u^+, B^1\Sigma_u^+)$, $(a^3\Sigma_g^+, E,F^1\Sigma_g^+)$, $(c^3\Pi_u, C^1\Pi_u)$, etc...), ocorra a geração do menor espaço de configurações possível equivalente ao espaço de configurações simples completo.

³⁷Veja seção 6.4 desta tese.

³⁸Na técnica de interação de configurações, os estados eletrônicos são representados por combinações lineares de determinantes de Slater. Neste caso, foram considerados exclusivamente determinantes formados por um único par buraco-partícula (single CI) [70].

Em específico, comparamos nossos resultados a dois canais com os resultados MOB-SCI da referência [59], todos já com ondas parciais mais altas provenientes do primeiro termo de Born (Born-closure) ³⁹.

4.2.3 Transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$

$B^1\Sigma_u^+$ é o primeiro estado excitado singlete do hidrogênio molecular. É composto por uma excitação simples de um elétron no estado fundamental (orbital σ_g) para o primeiro orbital σ_u . As figuras 20 e 21 mostra nossos resultados para esta transição eletrônica.

Para a seção de choque integral (SCI), vemos que o resultado SMC para elétrons apresenta um pico a ≈ 15 eV e que para energias mais altas, a SCI cai de forma praticamente linear. Para pósitrons, a SCI cresce suavemente até ≈ 25 eV quando então começa a diminuir. Ao incluir as ondas parciais mais altas via “Born-closure”, ambas SCI’s passam a crescer com a energia. Para elétrons, observamos a estrutura tipo “joelho” a ≈ 15 eV. A seção de choque MOB-SCI não exhibe tal peculiaridade mas é muito similar a seção de choque BSMC em magnitude e dependência com a energia. Para pósitrons temos uma seção de choque suave. Se comparamos os cálculos teóricos com os dados experimentais obtemos um resultado muito curioso: próximo ao limiar de excitação a teoria para elétrons encontra os dados experimentais para pósitrons e podemos dizer praticamente o mesmo, exceto que para 5 eV acima do limiar de excitação, sobre o cálculo para pósitrons comparados aos dados experimentais de Wrkich *et al.* [71] em 20 eV. Nesta energia temos um “efeito de cruzamento”, ou seja, as seções de choque teóricas para elétrons e pósitrons tem a mesma magnitude.

As seções de choque diferenciais (SCD’s) para elétrons apresentam “backward

³⁹Todas as seções de choque puramente produzidas pelo método Schwinger multicanal foram expandidas em ondas parciais com “l” máximo igual a 2.

scattering”⁴⁰ visto principalmente nas energias de 20 e 30 eV (painéis “c” e ”d” da figura 21), enquanto pósitrons são funções decrescentes do ângulo de espalhamento. De fato, SCD’s para pósitrons e elétrons são muito similares para ângulos menores que ≈ 70 graus.

Gibson *et al.* [52] também reportou este efeito em uma aplicação anterior do SMC a dois canais. É fácil ver que os cálculos MOB-SCI tem uma melhor concordância com os dados experimentais para grandes ângulos. O espalhamento nesta região angular está associado à parcela de curto alcance do potencial espalhador. No caso específico de elétrons, esta contribuição é uma manifestação dos efeitos de troca. O coração da metodologia MOB-SCI é a abertura do canal tripleto de mesma simetria espacial, o que obviamente permite fluxo de probabilidade para este. Isto acaba com o efeito de “backscattering” observado nas seções de choque diferenciais teóricas que consideram somente transições singleto-singleto.

É difícil estabelecer qualquer conclusão maior sobre as SCI’s para elétrons, pois os pontos experimentais existem somente para algumas energias específicas. Por outro lado, o cenário para pósitrons é bem simples: as seções de choque calculadas tem o mesmo comportamento qualitativo dos dados experimentais até 25 eV tendo menor magnitude, em geral, por um fator de aproximadamente $0.5 a_0^2$ por energia.

4.2.4 Transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E,F^1\Sigma_g^+$

Esta é a mais fraca de todas as transições estudadas. A SCI e as SCD’s são mostradas na figuras 22 e 23 respectivamente.

⁴⁰Por “backward scattering” nos referimos ao valor da SCD para ângulos próximos a 180 graus. Está relacionado ao fluxo de partículas que são espalhadas no sentido contrário ao de incidência e ao caráter de curto alcance do potencial espalhador.

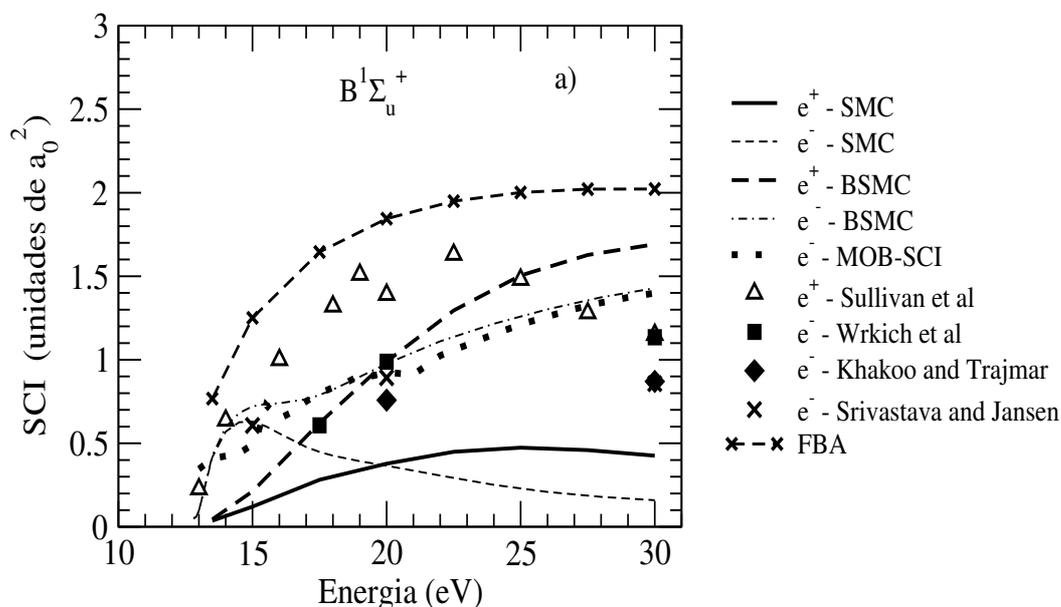


Figura 20: Seções de choque integrais (SCI's) para transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$. Legendas são linha cheia: resultados SMC para pósitrons; linha tracejada curta: o mesmo, só que para elétrons; linha tracejada grossa: resultado Born-closure (BSMC) para pósitrons; linha traço-ponto-traço: o mesmo, só que para elétrons; linha de pontos: resultado MOB-SCI completado com Born [59]; triângulos: dados experimentais de Sullivan *et al.* [24] para pósitrons; quadrados: dados experimentais para elétrons de Wrkich *et al.* [71]; diamantes: dados experimentais para elétrons de Khakoo e Trajmar [72]; cruces: dados experimentais para elétrons de Srivastava e Jansen [73]; linha tracejada com cruces: seção de choque FBA.

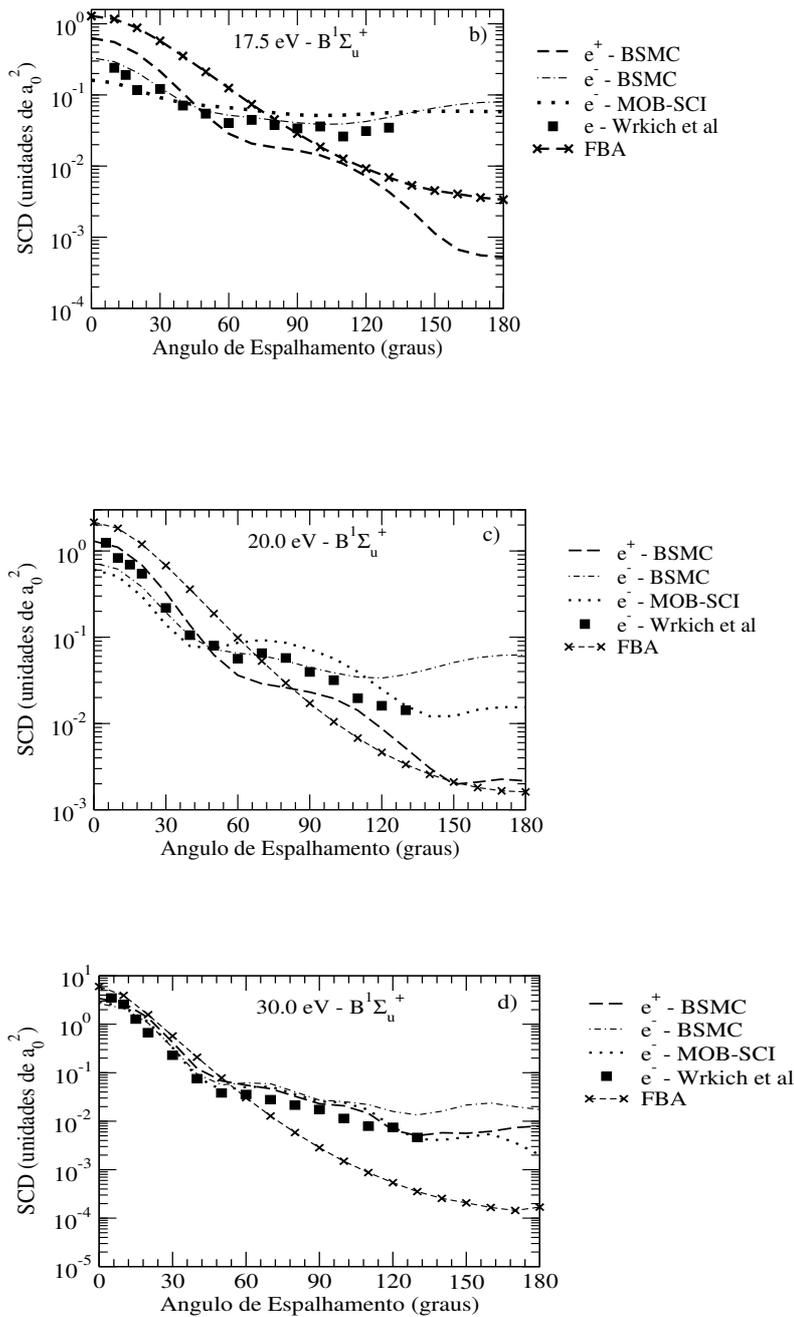


Figura 21: Rótulos b, c e d: Seções de choque diferenciais (SCD's) para $E = 17.5$, 20.0 e 30.0 eV respectivamente para transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$. Legendas são linha grossa tracejada: cálculo BSMC para pósitrons; linha fina traço-ponto-traço: cálculo BSMC para elétrons; linha de pontos: resultado MOB-SCI completado com Born; quadrados: dados experimentais para elétrons de Wrkich *et al.* [71]; linha tracejada com cruces: cálculo FBA.

Esta transição não é permitida por dipolo, tal que o esquema de Born-closure não precisa ser aplicado. A SCI é mostrada em escala logarítmica para ilustrar a diferença de magnitude entre os resultados para elétrons e pósitrons. Vemos que próximo ao limiar de excitação, a SCI para elétrons é cerca de duas ordens de grandeza maior que a de pósitrons. Para esta transição, a descrição MOB-SCI tem resultados muito melhores que os SMC puros. Vemos que a consideração do canal tripleto correspondente ($a^3\Sigma_g^+$) faz a seção de choque cair, trazendo a SCI teórica para a mesma ordem de magnitude dos dados experimentais de Wrkich *et al.* [71] e Watson *et al.* [74] mas ainda maior que o cálculo para pósitrons.

Considerando as SCD's (painéis “b”, “c” e “d” da figura 23) vemos que os dados experimentais sempre apresentam “estruturas”. Nos referimos ao fato de que as SCD's não são simples funções decrescentes do ângulo de espalhamento como as SCD's via FBA. Há ângulos para os quais os elétrons são mais intensamente espalhados e outros para os quais a intensidade é relativamente mais baixa. Os cálculos SMC para elétrons descrevem qualitativamente a posição angular destas regiões de baixa intensidade, porém com magnitude absoluta maior. A concordância entre os dados experimentais e o cálculo MOB-SCI é deveras evidente. A introdução de termos de polarização na função de onda do alvo ⁴¹ associada ao acoplamento com o estado tripleto de mesma simetria espacial descrevem com muito mais eficiência a parcela de “curto alcance” do potencial espalhador.

4.2.5 Transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$

Nossos resultados para esta transição eletrônica estão apresentados nas figuras 24 e 25. A SCI para pósitrons para esta excitação é praticamente igual a SCI para

⁴¹Leia-se técnica de interação de configurações.

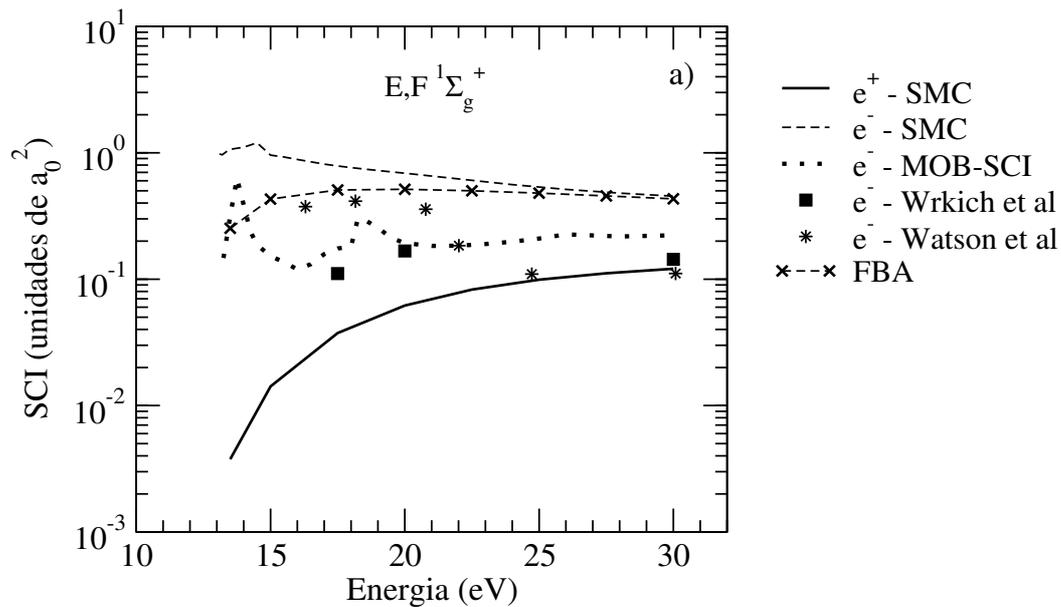


Figura 22: Seções de choque integrais (SCI's) para transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E,F^1\Sigma_g^+$. Legendas são linha cheia: resultados SMC para pósitrons; linha tracejada: o mesmo, só que para elétrons; linha de pontos: resultado MOB-SCI [59]; quadrados: dados experimentais para elétrons de Wrkich *et al.* [71]; estrelas: dados experimentais para elétrons de Watson *et al.* [74]; linha tracejada com cruces: seção de choque FBA.

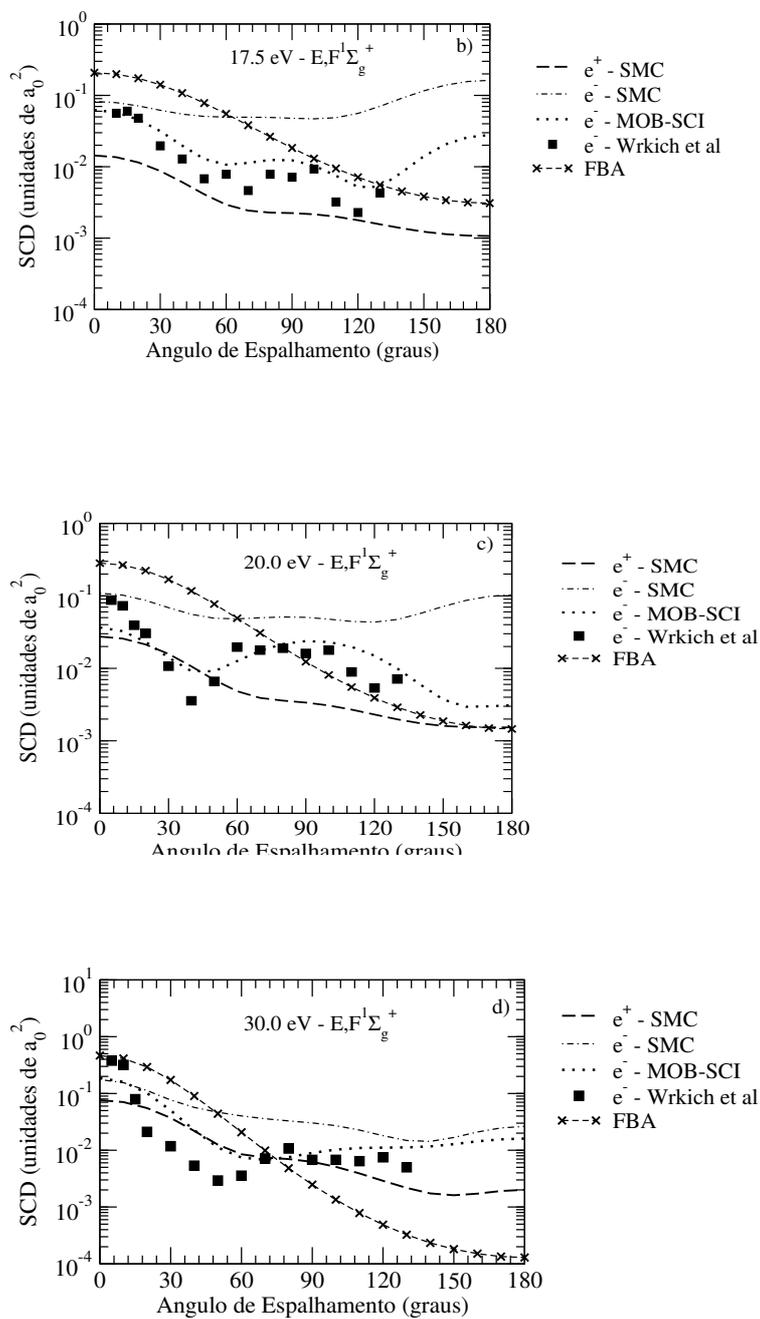


Figura 23: Seções de choque diferenciais (SCD's) para transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow E,F^1\Sigma_g^+$.
Rótulos b), c) e d): mesmas legendas dos respectivos rótulos da figura 21.

a transição $X \rightarrow B$. O mesmo parece não ocorrer para elétrons [58, 59]. Podemos prontamente verificar que a inclusão das ondas parciais mais altas através do procedimento de “Born-closure” fornece uma SCI de excitação para elétrons comparável com os dados experimentais de Wrkich *et al.* [71] e Arrighini *et al.* [75], mesmo para um cálculo a dois canais. Se ignorarmos a estrutura presente no limiar ($E \approx 13.5$ eV), a SCI para pósitrons é maior que para elétrons. A SCI MOB-SCI tem magnitude menor que a respectiva gerada no cálculo a dois canais (para elétrons obviamente), e parece também estar em melhor acordo com os poucos pontos experimentais. Relevante dizer que os “picos” presentes nos cálculos SMC com e sem “Born-closure” desaparecem.

