



Universidade Federal do Espírito Santo  
Programa de Pós-Graduação em Física - PPGfis  
Departamento de Física - DFIS

**Dissertação de Mestrado**

# **Espalhamento Elástico de Póstrons por Moléculas Diatômicas Apolares**

**Autor: Jenifer Geribola Pinheiro**

Orientador: Prof. Dr. Vinicius Cândido Mota

Coorientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Denise da Costa Assafrão de  
Lima

**Vitória, ES  
Março - 2018**

Jenifer Geribola Pinheiro

# **Espalhamento Elástico de Póstrons por Moléculas Diatômicas Apolares**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Vinicius Cândido Mota  
Coorientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>.  
Denise da Costa Assafrão de Lima

**Vitória, ES**  
**Março - 2018**

# Agradecimentos

A Deus.

Aos professores Denise e Vinícius pela orientação e disponibilidade nesta dissertação.

A toda a minha família em especial aos meus pais, irmão Gerlis (Dedé) e cunhada Queren (Keka) que me deram todo suporte durante toda essa jornada.

Ao meu namorado e amigo Luciano (Lulu) o meu obrigada por me suportar nos momentos de loucura sempre oferecendo um ombro amigo

Aos meus miguxos da Pós: Daniel (pelas inúmeras dicas de Fortran), Yago, David, Ingrid, Isac, Sara e Felipe.

As minhas grandes amigas de infância Katiene e Rayani e a minhas velhas amigas Thaís, Letícia, Gêssica, Hellen e Sara que sem dúvida me deram força e emanaram mesmo de longe boas energias.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

---

## RESUMO

Neste trabalho estudamos a seção de choque de espalhamento elástico de pósitron ( $e^+$ ) por moléculas diatômicas não polares  $H_2$  e  $N_2$ . Usamos a metodologia *Finite Nuclear Mass Correction* (FNMC) implementada no pacote computacional GAMESS para a obtenção das superfícies de energia potencial e aplicamos essa metodologia para os sistemas  $e^+H_2$  e  $e^+N_2$ . Para obter a matriz de espalhamento e, conseqüentemente, a seção de choque integral usamos o método de Frações Continuadas para ambos os sistemas.

## ABSTRACT

In this work we study the elastic scattering of positron from non-polar diatomic molecules  $H_2$  and  $N_2$ . We used the FNMC methodology implemented in the electronic computational package called GAMESS to obtain the potential energy surfaces of the  $e^+H_2$  and  $e^+N_2$  systems. To obtain the scattering matrix and the integral cross section we used the Method of the Continued Fractions for both systems.

# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Pósitrons</b>	<b>4</b>
2.1	Evidência Teórica e Experimental . . . . .	5
2.2	Interação de Pósitrons com a matéria . . . . .	6
2.3	Aplicações envolvendo pósitrons . . . . .	8
2.3.1	Astrofísica . . . . .	8
2.3.2	O Pósitron como uma Sonda . . . . .	9
2.3.3	Positron Emission Tomography - PET . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Teoria de Espalhamento</b>	<b>11</b>
3.1	Espalhamento por um Potencial . . . . .	12
3.2	Método de Ondas Parciais . . . . .	17
3.2.1	Expressões integrais para o <i>phase-shift</i> . . . . .	23
3.2.2	O limite de baixa energia . . . . .	25
3.3	Método Lippmann-Schwinger . . . . .	27
3.4	Método de Frações Continuadas . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Metodologia de Construção do Potencial</b>	<b>40</b>
4.1	A Teoria de Born-Huang . . . . .	42
4.2	O Hamiltoniano Eletrônico Modelo: A FNMC . . . . .	48
4.3	Many Body Expansion - MBE . . . . .	50
4.3.1	Método Expansão em Muitos Corpos . . . . .	50

---

<b>5</b>	<b>Aplicação aos Sistemas <math>e^+H_2</math> e <math>e^+N_2</math></b>	<b>53</b>
5.1	Aplicação ao Sistema $e^+H_2$ . . . . .	55
5.2	Aplicação ao Sistema $e^+N_2$ . . . . .	59
<b>6</b>	<b>Conclusão e Perspectivas Futuras</b>	<b>65</b>

---

# Lista de Abreviaturas

FNMC	Finite Nuclear Mass Correction
MBE	Many Body Expansion
PET	Positron Emission Tomography
CT	Computation Tomography
MCF	Method of Continued Fractions
ABO	Aproximação de Born-Oppenheimer
DBOC	Diagonal Born-Oppenheimer Corrections
SEP	Superfície de Energia Potencial
LFCC	Laboratory Frame Close-Coupling
PCOP	Positron Correlation Polarization Potential
SMC	Schwinger Multichannel Method
CCC	Convergent Close-Coupling
BFVCC	Body Fixed Vibrational Close-Coupling



# Lista de Figuras

2.1	Taxa de aniquilação $Z_{eff}$ de $e^+$ para o Butano $C_4H_{10}$ (pontos) e para o butano deuterado (d-butano) $C_4D_{10}$ (curva tracejada) como função da energia do $e^+$ . A figura exhibe grande valor de $Z_{eff}$ para uma região característica do modo vibracional do $C_4H_{10}$ . Para o butano, o pico mais evidente apresenta $Z_{eff} = 23000$ para uma energia de 0,33eV enquanto que para o $C_4H_{10}$ possui um modo de vibração $C - H$ em 0,36eV de acordo com [21]. A figura foi adaptada da referência [21]. . . . .	8
2.2	Mapa do céu da linha de 511KeV característica da aniquilação elétron- $(e^+)$ .A região brilhante é devido a assimetria distinta no fluxo a partir do interior do disco. A figura foi retirada da referência [24]. . . . .	9
2.3	Associação das técnicas de Tomografia computadorizada (CT) e PET. A figura foi retirada da referência [28] . . . . .	10
3.1	Esquema representando o espalhamento de partículas por um potencial $V(r)$ . Aqui, $\vec{k}_i$ representa o vetor de onda das partículas incidentes e $\vec{k}_f$ o vetor de onda das partículas espalhadas. A figura foi retirada da referência [29]. . . . .	12
3.2	Coordenadas convenientes para a integral 3.107. A figura foi retirada da referência [34]. . . . .	30
3.3	Representação dos contornos para as integrais $I_1$ e $I_2$ . A parte a é referente à integral $I_1$ e a parte b à $I_2$ . A figura foi retirada da referência [34]. . . . .	32
5.1	Representação da configuração usada para cálculo do potencial. . . . .	53
5.2	Cortes de potencial $e^+ - H_2$ para os ângulos: $0^\circ, 50^\circ$ e $90^\circ$ . . . . .	55

---

5.3	Seção de choque elástica para $e^+ - H_2$ . A curva deste trabalho é a preta para os dois casos. <b>Figura a:</b> Comparação dos resultados deste trabalho com trabalhos teóricos de: Mukherjee e Sarkar [53], Sanchez e Lima [54], Zhang et. al. [55], Zammite et. al. [58] e Tenfen et. al. [56]. <b>Figura b:</b> Comparação dos resultados deste trabalho com os trabalhos experimentais de: Hoffman et. al. [65] (bolas vermelhas), Zecca et. al. [59] (quadrados verdes), Machacek et. al. [14] (triângulos para cima azul) e Karwasz et. al. [60] (triângulos para baixo violeta). . . . .	58
5.4	Cortes de potencial $e^+ - N_2$ para os ângulos $0^\circ$ , $30^\circ$ , $50^\circ$ , $70^\circ$ e $90^\circ$ para um conjunto de parâmetros que resultaram em um desvio quadrático médio de 8,17Kcal. As bolas vazias representam os pontos ab-initio e a curva vermelha representa o potencial ajustado. . . . .	60
5.5	Cortes de potencial $e^+ - N_2$ para os ângulos $0^\circ$ , $30^\circ$ , $50^\circ$ , $70^\circ$ e $90^\circ$ para um conjunto de parâmetros que resultaram em um desvio quadrático médio de 7,78Kcal. As bolas vazias representam os pontos ab-initio e a curva vermelha representa o potencial ajustado. . . . .	61
5.6	Cortes de potencial $e^+ - N_2$ para os ângulos $0^\circ$ , $30^\circ$ , $50^\circ$ , $70^\circ$ e $90^\circ$ para um conjunto de parâmetros que resultaram em um desvio quadrático médio de 6,84Kcal. As bolas vazias representam os pontos ab-initio e a curva vermelha representa o potencial ajustado. . . . .	62
5.7	Comparação das seções de choque total elástica para cada conjunto de parâmetros que apresentaram os menores desvio quadrático médio de: 6,84 Kcal (curva rosa), 7,78 Kcal (curva roxa) e 8,17 Kcal (curva verde).	63
5.8	Comparação das seções de choque total elástica para cada conjunto de parâmetros que apresentaram desvio quadrático médio de: 6.84 Kcal (curva rosa), 7.78 Kcal (curva roxa) e 9.20 Kcal (curva verde) com o resultado de Zecca et. al. [61]. . . . .	63

---

5.9 Seção de choque total elástica para  $N_2$ . As curvas deste trabalho que apresentaram o menor desvio (7,78Kcal e 6,84Kcal) são as curvas amarelas e preta para os dois casos. **Figura a:** Comparação do resultado deste trabalho com trabalhos teóricos de: Elza et. al. [62] (curva vermelha), Gianturco e Mukherjee [63] (curva verde), Carvalho et. al. [64] (curva azul) e Tenfen et. al. [56] (curva laranja). **Figura b:** Comparação do resultado deste trabalho com trabalhos experimentais de: Hoffman et. al. [65] (bola vermelha), Sueoka e Hamana [66] (quadrado verde), Karwasz et. al. [60] (triângulo para cima azul) e Zecca et. al. [61] (triângulo para baixo violeta). . . . . 64

---

# Lista de Tabelas

2.1	Propriedades do estado fundamental para o para-Ps e orto-Ps. A tabela foi adaptada da referência [8]. . . . .	7
-----	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---



# Capítulo 1

## Introdução

O pósitron ( $e^+$ ) foi proposto teoricamente por Paul A. M. Dirac em 1928 [1] ao formular uma teoria para os elétrons que estendesse os conceitos de mecânica quântica levando em conta a relatividade.

Em 1933, Carl D. Anderson [2] observou experimentalmente uma partícula que possuía características parecidas com elétron porém com carga positiva. A essa partícula ele denominou pósitron. Nessa mesma época, foi proposta por Morohovicic [3] a existência de um estado ligado de um pósitron e um elétron. Mais tarde em 1945, este sistema foi chamado de Positronium (Ps) [4]. A partir de então, foram feitos estudos sobre como ocorria o processo de aniquilação do Ps. Podemos citar como um dos primeiros trabalhos sobre aniquilação o artigo de Ore, A e J. L. Powell no ano de 1949 [5] que discutia a emissão de três fótons no processo de aniquilação do par elétron-pósitron. Outro importante trabalho sobre aniquilação é o de DeBenedetti e Corben [6] em 1954 onde os autores discutem sobre formação e aniquilação do Ps em gases. A detecção experimental do Positrônio foi feita em 1951 por Deutsch [7].

Podemos interpretar a interação das cargas positivas e negativas no positrônio de maneira similar ao átomo de Hidrogênio, onde o pósitron exerceria o papel do próton [8]. As diferenças entre o átomo de Hidrogênio e Ps está nas considerações do centro de massa e massa reduzida dos sistemas. Enquanto no átomo de Hidrogênio, o elétron orbita o próton (mais pesado) no Ps, o pósitron e o elétron orbitam o centro de massa comum do sistema [8]. A diferença entre as massas reduzidas do átomo de Hidrogênio e Ps fornece um valor de energia de ligação para o Ps que é igual a metade da energia

---

---

de ligação do átomo de Hidrogênio (0,250 Hartree).

Trabalhos envolvendo o espalhamento de pósitrons por alvos como átomos e moléculas surgiram a partir década de 1970 após o trabalho de Canter [9] sobre os moderadores de MgO. Canter percebeu que ao substituir os moderadores até então conhecidos, por sistemas de paletas de ouro cobertas com pó de magnésio, o ganho de pósitrons lentos aumentava em um fator de 10 quando comparado com o sistema tendo apenas as paletas de ouro. Este resultado possibilitou o desenvolvimento de feixes de pósitrons mais eficientes. As principais fontes de  $e^+$  utilizadas são  $Na^{22}$ ,  $C^{11}$  e  $O^{15}$  [10]. A partir do desenvolvimento da técnica de produção de feixes de pósitrons vários trabalhos foram surgindo reportando seções de choque de espalhamento de pósitron por átomos e moléculas.

Na década de 1980 vários pesquisadores como Kauppila [11] fizeram uma comparação entre o espalhamento de  $e^+$  e  $e^-$  com o interesse de entender melhor resultados para espalhamento de elétrons. Outros trabalhos envolvendo espalhamento de pósitrons com a matéria podem ser encontrados nos artigos de revisão de Surko e Gribakin [12, 13]. Eles reúnem métodos teóricos e o desenvolvimento experimental pertinentes a fenômenos como: aniquilação, formação de estados ligados e fenômenos de ressonância.

Atualmente, tais fenômenos associados ao pósitron podem ser aplicados em diversas áreas como Medicina, Ciências dos Materiais e Astronomia.

No entanto, muitas divergências entre teóricos e experimentais em relação aos resultados de seção de choque integral para espalhamento de  $e^+$  por moléculas simples permanecem [14]. Portanto, buscar uma metodologia que descreva com eficiência processos básicos é de suma importância. Este trabalho tem como objetivo usar a abordagem *Finite Nuclear Mass Correction* - FNMC que é baseada na Aproximação Adiabática e complementar a Aproximação de Born-Oppenheimer. Nessa abordagem, a massa nuclear é mantida nos cálculos eletrônicos fazendo com que os efeitos da massa finita sejam incorporados à hamiltoniana eletrônica. Dessa forma, na metodologia usada aqui o pósitron é tratado como um núcleo leve e toda a informação acerca da interação pósitron-alvo pode ser incorporada na Superfície de Energia Potencial.

Este trabalho é dividido em 5 capítulos organizados da seguinte maneira: no capítulo 2 discutiremos questões envolvendo o pósitron, como sua evidência teórica e experimental, e suas aplicações. No capítulo 3 apresentaremos aspectos da teoria de espalhamento como o método de ondas parciais e o método de Lippmann-Schwinger. Discutiremos

---

ainda o método de frações continuadas que será utilizado para o cálculo da seção de choque de espalhamento. No capítulo 4 apresentaremos a metodologia FNMC para a obtenção do potencial entre o  $e^+$  e as moléculas  $H_2$  e  $N_2$  que serão usados para resolver a equação de espalhamento de cada sistema. Começaremos abordando a teoria de Born-Huang e a construção do hamiltoniano modelo. Ainda neste capítulo apresentaremos o método *Many Body Expansion* [16] que será utilizado para o ajuste do potencial  $e^+N_2$ . No capítulo 5 apresentaremos os resultados para a seção de choque integral dos sistemas estudados. E no capítulo 6 apresentaremos as conclusões finais e perspectivas futuras.

---

# Capítulo 2

## Pósitrons

O pósitron  $e^+$  é a antipartícula do elétron  $e^-$ . Ele possui mesma massa, momento magnético e spin do  $e^-$  porém apresenta carga elétrica de diferente sinal, apesar de mesma magnitude. Pósitrons são produzidos no centro da nossa galáxia. No entanto, ainda não está claro quais são essas fontes de pósitrons embora existam candidatos à essas fontes como decaimento  $\beta^+$  em núcleos estelares instáveis, interações de alta energia decorrentes de raios cósmicos, dentre outras [17].

Pósitrons também podem ser produzidos de maneira controlada em laboratórios por duas maneiras: Usando radioisótopos como  $Na^{22}$ ,  $C^{11}$  e  $O^{15}$ , onde  $Na^{22}$  é fonte mais utilizada [10], ou usando elétrons acelerados atingindo alvos metálicos. Quanto da primeira opção, os pósitrons são gerados a partir do decaimento  $\beta^+$  dos radioisótopos. Esta opção foi identificada por Joliot e Curie em 1934 [18]. Para a segunda maneira é necessário o uso de aceleradores de partículas que só se tornou possível após a década de 1970 com o trabalho de Canter [9] sobre os moderadores mais eficientes, e consequentemente, melhores feixes de  $e^+$ .

Abordaremos neste capítulo, aspectos teóricos sobre os pósitrons como sua descoberta e o uso em aplicações tecnológicas. Iniciaremos com uma revisão bibliográfica sobre sua descoberta, e na sequência discutiremos outras características do  $e^+$  bem como sua interação com moléculas e elétrons. Ao final, apresentaremos algumas aplicações envolvendo  $e^+$  e seu processo de aniquilação.

---



---

## 2.1 Evidência Teórica e Experimental

O  $e^+$  foi proposto teoricamente no ano de 1928 por Paul A. Dirac [1]. Sua descoberta ocorreu na tentativa de estender os conceitos da mecânica quântica para a relatividade. Ao escrever a equação de Schrödinger para uma partícula relativística, encontrou um resultado peculiar que diz que ao medir a energia cinética de uma partícula, os valores encontrados podem ser positivos e maiores que  $mc^2$  ou negativos e menores que  $-mc^2$ . Na prática, isso dava origem a dois movimentos possíveis para o elétron. Um conhecido e outro que dizia que quanto mais rápido ele se movia menos energia ele teria e seria preciso adicionar energia a ele para que o mesmo entrasse em repouso [1]. Segundo Dirac, esse movimento à luz da teoria eletromagnética podia ser entendido pelo movimento de uma partícula com mesma massa do elétron mas carregado positivamente. Esta partícula recebeu o nome de pósitron. Para explicar a existência dessa solução de energia negativa que dava origem à este movimento, Dirac postulou que os estados de energia negativa estavam todos ocupados por elétrons, com apenas um elétron em cada estado, o qual ele denominava de “preenchimento uniforme”. O que era observado era que qualquer afastamento desta uniformidade, ou seja, quando um destes elétrons fosse excitado para um estado de energia positiva, um “buraco” se formaria na região de origem (desuniformidade) e a carga final resultante seria positiva. Este buraco passou a ser interpretado como uma nova partícula, com cargas e energias positivas. O trabalho de Dirac também forneceu uma explicação sobre a natureza do spin eletrônico e pôde inferir que pósitrons (mais tarde chamados) apresentarão as mesmas propriedades de spin e a possibilidade de serem aniquilados quando colididos com elétrons.

No ano de 1933 Carl D. Anderson comprovou a existência do  $e^+$  através de figuras de trajetórias de raios cósmicos. Estas figuras eram obtidas a partir de uma câmara de bolhas na qual era inserida uma placa de chumbo. Anderson analisou em seu trabalho três casos distintos quanto aos rastros. Em um dos casos, apareciam dois rastros, um abaixo e outro acima da placa, com curvaturas diferentes. Noutro caso, os dois rastros ocorriam abaixo da placa e também tinham curvaturas opostas e no último caso, os rastros ocorriam de baixo da placa com mesmas curvaturas. Uma série de hipóteses poderia explicar cada um destes casos [19], porém nenhuma delas explicava as características de curvatura e alcance que deveriam ser de uma partícula carregada positivamente e que possuísse um núcleo leve, com uma massa comparável à do elétron. A única saída, era

---

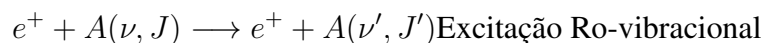
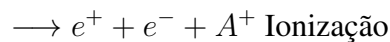
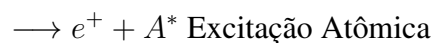
### 2.1. EVIDÊNCIA TEÓRICA E EXPERIMENTAL

classificar esta partícula, com base na teoria de Dirac, como um elétron positivo ao que ele denominou pósitron.

Ainda neste mesmo ano, Blackett and Occhialini [20] também observaram rastros semelhantes aos de Anderson confirmando assim a descoberta dos pósitrons. Dirac em 1933 e Anderson em 1936 receberam prêmio Nobel devido aos seus trabalhos envolvendo  $e^+$ .

## 2.2 Interação de Pósitrons com a matéria

Quando  $e^+$  interage com elétrons de átomos ou moléculas dois eventos podem ocorrer: Inicialmente, sob certas condições, ocorre a formação de um par elétron- $e^+$  chamado positrônio  $Ps$ , no qual orbitam um centro de massa comum e na sequência, ocorre o processo de aniquilação deste par, o que resulta na produção de três ou dois raios gama (caso de menor energia, cada um possui 511KeV). Além desses, outros processos podem ocorrer no espalhamento de pósitron  $e^+$  com um alvo  $A$ , que pode ser uma molécula ou átomo:



O espalhamento elástico ocorre somente quando a energia do  $e^+$  incidente é baixa e à medida que a energia aumenta, todos os demais eventos podem ocorrer.

Podemos comparar o positrônio ao átomo de Hidrogênio, onde o próton do Hidrogênio é representado pelo  $e^+$ . O  $Ps$  pode ocorrer de dois modos distintos em relação a disposição dos spins do  $e^-$  e do  $e^+$  que o constitui: *orto-positrônio* é formado quando os spins do  $e^+$  e  $e^-$  são paralelos e *para-positrônio* ocorre quando os spins são anti-paralelos [6]. Tais possíveis modos de formação do  $Ps$  obedecem a diferentes propriedades de decaimento [6]: Para- $Ps$  decaem predominantemente em dois raios gama, enquanto orto- $Ps$  decaem em três [8]. Algumas propriedades como taxa de aniquilação e tempo de vida do  $Ps$  podem ser encontradas na tabela 2.1.

