UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Instituto de Física e Matemática
Programa de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

Determinação das seções de choque elásticas para colisões de pósitrons com as moléculas de N_2, O_2 e CO_2 com a correção para o espalhamento em baixo ângulo

Sarah Esther da Silva Saab

Pelotas, 2024

Sarah Esther da Silva Saab

Determinação das seções de choque elásticas para colisões de pósitrons com as moléculas de N_2, O_2 e CO_2 com a correção para o espalhamento em baixo ângulo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Física.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Tenfen

Pelotas

2024

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

S111d Saab, Sarah Esther da Silva

Determinação das seções de choque elásticas para colisões de pósitrons com as moléculas de N2, O2 e CO2 com a correção para espalhamento em baixo ângulo [recurso eletrônico] / Sarah Esther da Silva Saab ; Wagner Tenfen, orientador. — Pelotas, 2024.
69 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2024.

1. Seção de Choque. 2. Espalhamento de Pósitrons. 3. Colisões Elásticas. 4. Polarizabilidades. 5. Potencial Modelo. I. Tenfen, Wagner, orient. II. Título.

CDD 530.4

Elaborada por Gabriela Machado Lopes CRB: 10/1842

Sarah Esther da Silva Saab

Determinação das seções de choque elásticas para colisões de pósitrons com as moléculas de N_2, O_2 e CO_2 com a correção para o espalhamento em baixo ângulo

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 13 de dezembro de 2024

Banca examinadora:

gov.br Documento assinado digitalmente
WAGNER TENFEN
Data: 23/01/2025 22:05:41-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Wagner Tenfen (Orientador)
Doutor em Física pela Universidade Federal de Santa Catarina

gov.br Documento assinado digitalmente
ELITON POPOVICZ SEIDEL
Data: 29/01/2025 10:14:40-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Eliton Popovicz Seidel
Doutor em Física pela Universidade Federal de Santa Catarina

gov.br Documento assinado digitalmente
PEDRO LOVATO GOMES JARDIM
Data: 30/01/2025 17:10:15-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim
Doutor em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Pelotas
2024

"Aos meus pais, que lutam todos os dias sob o sol escaldante para que minhas irmãs, meus irmãos e eu possamos crescer na sombra. "

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Sergio Saab e Rosicler Maria da Silva, por absolutamente tudo. Principalmente por serem pais incríveis e permitirem que eu voe cada vez mais alto.

Às minhas irmãs, Anna Carolina da Silva, Hyana Bruna da S. S. Moraes, e Anna Rubia da S. Saab, aos meus irmãos, Manoel Abner G. Saab, e Gabriel Branco G. da S. Saab, que estão do meu lado desde sempre e para sempre, torcendo pelo meu sucesso e me apoiando incondicionalmente em todas as ideias e sonhos. E ao meu sobrinho, Caio V. S. Moraes por todas as bobeiras. Sinto saudades de vocês todos os dias.

À minha família construída em Pelotas: à Elisabete C. Rodeghiero e família por ter me acolhido como integrante dela; ao Gabriel Henrique S. dos Santos pela leveza das conversas filosóficas e fervorosidade das discussões absurdas, sempre aprendo muito com seu conhecimento sobre todas as coisas; ao Marcelo A. P. dos Santos que dividiu um lar comigo e hoje é um irmão, escutando minhas crises e aconselhando com muita sabedoria, além de ser com quem mais compartilhei litrões e morri de rir; ao Gabriel Martins dos Santos quem me apoiou e motivou diariamente durante a graduação e ao longo desse mestrado; e ao Rennan P. de Souza pela amizade e ser com quem mais discuti sobre física no momentos mais improváveis.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Wagner Tenfen, pelos conhecimentos em física que, com muita paciência, me transmite em cada discussão e por todo o incentivo para seguir na carreira.

Aos colegas Me. Josiney Glória e Beatriz de Oliveira, da UFPel, e aos membros do Grupo de Física Atômica e Molecular (GFAM), da UFSC, as discussões e seminários de grupo me trouxeram grandes conhecimentos e uma visão mais ampla sobre a área de espalhamento.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para minha formação pessoal e profissional, e ajudaram a transformar esse sonho em realidade.

"Será que você não percebe que precisamos ser infantis para entender? Que apenas crianças veem as coisas com total clareza, pois ainda não desenvolveram todos os filtros que nos impedem de enxergar aquilo que não esperamos ver?"

(Douglas Adams - Agência de investigações holísticas Dirk Gently)

RESUMO

SAAB, Sarah Esther da Silva. **Determinação das seções de choque elásticas para colisões de pósitrons com as moléculas de N_2, O_2 e CO_2 com a correção para o espalhamento em baixo ângulo**. 2024. 69 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

O estudo da interação entre a matéria e a antimatéria teve início com a detecção do pósitron, e, apesar dos avanços sobre o tema, ainda há desafios para alcançar uma concordância completa entre teoria e experimento, especialmente em baixas energias, onde reside o problema de espalhamento em baixo ângulo. Esta dissertação visa determinar as seções de choque para colisões elásticas de pósitrons com moléculas de N_2, O_2 e CO_2, propondo uma correção das medidas experimentais para o problema em baixo ângulo. Para descrever a interação entre o pósitron e as moléculas, utilizamos um potencial espalhador modelo, que inclui polarizabilidades de ordem superior à dipolar, junto ao Método das Frações Continuadas que resolve as equações de espalhamento. Após a determinação das seções de choque, realizamos uma revisão bibliográfica histórica acerca dos experimentos de espalhamento por impacto de pósitrons caracterizando o problema de espalhamento em baixo ângulo e propondo uma metodologia de correção. Os resultados indicam que os cálculos teóricos que incorporam mais termos da série perturbativa no potencial de interação apresentam uma melhor convergência com medidas experimentais corrigidas. Esses ajustem viabilizam uma comparação justa entre essas seções de choque e permitem a análise detalhada sobre o papel dos efeitos de correlação e polarização na dinâmica de espalhamento de pósitrons com moléculas, contribuindo para uma comparação mais precisa das interações da antimatéria com a matéria.

Palavras-chaves: Seção de Choque, Espalhamento de Pósitrons, Colisões Elásticas, Polarizabilidades, Potencial Modelo

ABSTRACT

SAAB, Sarah Esther da Silva. **Determinação das seções de choque elásticas para colisões de pósitrons com as moléculas de N_2, O_2 e CO_2 com a correção para o espalhamento em baixo ângulo**. 2024. 69 f. Dissertation (Master in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

The study of matter-antimatter interactions began with the detection of the positron. Despite considerable progress in this field, challenges remain in achieving complete agreement between theory and experiment, particularly at low energies where the low-angle scattering problem persists. This dissertation aims to determine the cross sections for elastic collisions of positrons with N_2, O_2, and CO_2 molecules, proposing a correction for the experimental measurements affected by low angle scattering effect. To describe the positron-molecule interaction, we use a scattering model potential that includes polarizabilities beyond dipole, combined with the Method of Continued Fractions to solve the scattering equations. After the determination of cross sections, we conduct a historical literature review on positron impact scattering experiments, characterizing the forward scattering effect and proposing a correction methodology. The results suggest that theoretical calculations incorporating additional terms from the perturbative series in the interaction potential exhibit improved convergence with corrected experimental data. These adjustments enable a fair comparison between cross sections and allow for a detailed analysis of the role of correlation and polarization effects in positron scattering dynamics with molecules, contributing to a more accurate comparison of matter-antimatter interactions.

Keywords: Cross Section, Positron Scattering, Elastic Collisions, Polarizabilities, Model Potential

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Comparativo de seções de choque de espalhamento de pósitrons com N_2 medidas experimentalmente e calculadas por diferentes grupos de pesquisa. 18

Figura 2 – Diagrama esquemático do aparato experimental de Coleman e seu grupo de trabalho, mostrando o moderador de palhetas de ouro em detalhes. 22

Figura 3 – Diagrama esquemático do aparato experimental de Charlton e seu grupo de trabalho. 24

Figura 4 – Diagrama esquemático do aparato experimental de Kauppila e seu grupo de trabalho. 25

Figura 5 – Diagrama esquemático do aparato experimental de Dou e Przybyla. . . 26

Figura 6 – Diagrama esquemático do aparato experimental de Zecca e seu grupo de trabalho. 27

Figura 7 – Sistema de coordenadas molecular: i e j são coordenadas de elétrons e A e B são nucleares. 40

Figura 8 – Ajuste de curva, em azul, para os valores de ângulo crítico, representado por pontos pretos conforme a tabela disponível em (ZECCA et al., 2011). 53

Figura 9 – Seção de choque integral e total em unidades 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitrons com N_2 na faixa de energia entre 0,1 a 10 eV. A linha contínua verde representa o resultado do presente trabalho e os quadrados vermelhos representam a SCT de (ZECCA et al., 2011), enquanto a linha azul pontilhada mostra uma SCI degradada com a correção e os círculos amarelos representam a SCT corrigida. 54

Figura 10 – (a) Seção de choque diferencial em unidade 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitron com N_2 com energia incidente de 5,25 eV. A curva sólida representa o resultado do presente trabalho e os pontos são os dados experimentais de (PRZYBYLA et al., 1999) com a barra de erro associada. (b) SCD experimental e teórica multiplicadas pela função seno do ângulo, sendo que a área sob a curva pintada de vermelho mostra o percentual de pósitrons desconsiderados. 55

Figura 11 – (a) Seção de choque diferencial em unidade 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitron com N_2 com energia incidente de 6,75 eV. A curva sólida representa o resultado do presente trabalho e os pontos são os dados experimentais de (PRZYBYLA et al., 1999) com a barra de erro associada. (b) SCD experimental e teórica multiplicadas pela função seno do ângulo, sendo que a área sob a curva pintada de vermelho mostra o percentual de pósitrons desconsiderados. 56
Figura 12 – SCD do N_2 multiplicada pelo função seno do ângulo, onde a área sob a curva pintada de vermelho mostra o percentual de pósitrons desconsiderados até o ângulo crítico para cada valor de energia correspondente e a área verde é a quantidade efetivamente medida para cada valor de energia, sendo (a) 0,1 eV; (b) 0,2 eV; (c) 1,0 eV; e (d) 3,0 eV. 57
Figura 13 – Seção de choque integral e total em unidades 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitrons com O_2 na faixa de energia entre 0,1 a 10 eV. A linha contínua verde representa o resultado do presente trabalho e os quadrados vermelhos representam a SCT de (CHIARI et al., 2012), enquanto a linha azul pontilhada mostra uma SCI degradada com a correção e os círculos amarelos representam a SCT corrigida. 59
Figura 14 – Seção de choque diferencial em unidade 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitron com O_2 com energia incidente de 4,0 eV. A curva sólida representa o resultado do presente trabalho e os pontos são os dados experimentais de (PRZYBYLA et al., 1999) com a barra de erro associada. (b) SCD experimental e teórica multiplicadas pela função seno do ângulo, sendo que a área sob a curva pintada de vermelho mostra o percentual de pósitrons desconsiderados. 60
Figura 15 – Seção de choque diferencial em unidade 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitron com O_2 com energia incidente de 6,75 eV. A curva sólida representa o resultado do presente trabalho e os pontos são os dados experimentais de (PRZYBYLA et al., 1999) com a barra de erro associada. 60
Figura 16 – Seção de choque integral e total em unidades 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitrons com CO_2 na faixa de energia entre 0,1 a 10 eV. A linha contínua verde representa o resultado do presente trabalho e os quadrados vermelhos representam a SCT de (ZECCA et al., 2006), enquanto a linha azul pontilhada mostra uma SCI degradada com a correção e os círculos amarelos representam a SCT corrigida. 62

Figura 17 – Seção de choque diferencial em unidade 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitron com CO_2 com energia incidente de 4,75 eV. A curva sólida representa o resultado do presente trabalho e os pontos são os dados experimentais de (PRZYBYLA et al., 1999) com a barra de erro associada. (b) SCD experimental e teórica multiplicadas pela função seno do ângulo, sendo que a área sob a curva pintada de vermelho mostra o percentual de pósitrons desconsiderados. 63
Figura 18 – Seção de choque diferencial em unidade 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitron com CO_2 com energia incidente de 6,75 eV. A curva sólida representa o resultado do presente trabalho e os pontos são os dados experimentais de (PRZYBYLA et al., 1999) com a barra de erro associada. (b) SCD experimental e teórica multiplicadas pela função seno do ângulo, sendo que a área sob a curva pintada de vermelho mostra o percentual de pósitrons desconsiderados. 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela de polarizabilidades e hiperpolarizabilidades das moléculas N_2, O_2 e CO_2. Em unidades atômicas. Retirada de (TENFEN et al., 2022). 52

Tabela 2 – Base de funções gaussianas cartesianas que descrevem o átomo de nitrogênio, retirada de (DUNNING, 1970). As funções do tipo f foram desconsideradas. 54

Tabela 3 – Tabela de funções gaussianas cartesianas usadas para construir o oxigênio molecular, retirada do artigo (TENFEN; BARP; ARRETCHE, 2019). 58

Tabela 4 – Base de funções gaussianas cartesianas que representam o carbono da molécula de dióxido de carbono, retirada de (DUNNING, 1970). 61

Tabela 5 – Tabela de funções gaussianas cartesianas que os oxigênios da molécula de dióxido de carbono, retiradas do artigo (DUNNING, 1970) 61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SCI	Seção de Choque Integral
SCD	Seção de Choque Diferencial
SCT	Seção de Choque Total
B	Boro
Na	Sódio
I	Iodo
Tl	Tálio
H_2	Hidrogênio molecular
N_2	Nitrogênio molecular
O_2	Oxigênio molecular
CO_2	Dióxido de carbono
CH_4	Metano
Ha	Hartree
eV	Elétron-Volt
MeV	Mega elétron-Volt
K	Kelvin
Pa	Pascal
MCF	Método das Frações Continuadas
SCF	Campo auto consistente
RHF	Hartree-Fock Restrito
UHF	Hartree-Fock Irrestrito
CEM	Multiplicador de elétrons de dinodo contínuo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16

2 REVISÃO DE EXPERIMENTOS 21
2.1 Experimentos de Londres 22
2.2 Experimento de atenuação de feixe de Detroit 24
2.3 Experimento de feixe cruzado de Detroit 26
2.4 Experimento de Trento 27
2.5 O problema do espalhamento em baixo ângulo 27

3 TEORIA DE ESPALHAMENTO 29
3.1 Função de Onda de Espalhamento 29
3.2 Seções de Choque 31
3.3 Análise de Ondas Parciais 32
3.4 Equação de Espalhamento na Forma Integral 36

4 DESCRIÇÃO DO ALVO MOLECULAR 40
4.1 A Equação de Schrödinger para Sistemas de Muitos Corpos 40
4.2 Aproximação de Born-Oppenheimer 41
4.3 Aproximação de Hartree-Fock 42
4.3.1 Funções de onda - Camada fechada 43
4.3.2 Funções de onda - Camada aberta 45
4.4 Método MO-LCAO 46
4.5 Potenciais Utilizados 47
4.6 Método das Frações Continuadas - MCF 48

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 52
5.1 Resultados para N_2 53
5.2 Resultados para O_2 56
5.3 Resultados para CO_2 58

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 64

REFERÊNCIAS 65

1 INTRODUÇÃO

Com o advento dos experimentos de colisões entre partículas carregadas e a matéria atômica e molecular, nossa compreensão sobre a estrutura da matéria foi significativamente aprimorada. A própria concepção do átomo nuclear se originou através do famoso experimento de Geiger e Marsden (GEIGER; MARSDEN, 1909), como interpretado por Rutherford (RUTHERFORD, 1911). Anterior a isso, também já havia sido verificado por Thomson (THOMSON, 1906) que um átomo de hidrogênio poderia perder sua carga negativa em um experimento de colisões de elétrons, observando que esse fenômeno ocorria a partir de uma energia bem definida (BOHR, 1913a). Da mesma maneira, a determinação experimental do primeiro potencial de ionização do átomo de hélio realizada por Franck e Hertz (FRANCK; HERTZ, 1913) também forneceu base empírica para a validação do modelo atômico de Bohr (BOHR, 1913b). Além disso, a determinação experimental do potencial crítico do átomo de mercúrio por estes mesmos autores (FRANCK; HERTZ, 1914) forneceu uma importante verificação experimental para o modelo de Bohr, o primeiro a incorporar o conceito de quantização da energia. Nesse sentido, podemos observar que a evolução das ideias sobre o átomo foi moldada por experimentos de espalhamento, fundamentais para o desenvolvimento da visão contemporânea da estrutura atômica.

Estes experimentos de espalhamento de elétrons também viabilizaram descobertas de novos conceitos físicos. Foi a partir da detecção da primeira partícula de antimatéria (ANDERSON, 1936), iniciaram as investigações quanto a natureza dela através da construção de experimentos de espalhamento usando feixe de antipartículas colidindo com a matéria comum. Sabe-se que a primeira previsão teórica da existência de uma partícula de carga oposta a do elétron foi feita por Dirac (DIRAC, 1930), primeiramente ela foi associada ao próton, no entanto, Oppenheimer argumentou que a interpretação de Dirac para os estados de energia negativa. No entanto, ela não explicava adequadamente os elétrons positivos e sugeriu que esses estados poderiam levar a inconsistências teóricas, como a rápida aniquilação de matéria comum (OPPENHEIMER, 1930). Foi apenas depois da detecção do pósitron que a ideia da existência de antimatéria de Dirac foi validada (DIRAC, 1947). Então, com a descoberta da antimatéria iniciou-se a investigação de cunho científico sobre a simetria do comportamento dela em comparação à matéria ordinária.

Atualmente, o experimento mais conhecido envolvendo este tópico é conduzido no CERN pela Colaboração ALPHA (CHARMAN, 2013), que está empenhada em responder a essa questão por meio da produção de anti-hidrogênio, uma proposta que remonta aos anos 1990 (BAUR et al., 1996). O anti-hidrogênio é composto por um pósitron e um antipróton de baixíssima energia, estável no vácuo. Prevê-se que ele apresente

propriedades espectroscópicas semelhantes às de um átomo de hidrogênio (CHARLTON; HUMBERSTON, 2001). Para sintetizar o anti-hidrogênio, o grupo utiliza armadilhas de Penning para capturar as antipartículas, além da técnica de gás amortecedor (*buffer gas*), cujo propósito é reduzir a energia das partículas e viabilizar a formação do anti-hidrogênio para realizar estudos quanto suas propriedades, como as espectroscópicas, além de possibilitar testes de simetria CPT (Carga, Paridade e Tempo) e gravidade em sistemas de antimatéria.

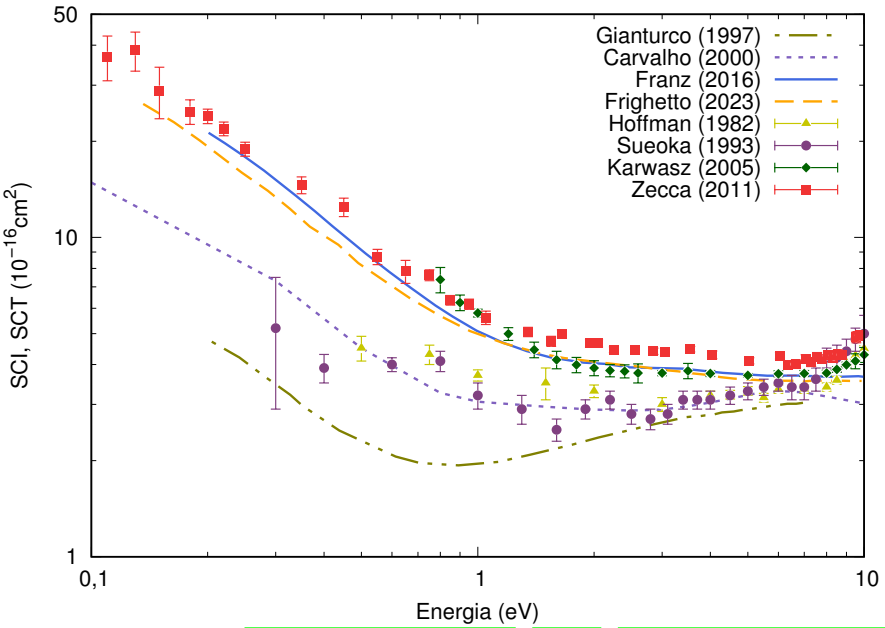
Usando a teoria de espalhamento, também podemos entender a natureza da interação entre a matéria e a antimatéria. O estudo apresentado neste trabalho objetiva essa compreensão, mas há também outras áreas de conhecimento em que podemos utilizar as seções de choque de interação do pósitron com a matéria, como na medicina nuclear onde se faz uso da Tomografia por Emissão de Pósitron (PET - *Positron Emission Tomography*) que utiliza o sinal de aniquilação do pósitron com um elétron da matéria orgânica analisada. Essa é uma característica exclusiva do espalhamento inelástico de pósitrons, pois quando um pósitron interage com um elétron, existe a possibilidade deles se aniquilarem mutuamente resultando na produção de dois ou três fótons com energias bem definidas.