No que se refere as SCD’s, vemos que os dados para elétrons e pósitrons, teóricos ou experimentais, apresentam o maior grau de similaridade comparado as outras transições estudadas. Para todas as energias, as seções de choque são “forward peaking”⁴² e não apresentam “backward scattering”. As SCD’s MOB-SCI são muito similares as obtidas no cálculo a dois canais com o SMC usual completados com Born. Parece então que uma aproximação a dois canais para esta transição eletrônica produz bons resultados.

4.2.6 Transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$

Não existe um volume de informação apreciável a respeito desta transição eletrônica na literatura. Em específico, chamamos a atenção para os resultados apresentados em Tao [69] e referências lá citadas. Apresentamos nossos resultados

⁴²“Forward peaking” é uma expressão utilizada na literatura da área para dizer que a SCD a zero graus é maior que para os outros ângulos, ou seja, que uma parcela considerável das partículas espalhadas concentra-se na direção do feixe incidente.

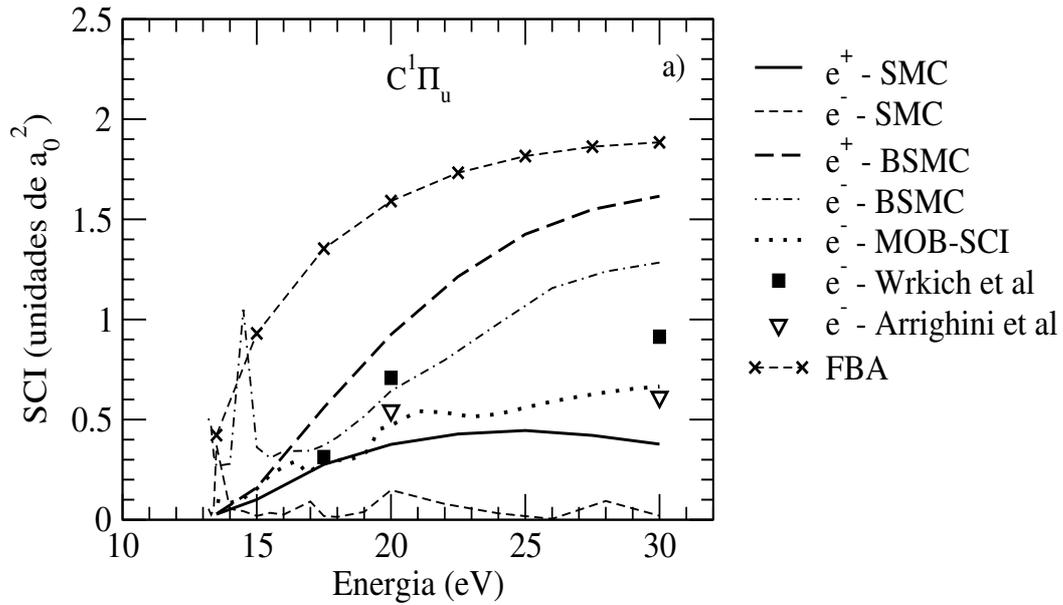


Figura 24: Seções de choque integrais (SCI's) para transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$. Legendas são linha cheia: resultados SMC para pósitrons; linha tracejada fina: o mesmo só que para elétrons; linha tracejada grossa: resultados Born-closure para pósitrons (BSMC); linha traço-ponto-traço: o mesmo só que para elétrons; linha de pontos: resultado MOB-SCI completado com Born; quadrados: dados experimentais para elétrons de Wrkich *et al.* [71]; triângulos: dados experimentais para elétrons de Arrighini *et al.* [75]; linha tracejada com cruces: seção de choque FBA.

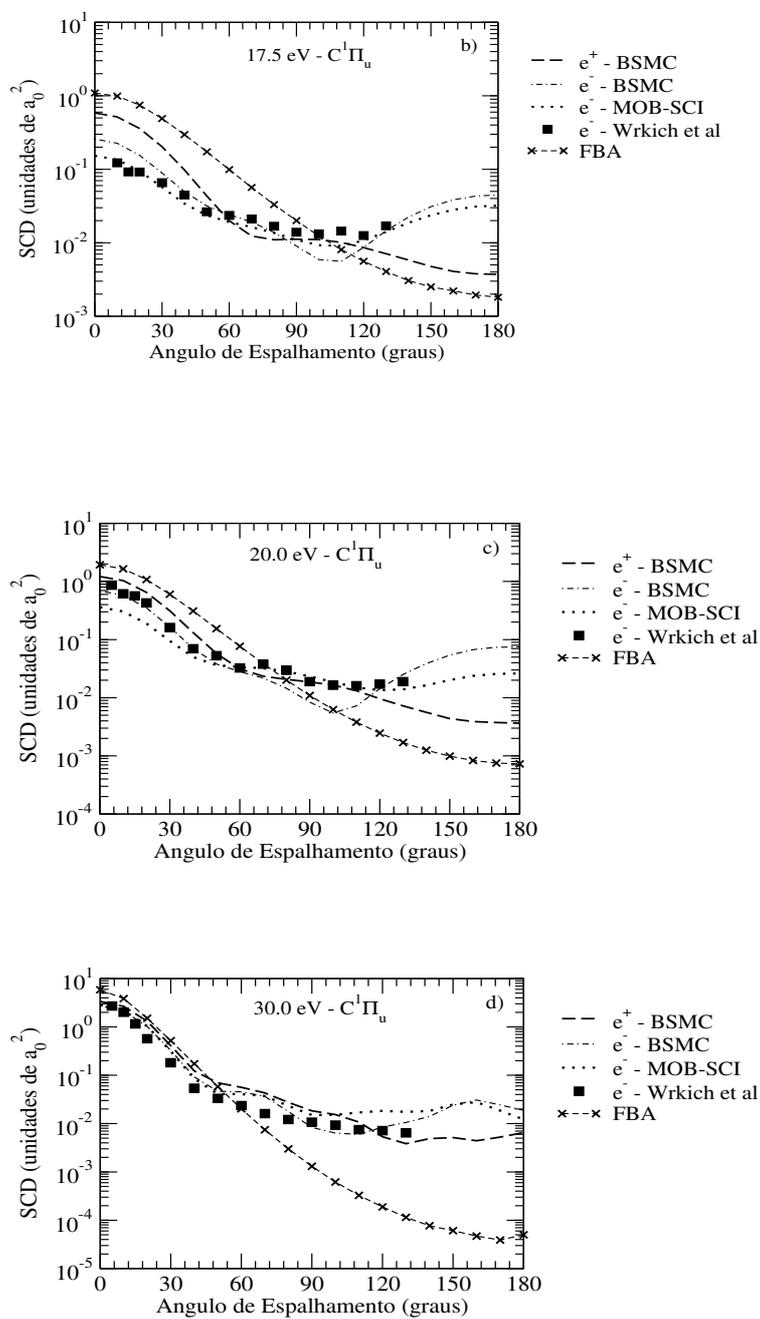


Figura 25: Seções de choque diferenciais (SCD's) para transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$. Rótulos b), c) e d): mesmas legendas dos respectivos rótulos da figura 21.

nas figuras 26 e 27. Devido ao fato de que a qualidade da descrição IVO diminui a medida que o estado excitado está associado a promoção do elétron para orbitais cada vez mais distantes dos ocupados, os resultados aqui apresentados são de caráter exploratório.

Nosso objetivo ao estudar esta excitação eletrônica, é tentar verificar similaridades com a excitação $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$. A SCI mostra também o efeito de cruzamento visto na transição $X \rightarrow B$, mas neste caso para uma energia maior (≈ 26.5 eV). Não vemos estrutura tipo "joelho" na SCI para elétrons e seu valor próximo ao limiar de excitação é substancialmente maior que o correspondente para pósitrons.

À primeira vista, parece difícil identificar qualquer tipo de similaridade maior nas SCD's para elétrons e pósitrons. Mas, comparando com os dados para $X \rightarrow B$, vemos que os cálculos teóricos para elétrons produzem resultados parecidos para cada energia respectiva, observando que a magnitude das SCD's é menor. O mesmo é válido para pósitrons, exceto a 17.5 eV onde a SCD mostra uma pequena amplitude para a região de grandes ângulos. O leitor atento pode verificar que esta é a única SCD reportada neste trabalho com tal propriedade. Como não há dados experimentais para esta excitação não apresentamos mais comentários devido ao grande caráter especulativo envolvido.

4.2.7 Primeira Aproximação de Born como Padrão de Referência para Comparação de Espalhamento de Elétrons e Pósitrons

Agora, nos perguntamos se a primeira aproximação de Born (FBA) é uma boa aproximação, pelo menos em algum sentido, para computar seções de choque de excitação eletrônica pois esta é uma prescrição comum para pósitrons e elétrons.

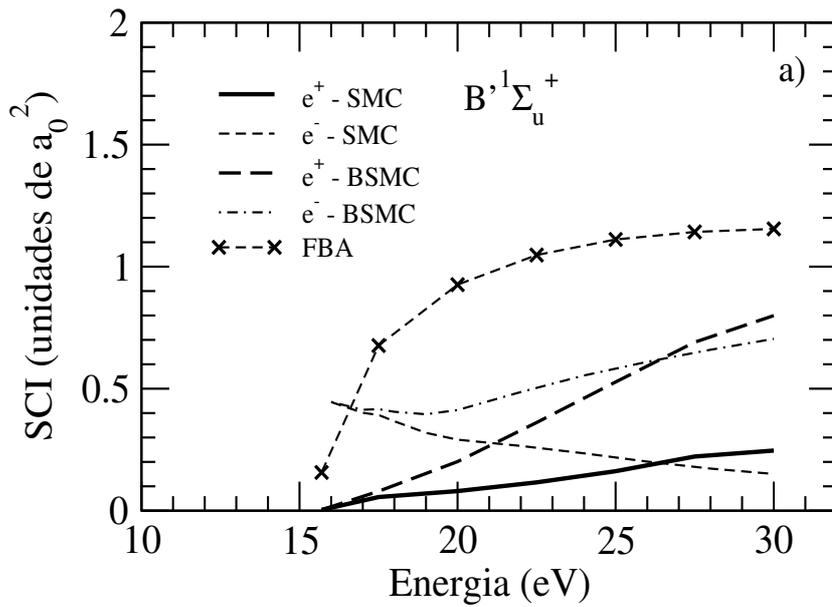


Figura 26: Seções de choque integrais (SCI's) para transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$. Legendas são linha cheia: resultados SMC para pósitrons; linha tracejada: o mesmo, só que para elétrons; linha tracejada grossa: resultados Born-closure (BSMC); linha traço-ponto-traço: o mesmo só que para elétrons; linha tracejada com cruces: seção de choque FBA.

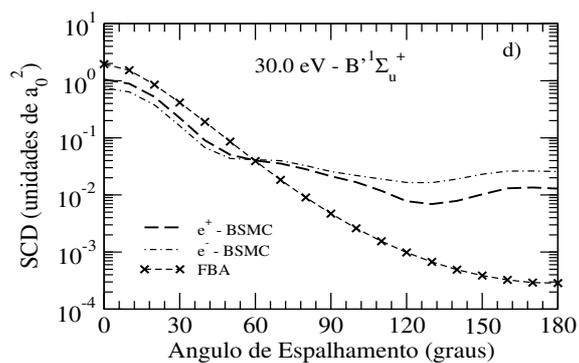
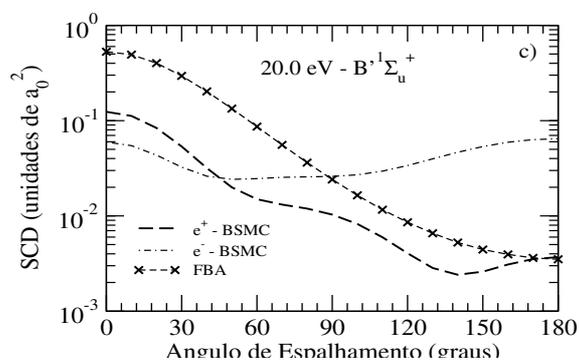
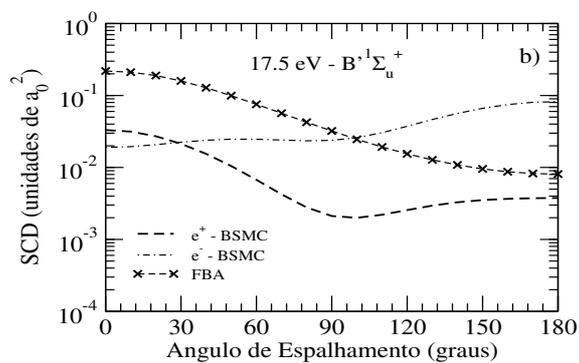


Figura 27: Seções de choque diferenciais (SCD's) para transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$. Rótulos b), c) e d): mesmas legendas dos respectivos rótulos da figura 21.

Usamos a seção de choque FBA como um padrão universal de comparação, isto é, uma espécie de calibre para comparar resultados teóricos e experimentais.

Primeiramente analisamos as SCI's para pósitrons. O painel a) das figuras 20, 22, 24 e 26 mostra que as SCI's via FBA são sempre maiores que as SCI's com Born-closure (BSMC) para todas as transições e que estas apresentam comportamento qualitativo similar, a saber, são funções suaves da energia da partícula incidente.

Para transições permitidas por dipolo ($g \leftrightarrow u$) as SCI's FBA são no máximo $1.0 a_0^2$ maiores em magnitude que as SCI's BSMC (veja por exemplo a transição $X \rightarrow B$ a 20 eV - figura 20), mas é preciso tomar cuidado com esta comparação: se fizéssemos uma análise percentual veríamos que as seções de choque FBA chegam a ter 100 % de diferença em relação aos resultados BSMC.

A mesma análise para a transição $X \rightarrow E$ mostra que esta diferença é de cerca de duas ordens de grandeza para as energias próximas ao limiar de excitação.

A SCI FBA é cerca de $0.5 a_0^2$ maior que os dados experimentais de Sullivan *et al.* [24] para a transição $X \rightarrow B$. Esta proximidade deve ser puramente fortuita pois é difícil conceber que uma aproximação na qual o projétil é tratado como uma onda plana funcione neste regime de energia. A investigação experimental das transições $X \rightarrow C$ e $X \rightarrow B'$ seria de grande ajuda para esclarecer este ponto.

A comparação entre SCI's FBA e SCI's para elétrons é mais complexa pois não há uma tendência de comportamento geral para estas últimas. As SCI's FBA são maiores que os dados experimentais mas não é possível comparar a dependência em energia devido ao pequeno conjunto de pontos experimentais. Para transições $g \rightarrow u$ também temos SCI's FBA maiores que SCI's BSMC para elétrons ⁴³. Isto não é verificado para a transição $X \rightarrow E$ como pode ser visto na figura 22, painel (a). Como a dependência em energia das SCI's BSMC para elétrons são todas diferentes para cada transição, FBA não parece ter uma boa concordância com estas.

As SCD's computadas via FBA possuem todas a mesma forma independente da

⁴³Excluindo as energias imediatamente acima dos limiares de excitação para $X \rightarrow C$ e $X \rightarrow B'$.

energia: são todas funções estritamente suaves e “forward peacking” do ângulo de espalhamento sem “estrutura” de qualquer tipo. A comparação das SCD’s, neste caso experimental para elétrons e teórica (BSMC) para elétrons e pósitrons, com as SCD’s FBA permite visualizar como pósitrons e elétrons deveriam ser espalhados se termos de ordem superior estivessem presentes na série de Born. Os gráficos para SCD’s (figuras “b”, “c” e “d” de cada um dos painéis) sugere que os dados de espalhamento, teóricos e experimentais, não são de forma bem representados neste aspecto pela FBA devido justamente ao seu comportamento extremamente simples.

4.2.8 Conclusões obtidas neste Estudo Comparativo

Neste trabalho apresentamos e comparamos resultados para excitação eletrônica da molécula de H_2 por impacto de pósitrons e elétrons com o maior grau possível de similaridade de modelagem teórica no contexto do método Schwinger multicanal.

Observamos que as SCI’s para pósitrons são geralmente funções suaves da energia e que as SCD’s geralmente não apresentam “backward scattering”. Verificamos que a SCI calculada via FBA é próxima aos dados experimentais de Sullivan *et al.* [24] para a transição $X \rightarrow B$ para pósitrons, embora chamemos a atenção para o fato de que tal concordância deve ser puramente fortuita.

Observamos que SCI’s via FBA funcionam como “valores máximos” para as seções de choque de excitação, pelo menos para o caso de pósitrons, pois tal característica não foi vista no caso de elétrons. Como a principal diferença entre elétrons e pósitrons no processo de excitação eletrônica é a presença de efeitos de troca, é agora importante investigar o que acontece com as seções de choque de excitação se estes são desconsiderados.

Procuramos também identificar algum grau de correlação entre as simetrias espaciais dos estados inicial e final do alvo. De fato na transições $X \rightarrow B$ e $X \rightarrow B'$ as SCI’s apresentaram “efeito de cruzamento”. O mesmo tipo de similaridade foi parcialmente visto nas SCD’s. Não procedemos a investigação para outros estados

excitados devido a deterioração da qualidade de descrição dos estados excitados via método IVO.

A comparação destes resultados com os cálculos MOB-SCI [59] mostra que uma melhor descrição do acoplamento entre singletos e tripletos, favorece e muito, uma melhor representação do caráter de curto alcance do potencial espalhador. As evidências diretas destes fatores são os ótimos resultados das seções de choque diferenciais para a transição $X \rightarrow E$ juntamente com os dados para as seções de choque diferenciais para grandes ângulos (≈ 180 graus) para as transições tipo dipolo, principalmente a transição $X \rightarrow B$.