---

## 2.2. INTERAÇÃO DE PÓSITRONS COM A MATÉRIA

**Tabela 2.1:** Propriedades do estado fundamental para o para-Ps e orto-Ps. A tabela foi adaptada da referência [8].

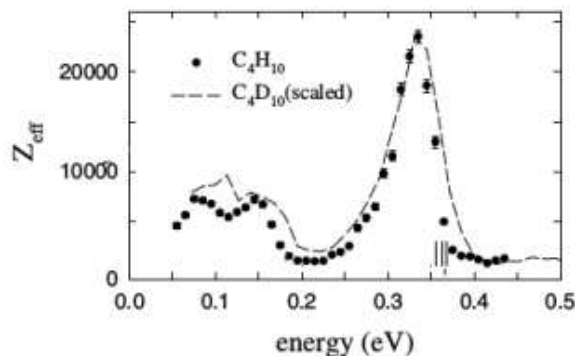
-	Para-Ps	Orto-Ps
<b>Modo dominante de decaimento</b>	2 raios- $\gamma$	3 raios- $\gamma$
<b>Taxa de aniquilação</b>	$\approx 8.0325 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	$\approx 7.2112 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
<b>Tempo de Vida</b>	$0.12449 \times 10^{-9} \text{ s}$	$138.67 \times 10^{-9} \text{ s}$

Quando o  $e^+$  interage com elétrons presentes nas moléculas, diversos processos podem ocorrer. A formação de positrônio se dá quando a energia do  $e^+$  incidente é maior que a energia de formação do positrônio, dado por:  $E_{th} = E_i - E_{ps}$ , com  $E_i$  sendo a energia de ionização da molécula e  $E_{ps} = 6,8\text{eV}$ , que é a energia do estado fundamental do Ps [13].

É possível também, que haja a formação de estados ligados entre o  $e^+$  e o alvo, onde o alvo pode ser um átomo ou molécula. Isto foi proposto para explicar os grandes valores de parâmetros associados as taxas de aniquilação,  $Z_{eff}$ , encontrados ao serem investigados estudos sobre aniquilação [13]. Dirac, em 1930 estimou que  $Z_{eff}$  poderia ser comparado com o número de elétrons de um átomo ou molécula disponíveis para aniquilação. No final dos anos 90 trabalhos sobre aniquilação que utilizavam feixes de baixa energia calculavam  $Z_{eff}$  em função da energia do  $e^+$  incidente. Os resultados apresentavam picos de ressonância que estavam associados à vibrações moleculares característicos de uma ligação entre o  $e^+$  e o alvo. A figura 2.1 adaptada do trabalho de Gilbert e colaboradores [21] ilustra essa característica para o butano  $C_4H_{10}$ . O pico mais evidente apresenta  $Z_{eff} = 23000$  para uma energia de 0,33eV enquanto que o  $C_4H_{10}$  possui um modo de vibração  $C - H$  em 0,36eV de acordo com [21]. Para confirmar que o pico observado está de fato relacionado ao modo vibracional do  $C - H$ , Gilbert realizou também os experimentos para o butano deuterado  $C_4D_{10}$  que apresentou  $Z_{eff} = 28500$  para uma energia de 0,23eV e uma concordância com a forma e posições dos picos para  $C - H$  e  $C - D$ , indicando assim que o pico observado está de fato relacionado ao modo vibracional do  $C - H$ .

O processo de aniquilação entre o  $e^+$  e o elétron de baixa energia ( $\leq 50 \text{ eV}$ ) [13] é importante pois a partir deles é possível obter algumas aplicações de uso prático de  $e^+$ . Na área da Medicina, podemos citar a PET (*Positron Emission Tomography*) [22]. Em Física dos Materiais,  $e^+$  são usados como sondas na caracterização de materiais

## 2.2. INTERAÇÃO DE PÓSITRONS COM A MATÉRIA



**Figura 2.1:** Taxa de aniquilação  $Z_{eff}$  de  $e^+$  para o Butano  $C_4H_{10}$  (pontos) e para o butano deuterado (d-butano)  $C_4D_{10}$  (curva tracejada) como função da energia do  $e^+$ . A figura exibe grande valor de  $Z_{eff}$  para uma região característica do modo vibracional do  $C_4H_{10}$ . Para o butano, o pico mais evidente apresenta  $Z_{eff} = 23000$  para uma energia de  $0,33\text{eV}$  enquanto que para o  $C_4H_{10}$  possui um modo de vibração  $C - H$  em  $0,36\text{eV}$  de acordo com [21]. A figura foi adaptada da referência [21].

e identificações de irregularidades [23]. Em Astronomia, os processos de aniquilação ajudam a compreender quem são as possíveis fontes de ( $e^+$ ) na galáxia [24], além de responder questões sobre origem do Universo. Estas aplicações serão abordadas com mais detalhe na próxima seção.

## 2.3 Aplicações envolvendo pósitrons

### 2.3.1 Astrofísica

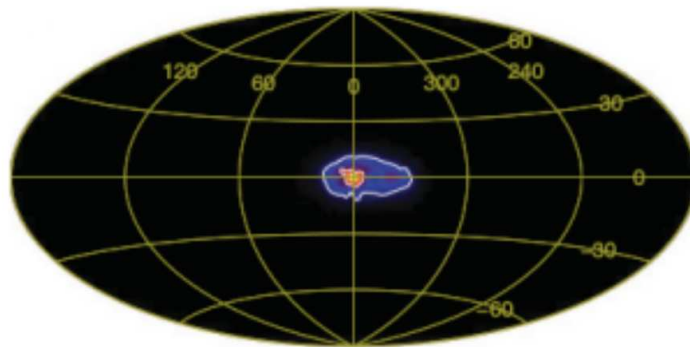
O interesse de pósitrons na Astrofísica se dá por conta das observações de traços de raios  $\gamma$  característicos da aniquilação de  $e^+$  por elétrons. De acordo com Weidenspointner [24] tais emissões tem sido observadas há mais de 30 anos. Estes traços apresentam energia de  $511\text{Kev}$  e foram primeiramente detectados no início dos anos 70 por Johnson [25]. O objetivo é identificar fontes produtoras de  $e^+$  na galáxia. De acordo com Prantzos [17] existem diversos candidatos à fontes de pósitrons, dentre eles, o decaimento  $\beta^+$  de núcleos instáveis advindos de explosões estelares e a interação de alta energia que ocorrem em raios cósmicos ou próximos à objetos compactos como pulsares ou buracos negros supermassivos localizado no centro da galáxia.

Foi proposto que à partir de um mapa da galáxia apontando pontos em que mais

---

### 2.3. APLICAÇÕES ENVOLVENDO PÓSITRONS

existem raios  $\gamma$  de 511 Kev, era possível inferir onde estariam as fontes do  $e^+$ , ou seja, era considerado que as fontes de ( $e^+$ ) eram próximas aos pontos onde elas se aniquilavam. Uma imagem confiável sobre este mapa da aniquilação foi obtido pelo instrumento SPI à bordo do ESA's INTEGRAL Gamma Ray Observatory, que mostrou uma emissão mais concentrada no interior do que no disco [24], como mostra a figura 2.2. Essa assimetria pode ser o ponto chave para inferir quem são as fontes produtoras de  $e^+$ .



**Figura 2.2:** Mapa do céu da linha de 511KeV característica da aniquilação elétron-positrão ( $e^+$ ). A região brilhante é devido a assimetria distinta no fluxo a partir do interior do disco. A figura foi retirada da referência [24].

### 2.3.2 O Póstron como uma Sonda

Em ciência dos Materiais, o  $e^+$  pode ser utilizado como uma sonda que verifica vacâncias, vazios e defeitos no interior de superfícies de materiais.

O procedimento é baseado no tempo de vida do  $e^+$  quando este é injetado numa amostra do material e o  $e^+$  se liga a possíveis defeitos presentes na amostra. Localmente, na região do defeito, a densidade eletrônica é reduzida fazendo com que o tempo de vida do  $e^+$  aumente. Estes valores característicos de tempo de vida podem ser usados para estimar o tipo de defeito [23].

A energia do  $e^+$  incidente está relacionada com as regiões do material que podem ser estudadas. Fontes convencionais de isótopos radioativos, como o  $Na^{22}$  produzem ( $e^+$ ) com energias da ordem de até 600 KeV que fornecem informações de defeitos de regiões macroscópicas. Já fontes de  $e^+$  com energias entre 1-20KeV fornecem informações

---

## 2.3. APLICAÇÕES ENVOLVENDO PÓSTRONS

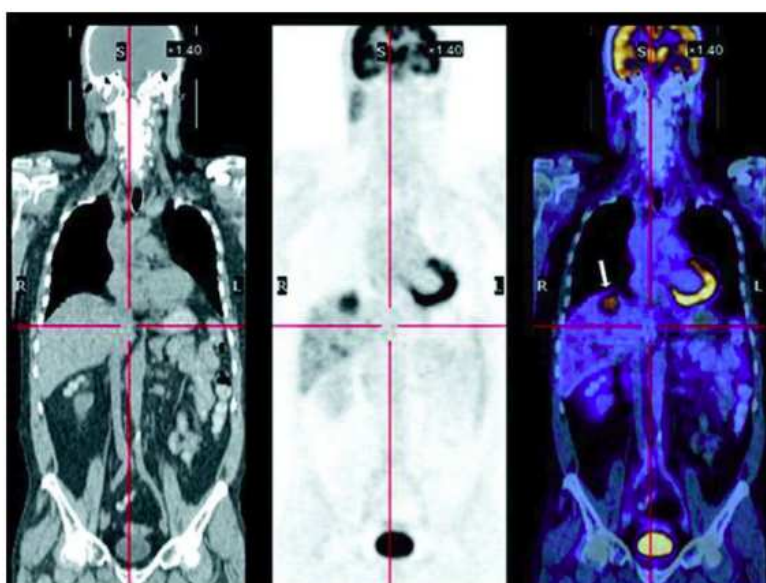
sobre regiões mais próximas da superfície [23].

### **2.3.3 Positron Emission Tomography - PET**

A PET [26] é um exame de imagem usado para verificar o comportamento de órgãos e células do corpo humano. Esta técnica pode ser usada em diferentes áreas da medicina, como oncologia, no diagnóstico de células cancerígenas, na cardiologia e neurologia, e pode ser combinada com a Tomografia Computadorizada (PET-CT) que consiste na fusão de imagens geradas pela PET e pela CT (*Computation Tomography*).

Atualmente, o radiofármaco mais utilizado é a glicose marcada radioativamente (18-fluordesoxiglicose). Células tumorais que possuem metabolismo acelerado que necessitam mais de glicose captam mais o radiofármaco do que as demais. Este aumento da captação pode ser identificado nas imagens produzidas [27].

O procedimento é bem seguro pois as quantidades de radiação envolvidas são baixas e decaem rapidamente, não trazendo assim, efeitos colaterais. A figura 2.3 mostra uma imagem do corpo humano de frente mostrando a associação dessas técnicas. A imagem da esquerda é uma imagem feita usando a Tomografia computadorizada (CT) mostrando com detalhes a anatomia. A imagem do meio é aquela gerada pelo exame PET o qual identifica partes do corpo onde ocorrem maior consumo de glicose. Na imagem da direita, o computador une as duas imagens e as colore indicando com precisão a existência de um tumor no fígado, indicado pela seta.



**Figura 2.3:** Associação das técnicas de Tomografia computadorizada (CT) e PET. A figura foi retirada da referência [28]

---

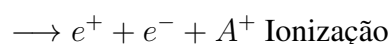
### 2.3. APLICAÇÕES ENVOLVENDO PÓSITRONS

# Capítulo 3

## Teoria de Espalhamento

Processos de espalhamento estão presentes em várias áreas da ciência e são de grande importância para o seu desenvolvimento. Podemos citar como exemplo, o trabalho de Ernest Rutherford com espalhamento de partículas alfa que o motivou em 1911 a propôr um novo modelo atômico. Este modelo mais tarde foi aprimorado por Bohr e foi usado para explicar o comportamento do átomo de Hidrogênio.

O processo de espalhamento é descrito por três principais entes: *projétil*, *alvo* e *detector*. Neste trabalho, os *projéteis* serão aqui considerados pósitrons  $e^+$  (ou feixes de pósitrons), o *alvo* será descrito por uma região que apresenta um potencial característico  $V(\vec{r})$  à ser modelado e o *detector* faz a contagem do número de partículas que chegam até a sua região que será interpretado como a Seção de Choque. Idealmente, este deveria contar apenas partículas de um dado tipo e uma dada velocidade e energia [30]. É considerado que o detector estará numa região bem distante da região de interação projétil-alvo, visto que descrever o processo de espalhamento nessa região é algo bem complexo e isto foge do foco principal que é descrever o processo de espalhamento como um todo. Quando ocorrem mudanças nas estruturas internas dos alvos devido ao processo de espalhamento, este é classificado como *inelástico*. Quando o contrário acontece o processo será dito *elástico*. No caso inelástico, dentre os processos que ocorrem podemos citar:





→  $A^+ + \text{raios } \gamma$  Aniquilação

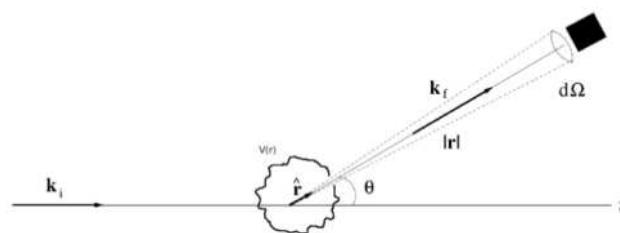
→  $Ps + A^+$  Formação de Ps

em quem os dois últimos são exclusivos no espalhamento inelástico de  $e^+$  por átomos e moléculas.

Em estudos sobre espalhamento, um conceito muito importante para expressar resultados é o de *seção de choque* de espalhamento. É ela quem caracterizará todo o processo. A seção de choque está associada ao número de partículas espalhadas por unidade de tempo em uma abertura definida por um ângulo sólido de espalhamento (no detector). A seção de choque total *completa* compreende todos os possíveis processos que podem ocorrer num experimento de espalhamento. Se apenas espalhamento elástico pode ocorrer em um caso particular de colisão, dizemos que a seção de choque total é a seção de choque elástica [31].

Na sequência deste capítulo, iniciaremos apresentando uma descrição quântica do processo de espalhamento, depois descreveremos o método de ondas parciais para caracterizar o processo de espalhamento por um potencial central e esfericamente simétrico. Em seguida, descreveremos o método de Lippmann-Schwinger, que é uma abordagem integral para resolver a equação de espalhamento. Essa descrição será útil para fundamentar o método de solução da equação de espalhamento, o qual usaremos neste trabalho, *Method of Continued Fractions* - MCF (Método de Frações Continuadas) [32].

### 3.1 Espalhamento por um Potencial



**Figura 3.1:** Esquema representando o espalhamento de partículas por um potencial  $V(r)$ . Aqui,  $\vec{k}_i$  representa o vetor de onda das partículas incidentes e  $\vec{k}_f$  o vetor de onda das partículas espalhadas. A figura foi retirada da referência [29].

---

#### 3.1. ESPALHAMENTO POR UM POTENCIAL

A descrição teórica aqui apresentada segue as referências: [30, 31, 33].

O problema de espalhamento pode ser descrito por duas partículas que interagem através de um potencial  $V(\vec{r})$  que depende das coordenadas relativas das partículas. Sejam duas partículas denominadas 1 e 2 com massas  $m_1, m_2$ , coordenadas  $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ , medidas a partir da origem, e momentos lineares  $\vec{p}_1, \vec{p}_2$  respectivamente. Seja também o potencial de interação  $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$  que depende da coordenada relativa  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ . Podemos escrever a hamiltonia desse sistema como:

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2). \quad (3.1)$$

De acordo com a mecânica quântica, a dinâmica do sistema é governada pela equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (3.2)$$

em que  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$  é a função de onda que representa o sistema.

Usando a representação de coordenadas podemos escrever o operador  $H$  hamiltoniano não relativístico como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_{\vec{r}_2}^2 + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2), \quad (3.3)$$

e usando este  $H$  na equação de Schrödinger temos:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_{\vec{r}_2}^2 + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \right\} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t). \quad (3.4)$$

Uma vez que  $H$  é independente do tempo, podemos separar a dependência no tempo da função de onda da forma

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{-iE_{tot}t/\hbar}, \quad (3.5)$$

em que  $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  são chamados de *estados estacionários*, para a qual a energia total  $E_{tot}$  tem valor definido. A solução geral de 3.4 pode ser obtida colocando 3.5 em 3.4,

---

### 3.1. ESPALHAMENTO POR UM POTENCIAL

levando à:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_{\vec{r}_2}^2 + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \right) \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E_{tot} \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (3.6)$$

Esta é a equação de Schrödinger independente do tempo para o problema de dois corpos. É possível simplificar esta expressão usando o fato que o potencial  $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$  depende apenas da diferença de coordenadas. Usando a coordenada relativa  $\vec{r}$  junto com a expressão para a posição do centro de massa  $\vec{R}$  teremos,

$$\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}. \quad (3.7)$$

Mudando o conjunto de coordenadas  $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2\}$  para  $\{\vec{r}, \vec{R}\}$  a expressão 3.6 pode ser reescrita como:

$$\left( \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right) \varphi(\vec{R}, \vec{r}) = E_{tot} \varphi(\vec{R}, \vec{r}). \quad (3.8)$$

em que  $M$  é a massa total do sistema  $M = m_1 + m_2$  e  $\mu$  é a massa reduzida dada por

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (3.9)$$

Uma análise da equação 3.8 permite escrever a função  $\varphi(\vec{R}, \vec{r})$  da forma,

$$\varphi(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) \Psi(\vec{r})$$

uma vez que o potencial é dependente apenas da coordenada relativa. A função para as coordenadas dos núcleos  $\Phi(\vec{R})$  satisfaz a equação de Schrödinger para o movimento do centro de massa:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 \Phi(\vec{R}) = E_{C.M} \Phi(\vec{R}) \quad (3.10)$$

em que  $E_{C.M}$  é a energia associada ao movimento do centro de massa, e a função para as coordenadas dos elétrons  $\Psi(\vec{r})$  satisfaz a equação de Schrödinger para o sistema de massa reduzida  $\mu$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 \Psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (3.11)$$

---

### 3.1. ESPALHAMENTO POR UM POTENCIAL

com  $E_{tot} = E_{C.M} + E$ .

O processo de espalhamento pode ser compreendido matematicamente quando resolvemos a equação de Schrödinger dependente do tempo. Porém, para a descrição do espalhamento elástico, uma abordagem independente do tempo é válida [30]. Queremos resolver:

$$H\Psi(\vec{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (3.12)$$

em que  $E$  é a energia do feixe incidente,  $\mu$  é a massa reduzida do sistema é dada por 3.9 e  $r$  é a coordenada relativa do sistema. Podemos reescrever a equação 3.12 considerando o potencial de espalhamento de curto alcance, isto é,  $V(\vec{r}) = 0$  para regiões longe do potencial  $V(\vec{r})$  e escrevendo

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}, \quad (3.13)$$

em que  $k$  é o momento do pósitron incidente.

A forma assintótica da solução  $\Psi(\vec{r})$  da equação de Schrödinger é dada por:

$$\Psi(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (3.14)$$

Esta forma assintótica pode ser entendida da seguinte forma: o primeiro termo representa a função de onda da partícula incidente (onda plana pois  $V(r) = 0$  longe do alcance do potencial). O segundo termo representa a função de onda espalhada caracterizada por uma onda esférica. O termo  $f(\theta, \phi)$  é chamado de *amplitude de espalhamento* e está relacionado a probabilidade do espalhamento ocorrer em uma dada direção  $(\theta, \phi)$ , com  $\theta$  e  $\phi$  sendo as coordenadas que caracterizam o ângulo sólido (ângulo entre a direção do feixe incidente e espalhados medidos pelo detector). A amplitude de espalhamento está intimamente ligada a informação da seção de choque  $\sigma$ . Para ver esta conexão, vamos fazer o uso da densidade de probabilidade de corrente associada ao feixe incidente  $\vec{J}_{inc}$  e ao feixe espalhado  $\vec{J}_{esp}$ . A densidade de probabilidade de corrente é definida por:

$$\vec{J}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu} Re \left[ \Psi^*(\vec{r}) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \Psi(\vec{r}) \right]. \quad (3.15)$$

---

### 3.1. ESPALHAMENTO POR UM POTENCIAL

A densidade de probabilidade de corrente incidente pode ser obtida fazendo

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (3.16)$$

escolhendo a direção particular para o feixe de pósitrons incidentes  $\vec{k} = k\hat{z}$  e usando  $\vec{\nabla}$  em coordenadas esféricas teremos:

$$|\vec{J}_i| = \frac{\hbar k}{\mu}. \quad (3.17)$$

A densidade de corrente espalhada  $\vec{J}_{esp}$  pode ser obtida fazendo agora,

$$\Psi(\vec{r}) = f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (3.18)$$

Assim,

$$\vec{J}_{esp}(\vec{r}) = \frac{|f(\theta, \phi)|^2 \hbar k}{r^2} \hat{r}. \quad (3.19)$$

No limite em que estamos interessados (longe do potencial espalhados,  $r \rightarrow \infty$ ) as componentes em  $\hat{\theta}$  e  $\hat{\phi}$  não contribuem de maneira significativa. Então, a corrente espalhada será apenas a contribuição radial, da forma:

$$(\vec{J}_{esp})_r = \frac{\hbar k}{\mu r^2} |f(\theta, \phi)|^2 \quad (3.20)$$

A seção de choque diferencial  $\sigma(\theta, \phi)$  pode ser definida como a constante de proporcionalidade entre o número de partículas espalhadas  $dn$  por unidade de tempo em uma abertura definida pelo ângulo sólido  $d\Omega$  e pelo fluxo de partículas incidentes  $F_i$  [33], dada por:

$$dn = \sigma(\theta, \phi) F_i d\Omega. \quad (3.21)$$

O fluxo  $F_i$  de partículas incidentes se relaciona com  $\vec{J}_{inc}$  da forma:

$$F_i = C |\vec{J}_{inc}|, \quad (3.22)$$

---

### 3.1. ESPALHAMENTO POR UM POTENCIAL

com  $C$  uma constante de proporcionalidade. Assim, substituindo 3.17 em 3.22

$$F_i = C \frac{\hbar k}{\mu}. \quad (3.23)$$

O número de partículas espalhadas  $dn$  também pode ser escrito em termos do fluxo  $\vec{J}_{esp}$  de partículas espalhadas da forma:

$$dn = C \vec{J}_{esp} \cdot d\vec{s}, \quad (3.24)$$

em que  $d\vec{s}$  é a abertura por onde o fluxo  $\vec{J}_{esp}$  atravessa. Assim, substituindo 3.20 teremos

$$dn = C \frac{\hbar k}{\mu r^2} |f(\theta, \phi)|^2 r^2 d\Omega. \quad (3.25)$$

Portanto, comparando 3.25 com 3.21 chegamos a:

$$\sigma(\theta, \phi) = |f(\theta, \phi)|^2. \quad (3.26)$$

Este resultado indica que a seção de choque diferencial depende apenas da amplitude de espalhamento. Esta equação é fundamental pois fornece uma relação entre teoria e experimento.