Quando essa aniquilação não é direta, ocorre a formação de positrônio (Ps), que é um processo colisional inelástico caracterizado pela formação de um átomo exótico composto por um par elétron-pósitron, que pela conservação de energia ocorre sempre abaixo do primeiro potencial de ionização do alvo ($E_{ps} = V_{ion} - 6{,}8$ eV; onde 6,8 corresponde à energia do estado fundamental do Ps). Geralmente este é um processo intermediário entre o espalhamento elástico e a aniquilação, pois a seção de choque de aniquilação direta em dois fótons é 10^6 vezes menor que a seção de choque elástica, assim, grande parte dos pósitrons aniquilados na matéria passam pelo processo de formação de Ps.

Na área de espalhamento de pósitrons, os resultados são dados em termos de seção de choque. Um dos maiores problemas da área é a falta de acordo entre as seções de choque medidas experimentalmente (SCT - Seção de Choque Total) e calculadas teoricamente (SCI - Seção de Choque Integral) (BRUNGER; BUCKMAN; RATNAVELU, 2017). Esse problema é, de certa forma, recente, pois foi a partir da modernização dos espectrômetros de colisão de pósitrons nos anos 2010, que os cálculos e as medidas modernas passam a discordar das anteriores. Para exemplificar esse desacordo entre SCT e SCI antigas e atuais, construímos a Figura 1, onde temos diferentes formas de abordar o problema de espalhamento elástico. De forma teórica temos os estudos de Gianturco (GIANTURCO; JAIN; RODRIGUEZ-RUIZ, 1993), que usa o (BFVCC - *body-fixed vibrational-close-coupling*), os trabalhos de Carvalho (CARVALHO et al., 2000) e Frighetto (FRIGHETTO; BARBOSA; SANCHEZ, 2023) que utilizam o método de Schwinger Multicanal (SMC - *Schwinger MultiChannel*), e o grupo de (FRANZ; FEDUS; KARWASZ, 2016) que faz uso da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para determinar a correlação modelo via Monte

Carlo quântico (QMC - *Quantum Monte Carlo*). E do ponto de vista experimental, temos as medidas dos grupos de (SUEOKA; HAMADA, 1993) no Japão, de (KARWASZ et al., 2005) na Itália, de (HOFFMAN et al., 1982) nos EUA e de (ZECCA et al., 2011) também na Itália. Desses, apresentaremos apenas o aparato experimental do último em detalhes no próximo capítulo. Dentro da abordagem que adotamos nesse trabalho, anteriormente

Figura 1 – Comparativo de seções de choque de espalhamento de pósitrons com N_2 medidas experimentalmente e calculadas por diferentes grupos de pesquisa.



Fonte: Curvas retiradas de (CARVALHO et al., 2000; GIANTURCO; MUKHERJEE, 1997; FRANZ; FEDUS; KARWASZ, 2016; FRIGHETTO; BARBOSA; SANCHEZ, 2023; SUEOKA; HAMADA, 1993; KARWASZ et al., 2005; HOFFMAN et al., 1982; ZECCA et al., 2011).

acreditava-se que a causa dessa discordância entre experimento e teoria estava na descrição da correlação eletrônica, que acontece quando o pósitron está dentro da nuvem eletrônica do átomo ou molécula, pois ela é adicionada no hamiltoniano de espalhamento como um potencial modelo. No entanto, sabemos que a presença do campo elétrico do pósitron produz distorções na molécula, os chamados efeitos de polarização. O potencial responsável por incluir os efeitos de polarização no hamiltoniano de espalhamento é determinado por teoria de perturbação, sendo considerado exato. Entretanto, a inclusão de correções perturbativas de até a ordem dipolar, uma herança dos estudos de espalhamento de elétrons, mostra-se insuficiente para garantir a convergência da série perturbativa. Alguns trabalhos já discutiam a inclusão de mais termos de polarizabilidade e hiperpolarizabilidade no potencial de polarização, como (GIANTURCO; JAIN; RODRIGUEZ-RUIZ, 1993; REID; KLANN; WADEHRA, 2004; FRANZ, 2017) para o espalhamento de pósitrons. Em (BARP et al., 2022; GLÓRIA, 2023) foram discutidas em detalhes essas ideias e em (TENFEN;

BARP; ARRETCHE, 2019) observamos o quanto as SCI calculadas computacionalmente ficam mais próximas das curvas de SCTs obtidas experimentalmente quando os efeitos de polarização são considerados de forma satisfatória. A grande dificuldade de incluir estes efeitos completamente em abordagens *many body* foi recentemente destacada por Cheong (CHEONG; STEVENS; SULLIVAN, 2024), pois as SCDs calculadas com este tipo de abordagem ficam abaixo dos dados experimentais. Esta é a manifestação mais nítida da contabilização ineficiente dos efeitos de polarização em cálculos de espalhamento de pósitrons.

Ainda assim, essa discrepância entre seções de choque medidas experimentalmente e calculadas teoricamente continuou sendo expressiva na região de baixas energias. Têm-se algumas suposições quanto as razões disso, mas a que exerce maior influência reside nas medidas experimentais, pois os experimentos de atenuação de feixe têm uma resolução angular limitada, originando um problema conhecido na área como problema de espalhamento em baixo ângulo. Ele ocorre quando pósitrons espalhados em baixo ângulo são contabilizados como não espalhados, implicando em uma seção de choque subvalorizada, quando comparada com os trabalhos mais recentes que conseguiram desenvolver uma melhor resolução angular. É aqui que percebemos, então, a razão pela qual tanto os dados experimentais quanto teóricos concordavam anteriormente, pois as duas abordagens ignoraram o mesmo efeito: o espalhamento de pósitrons em baixo ângulo.

Esse problema ainda não foi solucionado, pois sabemos que os experimentos de espalhamento de pósitrons baseados em atenuação de feixe ainda são carentes de resolução angular. Esta é a motivação deste trabalho, no qual buscamos realizar a correção para o espalhamento em baixo ângulo a partir da equação que será descrita no segundo capítulo. Para isso, calculamos a seção de choque e as apresentamos de forma que seja condizente com as medidas experimentais. O procedimento teórico é dividido em várias partes: primeiramente construímos uma boa descrição a nível Hartree-Fock da estrutura e densidade eletrônica do alvo com o programa GAMESS (BARCA et al., 2020); na sequência determinamos os potenciais estático e o espalhador com o programa STP3D, as matrizes K correspondentes são determinadas com o MCF3D, e na última etapa, usamos o XSEC3D para o cálculo as seções de choque diferenciais e integrais, sendo os três desenvolvidos por (RIBEIRO et al., 2001).

A dissertação está estruturada em capítulos, sendo o Capítulo 2 onde realizamos uma revisão histórica de alguns dos aparatos experimentais de espalhamento de pósitrons que produziram medidas de seção de choque que estão disponíveis na literatura, além de discutir o problema do espalhamento em baixo ângulo. No Capítulo 3 são descritos os conceitos essenciais para a compreensão da teoria quântica de espalhamento, focando na dinâmica da interação entre o pósitron e o alvo molecular. O Capítulo 4 aborda os métodos aproximativos empregados no problema de muitos corpos e como são construídos

os potenciais interativos. No Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos com o modelo teórico e as correções aplicadas para o problema de espalhamento em baixo ângulo. Por fim, no Capítulo 6 temos as conclusões deste trabalho.

2 REVISÃO DE EXPERIMENTOS

No estudo de espalhamento, os observáveis são medidos em termos da seção de choque. Assim, construímos esse capítulo com o intuito de mostrar que existiram, ao longo do tempo, diversos grupos que fizeram medidas de seção de choque total e diferencial com distintas propostas de experimentos para realizar tais medida. Além disso, discutiremos suas limitações, focando nas principais características e mudanças propostas por cada grupo.

De acordo com (CHARLTON; HUMBERSTON, 2001), "a Seção de Choque Total (SCT) é a soma das seções de choque parciais para todos os canais de espalhamento disponíveis para o projétil". Estas seções de choque parciais representam a área efetiva do alvo experimentada pelo projétil de um dado comprimento de onda para cada processo colisional possível: espalhamento elástico, aniquilação direta, excitações rotacionais e vibracionais, ionização, formação de Ps e excitação eletrônica. No contexto do espalhamento de pósitrons, a SCT para energias abaixo do limiar de formação de positrônio é dominada pelas colisões elásticas, uma vez que as excitações rovibracionais tendem a produzir seções de choque com magnitude muito abaixo das seções de choque elásticas. Isto é, a comparação entre as seções de choque totais medidas com as seções de choque elásticas calculadas é realista para energias abaixo do limiar de formação de Ps. Cabe ressaltar que também é possível medir as seções de choque elásticas para qualquer energia do pósitron incidente, fazendo com que esta comparação seja expandida para além dos limiares inelásticos.

O grande problema de realizar experimentos de espalhamento de pósitrons reside na dificuldade de produzir um feixe moderado de partículas monoenergéticas com intensidade suficiente para a detecção. Uma possível montagem experimental para a medida de seção de choque que conhecemos é o método de atenuação de feixe. Nele, a SCT é definida pela lei de Lambert-Beer, onde os pósitrons espalhados são considerados "retirados" do feixe incidente. Assim, o fluxo de pósitrons, I, que emerge do fluxo inicial I_0 ao longo do comprimento L que incidiu sobre um alvo gasoso que possui densidade de partículas do gás n, será

$$I = I_0 e^{-nL\sigma_{tot}}, \tag{2.1}$$

onde a SCT será σ_{tot}. A atenuação será dada por $A = I_0/I$. As densidades dos gases estudados são consideradas de um gás ideal, assim n pode ser escrito como

$$n = \frac{P}{k_B T} = 0{,}724 \times 10^{23} \frac{P}{T} \quad [m^{-3}] \tag{2.2}$$

sendo k_B a constante de Boltzmann, e P e T são a pressão e temperatura absoluta do gás respectivamente. Como a SCT é nossa grandeza de interesse, reescrevemos a Eq. (2.1)

como

$$\sigma_{tot} = \frac{k_n}{n_0 l_0} \ln A \tag{2.3}$$

sendo k_n uma constante de normalização, n_0 é a densidade do gás no centro da célula de espalhamento que tem o comprimento l_0 (CHARLTON; HUMBERSTON, 2001).

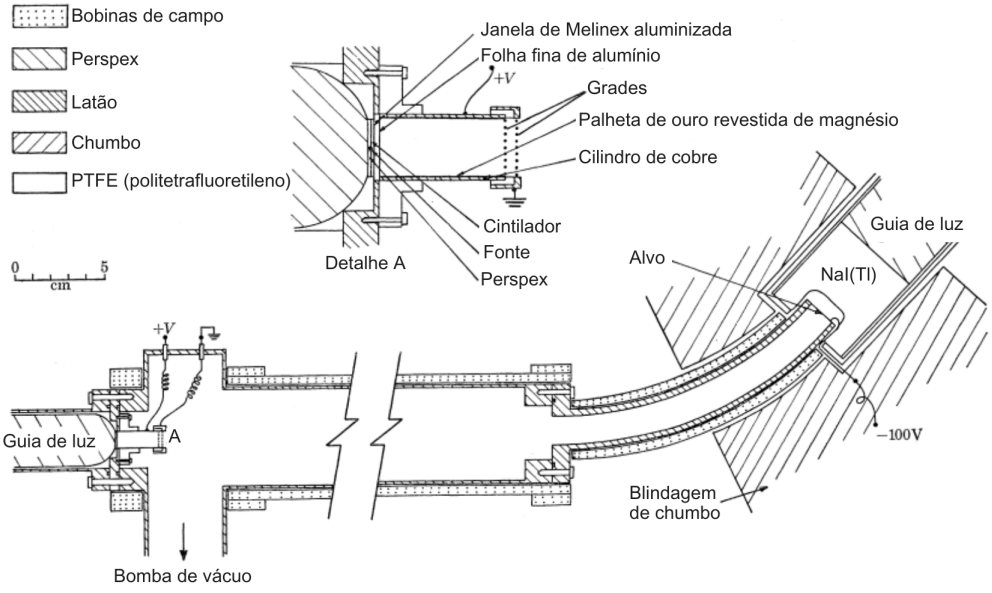
A maior parte dos experimentos que serão discutidos neste trabalho utiliza esse mesmo princípio. O que diferencia os grupos de trabalho é quanto a formação do feixe de pósitrons e a tecnologia desenvolvida para a detecção das partículas.

2.1 Experimentos de Londres

Os experimentos dos grupos de trabalho da University College London (UCL) foram conduzidos por P. G. Coleman e M. Charlton. Eles foram pensados no contexto da física nuclear que usa a técnica de tempo de voo (TOF - *time-of-flight*) para obter a seção de choque total. Os dois experimentos são contemporâneos e possuem poucas características que os distinguem.

O aparato experimental de Coleman e seu grupo de trabalho está esquematizado na Figura 2.

Figura 2 – Diagrama esquemático do aparato experimental de Coleman e seu grupo de trabalho, mostrando o moderador de palhetas de ouro em detalhes.



Fonte: Adaptada da referência (COLEMAN et al., 1973).

O princípio desse método é a medida do intervalo de tempo entre a emissão do pósitron por uma fonte radioativa e sua chegada ao detector. A fonte de pósitrons desse grupo era o isótopo radioativo de sódio, ^{22}Na, que ao decair, emite um pósitron, um fóton e

um neutrino. Esse fóton passa pelo guia de luz, à esquerda na figura, e dá início à contagem do tempo, enquanto o pósitron proveniente desse mesmo decaimento é conduzido pelas bobinas de campo magnético em uma trajetória helicoidal ao longo dos tubos até o alvo. O sinal final da contagem de tempo era obtido após o pósitron atingir um cintilador de iodeto de sódio dopado com tálio, NaI(Tl), no final da trajetória.

O cintilador é um cristal de NaI(Tl), cuja eficiência é de aproximadamente 12% quando construído com geometria de um poço cilíndrico circular (LIMA, 2006). A energia da radiação é proveniente da aniquilação do pósitron com um elétron do alvo, ela é depositada e convertida em fótons no espectro do visível, nas vizinhanças de 450 nm através de processos luminescentes como a fluorescência, fosforescência e fluorescência atrasada. Então, um guia de luz deve ser colocado entre o cintilador e a fotomultiplicadora, servindo como condutor óptico e acoplamento.

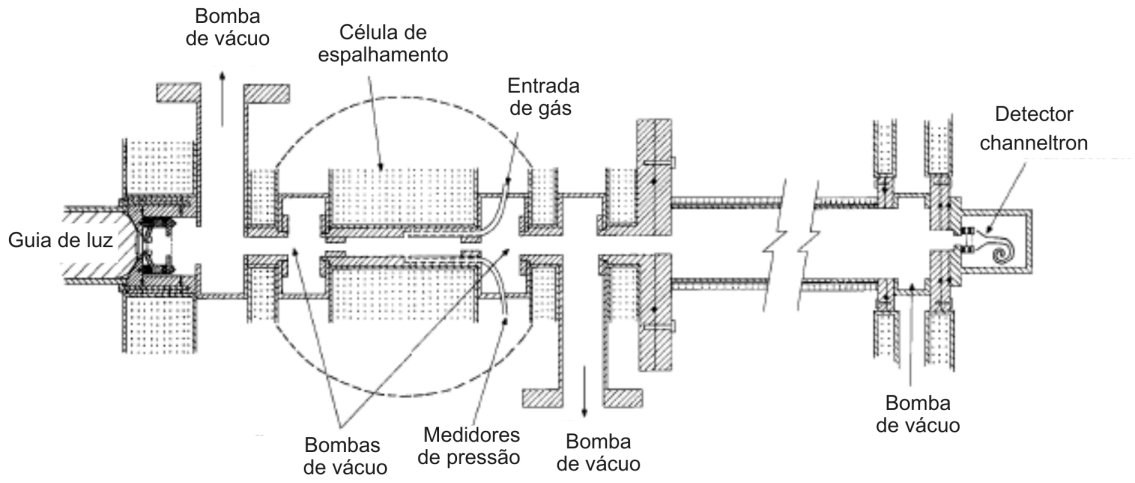
Este experimento marcou um avanço pioneiro no estudo do espalhamento de pósitrons. Foi através dessa abordagem experimental inicial que se constatou a possibilidade de medir seções de choque em colisões por pósitrons. Sendo uma inspiração para a área, principalmente para outro pesquisador da mesma universidade, M. Charlton, que buscou formas de aperfeiçoar esse experimento.

O experimento conduzido por Charlton foi construído conforme observamos na Figura 3. Nele, há um gatilho inicial para a contagem do tempo que é fornecido pelo sinal amplificado de um cintilador de plástico fino atravessado por pósitrons emitidos pela fonte radioativa, onde depositam parte de sua energia cinética antes de atingir o moderador. A maior diferença entre os dois experimentos reside na detecção do pósitron de baixa energia que, por este grupo, é feita pelo multiplicador de elétrons de dinodo contínuo (CEM - *channeltron electron multiplier*) no final do voo, que fornece o sinal para encerrar a contagem do tempo. Essa é uma diferença significativa na qualidade do sinal final, pois a eficiência do cintilador de NaI(Tl) era muito baixa. Neste sistema, o campo magnético axial usado para transportar os pósitrons foi gerado por bobinas enroladas diretamente na tubulação de vácuo do feixe.

Nesse experimento, a admissão de gás ocorre na região da célula de espalhamento, ele é bombeado diferencialmente por um sistema com bombas de vácuo. A pressão do gás foi medida no centro da célula utilizando um manômetro capacitivo, enquanto a temperatura foi aferida na parte externa do tubo do feixe empregando um termômetro de mercúrio. Assim, uma estimativa da densidade do gás n_0 no centro da célula de espalhamento poderia ser obtida a partir da Eq. (2.2).

Outra diferença fundamental é quanto a geometria do caminho percorrido pelo pósitron ao longo do experimento, visto que o experimento desenhado por Charton é completamente linear enquanto o experimento de Coleman possuía uma parte do trajeto de voo curvado. Um experimento linear possui o risco de que um pósitron altamente

Figura 3 – Diagrama esquemático do aparato experimental de Charlton e seu grupo de trabalho.



Fonte: Adaptada da referência (CHARLTON; HUMBERSTON, 2001).

energético que não interagiu com o alvo molecular possa ser contabilizado pelo CEM e essa atenção com a trajetória curvada foi adotada pelos demais grupos posteriores a este.

Charlton determinou experimentalmente SCT's para colisão de pósitron com alguns átomos e moléculas, como as de H_2, N_2, CO_2 e CH_4 para energias entre 15 eV e 600 eV (CHARLTON et al., 1980).

2.2 Experimento de atenuação de feixe de Detroit

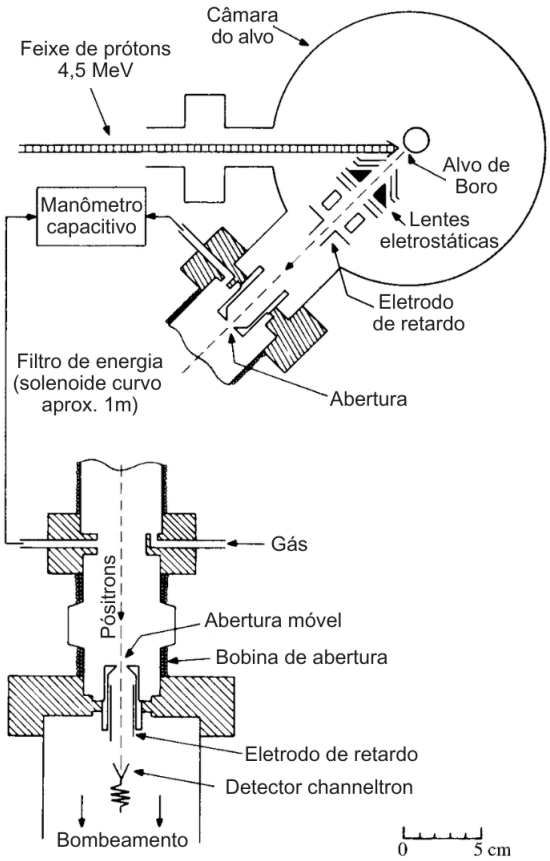
Um dos maiores desafios no estudo da interação entre pósitrons de baixa energia e átomos é conseguir um feixe intenso de pósitrons. É neste aspecto que a abordagem experimental do grupo de Detroit se diferencia dos demais. Como alternativa ao uso de uma fonte radioativa que produza pósitrons nos seus processos de decaimento, este grupo produziu pósitrons bombardeando um alvo de boro com prótons de alta energia, produzindo ^{11}C. O decaimento desse radioisótopo produzido é acompanhado da emissão de pósitrons dentro de uma faixa de energias muito bem definida.