Finalmente, este trabalho evidencia a necessidade de mais dados experimentais para seções de choque de excitação eletrônica para pósitrons, principalmente para a transição $X \rightarrow C$. O mesmo pode ser dito para as SCD's. No que se refere ao espalhamento de elétrons, seria interessante ter uma grade mais fina de energias para estudo do comportamento das SCI's da molécula de H_2 . Tal nível de informação seria de grande relevância para futuras investigações a respeito da influência dos efeitos de troca nos processos de excitação eletrônica.

5 Resultados para Excitação Eletrônica da Molécula de CO

Apresentamos nesta seção resultados para a transição $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ da molécula de CO gerada por impacto de pósitrons. A investigação de tal transição eletrônica tem duas motivações principais: os dados experimentais para a transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Pi_g$ da molécula de N_2 mostram um crescimento abrupto da seção de choque imediatamente após a abertura do canal de excitação eletrônica. A figura 28 foi extraída da referência [46] onde podemos visualizar também as previsões teóricas obtidas via SMC. Podemos facilmente verificar que o cálculo teórico realizado com diferentes conjuntos de base não apresenta a estrutura presente nos dados experimentais.

As moléculas de N_2 e CO são isoeletrônicas. Isto significa que suas distribuições eletrônicas e estados moleculares são análogos. Assim, se a estrutura ressonante observada na molécula de N_2 for genuína, deverá também manifestar-se na molécula de CO. Portanto, investigar a excitação eletrônica da molécula de CO é também uma maneira de estudar indiretamente os resultados obtidos com a molécula de N_2 .

A segunda motivação é o estudo de efeitos de polarização nas seções de choque de excitação eletrônica por impacto de pósitrons. A estrutura ressonante poderia ser causada pela permanência do pósitron no campo do alvo após o processo de excitação.

A excitação eletrônica da molécula de CO foi recentemente estudada por da Silva *et al.* [47] utilizando o método Schwinger multicanal para pósitrons. No trabalho citado, os autores investigaram as seções de choque para as transições $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$, $X^1\Sigma^+ \rightarrow I^1\Sigma^-$, $X^1\Sigma^+ \rightarrow D^1\Delta$, utilizando a técnica de “interação de configurações com excitações simples” (CIS, do inglês: “single excitation configuration interaction”). Nesta metodologia, a função de onda do estado fundamental molecular é descrita por um único determinante de Slater. Por outro lado, os estados excitados são descritos por combinações lineares de determinantes excitados formados por um

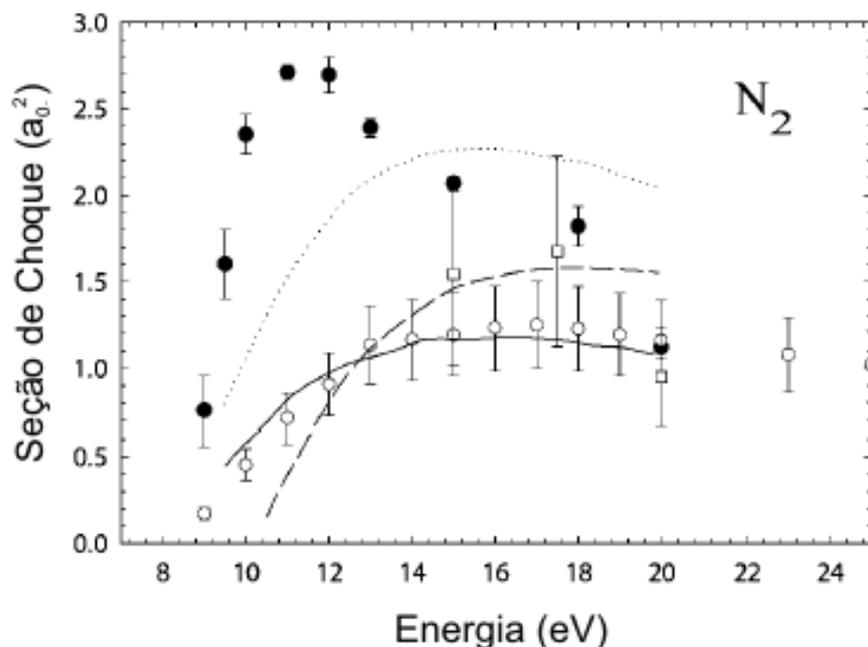


Figura 28: Seção de choque integral (SCI) para a transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Pi_g$ da molécula de N_2 . Círculos negros: dados experimentais para impacto de pósitrons da referência [46]; círculos e quadrados transparentes: excitação eletrônica por impacto de elétrons das referências [76] e [77] respectivamente. As linhas são os resultados teóricos por impacto de pósitrons para esta transição obtidas com o método Schwinger multicanal considerando três conjuntos de bases diferentes [25]. Linha cheia: orbitais antiligantes combinados (“mixed antibonding orbitals”); linha de pontos: orbitais ligantes combinados (“mixed bonding orbitals”); linha de traços: orbitais Hartree-Fock.

único par buraco-partícula ⁴⁴.

Neste trabalho, consideramos exclusivamente o estado fundamental ($X^1\Sigma^+$) e o primeiro estado excitado singleto em ordem crescente de energia para excitação eletrônica, a saber, o estado $A^1\Pi$. Realizamos cálculos a três canais ⁴⁵ na aproximação estática entre 9.5 e 40 eV. A função de onda para o estado $A^1\Pi$ foi gerada usando o método de orbitais virtuais melhorados (IVO - “Improved Virtual Orbitals”) [53] o que significa, na prática, que as funções de onda para o estado excitado são formadas por um único determinante de Slater ⁴⁶. Importante dizer que a função de onda utilizada aqui é exatamente similar a de da Silva *et al.* [47] devido a composição do espaço ativo feita por estes autores no cálculo CIS.

Consideramos efeitos de polarização na função de onda de espalhamento no intervalo de energias entre 9.5 e 9.9 eV. A partir de 9.9 eV o estado $I^1\Sigma^-$ já é energeticamente acessível e o cálculo a três canais deixa de ser “rigorosamente” válido ⁴⁷. A idéia é verificar se tal mecanismo poderia gerar um crescimento considerável da seção de choque imediatamente após a abertura do canal de excitação tal como os dados experimentais sugerem.

Por fim, procuramos comparar os resultados obtidos com outros resultados prescritos na literatura para impacto de pósitrons e de elétrons.

⁴⁴Em inglês, usa-se a expressão “single excited determinants” muito mais sucinta e prática.

⁴⁵Estado fundamental mais estado Π duplamente degenerado.

⁴⁶Isto significa um determinante de Slater para cada componente do estado degenerado Π .

⁴⁷É preciso considerar o fato de que o SMC para pósitrons não possui os demais canais inelásticos: ionização direta e formação de positrônio. Portanto, nenhum resultado para excitação eletrônica gerado via SMC deve ser encarado como absolutamente rigoroso, já que o método não tem a “física correta” na faixa de energia em que está sendo aplicado.

5.1 Detalhes computacionais

Nossos cálculos foram realizados exatamente com a mesma base de funções Gaussianas utilizada por da Silva *et al.* [47]. No apêndice IV apresentamos os detalhes computacionais para esta base.

5.2 Resultados para Aproximação Estática

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos para a seção de choque para a transição eletrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$.

A figura 29 mostra os resultados para a seção de choque integral (SCI). Vemos que os resultados gerados via SMC não apresentam o crescimento abrupto da seção de choque presente nos dados experimentais logo após a abertura do canal de excitação. Por outro lado, é visível que acima de ≈ 20 eV o resultado SMC passa exatamente pelos dados experimentais. Esta concordância com o experimento para maiores energias é não usual. Esta é um transição tipo dipolo, portanto de longo alcance. Para tratar o longo alcance completa-se a amplitude usual gerada pelo SMC com ondas parciais mais altas provenientes da primeira aproximação de Born (FBA), o que resulta na seção de choque BSMC (Born-SMC). Tal como pode ser visualizado na SCI para a transição $X \rightarrow B$ da molécula de H_2 , os resultados BSMC apresentam a mesma ordem de magnitude que os dados experimentais. O que obtemos nestes resultados para o CO é uma seção de choque BSMC para energias acima de ≈ 14 eV com um fator da ordem de dois maior que os dados experimentais. Neste mesmo gráfico, apresentamos também a SCI prescrita puramente via FBA. Esta seção de choque de fato cresce rapidamente no limiar como os dados experimentais, mas "satura" em torno de 15 eV e então passa a cair linear e lentamente com a energia. A ordem de magnitude da SCI via FBA para energias acima de ≈ 20 eV é maior que o valor da seção de choque experimental praticamente por um fator três, apresentando no entanto o mesmo caráter qualitativo.

A confiabilidade dos resultados apresentados pode ser diretamente visualizada pela excelente convergência dos métodos utilizados para calcular os elementos de matriz da função de Green. É razoável supor que se o cálculo é confiável então a seção de choque obtida deve independe do método utilizado para computar a mesma.

Na figura 30, comparamos os resultados obtidos neste estudo com a seção de choque reportada por da Silva *et al.* [47] para esta transição eletrônica. O que este gráfico nos mostra nitidamente é que a seção de choque de excitação eletrônica, pelo menos para transições tipo dipolo, é praticamente insensível ao nível de acoplamento multicanal utilizado para descrever o processo colisional. Um cálculo simples como este fornece uma SCI praticamente idêntica a calculada por da Silva *et al.* [47] considerando explicitamente a competição com outros canais colisionais ($I^1\Sigma^-$ e $D^1\Delta$). Tal comportamento foi também observado na seção de choque para a transição $X \rightarrow B$ da molécula de H_2 . Este resultado é deveras interessante pois o mesmo não acontece na modelagem de colisões por impacto de elétrons.

Um questionamento relevante é como esta transição induzida por impacto de pósitrons se compara a gerada por impacto de elétrons. A figura 31 mostra os resultados da SCI para esta transição eletrônica.

Comparando os conjuntos de dados experimentais, não é possível afirmar que a estrutura ressonante presente nos dados para pósitrons não se manifeste também para elétrons⁴⁸. Em verdade, a grade de pontos para elétrons é relativamente pobre se comparada com a de pósitrons. Além disso, não há pontos experimentais na faixa de energia de abertura do canal de excitação eletrônica (limiar experimental de 8.42 eV). Para tornar a comparação justa e útil, comparamos o resultado teórico para pósitrons com outro cálculo realizado com o SMC para elétrons [78]. Em especial, é importante citar que a competição com o estado tripleto correspondente

⁴⁸Embora neste caso ela tenha de ser muito mais fina que a observada para pósitrons.

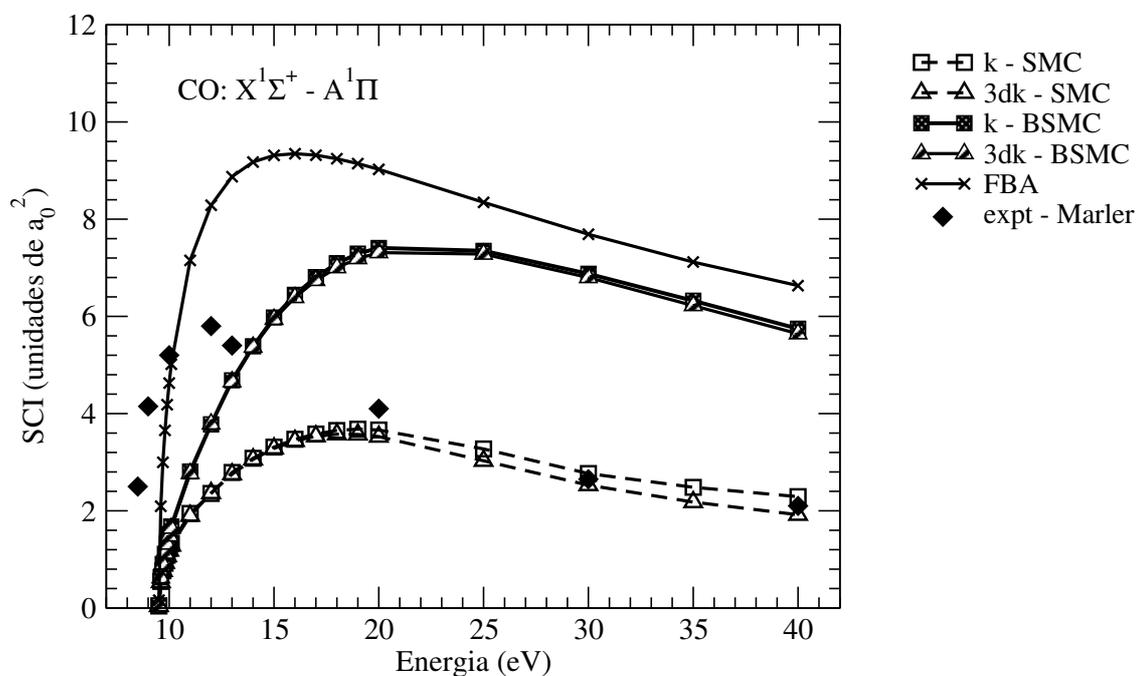


Figura 29: Seção de choque integral (SCI) para a transição $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$. Legendas são linha tracejada com quadrados: resultados via método de inserção k gerados pelo SMC; linha tracejada com triângulos: o mesmo, só que via método 3dk; linha cheia com quadrados hachurados: resultados via método inserção k completados com Born (BSMC); linha cheia com triângulos hachurados: o mesmo só que para o método 3dk; linha cheia com cruces: resultados gerados via primeira aproximação de Born; diamantes: dados experimentais da referência [46].

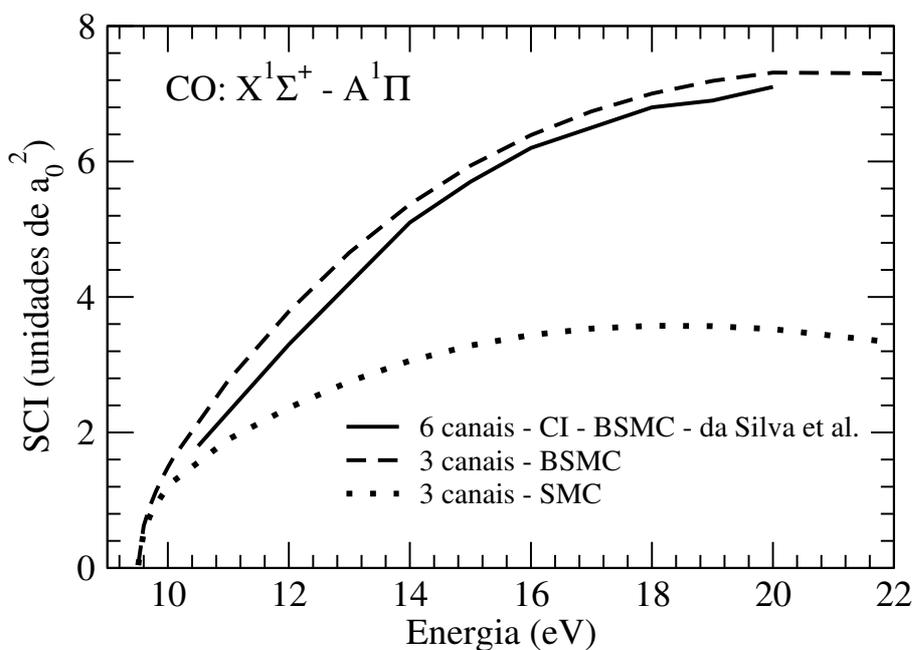


Figura 30: Seção de choque integral (SCI) para a transição $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ obtida no presente trabalho (cálculo estático a 3 canais) comparada com o estudo recentemente reportado por da Silva *et al.* [47] usando a técnica "CI Singles". Legendas são linha de pontos: presente resultado SMC puro a 3 canais; linha tracejada: presente resultado BSMC a 3 canais; linha cheia: SCI reportada por da Silva *et al.* [47] em um cálculo a 6 canais usando a técnica CIS.

foi considerada nesta SCI ⁴⁹. Para a faixa de energia até 14 eV, vemos que os dados experimentais tem magnitude maior que as curvas teóricas, e que, ambos resultados teóricos variam suavemente com a energia da partícula incidente, com a seção de choque para pósitrons, teórica e experimental, sempre maior em magnitude que a respectiva para elétrons. Tal resultado pode ser relevante para a modelagem de ambientes astrofísicos, pois a molécula de CO é a segunda espécie molecular mais abundante ⁵⁰ do meio interestelar. Esta peculiaridade pode ser útil na construção de diagnósticos para identificação e caracterização das fontes de pósitrons observadas no centro de nossa galáxia [4] por exemplo.

Depois de considerarmos as SCI's, apresentamos resultados para a seção de choque diferencial (SCD). A figura 32 traz resultados para as SCD's para 15 e 20 eV. A comparação em 15 eV é interessante porque existem dados teóricos e experimentais de elétrons para comparação com o presente resultado para pósitrons. Para 20 eV, comparamos nossos resultados com os de da Silva *et al.* [47] e Sun *et al.* [78]. Os gráficos são apresentados em escala linear e logarítmica para que as estruturas presentes nas SCD's fiquem mais evidentes.

Para 15 eV, vemos que o cálculo teórico reportado por Sun *et al.* [78] consegue reproduzir com a magnitude correta, exceto para baixos ângulos, os dados experimentais de Trajmar [80]. A SCD para pósitrons por sua vez é uma função relativamente suave do ângulo de espalhamento, não apresentando estruturas de máximo e mínimo. Esta tendência foi observada nas SCD's calculadas para excitações eletrônicas da molécula de H₂. Para 20 eV, comparamos nossos resultados com os de da Silva *et al.* [47] para pósitrons e de Sun *et al.* [78] para elétrons. A concordância entre os resultados que apresentamos agora e os de da Silva *et al.* [47] é evidente, o que reforça a hipótese de que cálculos de excitação eletrônica por impacto de pósitrons são relativamente insensíveis ao nível de acoplamento multicanal

⁴⁹Estado a³II, o que significa que este é um resultado a 5 canais.

⁵⁰A espécie molecular mais abundante do meio interestelar é a molécula de H₂.