A partir de agora, nos concentraremos em encontrar uma forma para  $f(\theta, \phi)$ . Para isso, vamos descrever o método das *ondas parciais* que considera o potencial de interação do  $e^+$ -alvo do tipo central (depende apenas da magnitude da coordenada relativa  $\vec{r}$ ). Neste método, as soluções da equação de Schrödinger podem ser separadas em coordenadas esféricas e uma simples conexão entre a solução da equação radial e a forma assintótica da função espalhada é encontrada.

Em seguida, mostraremos que essa função de onda dos estados de espalhamento também será solução da equação de Schrödinger em uma abordagem integral do processo de espalhamento. Essa abordagem é chamada de método de *Lippmann-Schwinger* e será discutido nas próximas seções.

---

### 3.1. ESPALHAMENTO POR UM POTENCIAL

## 3.2 Método de Ondas Parciais

Na seção anterior vimos que a amplitude de espalhamento  $f(\theta, \phi)$  é obtida uma vez que se determina o comportamento assintótico da função de onda de espalhamento, 3.14. Para obtenção explícita de  $f(\theta, \phi)$  e conseqüentemente da seção de choque, vamos fazer uso do método de ondas parciais, que é usado quando o potencial em questão é do tipo central. Seja um potencial central e esfericamente simétrico  $V(r)$ . A equação de Schrödinger independente do tempo pode ser usada para descrever o movimento de duas partículas da seguinte forma:

$$\left[ -\frac{\hbar}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (3.27)$$

em que  $\mu$  é a massa relativa das duas partículas,  $V(r)$  é o potencial central e esfericamente simétrico e  $E$  é a energia da partícula incidente, quando esta está longe do centro espalhador. O operador laplaciano pode ser escrito em coordenadas esféricas da seguinte forma:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \quad (3.28)$$

Lembrando que o operador  $L^2$  de momento angular é escrito como:

$$L^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right], \quad (3.29)$$

podemos escrever  $\nabla^2$  em termos do operador  $L^2$  da forma:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{\hbar^2 r^2} L^2(\theta, \phi). \quad (3.30)$$

As soluções  $\psi(\vec{r})$  podem ser expressas como combinações lineares de  $l$  e  $m$

$$\psi_{l,m}(\vec{r}) \equiv r^{-1} u_l(\vec{r}) Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (3.31)$$

em que as  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos, autofunções do operador  $L^2$  e  $L_z$ , da forma:

$$L^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (3.32)$$

$$L_z Y_{l,m}(\theta, \phi) = m\hbar Y_{l,m}(\theta, \phi). \quad (3.33)$$

A função  $u_l(r)$  é a solução da equação radial

$$\frac{d^2 u_l(r)}{dr^2} + \left[ k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r) = 0, \quad (3.34)$$

com  $k$  relacionado a energia do projétil da forma:

$$k^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2} E, \quad (3.35)$$

e  $U(r)$

$$U(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(r). \quad (3.36)$$

Aqui, vale lembrar que  $r$  é a distância relativa entre a partícula incidente e o centro espalhador e  $R$  é a posição do centro de massa dado pela equação 3.37. O potencial  $V(r)$  vai a zero rapidamente à medida que  $r$  aumenta, de modo que este pode ser negligenciado quando  $r = R$ .

$$\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (3.37)$$

Uma vez que este problema tem simetria sobre o eixo  $z$ , podemos escrever  $\psi(\vec{r})$  como:

$$\psi(\vec{r}) = (kr)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} u_l(r) Y_{l,0}(\theta). \quad (3.38)$$

O problema então, se resume a encontrar as funções  $u_l(r)$ . Para fazer isso, basta estudarmos o comportamento assintótico da função de onda radial.

Na região em que  $r > R$ , ou seja, numa região distante da ação do potencial,

---

### 3.2. MÉTODO DE ONDAS PARCIAIS



$V(r) \rightarrow 0, U(r) \rightarrow 0$  e a equação 3.34 torna-se:

$$\frac{d^2}{dr^2} w_l(kr) + \left[ k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] w_l(kr) = 0, \quad (3.39)$$

em que  $w_l(kr)$  são relacionadas às funções de Bessel esféricas. As funções  $w_l(kr)$  podem ser escritas como qualquer combinação linear de  $F_l(kr)$  e  $G_l(kr)$  (soluções regulares e irregulares respectivamente), da forma

$$\begin{aligned} F_l(kr) &= kr j_l(kr) = (1/2\pi kr)^{1/2} J_{l+1/2}(kr) \\ G_l(kr) &= -kr \eta_l(kr) = (1/2\pi kr)^{1/2} (-1)^l J_{-l-1/2}(kr) \end{aligned} \quad (3.40)$$

Os limites destas funções para pequenos e grandes valores de  $r$  são os importantes para nosso propósito. Para valores de  $r$  próximos à origem temos:

$$\begin{aligned} F_l(kr) &\xrightarrow{kr \ll l} \frac{(kr)^{l+1}}{1.3.5 \dots (2l+1)}, \\ G_l(kr) &\xrightarrow{kr \ll l} \frac{1.3.5 \dots (2l-1)}{(kr)^l}, \end{aligned} \quad (3.41)$$

e para grandes valores de  $r$

$$\begin{aligned} F_l(kr) &\xrightarrow{kr \gg l} \sin(kr - 1/2l\pi), \\ G_l(kr) &\xrightarrow{kr \gg l} \cos(kr - 1/2l\pi). \end{aligned} \quad (3.42)$$

Voltando para o caso  $r > R$ , as funções  $u_l(r)$  pode ser escritas como combinações lineares de  $F_l(kr)$  e  $G_l(kr)$  dadas pela equação 3.41

$$u_l(r) = AF_l(kr) + BG_l(kr). \quad (3.43)$$

Para grandes distâncias,  $u_l(r)$  temos:

$$u_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A \sin(kr - 1/2l\pi) + B \cos(kr - 1/2l\pi) \quad (3.44)$$

em que introduzimos o *phase-shift*  $\delta_l$

$$\delta_l = \arctan \left( \frac{B}{A} \right), \quad (3.45)$$

---

### 3.2. MÉTODO DE ONDAS PARCIAIS

com

$$u_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} (A + B)^{1/2} \sin(kr - 1/2l\pi + \delta_l). \quad (3.46)$$

Ou seja, o efeito do potencial sobre a  $l$ -ésima onda parcial é entendido como um *desvio na fase* na função  $F_l(kr)$ , que é a solução da equação radial onde não há potencial [30].

Na sequência escrevemos  $u_l(r)$  como sendo

$$u_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} N_l \sin(kr - 1/2l\pi + \delta_l) \quad (3.47)$$

e normalizamos para encontrar a constante  $N_l$  e a amplitude de espalhamento  $f(\theta)$ .

Escrevendo a equação 3.38 e usando  $u_l(r)$  da forma como em 3.47 podemos obter a forma assintótica de  $\psi(\vec{r})$ :

$$\psi(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} (kr)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} N_l \sin(kr - 1/2l\pi + \delta_l) Y_{l,0}(\theta) \quad (3.48)$$

$$\begin{aligned} &= (kr)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} N_l [\cos \delta_l \sin(kr - 1/2l\pi) + \sin \delta_l \cos(kr - 1/2l\pi)] Y_{l,0}(\theta) \\ &= (kr)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} N_l (\cos \delta_l - i \sin \delta_l) \sin(kr - 1/2l\pi) Y_{l,0}(\theta) + (kr)^{-1} e^{ikr} \sum_{l=0}^{\infty} N_l \sin \delta_l i^{-l} Y_{l,0}(\theta). \end{aligned} \quad (3.49)$$

Esta última expressão 3.49 é equivalente à 3.14. Usando o fato de que o problema tem simetria em  $z$ , podemos tomar apenas a componente  $z$  do termo  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  na expressão 3.14. Tomando  $e^{ikz}$  como:

$$e^{ikz} = (kr)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} i^l [4\pi(2l+1)]^{1/2} F_l(kr) Y_{l,0}(\theta), \quad (3.50)$$

e usando em 3.14 e a forma assintótica de  $F_l(kr)$  3.42 teremos por outro lado:

$$\psi(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} (kr)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} i^l [4\pi(2l+1)]^{1/2} \sin(kr - 1/2l\pi) Y_{l,0}(\theta) + r^{-1} f(\theta) e^{ikr}. \quad (3.51)$$

---

### 3.2. MÉTODO DE ONDAS PARCIAIS

Comparando 3.51 e 3.49, obtemos:

$$\begin{aligned} N_l e^{-i\delta_l} &= i^l [4\pi(2l+1)]^{1/2}, \\ N_l &= i^l e^{i\delta_l} [4\pi(2l+1)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Escrevendo esta última em 3.49 e comparando com 3.14 obtemos:

$$f(\theta) = k^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta), \quad (3.53)$$

em que usamos a relação:

$$Y_{l,0}(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta). \quad (3.54)$$

Voltando à equação 3.38 e substituindo 3.51, 3.53 e 3.54 chegamos à:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= (kr)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} u_l(r) Y_{l,0} \\ &= (kr)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} i^l e^{i\delta_l} [4\pi(2l+1)]^{1/2} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta) \sin(kr - 1/2l\pi + \delta_l) \\ &= (kr)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} i^l e^{i\delta_l} (2l+1) P_l(\cos \theta) \sin(kr - 1/2l\pi + \delta_l) \end{aligned} \quad (3.55)$$

normalizando,

$$u_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i\delta_l} \sin(kr - 1/2l\pi + \delta_l), \quad (3.56)$$

podemos escrever finalmente:

$$\psi(\vec{r}) = (kr)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l u_l(r) P_l(\cos \theta). \quad (3.57)$$

As expressões para  $u_l(r)$  podem ser normalizadas de várias maneiras distintas, em que cada uma delas servirá para mostrar uma relação do phase-shift com o processo de

---

### 3.2. MÉTODO DE ONDAS PARCIAIS

espalhamento. Podemos escrever a equação 3.56 da forma [30]:

$$\begin{aligned}
 u_l(r) &\stackrel{r \geq R}{\cong} e^{i\delta_l} [\cos \delta_l F_l(kr) + \sin G_l(kr)] \\
 u_l(r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i\delta_l} [\cos \delta_l \sin(kr - 1/2l\pi) + \sin \delta_l \cos(kr - 1/2l\pi)] \\
 u_l(r) &= e^{i\delta_l} \sin(kr - 1/2l\pi + \delta_l)
 \end{aligned} \tag{3.58}$$

ou seja, a presença do potencial introduz na função de onda uma contribuição da solução irregular da partícula livre  $G_l(kr)$ . A amplitude com qual essa contribuição é tomada é denominada  $K_l$  e é escrita como:

$$K_l = \tan \delta_l. \tag{3.59}$$

Uma segunda maneira de escrever a equação 3.56 é:

$$\begin{aligned}
 u_l(r) &\stackrel{r \geq R}{\cong} F_l(kr) + e^{i\delta_l} [G_l(kr) + iF_l(kr)] \\
 u_l(r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin(kr - 1/2l\pi) + e^{i(kr - 1/2l\pi)} e^{i\delta_l} \sin \delta_l
 \end{aligned} \tag{3.60}$$

que pode ser interpretada como, no processo de espalhamento, tendo sido adicionada à função de onda regular de partícula livre uma função de onda emergente com amplitude  $T_l$  dada por:

$$T_l = e^{i\delta_l} \sin \delta_l. \tag{3.61}$$

Uma terceira maneira de escrever  $u_l(r)$  é:

$$\begin{aligned}
 u_l(r) &\stackrel{r \geq R}{\cong} \frac{1}{2} i [\{G_l(kr) - iF_l(kr)\} - e^{2i\delta_l} \{G_l(kr) + iF_l(kr)\}] \\
 u_l(r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{2} i [e^{-i(kr - 1/2l\pi)} - e^{2i\delta_l} e^{-i(kr - 1/2l\pi)}]
 \end{aligned} \tag{3.62}$$

que diz que no processo de espalhamento a onda incidente não é afetada e a onda emergente é alterada por uma grandeza dada por:

$$S_l = e^{2i\delta_l}. \tag{3.63}$$

---

### 3.2. MÉTODO DE ONDAS PARCIAIS

### 3.2.1 Expressões integrais para o *phase-shift*

Esta forma integral é útil pois a partir dela iniciaremos a discussão sobre o método de Frações Continuadas nas próximas seções. Considere a equação de Schrödinger 3.33 que descreve o processo de espalhamento;

$$u_l''(r) + \left[ k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l(r) = 0 \quad (3.64)$$

e a equação diferencial que representa a partícula livre, 3.39

$$w_l''(r) + \left[ k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] w_l(r) = 0. \quad (3.65)$$

Multiplicando 3.64 por  $w_l(r)$  e 3.65 por  $u_l(r)$ , subtraindo resultados e integrando da origem até o infinito, encontramos:

$$\{w_l(r)u_l'(r) - u_l(r)w_l'(r)\} \Big|_0^\infty = \int_0^\infty dr w_l(r)U(r)u_l(r). \quad (3.66)$$

Escolhendo como soluções de 3.64 (para  $r > R$ ) e 3.65 as funções

$$u_l(r) = AF_l(kr) + BG_l(kr) \quad (3.67)$$

e

$$w_l(r) = F_l(kr) \quad (3.68)$$

respectivamente, obtermos a partir de 3.66

$$B = -\frac{1}{k} \int_0^\infty dr F_l(kr)U(r)u_l(r). \quad (3.69)$$

Se a função radial é normalizada como:

$$u_l(r) \stackrel{r>R}{\cong} e^{i\delta_l} [\cos \delta_l F_l(kr) + \sin \delta_l G_l(kr)], \quad (3.70)$$

a equação 3.69 se torna (substituindo 3.70 em 3.66):

$$e^{i\delta_l} \sin \delta_l = T_l = -\frac{1}{k} \int_0^\infty dr F_l(kr)U(r)u_l(r). \quad (3.71)$$

---

## 3.2. MÉTODO DE ONDAS PARCIAIS

Por outro lado, se  $u_l(r)$  for escrita como

$$u_l(r) \stackrel{r>R}{\cong} F_l(kr) + \tan \delta_l G_l(kr), \quad (3.72)$$

a equação 3.69 se torna:

$$\tan \delta_l = K_l = -\frac{1}{k} \int_0^\infty dr F_l(kr) U(r) u_l(r). \quad (3.73)$$

### 3.2.2 O limite de baixa energia

Vamos agora explorar o comportamento do *phase-shift* em um limite de baixa energia. Antes disso porém, vamos ilustrar por meio de um exemplo simples como calcular o *phase-shift*. Seja um potencial  $V(r)$  dado por:

$$V(r) = \begin{cases} V_0, & \text{se } r < R \\ 0, & \text{se } r > R. \end{cases} \quad (3.74)$$

Vamos definir também  $U_0$  como:

$$U_0 = \frac{2\mu}{\hbar^2} V_0, \quad (3.75)$$

e a equação radial de Schrödinger será dada por:

$$\frac{d^2 u_l(r)}{dr^2} + \left[ k^2 - U_0 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r) = 0 \text{ para } r < R \quad (3.76)$$

e

$$\frac{d^2 u_l(r)}{dr^2} + \left[ k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r) = 0 \text{ para } r > R. \quad (3.77)$$

A solução de 3.76, que vai a zero na origem é:

$$u_l(r) = C F_l(\mathbb{k}r), \quad (3.78)$$

com  $\mathbb{k}^2 = k^2 - U_0$ . A solução de 3.77 será:

$$u_l(r) = A F_l(kr) + B G_l(kr). \quad (3.79)$$

---

## 3.2. MÉTODO DE ONDAS PARCIAIS

Usando a condição de continuidade da solução e de sua derivada:

$$\begin{cases} \frac{d}{dr} u_l(R)_{r < R} = \frac{d}{dr} u_l(R)_{r > R} \rightarrow CF'_l(\mathbb{k}R) = AF'_l(kR) + BG'_l(kR), \\ u_l(R)_{r < R} = u_l(R)_{r > R} \rightarrow CF_l(\mathbb{k}R) = AF_l(kR) + BG_l(kR) \end{cases} \quad (3.80)$$

e definindo a derivada logaritmica  $L(r)$  como:

$$L(r) = \frac{\frac{d}{dr} \{u_l(r)\}_{r < R}}{u_l(r)_{r < R}} = \frac{u'_l(r)_{r > R}}{u_l(r)_{r > R}}, \quad (3.81)$$

no limite  $r = R$  teremos (usando o conjunto de equações 3.80):

$$L(R) = \frac{F'_l(kR) + (B/A)G'_l(kR)}{F_l(kR) + (B/A)G_l(kR)} = \frac{F'_l(\mathbb{k}R)}{F_l(\mathbb{k}R)}, \quad (3.82)$$

e o *phase-shift* pode ser resolvido fazendo:

$$\tan \delta_l = \frac{B}{A} = -\frac{F'(kR) - L(R)F_l(kR)}{G'_l(kR) - L(R)G_l(kR)}, \quad (3.83)$$

em que  $L(R)$  foi usado como:

$$L(R) = \frac{F'_l(\mathbb{k}R)}{F_l(\mathbb{k}R)}. \quad (3.84)$$

Este resultado foi obtido para um caso particular de potencial  $V(r)$ , mas a equação 3.83 pode ser usada maneira geral para qualquer potencial que é considerado nulo a medida que  $r$  se torna maior que  $R$  [30].

O limite de baixa energia ocorre quando a energia  $E$  com que o projétil é lançado é menor que a profundidade do potencial em questão. Neste caso, a função de onda dentro da região de potencial não dependerá de  $E$ , e a energia cinética total em qualquer raio será  $E + |V(r)|$  a qual será muito próxima de  $|V(r)|$  para baixas energias. Nas equações 3.41 podemos introduzir o comportamento de baixas energias ( $k \rightarrow 0$ ), e usando a equação 3.83:

$$\tan \delta_l \xrightarrow{k \rightarrow 0} \frac{(l+1) - RL_0(R)}{l + RL_0(R)} \frac{(kR)^{2l+1}}{[1.3.5 \dots (2l-1)]^2(2l+1)} \quad (3.85)$$

---

### 3.2. MÉTODO DE ONDAS PARCIAIS

com  $L_0(R)$  a derivada logarítmica de ordem zero. Assim, a medida que a energia se aproxima de zero, a tangente do *phase-shift* também se aproxima de zero da forma:

$$\tan \delta_l \propto k^{2l+1}. \quad (3.86)$$

Para  $l = 0$  (ondas do tipo S), a equação 3.85 dará:

$$\tan \delta_0 \xrightarrow{k \rightarrow 0} \frac{1 - RL_0(R) - 1}{L_0(R)} k = -ka, \quad (3.87)$$

em que  $a$  é denominado *comprimento de espalhamento* e definida por:

$$a = \frac{RL_0(R) - 1}{L_0(R)}. \quad (3.88)$$

No limite de baixa energia a função de onda  $u_l(r)$  externa será:

$$u_0(r) \stackrel{r \geq R}{\cong} e^{i\delta_0} \sin(kr + \delta_0) \xrightarrow{k \rightarrow 0} k(r - a) \quad (3.89)$$

de modo que  $a$  é o ponto mais próximo da origem no qual a função de onda externa ou sua extrapolação em direção à origem vai a zero. O significado físico de  $a$  é que no limite de baixa energia apenas funções de onda S fazem contribuições notáveis para a seção de choque, de modo que sua distribuição angular do espalhamento seja esfericamente simétrica e a seção de choque total dada por:

$$\sigma_{TOT} = (4\pi/k^2) \sin^2 \delta_0 \xrightarrow{k \rightarrow 0} 4\pi a^2 \quad (3.90)$$

### 3.3 Método Lippmann-Schwinger

A descrição teórica aqui apresentada segue as referências: [35, 34]. No método de ondas parciais, a função de onda de espalhamento  $\psi(\vec{r})$  é solução da equação de Schrödinger diferencial independente do tempo 3.27 que satisfaz as condições de contorno. Esta função também é solução de uma equação integral equivalente que incorpora tais condições de contorno. Esta equação integral é chamada de equação de Lippmann-Schwinger, que é escrita em termos da função de Green  $G(\vec{r}, \vec{r}')$ .

---

#### 3.3. MÉTODO LIPPMANN-SCHWINGER



Para descrever o processo de espalhamento neste método, usaremos uma hamiltoniana  $H$  da forma:

$$H = H_0 + V \quad (3.91)$$

de modo que  $H_0$  seja a hamiltoniana do sistema na ausência do potencial espalhador  $V$ . Então:

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2\mu}. \quad (3.92)$$

Os autoestados de  $H_0$  formam o conjunto de ondas planas  $|p\rangle$ , mas vamos considerar uma base  $|\phi\rangle$  qualquer pois estaremos interessados na descrição do espalhamento como um todo e então:

$$H_0|\phi\rangle = E|\phi\rangle, \quad (3.93)$$

a equação de Schrödinger independente do tempo será:

$$(H_0 + V)|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (3.94)$$

ou

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (3.95)$$

na qual podemos definir

$$\begin{aligned} k^2 &= \frac{2\mu E}{\hbar^2}, \\ U &= \frac{2\mu}{\hbar^2}V(r), \end{aligned} \quad (3.96)$$

e assim, podemos reescrever 3.95 da forma:

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\vec{r}) = U\psi(\vec{r}). \quad (3.97)$$

Esta equação está na formato de uma equação de Helmholtz. Uma maneira de resolve-la é fazer uso das funções de Green  $G(\vec{r}, \vec{r}')$  e resolvemos

$$(\nabla^2 + k^2)G(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) \quad (3.98)$$

ao invés de 3.97.