A técnica foi desenvolvida após pósitrons com energia bem definida serem observados emergindo de um alvo de boro sem a necessidade de moderadores (STEIN; KAUPPILA; ROELLIG, 1974). Os trabalhos do grupo não mostram detalhes quanto à fonte radioativa de reação da produção de ^{11}C a partir do bombardeamento de prótons sob o alvo de ^{11}B, seu foco reside no decaimento dele. Mais de 99% do carbono-11 decai ao longo processo e

sua meia-vida é de 20,3 minutos. Os pósitrons produzidos nesse processo têm 0,97 MeV.

Na Figura 4 temos o diagrama esquemático do aparato. Com ele descobriram que os pósitrons moderados têm uma dispersão de energia muito pequena, de cerca de 0,1 eV. Também, um eletrodo de retardo é empregado para discriminar pósitrons que perderam energia ou foram espalhados em ângulos maiores (HUMBERSTON; MCDOWELL, 2012).

Figura 4 – Diagrama esquemático do aparato experimental de Kauppila e seu grupo de trabalho.



Fonte: Adaptada da referência (KAUPPILA; STEIN; JESION, 1976).

Usar o boro como fonte de pósitrons no lugar do ^{22}Na traz vantagens quanto ao investimento para a realização do experimento e também sobre o controle de uma fonte de radiação, pois controlando o bombardeamento de prótons no alvo, também controla-se a emissão de partículas sem esgotar a fonte e sem manusear materiais radioativos.

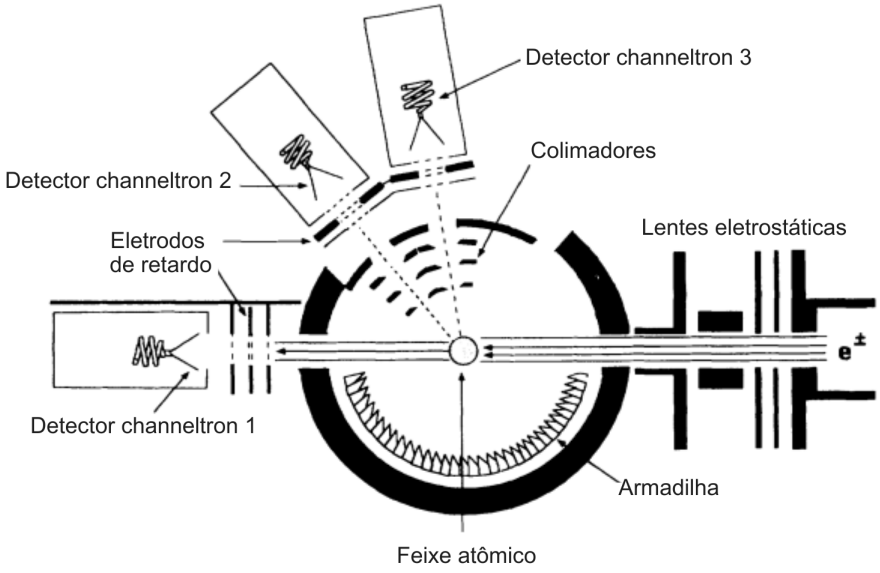
Esse grupo determinou experimentalmente seções de choque totais para colisão de pósitron com diversos átomos e moléculas ao longo dos anos, desde 0,3 eV até 1.000 eV. E desde o início, foi observado o problema com o espalhamento em baixo ângulo e que seriam necessárias correções (KAUPPILA; STEIN; JESION, 1976), mas acreditavam que estavam negligenciando apenas 2% dos pósitrons espalhados em baixo ângulo (KAUPPILA; STEIN, 1982).

2.3 Experimento de feixe cruzado de Detroit

O grupo de Detroit, com a colaboração de Kauppila, também conduziu um experimento para medir SCD. Sendo, primeiramente, concebido por Dou (DOU et al., 1992), que mediu seções de choque diferenciais elásticas para átomos através do método de feixe cruzado e depois por Przybyla, que mediu seções de choque diferenciais "quase elásticas", que é o espalhamento elástico somado das excitações vibracionais e rotacionais (KAUPPILA et al., 2002), para um conjunto de átomos e moléculas, como N_2, O_2 e CO_2 (PRZYBYLA et al., 1998).

Foi usado o decaimento do ^{22}Na como fonte de pósitron e suas medidas foram feitas na janela de energia desde antes do limiar para a formação de positrônio até 200 eV e os detectores posicionados entre 30° a 135° (PRZYBYLA et al., 1999; KWAN et al., 1998). Na Figura 5 temos a representação desse experimento.

Figura 5 – Diagrama esquemático do aparato experimental de Dou e Przybyla.



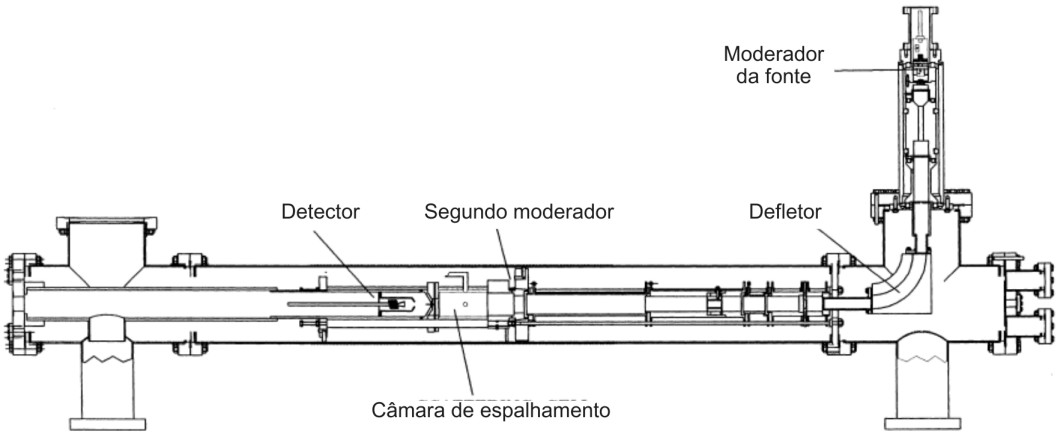
Fonte: Adaptada da referência (DOU et al., 1992).

Nele, o feixe moderado de pósitron deve atravessar perpendicularmente um feixe molecular uniforme e de intensidade constante, que emerge de tubos capilares (*"multi-channel capillary array"*) e é detectado por algum dos CEM posicionados em diferentes ângulos, além do detector que fica posicionado na frente da fonte que captura o feixe primário de pósitrons que passam pelo gás sem interagir. As lentes de retardo eram usadas para determinar a energia característica do feixe primário e para distinguir os projéteis que são espalhados elasticamente ou inelasticamente.

2.4 Experimento de Trento

O grupo de Trento usava o decaimento de ^{22}Na como fonte de pósitrons e para sua detecção, era usado o CEM. O experimento está esquematizado na Figura 6.

Figura 6 – Diagrama esquemático do aparato experimental de Zecca e seu grupo de trabalho.



Fonte: Adaptada da referência (KARWASZ et al., 2000).

As lentes eletrostáticas usadas para acelerar os pósitrons têm aberrações que impedem uma boa colimação do feixe para energias muito altas, mas para baixas energias a largura do feixe era menor. Elas eram as responsáveis por monocromatizar o feixe.

O maior impacto que os trabalhos desse grupo causou na área foi a melhora significativa na resolução angular do espectrômetro. Foi justamente esta melhora em relação aos experimentos anteriores que trouxe à tona a questão do espalhamento em baixos ângulos e a sua influência sobre as seções de choque totais (ZECCA et al., 2011). Um número enorme de espécies moleculares foram estudadas por colisões de pósitrons com este espectrômetro. Grande parte destes resultados compõe a principal revisão de dados da área (BRUNGER; BUCKMAN; RATNAVELU, 2017)

2.5 O problema do espalhamento em baixo ângulo

Os experimentos de espalhamento de pósitrons possuem alguns erros sistemáticos associados (CHARLTON; HUMBERSTON, 2001). Mas nos anos 80, o grupo de Detroit iniciou as discussões sobre a necessidade de realizar correções para o problema do espalhamento em baixo ângulo, em baixas energias. Ela foi retomada tanto por pesquisadores

experimentais quanto os teóricos da área após os trabalhos de Zecca serem publicados, visto a discrepância dos novos resultados com os que se tinham até então.

A diferença entre as seções de choque totais medidas pelos dois residia, principalmente, na diferença do diâmetro da abertura de saída do experimento, onde o do Kauppila era 2,38 mm (KAUPPILA et al., 1981) e o de Zecca, 1,5 mm (ZECCA et al., 2011). Então, Sullivan propôs uma forma de corrigir os dados experimentais conhecendo as seções de choque diferenciais e, efetivamente, mostrar a diferença causada pela correção (SULLIVAN et al., 2011). Sabe-se que, conhecendo as seções de choque diferenciais, a correção pode ser feita de duas formas, ou incrementando na SCT a SCD teórica integrada desde a ângulo de espalhamento $\theta = 0$ até o ângulo crítico $\theta = \theta_c$, obtendo a seção de choque total corrigida

$$\sigma_{cor} = \sigma_{tot} + 2\pi \int_0^{\theta_c} \frac{d\sigma}{d\Omega} \operatorname{sen}\theta d\theta, \tag{2.4}$$

ou a correção pode ser feita degradando a SCI nesse mesmo intervalo,

$$\sigma_{deg} = \sigma_{tot} - 2\pi \int_0^{\theta_c} \frac{d\sigma}{d\Omega} \operatorname{sen}\theta d\theta, \tag{2.5}$$

sendo o resultado dessa segunda forma uma seção de choque compatível com os dados obtidos experimentalmente. O conjunto de ângulos críticos, dependentes da energia do pósitron incidente, é característico de cada experimento. É a partir dele que sabemos o limite onde os pósitrons espalhados em baixo ângulo passam a ser negligenciados. Idealmente, quanto menor o ângulo crítico, mais próxima estarão as seções de choque obtidas experimental e teoricamente. O trabalho de (BRUNGER; BUCKMAN; RATNAVELU, 2017) apresenta um compilado de medidas e um método de obter o θ_c, sendo

$$\theta_c = \operatorname{arcsen}\left(\frac{erB}{\sqrt{2mE}}\right) \tag{2.6}$$

onde e é a carga do pósitron, r é o raio da orbita radial na abertura de saída da célula de espalhamento, m é a massa do pósitron, B é o campo magnético guia e E a energia cinética do pósitron. O trabalho (TENFEN et al., 2022) efetivamente realiza as correções e demonstra seu impacto positivo com uma menor diferença entre medidas experimentais e as obtidas computacionalmente.

3 TEORIA DE ESPALHAMENTO

No capítulo anterior vimos que através da detecção de partículas espalhadas em diferentes ângulos com distintas energias, podemos entender tanto a estrutura da matéria do alvo quanto a natureza da interação entre eles. Então, nesse capítulo buscamos compreender os processos envolvidos na dinâmica do espalhamento de forma teórica e obter as ferramentas de análise das grandezas observáveis da área.

Para isso, usamos o formalismo da mecânica quântica para desenvolver os conceitos fundamentais envolvidos no problema de espalhamento. Para a construção desse capítulo, foram utilizados de referência os trabalhos de (TENFEN, 2013; OLIVEIRA, 2008; JOACHAIN, 1975) e (GLÓRIA, 2023)

3.1 Função de Onda de Espalhamento

Em um problema de espalhamento de partículas por um potencial, é necessário conhecer as características desse potencial de interação entre o projétil e o alvo.

Ao longo desse trabalho, analisamos o espalhamento de pósitrons de baixas energias, de forma que utilizar o caso mais simples no estudo de espalhamento, com partículas não relativísticas atende às necessidades.

Considerando a equação de Schrödinger dependente do tempo, para o espalhamento de uma partícula de massa m por um potencial $V(\mathbf{r})$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(\mathbf{r})\right]\Psi(\mathbf{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t) \tag{3.1}$$

onde $\Psi(\mathbf{r},t)$ é a função de onda da partícula incidente e $\mathbf{r}$ é sua coordenada espacial, medida em relação ao centro de massa do sistema. Ela admite soluções de estados estacionários da forma

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \psi(\mathbf{r})e^{-(iEt/\hbar)}, \tag{3.2}$$

sendo a função de onda $\psi(\mathbf{r})$ uma solução da equação de Schrödinger independente do tempo

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \tag{3.3}$$

cuja energia da partícula é dada por

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \tag{3.4}$$

onde p é o momento linear da partícula

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} = m\mathbf{v}, \tag{3.5}$$

e $\mathbf{k}$ é o vetor de onda correspondente a ele.

Definindo o potencial reduzido

$$U(\mathbf{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r}), \tag{3.6}$$

podemos reescrever a Eq. (3.3) como

$$[\nabla^2 + k^2 - U(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = 0. \tag{3.7}$$

Podemos admitir a existência de uma região no espaço em que o potencial diminui mais rapidamente do que $1/r$. Esta região é a chamada assintótica, pois é nela que o potencial possui dimensões pequenas o suficiente para ser considerado desprezível. Nesta região, a função de onda de espalhamento ($\psi_{\mathbf{k}}$) satisfaz a equação de Schödinger para a partícula livre, pois não há interação entre o projétil e o alvo, então a Eq. (3.7) pode ser reescrita como

$$[\nabla^2 + k^2]\psi(\mathbf{r}) = 0, \tag{3.8}$$

e assim temos que

$$\psi_{\mathbf{k}_i} \underset{r\to\infty}{\sim} \psi_{inc}(\mathbf{r}) + \psi_{esp}(\mathbf{r}), \tag{3.9}$$

onde $\psi_{inc}(\mathbf{r})$ representa a função de onda incidente e $\psi_{esp}(\mathbf{r})$ a função de onda da partícula espalhada. Assim, a solução da Eq. (3.8) será dada por uma onda plana

$$\psi_{inc} = Ae^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}, \tag{3.10}$$

sendo que a constante A de normalização é arbitrária. Uma vez que o número de partículas por unidade de volume é $|\psi_{inc}|^2 = A^2$ e o fluxo incidente F é

$$F = \frac{\hbar k}{m}|A|^2. \tag{3.11}$$

A função que representa a função de onda espalhada deve estar definida radialmente a partir do centro de massa do sistema e pode assumir valores distintos para qualquer orientação. Assim, como ela existe em todo o espaço, respeitada a região assintótica, então a escrevemos como uma onda esférica

$$\psi_{esp}(\mathbf{r}) = Af(\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r} \tag{3.12}$$

onde $f(\theta,\phi)$ é a amplitude de espalhamento, em função do ângulo polar e azimutal, e nos fornece a proporção de partículas espalhadas em cada direção (JOACHAIN, 1975). Em um experimento de espalhamento, o observável está relacionado à distribuição angular da onda espalhada. Assim, esse observável deve ser relacionado à amplitude de espalhamento.

Desta forma, a Eq. (3.9) pode ser reescrita explicitamente em função da onda plana incidente sobre o alvo e a onda esférica que emerge do mesmo

$$\psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i} \underset{r\to\infty}{\sim} A\left[e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} + f(\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r}\right]. \tag{3.13}$$

Podemos verificar que esta função de onda satisfaz a equação 3.3 assintoticamente, uma vez feita a consideração de que o potencial vai à zero mais rapidamente que a função $1/r$ quando $r \to \infty$. Isso implica que a Eq. (3.13) deve conter as informações sobre os observáveis de um experimento de espalhamento.

3.2 Seções de Choque

Sabendo que os observáveis são expressos em termos da seção de choque, primeiramente consideramos a densidade de corrente de probabilidade

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = R\left[\frac{\hbar}{im}\psi^*(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r})\right], \tag{3.14}$$

que satisfaz a equação da continuidade

$$\nabla_r \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}) + \frac{\partial\rho}{\partial t} = 0 \tag{3.15}$$

onde ρ é a densidade de probabilidade, sendo $\rho = |\psi|^2$. Para condições estacionárias, onde $\partial\rho/\partial t = 0$, a equação será

$$\nabla_r \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}) = 0. \tag{3.16}$$

Para as partículas incidentes, a ψ_{inc} deve satisfazer Eq. (3.16) termo a termo. Considerando que o feixe incidente coincide com o eixo z, assim, a onda plana Eq. (3.10) será

$$\psi_{inc} = Ae^{ikz}. \tag{3.17}$$

Então, substituindo Eq. (3.17) na Eq. (3.14), obtemos o fluxo por elemento de área perpendicular à direção do feixe incidente, que resulta em

$$\mathbf{j} \cdot \hat{z} = j_{inc} = |A|^2\frac{\hbar k}{m}, \tag{3.18}$$

termo que satisfaz Eq. (3.16). Para a onda esférica espalhada Eq. (3.12), calculamos o fluxo por um elemento de área esférica que compreende o ângulo sólido dΩ e encontramos

$$\mathbf{j} \cdot \hat{r}r^2 d\Omega = j_{esp} = \frac{|A|^2\hbar k}{m}|f(\theta,\phi)|^2 d\Omega. \tag{3.19}$$

Seguindo a definição de seção de choque, dividindo o fluxo de partículas espalhadas encontrado na Eq. (3.19) pelo fluxo de partículas incidentes da Eq. (3.18) temos

$$\frac{j_{esp}}{j_{inc}} = d\sigma = |f(\theta,\phi)|^2 d\Omega, \tag{3.20}$$

o que permite definir a seção de choque diferencial como o módulo quadrado da amplitude de espalhamento

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta,\phi)|^2. \tag{3.21}$$

Com essa equação, obtemos uma correspondência entre teoria e experimento, visto que a amplitude de espalhamento é uma grandeza determinada de forma teórica, enquanto a SCD é a grandeza que pode ser obtida experimentalmente.