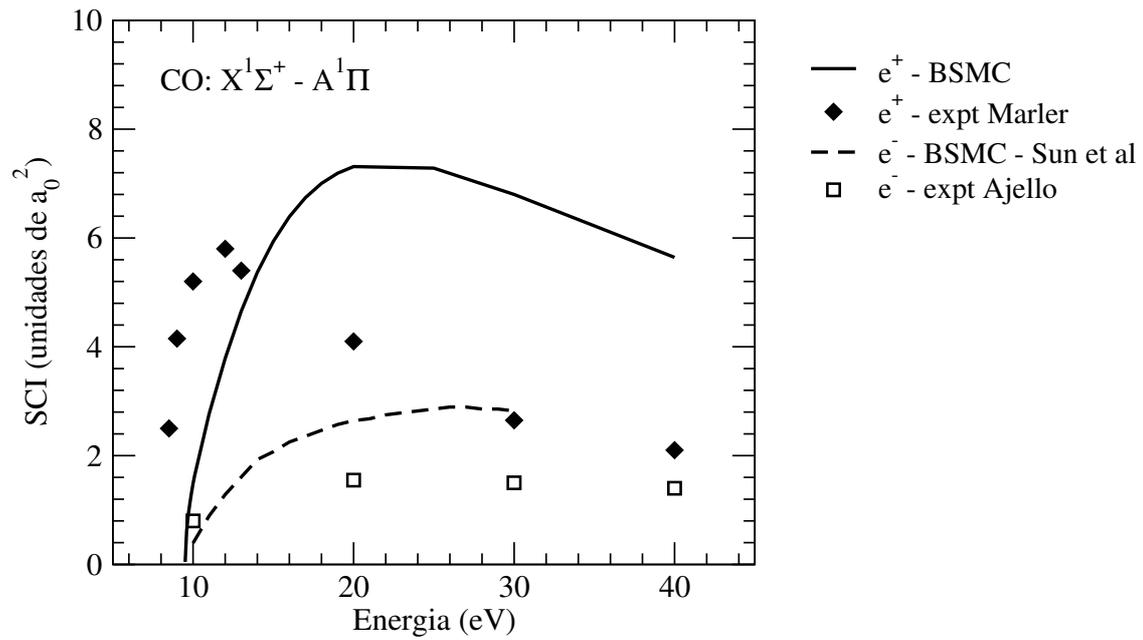


Figura 31: Comparação entre as seções de choque integrais (SCI's) para a transição $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ por impacto de pósitrons e de elétrons. Legendas são linha cheia: SCI para pósitrons via BSMC obtida neste trabalho; diamantes: dados experimentais de Marler e Surko [46] para pósitrons; linha tracejada: SCI para elétrons calculada por Sun *et al.* [78]; quadrados: dados experimentais de Ajello [79] para elétrons.

utilizado na modelagem teórica, pelo menos para transições tipo dipolo.

5.3 Resultados com Polarização

Como visto nos cálculos com a molécula de H_2 , a consideração de efeitos de polarização na faixa de energia associada ao limiar de excitação eletrônica pode afetar sensivelmente a seção de choque de excitação eletrônica.

A exemplo do que fizemos para a transição $X \rightarrow B$ da molécula de H_2 , realizamos cálculos para a transição $X \rightarrow A$ da molécula de CO na faixa de energia que vai de 9.5 até 9.9 eV. Em 9.9 eV temos a abertura do estado $I^1\Sigma^-$ e portanto o cálculo a 3 canais perde em rigor teórico.

A figura 33 mostra a seção de choque integral obtida considerando os efeitos de polarização. Ao contrário do que foi observado na transição $X \rightarrow B$ da molécula de H_2 , os resultados com polarização, embora bem convergidos com relação ao método de cálculo da função de Green, apresentam magnitude menor que os resultados puramente estáticos para todo espectro de energias considerado.

A base de Gaussianas utilizada possui 123 funções que geram por sua vez 123 orbitais moleculares. 7 destes são ocupados e os demais são virtuais.

A tabela 2 apresenta as energias dos orbitais moleculares ocupados com esta base (veja tabela 18). Além das energias esta apresenta também o limiar energético para formação do positrônio real para os orbitais mais externos, calculado pela expressão:

$$E_{Ps} = I - 6.8 eV \quad (79)$$

onde I é o potencial de ionização do orbital considerado. O potencial de ionização foi estimado via teorema de Koopmans [70], o qual estabelece que o potencial de ionização é o negativo da energia do orbital considerado,

$$I_i = -\epsilon_i \quad (80)$$

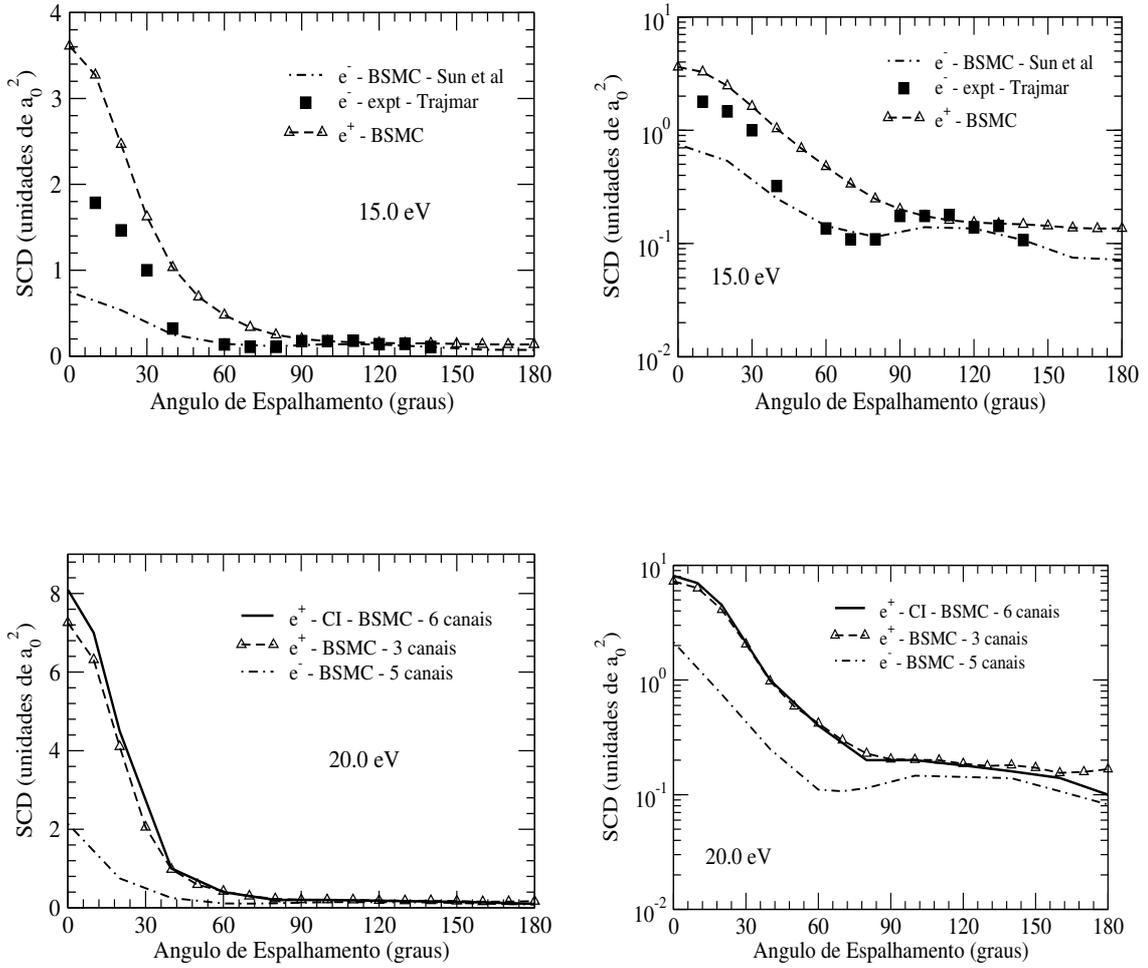


Figura 32: Seção de choque diferencial (SCD) para excitação eletrônica para transição $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ da molécula de CO por impacto de elétrons e pósitrons em escala linear. Quadrante superior esquerdo: SCD para 15.0 eV. Legendas são linha traço-ponto-traço: SCD por impacto de elétrons reportado por Sun *et al.* [78]; quadrados: dados experimentais de Trajmar [80]; linha tracejada com triângulos: presente resultado teórico para pósitrons. Quadrante superior direito: o mesmo, só que em escala logarítmica. Quadrante inferior esquerdo: SCD para 20.0 eV em escala linear. Legendas são linha cheia: resultado de da Silva *et al.* [47] para pósitrons; linha tracejada com triângulos: presente cálculo; linha traço-ponto-traço: SCD para elétrons apresentado por Sun *et al.* [78]. Quadrante inferior direito: o mesmo só que em escala logarítmica.

Orbital	Energia (Hartrees)	Energia (eV)	E_{P_s} (eV)
1 - 1σ	-20.67	-562.39	
2 - 2σ	-11.36	-309.17	
3 - 3σ	-1.52	-41.46	
4 - 4σ	-0.81	-21.91	15.11
5 - π	-0.64	-17.41	10.62
6 - π	-0.64	-17.41	10.62
7 - 5σ	0.56	-15.11	8.31

Tabela 2: Energia dos orbitais moleculares do CO para a base de funções Gaussianas da tabela (18).

onde o índice “i” refere-se ao i-ésimo orbital.

Como o objetivo é estudar a influência da polarização na excitação eletrônica, inserimos um arranjo de funções Gaussianas em torno da molécula. Tal como foi feito nos cálculos com H_2 , as funções deste arranjo são combinadas (no espírito de combinação linear) para formar orbitais de espalhamento para o pósitron nas regiões externas da nuvem molecular e para permitir também uma maior flexibilidade variacional da base de espalhamento para representação dos efeitos de polarização. A tabela (3) traz as coordenadas dos centros extras considerados. Todos eles tem expoente 0.75.

Este arranjo de funções extras inclui 32 novos orbitais na base, totalizando então 155 orbitais (7 ocupados Hartree-Fock, 116 virtuais melhorados (IVO) e 32 orbitais de espalhamento para polarização).

Consideramos a molécula de CO orientada ao longo do eixo Y o que nos permite particionar o cálculo nas representações irredutíveis do grupo C_{2v} .

A tabela (4) apresenta o número de configurações por representação irredutível

Centro	X	Y	Z
V1	+1.2	+1.3	+1.2
V2	-1.2	+1.3	+1.2
V3	+1.2	+1.3	-1.2
V4	-1.2	+1.3	-1.2
V5	+1.2	-1.7	+1.2
V6	-1.2	-1.7	+1.2
V7	+1.2	-1.7	-1.2
V8	-1.2	-1.7	-1.2

Tabela 3: Centros extras inseridos na base de espalhamento para cálculo da seção de choque de excitação eletrônica $X \rightarrow A$ com efeito de polarização. As coordenadas dos centros estão em unidades atômicas (a)0).

para os diferentes graus de polarização que poderiam ser considerados no cálculo em questão.

Devido as limitações computacionais, o espaço de configurações dos resultados aqui apresentados foi montado considerando determinantes formados por pares buraco-partícula associados aos 4 orbitais mais externos (4σ , $1\pi_x$, $1\pi_z$ e 5σ) promovidos para os orbitais mais externos, a discriminar, os 32 orbitais de espalhamento associados ao arranjo de funções na região externa do campo molecular.

Este espaço de configurações permite a manipulação de matrizes de ordem 5000 por 5000. Lembrando que o tratamento de dados feito nos elementos de matriz do SMC exige a rotação e a inversão de matrizes desta ordem, esta foi a forma encontrada de gerar resultados em tempo hábil.

Vemos pelo gráfico da figura 33 para a seção de choque integral que o efeito da polarização não se manifestou no presente cálculo, mas podemos facilmente ver que

Representação Irredutível	Polarização Total	4 a 7	5 a 7	Este cálculo
A1	47973	25977	18645	5033
A2	33096	19992	15624	4976
B1	39833	22973	17353	4993
B2	39833	22973	17353	4993
TOTAL	160735	91915	68975	19995

Tabela 4: Número de configurações (vetores da base de espalhamento) para cada um dos possíveis “modelos” de inclusão dos efeitos de polarização. A coluna “Polarização Total” traz o número total de vetores de base formados considerando a polarização de todos os orbitais ocupados. A coluna “4 a 7” considera a polarização a partir dos 4 orbitais mais externos. De forma análoga para a coluna “5 a 7”. A última coluna apresenta o número de vetores considerados neste cálculo. O critério para formação deste espaço reduzido de configurações encontra-se explicado no texto.

o tratamento de dados para cálculo da seção de choque foi bem sucedido dado a convergência dos cálculos via métodos de inserção k e $3dk$.

Uma análise mais detalhada dos resultados no entanto nos leva a considerar estes resultados como não conclusivos. O efeito de polarização observado na seção de choque $X \rightarrow B$ da molécula de H_2 foi obtido considerando o espaço total de configurações possíveis. Neste caso, a base utilizada representa apenas 12 % do número total de vetores passíveis de serem utilizados para expansão da função de onda de espalhamento no cálculo com polarização. Mesmo que polarizássemos apenas os orbitais de valência (orbitais “5 a 7”), teríamos então apenas 28 % da base total disponível. A realização de cálculos mais robustos exigiria a ampliação da capacidade computacional disponível para realizar este tipo de cálculo.

5.4 Conclusões obtidas com o estudo de excitação eletrônica do CO

Desta investigação científica a respeito da excitação eletrônica da molécula de monóxido carbono, obtivemos várias informações valiosas.

Utilizando a técnica BSBA, novamente obtivemos excelente convergência para as seções de choque com relação ao método de cálculo dos elementos de matriz da função de Green. Simbolicamente

$$\sigma^k \approx \sigma^{3dk} \quad (81)$$

nas aproximações estática e estática com polarização.

Este resultado foi observado em cálculos com a molécula de H_2 e esta investigação com a molécula de CO vem a respaldar a qualidade e confiabilidade dos resultados obtidos.

Também de grande relevância é a ausência prática de efeitos multicanais no cálculo das seções de choque de excitação eletrônica, tal como observado no cálculo da seção de choque $X \rightarrow A$. Embora este tópico necessite ainda de mais investigações

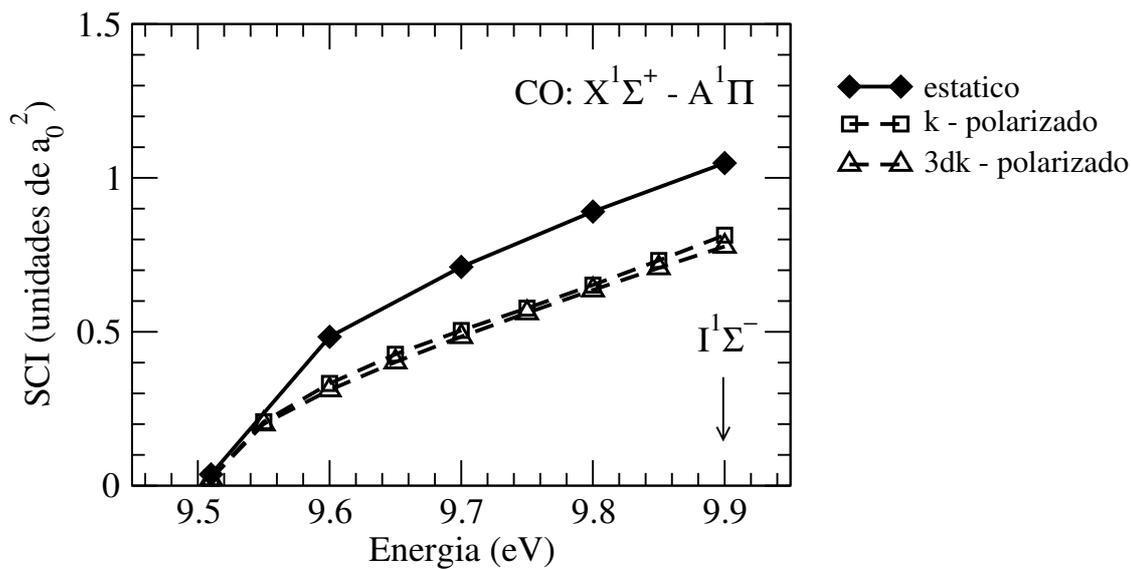


Figura 33: Seção de choque integral para transição $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ com efeitos de polarização após a abertura do canal de excitação eletrônica. Legendas são linha cheia com diamantes: cálculo estático; linha tracejada com triângulos: cálculo com polarização via método 3dk; linha tracejada com quadrados: cálculo com polarização via método inserção k.

no futuro, esta descoberta pode ser de grande utilidade pois modelos simples e de baixo custo computacional poderão ser utilizados para investigar as transições eletrônicas em sistemas com um número ainda maior de elétrons. A ausência dos efeitos multicanais nas seções de choque integrais foi também observada nas seções de choque diferenciais, que, ao contrário do espalhamento de elétrons, se apresentaram como funções suaves do ângulo de espalhamento.

Vimos também, que a inclusão de efeitos de polarização não produziu efeito de crescimento da seção de choque de excitação eletrônica, tal como visto na transição $X \rightarrow B$ da molécula de H_2 . Este resultado no entanto não é ainda conclusivo dado o reduzido espaço de polarização utilizado para expandir a função de onda de espalhamento.

Em suma, esta investigação científica confirmou várias propriedades vistas inicialmente nos estudos da molécula de H_2 e por si só trazem grande relevância para futuras aplicações do SMC.

6 Potencial Óptico para Aniquilação de Póstrons via Método Schwinger Multicanal

Neste capítulo, discutimos a inclusão de um potencial complexo [81] no método Schwinger multicanal para simular o canal de aniquilação direta de póstrons em átomos e moléculas. Apresentamos resultados obtidos com esta modificação para átomo de He e molécula de H₂ nas aproximações estática e estática com polarização. Os valores obtidos para o parâmetro de aniquilação Z_{eff} estão em bom acordo com os valores mais modernos publicados [19].

6.1 Introdução

No espalhamento de póstrons de baixas energias ⁵¹ por átomos (moléculas), calculamos o parâmetro de aniquilação Z_{eff} definido por [50]

$$Z_{eff} = \sum_{j=1}^N \int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N d^3\vec{r}_p |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_p)|^2 \delta(\vec{r}_p - \vec{r}_j) \quad (82)$$

onde N é o número de elétrons do alvo, $\{\vec{r}_j\}(\vec{r}_p)$ são as coordenadas dos elétrons (póstron) e $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ é a solução da equação de Schroedinger independente do tempo:

$$H_{N+1}\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_p) = E\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_p) \quad (83)$$

onde H_{N+1} é a Hamiltoniana de espalhamento póstron-molécula.