---

### 3.3. MÉTODO LIPPMANN-SCHWINGER

Suponha que possamos encontrar uma função de Green que obedeça a 3.98. Então poderemos escrever  $\psi(\vec{r})$  como:

$$\psi(\vec{r}) = \int G(\vec{r} - \vec{r}') U \psi(\vec{r}') d^3 r'. \quad (3.99)$$

Veja que é possível adicionar qualquer função  $\psi_0(\vec{r})$  à  $G(\vec{r}, \vec{r}')$  de maneira que  $(\nabla^2 + k^2)\psi_0(\vec{r}) = 0$ , então  $\psi_0(\vec{r}) + G(\vec{r}, \vec{r}')$  também será uma função de Green que obedece a 3.98.

Procedendo então, vamos resolver 3.98 para  $G(\vec{r})$  fazendo o uso da sua transformada de Fourier da  $G(\vec{r})$ , na forma:

$$G(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int e^{i\vec{s}\cdot\vec{r}} g(\vec{s}) d^3 \vec{s}. \quad (3.100)$$

usando isto na equação 3.98, teremos

$$(\nabla^2 + k^2)G(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi} \int (\nabla^2 + k^2)[e^{i\vec{s}\cdot\vec{r}} g(\vec{s}) d^3 \vec{s}]. \quad (3.101)$$

Sabendo que

$$\nabla^2 e^{i\vec{s}\cdot\vec{r}} = -s^2 e^{i\vec{s}\cdot\vec{r}}, \quad (3.102)$$

temos:

$$\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int (-s^2 + k^2)g(\vec{s})e^{i\vec{s}\cdot\vec{r}} d^3 \vec{s}. \quad (3.103)$$

Usando a forma integral para a função  $\delta(\vec{r})$  da forma:

$$\delta(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{s}\cdot\vec{r}} d^3 \vec{s}, \quad (3.104)$$

teremos finalmente:

$$\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int (-s^2 + k^2)g(\vec{s})e^{i\vec{s}\cdot\vec{r}} d^3 \vec{s} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{s}\cdot\vec{r}} d^3 \vec{s}, \quad (3.105)$$

e a partir de 3.105 podemos escrever  $g(\vec{s})$  como:

$$g(\vec{s}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}(-s^2 + k^2)}. \quad (3.106)$$

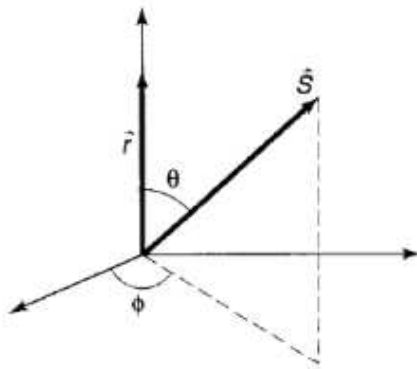
---

### 3.3. MÉTODO LIPPMANN-SCHWINGER

A função de Green  $G(\vec{r})$  ficará:

$$G(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{s}\cdot\vec{r}} \frac{d^3\vec{s}}{k^2 - s^2}. \quad (3.107)$$

Seguindo com a integração em  $s$ , podemos escolher o sistema de coordenadas esféricas  $(s, \theta, \phi)$ , com o eixo polar ao longo de  $\vec{r}$ . como mostrado na figura 3.2 Usando o produto  $\vec{s}\cdot\vec{r} = sr \cos \theta$  e o elemento de volume  $d^3\vec{s} = s^2 \sin \theta ds d\theta d\phi$  temos:



**Figura 3.2:** Coordenadas convenientes para a integral 3.107. A figura foi retirada da referência [34].

$$G(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\pi e^{isr \cos \theta} \sin \theta d\theta \int_0^\infty \frac{s^2}{(k^2 - s^2)} ds, \quad (3.108)$$

em que a integração em  $\phi$  é trivial resultando em  $2\pi$ . Resolvendo para  $\theta$

$$\int_0^\pi e^{isr \cos \theta} \sin \theta d\theta = -\frac{e^{isr \cos \theta}}{isr} \Big|_0^\pi = \frac{2 \sin(sr)}{sr}. \quad (3.109)$$

Então

$$\begin{aligned} G(\vec{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{2}{r} \int_0^\infty \frac{s \sin(sr)}{(k^2 - s^2)} ds \\ &= \frac{1}{4\pi^2 r} \int_{-\infty}^\infty \frac{s \sin(sr)}{k^2 - s^2} ds \end{aligned} \quad (3.110)$$

---

### 3.3. MÉTODO LIPPMANN-SCHWINGER

Escrevendo a função seno em termos da exponencial,

$$G(\vec{r}) = \frac{i}{8\pi^2 r} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{se^{isr} ds}{(s-k)(s+k)} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{se^{-isr} ds}{(s-k)(s+k)} \right] = \frac{i}{8\pi^2 r} [I_1 + I_2]. \quad (3.111)$$

As integrais  $I_1$  e  $I_2$  possuem singularidades (pólos) nos pontos  $s = \pm k$ , o que impede de realizar a integração diretamente nestes pontos. Faremos então o uso do teorema dos resíduos [35] que diz:

**Teorema dos Resíduos** : Seja  $f(z)$  uma função analítica no interior e ao longo de um contorno simples fechado  $C$ , exceto em um número finito de pontos singulares isolados  $z_1, \dots, z_n$  localizados no interior de  $C$ .

Se  $b_j = Res f(z_j)$  ( $j = 1, \dots, n$ ) são os respectivos resíduos de  $f(z)$  nestes pontos singulares, então,

$$\oint f(z) dz = 2\pi i \sum_{j=1}^n b_j = 2\pi i (b_1 + b_2 + \dots + b_n). \quad (3.112)$$

Para calcular esses resíduos associados aos pólos  $s = \pm k$ , usaremos o método de cálculo baseado em *pólos de ordem m* dado pela referência[35] como:

$$Res f(z_0) = \frac{1}{(m-1)!} \lim_{z \rightarrow z_0} \frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}} [(z - z_0)^m f(z)]. \quad (3.113)$$

Neste caso, tanto para  $I_1$  e  $I_2$  a ordem é  $m = 1$  então, para a integral  $I_1$ :

$$b_1 = Res(k) = \lim_{s \rightarrow k} \left[ \frac{se^{isr}}{s+k} \right] = \frac{e^{ikr}}{2}, \quad (3.114)$$

$$b_2 = Res(-k) = \lim_{s \rightarrow -k} \left[ \frac{se^{isr}}{s-k} \right] = \frac{e^{-ikr}}{2}. \quad (3.115)$$

Para a integral  $I_2$ :

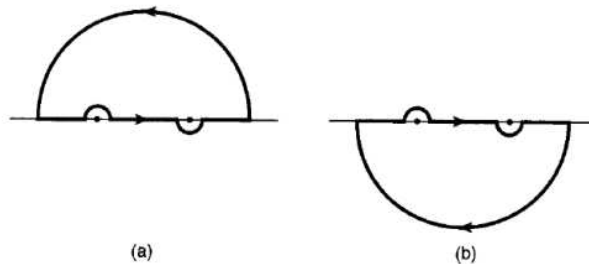
$$b'_1 = \lim_{s \rightarrow k} \left[ \frac{se^{-isr}}{s+k} \right] = \frac{e^{-ikr}}{2}, \quad (3.116)$$

$$b'_2 = \lim_{s \rightarrow -k} \left[ \frac{se^{-isr}}{s-k} \right] = \frac{e^{ikr}}{2}. \quad (3.117)$$

---

### 3.3. MÉTODO LIPPMANN-SCHWINGER

Para o caso da integral  $I_1$  a função  $e^{isr}$  vai pra zero quando  $s$  tem a parte imaginária muito grande positiva, então, o contorno passará acima do ponto  $s = k$ . Apenas o contorno neste ponto será considerado. Para o caso de  $I_2$ , a função  $e^{-isr}$  vai a zero quando  $s$  tem a parte imaginária negativa, então o contorno passará abaixo do ponto  $s = -k$  e apenas este é considerado para  $I_2$ . Essas situações estão mostradas na figura 3.3.



**Figura 3.3:** Representação dos contornos para as integrais  $I_1$  e  $I_2$ . A parte a é referente à integral  $I_1$  e a parte b à  $I_2$ . A figura foi retirada da referência [34].

Como o contorno do caso b da figura 3.3 está no sentido horário,  $I_2 \rightarrow -I_2$ . Assim, do teorema dos resíduos podemos escrever o resultado de  $I_1$  e  $I_2$  são dados por:

$$I_1 = \oint \frac{se^{isr} ds}{(s-k)(s+k)} = 2\pi b_1 = \pi i e^{ikr} \quad (3.118)$$

$$I_2 = - \oint \frac{se^{-isr} ds}{(s-k)(s+k)} = -2\pi b_2 = -\pi i e^{ikr} \quad (3.119)$$

Então, voltando à equação 3.111 e usando 3.118 e 3.119, chegamos a

$$G(\vec{r}) = -\frac{e^{ikr}}{4\pi r}. \quad (3.120)$$

Esta é a função de Green que satisfaz 3.98. A equação geral então é dada por:

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) - \frac{2\mu}{\hbar^2} \int \frac{e^{ik(\vec{r}-\vec{r}')}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} V(r') \psi(\vec{r}') d^3r', \quad (3.121)$$

### 3.3. MÉTODO LIPPMANN-SCHWINGER

com  $\psi_0(\vec{r})$  satisfazendo a equação de Schrödinger para partícula livre

$$(\nabla^2 + k^2)\psi_0(\vec{r}) = 0. \quad (3.122)$$

No processo de espalhamento, estamos interessados em estudar o efeito do potencial espalhador  $V(r)$  num ponto distante do alcance do potencial, ou seja,

$$|\vec{r}| \gg |\vec{r}'| \quad (3.123)$$

introduzindo  $|\vec{r}| = x$  e  $|\vec{r}'| = x'$  e  $\alpha$ , que é o ângulo entre os vetores  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$  teremos para  $x \gg x'$ :

$$|\vec{r} - \vec{r}'| = \sqrt{x^2 - 2xx' \cos \alpha + x'^2} \quad (3.124)$$

$$= x \left( 1 - \frac{2x'}{x} \cos \alpha + \frac{x'^2}{x^2} \right)^{1/2} \quad (3.125)$$

$$\simeq x - \vec{x} \cdot \vec{r}' \quad (3.126)$$

em que

$$\vec{x} \equiv \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}. \quad (3.127)$$

definindo também  $\vec{k}' \equiv k\vec{x}$  obtemos,

$$e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|} \simeq e^{ikr} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'}, \quad (3.128)$$

para grandes valores de  $x$ . É legítimo então substituir  $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$  por  $1/x$ . Finalmente, para grandes valores de  $x$ :

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) - \frac{2\mu}{4\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} \psi(\vec{r}') V(r') d^3r'. \quad (3.129)$$

Uma vez que a função  $\psi_0(\vec{r})$  é equivalente à uma onda plana,  $\psi_0(\vec{r}) = Ae^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  podemos comparar 3.129 com 3.14 e então identificar a amplitude de onda espalhada  $f(\theta, \phi)$  como:

$$f(\theta, \phi) = -\frac{2\mu}{4\pi\hbar^2 A} \int e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} \psi(\vec{r}') V(r') d^3r', \quad (3.130)$$

---

### 3.3. MÉTODO LIPPMANN-SCHWINGER

com  $A$  sendo a constante de normalização de  $\psi_0(\vec{r})$ . Para encontrar a seção de choque diferencial, basta usarmos novamente a expressão 3.26.

### 3.4 Método de Frações Continuadas

Usaremos neste trabalho o método denominada frações continuadas para resolver a equação de Lippmann-Schwinger encontrada na seção anterior. Este método aplicado à física atômica foi proposto por T. Horáček e T. Sasakawa [32]. Este é um método iterativo e tem por objetivo calcular os elementos de matriz  $K_l$  que se relaciona com o phase-shift da forma:

$$K_l = \tan \delta_l = -\frac{1}{k} \int_0^\infty dr F_l(kr) U(r) u_l(r). \quad (3.131)$$

Seja um potencial local ou não local de espalhamento  $U(r)$ . A equação de espalhamento 3.129 pode ser escrita mais simplesmente como

$$\psi = \psi_0 + GU\psi \quad (3.132)$$

em que  $\psi_0$  é a função de onda incidente,  $\psi$  a função espalhada e  $G$  sendo a função de Green [32] definida por:

$$G = -\frac{1}{k} \times \begin{cases} F_l(kr)G_l(kr'), & r' > r \\ F_l(kr')G_l(kr), & r > r' \end{cases} \quad (3.133)$$

$F_l(kr)$  e  $G_l(kr)$  as funções de Bessel e Neumann esféricas, e  $\psi_0$  a solução para o sistema na ausência do potencial espalhador  $U$ . A proposta de [32] é calcular os elementos de matriz  $K_l$

$$K_l = \langle \psi_0 | U | \psi \rangle \quad (3.134)$$

que se relaciona com o *phase-shift* da forma como em 3.131.

Na primeira aproximação de Born, a função de onda de espalhamento é dada pela onda plana incidente, então, o termo  $\langle \psi_0 | U | \psi \rangle$  deve ser diferente de zero. Com isso,

defini-se um potencial  $U^{(1)}$  dado por:

$$U^{(1)} = U - \frac{U|\psi_0\rangle\langle\psi_0|U}{\langle\psi_0|U|\psi_0\rangle}. \quad (3.135)$$

Colocando essa expressão em 3.132 obtemos:

$$\psi = \psi_0 + GU|\psi_0\rangle \frac{\langle\psi_0|U|\psi\rangle}{\langle\psi_0|U|\psi_0\rangle} + GU^{(1)}|\psi\rangle. \quad (3.136)$$

A solução para  $|\psi\rangle$  pode ser expressa como:

$$\psi = \psi_0 + (1 - GU^{(1)})^{-1}GU|\psi_0\rangle \frac{\langle\psi_0|U|\psi\rangle}{\langle\psi_0|U|\psi_0\rangle}, \quad (3.137)$$

onde foi usado a seguinte propriedade:

$$U^{(1)}|\psi_0\rangle = 0, \langle\psi_0|U^{(1)} = 0. \quad (3.138)$$

Definindo agora as seguintes funções:

$$\begin{aligned} \psi_0^{(1)} &= GU\psi \\ \psi^{(1)} &= (1 - GU^{(1)})^{-1}\psi_0^{(1)} \end{aligned} \quad (3.139)$$

e usando 3.139 podemos escrever 3.137 como

$$\psi = \psi_0 + \psi^{(1)} \frac{\langle\psi_0|U|\psi\rangle}{\langle\psi_0|U|\psi_0\rangle}. \quad (3.140)$$

Multiplicando por  $\langle\psi_0|U$  à esquerda em ambos os lados da equação 3.140, obteremos:

$$\langle\psi_0|U|\psi\rangle = K = \frac{(\langle\psi_0|U|\psi_0\rangle)^2}{\langle\psi_0|U|\psi_0\rangle - \langle\psi_0|U|\psi^{(1)}\rangle}, \quad (3.141)$$

que pode ser substituída em 3.140 resultando finalmente em:

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + \psi^{(1)} \frac{\langle\psi_0|U|\psi_0\rangle}{\langle\psi_0|U|\psi_0\rangle - \langle\psi_0|U|\psi^{(1)}\rangle}. \quad (3.142)$$

---

### 3.4. MÉTODO DE FRAÇÕES CONTINUADAS



E, com essas equações, termina-se o primeiro passo do método, que permite encontrar a matriz  $K$  em uma primeira aproximação. Para ir além, podemos seguir um procedimento similar, se notarmos que a função  $\psi^{(1)}$  satisfaz a equação de Lippmann-Schwinger

$$\psi^{(1)} = \psi_0^{(1)} + GU^{(1)}\psi^{(1)}, \quad (3.143)$$

que é do mesmo tipo que a equação 3.132. Seguindo o mesmo procedimento, podemos definir o potencial  $U^{(2)}$ , a função  $\psi_0^{(2)}$  e  $\psi^{(2)}$  por:

$$U^{(2)} = U^{(1)} - \frac{U^{(1)}|\psi_0^{(1)}\rangle\langle\psi_0^{(1)}|U^{(1)}}{\langle\psi_0^{(1)}|U^{(1)}|\psi_0^{(1)}\rangle}, \quad (3.144)$$

$$\psi_0^{(2)} = GU^{(1)}\psi_0^{(1)}, \quad (3.145)$$

e

$$\psi^{(2)} = (1 - GU^{(2)})^{-1}\psi_0^{(2)}. \quad (3.146)$$

O potencial  $U^{(2)}$  é ortogonal à ambos  $\psi_0$  e  $\psi_0^{(1)}$

$$U^{(2)}|\psi_0\rangle = U^{(2)}|\psi_0^{(1)}\rangle = 0, \quad (3.147)$$

$$\langle\psi_0|U^{(2)} = \langle\psi_0^{(1)}|U^{(2)} = 0.$$

Procedendo de maneira similar, podemos encontrar as seguintes equações para  $\psi^{(1)}$  e  $\psi^{(2)}$ :

$$\psi^{(1)} = \psi_0^{(1)} + \psi^{(2)} \frac{\langle\psi_0^{(1)}|U^{(1)}|\psi_0^{(1)}\rangle}{\langle\psi_0^{(1)}|U^{(1)}|\psi_0^{(1)}\rangle - \langle\psi_0^{(1)}|U^{(1)}|\psi_0^{(2)}\rangle}, \quad (3.148)$$

$$\psi^{(2)} = \psi_0^{(2)} + GU^{(2)}\psi^{(2)}. \quad (3.149)$$

Este procedimento pode ser repetido e após  $N$  passos teremos:

$$\psi^{(N)} = \psi_0^{(N)} + \psi^{(N+1)} \frac{\langle\psi_0^{(N)}|U^{(N)}|\psi_0^{(N)}\rangle}{\langle\psi_0^{(N)}|U^{(N)}|\psi_0^{(N)}\rangle - \langle\psi_0^{(N)}|U^{(N)}|\psi_0^{(N+1)}\rangle},$$

$$\psi_0^{(N+1)} = GU^{(N)}\psi_0^{(N)}, \quad (3.150)$$

---

### 3.4. MÉTODO DE FRAÇÕES CONTINUADAS

$$\psi^{(N+1)} = \psi_0^{(N+1)} + GU^{(N+1)}\psi^{(N+1)}.$$

O operador  $U^{(N)}$  é ortogonal à  $\psi_0, \psi_0^{(1)}, \psi_0^{(2)}, \dots, \psi_0^{(N+1)}$

$$U^{(N)}|\psi_0^{(i)}\rangle = 0, \quad (3.151)$$

$$i = 0, 1, \dots, N - 1$$

portanto, o operador  $U^{(N)}$  se torna cada vez mais fraco, à medida que N aumenta. Podemos interromper o procedimento após um número M de passos e, negligenciado os termos  $GU^{(M)}\psi^{(M)}$  podemos definir:

$$\psi^{(M)} \simeq \psi_0^{(M)}, \quad (3.152)$$

e usando a equação 3.150 podemos construir a função  $\psi$ . Na prática, o cálculo da amplitude de espalhamento é mais simples que a função de onda. De acordo com 3.150 para  $\psi_0^{(N+1)}$  e 3.151 obtemos as seguintes relações

$$\langle \psi_0^{(N)} | U^{(N)} | \psi_0^{(N+2)} \rangle = \langle \psi_0^{(N+1)} | U^{(N+1)} | \psi_0^{(N+1)} \rangle$$

$$\langle \psi_0^{(N)} | U^{(N)} | \psi_0^{(N+M)} \rangle = 0; M = 3, 4, \dots \quad (3.153)$$

Aqui,  $\psi_0^{(0)} = \psi_0$  e  $U^{(0)} = U$ .

Definindo a amplitude parcial  $K_i (i = 1, 2, \dots)$  por

$$K_i = \langle \psi_0^{(i-1)} | U^{(i-1)} | \psi^{(i)} \rangle \quad (3.154)$$

e usando 3.150 e 3.153 podemos expressar  $K_i$  como

$$K_i = \langle \psi_0^{(i-1)} | U^{(i-1)} | \psi_0^{(i)} \rangle + \frac{\langle \psi_0^{(i)} | U^{(i)} | \psi^{(i)} \rangle^2}{\langle \psi_0^{(i)} | U^{(i)} | \psi^{(i)} \rangle - K_{i+1}}, \quad (3.155)$$

com  $K_1$  sendo dado por 3.155 e se relaciona com K por:

$$K = K_B + K_1 \frac{K_B}{K_B - K_1}, \quad (3.156)$$

---

### 3.4. MÉTODO DE FRAÇÕES CONTINUADAS

em que

$$K_B = \langle \psi_0 | U | \psi_0 \rangle.$$

Uma vez que a parte principal do método proposto é calcular  $K$  da equação 3.155, o método é chamado de *Método de Frações Continuadas*. Com  $K_1$  calculada, a função  $\psi$  pode ser encontrada usando  $\psi^{(1)}$  da equação 3.142, ou seja,

$$\psi = \psi_0 + \psi^{(1)} \frac{K_B}{K_B - K_1}. \quad (3.157)$$

### Resumo do processo iterativo

A equação 3.155 para  $K_i$  é a mais importante do método MCF. Para a iteração  $i = 1$ ,  $K_1$  é calculado fazendo  $K_2 = 0$  em 3.155:

$$K_1 = \langle \psi_0 | U | \psi_0^{(1)} \rangle + \langle \psi_0^{(1)} | U^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle \quad (3.158)$$

com isso, armazena-se estas duas integrais e a função  $\psi_0^{(1)}$  na memória.