Por fim, integrando essa seção de choque diferencial em todos os ângulos possíveis de espalhamento, isto é, em todos os ângulos sólidos, obtém-se a SCI de espalhamento

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^{\pi} \operatorname{sen}\theta d\theta \int_0^{2\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\phi. \tag{3.22}$$

3.3 Análise de Ondas Parciais

Consideramos o espalhamento de uma partícula de massa m por um potencial central $V(r)$. No sistema de coordenadas esféricas, podemos escrever o operador Hamiltoniano como

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] + V(r). \tag{3.23}$$

A equação de Schrödinger independente do tempo é satisfeita pela função de onda estacionária de espalhamento

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}&\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right. \\ &\left. + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) + \psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r})V(r) = E\psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{3.24}$$

Reescrevendo o Hamiltoniano da Eq. (3.23) usando o operador momento angular orbital

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}\right] + V(r) \tag{3.25}$$

lembrando que o Hamiltoniano comuta com o operador na forma

$$[H,L^2] = [H,L_z] = 0. \tag{3.26}$$

Assim, expandimos a função de onda de espalhamento em ondas parciais correspondentes a valores dos números quânticos l e m, da forma

$$\psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}(k,\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-1}^{+l} c_{lm}(k)R_{lm}(k,r)Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{3.27}$$

onde podemos ver explicitamente a dependência da $\psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r})$ com as funções radiais R_{lm} e dos coeficientes c_{lm} sobre o número de onda $k = (2mE)^{1/2}/\hbar$. Com essa expansão, podemos obter a função radial, substituindo em Eq. (3.24)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l(k,r) + V(r)R_l(k,r) = ER_l(k,r). \tag{3.28}$$

Definindo a função radial $u_l(k,r)$

$$u_l(k,r) = rR_l(k,r) \tag{3.29}$$

e introduzindo um potencial reduzido, dado pela Eq. (3.6). Podemos reescrever uma nova equação radial

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) + k^2\right] u_l(k,r) = 0, \tag{3.30}$$

cujas soluções, quando $U(r) = 0$ devem ser a equação radial de uma partícula livre, na forma

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2\right] y_l(k,r) = 0. \tag{3.31}$$

Substituindo $\rho = kr$, podemos definir a função

$$f_l(\rho) = \frac{y_l}{\rho} \tag{3.32}$$

e assim reescrever Eq. (3.31) como

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)\right] f_l(\rho) = 0, \tag{3.33}$$

que é uma equação diferencial de Bessel esférica. A solução geral desta é uma combinação linear de duas soluções particulares que são linearmente independentes, podendo ser a combinação da função de Bessel esférica j_l com a função de Neumann esférica n_l na forma (j_l, n_l) ou a combinação das funções de Hankel esféricas $(h_l^{(1)}, h_l^{(2)})$, assim temos a solução geral sendo

$$y_l(k,r) = kr[C_l^{(1)}(k)j_l(kr) + C_l^{(2)}(k)n_l(kr)] \tag{3.34}$$

ou

$$y_l(k,r) = kr[D_l^{(1)}(k)h_l^{(1)}(kr) + D_l^{(2)}(k)h_l^{(2)}(kr)]. \tag{3.35}$$

Escolhendo a direção de $\mathbf{k}_i$ coincidente com o eixo z, de modo que $e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}} = e^{ikz}$, obtemos a fórmula de Rayleigh

$$e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l j_l(kr)P_l(\cos\theta), \tag{3.36}$$

que representa a onda plana e^{ikz} expandida em ondas parciais. E as funções $P_l(\cos\theta)$ são os polinômios de Legendre

$$P_l(\cos\theta) = \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)^{1/2} Y_{l,0}(\theta). \tag{3.37}$$

Usando o teorema da adição dos harmônicos esféricos

$$P_l(\cos\theta) = \frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(\hat{k}_i)Y_{lm}(\hat{r}), \tag{3.38}$$

podemos reescrever a Eq. (3.36) como

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\hat{r}), \tag{3.39}$$

e assim compará-la com a Eq. (3.27) e identificar os coeficientes da expansão

$$c_{lm}^0 = [4\pi(2l+1)]^{1/2} i^l \delta_{m,0}. \tag{3.40}$$

Uma análise similar pode ser feita para a equação radial, onde as expressões assintóticas para as soluções desta equação devem ser similares às de uma partícula livre

$$j_l(x) \underset{r\to\infty}{\sim} \frac{1}{x} \operatorname{sen}\left(x - \frac{1}{2}l\pi\right), \tag{3.41}$$

$$n_l(x) \underset{r\to\infty}{\sim} \frac{1}{x} \cos\left(x - \frac{1}{2}l\pi\right), \tag{3.42}$$

$$h_l^{(1)}(x) \underset{r\to\infty}{\sim} -i\frac{e^{i\left(x-\frac{1}{2}l\pi\right)}}{x}, \tag{3.43}$$

$$h_l^{(2)}(x) \underset{r\to\infty}{\sim} i\frac{e^{-i\left(x-\frac{1}{2}l\pi\right)}}{x}, \tag{3.44}$$

para a região assintótica, podemos escrever a equação radial

$$u_l(k,r) \underset{r\to\infty}{\sim} kr[C_l^{(1)}(k) j_l(kr) + C_l^{(2)}(k) n_l(kr)]. \tag{3.45}$$

Combinando Eq. (3.41) e Eq. (3.42) e notamos que os argumentos dessa combinação diferem por um deslocamento de fase produzido pela interação com o potencial espalhador, assim podemos escrever

$$u_l(k,r) \underset{r\to\infty}{\sim} A_l(k) \operatorname{sen}\left[kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l(k)\right], \tag{3.46}$$

sendo $\delta_l(k)$ o deslocamento de fase. E temos a expressão para $A_l(k)$

$$A_l(k) = \left\{[C_l^{(1)}(k)]^2 + [C_l^{(2)}(k)]^2\right\}^{1/2}, \tag{3.47}$$

com

$$\tan\delta_l(k) = -\frac{C_l^{(2)}(k)}{C_l^{(1)}(k)}. \tag{3.48}$$

Assim, recuperamos a função radial $R_l(k,r)$ substituindo as Eq. (3.46) e Eq. (3.48) na definição Eq. (3.29) de forma que obtemos

$$R_l(k,r) \to \hat{A}_l(k)[j_l(kr) - \tan\delta_l(k) n_l(kr)]. \tag{3.49}$$

Para encontrar a amplitude de espalhamento, utilizamos a Eq. (3.36) junto à Eq. (3.41) na forma assintótica da função dada pela Eq. (3.13). Assim,

$$\psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i} \underset{r\to\infty}{\sim} A(k)\left[\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l\frac{\operatorname{sen}\left(kr-\frac{1}{2}l\pi\right)}{kr}P_l(\cos\theta)+f(k,\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r}\right], \tag{3.50}$$

e substituindo nessa equação a Eq. (3.37), temos

$$\begin{aligned}\psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i} \underset{r\to\infty}{\sim} A(k)\Bigg[&\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-1}^{+l}[4\pi(2l+1)]^{1/2}i^l\times\\ &\frac{e^{i\left(kr-\frac{1}{2}l\pi\right)}-e^{-i\left(kr-\frac{1}{2}l\pi\right)}}{2ikr}Y_{lm}(\theta,\phi)\delta_{m,0}+f(k,\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r}\Bigg].\end{aligned} \tag{3.51}$$

Por outro lado, também devemos considerar uma expansão em ondas parciais da equação Eq. (3.27) para grandes valores de r. Usando $R_{lm}(k,r) \equiv r^{-1}u_l(k,r)$ junto à equação Eq. (3.46), obtemos a relação

$$\psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i} \underset{r\to\infty}{\sim} \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-1}^{+l} c_{lm}(k)A_l(k)\frac{1}{2ir}\left[e^{i\left(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_l\right)}-e^{-i\left(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_l\right)}\right]Y_{lm}(\theta,\phi), \tag{3.52}$$

quando comparamos as equações 3.51 e 3.52, obtemos os coeficientes $c_{lm}(k)$ da expansão

$$c_{lm}(k) = \frac{A(k)}{kA_l(k)}[4\pi(2l+1)]^{1/2}i^l e^{i\delta_l}\delta_{m,0}, \tag{3.53}$$

assim, a Eq. (3.27) deve ser reescrita como

$$\psi^{(+)}_{\mathbf{k}_i} = A(k)\sum_{l=0}^{\infty}\frac{2l+1}{kA_l(k)}i^l e^{i\delta_l}R_l(k,r)P_l(\cos\theta). \tag{3.54}$$

Substituindo a forma assintótica da função radial $R_l(k,r)$, que é a região associada às funções de Bessel esférica, nessa expressão e comparando os coeficientes das Eq. (3.13) e Eq. (3.54) encontramos a equação da amplitude de espalhamento em termos do deslocamento de fase

$$f(k,\theta) = \frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)a_l(k)P_l(\cos\theta), \tag{3.55}$$

onde a amplitude de ondas parciais $a_l(k)$ será

$$a_l(k) = \frac{1}{2ik}e^{i\delta_l(k)}\operatorname{sen}\delta_l(k). \tag{3.56}$$

Se os deslocamentos de fase são conhecidos para cada termo da expansão em ondas parciais, então a amplitude de espalhamento pode ser obtida diretamente. Portanto, a

SCD de espalhamento é dada por

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma}{d\Omega}(k,\theta) &= |f(k,\theta)|^2 \\ &= \frac{1}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{l'=0}^{\infty}(2l+1)(2l'+1)e^{i[\delta_l(k)-\delta_{l'}(k)]}\times \operatorname{sen}\delta_l(k)\operatorname{sen}\delta_{l'}(k)P_l(\cos\theta)P_{l'}(\cos\theta) \\ &= \frac{1}{k^2}\left|\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{i\delta_l(k)}\operatorname{sen}\delta_l(k)P_l(\cos\theta)\right|^2.\end{aligned} \tag{3.57}$$

Integrando esse resultado, obtemos a seção de choque de espalhamento

$$\sigma(k) = \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\operatorname{sen}^2\delta_l(k), \tag{3.58}$$

esse resultado pode ser reescrito como

$$\sigma(k) = \sum_{l=0}^{\infty}\sigma_l(k) \tag{3.59}$$

com cada seção de choque de onda parcial $\sigma_l(k)$ sendo

$$\sigma_l(k) = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\operatorname{sen}^2\delta_l(k), \tag{3.60}$$

onde a contribuição máxima de cada onda parcial ocorre quando

$$\delta_l(k) = \left(n+\frac{1}{2}\right)\pi, \qquad n = 0,1,2,... \tag{3.61}$$

sendo em cada $\delta_l = 0$ o mínimo de Ramsauer, e para $\delta_l = \pi/2$ temos ressonância.

3.4 Equação de Espalhamento na Forma Integral

A obtenção da amplitude de espalhamento está condicionada à uma equação diferencial complicada sujeita à condição de contorno para que a resolução seja possível. No entanto, na equação de espalhamento em sua forma integral já é incorporada a condição de contorno além de implicar em outra representação da amplitude de espalhamento, através da matriz de transição.

Reescrevendo a Eq. (3.7)

$$[\nabla_r^2 + k^2]\psi(k,\mathbf{r}) = U(\mathbf{r})\psi(k,\mathbf{r}), \tag{3.62}$$

obtemos a equação de espalhamento na forma de uma equação diferencial não-homogênea cuja solução geral (JOACHAIN, 1975), pode ser escrita como

$$\psi(k,\mathbf{r}) = \Phi(k,\mathbf{r}) + \int G_0(k,\mathbf{r},\mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\psi(k,\mathbf{r}')d\mathbf{r}', \tag{3.63}$$

onde $\Phi(k,\mathbf{r})$ é uma solução da equação homogênea

$$[\nabla_r^2 + k^2]\Phi(k,\mathbf{r}) = 0 \tag{3.64}$$

e $G_0(k,\mathbf{r},\mathbf{r}')$ é a função de Green correspondente ao operador ∇_r^2 e ao número k, assim

$$[\nabla_r^2 + k^2]G_0(k,\mathbf{r},\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \tag{3.65}$$

Comparando a função de onda da partícula livre em 3.13 com a equação 3.63, observamos que ela é a mesma da função de onda plana incidente ao longo do eixo z. Então, denotando essa função de onda plana normalizada como $\Phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r})$, obtemos

$$\Phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{3.66}$$

e usando a notação de Dirac,

$$\Phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r}|\mathbf{k}_i\rangle = (2\pi)^{-3/2}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{3.67}$$

cuja relação de ortogonalidade será

$$\langle\Phi_{\mathbf{k}_i'}(\mathbf{r})|\Phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r})\rangle = \langle\mathbf{k}'|\mathbf{k}\rangle = \delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \tag{3.68}$$

e a relação de completeza

$$\int |\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}|d\mathbf{k} = 1 \tag{3.69}$$

deve ser satisfeita.

Substituindo 3.66 na Eq. (3.63), temos

$$\psi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \int G_0(k,\mathbf{r},\mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\psi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'. \tag{3.70}$$

Para determinar a função de Green $G_0(k,\mathbf{r},\mathbf{r}')$, utilizamos a definição integral de δ no espaço dos vetores de onda

$$\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = (2\pi)^{-3/2}\int e^{i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}d\mathbf{k}', \tag{3.71}$$

assim, a função de Green será

$$G_0(k,\mathbf{r},\mathbf{r}') = (2\pi)^{-3}\int g_0(\mathbf{k}',\mathbf{r}')e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{k}' \tag{3.72}$$

onde

$$g_0(\mathbf{k}',\mathbf{r}') = \frac{e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'}}{k^2-k'^2} \tag{3.73}$$

então substituindo Eq. (3.73) na Eq. (3.72) temos

$$G_0(k,\mathbf{r},\mathbf{r}') = -(2\pi)^{-3}\int \frac{e^{i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{k'^2-k^2}d\mathbf{k}'. \tag{3.74}$$

Integrando essa expressão em relação as variáveis angulares de $\mathbf{k}'$ e definindo $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, obtemos

$$G_0(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi^2 R}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k' \operatorname{sen} k'R}{k'^2 - k^2} dk'. \tag{3.75}$$

Esse integrando possui polos em $k' = \pm k$, então vamos definir condições de contorno para evitar singularidades na região assintótica, assim, após alguns passos obtemos a função de Green que contém a informação da condição de contorno para a função de onda emergente

$$G_0^{(+)}(k, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi}\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tag{3.76}$$

o sobrescrito $(+)$ representa a condição de contorno $r \to \infty$. Substituindo Eq. (3.76) na Eq. (3.70), obtemos a função de onda espalhamento corresponde às condições de contorno

$$\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \int G_0^{(+)}(k, \mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \tag{3.77}$$

que é a equação de Lippmann-Schwinger. Ela substitui a equação de Schrödinger com condições de contorno. Podemos representá-la na notação de Dirac como

$$|\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = |\Phi_{\mathbf{k}_i}\rangle + G_0^{(+)} U |\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle. \tag{3.78}$$

Para determinar os deslocamentos de fase, precisamos expandir essa equação em ondas parciais. Empregando a Eq. (3.54) junto ao teorema da adição dos harmônicos esféricos Eq. (3.38) , escrevemos

$$\psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(k, \mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_l R_l(k,r) Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\theta, \phi), \tag{3.79}$$

onde os coeficientes c_l dependem da normalização adotada para as funções radiais R_l. Usando a expansão Eq. (3.39), expressamos a função de onda plana incidente como

$$\Phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(k,r) Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\theta, \phi). \tag{3.80}$$

Expandindo a função de Green em uma base de polinômios de Legendre e usando o teorema da adição para harmônicos esféricos, temos

$$G_0^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} g_l^{(+)}(r,r') Y_{lm}^*(\hat{r}') Y_{lm}(\hat{r}). \tag{3.81}$$

Assim,

$$G_0^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -ik \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} j_l(kr_<) h_l^{(1)}(kr_>) Y_{lm}^*(\hat{r}') Y_{lm}(\hat{r}) \tag{3.82}$$

onde $r_<$ é o menor e $r_>$ é o maior entre os valores de r e r'.

A partir das expansões das Eq. (3.79), Eq. (3.80) e Eq. (3.82) podemos analisar as ondas parciais na equação de Lippmann-Schwinger. Substituindo na Eq. (3.78) e usando a propriedade de ortonormalidade dos harmônicos esféricos, encontramos

$$\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} c_l R_l(k,r) Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\hat{r}) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}\left[\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} i^l j_l(kr) - ikc_l \int_0^{\infty} j_l(kr_<) h_l^{(1)}(kr_>) U(r') R_l(k,r') r'^2 dr'\right] Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\hat{r}), \tag{3.83}$$

que implica em

$$c_l R_l(k,r) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} i^l j_l(kr) - ikc_l \int_0^{\infty} j_l(kr_<) h_l^{(1)}(kr_>) U(r') R_l(k,r') r'^2 dr', \tag{3.84}$$

empregando a definição de $r_<$ e $r_>$, podemos reescrevê-la como

$$c_l R_l(k,r) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} i^l j_l(kr) - ikc_l h_l^{(1)}(kr) \int_0^{r} j_l(kr') U(r') R_l(k,r') r'^2 dr' - ikc_l j_l(kr) \int_r^{\infty} h_l^{(1)}(kr') U(r') R_l(k,r') r'^2 dr'. \tag{3.85}$$

Analisando para $r \to \infty$, observamos que o último termo se anula, de forma que a função radial será

$$R_l(k,r) \underset{r\to\infty}{\sim} j_l(kr)\left[\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{i^l}{c_l} - ik \int_0^{\infty} j_l(kr') U(r') R_l(k,r') r'^2 dr'\right] + n_l(kr)\left[k \int_0^{\infty} j_l(kr') U(r') R_l(k,r') r'^2 dr'\right], \tag{3.86}$$

onde usamos o fato de que $h_l^{(1)}(kr) = j_l(kr) + in_l(kr)$ tal como indicado na Eq. (3.43). Comparando com a equação acima com Eq. (3.49) obtemos

$$\tan\delta_l = \frac{-k\int_0^{\infty} j_l(kr) U(r) R_l(k,r) r^2 dr}{\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{i^l}{c_l} - ik\int_0^{\infty} j_l(kr) U(r) R_l(k,r) r^2 dr} \tag{3.87}$$

sendo o coeficiente c_l

$$c_l = \frac{\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} i^l}{1 + ik\int_0^{\infty} j_l(kr) U(r) R_l(k,r) r^2 dr} \tag{3.88}$$

que implica em

$$\tan\delta_l = -k\int_0^{\infty} j_l(kr) U(r) R_l(k,r) r^2 dr. \tag{3.89}$$

essa equação autoconsistente é fundamental para a resolução do problema de espalhamento, pois é ela quem está sujeita ao método das frações continuadas que será apresentado no próximo capítulo. Ela apresenta o método iterativo de obter as funções de onda de espalhamento, onde cada elemento de integral é um termo da matriz K, como vamos observar na Eq. (4.41).

4 DESCRIÇÃO DO ALVO MOLECULAR

Nesse capítulo serão apresentadas as aproximações e os métodos utilizados para a obtenção das funções de ondas moleculares. Para a escrita deste capítulo, usamos as referências (SZABO; OSTLUND, 2012), (TENFEN, 2013) e (OLIVEIRA, 2008).

4.1 A Equação de Schrödinger para Sistemas de Muitos Corpos

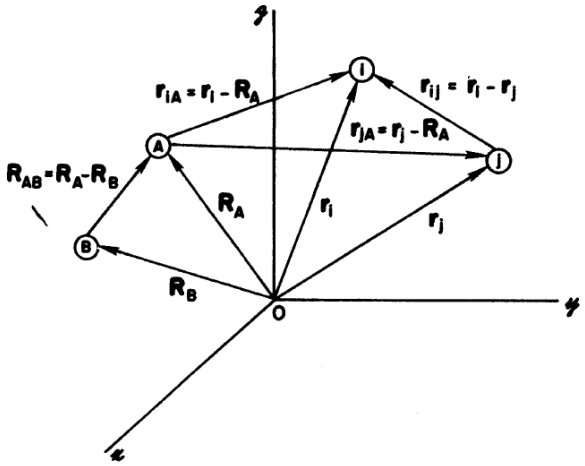
Um problema clássico que enfrentamos para conhecer completamente a estrutura de um átomo ou molécula é o de resolver a equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo,

$$H\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \tag{4.1}$$

onde H é o operador Hamiltoniano, E são os autovalores de energia e $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$ são as autofunções do sistema.

Considerando um sistema composto de N elétrons e M núcleos, como o da Figura 7 observamos que as coordenadas são representadas pelos vetores posição dos elétrons

Figura 7 – Sistema de coordenadas molecular: i e j são coordenadas de elétrons e A e B são nucleares.



Fonte: Retirada de (SZABO; OSTLUND, 2012).

$\mathbf{r}_i$ e dos núcleos $\mathbf{R}_A$, assim, a distância entre o i-ésimo elétron e o A-ésimo núcleo será $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$, enquanto $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ e $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ serão as distâncias entre o i-ésimo e j-ésimo elétron e A-ésimo e B-ésimo núcleo, respectivamente, podemos montar o

operador Hamiltoniano, em unidades atômicas, da seguinte forma

$$H = -\sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \tag{4.2}$$

sendo os dois primeiros termos de energia cinética, sendo dos M núcleos e N elétrons, respectivamente. O terceiro termo descreve a atração coulombiana entre elétrons e núcleos, enquanto o quarto termo representa a repulsão entre elétrons e por fim, o quinto termo trata da repulsão entre núcleos. Os operadores Laplacianos ∇_i^2 e ∇_A^2 atuam exclusivamente nas coordenadas nucleares e eletrônica, respectivamente.

4.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A primeira estratégia que empregamos para resolver a equação de Schrödinger que envolve o Hamiltoniano da equação 4.2, de um sistema composto por muitos corpos, é conhecida como a aproximação de Born-Oppenheimer. Necessitamos dessa abordagem pois, encontramos termos de energia potencial que são dependentes tanto dos núcleos quanto dos elétrons, e eles não podem ser separados facilmente. Portanto, para resolver essa equação, será necessário desacoplar os movimentos nucleares dos movimentos eletrônicos. Essa separação é viável porque sabemos que os núcleos, devido sua massa expressamente maior do que a dos elétrons, se movem com velocidades muito menores em comparação aos elétrons, dessa forma podemos considerar seu movimento praticamente irrelevante e assim assumimos que estão fixos.