Z_{eff} está relacionado as seções de choque singlete (2γ) e tripleto (3γ) por [82]

$$\sigma_{2\gamma} = \pi r_0^2 \left(\frac{c}{v}\right) Z_{eff} \quad (84)$$

$$\sigma_{3\gamma} = [4(\pi^2 - 9)/3]\alpha r_0^2 \left(\frac{c}{v}\right) Z_{eff} \quad (85)$$

onde $r_0 = e^2/mc^2$ é o raio clássico do elétron, $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$, e v é a velocidade do póstron.

⁵¹Principalmente póstrons com energias térmicas (\approx meV's).

Embora a aniquilação do pósitron com os elétrons de átomos e moléculas seja um processo puramente quanto-eletrodinâmico, é em geral mais prático trabalhar com o ferramental teórico da mecânica quântica não-relativística (MQNR). Para tanto, o cálculo da seção de choque de aniquilação é realizado por teoria de perturbação [83]. Na prática, isto significa que a possibilidade de aniquilação elétron-pósitron é negligenciada na Hamiltoniana de espalhamento.

Da Silva *et al.* [13] desenvolveram a metodologia para calcular o parâmetro de aniquilação no SMC através de sua definição dada pela equação (82) [13] onde a função de onda usada é obtida a partir do cálculo de espalhamento. Há alguns anos atrás, verificou-se que os valores de Z_{eff} obtidos com o SMC estavam superestimados por um fator $\approx Z$ [19]⁵². Valores corrigidos foram apresentados e uma detalhada investigação acerca das principais propriedades do método envolvidas no cálculo de Z_{eff} sugeriu que os resultados poderiam ser melhorados através de uma súpil escolha do conjunto de funções Gaussianas utilizadas para construir a base variacional de espalhamento. Esta “súpil escolha” na verdade estaria associada a uma melhor descrição do cúspide da função de onda no ponto de aniquilação, ou seja, quando as coordenadas do pósitron incidente e do elétron que é aniquilado são iguais. A construção e seleção de conjuntos de funções de base⁵³ para espalhamento não é uma tarefa fácil, tal que a busca por técnicas alternativas de cálculo do parâmetro de aniquilação é bem vinda.

Uma alternativa possível é a incorporação de um potencial de absorção na Hamiltoniana de espalhamento. No espalhamento de pósitrons de baixas energias, este procedimento foi primeiramente empregado por Ivanov e Mitroy [81]. Eles estudaram colisões e^+ -H abaixo do limiar de formação do positrônio real. Especificamente, eles resolveram a equação de Lippman-Schwinger na representação do espaço

⁵²Número atômico ou número de elétrons do sistema considerado.

⁵³No caso funções Gaussianas.

de momentos (MSLS) e usaram o potencial de absorção

$$W_{MSLS} = \xi_{MSLS} \delta(\vec{r}_p - \vec{r}_e) \hat{O}^S \quad (86)$$

onde \vec{r}_p e \vec{r}_e são as coordenadas do pósitron e do elétron respectivamente. \hat{O}^S é um operador de projeção de spin que só permite a aniquilação no estado singleto. ξ_{MSLS} é a intensidade do referido potencial que no caso é igual a $2\pi/c^3$ ⁵⁴. Esta intensidade foi fixada pela imposição de que a seção de choque de absorção calculada na primeira aproximação de Born

$$\sigma_{abs}^{Born} = \frac{2}{k} \langle \vec{k} \Psi_\alpha | W_{MSLS} | \vec{k} \Psi_\alpha \rangle \quad (87)$$

forneça $Z_{eff} = Z$ a partir da seção de choque singleto⁵⁵

$$\zeta_{eff} = \frac{c^3 k}{\pi} \sigma_{abs}^{2\gamma}. \quad (88)$$

Para fins de notação, denotamos por ζ_{eff} o parâmetro de aniquilação obtido a partir da seção de choque de absorção. Igarashi *et al.* [84, 85] também consideraram uma formulação com potencial de absorção para o espalhamento $e^+ + H$. Seus cálculos foram realizados com o “hyperspherical close-coupling method” (HSCC) o qual é adequado para lidar com problemas de três e quatro corpos. Neste método, o canal de formação de positrônio real está explicitamente presente. Desenvolvendo cálculos detalhados na faixa de energia do limiar de formação de positrônio, estes autores encontraram que o potencial de absorção é capaz de representar de forma unificada os canais de aniquilação direta e formação de positrônio. Em específico, eles consideraram um potencial similar,

$$W_{HSCC} = \xi_{HSCC} ({}^1, {}^3g) \alpha^S \delta(\vec{r}_p - \vec{r}_e) \quad (89)$$

o qual é capaz de trabalhar com a aniquilação singleto (S=0) e tripleto (S=1). Na equação acima, $\xi_{HSCC} = \hbar c r_0^2$, α é a constante de estrutura fina e

$${}^1g = 2\pi \quad {}^3g = 8(\pi^2 - 9)/9 \quad (90)$$

⁵⁴Estamos usando unidades atômicas.

⁵⁵Isto significa que a absorção total foi multiplicada por um fator 1/4.

com 1g (3g) correspondendo a aniquilação singleto- 2γ (triplete- 3γ). Como pode ser observado, não há operador de spin no potencial acima.

Igarashi *et al.* fixaram a força do potencial através da relação

$$\frac{\Gamma(ns)}{2} = \langle \Psi(ns) | W_{HSCC} | \Psi(ns) \rangle \quad (91)$$

onde $\Psi(ns)$ é a função de onda do positrônio (Ps) no estado (ns). Tal como discutido pelos autores, o potencial $-iW_{HSCC}$ introduz uma parte imaginária na energia do positrônio, produzindo um estado com vida média finita e largura de decaimento igual a $\Gamma(ns)$. Observe que a intensidade de W_{HSCC} foi exclusivamente fixada com base em propriedades do positrônio. É possível demonstrar que a força de ambos os potenciais, W_{MSLS} e W_{HSCC} é exatamente a mesma no caso de aniquilação singleto.

Neste trabalho, consideramos a introdução do potencial complexo

$$W_{SMC} = \sum_{j=1}^N \xi_{SMC} \delta(\vec{r}_p - \vec{r}_j) \quad (92)$$

no SMC para levar em conta a aniquilação direta do pósitron com um alvo de N elétrons. Desta forma, o método torna-se variacional não só para a amplitude de espalhamento mas também para o parâmetro de aniquilação. Analisamos colisões $e^+ + \text{He}$ e $e^+ + \text{H}_2$ a partir de energias térmicas (meV's) até 5.0 eV, ou seja, abaixo do limiar de formação do positrônio. Adotamos $\xi_{SMC} = 2\pi/c^3$ tal como [81], considerando então somente aniquilação no canal singleto.

6.2 Método Schwinger Multicanal com Potencial Óptico

Quando apresentamos a formulação do SMC para pósitrons no capítulo 5, tínhamos implícita a condição inicial de trabalho de que a Hamiltoniana de espalhamento era real e Hermiteana. Vamos agora reformular a dedução anterior, discutindo as modificações necessárias para a formulação do SMC com um potencial complexo.

Começamos pela Hamiltoniana de espalhamento,

$$H_{N+1}^{(\pm)} = (H_N + T_p) + V \pm iW_{SMC} = H_0 + \Lambda^{(\pm)} \quad (93)$$

onde

$$H_0 = H_N + T_p \quad (94)$$

como em (12) e

$$\Lambda^{(\pm)} = V \pm iW_{SMC}. \quad (95)$$

H_N é Hamiltoniana eletrônica do sistema de N elétrons, T_p é o operador de energia cinética do pósitron, V é o potencial de interação coulombiano entre o pósitron e os elétrons e entre o pósitron e os núcleos, e W_{SMC} é o potencial óptico definido em (92). O sobrescrito (\pm) de Λ (ver equação (95)) refere-se as propriedades de absorção do potencial óptico e é fixado de forma a estar consistente com os sobrescritos da função de onda e da função de Green. Não deve ser confundido com os rótulos (\pm) destas duas últimas que estão relacionados as condições de contorno “ingoing” e “outgoing”. Quando o potencial espalhador é real e não depende do tempo, o fluxo de probabilidade é conservado o que não é o caso. As equações de Lippman-Schwinger correspondentes são

$$\Psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)} = S_{\vec{k}_m} + G_0^{(\pm)} \Lambda^{(\pm)} \Psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)}. \quad (96)$$

Nestas equações, $S_{\vec{k}_m}$ é autofunção de H_0 ⁵⁶ e $G_0^{(+)}$ ($G_0^{(-)}$) é a função de Green “ingoing” (“outgoing”) associada ao operador $E - H_0$. Observe que para escrever (96) invocamos a simetria de reversão temporal. Esta simetria determina $\Psi_{\vec{k}_m}^{(-)}$ e pode ser visualizada pelas condições

$$H_{N+1}^{(-)} = [H_{N+1}^{(+)}]^\dagger \quad (97)$$

e

$$\Lambda^{(-)} = [\Lambda^{(+)}]^\dagger. \quad (98)$$

⁵⁶Veja equação (6).

Procedemos então a construção das equações de Lippman-Schwinger modificadas. Para $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$, multiplicamos pelo potencial Λ

$$\Lambda^{(\pm)}\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = \Lambda^{(\pm)}S_{\vec{k}_i} + \Lambda^{(\pm)}G_0^{(\pm)}\Lambda^{(\pm)}\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \quad (99)$$

que é reescrita como

$$A^{(\pm)}\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = \Lambda^{(\pm)}S_{\vec{k}_i} \quad (100)$$

com

$$A^{(\pm)} = \Lambda^{(\pm)} - \Lambda^{(\pm)}G_0^{(\pm)}\Lambda^{(\pm)}. \quad (101)$$

Observe que o operador $A^{(-)}$ é agora expresso em termos do conjugado complexo do potencial espalhador. Considerando então a forma bilinear para a amplitude de espalhamento apresentada na seção de dedução do SMC,

$$f^{i \rightarrow f} = -\frac{1}{2\pi} \{ \langle S_{\vec{k}_f}^- | \Lambda^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \Lambda^{(+)} | S_{\vec{k}_i}^- \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \} \quad (102)$$

desejamos verificar se enquanto funcional, ela consegue reproduzir corretamente as equações de movimento. Considerando a variação funcional da amplitude de espalhamento com relação as funções de onda ($\Psi_{\vec{k}_f}^-$ e $\Psi_{\vec{k}_i}^+$), obtemos equações de movimento absolutamente análogas as anteriores,

$$A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = \Lambda | S_{\vec{k}_i}^- \rangle \quad (103)$$

$$(A^{(+)})^{\dagger} | \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \rangle = \Lambda^{\dagger} | S_{\vec{k}_f}^- \rangle. \quad (104)$$

Novamente, para que as equações de movimento sejam obtidas e tenhamos uma amplitude variacionalmente estável, é necessário que:

$$(A^{(+)})^{\dagger} = A^{(-)} \quad (105)$$

o que pode ser prontamente verificado a partir das definições para $A^{(+)}$ e $A^{(-)}$ prescritas acima.

Comparando (101) com (23), vemos que os operadores tem forma absolutamente idêntica (exceto pelo fato de que $A^{(-)}$ usa o conjugado complexo do potencial Λ). Por argumentos análogos aos anteriormente apresentados, podemos deduzir que

$$A^{(\pm)} = P\Lambda^{(\pm)}P + Q\hat{H}^{(\pm)}Q - \Lambda^{(\pm)}G_P^{(\pm)}\Lambda^{(\pm)}. \quad (106)$$

e portanto a condição (105) é satisfeita.

Mais do que isso, a variação da amplitude de espalhamento com relação aos coeficientes de expansão da função de onda conduz exatamente a mesma expressão de trabalho para a amplitude, exceto pelo fato de que o potencial V passa a ser substituído pelo potencial Λ .

6.3 Equação de Continuidade e Seção de Choque de Aniquilação

O efeito prático da inserção de um potencial complexo na Hamiltoniana de espalhamento é a quebra da unitariedade da teoria [86]. Isto significa que o fluxo de probabilidade não é mais conservado. A taxa de absorção ou produção de partículas é regulada pela equação de continuidade.

Nesta seção, vamos deduzir a expressão para a seção de choque de absorção associada ao potencial complexo (equação (92)) e veremos como tal nos permite monitorar a qualidade da aniquilação promovida por tal potencial no SMC.

Partimos da equação de Schroedinger para a Hamiltoniana de espalhamento pósitron-molécula:

$$[H_0 + \Lambda]\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (107)$$

onde

$$\Psi = \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_p) \quad (108)$$

é uma função de $N+1$ partículas com

$$H_0 = T_p + H_N. \quad (109)$$

Multiplicando (107) por Ψ^* pela esquerda, tomando o complexo conjugado de (107) e multiplicando esta por Ψ obtemos, ao subtrair uma da outra,

$$\frac{\hbar}{2mi} \nabla_p \cdot [\Psi^* (\nabla_p \Psi) - \Psi (\nabla_p \Psi^*)] + \frac{\partial(\Psi\Psi^*)}{\partial t} = \frac{2}{\hbar} W(\Psi\Psi^*) + \frac{1}{i\hbar} [\Psi^*(H_N\Psi) - \Psi(H_N\Psi^*)] \quad (110)$$

A equação acima é a equação de continuidade para o problema considerado. O primeiro termo traz informação sobre a componente cinética do pósitron⁵⁷ na função de onda de espalhamento. O segundo termo é nulo pois o potencial de interação independe do tempo. O primeiro termo a direita da igualdade traz informação sobre a taxa de absorção dos pósitrons no ambiente molecular. O último termo refere-se a Hamiltoniana eletrônica H_N .

Definimos a densidade de corrente positrônica como

$$\vec{J}_p(\vec{x}_p) \equiv \frac{\hbar}{2mi} \int d^3x_1 \int d^3x_2 \dots \int d^3x_N [\Psi^* (\nabla_p \Psi) - \Psi (\nabla_p \Psi^*)] \quad (111)$$

onde

$$\int d^3x_i = \int d^3r_i \int d\omega_i \quad (112)$$

denota integração nas coordenadas espaciais e de spin do i-ésimo elétron.

Assim, integramos a equação (110) sobre os N elétrons mais o pósitron para obtermos

$$\int d^3x_p \nabla_p \cdot \vec{J}_p(\vec{x}_p) = \frac{2}{\hbar} \int d^3x_1 \int d^3x_2 \dots \int d^3x_N \int d^3x_p \Psi^* W \Psi \quad (113)$$

O termo referente a Hamiltoniana eletrônica vai a zero com a integração porque H_N é um operador Hermiteano.

Seguindo [86], definimos a seção de choque de absorção como

$$\sigma_{abs} = - \frac{\oint \vec{J}_p \cdot d\vec{S}_p}{\vec{J}_{inc} \cdot \hat{k}_{inc}} \quad (114)$$

⁵⁷ ∇_p é o operador nabla referente as coordenadas do pósitron.

onde a densidade de corrente refere-se ao pósitron, $d\vec{S}_p$ representa um elemento de superfície em torno das coordenadas positrônicas e \hat{k}_{inc} é o vetor de onda do pósitron incidente.

Considerando o teorema da divergência

$$\int d^3x_p \nabla_p \cdot \vec{J}_p(\vec{x}_p) = \oint d\vec{S}_p \cdot \vec{J}_p(\vec{r}_p) \quad (115)$$

e a forma explícita para o potencial óptico dada pela equação (92) quando inserida em (113) resulta em

$$\oint d\vec{S}_p \cdot \vec{J}_p(\vec{r}_p) = \frac{2\xi_{SMC}}{\hbar} Z_{eff} \quad (116)$$

e assim identificamos a relação entre o potencial óptico e o parâmetro de aniquilação Z_{eff} .

Em específico, para uma onda plana incidente do tipo $e^{ik_{inc}z}$ temos

$$\vec{J}_{inc} \cdot \hat{k}_{inc} = \frac{\hbar k_{inc}}{m} \quad (117)$$

e assim, a seção de choque de absorção (114) em unidades atômicas ($m = 1$, $\hbar = 1$), torna-se

$$\sigma_{abs}^{conseq} = -\frac{2\xi_{SMC}}{k_{inc}} Z_{eff}. \quad (118)$$

O sobrescrito “conseq” significa que esta é uma seção de choque de absorção derivada da “equação de continuidade”. Esta expressão nos permite monitorar diretamente se o potencial óptico empregado está absorvendo pósitrons na taxa correta. Vejamos como.

A seção de choque de absorção total obtida via SMC é dada por

$$\sigma_{abs}^{SMC} = \sigma_{tot} - \sigma_{elas} \quad (119)$$

onde σ_{tot} é a seção de choque total obtida via teorema óptico [33],

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k_i} \text{Im}f(\hat{k}_f = \hat{k}_i) \quad (120)$$

e σ_{elas} é a seção de choque elástica calculada a partir da amplitude de espalhamento:

$$\sigma(k_f, k_i) = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \int d\Omega_{\hat{k}_i} \int d\Omega_{\hat{k}_f} |f(\hat{k}_f, \hat{k}_i)|^2. \quad (121)$$

Como o potencial óptico deve absorver probabilidade de acordo com a equação de continuidade, esperamos que,

$$\sigma_{abs}^{SMC} \approx \sigma_{abs}^{conseq}. \quad (122)$$

Chamamos atenção para o fato de que com a inclusão do potencial de aniquilação na Hamiltoniana de espalhamento, temos uma nova função de onda e consequentemente um novo valor para $Z_{eff}(k)$ ⁵⁸. Contudo, seja lá qual for este valor, pela equação (118), somos capazes de inferir o valor da seção de choque de absorção a ser obtida pelo SMC.

Neste trabalho, desconsideramos o canal tripleto de aniquilação tal que, a seção de choque de aniquilação singleto fornecida pelo SMC é dada por

$$\sigma_{abs,sing}^{SMC} = \frac{1}{4} \sigma_{abs}^{SMC} \quad (123)$$

onde o fator 1/4 surge do peso relativo dos estados de spin. Este fator 1/4 precisa ser colocado “à mão” porque o potencial óptico não leva em conta o estado de spin relativo entre pósitron e elétron. Se tivéssemos considerado um operador de aniquilação com parte espacial e de spin tal como Ivanov [81] (equação (86)) este passo seria desnecessário.