**i=2**

$$K_2 = \langle \psi_0^{(1)} | U^{(1)} | \psi_0^{(2)} \rangle + \langle \psi_0^{(2)} | U^{(2)} | \psi_0^{(2)} \rangle \quad (3.159)$$

e, devemos escrever também  $K_1$  como:

$$K_1 = \langle \psi_0 | U^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle + \frac{\langle \psi_0^{(1)} | U^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle^2}{\langle \psi_0^{(1)} | U^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle - K_2} \quad (3.160)$$

com  $K_2$  em 3.160 dado por 3.159

**i=N**

Na sequencia  $i = N$ , devemos calcular as funções  $\psi_0^{(N)}$ , e as integrais  $\langle \psi_0^{(N-1)} | U^{(N-1)} | \psi_0^{(N)} \rangle$  e  $\langle \psi_0^{(N)} | U^{(N)} | \psi_0^{(N)} \rangle$  e apaga-se da memória as funções  $\psi_0^{(N-1)}$ . Fazendo  $K_{N-1} = 0$ , calcula-se  $K_N, K_{N-1}, \dots, K_1$  usando as integrais armazenadas  $\langle \psi_0^{(i-1)} | U^{(i-1)} | \psi_0^{(i)} \rangle$  e  $\langle \psi_0^{(i)} | U^{(i)} | \psi_0^{(i)} \rangle$  para  $i = 1, 2, \dots, N$  e volte à equação da amplitude de espalhamento

---

### 3.4. MÉTODO DE FRAÇÕES CONTINUADAS

$K_N$  dada pela equação 3.155. O programa foi reescrito de forma que o potencial  $U(r)$  é inserido na forma de uma grade numérica e a partir disso são feitas as iterações para o cálculo de  $K_l$ . Em particular, neste trabalho foi utilizado o total de 6 iterações. Com a matriz de espalhamento  $K_l$  calculada, foi possível obter a seção de choque diferencial a partir da equação 3.131, em que o potencial  $U(r)$  foi construído utilizando a abordagem FNMC que será discutida no próximo capítulo.

## Capítulo 4

# Metodologia de Construção do Potencial

Como descrito no capítulo anterior estamos interessados em resolver a equação de espalhamento por um potencial. Neste capítulo vamos descrever a metodologia usada na construção do potencial de interação entre o  $e^+$  com as moléculas  $H_2$  e  $N_2$ . O modelo mais usual para tratar moléculas é chamado *Modelo Adiabático*. Nele, os núcleos são mais pesados quando comparados com elétrons e por isso, os elétrons se adaptariam rapidamente (adiabaticamente) ao movimento nuclear. Esta aproximação também permite que haja uma divisão do problema molecular em problema eletrônico e nuclear, ao introduzir o Hamiltoniano eletrônico, que é um operador de energia que possui uma dependência paramétrica das coordenadas nucleares [36]. A definição deste operador por sua vez, se dá ao desprezar os movimentos nucleares, que é a chamada *Aproximação de Born-Oppenheimer* (ABO), caso particular do Aproximação Adiabática. Tal abordagem é considerada inadequada para o tratamento de sistemas que apresentam núcleos leves. Quando sistemas de interesse possuem massas nucleares muito pequenas é preciso incluir os efeitos da massa nuclear finita que são abandonados na ABO. Uma maneira de incluir esses efeitos é usar a *Diagonal Born-Oppenheimer Corrections* (DBOC) (Correções Born Oppenheimer Adiabáticas Diagonais) [37].

Este procedimento evita a mistura de coordenadas eletrônicas nucleares e será visto com mais detalhe, no decorrer deste capítulo. Uma outra maneira de incluir efeitos de correção adiabática também nas funções eletrônicas é através da *Finite Nuclear Mass*

---

*Correction* FNMC (Correção de Massa Nuclear Finita) [15], onde os efeitos da massa nuclear finita são incluídos juntamente ao cálculo das superfícies de energia potencial e das funções eletrônicas. Nesta abordagem, os sistemas  $e^+H_2$  e  $e^+N_2$  podem ser entendidos como moléculas triatômicas, pois o  $e^+$  pode ser tratado como um núcleo leve. A FNMC difere da DBOC por manter a característica variacional nos cálculos e no qual as funções de onda são aproximadas das autofunções da hamiltoniana total ao invés de serem apenas da hamiltoniana Born Oppenheimer.

A DBOC não modifica a função de onda, ou seja, todos os cálculos de propriedades moleculares não são afetadas pela correção de movimento nuclear. A correção FNMC é importante pois nesta abordagem a Hamiltoniana eletrônica contém um termo que leva em consideração a massa nuclear (que é desprezado na Aproximação de Born-Oppenheimer), logo essa abordagem é útil para o tratamento de sistemas moleculares de núcleos leves.

Na sequência deste capítulo descreveremos a teoria de Born-Huang que fornece equações acopladas para o tratamento de sistemas moleculares, apresentaremos brevemente a correção DBOC e descreveremos com mais detalhe correção de massa nuclear finita FNMC que será utilizada neste trabalho para a obtenção do potencial de interação entre o  $e^+$  e as moléculas  $H_2$  e  $N_2$ . Este potencial será utilizado para a solução da equação de espalhamento e obtenção da seção de choque integral, no qual utilizaremos o método MCF já discutido no capítulo anterior.

---

## 4.1 A Teoria de Born-Huang

Descreveremos abaixo, toda esta teoria, onde usamos a referência [36]. A teoria de Born-Huang descreve sistemas moleculares escrevendo a função de onda molecular como uma combinação linear de funções eletrônicas.

Seja uma base de funções eletrônicas  $\Phi_k(\vec{r}, \vec{R})$  onde  $\vec{r}$  representa o conjunto de coordenadas eletrônicas,  $\vec{R}$  coordenadas nucleares e a barra inferior significa que a dependência nas coordenadas nucleares é paramétrica. É possível escrever a função de onda molecular como:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi_k(\vec{R}) \Phi_k(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi_k \Phi_k, \quad (4.1)$$

em que  $\chi_k(\vec{R})$  são funções nucleares desconhecidas. Queremos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para a função molecular  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ :

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (4.2)$$

Para o caso de uma molécula diatômica, o Hamiltoniano  $H$  será da forma:

$$H = -\frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \frac{\nabla_B^2}{2M_B} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V_{ele} + \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (4.3)$$

onde foi utilizado o sistema de unidades atômicas (massa, carga eletrônica, raio de Bohr e constante de Planck iguais à 1). Os índices A e B representam os núcleos, e  $M_A$  e  $M_B$  suas respectivas massas. Já o índice  $i$  representa os elétrons. O termo  $V_{ele}$  representa todos os potenciais eletrostáticos e o último termo é a repulsão nuclear, com  $R$  sendo a distância entre os núcleos A e B. Para escrever este mesmo hamiltoniano num sistema de coordenadas cuja origem coincide com o centro de massa da molécula, MOL podemos fazer o seguinte: usando um sistema de coordenadas cartesianas para descrever as posições dos átomos A e B. Seja  $\vec{r}_A \equiv (x_A, y_A, z_A)$ ,  $\vec{r}_B \equiv (x_B, y_B, z_B)$ ,  $\vec{R} \equiv (x, y, z)$  e  $\vec{r} \equiv (X, Y, Z)$ . Com  $\vec{r}$  o vetor que liga a origem ao centro de massa da molécula dado por:

$$\vec{r} = \frac{(M_A \vec{r}_A + M_B \vec{r}_B)}{M_A + M_B} \quad (4.4)$$

Ainda temos,

$$\begin{aligned}\vec{X} &= \frac{(M_A x_A + M_B x_B)}{M_A + M_B} \\ \vec{Y} &= \frac{(M_A y_A + M_B y_B)}{M_A + M_B} \\ \vec{Z} &= \frac{(M_A z_A + M_B z_B)}{M_A + M_B}\end{aligned}\tag{4.5}$$

Lembrando que  $\nabla_A \equiv (\partial/\partial x_a, \partial/\partial y_a, \partial/\partial z_a)$  e que  $\nabla_A^2 \equiv (\partial^2/\partial x_a^2, \partial^2/\partial y_a^2, \partial^2/\partial z_a^2)$ , podemos encontrar :

$$\frac{\partial}{\partial x_A} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{M_A}{M_A + M_B} \frac{\partial}{\partial X}\tag{4.6}$$

e de modo similar para B:

$$\frac{\partial}{\partial x_B} = -\frac{\partial}{\partial x} + \frac{M_B}{M_A + M_B} \frac{\partial}{\partial X}\tag{4.7}$$

e também para as demais coordenadas. Portanto,

$$\frac{\partial^2}{\partial x_A^2} = \frac{M_A^2}{(M_A + M_B)^2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{2M_A}{M_A + M_B} \frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}\tag{4.8}$$

e

$$\frac{\partial^2}{\partial x_B^2} = \frac{M_B^2}{(M_A + M_B)^2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{2M_B}{M_A + M_B} \frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}\tag{4.9}$$

e assim por diante para  $y_A, y_B$  e  $z_A, z_B$ . Desse forma, podemos escrever os operadores  $\nabla_A^2$  e  $\nabla_B^2$  como:

$$\nabla_A^2 = \frac{M_A^2}{(M_A + M_B)^2} \nabla_r^2 + \frac{2M_A}{M_A + M_B} \nabla_r \cdot \nabla_R + \nabla_R^2\tag{4.10}$$

$$\nabla_B^2 = \frac{M_B^2}{(M_A + M_B)^2} \nabla_r^2 - \frac{2M_B}{M_A + M_B} \nabla_r \cdot \nabla_R + \nabla_R^2\tag{4.11}$$

---

#### 4.1. A TEORIA DE BORN-HUANG



e usando 4.10 e 4.11 em 4.3 obteremos:

$$H = -\frac{1}{2\mu_{AB}}\nabla_R^2 - \frac{1}{2M}\sum_{i,j}\nabla_i\cdot\nabla_j - \sum_i\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{ele} + \frac{Z_A Z_B}{R}. \quad (4.12)$$

Ou de forma sucinta como:

$$H = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j}\frac{1}{2M}\vec{\nabla}_i\cdot\vec{\nabla}_j - \sum_i\frac{\nabla_i^2}{2} + V, \quad (4.13)$$

onde  $\mu_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$  é a massa reduzida dos núcleos, o segundo termo de 4.13 é chamado de *polarização de massa* e M é a massa total dos mesmos. O operador  $\nabla_R^2$  é o laplaciano nas coordenadas relativas nucleares e V é dado por:

$$V = V_{ele} + \frac{Z_A Z_B}{R}. \quad (4.14)$$

É conveniente visualizar 4.13 como:

$$H = T_N + H_{ele} \quad (4.15)$$

onde  $T_N$  representa a energia cinética nuclear e  $H_{ele}$  faz referência a parte puramente eletrônica. O segundo termo em 4.13 é chamado de *polarização de massa* e surge devido às mudanças no sistema de coordenadas.

Usando agora a seguinte relação:

$$\nabla_R^2 \chi \Phi = \Phi \nabla_R^2 \chi + \chi \nabla_R^2 \Phi + 2\vec{\nabla}_R \chi \cdot \vec{\nabla}_R \Phi \quad (4.16)$$

e substituindo o hamiltoniano 4.13 na equação 4.2, obtemos:

$$\begin{aligned} & \sum_l \left[ \frac{1}{2\mu_{AB}} (\Phi_l \nabla_R^2 \chi_l + (\nabla_R^2 \Phi_l) \chi_l + 2\vec{\nabla}_R \chi_l \cdot \vec{\nabla}_R \Phi_l) \right. \\ & \left. - \frac{1}{2M} \left( \sum_{i,j} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \Phi_l \right) \chi_l - \frac{1}{2} \chi_l \sum_i \nabla_i^2 \Phi_l + V \Phi_l \chi_l \right] = E \sum_l \Phi_l \chi_l. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Multiplicando agora à esquerda por  $\Phi_k^*$  e integrando sobre as coordenadas eletrônicas,

---

#### 4.1. A TEORIA DE BORN-HUANG

teremos

$$\begin{aligned}
& \sum_l \left[ -\frac{1}{2\mu_{AB}} (\langle \Phi_k | \Phi_l \rangle \nabla_R^2 \chi_l + \langle \Phi_k | \nabla_R^2 | \phi_l \rangle \chi_l) \right. \\
& \quad \left. + 2 \langle \Phi_k | \vec{\nabla}_R | \Phi_l \rangle \cdot \vec{\nabla}_R \chi_l \right] - \frac{1}{2M} \sum_{i,j} \langle \Phi_k | \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j | \Phi_l \rangle \chi_l \\
& \quad \frac{1}{2} \sum_i \langle \Phi_k | \nabla_i^2 | \Phi_l \rangle \chi_l + \langle \Phi_k | V | \Phi_l \rangle \chi_l = E \sum_l \langle \Phi_k | \Phi_l \rangle \chi_l.
\end{aligned} \tag{4.18}$$

Usando o fato de que a base é ortonormal,  $\langle \phi_k | \phi_l \rangle = \delta_{kl}$  e usando a notação  $\langle \phi_k | A | \phi_l \rangle \equiv A_{kl}$ , chegamos a:

$$\begin{aligned}
& \left\{ -\frac{1}{2\mu_{AB}} [\nabla_R^2 + (\nabla_R^2)_{kk} + 2(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R] - \frac{1}{2M} (\Sigma_{i,j} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j)_{kk} \chi_k - \frac{1}{2} (\Sigma_i \nabla_i^2)_{kk} + V_{kk} - E \right\} \chi_k \\
& \quad = \sum_{l \neq k} \left\{ \frac{1}{2\mu_{AB}} [(\nabla_R^2)_{kl} + 2(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R] + \frac{1}{2M} (\Sigma_{i,j} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j)_{kl} + \frac{1}{2} (\Sigma_i \nabla_i^2)_{kl} - V_{kl} \right\} \chi_l
\end{aligned} \tag{4.19}$$

Tendo em vista a forma de 4.13, podemos reescrever os termos da equação acima da forma

$$H_{kk} = -\frac{(\nabla_R^2)_{kk}}{2\mu_{AB}} - \frac{1}{2M} \Sigma_{i,j} (\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j)_{kk} - \frac{1}{2} \Sigma_i (\nabla_i^2)_{kk} + V_{kk} \tag{4.20}$$

$$H_{kl} = -\frac{(\nabla_R^2)_{kl}}{2\mu_{AB}} - \frac{1}{2M} \Sigma_{i,j} (\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j)_{kl} - \frac{1}{2} \Sigma_i (\nabla_i^2)_{kl} + V_{kl}, \tag{4.21}$$

de forma que a equação 4.19 se resume à:

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} - E \right\} \chi_k = \sum_{l \neq k} \left\{ -H_{kl} + \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} \right\} \chi_l. \tag{4.22}$$

As equações 4.19 e 4.22 são chamadas de equações acopladas, no qual as soluções exatas levariam para as funções nucleares  $\chi_k$  e a energia total E de cada estado molecular. As soluções destas equações se dão com o uso de aproximações moleculares. Uma delas é a chamada *aproximação adiabática*. Nesta abordagem é assumido total

---

#### 4.1. A TEORIA DE BORN-HUANG

desacoplamento dos estados eletrônicos, de forma que a função molecular dos estados se torna;

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi_k \phi_k \equiv \psi_{ad}. \quad (4.23)$$

Assim a equação 4.22 se torna:

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} - E \right\} \chi_k = 0 \quad (4.24)$$

que é uma expressão equivalente à equação de Schrödinger para uma partícula de massa  $\mu_{AB}$  se movendo numa região de potencial  $U_k(R)$  dado por:

$$U_k(R) = H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}}. \quad (4.25)$$

Lembrando que as funções são ortogonais e reais, ou seja:

$$\langle \phi_k | \phi_k \rangle = 1 \rightarrow \vec{\nabla}_R \langle \phi_k | \phi_k \rangle = 0 \quad (4.26)$$

então,

$$(\vec{\nabla}_R)_{kk} = 0 \quad (4.27)$$

o que nos leva à:

$$U_k(R) = H_{kk} \quad (4.28)$$

que são conhecidas como *superfícies de energia potencial* (SEP).

A partir de uma escolha de funções de base  $\{\phi_k\}$  geramos as equações acopladas e não necessariamente precisamos da aproximação adiabática para isso e qualquer forma de  $H_{ele}$  permitirá que o produto  $\chi\phi$  como solução. Note que  $H_{kk} = (T_N)_{kk} + (H_{ele})_{kk}$ , ou seja,  $H_{kk}$  dependerá da escolha de  $H_{ele}$  [36]. Esta escolha é denominada por *representação*. Uma representação muito utilizada é a chamada *representação de Born-Oppenheimer*. Nesta representação,  $H_{ele}$  tem a forma:

$$H_{ele} \equiv H_{BO} = \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V \quad (4.29)$$

---

#### 4.1. A TEORIA DE BORN-HUANG

e podemos escrever os operadores  $H_{kk}$  e  $H_{kl}$  levando em conta a forma 4.29. Logo,

$$H_{kl} = (\epsilon_{BO})_{kl} \delta_{kl} + \left( -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{1}{2M} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \right). \quad (4.30)$$

Usando esse resultado nas equações acopladas, obteremos o sistema de equações acopladas na *representação* Born-Oppenheimer. Que são elas:

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + (\epsilon_{BO})_k + \left( -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kk} - E \right\} \chi_k \\ &= \sum_{l \neq k} \left\{ \left( \frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kl} + \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} \right\} \chi_l. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Usando agora a aproximação adiabática ( $k = l$ ):

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + (\epsilon_{BO})_k + \left( -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kk} - E \right\} \chi_k = 0, \quad (4.32)$$

obteremos a equação nuclear na aproximação adiabática Born-Oppenheimer. Se desprezarmos o termo de que contém a massa nuclear:

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + (\epsilon_{BO})_k - E \right\} \chi_k = 0; \quad (4.33)$$

$$H_{BO}(\phi_{BO})_k = (\epsilon_{BO})_k (\phi_{BO})_k. \quad (4.34)$$

E assim obtemos o que se convencionou a chamar de *Aproximação Born-Oppenheimer*. As superfícies de energia potencial são dadas agora por:

$$U_k(\vec{R}) = (\epsilon_{BO})_k(\vec{R}). \quad (4.35)$$

Esta aproximação a princípio despreza todos os termos que contém massa nuclear da hamiltoniana e das  $U_k(\vec{R})$ . Uma correção apropriada para incluir estes termos é chamada DBOC. Esta correção escreve o termo de polarização de massa em uma con-

tribuição diagonal e outra não diagonal, quanto aos índices eletrônicos da forma

$$DBOC(\vec{R}) = \left( -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2M} - \sum_{i \neq j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kk}. \quad (4.36)$$

Nesta abordagem os efeitos de correção adiabática são incluídos de maneira perturbativa nas SEPs e a função eletrônica não carrega nenhuma informação desta correção. Para melhorar essa descrição e incluir estes efeitos adiabáticos também nas funções eletrônicas é preciso fazer com que as funções eletrônicas também sejam autofunções do hamiltoniano total, o que significa tomar  $H_{kl} = 0$ . Esta hipótese foi proposta por Pack e Hirschfelder [38], num contexto variacional em que na função de onda produto em 4.23 o termo eletrônico  $\phi_k$  fosse obtido variacionalmente em relação à hamiltoniana total. Como consequência, a energia da SEP teria uma dependência com os números quânticos vibracional e rotacional. Cada nível de energia estaria associado a uma única SEP.

Baseado nesta proposta, foi desenvolvida a FNMC, na qual o Hamiltoniano total é transformado em uma forma eletrônica e contém um termo dependente das massas nucleares. De modo que os efeitos dessa correção também são levados em conta nos estados eletrônicos. Esta metodologia é descrita a seguir.

## 4.2 O Hamiltoniano Eletrônico Modelo: A FNMC

Seja uma molécula constituída por  $m$  núcleos e  $n$  elétrons, dado que  $n = n_A + n_B + \dots$  onde  $n_A, n_B, \dots$  representam o número de elétrons presentes nos núcleos A, B, ... e assim por diante. A hamiltoniana que descreve esse sistema, num referencial do laboratório é dada por:

$$H_{lab} = - \sum_A^m \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V = - \sum_A^m \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + H_{BO}. \quad (4.37)$$

Assumindo que podemos eliminar o movimento do centro de massa de cada átomo em separado, ou seja, considerando que a conservação do momento linear seja feita em cada átomo separado, teremos um átomo genérico  $\vec{\nabla}_A = -\sum_i^{n_A} \vec{\nabla}_i$ ,  $\nabla_A^2 \simeq \sum_i^{n_A} \nabla_i^2$ . O

---

### 4.2. O HAMILTONIANO ELETRÔNICO MODELO: A FNMC

hamiltoniano em 4.37 pode ser escrito como:

$$H_{mol} = H = - \sum_{j=1}^{n_A} \frac{\nabla_j^2}{2M_A} - \sum_{k=n_A+1}^{n_A+n_B} \frac{\nabla_k^2}{2M_B} + \dots - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (4.38)$$

Esta forma do Hamiltoniano distingue os elétrons pertencentes a um átomo particular. Para solucionar isso, postula-se que os elementos de matriz do termo de correção vão ser nulos quando este envolver diferentes átomos. Simbolicamente, isso significa fazer:

$$H = \sum_A^m \left( - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2M_A} |\phi_A\rangle\langle\phi_A| \right) - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (4.39)$$

Em que  $|\phi_A\rangle\langle\phi_A|$  garante que a soma nos índices eletrônicos é feita apenas para um mesmo núcleo. Os autovalores de 4.39 são obtidos para cada distância  $R = R_{AB}$  da forma

$$\epsilon_k(R) = \frac{\langle\phi_k|H|\phi_k\rangle}{\langle\phi_k|\phi_k\rangle}, \quad (4.40)$$

em que as  $\phi_k$  são autofunções eletrônicas que dependem parametricamente de  $R$  e  $\epsilon_k(R)$  formarão a SEP.