Dessa forma, podemos dizer que os elétrons de um átomo ou molécula estão se movem em um campo de núcleos estáticos. Então, reescrevemos o Hamiltoniano eletrônico da seguinte maneira

$$H_{elet} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \tag{4.3}$$

visto que o termo de energia cinético dos núcleos será nulo e o de energia potencial de repulsão entre eles será constante, e uma constante não influencia nas autofunções, somente nos autovalores do operador.

Então, para a equação de Schrödinger eletrônica, temos

$$H_{elet}\Psi_{elet} = E_{elet}\Psi_{elet} \tag{4.4}$$

cuja solução é a função de onda eletrônica

$$\Psi_{elet} = \Psi_{elet}(\{\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A\}) \tag{4.5}$$

que descreve o movimento dos elétrons e possui dependência explicita com as coordenadas eletrônicas, mas sua dependência com as coordenadas nucleares é paramétrica, assim como

é a energia

$$E_{elet} = E_{elet}(\{\mathbf{R}_A\}) \tag{4.6}$$

o que significa que para cada arranjo nuclear, temos uma função de onda diferente para as coordenadas eletrônicas. Por fim, para a energia total dessa aproximação, precisamos incluir a constante de repulsão nuclear

$$E = E_{elet} + \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \tag{4.7}$$

Uma vez resolvido o problema eletrônico, também podemos resolver a Eq. (4.2) de forma semelhante, pois assumimos que os elétrons se movem muito mais rápidos e, por isto, podemos aproximar as coordenadas eletrônicas por seus valores médios.

4.3 Aproximação de Hartree-Fock

Com a aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer, é possível desvincular o movimento nuclear do eletrônico. Para simplificar ainda mais a Eq. (4.2), a aproximação de Hartree é empregada, onde se assume que os elétrons não interagem entre si, limitando a repulsão eletrônica a ocorrer somente entre um elétron e o campo médio de todos os demais elétrons do sistema. No entanto, essa abordagem revela-se incompleta, pois não satisfaz a função de onda de um sistema fermiônico, implicando na falta de garantia da anti-simetria em relação à permutação dos elétrons.

Precisamos lembrar que o Hamiltoniano eletrônico da Eq. (4.3) leva em consideração apenas as coordenadas espaciais do elétron, mas para uma descrição completa dele, também precisamos de sua coordenada de spin que é dada pelas duas funções ortonormais $\alpha(\omega)$ ou $\beta(\omega)$, que representam o spin para cima e para baixo, respectivamente. Assim, a função de onda com essas coordenadas é chamada de função spin-orbital, $\chi(\mathbf{x})$, onde $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}; \omega\}$. Assim

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \phi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \phi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}, \tag{4.8}$$

dada uma função de onda espacial, $\phi(\mathbf{r})$, ela pode formar dois spin-orbitais diferentes, um com spin para cima e outro para baixo.

Uma importante característica dessa função spin-orbital é que ao trocar as coordenadas de dois elétrons, eles trocam também o sinal da função de onda, garantindo a antissimetria exigida pelo princípio de exclusão de Pauli. Assim

$$\Phi(\mathbf{x}_1,...,\mathbf{x}_i,...,\mathbf{x}_j,...,\mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1,...,\mathbf{x}_j,...,\mathbf{x}_i,...,\mathbf{x}_N), \tag{4.9}$$

que pode ser reescrita como o produtório de orbitais moleculares como

$$\Phi(\mathbf{x}) = \prod_{i=1}^{N} \chi_i(\mathbf{x}) \tag{4.10}$$

sendo essa aproximação conhecida como método Hartree-Fock. Uma função de onda antissimétrica, que pode ser usado para descrever o estado fundamental de um sistema de N-elétrons ocupando N spin-orbitais, é um determinante de Slater dado por

$$\Phi(1,2,...,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \tag{4.11}$$

onde $(N!)^{-1/2}$ é a condição de normalização, as linhas representam os elétrons e as colunas dizem respeito aos spin-orbitais.

Mesmo com essas aproximações, ainda seria complicado solucionar a equação de Schrödinger para muitos corpos. Então precisamos utilizar mais a aproximação de campo autoconsistente (SCF - *Self Consistent Field*) para usar, não um Hamiltoniano para muitos elétrons, e sim vários Hamiltonianos de um elétron, sendo que cada um só interage com um campo médio que é produzido pelos demais elétrons do sistema. Além disso, esse método somado com a combinação linear de orbitais atômicos (LCAO - *Linear Combination of Atomic Orbitals*) torna possível resolver o problema variacional de Hartree-Fock para a obtenção da função de onda molecular.

4.3.1 Funções de onda - Camada fechada

Os alvos atômicos e moleculares podem ser apresentar duas configurações eletrônica, sendo os de camada fechada e os de camada aberta. Se os orbitais de um sistema estão completamente preenchidos, dizemos que ele possui camada fechada. Quando usamos o mesmo orbital espacial para os dois estados de spin, temos a formulação restrita de Hartree-Fock (RHF - *Restrict Hartree-Fock*) para a descrição de moléculas com camadas fechadas sendo

$$\Phi = \hat{\mathbf{A}}|[\phi_1(1)\alpha(1)][\phi_1(2)\beta(2)]...[\phi_N(2N-1)\alpha(2N-1)\phi_N(2N)\beta(2N)]\rangle, \tag{4.12}$$

onde $N = N_{el}/2$. Podemos reescrevê-la como

$$\Phi^{RHF} = |1\bar{1}...N\bar{N}\rangle, \tag{4.13}$$

sendo que o orbital sem barra indica o spin para cima e com barra o spin é para baixo.

Com a função de onda, podemos então encontrar a energia

$$E = \frac{\langle\Phi|H|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle} = \frac{\langle 1\bar{1}...N\bar{N}|H_{HF}|1\bar{1}...N\bar{N}\rangle}{\langle 1\bar{1}...N\bar{N}|1\bar{1}...N\bar{N}\rangle}. \tag{4.14}$$

O numerador pode ser separado em duas partes, como observamos na seção anterior. Dessa forma, para um elétron temos o operador

$$\langle 1\bar{1}...N\bar{N}|h|1\bar{1}...N\bar{N}\rangle = \sum_{i=1}^{N} 2h_{ii} \tag{4.15}$$

e o operador para dois elétrons fica

$$\langle 1\bar{1}...N\bar{N}|\nu^{HF}|1\bar{1}...N\bar{N}\rangle = \sum_{i,j=1}^{N} (2J_{ij} - K_{ij}), \tag{4.16}$$

a energia eletrônica será

$$\mathcal{E}_{elet}^{HF} = \sum_{i=1}^{N} 2h_{ii} + \sum_{i,j=1}^{N} (2J_{ij} - K_{ij}). \tag{4.17}$$

Os termos J_{ij} são elementos da matriz do operador de Coulomb

$$J^i(\mathbf{x}_1) = \int d\mathbf{r}_2 \frac{\chi_i^*(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1)}{r_{12}} \tag{4.18}$$

e dizem respeito à repulsão Coulombiana entre os elétron 1 e 2, sendo $\mathbf{r}_{12}$ a distância entre eles. Assim, os elementos de matriz podem ser escritos como

$$J_{ij} = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) J^i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) = J_{ji} \tag{4.19}$$

o que resulta em

$$J_{ij} = \int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{|\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2|\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} \tag{4.20}$$

sendo J_{ij} geralmente representado como $\langle ii|jj\rangle$ e corresponde aos elétrons 1 e 2, respectivamente. A interpretação clássica disso é a repulsão eletrônica de duas nuvens de carga $\rho_1 = |\chi_i(\mathbf{x}_1)|^2$ e $\rho_2 = |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2$.

Por outro lado, temos os elementos da matriz de troca, essa não possui equivalência clássica. Seus termos K_{ij}, surgem pela antissimetria da função de onda. Seus elementos de matriz são

$$K_{ij} = \int\int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \frac{\chi_i^*(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_1)\chi_j^*(\mathbf{x}_2)\chi_i(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} \tag{4.21}$$

e podem ser representados por $\langle ij|ji\rangle$.

Os estados avaliados pelo princípio variacional de uma função de onda aproximada, são o limite superior para a energia exata. Portanto, os orbitais mais eficientes são os que fornecem a energia mais baixa da função de onda total. Enquanto o orbital muda de ϕ_i para $\phi_i + \delta\phi_i = \phi_i + \delta$, a energia eletrônica da Eq. (4.17) muda para

$$E(i+\delta) = E(i) + 4\sum_{i}^{N} \langle\delta|F^i|i\rangle + \mathcal{O}(\delta^2), \tag{4.22}$$

onde

$$F^i = h + J^i + \sum_{j \neq i}(2J^i - K^i). \tag{4.23}$$

Então, quando consideramos apenas os orbitais de camada fechada, o operador de Fock será sempre o mesmo

$$F_{ij} = \langle i|F|j\rangle. \tag{4.24}$$

A distinção entre moléculas de camada aberta e fechada é importante, principalmente, para a descrição da estrutura e densidade eletrônica do alvo. Sendo as moléculas N_2 e CO_2 de camada fechada e O_2 de camada aberta.

4.3.2 Funções de onda - Camada aberta

Para os sistemas onde os orbitais não estão pareados devido ou ao número ímpar de elétrons ou há uma quantidade par, porém estão no estado tripleto, a função de onda da Eq. (4.13) deverá ser adaptada para acomodar os elétrons que estão desemparelhados.

Existem duas formas para estudar sistemas de camada aberta no nível Hartree-Fock: o método restrito (ROHF - *Restrict Open-Shell Hartree-Fock*) e o não restrito (UHF - *Unrestrict Open-Shell Hartree-Fock*). O primeiro é uma extensão direta do método RHF, pois produz soluções que são autofunções de spin. Vamos escrever o determinante para uma molécula composta por N_c orbitais duplamente ocupados e, na última camada, um orbital ocupado individualmente N_o. A função de onda para este sistema eletrônico é expressa como

$$\Phi^{ROHF} = \hat{\mathcal{A}}|\chi_1\bar{\chi}_1 \cdots \chi_{N_c}\bar{\chi}_{N_c} \cdots \chi_{N_o}\rangle. \tag{4.25}$$

A energia associada a essa é

$$E_{elet} = \sum_{i=1}^{N_{elet}} 2f_i h_{ii} + \sum_{i,j}^{N_{elet}} (a_{ij}J_{ij} + b_{ij}K_{ij}), \tag{4.26}$$

onde f_i é a ocupação do orbital χ_i,

$$f_i = \begin{cases} 1 & \text{se o orbital é duplamente ocupado} \\ 1/2 & \text{se o orbital é individualmente ocupado} \end{cases} \tag{4.27}$$

e

$$a_{ij} = 2f_i f_j \tag{4.28}$$

$$b_{ij} = -f_i f_j \tag{4.29}$$

com a condição de que $b_{ij} = -1/2$ se i e j são orbitais de camada aberta.

Para o método não restrito (UHF), o determinante de Slater também deverá ser construído conforme os spin orbitais, de forma que a função de onda será

$$\Phi^{UHF} = \hat{\mathcal{A}}|\chi_1\bar{\chi}_2\cdots\chi_M\bar{\chi}_{M+1}\cdots\chi_{M+N}\rangle. \tag{4.30}$$

com a constante de normalização sendo $N_{elet} = M + N$. E a energia eletrônica pode ser escrita como

$$E_{elet} = \sum_{i=1}^{N_{\alpha+\beta}} h_{ii}^{\alpha\alpha,\beta\beta} + \frac{1}{2}\left[\sum_{i,j}^{N_\alpha}(J_{ij}^{\alpha\alpha} - K_{ij}^{\alpha\alpha}) + \sum_{i,j}^{N_\beta}(J_{ij}^{\beta\beta} - K_{ij}^{\beta\beta}) + \sum_{i,j}^{N_\alpha}\sum_{i,j}^{N_\beta} J_{ij}^{\alpha\beta}\right], \tag{4.31}$$

sendo o último termo correspondente a tomar valores independentes de spin para cima α ou baixo β.

4.4 Método MO-LCAO

Nesse método, os orbitais moleculares (MO - *Molecular Orbitals*) são formados por uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO - *Linear Combination of Atomic Orbitals*). A utilização desses orbitais nas equações de Hartree-Fock foi primeiramente proposta por Roothaan (ROOTHAAN, 1951) com a premissa de que esses orbitais podem ser obtidos de forma autoconsistente (HF-SCF) como combinações lineares de funções de base. Há dois tipos de funções de base usadas para representar a densidade eletrônica, as de Slater, que são apropriadas para sistemas atômicos, e as Gaussianas, que são amplamente usadas para o cálculo de estrutura molecular por oferecerem maior eficiência computacional devido sua integrabilidade.

Na maioria dos métodos *ab initio*, é comum usar um conjunto de funções de base para o palpite inicial, e o tipo de função de base escolhido impacta diretamente a precisão dos resultado (JENSEN, 2010). Então, quando a função de onda segue a equação do método variacional de Hartree-Fock, Eq. (4.10), os orbitais moleculares são expressos como uma combinação linear

$$\phi_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{n} c_\mu \varphi_\mu, \tag{4.32}$$

onde $c_{\mu i}$ são os coeficientes da combinação linear, determinados pela minimização da energia total, que representam o orbital ϕ_i, e φ_μ são as funções de base que representam cada orbital atômico.

Com este método, podemos utilizar o programa computacional GAMESS (BARCA et al., 2020) para encontrar a estrutura e densidade eletrônica a partir de cada base de função gaussiana cartesiana como a descrita na tabela 2.

4.5 Potenciais Utilizados

As seções de choque calculadas neste trabalho foram obtidas utilizando o método das frações continuadas (HORÁČEK; SASAKAWA, 1983), juntamente com o modelo de potencial espalhador, dado na aproximação estático-correlação-polarização (SCP), que é a soma do potencial eletrostático, $V_{st}(\mathbf{r})$, e potencial de correlação-polarização, $V_{cp}(\mathbf{r})$

$$V_{scp}(\mathbf{r}) = V_{st}(\mathbf{r}) + V_{cp}(\mathbf{r}). \tag{4.33}$$

O potencial eletrostático é dado por

$$V_{st}(\mathbf{r}) = -\sum_{i}^{M} \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}_i)\phi_i(\mathbf{r}_i)}{\mid \mathbf{r}_i - \mathbf{r} \mid} d\mathbf{r}_i + \sum_{j}^{A} \frac{Z_j}{\mid \mathbf{R}_j - \mathbf{r} \mid}, \tag{4.34}$$

onde M é o número de orbitais moleculares, A é o número de átomos que compõem a molécula e $\mathbf{r}$, $\mathbf{r}_i$ e $\mathbf{R}_j$ representam as coordenadas do pósitron, eletrônicas e nucleares, respectivamente. Assim, uma boa representação dos orbitais moleculares do estado fundamental é imprescindível para a determinação do termo eletrônico do potencial eletrostático, e a qualidade desta descrição pode ser verificada através da comparação entre momentos eletrostáticos calculados a partir desta função de onda para a molécula e valores de referência da literatura. Já o termo $V_{cp}(\mathbf{r})$ é dado pelo potencial de correlação $V_{corr}(\mathbf{r})$, para pequenas distâncias entre o pósitron incidente e o alvo, e pelo potencial de polarização $V_{pol}(\mathbf{r})$, quando o pósitron estiver suficientemente distante da origem do sistema de coordenadas.

Por outro lado, para obtermos o $V_{cp}(\mathbf{r})$, empregamos o modelo potencial de correlação-polarização (PCOP) descrito por (JAIN; GIANTURCO, 1991),

$$V_{cp}(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_{corr}(\mathbf{r}) & \text{se } r < r_c \\ V_{pol}(\mathbf{r}) & \text{se } r \geq r_c \end{cases}, \tag{4.35}$$

onde r_c é o raio de corte, ele é definido de forma arbitrária e não física, sendo simplesmente o primeiro ponto onde esses dois potenciais se cruzam pela primeira vez, assim deixamos de considerar o potencial de correlação para começar a utilizar o potencial de polarização, como proposto por (O'CONNELL; LANE, 1983).

A representação da função de onda do sistema pósitron-molécula pode ser feita a partir da aproximação de acoplamento forte, como pode ser observado em (BRANSDEN; JOACHAIN, 2003), na qual a função de onda de espalhamento pode ser expandida na base de estados do alvo. A polarização usualmente considerada na dinâmica de espalhamento é limitada ao termo de polarização dipolar, o que recentemente demonstrou-se insuficiente para determinar seções de choque que comparem-se satisfatoriamente com os dados experimentais. Assim, a inclusão de termos de polarização de ordem superior é fundamental para a determinação das seções de choque para energias abaixo do limiar de formação

de positrônio. O potencial de polarização para moléculas de simetria $D_{\infty h}$, que são as moléculas lineares com um eixo de simetria de rotação infinita e um plano de reflexão horizontal, segundo teoria de perturbação até quarta ordem, é

$$V_{pol}(\mathbf{r}) = -\frac{\alpha_0}{2r^4} - \frac{\alpha_2}{2r^4}P_2(\cos\theta) - \frac{\alpha_Q}{2r^6} + \frac{B}{2r^7} - \frac{\gamma}{24r^8}, \tag{4.36}$$

onde α_0 e α_2 representam respectivamente a polarizabilidade dipolar e a sua anisotropia, α_Q é a polarizabilidade quadrupolar, B é a hiperpolarizabilidade mista dipolo-dipolo-quadrupolo e γ é a hiperpolarizabilidade dipolo-dipolo-dipolo-dipolo. Em estudos mais aprofundados sobre esse potencial (TENFEN; BARP; ARRETCHE, 2019; GLÓRIA, 2023) é possível observar que na inclusão desses termos conduz o resultado a um potencial bem convergido, conforme esperado em teoria de perturbação.

A expressão para o potencial de correlação é determinado a partir da energia em termos de um funcional densidade de um gás de elétrons livres contaminado pela presença de um pósitron

$$V_{corr}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\begin{cases} \frac{-1{,}82}{\sqrt{r_s}} + (0{,}051\ln(r_s) - 0{,}115)\ln(r_s) + 1{,}167 & \text{se } r_s \leq 0{,}302 \\ -0{,}92305 - \frac{0{,}09098}{r_s^2} & \text{se } 0{,}302 \leq r_s \leq 0{,}56\ , \\ -\frac{8{,}7674 r_s}{(r_s+2{,}5)^3} + \frac{-13{,}151+0{,}9552 r_s}{(r_s+2{,}5)^2} + \frac{2{,}8655}{r_s+2{,}5} - 0{,}6298 & \text{se } 0{,}56 \leq r_s \leq 8{,}0 \end{cases} \tag{4.37}$$

onde $\frac{4}{3}\pi r_s^3 \rho(\mathbf{r}) = 1$, com $\rho(\mathbf{r})$ representando a densidade eletrônica não distorcida do alvo, isto é, a densidade eletrônica tal como determinada, por exemplo, na aproximação de Hartree-Fock (SZABO; OSTLUND, 1996).

A parametrização do potencial de correlação com a densidade eletrônica indica que podemos esperar que quando o pósitron ocupa posições nas quais a densidade eletrônica do alvo molecular é suficientemente pequena, isto é, fora do campo molecular, o potencial de interação será dado pela soma do potencial eletrostático com o potencial de polarização descrito acima. No entanto, dentro do campo molecular, onde a densidade eletrônica é apreciável, o potencial espalhador deve ser representado pelo potencial eletrostático somado com o potencial de correlação.

4.6 Método das Frações Continuadas - MCF

O método das frações continuadas (MCF - *method of continued fractions*) é fundamental para a resolução de problemas de espalhamento por potenciais, visando, principalmente, a eficiência de sua implementação. Ele consiste em um método iterativo de calcular um grande conjunto de seções de choque elásticas através da obtenção da matriz de espalhamento, a partir de uma aproximação cujo potencial espalhador não influencia a função de onda radial. Esta matriz é escrita na forma de frações continuadas, sendo obtida

a partir da aproximação de que uma onda espalhada é idêntica a onda incidente quando o potencial de interação se anula.