Por construção $\sigma_{abs,sing}^{SMC} = \sigma_{abs}^{2\gamma}$ (equação (88)), tal que obtemos

$$\frac{\sigma_{abs}^{SMC}}{\sigma_{abs}^{conseq}} = \frac{4\sigma_{abs}^{2\gamma}}{-\frac{2\xi_{SMC}}{k} Z_{eff}(k)} = -\frac{2\pi}{c^3} \frac{1}{\xi_{SMC}} \frac{\zeta_{eff}(k)}{Z_{eff}(k)}. \quad (124)$$

⁵⁸É possível demonstrar que com a inclusão do potencial complexo, as expressões de trabalho para cálculo de Z_{eff} permanecem exatamente as mesmas, desde que os elementos de matriz do numerador ($\langle \chi_m | V | S_{\vec{k}} \rangle$) e do denominador ($\langle \chi_m | V | \chi_n \rangle$) da amplitude de espalhamento incorporem apropriadamente o mesmo ($V \rightarrow V \pm iW_{opt}$) [13].

Operador	Fluxo temporal	Sinal algébrico de ξ_{SMC}	Efeito do potencial óptico
$A^{(+)}$	para o futuro	$\xi_{SMC} < 0 \rightarrow \Lambda^{(+)}$	absorção
$A^{(+)}$	para o futuro	$\xi_{SMC} > 0 \rightarrow \Lambda^{(+)}$	criação
$A^{(-)}$	para o passado	$\xi_{SMC} < 0 \rightarrow \Lambda^{(-)}$	criação
$A^{(-)}$	para o passado	$\xi_{SMC} > 0 \rightarrow \Lambda^{(-)}$	absorção

Tabela 5: Tabela que sintetiza as relações entre as condições de contorno para a função de Green e o correspondente fluxo temporal implícito, o sinal algébrico da constante de força do potencial óptico (ξ_{SMC}) e o efeito "físico" do potencial: criação ou aniquilação de partículas.

De acordo com (122), a equação acima nos diz que $\zeta_{eff} \approx Z_{eff}$, desde que a força do potencial óptico seja $\xi_{SMC} = -2\pi/c^3$ ⁵⁹. Em outras palavras, o parâmetro de aniquilação calculado por absorção deve coincidir com o parâmetro de aniquilação calculado via teoria de perturbação.

Finalmente, destacamos alguns pontos a serem esclarecidos antes de apresentarmos nossos resultados. Primeiramente, de (118) vemos que uma seção de choque de absorção positiva exige $\xi_{SMC} < 0$ enquanto $\xi_{SMC} > 0$ conduz a produção de probabilidade (partículas). Segundo, as condições de contorno são carregadas pela função de Green. A função "outgoing" - $G_0^{(+)}$ ("ingoing" - $G_0^{(-)}$) é associada a soluções que se propagam em direção ao futuro (passado). Como este termo é parte do operador $A^{(+)}$, sintetizamos através da tabela 5 o esquema de ordenamento temporal com absorção ou criação de partículas.

Esta tabela deixa clara a relação entre o sobrescrito do operador "A", o qual refere-se ao ordenamento temporal (condições de contorno), e o sinal algébrico da constante de força do potencial óptico.

⁵⁹O sinal negativo vem da imposição de que desejamos que o potencial óptico absorva pósitrons.

6.4 Resultados e Discussão

Afim de verificar a confiabilidade da técnica de potencial óptico no SMC, realizamos cálculos nas aproximações estática e estática com polarização. Afim de monitorar a qualidade do cálculo de absorção, definimos a razão $R(k)$ entre a seção de choque de absorção SMC e a seção de choque prevista pela equação de continuidade, dada por

$$R(k) = \frac{\sigma_{abs}^{SMC}}{\sigma_{abs}^{conseq}} = \frac{\zeta_{eff}(k)}{Z_{eff}(k)}. \quad (125)$$

Esperamos que, de acordo com (122),

$$R(k) \approx 1.000 \quad (126)$$

para todo k .

O primeiro alvo estudado foi o átomo de He. A base que utilizamos foi fornecida na referência [19] e a reproduzimos na tabela 20 do apêndice V. Para esta base, obtivemos para cálculo elástico na aproximação estática os resultados apresentados na tabela 6.

Os valores dos parâmetros de aniquilação obtidos neste caso não devem ser diretamente comparados com o valor experimental ($Z_{eff} = 3.94$ para $E \approx 0.0257 \text{ eV} \approx 300 \text{ K}$ [36]) pois esta aproximação não dá conta dos efeitos de polarização os quais são muito importantes na faixa de energias térmicas. Contudo, os valores para a razão $R(k)$ confirmam a real capacidade do código em absorver pósitrons na taxa predita pela equação de continuidade.

Procedemos cálculos na aproximação estática com polarização. Consideramos as mesmas funções anteriores mais um conjunto de funções Gaussianas distribuídas nos vértices de um cubo de aresta $2a_0$ centrado no átomo de He. Colocamos nestes vértices funções tipo p, com expoentes 2.5 e 0.5. Com estas funções extras inseridas na base de espalhamento, obtivemos os resultados apresentados na tabela 7.

Os parâmetros de aniquilação são similares aos reportados em [19]. A seção de

Energia (eV)	ζ_{eff}	Z_{eff}	Razão $R(k)$
0.001	0.688	0.688	1.000
0.0257	0.689	0.689	1.000
0.1	0.692	0.692	1.000
1.0	0.729	0.729	1.000
2.0	0.764	0.764	1.000
3.0	0.796	0.796	1.000
4.0	0.824	0.824	1.000
5.0	0.848	0.848	1.000

Tabela 6: Parâmetros de aniquilação do átomo de He para cálculo elástico na aproximação estática para a base da tabela 20 do apêndice V.

Energia (eV)	ζ_{eff}	Z_{eff}	Z_{eff} ref. [19]	Razão $R(k)$
0.001	2.183	2.183	2.158	1.000
0.0257	2.164	2.164	2.145	1.000
0.1	2.126	2.126	2.111	1.000
1.0	1.948	1.948	1.924	1.000
2.0	1.893	1.892	1.871	1.001
3.0	1.881	1.880	1.861	1.001
4.0	1.887	1.885	1.869	1.001
5.0	1.922	1.901	1.882	1.011

Tabela 7: Parâmetro de aniquilação para He na aproximação estática com polarização obtida na formulação com potencial óptico comparado com os respectivos resultados apresentados na referência [19].

Energia (eV)	ζ_{eff}	Z_{eff}	Razão $R(k)$
0.001	0.621	0.609	1.019
0.0257	0.618	0.612	1.011
0.1	0.590	0.641	0.921
1.0	-0.102	1.350	-0.0752
2.0	0.144	1.147	0.125
3.0	0.508	0.821	0.619
4.0	0.638	0.724	0.881
5.0	0.624	0.767	0.813

Tabela 8: Parâmetros de aniquilação e razão $R(k)$ para H_2 na aproximação estática para a base da referência [51].

choque elástica permaneceu praticamente inalterada pois, neste intervalo de energias, o potencial óptico tem magnitude muito pequena: $\xi_{SMC} \approx 2.4 \times 10^{-6} u.a.$.

Apresentamos então resultados para a molécula de H_2 . A tabela 8 apresenta resultados na aproximação estática obtidos com a base de Gaussianas da referência [51]. A tabela 21 do apêndice V mostra a base de Gaussianas desta referência.

Observe que para energias térmicas (< 1.0 eV) a razão é próxima da unidade. Mas, para energias maiores o cálculo torna-se débil, produzindo inclusive uma seção de choque de absorção negativa (1.0 eV), o que é fisicamente inaceitável. Outros conjuntos de bases Gaussianas foram testados e estes mostraram que a qualidade da absorção depende bastante do grau de superposição das funções Gaussianas associadas aos centros com carga. Os parâmetros de aniquilação negativos podem ser evitados se funções convenientemente escolhidas forem empregadas. No entanto, observamos que, à medida que a energia cresce, a razão $R(k)$ se distancia da unidade. Na tabela 6.4 apresentamos resultados para a base 1.40.1 do “Handbook of Gaus-

Energia(eV)	ζ_{eff}	Z_{eff}	R(k)
0.001	0.597	0.588	1.016
0.0257	0.594	0.585	1.016
0.1	0.592	0.583	1.014
1.0	0.594	0.594	0.999
2.0	0.600	0.610	0.983
3.0	0.604	0.623	0.970
4.0	0.607	0.633	0.958
5.0	0.609	0.641	0.949

Tabela 9: Parâmetros de aniquilação para H_2 na aproximação estática com a base 1.40.1 do Handbook of Gaussian Basis Sets [87].

sian Basis Sets” [87] a qual está descrita na tabela 22 do apêndice V. Note que ao conjunto original, adicionamos cinco Gaussianas tipo S no centro de massa da molécula. Esta adição melhorou sensivelmente a qualidade dos resultados.

Passamos então a considerar resultados na aproximação estática com polarização. Para tanto, consideramos a base prescrita na referência [16] utilizada para calcular a seção de choque elástica $e^+ + H_2$. Esta base foi construída considerando, além do conjunto usual de Gaussianas centradas nos átomos de hidrogênio, um arranjo de funções Gaussianas centradas nos vértices de um cubo de aresta $2a_0$ com expoentes escolhidos de forma a minimizar a energia de ligação do composto pósitron-molécula. Apresentamos o conjunto de Gaussianas que a compõe nas tabelas 23 e 24 do apêndice V. Para esta base, obtivemos para cálculo elástico na aproximação estática os valores apresentados na tabela 10. Na aproximação estática com polarização obtivemos os resultados apresentados na tabela 11.

Comparamos os resultados obtidos com os originais, cujo valor corrigido está

Energia(eV)	ζ_{eff}	Z_{eff}	Razão $R(k)$
0.001	0.618	0.646	0.957
0.0257	0.619	0.648	0.956
0.1	0.621	0.656	0.947
1.0	0.525	0.881	0.596
2.0	0.566	0.989	0.572
3.0	0.707	0.986	0.718
4.0	0.809	1.005	0.805
5.0	0.852	1.067	0.798

Tabela 10: Parâmetros de aniquilação e razão para H_2 com a base da referência [16] na aproximação estática.

apresentado na referência [19].

Vemos que para o cálculo estático obtivemos uma estranha variação da razão com a energia. Os resultados para a mesma base na aproximação estática com polarização por outro lado exibem valores bem mais amigáveis para a razão $R(k)$ embora a qualidade dos cálculos não seja a mesma do átomo de He.

As seções de choque elásticas para He e H_2 permaneceram praticamente inalteradas pois a magnitude do potencial óptico é muito pequena como já citado anteriormente.

Afim de entender o estranho comportamento de ζ_{eff} obtido com H_2 na aproximação estática, chamamos a atenção para o fato de que em aplicações anteriores do SMC, o problema de dependência linear do conjunto de base variacional foi identificado [88]. A dependência linear ocorre quando a magnitude das funções de base não muda apreciavelmente na região do potencial, tornando as funções Gaussianas indistinguíveis. Acreditamos que este seja o caso nos cálculos estáticos com a molécula de

Energia (eV)	ζ_{eff}	Z_{eff}	Z_{eff} ref. [19]	Razão $R(k)$
0.001	7.520	7.642	7.546	0.984
0.0257	7.268	7.382	7.296	0.985
0.1	6.634	6.735	6.667	0.985
1.0	4.003	4.346	4.276	0.921
2.0	3.528	3.946	3.879	0.894
3.0	3.510	3.803	3.748	0.923
4.0	3.552	3.781	3.726	0.939
5.0	3.579	3.836	3.780	0.933

Tabela 11: Parâmetros de aniquilação para H_2 com a base da referência [16] na aproximação estática com polarização comparados com os valores prescritos na referência [19].

H_2 . Esta visão pictórica é razoável pois quando consideramos efeitos de polarização (potencial de longo alcance), os valores para a razão $R(k)$ tornaram-se bem mais próximos dos valores perturbativos.

Como podemos perceber, a técnica de potencial óptico no SMC abre um novo canal de julgamento a respeito dos conjuntos de funções de base (leia-se Gaussianas) utilizadas para construir as base variacionais de espalhamento. Como até o presente momento não há uma técnica fechada para construir bases de funções Gaussianas que produzam seções de choque convergidas, mesmo para a faixa de energias de espalhamento elástico, qualquer iniciativa nesta direção tende a ser bem vinda.

6.5 Conclusões sobre o Potencial Óptico no Método Schwinger Multicanal

Neste trabalho apresentamos a implementação da técnica de potencial óptico no SMC. Com esta modificação, a amplitude de espalhamento passa a considerar o processo de aniquilação explicitamente. Isto abre a perspectiva de tratar a aniquilação fora do regime perturbativo, tal como acima dos limiares de excitação eletrônica, onde o canal de formação do positrônio real está presente e competindo com os demais canais. Esta é a primeira vez que tal tratamento é estendido para sistemas com mais de um elétron, a saber, He e H₂. Tal como Ivanov [81], verificamos que os parâmetros de aniquilação obtidos por absorção concordam com os valores obtidos por teoria de perturbação, a menos de pequenas discrepâncias a serem ainda melhor compreendidas.

Uma das utilidades desta técnica, muito relevante sem dúvida para cálculos *ab initio*, é a abertura de um novo canal de julgamento para os conjuntos de base. A possibilidade de usar o referido potencial como ferramenta para seleção de funções Gaussianas principalmente no que se refere a descrição dos cúspides da função de onda de espalhamento, poderá ser útil para um melhor entendimento da discrepância entre os parâmetros de aniquilação gerados via SMC e os experimentalmente medidos.

7 Conclusões Gerais e Perspectivas para o Futuro

O que aprendemos com esta tese de doutoramento? O objetivo de uma tese de doutorado é produzir conhecimento inédito e com certo grau de relevância para à área de pesquisa em questão. Em especial, neste trabalho investigamos os problemas de aniquilação direta e excitação eletrônica por impacto de pósitrons aplicando o método Schwinger multicanal.

Atacamos o problema de aniquilação usando um potencial complexo fenomenológico. Esta forma de abordar o problema nos permitiu calcular o parâmetro de aniquilação por absorção de pósitrons do feixe incidente. Aprendemos que os parâmetros de aniquilação via absorção (ζ_{eff}) e por teoria de perturbação (Z_{eff}) fornecem resultados similares de acordo com os critérios utilizados para fixar a força do potencial, ou seja, $\zeta_{eff} \approx Z_{eff}$. Resulta que esta formulação, tal como aplicada aqui, não resolve a defasagem de fator Z do parâmetro de aniquilação calculado pelo método Schwinger multicanal com relação aos dados experimentais.

Por outro lado, esta linha de ação abriu um novo padrão de julgamento para as bases Gaussianas, pois é possível monitorar a qualidade do cálculo realizado, e por conseguinte da base de espalhamento, comparando a absorção obtida pelo método SMC (σ_{abs}^{SMC}) com a prevista pela equação de continuidade (σ_{abs}^{conteq}).

Na modelagem do fenômeno de excitação eletrônica estudamos as moléculas H_2 e CO . Concentramos nossa atenção no sistema modelo H_2 pois com apenas dois elétrons e um orbital molecular ocupado constitui a molécula neutra mais simples possível para estudo.

Aprendemos que as seções de choque de excitação eletrônica são praticamente insensíveis ao nível de acoplamento multicanal considerado, pelo menos para as transições tipo dipolo. A investigação dos efeitos de polarização para energias próximas ao limiar de excitação da transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ da molécula de H_2 , mostrou que este pode ser um efeito importante pois a magnitude da seção de choque

com polarização é ordens de grandeza maior que a correspondente na aproximação estática. O único ponto experimental próximo ao intervalo de energia considerado claramente favorece o cálculo com polarização.

A comparação com as transições eletrônicas induzidas por impacto de elétrons revelou que as seções de choque integrais por impacto de pósitrons são funções suaves da energia, o que não costuma ser o caso para elétrons. Vimos também que a magnitude das seções de choque por pósitrons costuma ser maior que as respectivas por elétrons, exceto para energias muito próximas ao limiar de abertura dos canais de excitação. As seções de choque diferenciais para pósitrons tem todas praticamente o mesmo comportamento: sua magnitude é inversamente proporcional ao ângulo de espalhamento, com maior valor na direção do feixe incidente (ângulo zero - comportamento “forward peaking”). De forma geral, não apresentam “estruturas” como no caso de elétrons.

Por fim, e este é indubitavelmente o resultado mais importante desta tese, vimos que a técnica “Born na Base” é uma ferramenta eficaz no cálculo de seções de choque bem convergidas e confiáveis tal como os resultados desta tese claramente demonstram.

Perspectivas para o futuro? O método Schwinger multicanal tem se destacado na literatura da área no problema de excitação eletrônica. Seria interessante aplicar o método para outros sistemas além dos já estudados para também estimular o refinamento da metodologia “Born na Base”. Não sabemos ainda, por exemplo, se esta técnica remove, além das ressonâncias espúrias, as ressonâncias físicas genuínas.

Seria interessante também empreender um esforço na direção de implementar os demais canais inelásticos, principalmente os canais de ionização e formação de positrônio. Nesta direção, o conhecimento adquirido com a implementação do potencial óptico poderá ser útil no futuro.

Sendo assim, concluímos esta tese de doutoramento com um verso de uma música que esperamos inspire futuros trabalhos:

”Não pare na pista,
É muito cedo pra você se acostumar
Amor não desista,
Se você para o carro pode te pegar...”
Não Pare na Pista (Paulo Coelho/Raul Seixas).

Centro	X	Y	Z	Carga
H1	0.0	0.0	-0.7	1.0
H2	0.0	0.0	+0.7	1.0

Tabela 12: Coordenadas cartesianas dos centros atômicos em unidades atômicas (Bohrs). “H1” refere-se ao primeiro átomo de hidrogênio e “H2” ao segundo.

8 Apêndice I: Bases Gaussianas para cálculos multicanais com a molécula de H₂

Neste apêndice apresentamos as bases Gaussianas utilizadas nos cálculos multicanais com a molécula de H₂. Para fins de esclarecimento, não houve contração das Gaussianas em nenhuma das bases.

8.1 Base 1

Esta base foi originalmente apresentada na referência [51]. A tabela 12 traz os centros atômicos considerados para esta base com suas respectivas cargas e coordenadas e a tabela 13 mostra o conjunto de Gaussianas Cartesianas da base 1. A energia eletrônica fornecida por esta base é -1.84734991 u.a. .

8.2 Base 2

Esta base foi originalmente apresentada na referência [52]. A tabela 14 traz os centros atômicos considerados para esta base com suas respectivas cargas e coordenadas e a tabela 15 mostra o conjunto de Gaussianas Cartesianas da base 2. A energia eletrônica fornecida por esta base é -1.84744179 a.u. .