A equação nuclear passa a ser:

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + \epsilon_k(R) - E \right\} \chi_k(R) = 0. \quad (4.41)$$

A Hamiltoniana em 4.39 é puramente eletrônica embora contenha contribuições da massa nuclear. Isso é o que torna esta abordagem útil para o tratamento de sistemas com núcleos leves, como sistemas positrônicos [39, 40]. Uma vez que a massa do  $e^+$  é idêntica à massa do elétron, a contribuição do termo entre parênteses na equação 4.39 é significativo. Essa metodologia tem sido utilizada no tratamento de sistemas positrônicos com resultados para estados ligados, relaxação de geometria em moléculas positrônicas [40, 41] e cálculos de seção de choque para o espalhamento de pósitron por átomos de diferentes espécies [42, 43, 44]. Além disso, a metodologia torna possível o estudo de diferentes propriedades em isotopômeros, como no cálculo do momento de dipolo isotópico da molécula de HDO [45].

Neste trabalho usaremos a metodologia aqui descrita para obter o potencial de inte-

---

## 4.2. O HAMILTONIANO ELETRÔNICO MODELO: A FNMC

---

ração entre o  $e^+$  e  $H_2$  e  $N_2$ . A superfície para o sistema  $e^+H_2$  foi obtida exclusivamente com o uso da aproximação FNMC. Foram calculados um total de 36402 pontos, com um baixo custo computacional. No entanto, para sistemas maiores, o cálculo desta quantidade de pontos se torna inviável. Foi preciso usar um método de ajuste de pontos ab-initio que será descrito na sequência.

### 4.3 Many Body Expansion - MBE

A superfície de energia potencial, (SEP) é de grande importância para descrição de processos colisionais pois fornece o valor de energia potencial para cada configuração geométrica dos núcleos. Portanto, para se ter maior precisão possível, é preciso resolver a equação de Schrödinger eletrônica para todas as possíveis configurações nucleares, o que nem sempre é um processo viável. Para contornar tal dificuldade, é possível utilizar um conjunto amplo de configurações previamente calculados e posteriormente interpolar e extrapolar tais pontos mediante uma função analítica que cubra todo espaço de coordenadas interatômicas [46]. Tal função deve satisfazer vários critérios: (1) reproduzir com exatidão os canais assintóticos, (2) conter as propriedades de simetria dos sistemas, (3) representar com exatidão o potencial em regiões de forte interação onde se tenha dados experimentais ou teóricos, (4) deve se comportar fisicamente bem em regiões onde não há informações disponíveis, (5) conectar suavemente as zonas assintóticas com as de forte interação dentre outras [46].

Para obter o ajuste dos pontos do potencial para o sistema  $e^+N_2$ , foi necessário o uso do método denominado *Many Body Expansion*-MBE (Expansão em Muitos Corpos), na qual a SEP é representada pela soma das contribuições de energia potencial de cada subsistema. Este método foi introduzido por Murrell [16] e será apresentado brevemente na próxima seção.

#### 4.3.1 Método Expansão em Muitos Corpos

Seja um sistema de N núcleos. É possível fazer uma expansão na função potencial para um único valor de energia potencial. A SEP é representada pela soma das contribuições de cada sub-sistema que o compõe. Este método, denominado *Many Body Expansion* - MBE foi proposto por Murrell [16]. Podemos escrever o potencial de N

núcleos como:

$$V_{ABC\dots N} = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{BA}, R_{CB}, R_{AC}) + \dots + V_{ABC\dots N}^{(n)}(R_i). \quad (4.42)$$

Esta forma da expansão é escrita de forma a garantir o comportamento assintótico nos limites de dissociação, e para isso, é imposta a condição de que cada termo de n-corpos se anule caso um dos seus átomos (presente no fragmento) é levado ao infinito.

Para o caso particular deste trabalho,  $N = 3$  e a expansão do potencial se torna:

$$V_{ABC} = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{BA}, R_{CB}, R_{AC}). \quad (4.43)$$

Aqui, o termo de dois corpos foi usado como o potencial de Morse para as moléculas diatômicas estudadas neste trabalho ( $N_2$ ,  $O_2$ ). A forma do potencial de Morse usada foi:

$$V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) = P_{Morse}(R) = D_e e^{-\alpha(R-R_{eq})} [e^{-\alpha(R-R_{eq})} - 2], \quad (4.44)$$

com  $D_e$  e  $\alpha$  parâmetros que dependem de cada molécula e  $R_{eq}$  a distância de equilíbrio.

O termo de três corpos é diretamente ajustado e pode ser escrito como o produto de um polinômio em termos do deslocamento da distância internuclear em torno da geometria de referência  $\rho_i$  e de três funções amortizações dadas em termos da tangente hiperbólica de  $\rho_i$ . A forma funcional de  $V^{(3)}$  é dada por [46]:

$$V^{(3)} = V^0 \left( 1 + \sum_i c_i \rho_i + \sum_i \sum_{j \geq i} c_{ij} \rho_i \rho_j + \sum_i \sum_{j \geq i} \sum_{k \geq j} c_{ijk} \rho_i \rho_j \rho_k \right) \times \prod_i^3 \left[ 1 - \tanh\left(\frac{\gamma_i \rho_i}{2}\right) \right], \quad (4.45)$$

com  $\rho_i = r_i - r_i^*$ .  $r_i$  é a distância internuclear do diátomo e  $r_i^*$  seu valor na geometria de referência.  $V^0$  é um termo constante e  $\gamma_i$  determina a velocidade com que a função amortização tende a zero. Os coeficientes  $c_i$ ,  $c_{ij}$  e  $c_{ijk}$  são calculados com base no conjunto de pontos ab-initio fornecido previamente. Do ponto de vista numérico é conveniente escrever  $V^{(3)}$  da forma:

$$V^{(3)} = V^0 \sum_{i+2j+3k \leq 3} c_{ikj} \rho_{AB}^i \rho_{BC}^j \rho_{AC}^k \times \prod_i^3 \left[ 1 - \tanh\left(\frac{\gamma_i \rho_i}{2}\right) \right]. \quad (4.46)$$

---

### 4.3. MANY BODY EXPANSION - MBE



Usando o potencial de Morse 4.43 e a equação 4.46, é possível calcular um conjunto de coeficientes que melhor interpola o conjunto de pontos ab-initio inicial para cada sistema. Aplicamos esse método ao sistema  $e^+N_2$ . O resultado será mostrado na sequência.

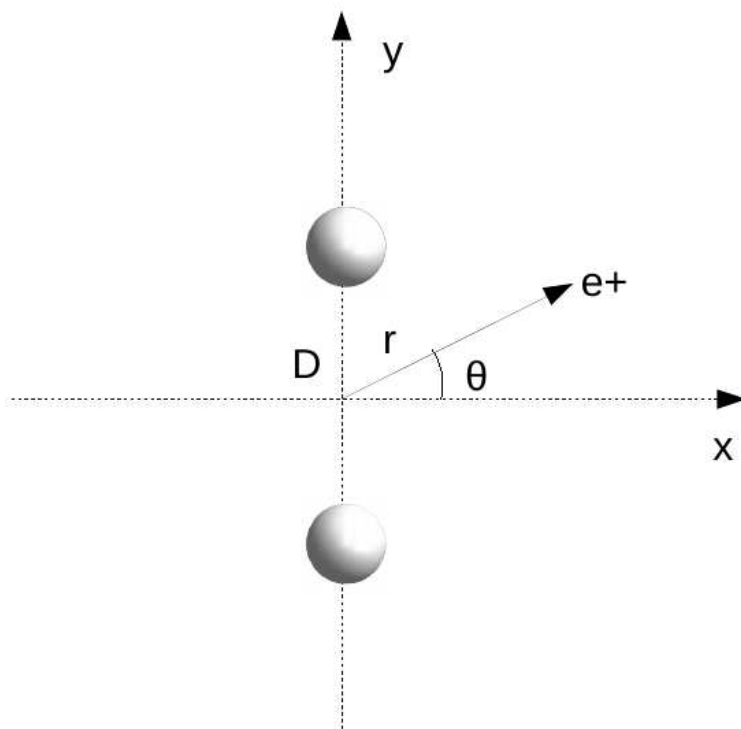
## Capítulo 5

### Aplicação aos Sistemas $e^+ H_2$ e $e^+ N_2$

A partir da metodologia FNMC, construímos os potenciais de interação entre o  $e^+$  e as moléculas  $H_2$  e  $N_2$ . A escolha destas moléculas se deve ao fato de existirem muitos dados experimentais e trabalhos teóricos para comparação de nossos resultados. Além disso, para o sistema  $e^+ H_2$ , por exemplo, embora seja um sistema menor por conter apenas dois elétrons, é um sistema que permanece em discussão na literatura uma vez que os resultados experimentais são bastante discrepantes em baixa energia. Dessa forma, esse é um sistema que demanda investigação teórica, principalmente no que se refere a forma do potencial de interação.

Para a construção dos potenciais de interação para os sistemas  $e^+ H_2$  e  $e^+ N_2$  usamos o pacote computacional GAMESS [47] com a implementação da abordagem FNMC chamada ISOTOPE [48]. Esquemáticamente, a configuração dos sistemas  $e^+ + X_2$ , (com  $X = H, N$ ), para a obtenção dos potenciais entre  $e^+$  e as moléculas  $H_2$  e  $N_2$  é dada pela figura 5.1. Em que  $r$  é a distância do  $e^+$  ao alvo em Bohr (u.a.),  $\theta$  é o ângulo que varia de 0-180° para o caso do  $e^+ H_2$  e de 0-90° para o  $e^+ N_2$ . A distância  $r$  entre o  $e^+$  e as moléculas foi variada entre 0-20 u.a em intervalos de 0,05 u.a para ambos os sistemas.  $D$  é a distância interatômica de cada molécula (em u.a.). Como estamos interessados no espalhamento elástico essa distância foi mantida fixa durante todo o cálculo. Para o caso do  $H_2$  usamos o valor de  $D=1,42$  u.a. e para o  $N_2$ ,  $D=2,10$  u.a. Para cada ponto  $(r,\theta)$  no espaço é calculado o valor de energia do sistema  $e^+ + \text{ALVO}$ ; este potencial é expandido em polinômios de Legendre e usado para o cálculo da seção de choque elástica de espalhamento, no qual usamos o método MCF.

---



**Figura 5.1:** Representação da configuração usada para cálculo do potencial.

As funções de base utilizadas foram Sapporo-TZP-2012 [49] para ambos os sistemas. A escolha das funções de base foi tomada baseado em antigos trabalhos de espalhamento [42].

Na sequência deste capítulo, apresentaremos o potencial *ab-initio* para o  $e^+H_2$  e o potencial ajustado para  $e^+N_2$  bem como as seções de choque integral para o espalhamento elástico.

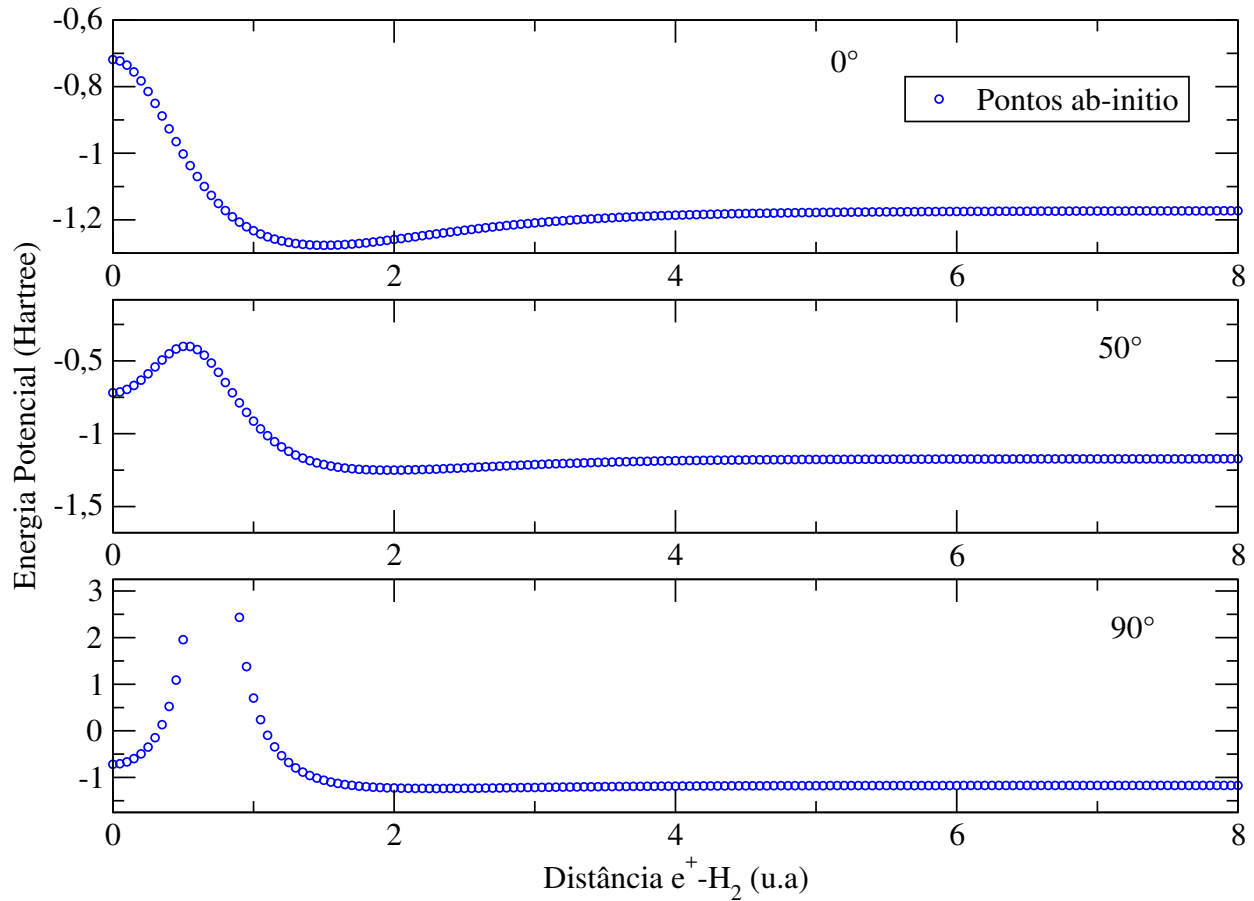
---

## 5.1 Aplicação ao Sistema $e^+H_2$

Para obtenção da função de onda eletrônica, foi utilizado o método *Coupled-Cluster* com excitações simples e duplas (CCSD) e a função de base Sapporo-TZP-2012 [49].

Para a descrição do  $e^+$ , foi utilizado a base Sapporo-TZP-2012 para o átomo de hidrogênio escalonada por 0,25 de acordo com trabalhos anteriores [51, 52]. Este procedimento é adotado para reproduzir a energia do *positronium* (6,8eV). A mesma base foi usada para o sistema  $e^+N_2$ .

Os cortes de energia potencial para o estado fundamental para cada conjunto de  $\theta$  obtido estão na figura 5.2. Para a obtenção destes pontos utilizamos a configuração ilustrada na figura 5.1 com  $D=1,42$  u.a. e a distância entre o  $e^+$  e o  $H_2$  foi variada de  $r = 0,0$  u.a. até  $r = 20,0$  u.a. com intervalos de  $\delta r = 0,05$  e o ângulo  $\theta$ :  $\theta = 0^\circ$  até  $\theta = 180^\circ$  com  $\delta\theta = 2^\circ$ .



**Figura 5.2:** Cortes de potencial  $e^+ - H_2$  para os ângulos:  $0^\circ$ ,  $50^\circ$  e  $90^\circ$

Estes cortes são expandidos em uma série de Legendre da forma

$$V(r) = \sum_l c_l(r) P_l(\cos \theta) = V_0(r) + \sum_{l=1}^{\infty} c_l(r) P_l(\cos \theta), \quad (5.1)$$

em que  $C_0(r) = V_0 r$  é o potencial esfericamente simétrico dominante na série. A seção de choque total de espalhamento elástico (figura 5.3), foi calculada usando o método de

### 5.1. APLICAÇÃO AO SISTEMA $E^+ H_2$

frações continuadas, descrito no capítulo 3. O comportamento qualitativo apresenta boa concordância com todos os trabalhos experimentais e teóricos expostos na figura 5.3.

Na figura 5.3-a apresentamos uma comparação com trabalhos teóricos mais recentes. Mukherjee e Sarkar [53] fazem uma abordagem dinâmica utilizando o formalismo rotacional-vibracional LFCC *Laboratory Frame Close-Coupling* e descrevem o potencial de polarização PCOP *Positron Correlation Polarization Potential*. Sanches e Lima [54] utilizaram o método Multicanal de Schwinger SMC *Schwinger Multichannel Method* com inclusão de funções gaussianas do tipo  $f$  para o cálculo de seção de choque total. Zhang et al. [55] usou o método molecular da matriz-R junto com pseudo-estados RMPS *R-matrix Pseudo-states*, Tenfen et. al. [56] usou uma metodologia baseada no chamado *Polarization Correlation Potential* PCOP [57], em que o potencial de polarização é dividido em contribuições de curto e longo alcance. Em especial neste trabalho, na parte de interações de curto alcance, a função polarização é obtida usando a metodologia FNMC para descrever a função de onda da interação entre o pósitron e o alvo, enquanto que para a contribuição de longo alcance é dado como em [57]. Zammit et. al. [58] usam o método *Convergent Close-Coupling* CCC juntamente com o *single center expansion method* para a descrição do  $e^+ - H_2$ . Nesta abordagem, as correlações de longo alcance podem ser tratadas como uma expansão em ondas parciais do potencial que são construídas a partir dos orbitais de um elétron. Nosso resultado mostra uma boa concordância com outros resultados teóricos, descrevendo de maneira adequada a seção de choque. Para energias abaixo de 1eV, nosso resultado apresenta uma seção de choque muito alta em comparação com todos os demais trabalhos e acima de 3eV o trabalho de Zammit concorda bem com os resultados obtidos no presente trabalho. Acreditamos que esse comportamento em baixas energias se deve ao fato do potencial ab-initio não incluir os efeitos de polarização que devem ser importantes em baixas energias. Outra hipótese já observada em trabalhos anteriores [43] com essa abordagem é que o potencial elástico é superestimado nesta abordagem. Uma maneira de melhorar nosso resultado será incluir o efeito de polarização no potencial esfericamente simétrico,  $V_0(r)$ . Isto é importante pois existe uma distorção da nuvem eletrônica que não é bem descrita na FNMC. Esses cálculos estão em andamento.

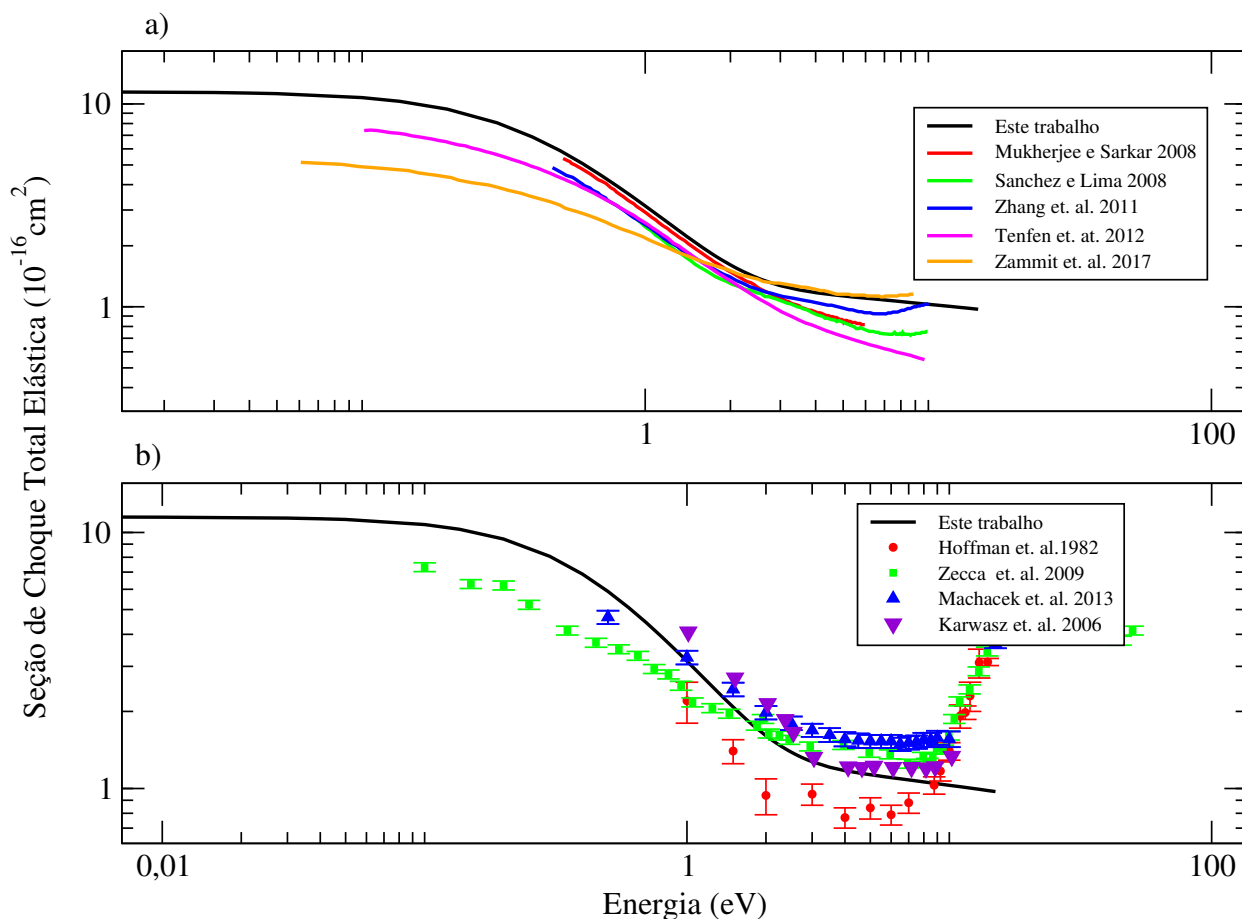
Na figura 5.3-b apresentamos a comparação deste trabalho com trabalhos experimentais disponíveis. Em particular, uma melhor concordância é observada com os trabalhos experimentais de Zecca et. al. [59] na região entre 1-3 eV, e Machacek et. al

---

## 5.1. APLICAÇÃO AO SISTEMA $E^+ H_2$

[14] entre 0-2 eV. Acima de 3eV os resultados obtidos concordam bem com o trabalho de Karwasz et. al. [60]. Como se pode observar, os dados experimentais para esse sistema permanecem não concordantes e a uma descrição completa e criteriosa do potencial ainda se faz necessária para que toda a estrutura da seção de choque seja completamente entendida.