Partindo da equação de Lippmann-Schwinger

$$|\psi\rangle = |\Phi\rangle + G_0 U|\psi\rangle \tag{4.38}$$

onde o potencial de espalhamento U é considerado hermitiano, $|\psi\rangle = \psi^{(+)}(k,\mathbf{r})$ é a função de onda que descreve a dinâmica de espalhamento, $|\Phi\rangle$ é uma onda plana e G_0 é a função de Green, dada em termos das funções de Riccati-Bessel $[u_l(kr)]$ e Riccati-Neumann $[\nu_l(kr)]$, (HORÁČEK; SASAKAWA, 1983), sendo

$$G_0 = -\frac{1}{k}\begin{cases} u_l(kr)\nu_l(kr') & \text{se } r' > r \\ u_l(kr')\nu_l(kr) & \text{se } r > r'. \end{cases} \tag{4.39}$$

O objetivo será a obtenção da matriz K de espalhamento, através da função de onda $|\psi\rangle$, sendo a matriz definida como

$$K = \langle\Phi|U|\psi\rangle \tag{4.40}$$

onde os elementos se relacionam com as diferenças de fase por

$$K_l = -\frac{1}{k}\tan\delta_l, \tag{4.41}$$

e com isso obter a seção de choque desejada para cada energia do pósitron incidente, usando a Eq. (3.57).

Para a primeira aproximação de Born, dizemos que a matriz K é $\langle\Phi|U|\Phi\rangle \neq 0$. Definindo o potencial $U^{(1)}$ como

$$U^{(1)} = U - \frac{U|\Phi\rangle\langle\Phi|U}{\langle\Phi|U|\Phi\rangle}. \tag{4.42}$$

Substituindo na Eq. (4.38), obtemos

$$|\psi\rangle = |\Phi\rangle + G_0 U|\Phi\rangle\frac{\langle\Phi|U|\psi\rangle}{\langle\Phi|U|\Phi\rangle} + G_0 U^{(1)}|\psi\rangle, \tag{4.43}$$

e sabendo da propriedade de que $U^{(1)}$ é ortogonal a Φ, onde

$$U^{(1)}|\Phi\rangle = 0, \;\; \langle\Phi|U^{(1)} = 0 \tag{4.44}$$

podemos reescrever a Eq. (4.43) como

$$|\psi\rangle = |\Phi\rangle + (1 - G_0 U^{(1)})^{-1} G_0 U|\Phi\rangle\frac{\langle\Phi|U|\psi\rangle}{\langle\Phi|U|\Phi\rangle}. \tag{4.45}$$

Definindo as funções Φ_1 e ψ_1 de forma que

$$|\Phi_1\rangle = G_0 U |\Phi\rangle \tag{4.46}$$

e

$$|\psi_1\rangle = (1 - G_0 U^{(1)})^{-1} |\Phi_1\rangle, \tag{4.47}$$

podemos reescrever a Eq. (4.45) como

$$|\psi\rangle = |\Phi\rangle + |\psi_1\rangle \frac{\langle\Phi|U|\psi\rangle}{\langle\Phi|U|\Phi\rangle}. \tag{4.48}$$

Multiplicando os dois lados da equação por $\langle\Phi|U$, podemos obter

$$|\psi\rangle = |\Phi\rangle + |\psi_1\rangle \frac{\langle\Phi|U|\Phi\rangle}{\langle\Phi|U|\Phi\rangle - \langle\Phi|U|\psi_1\rangle}. \tag{4.49}$$

Se colocamos essa expressão na Eq. (4.40), encontramos a matriz K como

$$K = \frac{\langle\Phi|U|\Phi\rangle^2}{\langle\Phi|U|\Phi\rangle - \langle\Phi|U|\psi_1\rangle}. \tag{4.50}$$

Assim determinamos a matriz K na primeira aproximação de Born, e para ir além desta aproximação, é necessário encontrar a função de espalhamento ψ_1. Como ela também é uma equação de Lippmann-Schwinger, sendo

$$|\psi_1\rangle = |\Phi_1\rangle + G_0 U^{(1)} |\psi_1\rangle, \tag{4.51}$$

podemos refazer os passos anteriores e definir um novo potencial de segunda ordem

$$U^{(2)} = U^{(1)} - \frac{U^{(1)}|\Phi\rangle\langle\Phi|U^{(1)}}{\langle\Phi|U^{(1)}|\Phi\rangle} \tag{4.52}$$

implicando em

$$|\psi_1\rangle = |\Phi_1\rangle + |\psi_2\rangle \frac{\langle\Phi_1|U^{(1)}|\Phi_1\rangle}{\langle\Phi_1|U^{(1)}|\Phi_1\rangle - \langle\Phi_1|U^{(1)}|\psi_2\rangle}, \tag{4.53}$$

e

$$|\psi_2\rangle = |\Phi_2\rangle + G_0 U^{(2)} |\psi_2\rangle. \tag{4.54}$$

Esse procedimento pode ser repetido tantas vezes quanto necessário. Após N passos temos

$$|\psi_N\rangle = |\Phi_N\rangle + |\psi_{N+1}\rangle \frac{\langle\Phi_N|U^{(N)}|\Phi_N\rangle}{\langle\Phi_N|U^{(N)}|\Phi_N\rangle - \langle\Phi_N|U^{(N)}|\psi_{N+1}\rangle}, \tag{4.55}$$

e

$$|\Phi_{N+1}\rangle = G_0 U^{(N)} |\Phi_N\rangle, \tag{4.56}$$

assim a função de onda de espalhamento passa a ser

$$|\psi_{N+1}\rangle = |\Phi_{N+1}\rangle + G_0 U^{(N+1)} |\psi_{N+1}\rangle. \tag{4.57}$$

É esperado que o operador $U^{(N)}$ se torne cada vez mais fraco conforme aumentamos o número de passos. Fazendo isso, paramos o procedimento após M passos, de forma que possamos desprezar o termo $G_0U^{(M)}$, então

$$|\psi_M\rangle \simeq |\Phi_M\rangle, \tag{4.58}$$

e com esse conjunto de funções, podemos construir a função de onda $|\psi\rangle$ recursivamente. Porém, é mais prático construir a matriz K dessa forma, para isso utilizamos

$$\langle\Phi_N|U^{(N)}|\Phi_{N+2}\rangle = \langle\Phi_{N+1}|U^{(N+1)}|\Phi_{N+1}\rangle \tag{4.59}$$

e

$$\langle\Phi_N|U^{(N)}|\Phi_{N+M}\rangle = 0, \quad \text{M=3,4,...} \tag{4.60}$$

sendo $\Phi_0 = \Phi$ e $U^{(0)} = U$.

Definimos a matriz parcial obtida no i-ésimo passo $K_i (i = 1,2,...)$ como

$$K_i = \langle\Phi_{i-1}|U^{(i-1)}|\psi_i\rangle. \tag{4.61}$$

Então usando as Eq. (4.55) e Eq. (4.59), podemos expressar K_i na forma de frações continuadas

$$K_i = \langle\Phi_{i-1}|U^{(i-1)}|\Phi_i\rangle + \frac{\langle\Phi_i|U^{(i)}|\Phi_i\rangle^2}{\langle\Phi_i|U^{(i)}|\Phi_i\rangle - K_{i+1}}. \tag{4.62}$$

O termo K_1 dado por essa equação, está relacionado a matriz K por

$$K = K_B + K_1\frac{K_B}{K_B - K_1}, \tag{4.63}$$

sendo $K_B = \langle\Phi|U|\Phi\rangle$ a matriz K na primeira aproximação de Born.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo apresentaremos as seções de choque diferenciais e integrais em baixa energia, de 0,1 a 10 eV, que calculamos para as moléculas N_2, O_2 e CO_2 utilizando os potenciais que foram definidos nos capítulos anteriores. Essas moléculas são lineares e não possuem momento dipolar permanente, o que as torna mais simples de efetuar os cálculos de espalhamento. Serão mostrados os detalhes utilizados para a construção do potencial de cada molécula. A seção de choque integral será comparada com pontos experimentais disponíveis na literatura. Também mostraremos nossos resultados da seção de choque diferencial comparando-os com a SCD obtida através de feixe cruzado que, atualmente, é a única disponível de forma direta.

Um grande diferencial do nosso grupo, na obtenção das seções de choque teóricas é a inclusão de mais termos perturbativos no potencial de polarização, como discutido anteriormente. Assim, a disponibilidade desses valores de polarizabilidades e hiperpolarizabilidades usados para encontrar tal potencial, conforme a Eq. (4.36), são fundamentais para a escolha das moléculas a serem estudadas, pois este valor não está disponível para todas elas na literatura. Para este trabalho, temos os valores explicitados na Tabela 1, referente a cada molécula que será discutida separadamente nas próximas seções.

Tabela 1 – Tabela de polarizabilidades e hiperpolarizabilidades das moléculas N_2, O_2 e CO_2. Em unidades atômicas. Retirada de (TENFEN et al., 2022).

Molécula	α_0	α_2	α_Q	B	γ
N_2	10,46	4,56	56,604	-118,26	962
O_2	11,771	3,0716	83,26	-153	927
CO_2	17,75	9,36	159,8	-231	1340

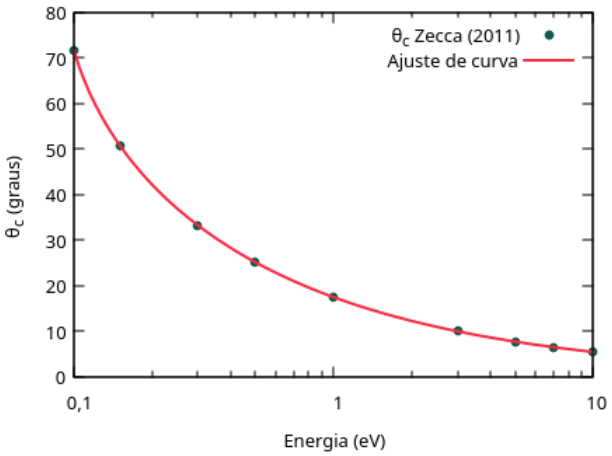
Os ângulos críticos utilizados nesse trabalho foram retirados da referência (ZECCA et al., 2011), sendo que esses foram obtidos conforme a Eq. (2.6), de forma que, o valor de ângulo crítico é exato, mesmo que os valores dos parâmetros utilizados para calculá-lo sejam experimentais. Então, para obtermos todos os valores necessários para realizar as correções para energias que porventura não estavam disponíveis na literatura citada, fizemos um ajuste de curva a partir da interpolação com a Eq. (5.1)

$$\operatorname{sen}\theta_c = \frac{a}{\sqrt{E}} \tag{5.1}$$

onde a é uma constante de proporcionalidade, como neste trabalho trabalhamos apenas com a correção do experimento do Zecca, para ele encontramos $a = 0{,}300059$. Assim, temos na Figura 8 tanto o ajuste de curva quanto os pontos dados nesse artigo de referência.

Com esse ajuste, conseguimos fazer correções de medidas experimentais para determinadas energias que ainda não apresentava o valor do seu θ_c.

Figura 8 – Ajuste de curva, em azul, para os valores de ângulo crítico, representado por pontos pretos conforme a tabela disponível em (ZECCA et al., 2011).



Fonte: A autora.

5.1 Resultados para N_2

O estado fundamental do nitrogênio molecular foi determinado a partir do cálculo de campo auto consistente a núcleos fixos utilizando a base de (DUNNING, 1970) com o acréscimo proposto por (MAROULIS; THAKKAR, 1988) e sem as funções do tipo f, conforme a Tabela 2. A geometria de equilíbrio da molécula foi R_{N-N}=1,0976 a_0. A energia encontrada, em unidade atômica, foi de $E_{scf} = -108{,}9685$ Ha.

O N_2 tem a abertura do canal de formação de positrônio em 8,8 eV (PRZYBYLA et al., 1999) e particularmente abaixo desse limiar, em baixíssimas energias, a seção de choque total é majoritariamente elástica, visto que as contribuições das seções de choque de excitação vibracional e rotacional são muito pequenas, frente à elástica (BARP et al., 2018).

As SCI elásticas para a colisão de pósitrons com a molécula de N_2 na região de baixas energias são mostradas na Figura 9. Nela observamos a necessidade de serem realizados cálculos, onde são incluídos mais termos de polarização, e mesmo antes de ser realizada a correção proposta nesse trabalho, observamos que há uma boa convergência entre ela e a seção de choque total medida.

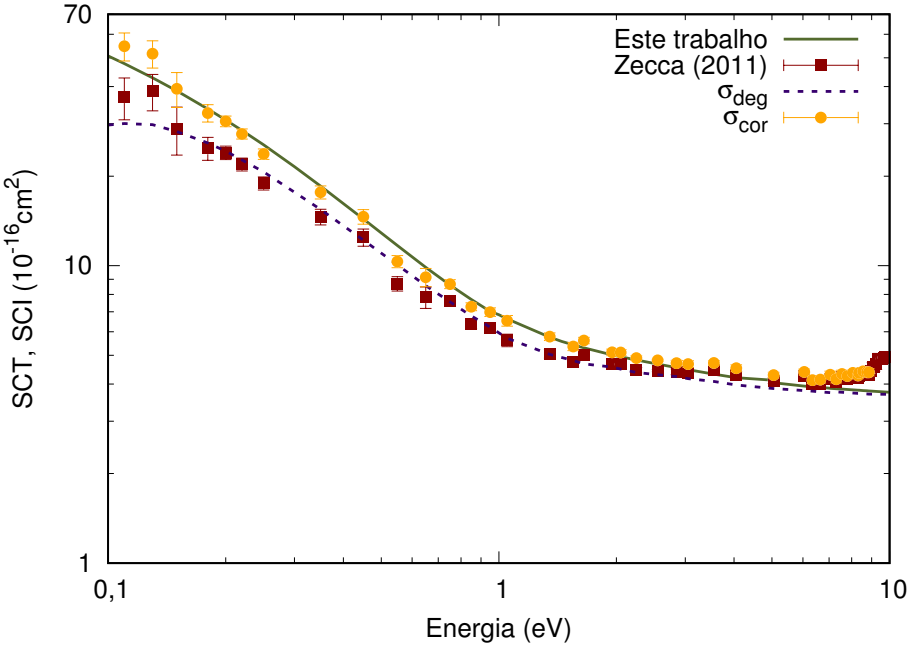
Entretanto, ainda notamos que há uma divergência significativa, principalmente, entre 0,1 e 1 eV. Porém, ao implementar a correção, conforme a Equação 2.4, utilizando as SCDs calculadas, observamos que somando o fator de correção na SCT, ela e a SCI convergem para a mesma curva. E por outro lado, ao degradar a SCI, como na Equação

Tabela 2 – Base de funções gaussianas cartesianas que descrevem o átomo de nitrogênio, retirada de (DUNNING, 1970). As funções do tipo f foram desconsideradas.

$6s$		$4p$		$3d$	
Expoente	Coeficiente	Expoente	Coeficiente	Expoente	Coeficiente
5909,4400	0,002004				
887,4510	0,015310				
204,7490	0,074293				
59,8376	0,253364				
19,9981	0,600576	26,7860	0,018257		
2,6860	0,245111	5,9564	0,116407		
7,1927	1,000000	1,7074	0,390111		
0,7000	1,000000	0,5314	0,637221		
0,2133	1,000000	0,1654	1,000000	4,8000	1,000000
0,0650	1,000000	0,05148	1,000000	0,8000	1,000000
0,0198	1,000000	0,01602	1,000000	0,1333	1,000000

2.5, obtemos uma seção de choque puramente experimental, visto que a porcentagem de pósitrons que haviam sido desconsiderados durante a realização do experimento são retirados do cálculo teórico e, assim, elas também se tornam similares.

Figura 9 – Seção de choque integral e total em unidades 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitrons com N_2 na faixa de energia entre 0,1 a 10 eV. A linha contínua verde representa o resultado do presente trabalho e os quadrados vermelhos representam a SCT de (ZECCA et al., 2011), enquanto a linha azul pontilhada mostra uma SCI degradada com a correção e os círculos amarelos representam a SCT corrigida.



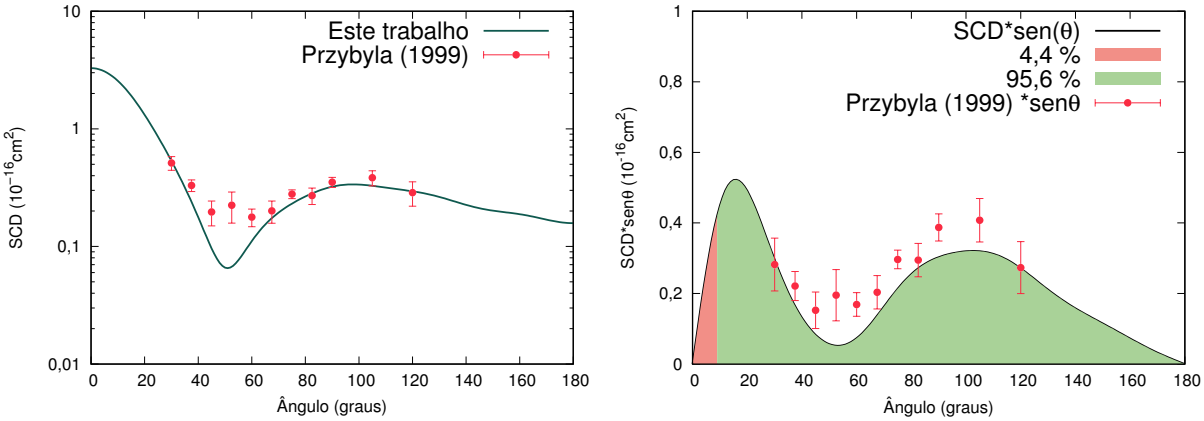
Fonte: A autora.

Na Figura 10 (a) temos a seção de choque diferencial para colisões de pósitrons com

energia incidente de 5,25 eV. Podemos verificar que os resultados obtidos neste trabalho concordam bem com as medidas experimentais de (PRZYBYLA et al., 1999). E (b) foi construída no intuito de mostrar a porcentagem de pósitrons que está efetivamente sendo negligenciada nas medidas experimentais de seção de choque. Como o problema de espalhamento em baixos ângulos e observado principalmente em baixas energias, observamos que para a energia de pósitron incidente de 5,25 eV, essa quantidade negligenciada será de 4,4%. E a área em verde mostra a quantidade que é efetivamente considerada durante das medidas.

Figura 10 – (a) Seção de choque diferencial em unidade 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitron com N_2 com energia incidente de 5,25 eV. A curva sólida representa o resultado do presente trabalho e os pontos são os dados experimentais de (PRZYBYLA et al., 1999) com a barra de erro associada. (b) SCD experimental e teórica multiplicadas pela função seno do ângulo, sendo que a área sob a curva pintada de vermelho mostra o percentual de pósitrons desconsiderados.

(a) (b)



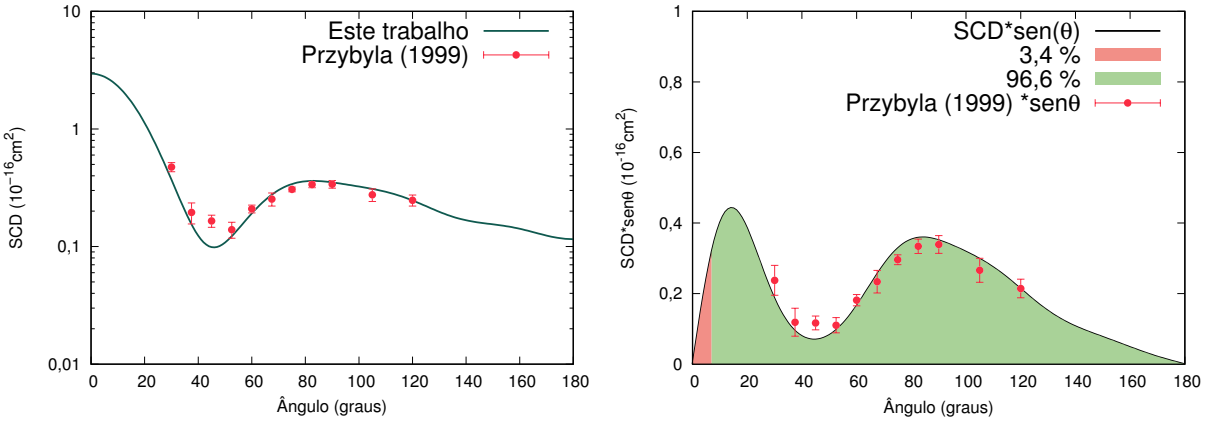
Fonte: A autora.

Na Figura 11 (a) temos a seção de choque diferencial para colisões de pósitrons com energia incidente de 6,75 eV. Nela verificamos que os resultados obtidos neste trabalho apresentam boa concordância com as medidas experimentais de (PRZYBYLA et al., 1999). E em (b), a representação do percentual de pósitrons que são negligenciados nas medidas experimentais. Dessa vez, como a energia é ainda maior do que a anterior, observamos, como esperado, que a porção desconsiderada da medida é ainda menor, sendo de 3,4%.