Centro	Tipo de Gaussiana	Expoente
H1	s	33.64440, 5.0557960, 1.146800 0.321144, 0.101309, 0.030000
H1	p	1.114200, 0.259200, 0.060000
H1	d	4.5, 0.5, 0.25
H2	s	33.64440, 5.0557960, 1.146800 0.321144, 0.101309, 0.030000
H2	p	1.114200, 0.259200, 0.060000
H2	d	4.5, 0.5, 0.25

Tabela 13: Expoentes das funções Gaussianas Cartesianas da base 1 usadas para gerar as funções de onda da molécula de H₂.

Centro	X	Y	Z	Carga
H1	0.0	0.0	-0.70014	1.0
H2	0.0	0.0	+0.70014	1.0
CM	0.0	0.0	0.0	0.0

Tabela 14: Coordenadas cartesianas dos centros atômicos em unidades atômicas (Bohrs). “H1” refere-se ao primeiro átomo de hidrogênio e “H2” ao segundo. “CM” refere-se ao centro de massa.

Centro	Tipo de Gaussiana	Expoente
H1	s	48.44790, 7.283460, 1.651390 0.462447, 0.145885, 0.700000
H1	p	4.5, 1.5, 0.50 0.25, 0.125, 0.03125
H2	s	48.44790, 7.283460, 1.651390 0.462447, 0.145885, 0.700000
H2	p	4.5, 1.5, 0.50 0.25, 0.125, 0.03125
CM	s	0.25, 0.05, 0.01
CM	p	0.8, 0.2, 0.0625, 0.00781
H1	d_{xx}, d_{yy}, d_{xy}	4.5, 1.5, 0.5 0.25, 0.125, 0.03125
H2	d_{xx}, d_{yy}, d_{xy}	4.5, 1.5, 0.5 0.25, 0.125, 0.03125

Tabela 15: Expoentes das funções Gaussianas Cartesianas da base 2 usadas para gerar as funções de onda da molécula de H_2 .

9 Apêndice II: Procedimento de “Born-Closure” (BSMC)

Ao considerar transições permitidas por dipolo (transições tipo $g \leftrightarrow u$), o caráter de longo alcance da interação dipolar requer componentes de ondas parciais (leia-se l 's) relativamente grandes para uma boa descrição do processo colisional. O código SMC atualmente realiza cálculos com funções Gaussianas Cartesianas dos tipos s , p e d [89]. Na prática, isto significa que, se estamos interessados em calcular seções de choque para “altas energias” (neste caso dezenas de eV's por exemplo), a amplitude fornecida pelo SMC não consegue descrever com sucesso a magnitude da seção de choque associada. Isto ocorre porque, devido ao baixo grau do polinômios associados as Gaussianas, as “ondas parciais maiores” não são naturalmente bem descritas.

Para contornar este problema, um procedimento chamado de “Born-closure” (BSMC) foi desenvolvido. A idéia é muito simples: a amplitude total associada ao espalhamento em questão é obtida por uma composição da amplitude calculada via SMC com a amplitude obtida via primeira aproximação de Born (FBA). As amplitudes (SMC e FBA) são decompostas em ondas parciais e para componentes de momento angular até um certo ℓ'_{max} , as contribuições para a amplitude são provenientes do SMC enquanto contribuições para ℓ'_{max} até ℓ_{max} são obtidas via FBA. Matematicamente:

$$F_{\ell,m}^{BC}(k_f, \vec{k}_i) = \langle \ell m | f^{BC} | \vec{k}_i \rangle = F_{\ell,m}^{FBA}(k_f, \vec{k}_i) + \eta \sum_{\ell',m'}^{\ell'_{max}} [\langle \ell m | f^{SMC} | \ell' m' \rangle - \langle \ell m | f^{FBA} | \ell' m' \rangle] Y_{\ell'}^{m'*}(\hat{k}_i) \quad (127)$$

onde $\eta = 0$ para $\ell'_{max} < \ell \leq \ell_{max}$ e $\eta = 1$ para $0 \leq \ell \leq \ell'_{max}$. Em todos os cálculos aqui apresentados usamos $\ell'_{max} = 2$ e $\ell_{max} = 9$.

10 Apêndice III: Métodos de Cálculo dos Elementos de Matriz Associados a Função de Green no Método Schwinger Multicanal

O método Schwinger multicanal é um método para cálculo de seções de choque elétron/pósitron-molécula totalmente *ab initio*. Isto significa que o método não utiliza nenhum processo de parametrização para produzir as seções de choque ou faz uso de resultados empíricos para calculá-las. Na prática, o cálculo começa com um conjunto de funções Gaussianas Cartesianas $\{G_0\}$ [89] em princípio ligadas a geração de funções de onda para o alvo molecular. A partir de $\{G_0\}$ construímos os vetores da base variacional de espalhamento $\{\chi_m\}$. Um dos principais resultados desta tese de doutoramento é o fato de que as seções de choque obtidas independem do método utilizado para calcular os elementos de matriz associados a função de Green. Simbolicamente,

$$\sigma^k \approx \sigma^{3dk} \quad (128)$$

onde σ^k representa uma seção de choque calculada via método de inserção k e σ^{3dk} simboliza a seção de choque para o mesmo processo, só que calculada via método de inserção $3dk$.

O objetivo maior deste apêndice é esclarecer como cada um destes métodos funciona, suas vantagens e fraquezas, e estabelecer o poder e as consequências de tal resultado.

10.1 Função de Green no método Schwinger Multicanal

O material aqui apresentado encontra-se publicado na referência [57]. A modelagem quântica da colisão começa com a definição do operador Hamiltoniano,

$$H = (H_N + T_{N+1}) + V = H_0 + V \quad (129)$$

onde H_N é Hamiltoniana do alvo molecular, T_{N+1} é o operador energia cinética da partícula incidente (elétron ou pósitron) e V é o potencial de interação entre projétil e alvo molecular. Para fins de esclarecimento, os cálculos são realizados no referencial da molécula para explorar as propriedades de simetria dos elementos de matriz e os núcleos são mantidos fixos. Esta última condição transforma um problema quântico original de N elétrons e M núcleos em um problema tratável de N elétrons.

Conforme pode ser verificado na seção 5.1 o cálculo das seções de choque passa pelo cômputo das respectivas amplitudes de espalhamento. No cálculo dos elementos de matriz do operador $A^{(+)}$, precisamos computar elementos da forma

$$\langle \chi_m | V G_P^{(+)} V | \chi_n \rangle \quad (130)$$

onde $G_P^{(+)}$ é a função de Green projetada com condição de contorno para onda emergente (“outgoing boundary condition”) ⁶⁰:

$$G_P = P(E - H_0 + i\epsilon)^{-1}. \quad (131)$$

Após várias manipulações algébricas que não descreveremos aqui, a função de Green projetada tem a forma,

$$G_P^{(+)} = \sum_{l \in open} \int d^3\vec{k} \frac{|\Phi_l \vec{k} \rangle \langle \vec{k} \Phi_l|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} + i\epsilon} \quad (132)$$

onde o rótulo “l” refere-se aos canais abertos do alvo molecular.

Com esta forma, o cálculo da função de Green pode ser decomposto em uma parcela de valor principal (G_P^P) ⁶¹ e outra de resíduo (G_P^R) ⁶²:

$$G_P^R = i\pi \sum_{l \in open} k_l \int d\Omega_{\vec{k}_l} |\Phi_l \vec{k}_l \rangle \langle \vec{k}_l \Phi_l| \quad (133)$$

⁶⁰Através desta condição de contorno, a partícula espalhada é representada por uma onda esférica que “flui” do centro espalhador (leia-se região na qual o potencial atual) para o espaço ao redor.

⁶¹O termo associado a integral de valor principal também é chamado na literatura de “off-shell”.

⁶²O termo associado ao resíduo é chamado também na literatura de “on-shell”.

e

$$G_P^P = \sum_{l \in open} P \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2}} \int d\Omega_{\vec{k}} |\Phi_l \vec{k} \rangle \langle \vec{k} \Phi_l|. \quad (134)$$

Com estas prescrições para os termos de resíduo e de valor principal, os elementos de matriz a serem calculados tomam a forma

$$\langle \chi_m | V G_P^{(+)} V | \chi_n \rangle = \langle \chi_m | V G_P^R V | \chi_n \rangle + \langle \chi_m | V G_P^P V | \chi_n \rangle \quad (135)$$

onde

$$\langle \chi_m | V G_P^R V | \chi_n \rangle = i\pi \sum_{l \in open} k_l g_{mn}^l(k_l) \quad (136)$$

e

$$\langle \chi_m | V G_P^P V | \chi_n \rangle = \sum_{l \in open} P \int_0^\infty \frac{k^2}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2}} g_{mn}^l(k) dk \quad (137)$$

com

$$g_{mn}^l(k) = \int d\Omega_{\vec{k}} \langle \chi_m | V | \Phi_l \vec{k} \rangle \langle \vec{k} \Phi_l | V | \chi_n \rangle. \quad (138)$$

Vamos agora comentar cada um dos métodos desenvolvidos para calcular cada uma das componentes da função de Green.

10.2 Método de Inserção α

O primeiro método desenvolvido para calcular os elementos de matriz da função de Green foi batizado de método de inserção α .

A idéia central deste método está na hipótese de que o conjunto de Gaussianas utilizadas forma uma unidade no espaço de funções de um corpo,

$$|\alpha \rangle \langle \alpha| \approx 1. \quad (139)$$

A partir desta hipótese, o método de inserção α consiste em expandir as ondas planas na base de Gaussianas. Em outras palavras, a inserção de (139) em (136) e (137) resulta em

$$\langle \chi_m | V G_P^R V | \chi_n \rangle = i\pi \sum_{l \in open} \sum_{\alpha\beta} k_l \langle \chi_m | V | \Phi_l \alpha \rangle \langle \beta \Phi_l | V | \chi_n \rangle h_{\alpha\beta}(k_l) \quad (140)$$

e

$$\langle \chi_m | V G_P^P V | \chi_n \rangle = \sum_{l \in \text{open}} \sum_{\alpha\beta} k_l \langle \chi_m | V | \Phi_l \alpha \rangle \langle \beta \Phi_l | V | \chi_n \rangle P \int_0^\infty \frac{k^2}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2}} h_{\alpha\beta}(k) dk \quad (141)$$

onde

$$h_{\alpha\beta}(k) = \int d\Omega_{\vec{k}} \langle \alpha | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \beta \rangle \quad (142)$$

é o termo associado a decomposição espectral da onda plana na base finita de Gaussianas.

Os elementos $h_{\alpha\beta}(k)$ podem ser calculados analiticamente e com esta prescrição a integral de valor principal pode ser obtida em forma fechada [90].

Note que esta operação é, pelo menos em princípio, matematicamente “ilegal”. Isto porque Gaussianas pertencem ao espaço vetorial de funções de quadrado integrável. Ondas planas não pertencem a este espaço. Em verdade, elas existem ao longo de todo o espaço e a qualidade das seções de choque produzidas por esta metodologia depende diretamente da qualidade da expansão presente na expressão (142). Lembramos também que esta decomposição, para ser funcional, deve ser válida para um razoável conjunto de valores de $|\vec{k}|$. De acordo com a expressão de trabalho para a amplitude de espalhamento do método Schwinger multicanal ⁶³, os elementos de matriz precisam ser computados apenas na região do espaço em que o potencial espalhador tem magnitude relevante. Graças a este detalhe, a expansão (142) funciona, embora seja criticável do ponto de vista de rigor matemático.

Este método foi “abandonado” devido ao grande número, pelo menos para as limitações computacionais da época, de Gaussianas necessárias para construir um operador unidade. Em verdade o monitoramento da matriz S (matriz de espalhamento) mostrou que tal método em geral não respeitava a unitariedade (conservação de probabilidade) devido a dificuldade em construir conjuntos de completos de funções Gaussianas.

⁶³Veja a Eq. (75) deste relatório.

10.3 Método de Inserção k

Este é um método híbrido para cálculo dos elementos de matriz da função de Green. No método de inserção k os elementos de matriz do resíduo são calculados por quadratura numérica direta ⁶⁴ da equação (136). A integral de valor principal (equação (137)) ainda é calculada através da expressão (141), ou seja, via inserção de Gaussianas.

10.4 Método de Inserção 3dk

No método de inserção 3dk faz-se a integração numérica direta das equações (136) e (137).

Tal método foi adotado porque para sistemas como N₂ e CO, a convergência das seções de choque ainda demandava conjuntos com grande número de funções Gaussianas, mesmo para espalhamento elástico. Além disso, as primeiras investigações multicanais com a molécula de H₂ mostraram que com a abertura de novos canais colisionais, as seções de choque calculadas apresentavam “efeitos multicanais”, os quais, de fato, refletiam apenas a deficiência associada ao conjunto de funções Gaussianas em calcular com sucesso a expansão (142). Embora computacionalmente mais caro, este procedimento mostrou-se bem mais preciso. Se fizermos uma análise mais atenta dos métodos em questão, veremos que o método de inserção α demanda essencialmente dois conjuntos completos, a saber o conjunto de Gaussianas (Eq.(139)) (funções de um único corpo) e também o conjunto de configurações (funções de N+1 corpos),

$$\sum_m |\chi_m \gg \chi_m| \approx 1. \quad (143)$$

No método de inserção k, a dependência com a completeza dos conjuntos é separada: o termo em resíduo depende da completeza do conjunto de configurações enquanto o

⁶⁴Trata-se de uma quadratura de Gauss-Legendre para cálculo da integral em ângulo sólido.

Método	Resíduo	Valor Principal
Inserção α	analítico	analítico
Inserção k	numérico	analítico
Inserção 3dk	numérico	numérico

Tabela 16: Esta tabela resume o esquema utilizado por cada um dos métodos de cálculo dos elementos de matriz da função de Green no método Schwinger multi-canal. Expressões analíticas são obtidas baseadas na completeza do conjunto de funções Gaussianas, enquanto a integração numérica pressupõe a completeza no espaço de configurações.

termo de valor principal depende da completeza do conjunto de Gaussianas. Finalmente, no método de inserção 3dk, a questão da completeza fica totalmente restrita ao conjunto de configurações e a qualidade da integração numérica realizada.

A tabela 16 sintetiza a natureza de cada um dos métodos citados.

10.5 Comentários sobre a convergência dos métodos de Inserção k e 3dk

Esta seção tem o objetivo de esclarecer alguns pontos a respeito da convergência das seções de choque calculadas via métodos de inserção k e 3dk.

Os vetores tentativa (também chamados *configurações* $\{\chi_m\}$) utilizados para expandir a função de onda de espalhamento

$$\Psi_k^{(+)}(1, \dots, N, N+1) = \sum_m a_m^{(+)} \chi_m(1, \dots, N, N+1) \quad (144)$$

são funções de $N+1$ partículas

$$\chi_m = \chi_{ij} = A_K[\Phi_i(1, \dots, N) \otimes \varphi_j(N+1)] \quad (145)$$

onde Φ_i é o i -ésimo estado molecular, $\varphi_j(N+1)$ é um orbital de espalhamento e m é uma notação contraída para os rótulos i e j . A_K é um antissimetrizador para espalhamento de elétrons. Sua função é garantir que o elétron espalhado seja idêntico aos elétrons do alvo. No espalhamento de pósitrons, este operador é simplesmente igual ao operador unidade. O conjunto de orbitais de espalhamento é obtido via Hartree-Fock restrito. Cada orbital molecular é escrito como combinação linear de “orbitais atômicos”,

$$\varphi_j = \sum_{\alpha} c_{j\alpha} G_{\alpha}. \quad (146)$$

No nosso caso, o conjunto de funções Gaussianas Cartesianas $\{G_0\}$ representa os orbitais atômicos.

Então, temos o intrincado esquema

$$\{G_0\} \rightarrow \{\varphi_j\} \rightarrow \{\chi_m\} \quad (147)$$

de conexão entre os “orbitais atômicos” (funções Gaussianas) e os vetores nos quais a função de onda de espalhamento é expandida.

Este diagrama ilustra o caráter altamente não linear do problema de construção de bases variacionais adequadas para cálculos de espalhamento desta natureza.

Em específico, usualmente os problemas com construção e confecção de bases, estão relacionadas as dificuldades em construir conjuntos “completos” de Gaussianas (ver equação (139)), conjuntos completos de configurações

$$\sum_m |\chi_m \rangle \langle \chi_m| \approx 1, \quad (148)$$

identificar e eliminar efeitos de dependência linear na base de Gaussianas e na base de configurações.

Em verdade, o critério de convergência das seções de choque “k” e “3dk” já foi utilizado no passado. Se calcularmos a seção de choque elástica para $e^+ + H_2$ com a base de Gaussianas prescrita na referência [16], veremos que $\sigma^k \approx \sigma^{3dk}$ para a base citada. Contudo, o sistema de produção das bases era, até onde a literatura

e a experiência demonstram, pura “tentativa e erro”. Era necessário começar um cálculo com um dado conjunto de Gaussianas, avaliar a convergência das seções de choque obtidas (k e 3dk). Se a convergência não fosse obtida, novas Gaussianas eram adicionadas ao conjunto antigo e novo cálculo era realizado até verificar a “igualdade” dos resultados. Não é necessário fazer muito esforço para perceber o quão laborioso e computacionalmente caro é tal procedimento.

Em verdade, o grande mérito da técnica “Born na Base” (BSBA) é atacar o problema de construção de bases variacionais para espalhamento atuando diretamente sobre o conjunto de configurações, quase independentemente do conjunto de Gaussianas utilizadas para construir as funções de onda do alvo.

Computacionalmente, a convergência dos métodos de inserção k e 3dk terá grandes consequências. Para gerar uma seção de choque via método 3dk é necessário realizar três passos de cálculo. No primeiro passo, são calculadas os termos necessários para realizar a quadratura numérica das integrais de valor principal. No segundo passo, são calculados os termos do tipo

$$\langle \chi_m | V | S_{k_f} \rangle \quad (149)$$

também chamados de “numeradores”. Finalmente, no terceiro passo, são obtidas as seções de choque, calculando então os termos da matriz (também chamado “denominador”)

$$A_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle \quad (150)$$

invertendo-a e obtendo a amplitude de espalhamento.

No método de inserção k, basta partir direto para o segundo passo, já que os elementos da matriz A_{mn} são obtidos diretamente.

É fácil perceber que o ganho em tempo de computação que a técnica BSBA pode representar para o método Schwinger multicanal abre grandes e novas perspectivas de futuras aplicações para o método.