Acima do limite de formação de positrônio, cerca de 8,4 eV [59] a não concordância com os resultados experimentais já era esperada uma vez que a seção de choque experimental inclui outros canais além do canal elástico para o cálculo da seção de choque.



**Figura 5.3:** Seção de choque elástica para  $e^+ - H_2$ . A curva deste trabalho é a preta para os dois casos. **Figura a:** Comparação dos resultados deste trabalho com trabalhos teóricos de: Mukherjee e Sarkar [53], Sanchez e Lima [54], Zhang et. al. [55], Zammite et. al. [58] e Tenfen et. al. [56]. **Figura b:** Comparação dos resultados deste trabalho com os trabalhos experimentais de: Hoffman et. al. [65] (bolas vermelhas), Zecca et. al. [59] (quadrados verdes), Machacek et. al. [14] (triângulos para cima azul) e Karwasz et. al. [60] (triângulos para baixo violeta).

## 5.1. APLICAÇÃO AO SISTEMA $E^+ H_2$



---

## 5.2 Aplicação ao Sistema $e^+N_2$

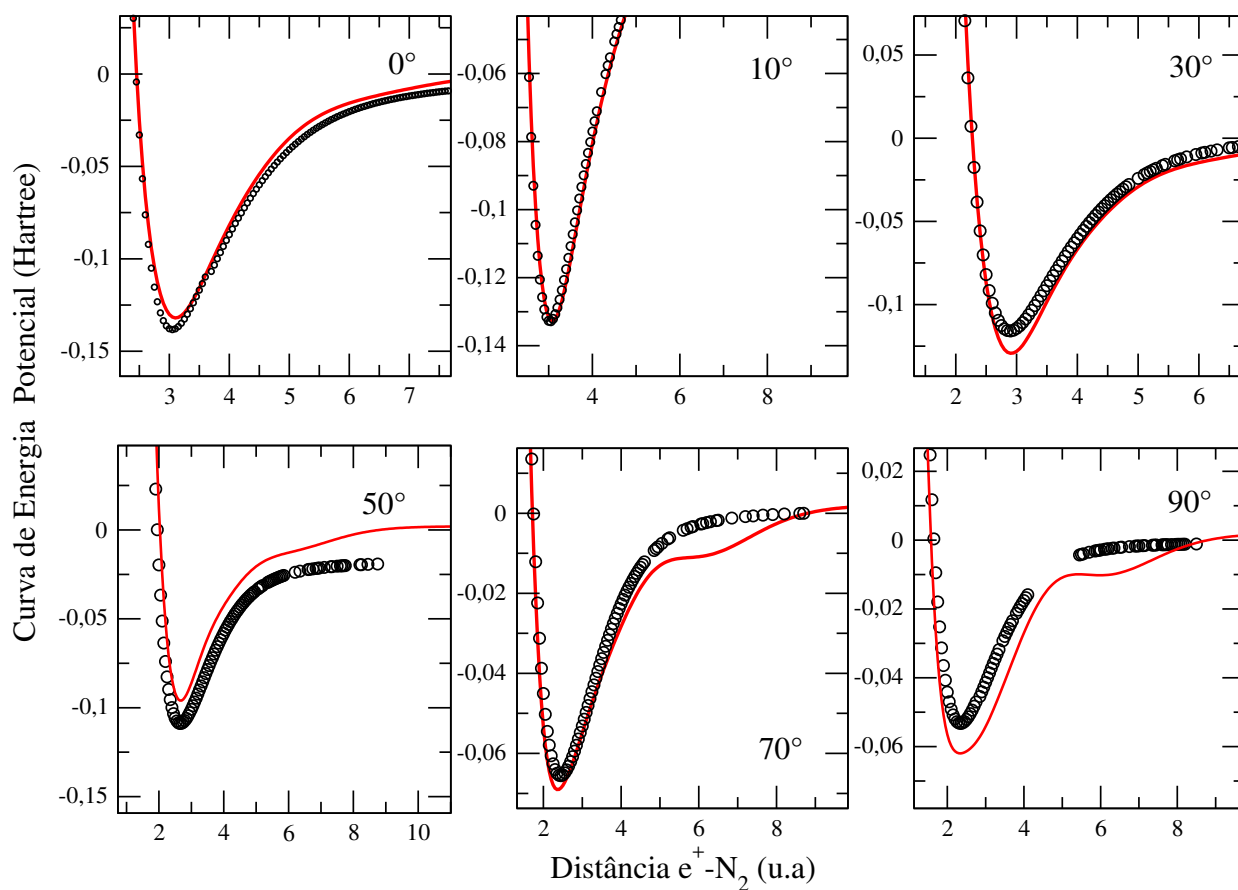
Para obtenção da função de onda eletrônica, foi utilizado o método de *Teoria de Perturbação de Møller-Plesset* de ordem 2 (MP2) e a base Sapporo-TZP-2012 [49].

Embora o método escolhido seja de rápida convergência, não conseguimos obter a quantidade de pontos necessária para construir o potencial por motivos de erros numéricos, e precisamos recorrer ao ajuste MBE descrito no capítulo 4.

Os pontos ab-initio usando o método FNMC para esse sistema foram calculados com  $\theta$  variando de 0-90° com  $\delta\theta = 2$  e  $r = 0,0$  u.a. até  $r = 20,00$  u.a. com  $\delta r = 0,05$  u.a.

O ajuste MBE foi realizado de acordo com a equação 4.46 do capítulo 4. A partir de conjunto de parâmetros  $\rho_i$  e  $\gamma_i$  ajustáveis, presentes na equação 4.46 é possível obter uma curva que ajusta os pontos ab-initio calculados. Diversos conjuntos de parâmetros  $\rho_i$  e  $\gamma_i$  foram testados. As figuras 5.4, 5.5 e 5.6 mostram os melhores resultados encontrados até o momento do ajuste do potencial ab-initio para alguns conjuntos de parâmetros.

## Desvio Quadrático 8,17 Kcal

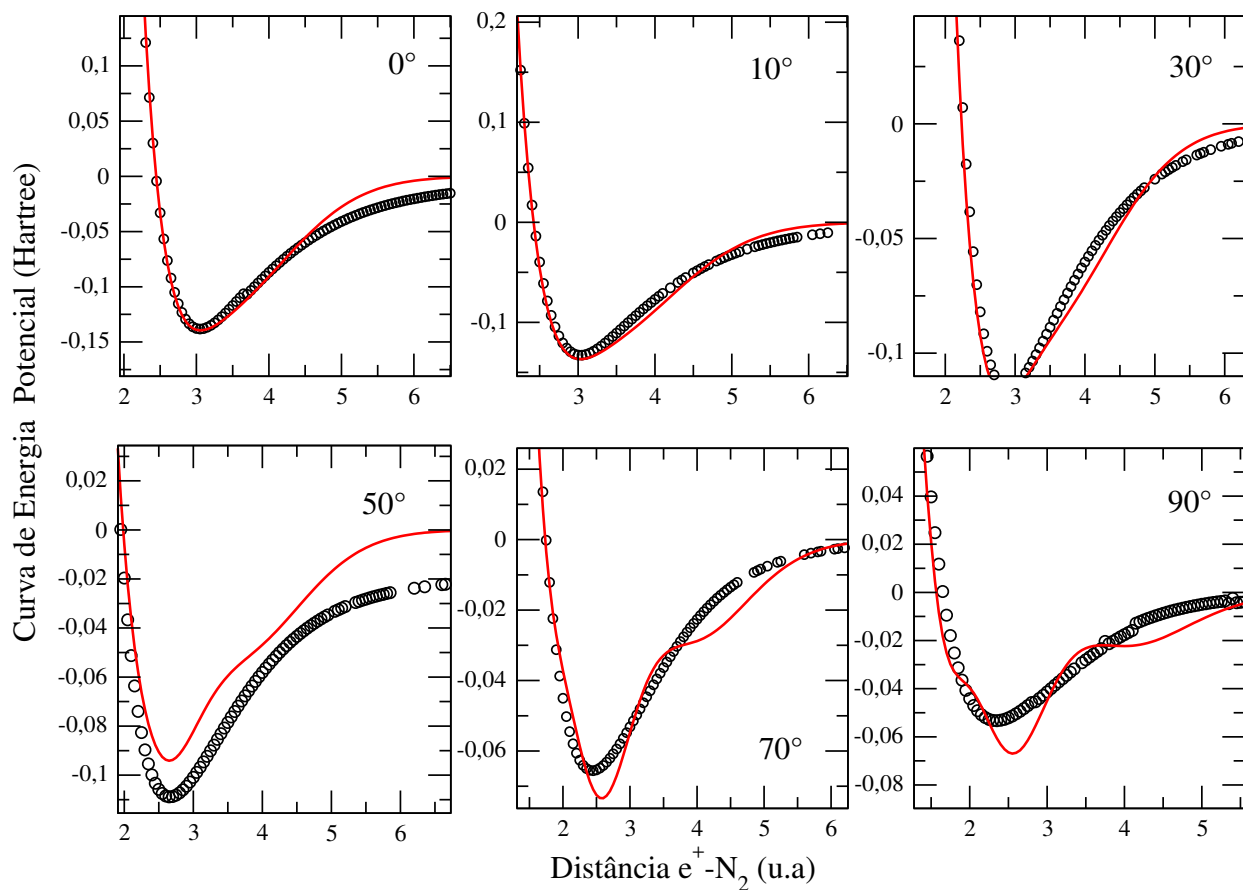


**Figura 5.4:** Cortes de potencial  $e^+ - N_2$  para os ângulos  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $70^\circ$  e  $90^\circ$  para um conjunto de parâmetros que resultaram em um desvio quadrático médio de 8,17Kcal. As bolas vazias representam os pontos ab-initio e a curva vermelha representa o potencial ajustado.

---

## 5.2. APLICAÇÃO AO SISTEMA $E^+ N_2$

## Desvio Quadrático 7,78 Kcal

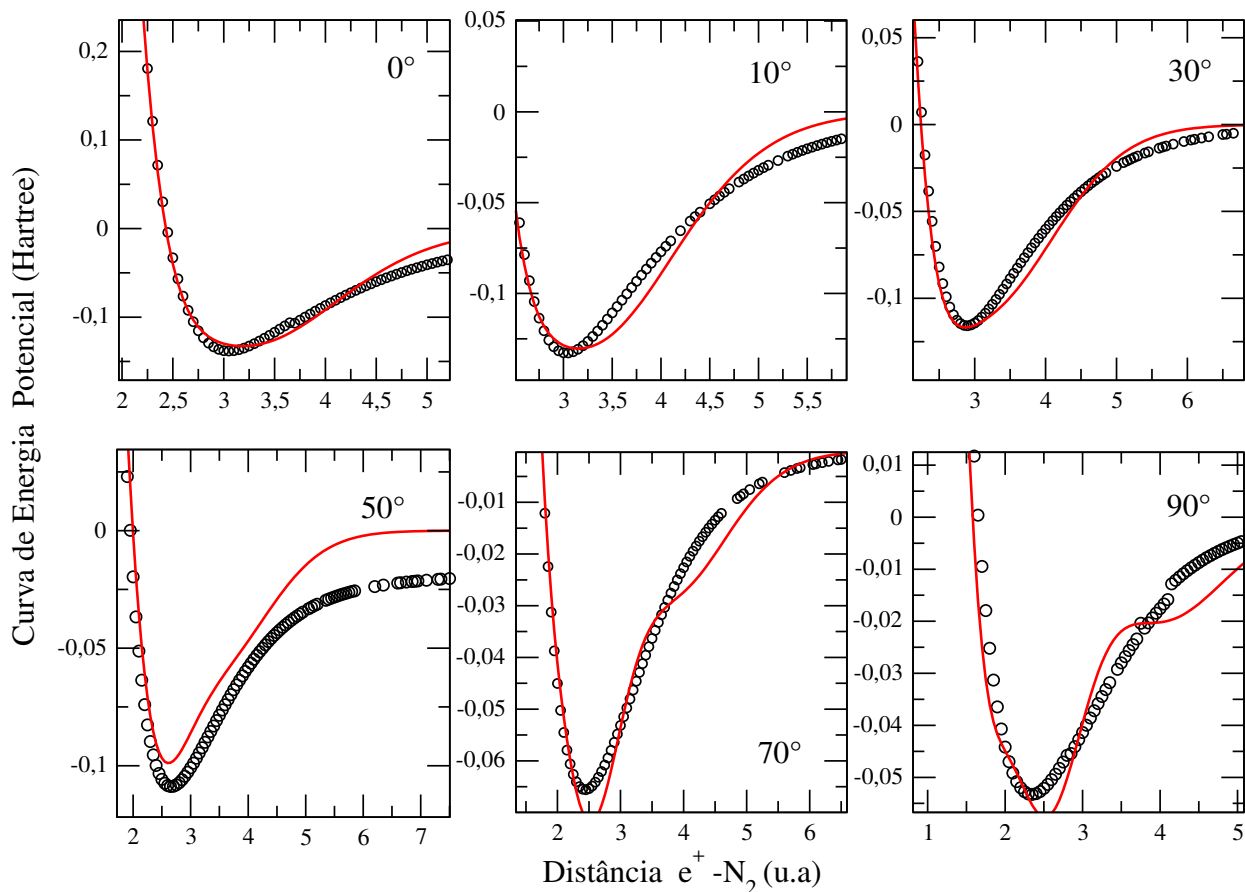


**Figura 5.5:** Cortes de potencial  $e^+ - N_2$  para os ângulos  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $70^\circ$  e  $90^\circ$  para um conjunto de parâmetros que resultaram em um desvio quadrático médio de 7,78 Kcal. As bolas vazias representam os pontos ab-initio e a curva vermelha representa o potencial ajustado.

---

## 5.2. APLICAÇÃO AO SISTEMA $E^+ N_2$

## Desvio Quadrático 6,84 Kcal



**Figura 5.6:** Cortes de potencial  $e^+ - N_2$  para os ângulos  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $70^\circ$  e  $90^\circ$  para um conjunto de parâmetros que resultaram em um desvio quadrático médio de 6,84 Kcal. As bolas vazias representam os pontos ab-initio e a curva vermelha representa o potencial ajustado.

Como podemos observar, embora o desvio quadrático médio seja pequeno em comparação com a diferença de energia potencial ab-initio, não conseguimos um ajuste fiel à estrutura do potencial. Em geral, não conseguimos um ajuste fino no mínimo da curva e na região de grandes distâncias. Essas duas regiões são extremamente importantes para o cálculo da seção de choque e necessitam que o potencial ajustado represente bem

## 5.2. APLICAÇÃO AO SISTEMA $E^+ N_2$

o potencial ab-initio desses pontos. O problema ocorre possivelmente porque o tipo de ajuste utilizado não é adequado para a quantidade de pontos ab-initio que temos.

Embora não tenhamos um ajuste fino do potencial, para cada potencial ajustado, calculamos a seção de choque total elástica e comparamos o resultado com o trabalho experimental mais recente, que foi o de Zecca et. al [61]. A figura 5.7 mostra uma comparação entre as seções de choque obtidas para os menores valores de desvio quadrático encontrados. A princípio, parece que existe uma convergência no resultado indicando um comportamento qualitativo semelhante entre as curvas.

A figura 5.8 mostra a comparação entre o resultado para os dois menores valores do desvio quadrático e os dados experimentais encontrados na literatura. Como podemos observar, a resposta qualitativa é adequada, indicando boa concordância. No entanto, sabemos que o ajuste ainda não é fiel ao nosso potencial ab-initio.

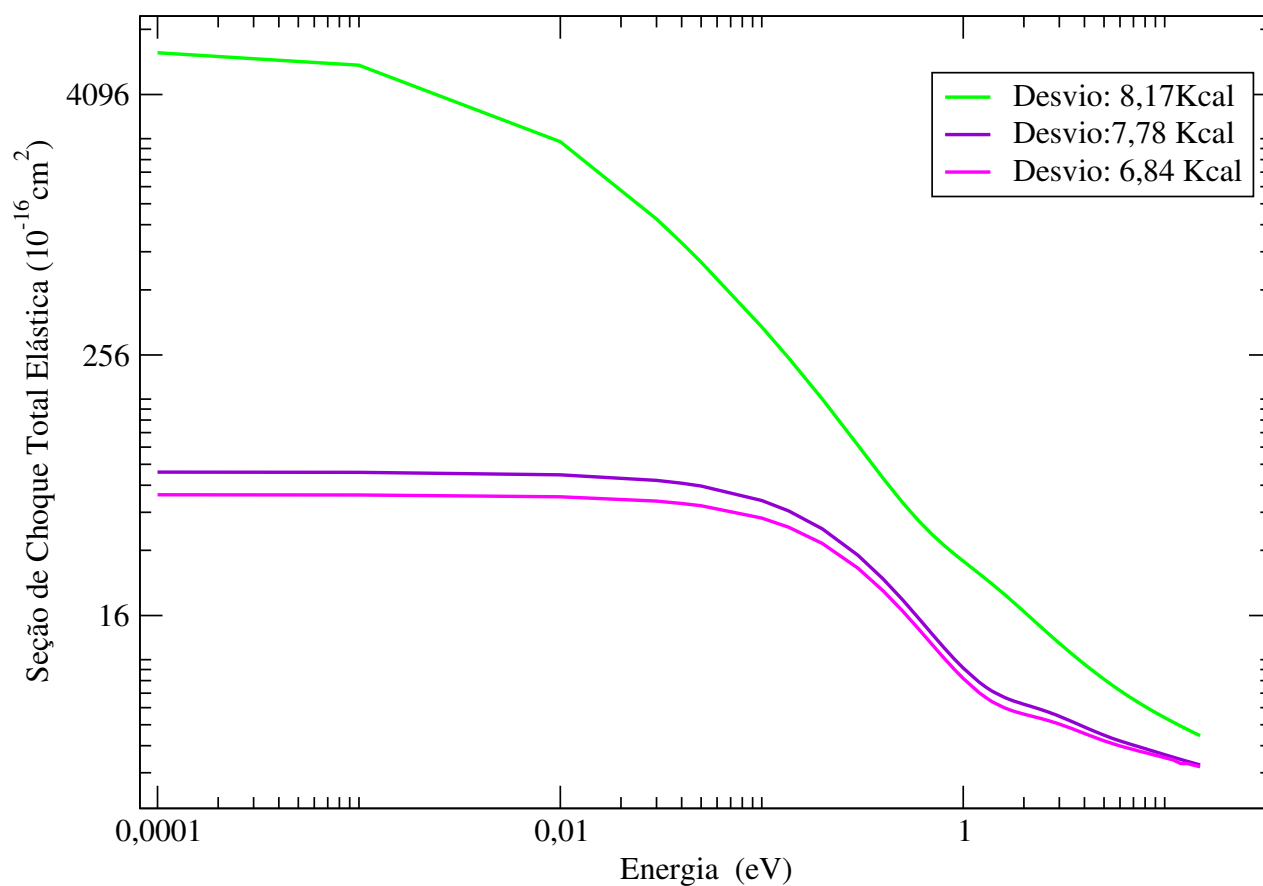
A figura 5.9 mostra a comparação com dados teóricos e experimentais para os dois menores desvios quadráticos. Elza et.al. [62] fazem uma abordagem não adiabática e utilizam apenas potencias de polarização e correlação para descrever o processo de espalhamento de pósitrons por  $N_2$ . Gianturco e Mukherjee [63], fazem um tratamento dinâmico vibracional para tratar a interação de  $e^+$  com  $H_2$  e  $N_2$ . A metodologia usada é denominada *Body-fixed Vibrational Close-coupling* BFVCC. Carvalho et. al. [64] utiliza o método Multicanal de Schwinger SMC para descrição de espalhamento de  $e^+$  com  $C_2H_2$  e  $N_2$ . Tenfen et. al. [56] usou uma metodologia baseada na chamada *Polarization Correlation Potential* PCOP [57]. Também comparamos nossos resultados com os trabalhos experimentais disponíveis (figura 5.9-b) de Hoffman et. al. [65], Sueoka e Hamada [66], Karwasz et. al. [60] e Zecca et. al. [61] Figura 5.9 parte b.

Em geral, nosso resultado apresenta boa comparação qualitativa. No entanto, acreditamos que nosso resultado seja melhorado à partir do melhor ajuste do potencial. Um fator que pode explicar essa discrepância, é o tipo de ajuste ao potencial que foi realizado neste sistema. Não conseguimos obter a partir da formulação MBE um ajuste que realmente descrevesse o comportamento do potencial ab-initio. Para o sistema  $e^+H_2$  onde não foi necessário qualquer ajuste ao potencial, os resultados foram muito próximos dos experimentais, indicando assim, que para o caso do  $e^+N_2$  o ajuste MBE deve ser aprimorado.