Na Figura 12 observamos efetivamente que o problema de espalhamento em baixos ângulos ocorre principalmente em baixas energias de pósitron incidente, pois notamos nela que conforme diminuímos a energia, o percentual negligenciado se torna mais expressivo. Sendo que para (a) 0,1 eV temos uma correção de 37%, para (b) 0,2 eV a correção é de 21,4%, para (c) 1,0 eV ela é de 13,9% e para (d) 3,0 eV, temos uma correção de 6,7%.

Figura 11 – (a) Seção de choque diferencial em unidade 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitron com N_2 com energia incidente de 6,75 eV. A curva sólida representa o resultado do presente trabalho e os pontos são os dados experimentais de (PRZYBYLA et al., 1999) com a barra de erro associada. (b) SCD experimental e teórica multiplicadas pela função seno do ângulo, sendo que a área sob a curva pintada de vermelho mostra o percentual de pósitrons desconsiderados.

(a) (b)



Fonte: A autora.

5.2 Resultados para O_2

O estado fundamental da molécula de oxigênio foi determinada a partir do cálculo de campo autoconsistente a núcleos fixos e a base de funções utilizada foi a de (TENFEN; BARP; ARRETCHE, 2019), conforme observamos na Tabela 3. A geometria de equilíbrio da molécula foi R_{O-O}=2,2810 a_0. E a energia encontrada, em unidades atômicas, foi de $E_{scf} = -149{,}5896$ Ha. O O_2 tem a abertura do canal de formação de positrônio em 5,3 eV (PRZYBYLA et al., 1999).

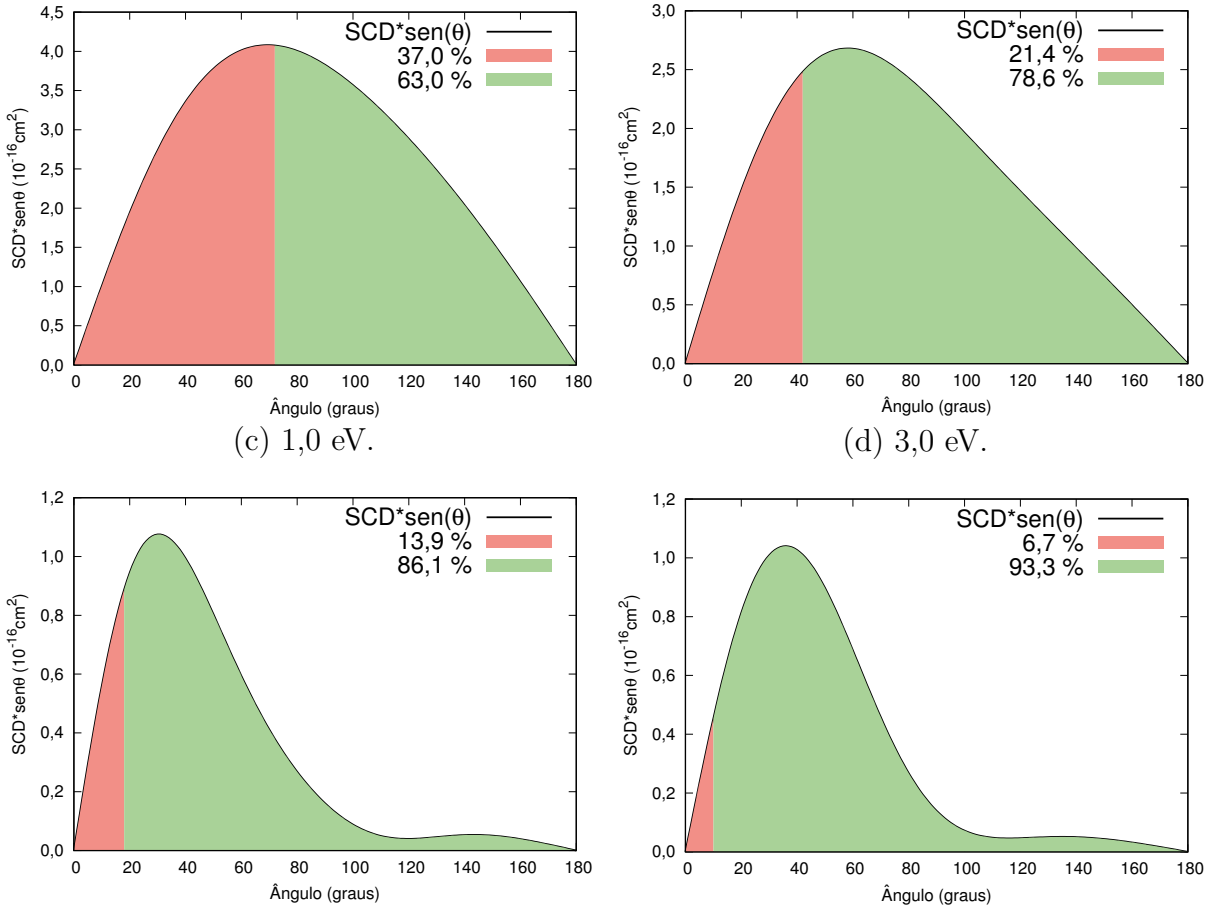
Uma característica dessa molécula é que, diferente das outras duas, ela é um sistema de camada aberta. As implicações disso são que, durante os cálculos, passamos a usar as definições do UHF, como discutido no quarto capítulo, para encontrar a estrutura eletrônica da molécula e, ao definir as ocupações dos orbitais, afirmamos que os dois últimos possuem apenas meia ocupação.

As SCI e SCT para a colisão de pósitrons com a molécula de O_2 estão representadas na Figura 13. Com ela observamos que o efeito do problema de espalhamento em baixo ângulo, antes do limiar para formação de positrônio, é bastante significativo. No entanto, após a aplicar as correção das medidas experimentais, há uma maior convergência entre teoria e experimento. O mesmo se observa ao retirar da SCI o valor da correção. Sobre essa medida da SCT do oxigênio molecular, os autores escrevem:

> Notamos aqui que o aparato de Trento estava menos estável durante as medições do O_2 do que em todas as anteriores e subsequentes de numero-

Figura 12 – SCD do N_2 multiplicada pelo função seno do ângulo, onde a área sob a curva pintada de vermelho mostra o percentual de pósitrons desconsiderados até o ângulo crítico para cada valor de energia correspondente e a área verde é a quantidade efetivamente medida para cada valor de energia, sendo (a) 0,1 eV; (b) 0,2 eV; (c) 1,0 eV; e (d) 3,0 eV.

(a) 0,1 eV. (b) 0,2 eV.



(c) 1,0 eV. (d) 3,0 eV.

Fonte: A autora.

> sos alvos. Na verdade, as medidas revelaram-se por vezes estatisticamente diferente de um dia para o outro. Os resultados reportados nesse trabalho são, portanto, a média de várias medições separadas e exigiu um tempo total de coleta três vezes maior do que os alvos anteriores. Não temos certeza quanto a origem dessa instabilidade, no entanto, suspeitamos que possa ser devido a uma interação do oxigênio com o moderador. (CHIARI et al., 2012, p.3)

Dessa forma, sabemos que parte do desacordo é devido à dificuldade de realizar tais medidas, pois é esperado que o tamanho do impacto do problema de espalhamento em baixo ângulo fosse similar à molécula de nitrogênio, no entanto, não é o que observamos nessa figura, mesmo que seja o mesmo aparato experimental.

Na Figura 14 (a) temos a seção de choque diferencial para colisões de pósitrons com energia incidente de 4,0 eV. Nela observamos que há uma ótima convergência entre

Tabela 3 – Tabela de funções gaussianas cartesianas usadas para construir o oxigênio molecular, retirada do artigo (TENFEN; BARP; ARRETCHE, 2019).

$6s$		$4p$		$3d$	
Expoente	Coeficiente	Expoente	Coeficiente	Expoente	Coeficiente
7816,5400	0,002031				
1175,8200	0,015436				
273,1880	0,073771				
81,1696	0,247606				
27,1836	0,611832	35,1832	0,019580		
3,4136	0,241205	7,9040	0,124189		
9,5322	1,000000	2,3051	0,394727		
0,9398	1,000000	0,7171	0,627375		
0,2846	1,000000	0,2137	1,000000	0,8500	1,000000
0,0862	1,000000	0,0637	1,000000	0,1214	1,000000
0,0261	1,000000	0,0190	1,000000	0,0174	1,000000

nossa curva teórica e as medidas experimentais, que todos os pontos, ou suas respectivas barras de erro, estão coincidindo para a mesma curva. E (b) foi desenhada para representar a porção de pósitrons que é negligenciada nas medidas experimentais de seção de choque. Para a energia de pósitron incidente de 4,0 eV, um valor próximo à abertura dos canais inelásticos da molécula, esse percentual será de 2%, enquanto a porção que efetivamente compõe a medida é de 98%.

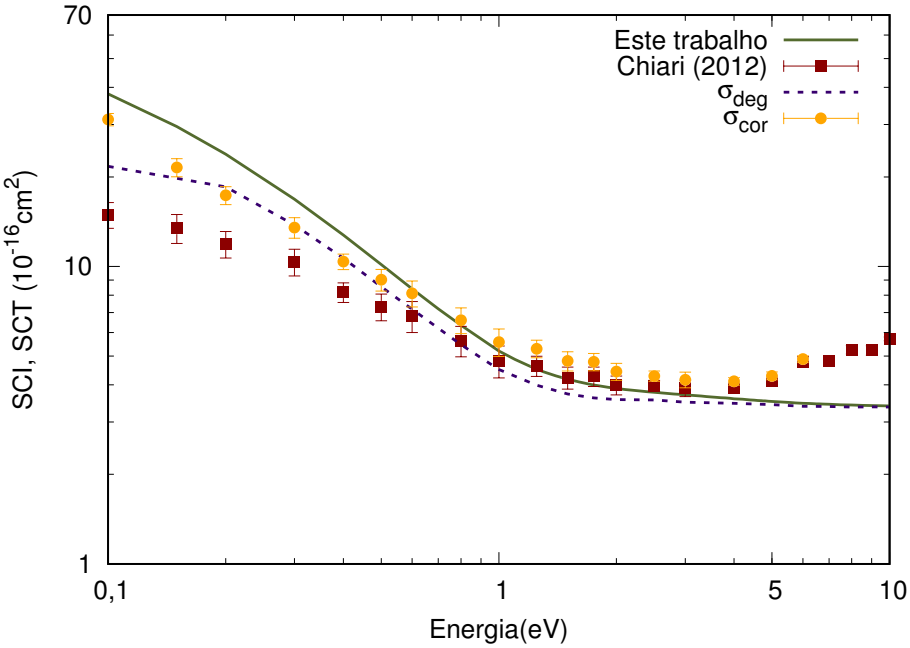
Na Figura 15 (a) temos a seção de choque diferencial para colisões de pósitrons com energia incidente de 6,75 eV. Nela observamos que também temos uma boa convergência entre nossa curva teórica e as medidas experimentais. E em (b), a representação do percentual de pósitrons que são negligenciados nas medidas experimentais. Dessa vez, como a energia é ainda maior do que a anterior, 6,75 eV, observamos, como esperado, que a porção desconsiderada da medida é ainda menor, sendo de 1,6% enquanto aquela efetivamente medida é de 98,4%.

5.3 Resultados para CO_2

O estado fundamental da molécula de dióxido de carbono foi determinada a partir do cálculo de campo autoconsistente a núcleos fixos e base de funções utilizada foi a exposta em (DUNNING, 1970). A geometria de equilíbrio da molécula foi com o carbono na origem de coordenadas e os dois oxigênios nas posições $R_O = \pm 2{,}1921\ a_0$. A energia encontrada, em unidade atômica, foi de $E_{scf} = -187{,}6788$ Ha. O CO_2 tem a abertura do canal de formação de positrônio em 7,0 eV (PRZYBYLA et al., 1999).

Para a construção da base dessa molécula, precisamos de um conjunto de funções que representam cada átomo, para o átomo de carbono temos a Tabela 4, e para os

Figura 13 – Seção de choque integral e total em unidades 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitrons com O_2 na faixa de energia entre 0,1 a 10 eV. A linha contínua verde representa o resultado do presente trabalho e os quadrados vermelhos representam a SCT de (CHIARI et al., 2012), enquanto a linha azul pontilhada mostra uma SCI degradada com a correção e os círculos amarelos representam a SCT corrigida.



Fonte: A autora.

oxigênios, usamos os valores dados na Tabela 5.

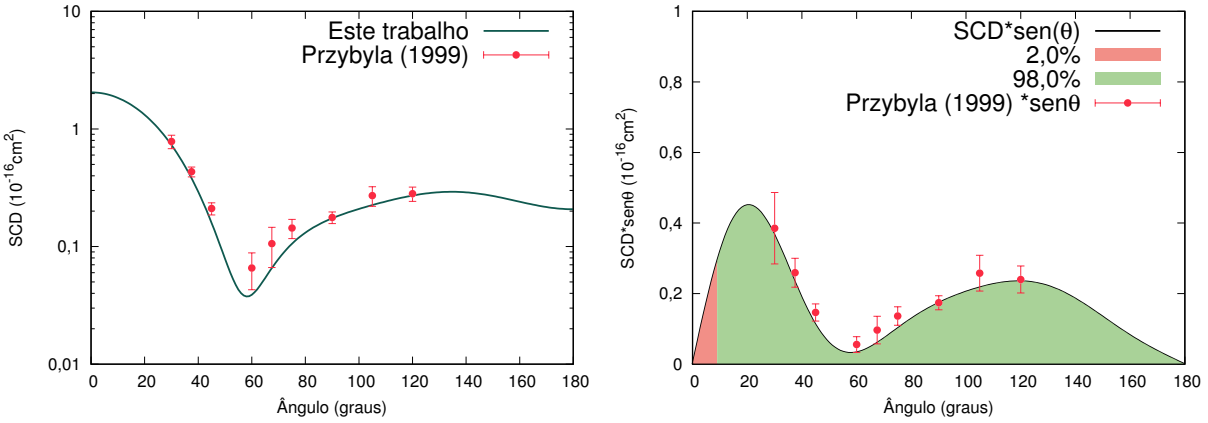
As SCI e SCT para a colisão de pósitrons com a molécula de CO_2 estão representadas na Figura 16. Nela observamos que o efeito do problema de espalhamento em baixo ângulo, até o limiar para formação de positrônio dessa molécula, é bastante significativo mas que após a aplicar as correção das medidas experimentais, há uma maior convergência entre teoria e experimento. Bem como, ao retirar da SCI o valor da correção.

Na Figura 17 (a) temos a SCD para colisões de pósitrons com energia incidente de 4,75 eV com a molécula de CO_2. Nela observamos que a convergência entre nossa curva teórica e as medidas experimentais. E (b) foi construída para representar a porção de pósitrons que é negligenciada nas medidas experimentais de seção de choque da molécula de CO_2. Para a energia de pósitron incidente de 4,75 eV, um valor próximo à abertura dos canais inelásticos da molécula, cujo percentual será de 2,6%, enquanto a porção que efetivamente compõe a medida é de 97,4%.

Na Figura 18 (a) temos a seção de choque diferencial para colisões de pósitrons com energia incidente de 6,75 eV, com a molécula CO_2. Nela observamos que também há uma boa convergência entre nossa curva teórica e as medidas experimentais. E (b) foi construída para representar a porção de pósitrons que é negligenciada nas medidas experimentais de

Figura 14 – Seção de choque diferencial em unidade 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitron com O_2 com energia incidente de 4,0 eV. A curva sólida representa o resultado do presente trabalho e os pontos são os dados experimentais de (PRZYBYLA et al., 1999) com a barra de erro associada. (b) SCD experimental e teórica multiplicadas pela função seno do ângulo, sendo que a área sob a curva pintada de vermelho mostra o percentual de pósitrons desconsiderados.

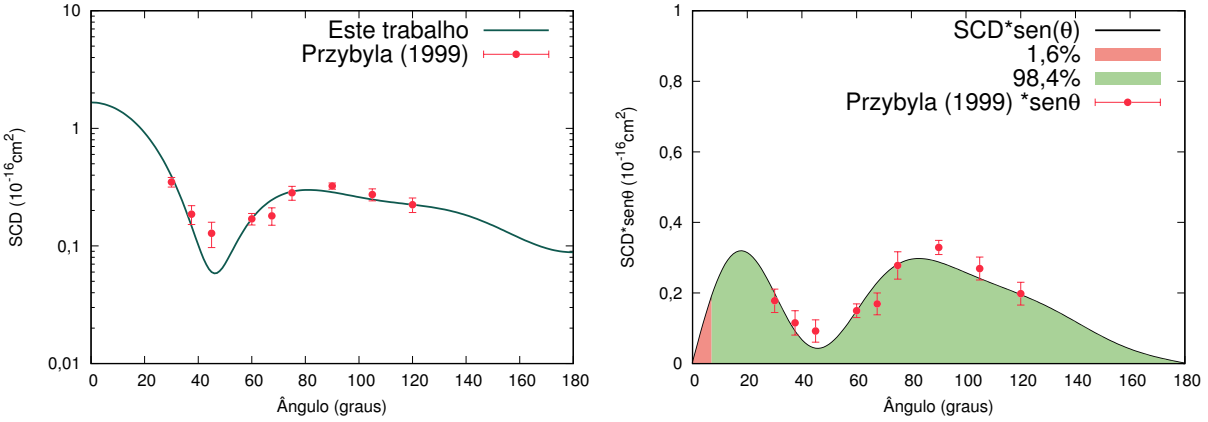
(a) (b)



Fonte: A autora.

Figura 15 – Seção de choque diferencial em unidade 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitron com O_2 com energia incidente de 6,75 eV. A curva sólida representa o resultado do presente trabalho e os pontos são os dados experimentais de (PRZYBYLA et al., 1999) com a barra de erro associada.

(a) (b)



Fonte: A autora.

seção de choque da molécula de CO_2. Para a energia de pósitron incidente de 6,75 eV, um valor próximo à abertura dos canais inelásticos da molécula, cujo percentual será de 1,8%, enquanto a porção que efetivamente compõe a medida é de 98,2%.

Para obter resultados ainda mais convergentes para as seções de choque das moléculas de O_2 e CO_2 talvez seja necessário adicionar canais de espalhamento inelásticos no atual cálculo, como os estados rovibracionais, conforme realizado em (BARP; TENFEN;

Tabela 4 – Base de funções gaussianas cartesianas que representam o carbono da molécula de dióxido de carbono, retirada de (DUNNING, 1970).