Centro	X	Y	Z	Carga
C	0.0	-1.21763	0.0	6.0
O	0.0	+0.91455	0.0	8.0
CM	0.0	0.0	0.0	0.0

Tabela 17: Coordenadas cartesianas dos centros atômicos em unidades atômicas (Bohrs). “C” refere-se ao átomo de carbono, ”O” refere-se ao átomo de oxigênio e “CM” refere-se ao centro de massa da molécula.

11 Apêndice IV: Detalhes Computacionais sobre a Base Utilizada no Cálculo de Excitação Eletrônica da Molécula de CO

As tabelas 17 e 18 apresentam as coordenadas dos átomos e os expoentes das funções Gaussianas Cartesianas utilizadas para gerar as funções de onda. Note que foram incluídas também funções no centro de massa (CM) da molécula, afim de permitir uma maior flexibilidade variacional para a base de espalhamento. Os núcleos atômicos foram mantidos fixos na distância de equilíbrio experimental ($R=2.132 a_0$) do estado fundamental [91] ao longo do cálculo colisional.

Com esta base, as energias total, eletrônica e o momento de dipolo obtidos para o estado fundamental ($X^1\Sigma^+$) foram respectivamente -112.780610 Hartrees, -135.292780 Hartrees e 0.29877 Debyes. Estes valores podem ser comparados com o limite Hartree-Fock reportado na referência [92], a saber, -112.789 Hartrees e 0.105 Debyes. O valor experimental para o momento de dipolo do monóxido de carbono é -0.0441 Debyes [93] o que nos leva a concluir que a descrição Hartree-Fock não costuma representar com sucesso a distribuição de carga do sistema no estado fundamental.

Centro	Tipo de Gaussiana	Expoente
C	s	5240.6353, 782.2048, 178.35083
		50.815942, 16.823562, 6.175776
		2.418049, 0.511900, 0.156590
		0.05, 0.02
C	p	18.84180, 4.159240, 1.206710
		0.385540, 0.121940, 0.045
C		0.01
C	d	1.50, 0.75, 0.30
O	s	10662.285, 1599.7097, 364.72526
		103.65179, 33.905805, 12.287469
		4.756803, 1.004271, 0.300686
		0.10, 0.03
O	p	34.856463, 7.843131, 2.308269
		0.723164, 0.214882, 0.06
		0.02
O	d	1.70, 0.85, 0.34
CM	s	0.010, 0.003
	p	0.09, 0.03, 0.01
	d	0.9, 0.3

Tabela 18: Expoentes das funções Gaussianas Cartesianas usadas para gerar as funções de onda da molécula de CO. Para fins de esclarecimento, nenhuma contração das Gaussianas da base foi considerada.

Estado	Este trabalho (IVO)	Experimental [94]
A ¹ Π	9.5	8.4

Tabela 19: Energia vertical de excitação ou limiar de excitação eletrônica (em eV) para a transição X¹Σ⁺ → A¹Π.

A configuração eletrônica do estado fundamental da molécula de CO é (1σ)² (2σ)² (3σ)² (4σ)² (1π)⁴ (5σ)². A função de onda para o estado excitado A¹Π foi obtida pelo método de "Orbitais Virtuais Melhorados" (IVO) [53] promovendo um elétron do orbital 5σ para o orbital 2π, a saber o primeiro orbital não ocupado de simetria π disponível em ordem crescente de energia. A tabela 19 mostra a energia vertical de excitação para a transição X¹Σ⁺ → A¹Π. Note que há uma diferença de 1.1 eV entre o limiar teórico e o experimental. Acredita-se que tal diferença é resultado natural da limitação do método IVO [47].

Centro	Tipo de Gaussiana	Expoente
He	s	98.12430, 14.76890, 3.318830
		0.874047, 0.244564, 0.081521
		0.027173, 0.009957, 0.003019
		0.001006, 0.000335
	p	3.000000, 0.750000, 0.187500
		0.062500, 0.020833, 0.006944
0.002314, 0.000771		

Tabela 20: Expoentes das funções Gaussianas Cartesianas usadas para gerar as funções de onda do átomo de He dada na referência [19].

12 Apêndice V: Bases Gaussianas para He e H₂ utilizadas nos cálculos com potencial óptico

Neste apêndice mostramos as bases de funções Gaussianas utilizadas nos cálculos com potencial óptico.

Na tabela 20 mostramos a base de Gaussianas para o átomo de He dada na referência [19]. Na tabela 21 exibimos a base de Gaussianas da referência [51] para a molécula de H₂. Na tabela 22 mostramos a base de Gaussianas 1.40.1 do “Handbook of Gaussian Basis Sets” testada para cálculos estáticos com a molécula de H₂. Nas tabelas 23 e 24 temos a base da referência [16]. A função de onda molecular foi construída exclusivamente com as Gaussianas da tabela 23. As da tabela 24 foram consideradas como funções extras da base de espalhamento.

Os centros desta base tem as mesmas coordenadas descritas na tabela 14.

Centro	Tipo de Gaussiana	Expoente
H1	s	33.6444, 5.05796, 1.14680
		0.321114, 0.101309, 0.03000
		0.01500
H2	s	33.6444, 5.05796, 1.14680
		0.321114, 0.101309, 0.03000
		0.01500
H1	p _z	1.1142, 0.2592, 0.1296
		0.0600
H2	p _z	1.1142, 0.2592, 0.1296
		0.0600

Tabela 21: Base da referência [51] para a molécula de H₂.

Centro	Tipo de Gaussiana	Expoente
H1	s	33.86501, 5.094788, 1.158786
		0.325840, 0.102741
H2	s	33.86501, 5.094788, 1.158786
		0.325840, 0.102741
CM	s	98.12430, 14.76890, 3.318830
		0.874047, 0.244564

Tabela 22: Base 1.40.1 do Handbook of Gaussian Basis Sets [87] para a molécula de H₂. Além de funções nos centros atômicos, foram também consideradas funções no centro de massa (CM) da molécula. O leitor atento poderá verificar que este conjunto é o mesmo empregado para construir o estado fundamental do átomo de He.

Centro	Tipo de Gaussiana	Expoente
H1	s	48.4479, 7.28346, 1.65139 0.462447, 0.145885, 0.07 0.035
H2	s	48.4479, 7.28346, 1.65139 0.462447, 0.145885, 0.07 0.035
H1	p _z	1.5, 0.5, 0.25, 0.125
H2	p _z	1.5, 0.5, 0.25, 0.125

Tabela 23: Base de Gaussianas da referência [16] utilizada para gerar a função de onda para a molécula de H₂.

Centro	Tipo de Gaussiana	Expoente
H1	p _x	1.5, 0.5, 0.25, 0.125
H2	p _x	1.5, 0.5, 0.25, 0.125
H1	p _y	1.5, 0.5, 0.25, 0.125
H2	p _y	1.5, 0.5, 0.25, 0.125
CM	p _x	0.03
CM	p _y	0.03
Vértices	s	0.15
Vértices	p	0.39

Tabela 24: Conjunto de Gaussianas da referência [16] utilizada somente na base de espalhamento. O "vértices" referem-se a um cubo de aresta 1 a₀ centrado no centro de massa da molécula de H₂, cujas funções Gaussianas são linearmente combinadas para formar orbitais de espalhamento.

13 Bibliografia

References

- [1] M. Amoretti *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **247** 133 (2006).
- [2] I. Makkonen, M. Hakala and M.J. Puska, Phys. Rev. B **73** 035103 (2006).
- [3] S. Van Petegem, C. Dauwe, T. Van Hoecke, J. De Baerdemaeker and D. Segers, Phys. Rev. B **70** 115410 (2004).
- [4] M. Casse, B. Cordier, J. Paul and S. Schanne, Astrop. Journ. **602** L17 (2004).
- [5] L. Zhang and Z.J. Jiang, Astrop. Journ. **632** 523 (2005).
- [6] R.J. Murphy, G.H. Share, J.G. Skibo and B. Kozlovsky, Astrop. Journ. Supp. Series **161** 495 (2005).
- [7] N. Guessoum, P. Jean and W. Gillard, Astron. and Astroph. **436** 171 (2005).
- [8] D. Hooper and J. Silk, Phys. Rev. D **71** 083503 (2005).
- [9] L. Titarchuk and P. Chardonnet, Astrop. Journ. **641** 293 (2006).
- [10] N. Prantzos, Astron. & Astrop. **449** 869 (2006).
- [11] M.R. Palmer, X.P. Zhu and J.A. Parker, IEEE Trans. on Nucl. Scien. **52** 1391 (2005).
- [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] A.J.R. da Silva, M.A.P. Lima, L.M. Brescansin and V. McKoy, Phys. Rev. A **41** 2903 (1990).

- [15] D.L. Azevedo and M.A.P. Lima, Phys. Rev. A **63** 062703 (2001).
- [16] J.L.S. Lino, J.S.E. Germano, E.P. da Silva and M.A.P. Lima, Phys. Rev. A **58** 3502 (1998).
- [17] C.R.C. de Carvalho, M.T. do N. Varella, M.A.P. Lima, E.P. da Silva and J.S.E. Germano, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **171** 33 (2000).
- [18] 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. Methods Phys. Res., Sect. B **143** 140 (1998).
- [19] M.T. do N. Varella, C.R.C. de Carvalho and M.A.P. Lima, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **192** 225 (2002).
- [20] E.A.G. Armour and D.J. Baker, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **18** L845 (1985).
- [21] E.A.G. Armour and D.J. Baker, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **19** L871 (1986).
- [22] J.L.S. Lino, J.S.E. Germano and M.A.P. Lima, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **27** 1881 (1994).
- [23] A.M. Machado, A.M.A. Taveira, L.M. Brescansin and M.-T. Lee, Jour. of Mol. Struc. THEOCHEM, **574** 133 (2001).
- [24] J.P. Sullivan, J.P. Marler, S.J. Gilbert, S.J. Buckman and C.M. Surko, Phys. Rev. Lett. **87** 073201 (2001).
- [25] P. Chaudhuri, M.T. do N. Varella, C.R.C. de Carvalho and M.A.P. Lima, Phys. Rev. A **69** 042703 (2004).
- [26] P. Chaudhuri, M.T. do N. Varella, C.R.C. de Carvalho and M.A.P. Lima, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **221** 69 (2004).
- [27] K. Takatsuka and V. McKoy, Phys. Rev. Lett. **45** 1396 (1980).

- [28] K. Takatsuka and V. McKoy, Phys. Rev. A **24** 2473 (1981).
- [29] K. Takatsuka and V. McKoy, Phys. Rev. A **30** 1734 (1984).
- [30] M.A.P. Lima, T.L. Gibson, K. Takatsuka and V. McKoy, Phys. Rev. A **30** 1741 (1984).
- [31] M.A.P. Lima and V. McKoy, Phys. Rev. a **38** 501 (1988).
- [32] S.J. Gilbert, C. Kurz, R.G. Greaves and C.M. Surko, Applied Physics Letters **70** 1944 (1977).
- [33] C.J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, North-Holland, Amsterdam, 1975; seção 3.3.
- [34] C.M. Surko, G.F. Gribakin and S.J. Buckman, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **38**, R57 (2005).
- [35] O. Sueoka, Jour. Phys. Soc. Jap. **51** 3757 (1982).
- [36] P.G. Coleman, J.T. Hutton, D.R. Cook and C.A. Chandler, Can. Journ. of Phys. **60** 584 (1982).
- [37] S.Mori and O. Sueoka, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **27** 4349 (1994).
- [38] O. Sueoka, B. Jin and A. Hamada, App. Surf. Science, **85**, 59 (1995).
- [39] P. Chaudhuri and S.K. Adhikari, Phys. Rev. A **57**, 984 (1998); P. Chaudhuri and S.K. Adkhikari, Nucl. Phys. A **631**, 715C (1998); P. Chaudhuri and S.K. Adhikari, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **31**, 3057 (1999).
- [40] P. Chaudhuri and S.K. Adhikari, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **32**, 129 (1999).
- [41] L.A. Parcell, R.P. McEachran, A.D. Stauffer, Nucl. Instr. and Meth. B **143**, 37 (1998).

- [42] L.A.Parcell, R.P. McEachran and A. Stauffer, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **171** 113 (2000).
- [43] T. Mukherjee, S. Sur and A. Ghosh, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **24** 1449 (1991).
- [44] M. Mukherjee, T. Mukherjee and A.S. Ghosh, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **24**, L463 (1991).
- [45] A.S. Ghosh and T. Mukherjee, Hyperfine Interactions **89**, 299 (1994).
- [46] J.P. Marler and C.M. Surko, Phys. Rev. A **72** 062713 (2005).
- [47] E.P. da Silva, M.T. do N. Varella and M.A.P. Lima, Phys. Rev. A **72** 062715 (2005).
- [48] T.J. Murphy and C.M. Surko, Phys. Rev. A **46**, 5696 (1992).
- [49] P. Carsky, V. Hrouda and J. Michl, Int. Journ. of Quant. Chem. **53**, 419 (1995);
P. Carsky, V. Hrouda and J. Michl, Int. Journ. of Quant. Chem. **53**, 431 (1995);
P. Carsky, V. Hrouda, J. Michl and D. Antic, Int. Journ. of Quant. Chem. **53**, 437 (1995).
- [50] P.A. Fraser, Adv. At. Mol. Phys. **4** 63 (1968).
- [51] T.L. Gibson, M.A.P. Lima, K. Takatsuka and V. McKoy, Phys. Rev. A **30** 3005 (1984).
- [52] T.L. Gibson, M.A.P. Lima, V. McKoy and W.M. Huo, Phys. Rev. A **35** 2473 (1987).
- [53] W.J. Hunt and W.A. Goddard III, Chem. Phys. Letters **3** 414 (1969).
- [54] T.E. Sharp, At. Data **2** 119 (1971).
- [55] W. Kolos and J. Rychlewski, J. Mol. Spectrosc. **66** 428 (1977).

- [56] S. Rothenberg and E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **44** 730 (1966).
- [57] M.A.P. Lima, L.M. Brescansin, A.J.R. da Silva, C. Winstead and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **41** 327 (1990).
- [58] S.E. Branchett, J. Tennyson and L.A. Morgan, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **23** 4625 (1990).
- [59] R.F. da Costa, F.J. da Paixão and M.A.P. Lima, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **38** 4363 (2005).
- [60] T.N. Rescigno, private communication (2004).
- [61] M.J. Brunger and S.J. Buckman, *Phys. Rep.* **357** 3-5 215 (2002).
- [62] G.P. Karwasz, R.S. Brusa and A. Zecca, *Riv. del Nuovo Cimento* **24** 1 (2001).
- [63] S.D. Parker, C.W. McCurdy, T.N. Rescigno and B.H. Lengsfeld, *Phys. Rev. A* **43** 3514 (1991).
- [64] J. Tennyson, J.D. Gorfinkiel, I. Rozum, C.S. Trevisan and N. Vinci, *Rad. Phys. and Chem.* **68** 65 (2003).
- [65] S.E. Michelin, T. Kroin, M.T. Lee and L.E. Machado, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **30** 2001 (1997).
- [66] A.M. Machado, M.M. Fujimoto, A.M.A. Taveira, L.M. Brescansin and M.T. Lee, *Phys. Rev. A* **63** 032707 (2001).
- [67] K. Takatsuka and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **30** 1734 (1984).
- [68] F. Arretche, R.F. da Costa, S.d'A. Sanchez, A.N.S. Hisi, E.M. de Oliveira and M.A.P. Lima, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **247** 13 (2006).
- [69] L.M. Tao, R.R. Lucchese and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **26** 3240 (1982).

- [70] A. Szabo e N.S.Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*, Nova Iorque: McGraw-Hill (1989)
- [71] J. Wrkich, D. Mathews, I. Kanik, S. Trajmar and M.A. Khakoo, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **35** 4695 (2002).
- [72] M.A. Khakoo and S. Trajmar, *Phys. Rev. A* **34** 146 (1986).
- [73] S.K. Srivastava and S. Jensen, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **10** 3341 (1977).
- [74] J. Watson and R.J. Anderson, *J. Chem. Phys.* **66** 4025(1977).
- [75] G.P. Arrighini, F. Biondi and C. Guidotti, *Mol. Phys.* **41** 1501 (1980).
- [76] L. Campbell, M.J. Brunger, A.M. Nolan, L.J. Kelly, A.B. Wedding, J. Harrison, P.J. Teubner, D.C. Cartwright and B. McLaughlin, *J. Phys. B* **34**, 1185 (2001).
- [77] N.J. Mason and W.R. Newell, *J. Phys. B* **20** 3913 (1987).
- [78] Q. Sun, C. Winstead and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **46** 6987 (1992).
- [79] J.M. Ajello, *Journ. Chem. Phys.* **55** 3158 (1971).
- [80] S. Trajmar, não publicado.
- [81] I.A. Ivanov and J. Mitroy, *J. Phys. B* **33** L831 (2000).
- [82] J. Ludlow and G.F. Gribakin, *Phys. Rev. A* **66**, 064704 (2002).
- [83] G.G. Ryzhikh and J. Mitroy, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **33** 2229 (2000); G.F. Gribakin and K. Wa, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **27** 2639 (1994).
- [84] Igarashi, A., *et al.*, *Phys Rev Lett*, **89** 123201 (2002).
- [85] A. Igarashi, M. Kimura, I. Shimamura and N. Toshima, *Phys. Rev. A* **68** 042716-1 (2003).

- [86] A. Das and A.C. Melissinos, *Quantum Mechanics: A Modern Introduction* (Gordon and Breach, New York, 1986), p. 551.
- [87] R. Poirier, R. Kari and I. G. Csizmadia, *Handbook of Gaussian Basis Sets* (Elsevier Science Publishers B.V., 1985).
- [88] M.T. do N. Varella, A.P.P. Natalense, M.H.F. Bettega and M.A.P. Lima, Phys. Rev. A **60** 3684 (1999).
- [89] H. Taketa, S. Huzinaga and K. O-ohata, Journ. of Phys. Soc. of Japan **21** 2313 (1966).
- [90] D.A. Levin, A.W. Fliflet, M. Ma and V. McKoy, J. Comput. Phys. **28** 416 (1978).
- [91] J. Rose, T. Shibuya and V. McKoy, J. Chem. Phys. **58** 74 (1973).
- [92] A.D. McLean and M. Yoshimine, Int. Journ. Quant. Chem. **1S** 313 (1967).
- [93] B. Rosenblum, A.H. Nethercroft Jr. and C.H. Towners, Phys. Rev. **109** 400 (1958).
- [94] V. Meyer, A. Skerbele and E. Lassetre, J. Chem. Phys. **43** 805 (1965).