Fatores como a não inclusão de potenciais estáticos e de polarização também podem contribuir para a discrepância apresentada na figura 5.9, visto que a inclusão destes efei-

---

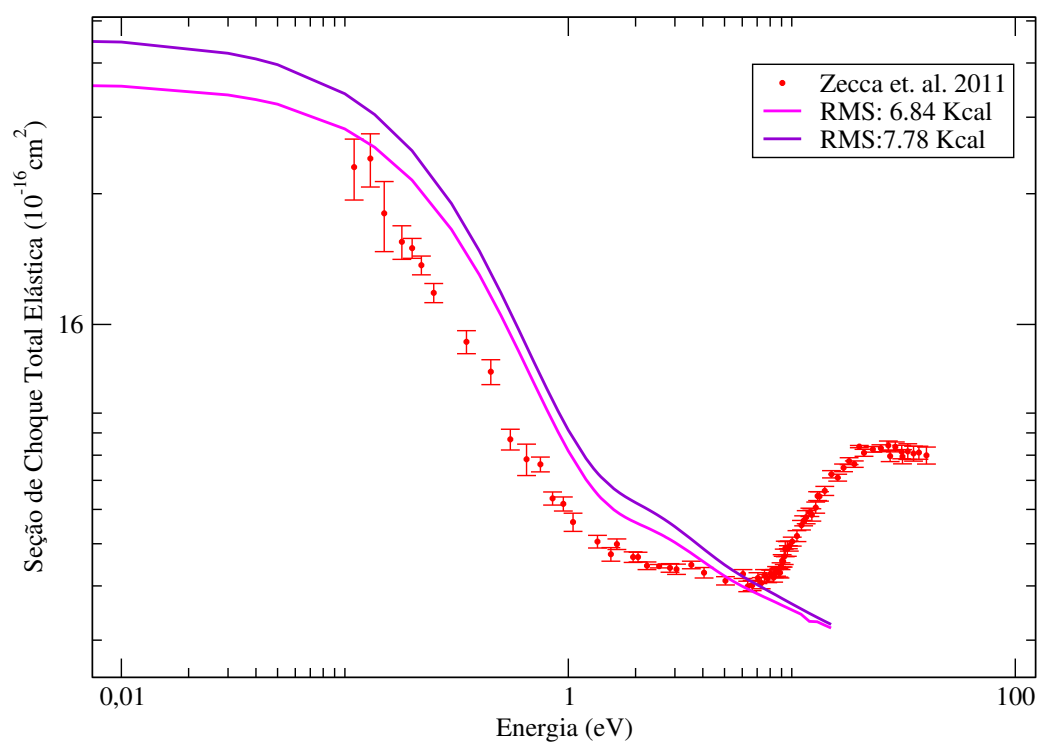
## 5.2. APLICAÇÃO AO SISTEMA $E^+N_2$



**Figura 5.7:** Comparação das seções de choque total elástica para cada conjunto de parâmetros que apresentaram os menores desvio quadrático médio de: 6,84 Kcal (curva rosa), 7,78 Kcal (curva roxa) e 8,17 Kcal (curva verde).

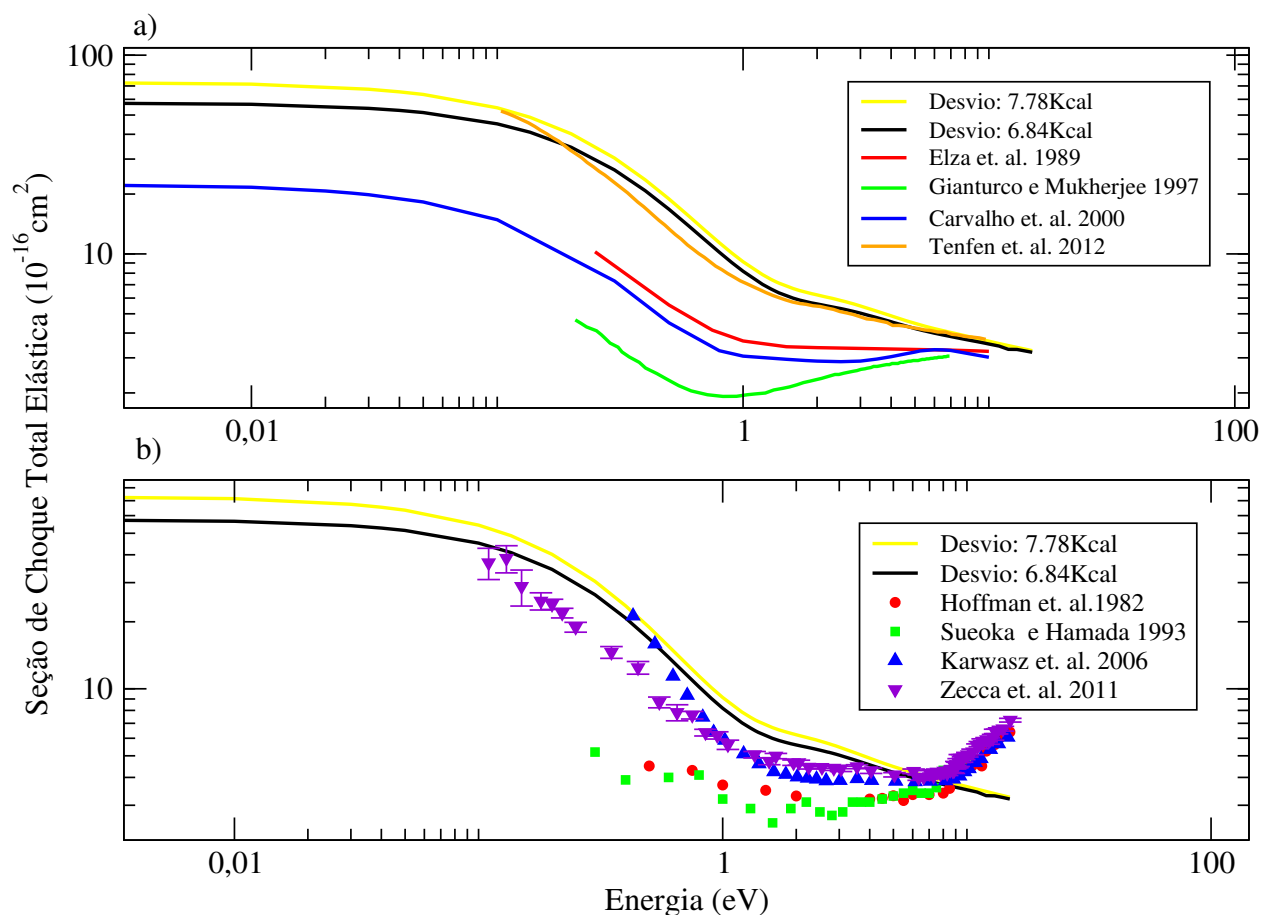
tos são importantes e necessários para uma boa descrição do espalhamento de pósitrons com átomos e moléculas [62, 56, 42].

## 5.2. APLICAÇÃO AO SISTEMA $E^+N_2$



**Figura 5.8:** Comparação das seções de choque total elástica para cada conjunto de parâmetros que apresentaram desvio quadrático médio de: 6.84 Kcal (curva rosa), 7.78 Kcal (curva roxa) e 9.20 Kcal (curva verde) com o resultado de Zecca et. al. [61].

## 5.2. APLICAÇÃO AO SISTEMA $E^+ N_2$



**Figura 5.9:** Seção de choque total elástica para  $N_2$ . As curvas deste trabalho que apresentaram o menor desvio (7,78Kcal e 6,84Kcal) são as curvas amarelas e preta para os dois casos. **Figura a:** Comparação do resultado deste trabalho com trabalhos teóricos de: Elza et. al. [62] (curva vermelha), Gianturco e Mukherjee [63] (curva verde), Carvalho et. al. [64] (curva azul) e Tenfen et. al. [56] (curva laranja). **Figura b:** Comparação do resultado deste trabalho com trabalhos experimentais de: Hoffman et. al. [65] (bola vermelha), Sueoka e Hamana [66] (quadrado verde), Karwasz et. al. [60] (triângulo para cima azul) e Zecca et. al. [61] (triângulo para baixo violeta).

## 5.2. APLICAÇÃO AO SISTEMA $E^+ N_2$



# Capítulo 6

## Conclusão e Perspectivas Futuras

O tratamento de sistemas de muitas partículas é algo de difícil modelagem. Quando se trata de espalhamento de  $e^+$  por sistemas moleculares esta dificuldade é então aumentada por diversos fatores experimentais como por exemplo, a obtenção de um feixe colimado e monoenergético, e fatores teóricos como a dificuldade no tratamento de sistemas de grande número de partículas. A busca então por uma metodologia que seja coerente com características físicas do pósitron, que seja simples de ser implementada computacionalmente e que descreva bem em todas as regiões de energia o comportamento do sistema se faz necessária.

Apresentamos nessa dissertação um potencial modelo para o espalhamento de  $e^+$  com moléculas diatômicas  $H_2$  e  $N_2$ . A interação entre  $e^+$ -alvo foi totalmente feita de maneira *ab-initio*, ou seja, sem levar em conta nenhum tipo de aproximação além da FNMC. Para o caso  $e^+-N_2$ , foi necessário o uso do ajuste MBE para a obtenção do grid total de pontos que foram usados para o cálculo do espalhamento. Para o cálculo da seção de choque, utilizamos o método das frações continuadas para a obtenção da matriz de espalhamento.

A metodologia deste trabalho é relativamente simples e fornece a possibilidade de tratar o  $e^+$  como um núcleo leve possibilitando a separação adiabática do movimento do  $e^+$  com os  $e^-$ . Uma vez que nenhum tipo de correção como a inclusão de potências de polarização e estáticos, ou aproximações foram feitas, concluímos que a FNMC é uma boa metodologia para tratar qualitativamente a interação de  $e^+$  com as moléculas estudadas nesta dissertação. Apesar de ser uma metodologia de fácil implementação,

---

a inclusão de potencias de polarização e o aprimoramento do ajuste MBE se mostra necessária para que possamos alcançar melhores resultados quantitativos.

Futuramente, desejamos incluir estes potenciais nos cálculos para as moléculas  $H_2$  e  $N_2$  e prosseguir com o estudo de espalhamento de  $e^+$  por  $O_2$  e CO. Esses dados já estão em fase de cálculos.

---

# Referências Bibliográficas

- [1] DIRAC, P. A. M. *Theory of electrons and positrons* Proc. Camb. Phil. Soc. **26**, 361 1930.
  - [2] ANDERSON, C. D. *The Positive Electron*. Phys. Rev. **43**, 491 1933.
  - [3] MOHOROVICIC, S. *Möglichkeit neuer Elemente und ihre Bedeutung für die Astrophysik* Astron. Natch. **253**, 94 1934.
  - [4] RUARK, A. E., *Positronium*. Phys. Rev. **68**, 278 1945.
  - [5] ORE, A., e POWELL, J.L. *Three-Photon Annihilation of an Electron-Positron Pair* Phys. Rev, **75**, 1696 1949.
  - [6] De BENEDETTI, S. e CORBEN, H.C. *Positronium*. Annu. Rev. Nucl. Sci. **4**, 191 1954.
  - [7] DEUTSCH, M. *Evidence for the Formation of Positronium in Gases* Phys. Rev. **82**, 455 1951.
  - [8] BROMLEY, M. W. J. *Positron-atom interactions studied using Configuration Interactions methods* 2002. 277f. Tese de Doutorado - Faculty of Science, Information Technology and Education Northern Territory University, Austrália 2002.
  - [9] CANTER, K. F. et al. *Measurement of total cross sections for low energy positron-helium collisions*. J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **5** L167 1972.
  - [10] COLEMAN, P G. The generation and transport of positron beams. In COLEMAN, P G, editor, *Positron beams and their applications*, Singapura: World Scientific, 2000.
-

- 
- [11] KAUPPILA, W. E. STEIN, T. S. *Comparisons of Positron And Electron Scattering By Gases* Adv. At. Mol. Opt. Phys. **26**, 1 1989.
- [12] SURKO, C. M. GRIBAKIN, G. F. e BUCKMAN, S.J. *Low energy positrons interactions with atoms and molecules*. J. Phys. B: at. Mol. Opt. Phys. **38**, R57 2005.
- [13] GRIBAKIN, G.F. YOUNG, J. A. e SURKO, C. M. *Positron-Molecule interactions: resonant attachment, annihilation and bound states*. Rev. Mod. Phys. **82**, 2557 2010.
- [14] MACHACEK, J. R. et. al. *Positron scattering from molecular hydrogen*, Phys. Rev. A. **88**, 042715 2013.
- [15] MOHALLEM, J. R. *Evidences of Molecular structure beyond the Born-Oppenheimer approximation: the model hamiltonian* J. Mol. Struct. (TheoChem) **709**, 11 2004.
- [16] MURRELL, J. N., CARTER, S., FARANTOS, C., HUXLEY, P. e VARANDAS, A. J. C. *Molecular Potential Energy Functions* Editora Wiley. 1984 196p.
- [17] PRANTZOS, N et al. *The 511 keV emission from positron annihilation in the Galaxy*. Rev. Mod. Phys. **83**, 1001 2011.
- [18] JOLIOT, F; CURIE, I. *Artificial Production of a new kind of radio-element*. Nature. **133**, 3354 201 1934.
- [19] ANDERSON, C. D. *The Apparent Existence of Easily Deflectable Positives*. Science, New Series. **76**, 1967 238 1932.
- [20] BLACKETT, P. M. S. e OCCHIALINI, *Some Photographs of the Tracks of Penetrating Radiation* G. P. Proc. R. Soc. A **138**, 699 1933.
- [21] GILBERT, S. J. et. al *Vibrational-Resonance Enhancement of Positron Annihilation in Molecules* Phys. Rev. Lett. **88**, 4 2002.
- [22] MACMANUS, M. et al. *Radiotherapy and Oncology*, 91, 85 2009.
- [23] DAVID, A. et al. *Lifetime Measurements with a Scanning Positron Microscope* Phys. Rev. Lett. **87**, 6 2001.

- 
- [24] WEIDENSPONTNER G. et al. *An asymmetric distribution of positrons in the Galactic disk revealed by  $\gamma$ -rays*. Nature. **451**, 159 2008.
- [25] JOHNSON III, W.N. HARNDEN Jr, F.R. e HAYMES, R.C. *The spectrum of low-energy gamma radiation from the galactic-center region*. Astroph. J. **172**, L1 1972.
- [26] PHELPS, M. E. *Molecular Imaging with Positron Emission Tomography*. Ann. Rev. Part. Sci. **52**, 303 2002.
- [27] <http://www.oncomedbh.com.br/site/?menu=Home>. Acessado em setembro de 2017.
- [28] <http://drfelipeades.com/2016/08/09/petct-entenda-como-este-exame-pode-ajudar-no-tratamento-do-cancer/>. Acessado em janeiro de 2018.
- [29] CAPUCHO, I. M. *Espalhamento de Pósitron por Átomos e Moléculas: Aplicação ao Átomo de He e a Molécula de H<sub>2</sub>*. Monografia - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.
- [30] RODBERG, L. S., THALER, R. M. *Introduction to the Quantum Theory of Scattering*. Editora Academic Press, New York 1967.
- [31] JOACHAIN, C. J. *Quantum Collision Theory* New York: North-Holland Physics Publishing, 1975. 710 p.
- [32] HORÁČEK, J. e SASAKAWA, T. *Method of Continued fractions with application to atomic physics* Phys. Rev. **A28**, 4 2125 1983.
- [33] TANNOUJJI, C. C., DIU, B. e LALO, F. *Quantum Mechanics*, Editora A Wiley-Interscience Publication, volume 2 1977.
- [34] GRIFFITHS, D. J. *Quantum Mechanics* Editora: Prentice Hall. 1995 409p.
- [35] GAELZER, R. *Física Matemática* 316f. Apostila de Física Matemática - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre RS, 2006.
- [36] MORGON, N. H. e COUTINHO, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* Primeira Edição. Editora Livraria da Física. 2007 539p.

- 
- [37] Handy NC, Yamaguchi Y, Schaefer HF III, *The diagonal correction to the Born-Oppenheimer approximation: Its effect on the singlet-triplet splitting of CH<sub>2</sub> and other molecular effects* J Chem Phys **84**, 4481 1986.
- [38] PACK, R. T. e HIRSCHFELDER, J. O. *Separation of Rotational Coordinates from the N-Electron Diatomic Schrödinger Equation* J. Chem. Phys. **49**, 4009 1968.
- [39] MOHALLEM, J.R. ROLIM, F. *Potential energy curves for the interaction of a low-energy positron with matter: The case He + e<sup>+</sup>* Radiation Physics and Chemistry **76**, 96-100 2007.
- [40] ASSAFRÃO, COSTA D. *Aplicações do modelo molecular no estudo de complexos de pósitron: taxa de aniquilação, relaxação molecular e espalhamento* 130f. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- [41] ASSAFRÃO, D., MOHALLEM, J. R. *Relaxed geometries and dipole moments of positron complexes with diatomic molecules* Journal of Physics: Conference Series **199**, 012014 2010.
- [42] POVEDA, L. A., DUTRA, A., MOHALLEM, J. R. *Model-potential approach to positron elastic scattering from noble gases* Phys. Rev. A **87**, 052702 2013.
- [43] POVEDA, L. A. MOHALLEM, J. R. *Positron elastic scattering from alkaline earth targets* Eur. Phys. J. D **70**, 152 2016.
- [44] ASSAFRÃO, D. et. al. *Accurate semi-empirical potentials for positron scattering by atoms* J. Phys. Conference Series **388**, 072020 2012.
- [45] ASSAFRÃO, D. MOHALLEM, J.R. *The isotopic dipole moment of HDO* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **40**, F85-F91 2007.
- [46] SANTOS, H. F., COURA, P. Z., DANTAS. S. O. e BARONE, P. M. V. B. (organizadores). *Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica*. Editora: Livraria da Física. São Paulo 2003. Primeira Edição.
- [47] SCHIMIDT, M. et al. *General Atomic and Molecular Electronic Structure System* J. Comp. Chem. **14**, 11 1347 1993.

- 
- [48] GONÇALVES, C. P. e MOHALLEM, J. R. *A New algorithm to handle Finite Nuclear Mass Effects in Electronic Calculations: The ISOTOPE program* J. Comput. Chem. **25**, 1736 2004.
- [49] NORO, T., SEKIYA, M. e KOGA, T. *Segmented contracted bases sets for atoms H through Xe: Sapporo -(Dk)-nZP sets (n=D,T,Q)* Theoret. Chem. Acc. **131**, 1124 2012.
- [50] Disponível em: <http://cccbdb.nist.gov/introx.asp>. Acessado em Janeiro de 2018.
- [51] ASSAFRÃO, D., WALTERS, H. R. J., e MOHALLEM, J. R. *Molecular model for annihilation rates in positron complexes* Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, **266**, 491 2008.
- [52] ASSAFRÃO, D., MOHALLEM, J.R. *Relaxed electric dipole moments of polar molecules interacting with a slow positron: H<sub>2</sub>O and CH<sub>3</sub>X (X=F, Cl, Br)* J. Phys. B **43**, 155204 (2010).
- [53] MUKHERJEE, T. e SARKAR, N. K., *Ro-vibrational close coupling study of positron-hydrogen molecule scattering using the parameter-free model correlation polarization potential* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **41**, 125201 2009.
- [54] SANCHEZ, S.d'A. LIMA, M. A. P. *The influence of f-type function in positron-He/positron-H<sub>2</sub> scattering with the Schwinger multichannel method* Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **266**, 447-451 2008.
- [55] ZHANG, R. et. al. *Positron collisions with molecular hydrogen: cross sections and annihilation parameters calculated using the R-matrix with pseudo-states method*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **44** 035203 2011.
- [56] TENFEN, W. et. al. *Low-energy elastic positron cross sections for H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> using an ab initio target polarization* Phys. Rev. A. **86**, 042706 2012.
- [57] JAIN, A. *A treatment of low-energy positron-CO collisions using a new parameter-free positron correlation polarisation (PCOP) potential* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **23**, 863 1990.

- 
- [58] ZAMMIT, M. C. et. al. *Adiabatic-nuclei calculations of positron scattering from molecular hydrogen*, Phys. Rev. A. **95**, 022707 2017.
- [59] ZECCA, A. et. al. *Total cross sections for positron scattering from  $H_2$  at low energies* Phys. Rev. A **80**, 032702 2009.
- [60] KARWASZ, G. P., PLISZKA, D., BRUSA, R. S. *Total cross sections for positron scattering in argon, nitrogen and hydrogen below 20 eV* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **247**, 68-74 2006.
- [61] ZECCA, A. et. al. *Positron scattering from the isoelectronic molecules  $N_2$ , CO and  $C_2$*   $H_2$  New J. Phys. **13**, 115001 2011.
- [62] ELZA, B. K. et. al *Non-adiabaticity and other aspects of polarisation in positron-molecule scattering* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **22** 113-130 1989.
- [63] GIANTURCO, F. A. e MUKHERJEE, T. *Dynamical coupling effects in the vibrational excitation of  $H_2$  and  $N_2$  colliding with positrons* Phys. Rev. A. **55**, 2 1997.
- [64] CARVALHO, C. R. C. et al *Progress with the Schwinger multichannel method in positron molecule scattering* Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. **171**, 33-46 2000.
- [65] HOFFMAN, K. R. et. al. *Total-cross-section measurements for positrons and electrons colliding with  $H_2$ ,  $N_2$ , and  $CO_2$*  Phys. Rev. A. **25**, 3 1982.
- [66] SUEOKA, O. e HAMADA, A. *Total Cross-Section Measurements for 0.3-10 eV Positron Scattering on  $N_2$ , CO e  $CO_2$  Molecules* J. Phys. Soc. Japan. **62**, 8 2669-2674 1993.