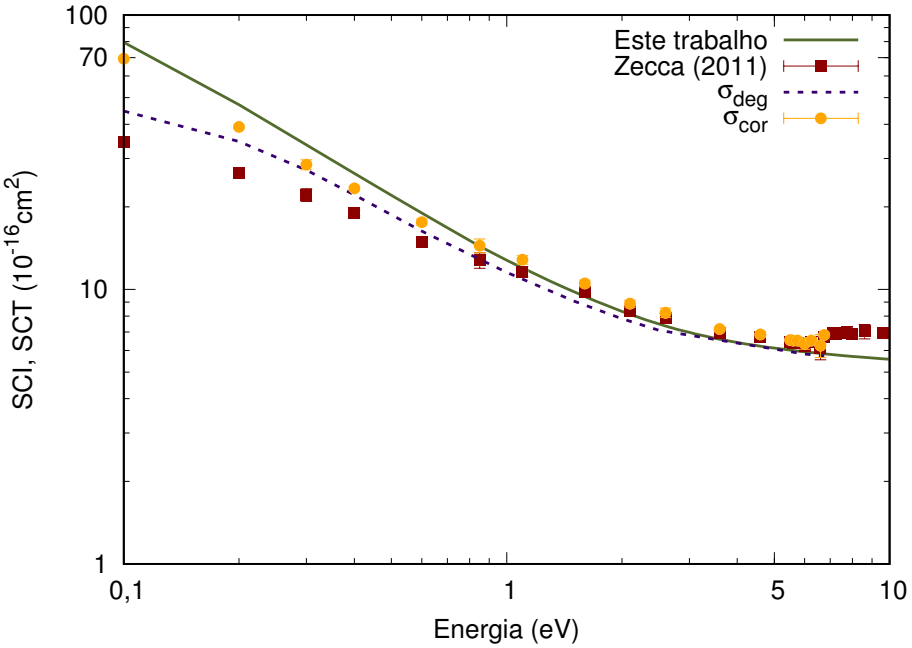
$9s$		$6p$		$5d$	
Expoente	Coeficiente	Expoente	Coeficiente	Expoente	Coeficiente
3,51E+04	0,000670				
5,26E+03	0,005202				
1,20E+03	0,027207				
3,39E+02	0,112759				
1,10E+02	0,387704				
3,98E+01	0,565654				
3,98E+01	0,188092	6,16E+01	0,008244		
1,54E+01	0,835353	1,44E+01	0,060288		
6,24E+00	1,000000	4,44E+00	0,258479		
2,59E+00	1,000000	1,57E+00	0,770226		
7,41E-01	1,000000	5,98E-01	1,000000	0,6163	1,000000
2,93E-01	1,000000	2,30E-01	1,000000	0,2884	1,000000
1,12E-01	1,000000	8,66E-02	1,000000	0,1350	1,000000
0,0427	1,000000	0,0326	1,000000	0,0632	1,000000
0,0163	1,000000	0,0123	1,000000	0,0300	1,000000

Tabela 5 – Tabela de funções gaussianas cartesianas que os oxigênios da molécula de dióxido de carbono, retiradas do artigo (DUNNING, 1970)

$9s$		$6p$		$5d$	
Expoente	Coeficiente	Expoente	Coeficiente	Expoente	Coeficiente
6,37E+04	0,000659				
9,54E+03	0,005115				
2,17E+03	0,026762				
6,15E+02	0,111012				
2,00E+02	0,382771				
7,22E+01	0,572099				
7,22E+01	0,183965	1,12E+02	0,008325		
2,80E+01	0,838955	2,62E+01	0,062300		
1,14E+01	1,000000	8,16E+00	0,269698		
4,77E+01	1,000000	2,92E+00	0,757895		
1,44E+01	1,000000	1,10E+00	1,000000	1,1009	1,000000
5,60E-01	1,000000	4,14E-01	1,000000	0,4474	1,000000
2,08E-01	1,000000	1,48E-01	1,000000	0,1819	1,000000
0,0773	1,000000	0,0530	1,000000	0,0739	1,000000
0,0287	1,000000	0,0190	1,000000	0,0300	1,000000

ARRETCHE, 2021). Também percebemos isso através dos resultados para as SCD, onde o comportamento qualitativo das curvas de SCI e SCT não é tão satisfatório quanto para a molécula N_2. De qualquer modo, os resultados aqui apresentados possuem grande

Figura 16 – Seção de choque integral e total em unidades 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitrons com CO_2 na faixa de energia entre 0,1 a 10 eV. A linha contínua verde representa o resultado do presente trabalho e os quadrados vermelhos representam a SCT de (ZECCA et al., 2006), enquanto a linha azul pontilhada mostra uma SCI degradada com a correção e os círculos amarelos representam a SCT corrigida.

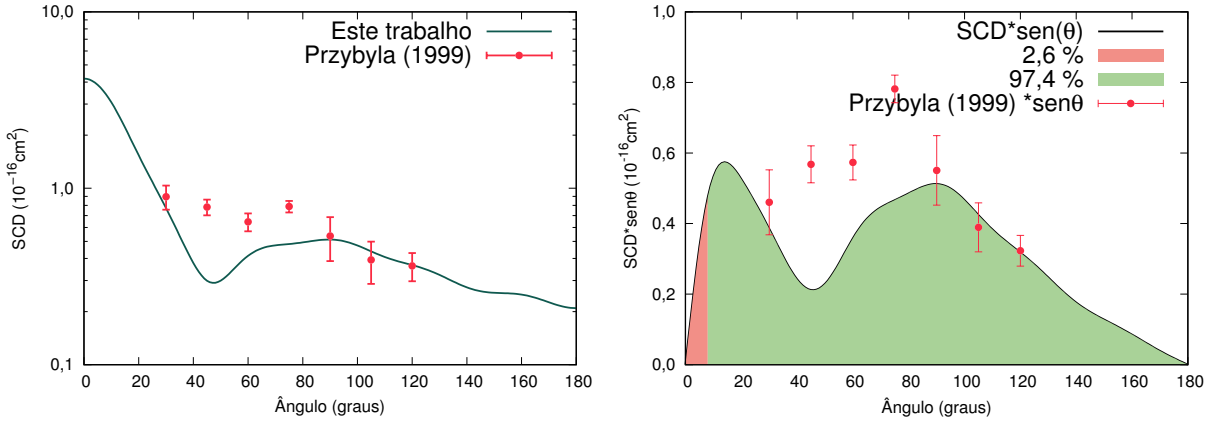


Fonte: A autora.

relevância na área pois a partir deles podemos reforçar os dois pontos fundamentais deste trabalho, que é a necessidade de inclusão de mais termos de polarização no potencial espalhador e realizar a correção para o problema de espalhamento em baixo ângulo que ainda tem poucos trabalhos na área que o realizam.

Figura 17 – Seção de choque diferencial em unidade 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitron com CO_2 com energia incidente de 4,75 eV. A curva sólida representa o resultado do presente trabalho e os pontos são os dados experimentais de (PRZYBYLA et al., 1999) com a barra de erro associada. (b) SCD experimental e teórica multiplicadas pela função seno do ângulo, sendo que a área sob a curva pintada de vermelho mostra o percentual de pósitrons desconsiderados.

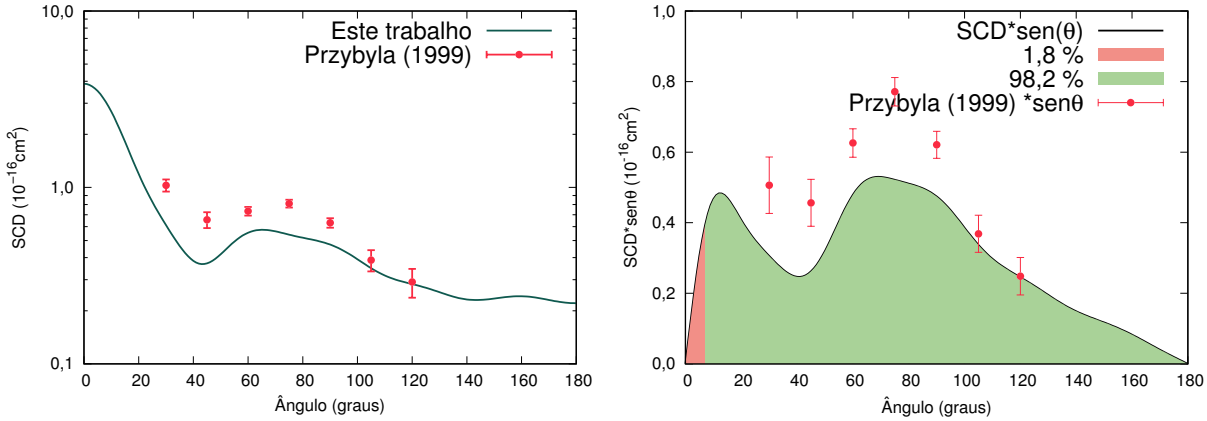
(a) (b)



Fonte: A autora.

Figura 18 – Seção de choque diferencial em unidade 10^{-16} cm^2 para a colisão de pósitron com CO_2 com energia incidente de 6,75 eV. A curva sólida representa o resultado do presente trabalho e os pontos são os dados experimentais de (PRZYBYLA et al., 1999) com a barra de erro associada. (b) SCD experimental e teórica multiplicadas pela função seno do ângulo, sendo que a área sob a curva pintada de vermelho mostra o percentual de pósitrons desconsiderados.

(a) (b)



Fonte: A autora.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A análise dos resultados apresentados neste trabalho revela que a obtenção de seções de choque de espalhamento por meio do potencial modelo demonstra ser altamente eficaz. Observa-se que a inclusão de termos de ordem superior no potencial de polarização é crucial para alcançar uma série convergente, permitindo uma satisfatória descrição da estrutura eletrônica do alvo molecular, o que é fundamental para a obtenção de seções de choque integrais e diferenciais que estejam em concordância com os dados experimentais bem estabelecidos na literatura. A aplicação do método da frações continuadas é indispensável, contribuindo significativamente para os resultados teóricos apresentados.

Para obter ainda maior concordância, implementamos neste as correções para o problema de espalhamento em baixo ângulo, e observamos que elas são essenciais para garantir que as seções de choque de espalhamento calculadas sejam condizentes com os fenômenos observados experimentalmente. Ainda, só podemos realizar tais correções a partir resultados de seção de choque diferencial que também seja fiel às medidas experimentais. Desta forma, conseguimos reforçar a equivalência entre os nossos resultados computacionais e as medições experimentais, conforme demonstrado ao longo deste estudo.

Nosso objetivo é fornecer dados teóricos cada vez mais completos e condizentes com medições experimentais, consolidando os nossos resultados como um conjunto de referência confiável para estudos futuros na área. De forma que eles possam ser utilizados, por exemplo, em simulações de experimentos que empregam a técnica de gás amortecedor, utilizada em instituições como o CERN para investigar as propriedades de sistemas de antimatéria. Pois sabemos que a antipartícula reduz gradualmente sua energia por meio de sucessivas colisões com moléculas do gás. Portanto, o conhecimento detalhado da seção de choque de impacto entre a antipartícula e o gás é fundamental para garantir simulações cada vez mais próximas da realidade.

Nesse contexto, o próximo passo deverá ser o cálculo das seções de choque que incluam os efeitos das excitações rotacionais e vibracionais das moléculas envolvidas nas colisões. Essas excitações desempenham um papel crucial na dinâmica das interações em baixas energias. Esse aprimoramento permitirá uma caracterização mais detalhada das seções de choque quase-elásticas, sendo um modelo teórico que reflete os fenômenos observados experimentalmente de forma mais fidedigna. Com isso, as simulações poderão reproduzir as condições cada vez mais próximas da realidade. Esse progresso não só beneficiará estudos sobre a dinâmica de colisões envolvendo antimatéria, como também fornecerá uma base teórica sólida para outras aplicações científicas que dependam da técnica de gás amortecedor.

REFERÊNCIAS

ANDERSON, C. D. The positive electron. *Physical Review*, American Physical Society, v. 49, n. 10, p. 769–770, 1936.

BARCA, G. M. et al. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 152, n. 15, 2020.

BARP, M. V. et al. *Espalhamento de pósitrons por átomos e moléculas de camada aberta*. Tese (Doutorado), 2022.

BARP, M. V. et al. Rotational excitation of n2 by positron impact in the adiabatic rotational approximation. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, IOP Publishing, v. 51, n. 20, p. 205201, 2018.

BARP, M. V.; TENFEN, W.; ARRETCHE, F. Rotational excitation of o2 by positron impact. *Radiation Physics and Chemistry*, Elsevier, v. 179, p. 109140, 2021.

BAUR, G. a. et al. Production of antihydrogen. *Physics Letters B*, Elsevier, v. 368, n. 3, p. 251–258, 1996.

BOHR, N. I. on the constitution of atoms and molecules. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Taylor & Francis, v. 26, n. 151, p. 1–25, 1913.

BOHR, N. Ii. on the theory of the decrease of velocity of moving electrified particles on passing through matter. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Taylor & Francis, v. 25, n. 145, p. 10–31, 1913.

BRANSDEN, B. H.; JOACHAIN, C. J. *Physics of atoms and molecules*. [S.l.]: Pearson Education India, 2003.

BRUNGER, M. J.; BUCKMAN, S.; RATNAVELU, K. Positron scattering from molecules: An experimental cross section compilation for positron transport studies and benchmarking theory. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, AIP Publishing, v. 46, n. 2, 2017.

CARVALHO, C. R. de et al. Progress with the schwinger multichannel method in positron–molecule scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 171, n. 1-2, p. 33–46, 2000.

CHARLTON, M. et al. Total scattering cross sections for intermediate-energy positrons in the molecular gases h2, o2, n2, co2 and ch4. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, IOP Publishing, v. 13, n. 11, p. L353, 1980.

CHARLTON, M.; HUMBERSTON, J. W. *Positron Physics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2001. v. 11.

CHARMAN, A. Description and first application of a new technique to measure the gravitational mass of antihydrogen. *Nature communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 1, p. 1785, 2013.

CHEONG, Z.; STEVENS, D.; SULLIVAN, J. Positron scattering from ethane: Elastic and inelastic scattering. *Physical Review A*, APS, v. 110, n. 2, p. 022815, 2024.

CHIARI, L. et al. Positron scattering from o2. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, IOP Publishing, v. 45, n. 21, p. 215206, 2012.

COLEMAN, P. et al. A time of flight method of investigating the emission of low energy positrons from metal surfaces. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 331, n. 1587, p. 561–569, 1973.

DIRAC, P. A. M. *The Principles of Quantum Mechanics*. 1st. ed. Oxford: Oxford University Press, 1930.

DIRAC, P. A. M. *The Principles of Quantum Mechanics*. 3rd. ed. Oxford: Oxford University Press, 1947.

DOU, L. et al. Observation of structure in intermediate-energy positron-argon differential elastic scattering. *Physical review letters*, APS, v. 68, n. 19, p. 2913, 1992.

DUNNING, T. H. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. i. contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first-row atoms. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 53, n. 7, p. 2823–2833, 1970.

FRANCK, J.; HERTZ, G. Über zusammenstöße zwischen gasmolekülen und langsamen elektronen. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, v. 15, p. 373–390, 1913.

FRANCK, J.; HERTZ, G. Über zusammenstöße zwischen elektronen und den molekülen des quecksilberdampfes und die ionisierungsspannung desselben. *Physikalische Blätter*, Wiley Online Library, v. 23, n. 7, p. 294–301, 1914.

FRANZ, J. Positron-electron correlation-polarization potentials for the calculation of positron collisions with atoms and molecules. *The European Physical Journal D*, Springer, v. 71, p. 1–11, 2017.

FRANZ, J.; FEDUS, K.; KARWASZ, G. P. Do positrons measure atomic and molecular diameters? *The European Physical Journal D*, Springer, v. 70, p. 1–7, 2016.

FRIGHETTO, F.; BARBOSA, A. S.; SANCHEZ, S. d. Implementation of a model potential in the schwinger multichannel method to describe polarization in positron-atom and-molecule scattering: Studies for the noble-gas atoms, h 2, and n 2. *Physical Review A*, APS, v. 108, n. 1, p. 012818, 2023.

GEIGER, H.; MARSDEN, E. On a diffuse reflection of the α-particles. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, v. 82, n. 557, p. 495–500, 1909.

GIANTURCO, F.; MUKHERJEE, T. Dynamical coupling effects in the vibrational excitation of h 2 sand n 2 scolliding with positrons. *Physical Review A*, APS, v. 55, n. 2, p. 1044, 1997.

GIANTURCO, F. A.; JAIN, A.; RODRIGUEZ-RUIZ, J. A. Test of local model potentials for positron scattering from rare gases. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 48, p. 4321–4332, Dec 1993. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.48.4321>.

GLÓRIA, J. d. S. *Determinação das seções de choque elásticas para colisões de pósitrons com as moléculas F2 e Cl2*. 2023.

HOFFMAN, K. et al. Total-cross-section measurements for positrons and electrons colliding with h 2, n 2, and c o 2. *Physical Review A*, APS, v. 25, n. 3, p. 1393, 1982.

HORÁČEK, J.; SASAKAWA, T. Method of continued fractions with application to atomic physics. *Physical Review A*, APS, v. 28, n. 4, p. 2151, 1983.

HUMBERSTON, J. W.; MCDOWELL, M. R. C. *Positron Scattering in Gases*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 107.

JAIN, A.; GIANTURCO, F. Low-energy positron collisions with ch4 and sih4 molecules by using new positron polarization potentials. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, IOP Publishing, v. 24, n. 9, p. 2387, 1991.

JENSEN, J. H. *Molecular modeling basics*. [S.l.]: CRC Press, 2010.

JOACHAIN, C. J. Quantum collision theory. 1975.

KARWASZ, G. et al. Total cross sections for positron scattering on benzene and nitrogen. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*, v. 38, p. 1–13, 2005.

KARWASZ, G. P. et al. A very low-energy apparatus for positron scattering on atoms and molecules. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 171, n. 1-2, p. 178–181, 2000.

KAUPPILA, W. et al. Positron differential quasielastic scattering by molecules. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 192, n. 1-2, p. 162–166, 2002.

KAUPPILA, W.; STEIN, T. Positron–gas cross-section measurements. *Canadian Journal of Physics*, NRC Research Press Ottawa, Canada, v. 60, n. 4, p. 471–493, 1982.

KAUPPILA, W.; STEIN, T.; JESION, G. Direct observation of a ramsauer-townsend effect in positron-argon collisions. *Physical Review Letters*, APS, v. 36, n. 11, p. 580, 1976.

KAUPPILA, W. et al. Measurements of total scattering cross sections for intermediate-energy positrons and electrons colliding with helium, neon, and argon. *Physical Review A*, APS, v. 24, n. 2, p. 725, 1981.

KWAN, C. et al. Positron–molecule scattering experiments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 143, n. 1-2, p. 61–67, 1998.

LIMA, C. A. *Avaliação da performance dos detetores Iodeto de Sódio NaI (Tl) em centrais nucleares*. [S.l.]: COPPE/UFRJ, M. Sc., Engenharia Nuclear, 2006.

MAROULIS, G.; THAKKAR, A. J. Multipole moments, polarizabilities, and hyperpolarizabilities for n2 from fourth-order many-body perturbation theory calculations. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 88, n. 12, p. 7623–7632, 1988.

O'CONNELL, J. K.; LANE, N. F. Nonadjustable exchange-correlation model for electron scattering from closed-shell atoms and molecules. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 27, p. 1893–1903, Apr 1983. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.27.1893>.

OLIVEIRA, H. L. *Estudo de excitação eletrônica em moléculas de camada aberta*. Tese (Doutorado), 2008.

OPPENHEIMER, J. R. On the theory of electrons and protons. *Physical Review*, American Physical Society, v. 35, n. 5, p. 461–477, 1930.

PRZYBYLA, D. et al. Measurements of positron–molecule differential scattering cross-sections. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 143, n. 1-2, p. 57–60, 1998.

PRZYBYLA, D. et al. Measurements of differential cross sections for positrons scattered from n 2, co, o 2, n 2 o, and co 2. *Physical Review A*, APS, v. 60, n. 1, p. 359, 1999.

REID, D. D.; KLANN, W. B.; WADEHRA, J. M. Scattering of low- to intermediate-energy positrons from molecular hydrogen. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 70, p. 062714, Dec 2004. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.70.062714>.

RIBEIRO, E. et al. Application of the method of continued fractions to electron scattering by polyatomic molecules. *Computer physics communications*, Elsevier, v. 136, n. 1-2, p. 117–125, 2001.

ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics*, APS, v. 23, n. 2, p. 69, 1951.

RUTHERFORD, E. Lxxix. the scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Taylor & Francis, v. 21, n. 125, p. 669–688, 1911.

STEIN, T.; KAUPPILA, W.; ROELLIG, L. Production of a monochromatic, low energy positron beam using the 11 b (p, n) 11 c reaction. *Review of Scientific Instruments*, v. 45, n. 7, p. 951–953, 1974.

SUEOKA, O.; HAMADA, A. Total cross-section measurements for 0.3–10 ev positron scattering on n2, co, and co2 molecules. *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 62, n. 8, p. 2669–2674, 1993.

SULLIVAN, J. P. et al. Forward angle scattering effects in the measurement of total cross sections for positron scattering. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, IOP Publishing, v. 44, n. 3, p. 035201, 2011.

SZABO, A.; OSTLUND, N. *Modern Quantum Chemistry*. [S.l.]: Dover Publishing, Minneola, Newyork, 1996.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. [S.l.]: Courier Corporation, 2012.

TENFEN, W. *Espalhamento de pósitrons por moléculas utilizando um potencial de polarizaçao ab initio*. Tese (Doutorado), 2013.

TENFEN, W.; BARP, M. V.; ARRETCHE, F. Low-energy elastic scattering of positrons by o 2. *Physical Review A*, APS, v. 99, n. 2, p. 022703, 2019.

TENFEN, W. et al. Higher order polarizabilities and the positron forward scattering problem: Convergence between calculated and measured cross sections in the very low energy regime. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Elsevier, v. 255, p. 147160, 2022.

THOMSON, J. J. *Conduction of electricity through gases*. [S.l.]: University press, 1906.

ZECCA, A. et al. Positron scattering from the isoelectronic molecules n2, co and c2h2. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 13, n. 11, p. 115001, 2011.

ZECCA, A. et al. Positron scattering from carbon dioxide. *Physical Review A—Atomic, Molecular, and Optical Physics*, APS, v. 74, n. 1, p. 012707, 2006.